

KÜTAHYA-GEDİZ YÖRESİ KÖMÜRLERİNDEKİ
KÜKÜRDÜN UZAKLAŞTIRILMASI

Uğur DEMİR

Doktora Tezi

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Haziran - 2011

KÜTAHYA-GEDİZ YÖRESİ KÖMÜRLERİNDEKİ KÜKÜRDÜN
UZAKLAŞTIRILMASI

Uğur DEMİR

Dumlupınar Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliği Uyarınca
Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalında
DOKTORA TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman : Prof. Dr. Ahmet AYDIN

Haziran - 2011

KABUL ve ONAY SAYFASI

Uğur DEMİR'in DOKTORA tezi olarak hazırladığı “Kütahya-Gediz Yöresi Kömürlerindeki Kükürdün Uzaklaştırılması” başlıklı bu çalışma, jürimizce Dumlupınar Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

02/06/2011

Üye : Prof.Dr. Ahmet AYDIN

Üye : Prof. Dr. İlknur CÖCEN

Üye : Prof. Dr. Erol KAYA

Üye : Doç. Dr. Cengiz KARAGÜZEL

Üye : Yrd. Doç. Dr. İsmail BENTLİ

Fen Bilimleri Enstitüsün Yönetim Kurulu'nun/...../..... gün ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Atalay KÜÇÜKBURSA
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

KÜTAHYA-GEDİZ YÖRESİ KÖMÜRLERİNDEKİ KÜKÜRDÜN UZAKLAŞTIRILMASI

Uğur Demir

Maden Mühendisliği, Doktora Tezi, 2011

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ahmet AYDIN

ÖZET

Dünya enerji üretiminde fosil yakıtların, özellikle kömürün rolü geçmişte olduğu gibi gelecekte de büyük önem kazanacaktır. Fosil yakıtlarının çevreye olan olumsuz etkileri kullanım alanlarının kısıtlanmasına, çıkarıldığı bölgenin önemli oranda ekonomik olumsuzluklar yaşamasına neden olmaktadır. Ülkemizde ısı değer yönünden oldukça az sayıda bulunan kaliteli kömür yataklarından biri olan Kütahya-Gediz yöresi kömürleri içerdiği kükürdün yüksek olması nedeni ile kısıtlamalara maruz kalmaktadır. Bu durum dikkate alınarak çeşitli kükürt uzaklaştırma yöntemleri uygulanarak Gediz yöresi kömürlerinin kullanılabilirliğinin artırılması amaçlanmıştır.

Tez konusu kapsamında ilk olarak Kütahya-Gediz yöresi kömürlerinin özelliklerinin belirlenmesi amacıyla kapsamlı bir karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Yapılan bu karakterizasyon çalışmaları sonucunda Gediz yöresi kömürlerinin %7.06 toplam kükürt içerdiği, içerdiği bu kükürdün de %3.55 oranında piritik, %2.89 oranında organik kökenli olduğu tespit edilmiştir. Yüksek oranda kül içermesine rağmen (%25.99), 5607 kcal/kg ısı değer ile önemli bir ısı değerine sahiptir. Yapılan mikroskopik ve makroskopik incelemeler sonucunda yöre kömürlerinin içerdiği piritik kükürdün, oldukça ince boyut dağılımına sahip olduğu ve kömürün organik yapısı içerisinde dağılmış olduğu belirlenmiştir.

Özellikleri belirlenen yöre kömürlerinin bünyesinde bulunan piritik ve organik kükürdün uzaklaştırılması amacıyla çeşitli fiziksel (manyetik ayırma, Knelson konsantratör, flotasyon yöntemleri) ve kimyasal yöntemler (asidik ve bazik kimyasal ortam, ısı işlem, otoklav yöntemi, elektron transfer yöntemi vs.) uygulanmış, ayrıca bu yöntemlerin kombinasyonları şeklinde deneyler yapılmıştır.

Gediz yöresi kömürlerinin içerdiği kükürdün önemli bir kısmı organik kökenli olması ve geriye kalan pirit kökenli kükürdün de çok küçük tane boyutuna sahip olması, fiziksel yöntemler ile kükürdün uzaklaştırılmasının mümkün olmamasına neden olmaktadır. Yöre kömürlerinin belirtilen özellikleri taşıması, kimyasal yöntemlerle kükürdünün uzaklaştırılması gerekliliğini ortaya koymaktadır.

Kimyasal kükürt uzaklaştırma yöntemleri arasında uygulanan bazik kimyasal ortam deneylerinde NaOH, KOH, Etanol-NaOH, Etanol-KOH, Metanol-NaOH ve Metanol-KOH kullanılmış ve bu deneyler sonucunda %9-12 arasında kükürt uzaklaştırma oranları elde edilmiştir. Düşük sıcaklık ve basınç şartlarında gerçekleştirilen bu bazik ortam kimyasal kükürt uzaklaştırma deneylerinden istenilen sonuçlar elde edilememiştir. Yüksek sıcaklık ve basınç şartları altında yöre kömürlerinden kükürdün uzaklaştırılabilmesi amacıyla otoklav deneyleri uygulanmış, %40 oranında kükürt bünyeden başarılı bir şekilde uzaklaştırılmıştır. Yapılan bu çalışma ile yöre kömürlerinden kükürt uzaklaştırmada yüksek sıcaklık ve basıncın etkili olduğu tespit edilmiştir. Bazik kimyasal ortamda, arzu edilen kükürt uzaklaştırma sonuçlarının elde edilememesi, asidik kimyasal ortamın uygulanmasının gerekliliğini ortaya koymuştur. Bu amaçla farklı asidik kimyasallar (Hidroklorik asit (HCl), Nitrik asit (HNO₃), Hidrojen peroksit (H₂O₂), Sülfürik asit (H₂SO₄), Hidrojen florür (HF), Demir sülfat (Fe₂(SO₄)₃), Peroksiasetik asit (PAA), Asetik asit (CH₃COOH), formik asit (HCOOH), performik asit (H₂O₂-HCOOH), borik asit (H₃BO₃)) kullanılmış, bu kimyasallardan bazılarının Gediz yöresi kömürlerinden kükürt uzaklaştırmada oldukça etkili oldukları, bazılarının etkilerinin ise çok düşük seviyelerde kaldığı belirlenmiştir. Asidik kimyasal ortamın, yöre kömürlerinden kükürt uzaklaştırmada daha etkili oldukları tespit edilmiş, HCl+HNO₃ kullanılarak %66.95, H₂O₂ ile %40.38, H₂SO₄ ile %8.81, HF ile %7.52, Fe₂(SO₄)₃ ile %20.39, PAA ile %55.64, CH₃COOH ile %9.60, H₂O₂-HCOOH ile %11.73 oranında kükürt bünyeden başarılı bir şekilde uzaklaştırılmıştır.

Bir diğer kimyasal kükürt uzaklaştırma yöntemi olarak ısı işlem uygulanmış, bu amaçla hem klasik ısıtma hem de mikrodalga enerjiden yararlanılmıştır. Mikrodalga enerji kullanılarak yapılan kükürt uzaklaştırma çalışmalarında istenilen sonuçlar elde edilememiş, klasik ısıtma ile %40 oranında kükürt, Gediz yöresi kömürlerinden uzaklaştırılmıştır. Mikrodalga enerjii tek başına kükürt uzaklaştırma işlemlerinde kullanılması yerine yardımcı bir yöntem olarak kullanılmasının daha etkili olacağı saptanmıştır. Kimyasal kükürt uzaklaştırma yöntemlerinin sonucusu olarak, Elektron Transfer Yöntemi uygulanmıştır. Bu yöntemde çeşitli metal tuzlarının (CuCl₂, CuSO₄, CoCl₂, NiCl₂, HgCl₂) yöre kömürlerinden kükürt uzaklaştırmadaki etkinlikleri incelenmiş, bu amaçla hem klasik ısıtma hem de mikrodalga enerjiden yararlanılmıştır. Metal tuzlarının klasik ısıtma şartları altında %9-20 oranında kükürt bünyeden

uzaklaştırılabilirken, mikrodalga enerji şartları altında %12-22 oranında kükürdün bünyeden uzaklaştırılmıştır. Bugüne kadar yapılan çalışmalarda, elektron transfer yöntemiyle mikrodalga enerjinin kullanımına rastlanmamış olup, yenilik olarak bu doktora çalışmasında uygulanmıştır.

Gediz yöresi kömürlerinde bulunan kükürdün uzaklaştırılmasında son olarak farklı yöntemlerin bir arada kullanıldığı çalışmalar da yapılmıştır. Fiziksel ve kimyasal yöntemlerin beraber uygulandığı çalışmalarda, flotasyon yöntemini takip eden ısı işlem veya kimyasal yöntemler uygulanmış, sonuçta önemli oranda kükürt bünyeden uzaklaştırılmıştır. Ayrıca kimyasal yöntem önceki uygulanan ısı işlem (mikrodalga) yöre kömürlerinin içerdiği kükürdün, kimyasal yöntem uygulaması sırasında daha kolay çözünebilir formlara dönüştürmüştür. Sonuç olarak da flotasyon, ısı işlem ve kimyasal yöntemlerin beraber kullanıldığı üç kademeli sistemler uygulanmış ve önemli oranda kükürdün bünyeden uzaklaştırılabilmesi sağlanmıştır.

Kükürt uzaklaştırma çalışmalarında Gediz yöresi kömürlerinin kullanıldığı kapsamlı bir çalışma gerçekleştirilmiş, önemli sonuçlar elde edilmiştir.

Sonuç olarak, Gediz yöresi kömürlerinin içerdikleri kükürt türlerinin fiziksel yöntemler ile uzaklaştırılmasının çok zor olduğu, kimyasal yöntemlerin uygulanmasının gerekli olduğu tespit edilmiştir. Uygulanan farklı yöntemler sonucu elde edilen ürünlerin, Çevre ve Orman Bakanlığının yayınladığı genelgede belirtilen, hava kirliliğinin yoğunluğuna göre derecelendirilen, ikinci ve üçüncü derece illerde kullanılabilir nitelikte olduğu belirlenmiştir. %7.06 kükürt ve %25.99 kül içeren Gediz yöresi kömürlerine uygulanan; mikrodalga ile ısı işlem (800 W, 2 dak), ardından KOH kullanılarak bazik ortamda kimyasal işlem son olarak da HCl-HNO₃ kullanılarak asidik ortamda kimyasal işlem uygulanarak, %79.05 kükürt uzaklaştırma oranıyla %1.47 kükürt ve %47.40 kül uzaklaştırma oranıyla %13.67 kül içeren temiz kömür elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler : Fiziksel yöntemler, Kimyasal yöntemler, Kükürt uzaklaştırma

DESULFURIZATION OF HIGH SULFUR KUTAHYA-GEDIZ LIGNITES

Uğur Demir

Mining Engineering, Ph.D. Thesis, 2011

Thesis Supervisor: Prof. Dr. Ahmet AYDIN

SUMMARY

The role of fossil fuels in world energy production will be important in the future as it was in the past. The negative effects of the fossil fuels to the environment cause the limitation of the usage areas and also economical problems of the location where they are mined. Kütahya-Gediz coals include high amount of sulfur so the mining of this coal is limited although the quality is high in means of caloric value. The aim of this study is to apply various desulphurization methods in order to increase the usability of the Gediz coals.

Under the scope of the thesis subject, first of all a detailed characterization study of the Gediz coals was made in order to determine the characteristics. As a result, it was found out that Gediz coals include 7.06% sulfur which is 3.55% pyritic and 2.89% organic. Although it includes high amount of ash (25.99%), the caloric value is very high (5607 kcal/kg). It was also understood that the pyritic sulfur has very small particle size and is distributed within the organic structure of the coal.

Some physical (magnetic separation, knelson concentrator, floatation) methods as well as chemical (acidic and alkali chemical, pyrolysis, autoclave, electron transfer) methods were used and also experiments were made by the combination of these methods.

As most of the sulfur content is organic and pyritic origin sulfur has very small particle size, it is not possible to removal it by physical methods. Chemical methods are necessary for desulfurization due to the property of the coal.

In alkali chemical method experiments, alkali chemicals such as NaOH, KOH, Ethanol-NaOH, Ethanol-KOH, Methanol-NaOH and Methanol-KOH was used and as a result 9-12% sulfur was removed. The desired results could not be achieved from these experiments which

were performed under low temperature and pressure. Autoclave method was used under high temperature and pressure, 40% sulfur was removed from the coal. After this experiment, it was understood that high temperature and pressure is effective for the removal of sulfur in coals of this region. The results also showed that acidic chemicals should be used in stead of basic chemicals. For this purpose, various acidic chemicals were applied (Hydrochloric acid (HCl), Nitric acid (HNO₃), Hydrogen peroxide (H₂O₂), Sulfuric acid (H₂SO₄), Hydrogen fluoride (HF), iron sulphate (Fe₂(SO₄)₃), Peroxyacetic acid (PAA), Acetic acid (CH₃COOH), formic acid (HCOOH), performic acid (H₂O₂-HCOOH), boric acid (H₃BO₃)). Some of them were very effective in desulfurization but some of them were not. Acidic chemicals were generally more successful in desulfurization. The ratios of desulfurization are as follows for the applied chemicals: HCl+HNO₃ 66.95%, H₂O₂ 40.38%, H₂SO₄ 8.81%, HF 7.52%, Fe₂(SO₄)₃ 20.39%, PAA 55.64%, CH₃COOH 9.60%, H₂O₂-HCOOH 11.73%.

Pyrolysis was also used as a chemical desulfurization method. Conventional heating and microwave heating were applied. Microwave heating did not give the desired results but 40% of sulfur was removed from Gediz coal by using conventional heating. It was determined that microwave heating should rather be used as a supporting method in stead of being used by itself. The last chemical desulfurization method was electron transfer method. In this method, the desulfurization effect of various metal salts were examined (CuCl₂, CuSO₄, CoCl₂, NiCl₂, HgCl₂) and for this purpose both conventional and microwave heating were applied. Metal salts removed 9-12% sulfur with conventional heating while they removed 12-22% sulfur by microwave heating. Microwave heating in electron transfer method was first applied in this PhD study.

Finally, different methods were applied in combination. In these studies where physical and chemical methods were used together thermal processing or chemical methods were applied after floatation method and important amount of sulfur was removed as a result. Also thermal processing (microwave) applied before chemical methods converted the coal into more soluble forms during the chemical method application. As a result, three staged systems, respectively floatation, thermal processing and chemical method, was applied and important amount of sulfur was removed from the coal.

A detailed study where Gediz region coals were used, was performed in removing sulfur and important results were obtained.

As a result, it was determined that it is very difficult to remove the sulfur types in Gediz coal with physical methods and that chemical methods are necessary. It was determined that the

products obtained after the application of various methods can be used in secondary or tertiary cities decreed in the notice issued by Ministry of Environment and Forestry according to the air pollution density. Clean coal including 13.67% ash with 47.40% deashing ratio and 1.47% sulfur with 79.05% desulfurization ratio were obtained out of Gediz region coal including 7.06% sulfur and 25.99%ash after applying thermal processing by microwave (800 W, 2 minutes) and then chemical process in basic ambient by using KOH and finally chemical process in acidic ambient by using HCl-HNO₃.

Keywords: Desulfurization, Chamental Methods, Physical Methods.

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmalarımı yöneten, bu tezi hazırlamama olanak sağlayan, çalışmalarımın her aşamasında yakın destek ve yardımlarını esirgemeyen Sayın hocam Prof. Dr. Ahmet AYDIN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez izleme jürisinde bulunan birçok fikir ve önerilerinden yararlandığım Dokuz Eylül Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama Anabilim Dalında görev yapan Hocalarım Sayın Prof. Dr. İlknur CÖCEN'e ve Prof. Dr. Erol Kaya'ya, Bölümümüz Cevher Hazırlama Anabilim Dalında görevli Yrd. Doç. Dr. İsmail BENTLİ'ye, Kanada'da bulunan Queen's Üniversitesine kabul edilmem konusunda, 6 ay boyunca beni evinde misafir eden ve üniversite olanaklarından yararlanmamda benden yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. Şadan KELEBEK'e teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Ayrıca çalışmalarımın sırasında benden desteğini ve sabrını hiç esirgemeyen eşim Nurşah DEMİR'e, Annem Vasfiye DEMİR'e, Babam Eşref DEMİR'e, Abim Oğuzhan DEMİR'e ve Yengem Ayşe DEMİR'e şükranlarımı sunuyorum.

Son olarak çalışmalarımda bana manevi desteklerini her zaman gösteren arkadaşlarım Arş. Grv. Şahin YUVKA, Oktay ŞAHBAZ ve Özer ÖREN'e, Laboratuar teknisyenimiz Aykut CANTAŞ'a ve tüm dostlarına teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	iv
SUMMARY.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	2
2.1. Kömürde bulunan kükürt türleri.....	6
3. KÖMÜRDEN KÜKÜRDÜN UZAKLAŞTIRILMASI.....	9
3.1. Yakma Öncesi Kükürt Uzaklaştırma Yöntemleri.....	10
3.1.1 Fiziksel yöntemler.....	11
3.1.2 Kimyasal yöntemler.....	18
3.1.2.1 Çeşitli gaz ortamda ısıtma işlemi.....	18
3.1.2.2 Yaş kimyasal yöntemler.....	26
3.1.3 Biyolojik yöntemler.....	39
3.2. Yanma Esnasında Kükürt Uzaklaştırma.....	44
3.3. Kömür Yandıktan Sonra Oluşan Baca Gazındaki Kükürdün Uzaklaştırılması.....	49
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	53
4.1. Malzeme.....	53
4.2. Malzeme Karakterizasyonu.....	54
4.2.1 Numune Hazırlama.....	54
4.2.2 Tane boyut analizi.....	55
4.2.3 Kimyasal analiz.....	56

İÇİNDEKİLER (Devamı)

	<u>Sayfa</u>
4.2.4 Minerolojik analiz.....	56
4.2.5 Petrografik analiz	58
4.2.6 Isıl işlem sırasındaki davranış analizi	59
4.2.7 FTIR analizi.....	60
4.2.8 Yüzdürme batırma (yıkabilirlik) testleri	61
4.3. Yöntem	67
4.3.1 Fiziksel kükürt uzaklaştırma yöntemleri.....	68
4.3.1.1 Manyetik ayırma deney deneyleri.....	68
4.3.1.2 Knelson konsratör deneyleri.....	69
4.3.1.3 Flotasyon deneyleri.....	70
4.3.2 Kimyasal kükürt uzaklaştırma yöntemleri.....	72
4.3.2.1 Bazik ortam deneyleri.....	72
4.3.2.2 Asidik ortam deneyleri.....	73
4.3.2.3 Işıl işlem deneyleri.....	74
4.3.2.4 Otoklav deneyleri.....	75
4.3.2.5 Elektron transfer yöntemi deneyleri.....	76
4.3.3 Farklı yöntemlerin bir arada kullanıldığı kükürt uzaklaştırma deneyleri.....	77
4.3.3.1 İki kademeli kimyasal yöntemler.....	78
4.3.3.2 Isıl işlem ve kimyasal yöntem.....	78
4.3.3.3 Isıl işlem-flotasyon ve flotasyon-ısııl işlem.....	79
4.3.3.4 Isıl işlem, flotasyon ve kimyasal yöntem.....	80
4.3.3.5 Flotasyon, ısııl işlem ve kimyasal yöntem.....	81
4.4. Deney Sonuçlarının İrdelenmesi.....	82
4.4.1 Fiziksel yöntemler.....	82
4.4.1.1 Manyetik ayırma deney sonuçları.....	82
4.4.1.2 Knelson konsratör deney sonuçları.....	84
4.4.1.3 Flotasyon deney sonuçları.....	86
4.4.2 Kimyasal Yöntemler.....	95
4.4.2.1 Bazik kimyasal ortam deney sonuçları.....	95

İÇİNDEKİLER (Devamı)

	<u>Sayfa</u>
4.4.2.1.1 NaOH ile kükürt uzaklaştırma.....	97
4.4.2.1.2 KOH ile kükürt uzaklaştırma.....	102
4.4.2.1.3 Etanol-KOH karışımı ile yapılan kükürt uzaklaştırma.....	107
4.4.2.1.4 Etanol-NaOH karışımı ile yapılan kükürt uzaklaştırma.....	113
4.4.2.1.5 Metanol-KOH karışımı ile yapılan kükürt uzaklaştırma.....	118
4.4.2.1.6 Metanol-NaOH karışımı ile yapılan kükürt uzaklaştırma...	123
4.4.2.2 Asidik ortam deney sonuçları.....	129
4.4.2.2.1 Hidrojen peroksit ile yapılan kükürt uzaklaştırma.....	129
4.4.2.2.2 Hidroklorik-Nitrik asit ile yapılan kükürt uzaklaştırma.....	135
4.4.2.2.3 Sülfürik asit ile yapılan kükürt uzaklaştırma.....	140
4.4.2.2.4 Hidroflorik asit ile yapılan kükürt uzaklaştırma.....	145
4.4.2.2.5 Performik asit ile yapılan kükürt uzaklaştırma.....	150
4.4.2.2.6 Peroksiasetik asit ile yapılan kükürt uzaklaştırma.....	154
4.4.2.2.7 Asetik asit ile yapılan kükürt uzaklaştırma.....	158
4.4.2.2.8 Formik asit ile yapılan kükürt uzaklaştırma.....	158
4.4.2.2.9 Borik asit ile yapılan kükürt uzaklaştırma.....	158
4.4.2.2.10 Demir sülfat ile yapılan kükürt uzaklaştırma.....	158
4.4.2.3 Işıl işlem deney sonuçları.....	165
4.4.2.4 Otoklav deney sonuçları.....	175
4.4.2.5 Elektron transfer yöntemi deney sonuçları.....	177
4.4.3 Farklı yöntemlerin bir arada kullanılması.....	180
4.4.3.1 İki kademe kimyasal yöntem sonuçları.....	180
4.4.3.2 Isıl işlem ve kimyasal yöntem deney sonuçları	183
4.4.3.3 Isıl işlem-flotasyon ve flotasyon-ısıl işlem deney sonuçları	186
4.4.3.4 Isıl işlem, flotasyon ve kimyasal yöntem deney sonuçları.....	188
4.4.3.5 Flotasyon, ısıl işlem ve kimyasal yöntem deney sonuçları	190
5 TARTIŞMA VE SONUÇLAR.....	192
6 KAYNAKLAR.....	206

EKLER

1. Standart Kül Analizi
2. Standart Toplam Kükürt Analizi
3. Standart Isıl Değer Analizi
4. Yüzdürme-Batırma Deney Sonuçları
5. Manyetik Ayırma Deney Sonuçları
6. Knelson Konsantratör Deney Sonuçları
7. Flotasyon Deney Sonuçları
8. NaOH ile Kükürt Uzaklaştırma Deney Sonuçları
9. KOH ile Kükürt Uzaklaştırma Deney Sonuçları
10. Etanol-KOH Karışımı ile Kükürt Uzaklaştırma Deney Sonuçları
11. Etanol-NaOH Karışımı ile Kükürt Uzaklaştırma Deney Sonuçları
12. Metanol-KOH Karışımı ile Kükürt Uzaklaştırma Deney Sonuçları
13. Metanol-NaOH Karışımı ile Kükürt Uzaklaştırma Deney Sonuçları
14. Hidrojen Peroksit ile Kükürt Uzaklaştırma Deney Sonuçları
15. Hidroklorik-Nitrik Asit ile Kükürt Uzaklaştırma Deney Sonuçları
16. Sülfürik Asit ile Kükürt Uzaklaştırma Deney Sonuçları
17. Hidroflorik Asit ile Kükürt Uzaklaştırma Deney Sonuçları
18. Performik Asit ile Kükürt Uzaklaştırma Deney Sonuçları
19. Peroksiasetik Asit ile Kükürt Uzaklaştırma Deney Sonuçları
20. Isıl işlem (Klasik) ile Kükürt Uzaklaştırma Deney Sonuçları
21. Isıl İşlem (Mikrodalga) ile Kükürt Uzaklaştırma Deney Sonuçları
22. Otoklav ile Kükürt Uzaklaştırma Deney Sonuçları
23. Elektron Transfer Yöntemi (Klasik ısıtma) ile Kükürt Uzaklaştırma Deney Sonuçları
24. Elektron Transfer Yöntemi (Mikrodalga ısıtma) ile Kükürt Uzaklaştırma Deney Sonuçları
25. İki Kademe Kimyasal Yöntem ile Kükürt Uzaklaştırma Deney Sonuçları
26. Isıl İşlem-Kimyasal Yöntem ile Kükürt Uzaklaştırma Deney Sonuçları
27. Isıl İşlem- Flotasyon Yöntemi ile Kükürt Uzaklaştırma Deney Sonuçları
28. Isıl İşlem-Flotasyon-Kimyasal İşlem ile Kükürt Uzaklaştırma Deney Sonuçları
29. Flotasyon-Isıl İşlem-Kimyasal yöntem ile Kükürt Uzaklaştırma Deney Sonuçları

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Kömür türlerine göre dünya rezervlerinin durumu	2
2.2. Doğada karbon çevrimi	3
2.3. Organik ve inorganik kükürt içeren kömürün model yapısı	7
2.4. Kömürde bulunan organik kükürt türleri	8
3.1. Knelson konsantratör ve şematik görünüşü	17
3.2. Sıcaklığa bağlı olarak kükürt türlerindeki değişim	19
3.3. Mikrodalga enerjinin elektromanyetik dalgalar arasındaki yeri	23
3.4. Mikrodalga enerjinin malzeme üzerindeki davranışları	24
3.5. Organik kükürt ile kuvvetli bazik ortam arasındaki etkileşim	31
3.6. Kömürün organik kükürt içeriği ile KOH arasındaki etkileşim	32
3.7. Kömür pirit oksidasyonu şematik gösterimi	42
3.8. Kalsiyum bazlı sorbentlerin kömürün yanması sırasında açığa çıkan SO ₂ miktarına etkisi	48
3.9. Çeşitli SO ₂ yakalama mekanizmaları	51
4.1. Kütahya-Gediz-Gökler yöresi kömür yatağı yer bulduru haritası	53
4.2. Gediz yöresi kömürleri XRD paterni	57
4.3. Gediz yöresi kömürlerinin parlak yüzey fotoğrafları	58
4.4. Gediz yöresi kömürlerinin DTA-TG değerleri	60
4.5. Gediz yöresi kömürlerinin infrared spektrumu (FTIR)	61
4.6. Tüvenan kömür yüzdürme-batırma test sonuçları	63
4.7. Tüm boyut gruplarında yapılan yüzdürme-batırma test sonuçları	65
4.8. Yüksek alan şiddetli kuru manyetik ayırıcı	69
4.9. Manyetik ayırma deneyi prensip akım şeması	69
4.10. Knelson konsantratör deneyi prensip akım şeması	70
4.11. 3 inç çaplı laboratuvar tipi Knelson konsantratör	70
4.12. Flotasyon deneyi prensip akım şeması	71
4.13. Deneylerde kullanılan flotasyon makinesi ve ultrasonik banyo	71
4.14. Kimyasal işlem (bazik) prensip akım şeması	72
4.15. Deneylerinde kullanılan manyetik karıştırıcı	73
4.16. Kimyasal işlem (asidik) prensip akım şeması	74
4.17. Isıl işlem (klasik) deneyi prensip akım şeması	74

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devamı)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.18. Isıl işlem (mikrodalga) deneyi prensip akım şeması	75
4.19. Deneylerde kullanılan kül fırını ve mikrodalga fırın	75
4.20. Otoklav deneyleri prensip akım şeması	76
4.21. Deneylerde kullanılan otoklav cihazı	76
4.22. Elektron transfer yöntemi prensip akım şeması (klasik ısıtma)	77
4.23. Elektron transfer yöntemi prensip akım şeması (mikrodalga ısıtma)	77
4.24. İki kademeli kimyasal yöntem prensip akım şeması	78
4.25. Isıl işlem ve kimyasal yöntem prensip akım şeması	79
4.26. Mikrodalga enerji altında bazik kimyasal yöntem prensip akım şeması	79
4.27. Flotasyon ve ısıl işlem deneyi prensip akım şeması	80
4.28. Isıl işlem ve flotasyon deneyi prensip akım şeması	80
4.29. Isıl işlem, flotasyon ve kimyasal yöntem prensip akım şeması	81
4.30. Flotasyon, ısıl işlem ve kimyasal yöntem prensip akım şeması	81
4.31. Su basıncının kül ve kükürt uzaklaştırmaya etkisi	85
4.32. Tane boyutunun kül ve kükürt uzaklaştırmaya etkisi	86
4.33. Farklı öğütme sürelerinden elde edilen tane boyut dağılımı	87
4.34. Tane boyutunun kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	88
4.35. Pülp te katı oranının kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	89
4.36. Bastırıcı miktarının kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	90
4.37. Ortam pH'sının kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	92
4.38. Toplayıcı miktarının kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	93
4.39. Köpürtücü miktarının kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	94
4.40. Ultrasonik etki süresinin kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi etkisi	95
4.41. NaOH konsantrasyonunun kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	98
4.42. Reaksiyon ortam sıcaklığının kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	99
4.43. Reaksiyon süresinin kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	99
4.44. Karıştırma hızının kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	100
4.45. Tane boyutunun kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	102
4.46. KOH konsantrasyonunun kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	103
4.47. Reaksiyonun gerçekleştiği ortam sıcaklığının kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	104
4.48. Reaksiyon süresinin kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	105

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devamı)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.49. Karıştırma hızının kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	106
4.50. Tane boyutunun kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	107
4.51. Etanol miktarının kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	109
4.52. Reaksiyon ortam sıcaklığının kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	109
4.53. Reaksiyon süresinin kükürt uzaklaştırmaya etkisi	110
4.54. Karıştırma hızının kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	111
4.55. Tane boyutunun kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	112
4.56. Katı oranının kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	113
4.57. Etanol miktarının kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	113
4.58. Ortam sıcaklığının kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	114
4.59. Reaksiyon süresinin kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	115
4.60. Karıştırma hızının kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	116
4.61. Tane boyutunun kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	116
4.62. Katı oranının kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	117
4.63. Metanol miktarının kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	118
4.64. Ortam sıcaklığının kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	119
4.65. Reaksiyon süresinin kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	120
4.66. Karıştırma hızının kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	121
4.67. Tane boyutunun kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	121
4.68. Katı oranının kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	122
4.69. Metanol miktarının kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	123
4.70. Ortam sıcaklığının kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	124
4.71. Reaksiyon süresinin kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	124
4.72. Karıştırma hızının kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	125
4.73. Tane boyutunun kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	126
4.74. Katı oranının kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	127
4.75. H ₂ O ₂ konsantrasyonunun kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	130
4.76. Reaksiyon ortam sıcaklığının kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	131
4.77. Reaksiyon süresinin kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	132
4.78. Karıştırma hızının kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	133
4.79. Tane boyutunun kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	133

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devamı)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.80. Katı oranının kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	134
4.81. Hidroklorik asit konsantrasyonunun kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	136
4.82. Nitrik asit konsantrasyonunun kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	137
4.83. Sıcaklığın kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	138
4.84. Reaksiyon süresinin kül ve kükürt uzaklaştırmaya etkisi	138
4.85. Tane boyutunun kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	139
4.86. Sülfürik asit konsantrasyonunun kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	141
4.87. Sıcaklığın kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	142
4.88. Reaksiyon süresinin kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	142
4.89. Karıştırma hızının kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	143
4.90. Katı oranının kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	144
4.91. Hidroflorik asit konsantrasyonunun kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	146
4.92. Reaksiyonun gerçekleştiği ortam sıcaklığının kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	147
4.93. Reaksiyon süresinin kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	148
4.94. Karıştırma hızının kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	148
4.95. Katı oranının kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	149
4.96. Performik asit konsantrasyonunun kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	150
4.97. Reaksiyonun gerçekleştiği ortam sıcaklığının kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	151
4.98. Reaksiyon süresinin kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	152
4.99. Tane boyutunun kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	153
4.100. Tane boyutunun kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	153
4.101. Asetik asit/hidrojen peroksit karışım oranının kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	155
4.102. Reaksiyon süresinin kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	156
4.103. Katı oranının kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	156
4.104. Tane boyutunun kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	157
4.105. Demir sülfat konsantrasyonunun kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	159
4.106. Sıcaklığın kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	160
4.107. Reaksiyon süresinin kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	161
4.108. Karıştırma hızının kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	162

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devamı)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.109 Katı oranının kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	162
4.110 Isıl işlemde ortam sıcaklığının kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	166
4.111 Bekleme süresinin kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	167
4.112 Tane boyutunun kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	169
4.113 Farklı tane boyutlarındaki malzemeler uygulanan mikrodalga enerjinin kömür numuneleri üzerindeki ısınma etkileri	171
4.114 Farklı tane boyutlarındaki kömür numunelerinin farklı sürelerdeki ısı değişimi	172
4.115 Farklı sürelerde tane boyutuna bağlı olarak kömür numunelerinde meydana gelen ısı değişim	172
4.116 Mikrodalga enerjiye maruz bırakılan kömür numunelerine ait termal kamera görüntüleri	173
4.117 Otoklav deneylerinde sıcaklığın kül ve kükürt uzaklaştırmaya etkisi	176
4.118 Otoklav deneylerinde basıncın kül ve kükürt uzaklaştırmaya etkisi	177
4.119 İki kademe asidik kimyasal ortamın kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	181
4.120 İki kademeli bazik-asidik kimyasal ortamın kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	182
4.121 Isıl işlem (Mikrodalga) sonrası iki kademeli asidik ortamın kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	183
4.122 Isıl işlem sonrası iki kademeli bazik ve asidik kimyasal ortamın kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	184
4.123 Flotasyon ve ısıl işlemin kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	188
4.124 Isıl işlem, flotasyon ve kimyasal yöntemin kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	189
4.125 Flotasyon, ısıl işlem ve kimyasal yöntemlerin kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi	191
5.1 Önerilen tesis akım şeması	205

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
kcal	Kilo kalori
kg	Kilogram
rpm	Dakikadaki dönüş hızı
Hz	Frekans birimi, Hertz
KHz	Kilohertz
MHz	Megahertz
GHz	Gigahertz
mm	milimetre
°C	Santigrad derece
emu/gr	Manyetik alan birimi
mg	Miligram
µg	Mikrogram
m ³	Metreküp
MW	Megawatt
%	yüzde

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
U.V	Ultra viyole
PAA	Peroksiasetik asit

1. GİRİŞ

Dünyada gün geçtikçe artan ekonomik büyüme beraberinde enerjiye olan talebi de hızlı bir şekilde arttırmaktadır. Çin, Hindistan gibi Asya ülkeleri beklendiği gibi ekonomik büyümeyi gerçekleştirirlerse 2002-2030 yılları arasında ortalama enerji talebi yıllık %3.2 olacağı tahmin edilmektedir. Enerjiye olan bu talebin karşılanmasında fosil yakıtlar, özellikle kömür, bu gün olduğu gibi gelecekte de önemli bir rol oynayacaktır. Dünya elektrik üretiminin %41'i kömür, %20.1'i doğal gaz, %14.8'i nükleer, %16 hidroelektrik, %5.8'i petrol ve % 2.3'ü güneş, rüzgar, jeotermal gibi yenilenebilir kaynaklardan elde edilirken [1], ülkemizde 2008 yılı itibariyle elektrik üretiminin %48.4'ü doğal gaz, %22.7'si yerli kömürlerden, %16.7'si hidroelektrik, %6.3'ü ithal kömürden, %5.2'si petrolden ve %0.4'ü rüzgardan sağlanmaktadır [2]. Dünyada petrol ve doğal gazın tüketimi mevcut hızı ile devam etmesi durumunda 42 ile 60 yıl yeteceği belirtilirken, kömürün 130 yıl yetecek rezervlere sahip olduğu belirtilmektedir [1]. Kömürün enerji üretiminde bu denli fazla kullanımı beraberinde çeşitli çevresel sorunları da getirmektedir. Kömürün yanması sonucu meydana gelen başlıca kirleticiler; kükürt oksitler (SO_2 ve SO_3), azot oksitler (NO_x), karbon monoksit ve hidrokarbonlardır. Bu kirleticilerden en önemlisi olan kükürt dioksit, canlılar üzerinde oldukça tehlikeli etkilere neden olmaktadır. Ayrıca, kömürün yapısında bulunan kükürt bileşikleri, kömürün önemli kullanım alanlarından biri olan demir-çelik sanayi gibi tesislerde; ekipmanlarda aşınma ve korozyonlara neden olmaktadır.

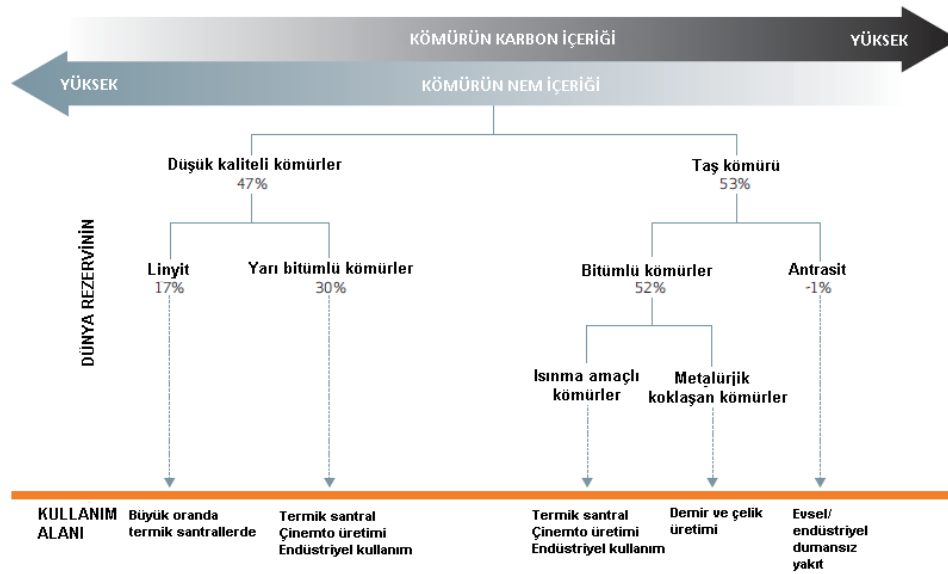
Kükürdün kömürden kullanılmadan önce uzaklaştırılması, son yıllarda pek çok araştırmacının üzerinde durduğu bir konudur. Kömürden, kükürtlü bileşikler yanma öncesinde, yanma sırasında ve yandıktan sonra olmak üzere çeşitli yöntemler ile uzaklaştırılabilmektedir [3-5]. Yanma öncesi çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler uygulanarak kömür bünyesinde bulunan piritik kükürdün tamamına yakını, organik kükürdün ise %30-40'ı uzaklaştırılabilmektedir [5-16]. Yanma sırasında kükürt, kömüre karıştırılan çeşitli bağlayıcılar ile bağ kurdurularak külde kalması sağlanmaktadır [17-20]. Yanma sonrasında ise baca gazına karışan SO_2 çeşitli yöntemler ile yakalanarak [21-25] çevreye verebileceği zararlar en aza indirilebilmektedir.

Bu çalışmada, yüksek oranda kükürt (%7.06 S) içeren Kütahya-Gediz yöresi kömürlerinin, çeşitli kükürt uzaklaştırma yöntemleri uygulanarak kullanılabilirliğini sağlamak amaçlanmaktadır. Gediz yöresi kömürlerinin özellik olarak ele alınması durumunda (düşük kül, düşük nem ve yüksek ısı değer) oldukça kaliteli kömür olduğu, değerlendirilmesinin hem yöre ekonomisi hem de ülke potansiyeli açısından oldukça büyük önem arz etmektedir.

2. GENEL BİLGİLER

Kömür, gerçekte, değişik oranlarda organik ve inorganik madde içeren tortul bir kayadır [3, 9, 26-33]. Doğada, yapı, doku, bileşenler ve köken açısından, birbiri ile tam anlamda özdeş iki kömür oluşumuna rastlamak hemen hemen olanaksızdır.

Kömür dünyada olduğu gibi ülkemizde de en büyük rezerve sahip fosil yakıttır. Dünyada kömür rezervinin 847 milyar ton olduğu tahmin edilmekte ve mevcut kullanım hızına bağlı olarak yaklaşık 120-130 yıl kullanılabilceği, petrol ve doğal gaz için 42-46 ve 60-63 yıl kullanılacak durumda olduğu belirtilmektedir [34]. Aşağıdaki Şekil 2.1’de kömür türlerine ve kullanım alanlarına göre rezerv durumları görülmektedir. 2009 yılı sonu verilerine göre ülkemizin sahip olduğu kömür rezervi, son bulunan kömür yatakları ile beraber, 9.2 milyar ton ve dünya rezervinin yaklaşık %1’ni oluşturmaktadır [35].

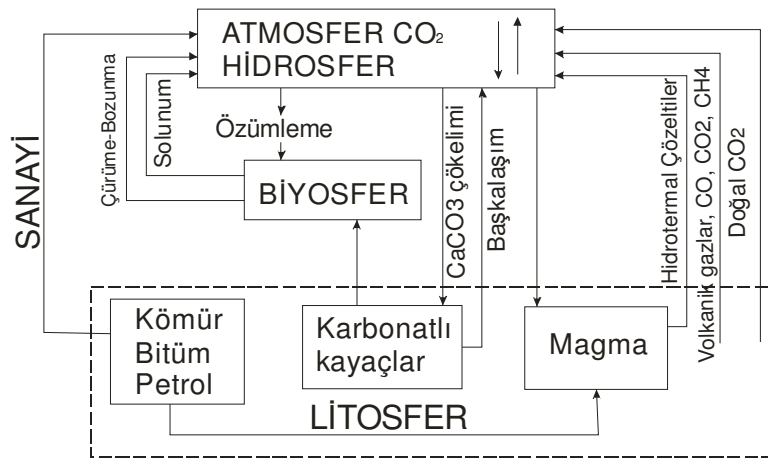


Şekil 2.1 Kömür türlerine göre dünya rezervlerinin durumu [34]

Önemli oranda rezerve sahip olan yerli kömürler genel olarak yüksek nem, kül, kükürt ve düşük ısı değere sahiptir. Bu özellikleri nedeni ile kömür rezervlerinin önemli bir bölümü elektrik enerjisi üretimi amacıyla termik santrallerde kullanılmaktadır. Mevcut linyit rezervlerimizin % 66'sının ısı değeri 1000-2000 kcal/kg, % 24'nün 2001-3000 kcal/kg, %5'lik kısmının ısı değeri ise 4000 kcal/kg'dan büyük iken % 3'lük kısmın ısı değeri 1000 kcal/kg'ın altındadır. Ayrıca, yerli kömürlerimizin çoğu ortalama %45 kül, %50 uçucu madde ve %10

kükürt içeriğine sahiptir. Bu özellikleri ile ev ve sanayi yakıtı olarak kullanılması insan ve çevre açısından oldukça önem arz etmektedir [36].

Kömürün ana yapı elemanı karbondur. Bu nedenle, kömürün oluşumu karbon çevrimine ileri derecede bağımlıdır. Kömürün oluşumu bataklıklarda başlar. Kömürü oluşturan başlıca kaynaklar bitkiler ile havadan ve yüzey sularından alınan CO_2 'dir. Magma az da olsa CO_2 , CO , CH_4 içerir ve hidrotermal-pnömatolitik ve volkanik etkiler süreçlerinde, gaz, buhar ve çözeltilerle karbon çevrimine katılırlar. Hava ve sudaki CO_2 'in büyük bir bölümü bitkiler tarafından özümlemlenir, bitkiler yaşamları için gerekli olan CO_2 'i yapılarında tutarlar; geriye kalan artık ise solunum yoluyla geriye döner; böylece doğal denge korunmuş olur. Ancak, endüstriyel gazlarının bu karbon dengesini bozucu olumsuz etkilerinin olduğu bilinmektedir. CO_2 'in suda çözünen bölümü, karbonatlı kayalarda ve organik tortularda birikir. Bunların başkalaşması sonucu tekrar karbon çevrime katılır.



Şekil 2.2. Doğada karbon çevrimi [26]

Kömür; bataklıklarda bozunmadan ve çürümeden kalan bitki kalıntılarının, uygun ortamlarda, zamanla biyokimyasal ve fiziksel etkilerle değişimi sonucu oluşur. Kömürleşmede genel olarak iki evre bulunmaktadır. Bunlar, biyokimyasal evre, turbalaşma; dinomokimyasal veya başkalaşım evresi olan kömürleşmedir.

Turbalaşma bir dizi biyokimyasal ve fiziksel olayların birlikte devam etmesi ile gelişir. Bataklıklarda çeşitli nedenler ile devrilen ağaçlar ve diğer bitkiler serbest oksijen etkisinde hızlı bir şekilde çürüyüp bozunurlar. Bu bitkilerin yağ, reçine ve mum gibi kısımları bir ölçüde oksidasyona dayanabilirler. Ancak bu oksidasyon olayı sulu ortamda gerçekleşirse turbalaşma hızlanır.

Bitkiler bir süre bataklık suyunda yüzerler. Bu sırada aerobik bakteriler ve bazı mantarlar bitkilerin nişasta, şeker, selüloz, hemiselüloz, pektin, protein, pentosan gibi bileşenlerini hızlı bir şekilde ve kolayca bozarlar ve bu bozunma sonucu CO₂, metan, amonyak, su gibi gaz ve sıvı bileşikleri oluştururlar. Çünkü bu tip bakteri ve mantarlar, yaşamları için gerekli oksijeni organik kaynaklardan sağlamaktadırlar. Aerobik bakteriler bataklık sularında 0.5 m derinliğe kadar etkindirler. Derine doğru anaerobik bakterilerin etkinliği, aerobik bakterilerin yerini alır. Ancak, bitki kalıntılarının kolay bozundurulacak kısımları kalmadığı için etkinlikleri yavaşlayarak 10 m derinliğe kadar sürer. Biyokimyasal olayların egemen olduğu bu süreç, turbalaşma evresi olarak tanımlanır. Daha derinde ise kimyasal değişimler, polimerleşme ve indirgeme olayları egemendir.

Turbalaşma sürecindeki en önemli olay hümikleşmedir. Oksijenin varlığı hümikleşme olayının etkinliğini arttırmaktadır. Özellikle yeraltı su seviyesinin düşmesi ile turba yüzeyinde kurumaların olması veya oksijenli su akıntıları ile sağlanan ek oksijen hümikleşme olayına ivme vermektedir; ısı ve alkali ortam ise bu olayı hızlandırmaktadır. Böylece, değişik molekül ağırlıklı ve çözüldürücülüğü olan hümik asitler ve onların, çözülmüş Na, Ca, Mg, Fe, Al gibi katyonlar ile birleşmesi ile hümatlar oluşur.

Turbanın, jeolojik ve kimyasal etkenler sayesinde çeşitli derecelerdeki kömürlere, linyit, yarı bitümlü ve bitümlü kömürlere, antrasit ve meta antrasite dönüşmesine kömürleşme denir. Yalnızca kimyasal ve fiziksel bozunmalar dikkate alınır, yumuşak linyitlere kadar olan süreç, taşlaşma (diyajenez) olarak tanımlanırken, taş kömürlerinden öte organik yapının bozunması şiddetlendiğinden, başkalaşım olarak nitelendirilebilir. Kömürün taşlaşması için gerekli ve yeterli sıcaklık, zaman ve basınç gibi koşullarda, diğer tortulların taşlaşması çok zayıf olmaktadır. Kömürlerin, diğer tortullara göre sıcaklık değişimlerine daha duyarlı olmaları, taşlaşma derecelerini saptamada bir ölçüt olarak kullanılabilir.

Hümikleşme olayı linyit evrelerinde de sürer. Ancak, taşlaşma ilerledikçe hümik asitler, -OH ve -COOH kümelerinin atılmasıyla, asit özelliklerini yitirerek hüminlere dönüşürler. Hüminler bazik ortamda çözünmezler. Bu özellik linyitler ile taş kömürlerinin ayırt edilmesinde kullanılmaktadır. Linyitler KOH çözeltisi içerisinde çözünerek kırmızı renk verirken, taş kömürlerinde etkilenme meydana gelmez.

Hümikleşmeyi jelleşme olayı takip eder. Jelleşmede tepkimeler çoğunlukla fiziksel pıhtılaşma biçimindedir, daha sonra su kaybı meydana gelir. Biyokimyasal ve jeokimyasal jelleşme olarak iki tür jelleşme meydana gelmektedir.

Biyokimyasal jelleşme, turba ve linyit evresinde, organik maddelere, fasiyeslere, su ve iyon beslenmesine, alkalilik derecesine ve oksidasyon koşullarına bağlı olarak gelişir.

Jeokimyasal jelleşme ise, tüm hüminitleri etkiler ve vitrinite dönüşmesini sağlar. Bu durumda dolaylı bu olaya vitrinitleşme de denir. Linyitlerde vitrinitlerin karşılığı hüminit kümesidir. Daha sonraki kömürleşme evresinde vitrinit maseral türleri hüminitlerden çok değişik olduğu için farklı maseral adları verilmiştir. Maseraller biçim ve yapıları ile kömürleşme sürecinde korunmuş olan bitki kalıntılarıdır [26]. Masareller, fiziksel ve görünüş özellikleri bakımından 3 ana grup altında toplanır. Bu gruplar; Vitrinit (yarı bitümlü kömürlerde hüminit de denir), eksinit (liptinit) ve inertinittir. Bu gruplarda kendi içlerinde alt gruplara ayrılır. Vitrinit grubu tellinit ve kollinite, Eksinit grubu rezinit, sporinit, kütinit, alginit, eksinit ve liptodetrinite, İntertinit grubu ise füsinit, semifüsinit, mikrinit, sklerodetrinit ve inertodetrinite ayrılırlar.

Vitrinit grubu maseraller; çoğu kömürün en önemli bileşimidir. Vitrinit camsı ve parlak görünüşe sahiptir. Bu grup bitkilerin kök, gövde ve yapraklarından oluşur. Korteks ve odunsu dokulardaki hücre duvarlarının metamorfizması ve humifikasyonu sonucu oluşur. Bu grup liptinitlerden daha az fakat inertinitlerden daha fazla alifatik karbon içeriğine sahiptir. Bitki hücre yapısı gösteren tellinit çoğunlukla ağaç dokularından, kollinit ise hümit jellerden oluşur. Mikroskop altında incelendiğinde vitrinite kahverengi kömürlerde genelde koyu gri, bitümlü kömürlerde açık gri ve antrasitte beyaz renkte görülmektedir. Floresans ışıkta koyu veya açık portakal renginde iken, polarize ışıkta koyudan açık griye değişmektedir.

Ekzinit grubu maseraller; spor-polen, reçine, yağ, mum, alg, bitüm, süberin ve kütinlerden türemişlerdir. Diğer iki maseral grubundan daha yüksek hidrojen ve uçucu madde içeriğine, daha düşük yoğunluğa, yansıtma ve karbon içeriğine sahiptirler. Polarize ışıkta koyu renkte gözükürler ve mavi UV ışıkta gösterdikleri floresans renkleriyle minerallerden kolayca ayrılabilirlerdir. Rezinit çoğunlukla hücre boşluklarını doldurur, oval veya çubuk şeklinde görünür. Bazen rezinitlerin etrafında daha koyu renkli bir kuşakta görünür. Yüksek hidrojen içeriğine sahiptirler. Vitrinite göre daha fazla alifatik karbon içerirler. Alginit alglerin kömürleşmiş kalıntılarıdır ve hümit kömürlerde çok az miktarda görünür. Ekzinit hidrojen zengin, fosil sporlar ve polenlerden oluşmuştur.

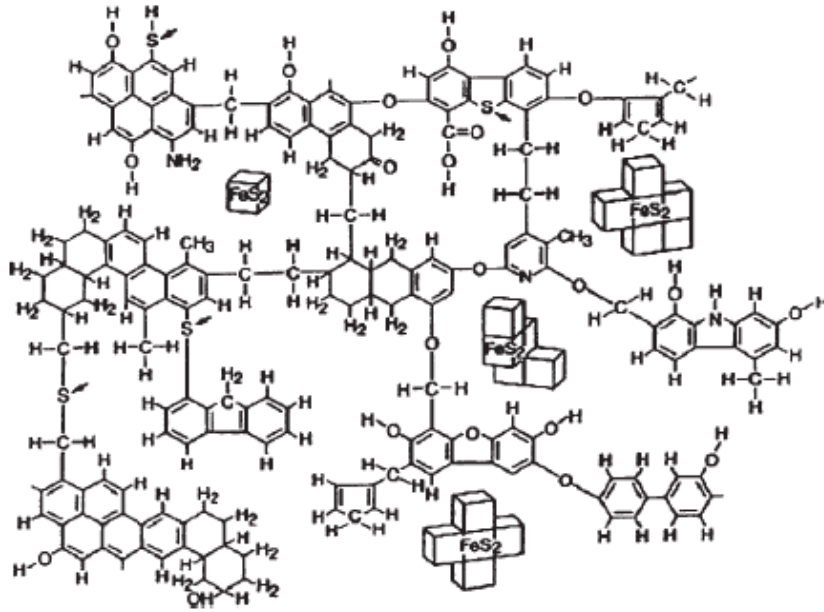
İntertinit grubu maseraller; bataklık ortamında oksitlenmiş veya yanmış organik maddelerden meydana gelmiştir. Bu maseral grubunun çoğu, bitkilerin lignoselülozik dokularından meydana gelmiştir. Kömürleşmenin biyokimyasal basamağında oksijen önemli rol oynamakta ve maseral turba ile birleşmeden önce veya birleşme sonrasında maserale katılır.

Odunun bazı hücre duvarlarının iyi bir şekilde korunmuş olduğu görülür. Füsinit ve semifüsinit hücresel yapı gösterirler, hücre içleri boştur veya bu boşluklar karbonat, pirit ve kil mineralleri ile doldurulmuşlardır. Semifüsinit özellikleri bakımından füsinit ile vitrinit arasındadır. Vitrinite göre aromatik birim içeriği fazla, oksijen içeriği azdır. Ayrıca bataklık yangınları sonucu oluştuğu tahmin edilmektedir. Füsinit iyi tanımlanamayan hücresel yapısı ile karakterize edilmekte ve sedimantasyondan önce ve sonra hücre duvarlarının hızlı değişimi sonucu, fazla bozulmadan oluştuğu kabul edilmektedir. Füsinit elek yapısı ve bunların kırılması sonucu oluşan yıldız yapısına sahip, kolay ufalanabilir ve sert bir masedir. Yüksek aromatik ve düşük hidrojen içeriğine sahiptir. Markinit, çoğunlukla hücre yapısı olmayan düzensiz şekilli, hümik çamurunun değişimi sonucu oluşan masedir ve homojen bir görünüme sahiptir. Partikül boyutu 10-100 mikron arasındadır. Mikrinit, küçük yuvarlak taneler ve birkaç mikron büyüklüğündeki masedir ve çoğunlukla vitrinit içeren taneler şeklinde dağıldığı gibi hücre boşluklarını doldurabilmekte ve bantlar oluşturabilmektedir. Kömürleşmeden önce masedeleşmeye başlayan bitki materyallerinden türemiştir. Genç kömürlerde floresans ışıktaki sarı-kahverenginden kahverengiye değişirken, polarize ışıktaki gridir. Daha yaşlı kömürlerde floresans ışıktaki opak, polarize ışıktaki beyazdır. Partikül boyutu 1-6 mikron arasındadır. Sklerotinit mantar kalıntılarından oluşmuştur ve tersiyer yaşlı kömürlerde yuvarlak tek ve çok localı görülür. Opak ve yüksek yansıtma özelliğine sahiptir. Partikül boyutu 20-300 mikron arasında değişmektedir [26, 37, 38].

2.1 Kömürde Bulunan Kükürt Türleri

Kükürt kömürde inorganik ve organik olmak üzere iki şekilde bulunur [3, 18, 28, 29, 39-44]. İnorganik kükürt kömürde sülfat, sülfid, pirit ve elementer kükürt şeklinde olabilir. Sülfat kükürdü, HCl içinde 30 dakikada çözünen sülfat iyonu miktarına eşdeğerdir. Kömürde bulunan sülfat mineralleri barit ($BaSO_4$), jips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), anhidrit ($CaSO_4$) ve demir sülfatlardır, bu sülfat kükürdü gevşek kristaller halindedir. Kömürün içerdiği sülfat kükürdü miktarı oldukça azdır; fakat hava ile temas ettikçe yüzeysel bozunmalar artar. Sülfat kükürdü suda çözüldüğünden kömürün kükürdünün uzaklaştırılmasında önemli bir sorun yaratmamaktadır. Kömürün içerdiği sülfid mineralleri pirit (FeS), sfalerit (ZnS), galen (PbS), arsenopirit ($FeAsS$) ve diğerleridir. Pirit kömür bünyesinde bulunan en yaygın inorganik kükürt türüdür. FeS kömürde pirit ve markazit olarak iki şekilde bulunur. Piritin kristal yapısı kübik, markazitinki ise ortorombiktir. Kömürde markazit az, pirit ise daha çok bulunduğundan genellikle piritik kükürt ismi kömürün toplam pirit ve markazit içeriği için kullanılır [3, 39, 45, 46, 47, 48]. Pirit kömür kristal yapısı içerisinde rastgele iri ve ince parçacıklar halinde

dağılmıştır, fakat yapı ile bağ kurmamışlardır. Aşağıdaki Şekil 2.3’de piritin kömür kristal yapısı içerisindeki dağılımı görülmektedir. Kömür bünyesindeki iri taneli piritler damarlar, merccekler, yumrular ve küreler şeklinde bulunurken, ince taneli mikroskobik piritler bitkisel madde ile yer değiştirmiş olup hücre dokusu şeklinde kömür bünyesinde kürecikler, damarcıklar ve toz halinde bulunabilmektedirler. İri taneli piritler fiziksel kükürt uzaklaştırma yöntemleri ile büyük oranda uzaklaştırılabilirken, ince boyutlu piritlerin bu yöntemler ile uzaklaştırılabilme oranları daha düşüktür [3]. Elementer kükürt kömürde çok seyrek olarak bulunur. Kömürdeki diğer kükürt türlerine oranla çok az miktarda bulunmaları, kükürt uzaklaştırma işlemlerinde göz ardı edilmelerine neden olmaktadır.



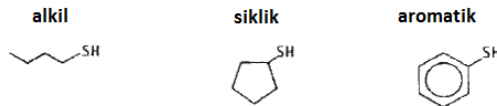
Şekil 2.3 Organik ve inorganik kükürt içeren kömürün model yapısı [49, 50]

Kömürdeki hidrokarbon yapıya bağlı olarak bulunan tüm kükürde organik kükürt denir. Organik kükürt bileşikleri, kömürde asıl yapının bir parçası olarak düzgün dağılmış halde bulunurlar. Bu tür kükürdün kökeni, kömürü oluşturan bitkisel maddelerin proteinlerinin içerdiği amino asitlerdir. Organik kükürt bünyeye kuvvetli bir bağ ile bağlandığı için çok karmaşık bir yapıya sahiptir. Organik kükürdün fiziksel ve kimyasal yöntemler ile bünyeden uzaklaştırılması çok zordur. Kömür içerisindeki organik kükürt hem alifatik ve aromatik hem de heterosiklik formlarda bulunur [3, 15, 39].

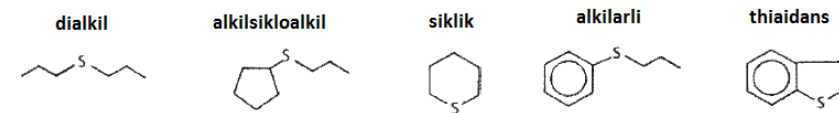
Organik kükürt aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir (Şekil 2.4);

- Alifatik ve aromatik tiyoller (merkaptanlar ve tiyofenoller): R-SH genel formülü ile gösterilirler. Tiyoller zayıf asidik özellik gösteren kararsız bileşiklerdir. Tiyollerin kömürleşme sürecinde önce kükürlere ve daha sonrada tiyofenlere dönüştüğünü gösteren bazı belirtilere rastlanmıştır. Nitekim bitümlü kömürlerde tiyoller çok az miktarda bulunmaktadır.
- Alifatik, aromatik ve karışık sülfidler (tiyoeterler): R-S-R genel fomülü ile gösterilirler. Kükürdün aromatik halkaya bağlı olduğunu ve halka rezonansında yer aldığı aromatik kükürtler çok kararlıdır. Alifatik kükürtler daha kararsız olup uygun koşullarda hidrojene, doymamış bileşiklere ve hidrojen sülfüre indirgenirler. Halkalı kükürtler kararlılık açısından alifatik kükürtler ile aromatik kükürtler arasında yer alır.
- Alifatik, aromatik veya karışık disülfidler (ditiyoeterler): R-S-S-R genel formülü ile gösterilirler. Kararlılıkları ve verdiği tepkimeler açısından tiyollere benzerler. Ditiyoeterler de tiyoller gibi bitümlü kömürlerde çok az bulunurlar.
- Heterosiklik bileşenler veya tiyofen tipleri (dibenzotiyofenler):

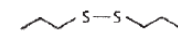
Alifatik ve aromatik tiyoller (merkaptanlar ve tiyofenoller)



Alifatik, aromatik ve karışık sülfidler (Tiyoeeterler)



Alifatik, aromatik ve karışık disülfidler (Ditiyoeterler)



Heterosiklik bileşenler ve tiyofen tipleri (dibenzotiyofenler)



Şekil 2.4 Kömürde bulunan organik kükürt türleri [3, 50, 52]

Bütün organik kükürtlerin iki değerlikli olduğu kabul edilmektedir. Bitümlü kömür içinde organik kükürdün %40-70'ini tiyofenler, geri kalanını ise aromatik-, siklik- ve alifatik kükürt olarak 3:2:1 oranında oluşturmaktadır. Disülfidler ve merkaptanlar bitümlü kömürlerde yok gibidir, fakat linyit kömürlerinde önemli oranlarda bulunabilirler. Kömürleşme derecesine

bağlı olarak organik kükürt türleri farklı bozulma davranışları sergilerler; tiyoller < disülfidler < dialkali sülfidler < arlyalkali sülfidler < diarsülfidler < basit tiyofenler < kompleks tiyofenler [3, 50, 51]. Kömürden uzaklaştırılması en zor olan organik kükürt türü olarak tiyofenler gösterilmektedir.

3. KÖMÜRDE KÜKÜRDÜN UZAKLAŞTIRILMASI

Enerji üretimi ve çevresel problemler birbirleri ile oldukça yakından ilgili konulardır. Artan nüfus, endüstrileşme ve yaşam kalitesindeki artış, enerjiye olan ihtiyacın her geçen gün daha da artmasına neden olmaktadır. Tahminlere göre 2020 yılına kadar ülkemizin enerjiye olan ihtiyacı %7 oranında artacaktır [53]. Dünyada olduğu gibi ülkemizde de elektrik enerjisinin büyük bir bölümü fosil kaynaklı yakıtlar, özellikle kömür kullanılan, termik santrallerde üretilmektedir. Ayrıca ülkemizin büyük bölümünde konut ısıtma amaçlı kullanımı da mevcuttur. Kömür, bünyesinde çeşitli organik ve inorganik mineraller bulundurmakta, bu mineraller kömürün yanması sırasında çeşitli olumsuz etkiler göstermektedir. Örneğin mineral maddeler yanma sırasında kömürün ısı değerini düşürürken, yanma sonrasında çok miktarda artık oluşmasına neden olurlar. Önceki bölümlerde belirtilen kükürt türleri yanma sırasında oksijen ile birleşerek SO_x gazlarını oluştururlar. Bu gazlar atmosfere yayıldığında, havadaki su buharı ile birleşip asit yağmurlarının oluşmasına neden olurlar. Asit yağmurları düştükleri bölgelerde toprağın ve suyun pH değerlerini değiştirerek canlı yaşamı olumsuz yönde etkilemektedir. Kükürt ayrıca ekipmanlar üzerinde korezif etkiler de göstermektedir [3, 4, 5, 9, 10, 11, 12, 14, 16, 27, 29, 42, 43, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61].

Kömür bünyesinde bulunan kükürdün çevresel etkilere neden olmadan uzaklaştırılması işlemleri;

- Kömür yakılmadan önce,
- Kömürün yanması sırasında,
- Kömür yandıktan sonra baca gazına karışan kükürt dioksidin baca gazlarından ayrılması şeklinde olmaktadır [5, 7, 18, 19, 41, 62, 63, 64, 65, 66].

Kömür yakılmadan önce kükürdün bünyeden uzaklaştırılması daha çok fiziksel uzaklaştırma yöntemleri ile yapılmakta, kömür yanma sırasında ise kömüre kireç ilave edilerek yanma esnasında oluşacak kükürt dioksit kimyasal olarak küle bağlanıp atmosfere karışması önlenmektedir. Kömür yanma sonrasında baca gazlarına geçmiş olan kükürt dioksit, çeşitli kimyasal absorblayıcıların kullanımı ile yaş veya kuru yöntemler uygulanarak yakalanmakta ve

atmosfere ulaşması engellenmektedir. Yanma sırasında ve yanma sonrasında kükürt uzaklaştırma yöntemleri, daha yüksek kükürt uzaklaştırma verimlerine ulaşmalarına karşın büyük yatırımlar gerektirmektedir. Baca gazlarından kükürt dioksidin uzaklaştırılabilmesi için gereken tesisin yatırım maliyeti, toplam yatırımın %40'ı seviyelerine ulaşmaktadır. Buna karşın yakma öncesi uygulanan yöntemle kükürt uzaklaştırma daha düşük yatırımlar ile gerçekleştirilebilmektedir. Ancak, bu yolla sadece inorganik kükürt ayrılabilirdiği için kükürt uzaklaştırma verimi diğer yöntemler kadar yüksek olmamaktadır [3].

3.1 Yakma Öncesi Kükürt Uzaklaştırma Yöntemleri

SO₂'nin atmosfere yayılan miktarını azaltmak için bilinen en iyi yöntem yanma öncesinde kömürdeki kükürdün miktarını azaltmaktır. Yakma öncesi kükürt uzaklaştırma yöntemleri fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemleri içerir [18, 40, 41, 44, 64, 67]. Fiziksel yöntemlerde kömür kırılır, öğütülür ve yıkanır. Bu yöntemler ile kömürdeki inorganik kükürdün baskın formu olan piritin % 90'dan fazlasının uzaklaştırılması sağlanır. Ancak, kömürün tipine bağlı olarak, organik kükürt gibi ince dağılımlı piritin önemli bir miktarı, kömürde kalır veya kömür parçacıklarına bağlı kalır. İnorganik kükürdün tamamının uzaklaştırması mümkün olmayan fiziksel yöntemler, birçok kimyasal kükürt uzaklaştırma yöntemlerinin gelişmesine neden olmuştur [55, 67]. Bu yöntemler farklı atmosferlerdeki karbonizasyon, hava ile oksidasyon, su ile oksidasyon, mayer prosesi, klorürleme, sodyum hidroksil ile üretim, bakır klorid ve etanol çözeltilerini de içermektedir. Hidrosülfürizasyon bir fizikokimyasal yöntemdir, dünya genelinde kömürden kükürdü uzaklaştırmak için bir dönüştürme yöntemi olarak uygulanmaktadır. Bu yöntem, yüksek basınç ve sıcaklığının uygulandığı bir yöntemdir ve burada kükürt hidrojen sülfide (H₂S) dönüştürülür. Yüksek reaksiyon hızları alınmasına rağmen, kimyasal veya hidrosülfürizasyon yöntemleri uygulandığında, kullanılan kimyasalların maliyetleri oldukça yüksektir, işlem sonrası zararlı ürünler oluşur ve kömürün yapısal bütünlüğü etkilenir. İlaveten bu yöntemler özellikle polyarometik sülfür heterocyclelar gibi organosülfürler üzerinde iyi işlemez. Bu durum biyolojik yöntemleri kullanmak için araştırmacıları cezp etmiştir, biyolojik yöntemler diğer yöntemlere kıyasla birçok avantajlar sunmaktadır. Biyolojik yöntemler ortalama koşullar altında işletilebilmekte, zararlı ürünler oluşmamakta ve kömürün ısıl değeri etkilenmemektedir [50].

3.1.1 Fiziksel Yöntemler

Fiziksel yöntemler ile kömürden inorganik kükürt olarak bilinen piritik kükürt uzaklaştırılabilmektedir. Yöntemin esası, pirit ile kömür arasındaki fiziksel ve fizikokimyasal özelliklerin farklı olmasına dayanmaktadır [59]. Fiziksel yöntemler ile kömür bünyesinden kükürt içeriklerinin azaltılması aşağıdaki koşullar geçerli ise olasıdır.

- Kömürdeki piritik kükürdün organik kükürde oranla daha fazla olması,
- Piritin serbestleşme tane boyutunun çok küçük boyutlarda olmaması,
- Piritin yeteri kadar serbest halde veya kömürün organik yapısı ile çok az bileşik halde olması.

Yukarıda sayılan koşullar, kömürde bulunan piritik kükürdün tamamının, fiziksel yöntemler ile kömürden uzaklaştırılmasının mümkün olmadığını vurgulamaktadır [59, 68]. Kömür bünyesinden piritik kükürdün uzaklaştırılmasında tane boyutuna göre kullanılan çeşitli yöntemler çizelge 3.1’de verilmiştir. Baum ve feldispathi jigler 100 yıldan daha fazla bir süredir kömür yıkamada kullanılmalarına rağmen, kükürdün uzaklaştırılması söz konusu olduğunda pek etkili olamamaktadırlar. Özellikle tane boyutu küçüldükçe bu jigin ayırma verimi düşmekte ve temiz kömürdeki piritin yüzdesi artmaktadır. Kömürlerin çoğunda, piritin serbestleşme boyutu 0,1 mm altında olduğu için ince kömürlerden piritik kükürdün maksimum düzeyde uzaklaştırılabilmesi oldukça zor olmaktadır. Avustralya, Güney Afrika, Kanada ve ABD gibi ülkelerde kömürün temizlenmesinde başarıyla uygulanan spiraller ince kömürlerin kükürt içeriklerinin azaltılmasında da büyük potansiyel vaat etmektedirler. Kömürlerin zenginleştirilmesinde kullanılan spiraller cevher spirallerinden daha farklı formda olup kapasiteleri 3 mm altındaki kömürler için saatte 6 tona çıkmaktadır. Yüksek kapasite ve verimde kükürt uzaklaştırma sağlanabilmektedir. Sallantılı masalar -10 mm’lik ince taneli kömürlerden piritik kükürdün uzaklaştırılmasında en etkin yöntemlerden birisi olarak son 20 yıla kadar kabul edilmekteydi. Bağımsız Devletler Topluluğundaki uygulamalarda, yüksek kükürtlü Donbas Havzası kömürleri sınıflandırıldıktan sonra fraksiyonlar sallantılı masada ayrı ayrı kükürt uzaklaştırma işlemine tabi tutulmakta, bu yöntem ile %95’e varan pirit uzaklaştırma sağlandığı, buna karşın toplam kükürt oranında yalnızca %24’lük bir düşüş elde edilebildiği belirtilmektedir.

Çizelge 3.1 Tane boyutuna göre piritin kömürden fiziksel olarak uzaklaştırılması için kullanılan yöntemler [26].

Yöntem	Makine	Tane boyutu (mm)
YAŞ	Jigler	10-0.5
	Oluklar	10-1.5
	Sallantılı masa	6-0.06
	Flotasyon	<0.75
	Hidrosiklon	6-0.06
	Ağır ortam siklonu	25-0.5
	Yüksek alan şiddetli yaş manyetik ayırıcı	<1
KURU	Yoğunluğa göre toz atımı	<10
	Elektrostatik ayırıcı	<1.5
	Yüksek alan şiddetli kuru manyetik ayırıcı	<1.5
	Kuru akım ayırımı	3-0.06

İnce kömürlerin piritik kükürt içeriklerinin azaltılmasında siklonlar önemli bir rol oynamaktadır. -0.5 mm'lik kömürlerin temizlenmesinde en etkin yöntem olan flotasyona göre alternatif olarak gösterilen hidrosiklonlarda verim flotasyona göre düşük olmasına rağmen, siklonların düşük yatırım maliyetleri, onları uygulamada cazip hale getirmektedir. Xui-Xiany ve diğ. 2009 [69] kömür madenciliğinde artan mekanizasyon sonucu kömür içerisinde oluşan ince tanecik oranının arttığını ve karışan mineral maddelerin kül oranında artışlara neden olduğunu ifade etmekte ve ağır ortam siklonlarının kullanımının arttığına işaret etmektedir.

Martinez ve diğ. 2003 [70] %2.4 kükürt içeren İspanyol kömürlerinden kükürt uzaklaştırmak için hidrosiklon, flotasyon ve biyolojik yöntemleri kullanmışlar, sadece hidrosiklon ile külde %22, kükürtte %21'lik uzaklaştırma sağlandığı belirtilmiştir. Üç yöntemin birlikte kullanıldığı durumda külde %59 kükürtte, ise %42'lik azalma olduğu ifade edilmektedir.

Ağır ortam siklonları ince kömürlerin temizlenmesinde dünyada en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntemin tek sakıncası, ince tanelerde ortamın akışkanlığının ayırım verimini olumsuz yönde etkilemesidir. Ağır ortam siklonlarının uygulama alanları 12 mm'nin

altındaki kömürlerdir. Piritin serbest halde bulunduğu ince tane boyutlarında ağır ortam siklonları ile kesin ayırım yapılabilmektedir. Ağır ortam ayırıcılarından Vorsyl, Larcodems, Dynawhirpool ve Tri-Flo sistemleri de siklonlar gibi merkezkaç kuvvetiyle ayırım yaparsa da bu ekipmanlar ancak iri boyutlardaki kömürlere uygulanabilmektedirler.

Kömürden mineral madde uzaklaştırılmasında flotasyon yöntemi oldukça etkili bir yöntemdir. Ayrıca ince kömürlerden kükürdün flotasyon ile uzaklaştırılması konusunda birçok araştırmacı çalışmalarına devam etmektedir. Bu çalışmalar, piritin bastırılıp kömürün yüzdürülmesi (düz flotasyon) veya kömürün bastırılıp piritin yüzdürülmesi (ters flotasyon) esasına dayanmaktadır. Kömürde bulunan piritler, sülfürlü cevherlerde bulunan piritten 40 defa daha aktif olduğundan kömür flotasyonu sırasında kolayca bastırılmamakta [71, 72, 73, 74, 75, 76, 77], bu yüzden etkin bir kömür/pirit ayırımı gerçekleştirilememektedir. Ters flotasyon uygulanarak, kömüre taşınarak gelen mineral maddelerin (pirit dahil) en aza indirilmesi amaçlanmaktadır.

Tsai ve diğ. 1985 [78] yapmış oldukları bu çalışmada, kömür flotasyonunda ince tane boyutunun, flotasyon verimi ve ayırma performansını ne şekilde etkilediğini belirlemek amacıyla deneyler gerçekleştirmişlerdir. Flotasyon sırasında temiz kömüre karışan mineral maddelerin ya taşınarak geldiği ya da yeteri kadar serbestleşmenin sağlanamamasından kaynaklandığı belirtilmektedir. Serbestleşme boyutuna kadar öğütme yapmanın hem ekonomik hemde teknik açıdan olumsuz etkilerinin olduğu ifade edilmektedir. Benzer durum Xiu-Xiany ve diğ. 2009 [69] tarafından da belirtilmekte, ince kömür flotasyonunda mineral maddelerin temiz kömüre karışmasının önlenmesinin oldukça zor olduğu, bu durumun önüne geçebilmek için kademeli flotasyonunun uygulanabileceği ifade edilmektedir.

Stonestreet ve Fransidiz 1988, 1989, 1992 [71, 72, 73] kömür flotasyonu sırasında temiz kömüre karışan safsızlıkların (mineral madde ve pirit) en aza indirilmesi amacıyla düz ve ters flotasyon deneyleri gerçekleştirmişlerdir. Yapılan bu çalışmada suni olarak karıştırılan kömür ve kuvarsın ayrılması amaçlanmış, düz flotasyon ile kuvarsın tamamı bastırılabilirken, kömürün kül içeriğinin, ters flotasyona göre daha düşük olduğu ifade edilmektedir. Çalışmalarda taneciklerin yüzeylerinin modifikasyonu amacıyla çeşitli aminler ve yüzey aktif maddeler kullanılmıştır.

Kawatra ve Eisele 1997 [74] kömürden piritik kükürdün uzaklaştırılmasında flotasyon yöntemini kullanmışlar ve çalışmada farklı pirit bastırıcılarının etkinliğini test etmişlerdir. Yazarlar yeni öğütülmüş pirit yüzeyinin hidrofilitesinin yüksek olduğunu ve yüksek pH değerlerinde daha kolay bastırılabilirdiğini belirtmişlerdir. Kawatra yine başka bir çalışmasında

kömürde bulunan piritin bastırılması amacıyla çok sayıda bastırıcının geliştirildiğini fakat hiç birinin tesis bazında kullanımının olmadığını ifade etmekte, bunun nedeni olarakta kömür ve içerdiği piritin çok değişkenlik arz etmesinden (oluşum yeri, jeolojisi, atmosferik şartlar nedeniyle) kaynaklandığını belirtmektedir.

Demirbaş 2002a [79] 6 farklı yüksek kükürt içeren ve 3 farklı düşük kükürt içeren linyit kömürü ile mineral madde ve kükürt uzaklaştırma çalışmaları gerçekleştirmiştir. Yüksek oranda piritik kükürt içeren kömürlere düz (kömürün yüzdürülüp kükürt ve mineral maddenin bastırıldığı) ve ters (kömürün bastırıldığı) flotasyon testleri uygulamıştır. Flotasyon deneylerinden elde edilen ürünlere liç (alkali ve otoklav) yöntemini uygulayarak toplam kükürt içeriğinde %34.5 oranında bir azalmanın gerçekleştirildiğini belirtmiştir.

Zhu ve diğ. 2003 [75] dört farklı Çin kömürlerinden kükürt uzaklaştırmak için flotasyonda elektrolitik indirgeme yöntemini uygulayarak, kömürlerden piritik kükürdün %89'unun uzaklaştırılabildiğini ifade etmişlerdir. Çalışmada ayrıca taze yüzeylere sahip piritlerin, hidrofilisitesinin daha yüksek olduğunu ve zamanla yüzeylerinde meydana gelen oksitlenme ile hidrofilisitesinin azalarak hidrofobisitesinin arttığı böylece kömür ile beraber yüzdüklerini ifade etmişlerdir.

Abdollahy ve diğ. 2006 [80] İran Tabas Mezino kömürlerinden kükürt uzaklaştırmak için flotasyon ve kimyasal yöntemleri uygulamışlar, %2.36 kükürt içeren kömürden bu iki yöntemin beraber kullanıldığı çalışmalar ile %85.5 kükürt, %82.34 oranında külün uzaklaştırılabildiğini ifade etmişlerdir.

Ultrasonik ses dalgaları insan kulağı tarafından duyulamayan ses anlamına gelmektedir. İnsan kulağı 16 Hz ile 20 KHz arasındaki frekansları duyabilir, bu frekansın dışında kalan frekansları algılayamaz. Ultrasonik ses dalgaları sıvı ortam içerisinde kavitasyon etkisi ile katı yüzeyinde kalıcı değişiklik ve hasar oluşturabilmekte, tanecik ve yüzey filmlerini temizlemekte bir başka etki olarak da yüzey etkilerini hızlandıran kabarcık ortamlarını oluşturabilmektedir [81]. Bu etkiler dikkate alınarak ultrasonik ses dalgaları, cevher hazırlama alanında özellikle flotasyon yönteminde bir çok uygulama alanı bulabilmektedir. Kang ve diğ. 2007 ve 2008 [76, 77] % 3.82 kükürt içeren Çin Xiazhuang kömürlerinden mineral madde ve kükürt uzaklaştırmak için flotasyon yöntemi uygulamışlar, flotasyon öncesinde kömür numunesine ultrasonik ses dalgaları uygulayarak taze yüzeylerin oluşmasını sağlamışlardır. Yüzeyde meydana gelen değişimler çeşitli teknikler uygulanarak belirlenmiş ve bu yöntem ile flotasyon veriminde %19'luk bir artış sağlanırken, külde %1.24, kükürtte ise %0.64'luk bir azalmanın olduğu ifade edilmiştir.

İnce kömürlerden, piritik kükürdün ve diğer inorganik safsızlıkların uzaklaştırılmasında uygulanabilecek yöntemlerden bir diğeri ise yağ aglomerasyonudur. Bu yöntemde, suda ıslanmayan ince kömür tanecikleri, hidrokarbonlar ile birleştirilerek topaklandırılmakta, sıvı ortamda kalan pirit ve şistler ise çökeltilerek uzaklaştırılmaktadır. İnce kömürlerin aglomerasyonunda yağlardan başka heptan, pentan, perkloretilen ve sıvı karbondioksit de kullanılabilir [3].

Şahinoğlu ve Uslu 2008 [82] yüksek oranda piritik kükürt içeren (%8.45 toplam, %5.17 piritik, %2.22 organik kükürt) Yusufeli Muzret kömürlerinden mineral madde ve kükürt uzaklaştırılmasında yağ aglomerasyonunun uygunluğunu araştırmışlar, bu yöntem ile piritik kükürtte %85.17 oranında, külden ise %59.98 oranında uzaklaştırma sağladıklarını belirtmişlerdir.

Abakay ve diğ. 2004 [83] Şırnak asfaltitlerinin seçimli yağ aglomerasyonu ile mineral madde ve kükürt uzaklaştırma çalışmaları gerçekleştirmişler ve %12.5 katı oranında %97.3 yanabilir verim ile %36.8 kül içeren ürün elde etmişlerdir. Araştırmacılar ayrıca göl ve deniz suyunun aglomerasyon tekniğinde uygulanabilirliğini incelemiş ve sonuçların yeteri kadar olumlu etkiler göstermediğini belirtmişlerdir.

Trinidad ve Kolm 1973 [84] kömürün içerisinde bulunan inorganik kükürdün yüksek alan şiddetli manyetik ayırıcı ile uzaklaştırılması çalışmalarını gerçekleştiren ilk araştırmacılardandır. Öncelikli olarak kömür ve beraberinde bulunan mineral maddelerin manyetik duyarlılıkları belirlenmiş, kömür ve içerdiği mineral maddelerin manyetik duyarlılıklarının birbirinden oldukça farklı oldukları, kömürün diyamanyetik, piritin ise paramanyetik özellik taşıdığını ifade etmişlerdir, inorganik kükürdün yüksek alan şiddetli manyetik ayırıcı ile uzaklaştırılabileceğini saptamışlardır.

Ateşok ve diğ. 1999 [85] İstanbul-Yeniköy linyit kömürlerinden kükürdün uzaklaştırılması için, yüksek alan şiddetli manyetik ayırıcı kullanmışlar, kömürde bulunan piritin manyetik duyarlılığını arttırmak için ısı işlem uyguladıklarını belirtmişlerdir. Yapılan bu ısı işlem ve manyetik ayırma ile %3.19 olan toplam kükürt %1.40'a düşürülmüştür. Benzer çalışma Renda ve diğ. 2001 [86] tarafından yapılmış, Tunçbilek linyitlerine ısı işlem uygulayarak, piritin manyetik duyarlılığı arttırılmaya çalışılmış ve yüksek alan şiddetli manyetik ayırıcı ile %3.98 olan kükürt %1.27'ye, %39.37 olan kül %22.08'e düşürülebilmıştır.

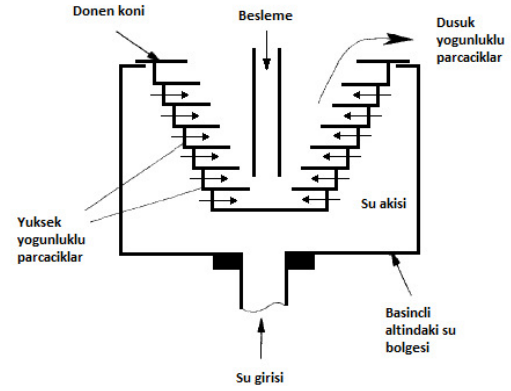
Kömürden piritin ayrılması için klasik manyetik ayırma yöntemlerinin yetersiz kaldığı bilinmekte, ayırma performansını arttırmak için piritin manyetik duyarlılığının arttırılmasının

gerekli olduğu ifade edilmektedir. Klasik ısıtma uygulandığında, pirit ile beraber kömürün organik kısmında ısınmakta, bu durum kömürün ısı değeri üzerinde olumsuz etkiler göstermektedir. Isıtma işleminin selektif olarak gerçekleştirildiği, doğrudan piritin ısıtılabilirdiği mikrodalda enerji ile çeşitli denemeler gerçekleştirilmiş, denemeler sonucunda olumlu sonuçlar elde edilebilmiştir [87, 88].

Uslu ve Atalay 2003 [89] %3.9 toplam kükürt içeren Aşkale linyit kömürlerinden kükürdün uzaklaştırılması için manyetik ayırma yöntemini uygulamışlar, bu işlem öncesinde piritin manyetik duyarlılığını arttırmak için mikrodalga enerjiden yararlanmışlardır. Piritin manyetik duyarlılığını arttırmak için ortama iyi bir mikrodalga absorblayıcı olan manyetit ilave etmişlerdir. Bu işlem ile külde %21.57'lik, piritik kükürtte ise %55.11'lik bir uzaklaştırmanın sağlandığı ifade edilmiştir.

Kömürden piritik kükürdün uzaklaştırılmasında, 1970 yılında Byron Knelson tarafından icat edilen, Knelson konsantratörünün de kullanıldığı çalışmalar bulunmaktadır. Knelson 1992 [90] bu cihazın gelişim sürecinin yaklaşık 10-15 yıl sürdüğünü ve şu anda birçok ülkede, değerli metallerin kazanıldığı tesislerde başarılı bir şekilde uygulandığını ifade etmektedir. Halen 5 farklı modelin üretiminin yapıldığı ve cihazın geliştirilme çalışmalarının devam ettiği belirtilmektedir [91].

Knelson konsantratörü, santrifüj kuvvet ve akışkan bir tabakadan yararlanarak tanecikler arasında bulunan yoğunluk farkını baz alarak ayırma gerçekleştirmektedir [90, 92]. Şekil 3.1'de Knelson konsantratör resmi ve şematik görüntüsü verilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi ters koni şeklindeki ayırma bölgesi, bir elektrik motoru ile yüksek devirlerde (400 rpm) döndürülmektedir. Basamaklar şeklinde dizayn edilen ayırma konisinin herbir basamağından sisteme belirli bir basınçta su ilavesi gerçekleştirilmekte, böylece santrifüj kuvvetin etkisi ile aşağıdan yukarı doğru hareket eden akışkan bir tabakanın oluşması sağlanmaktadır. Besleme, ayırma konisinin tabanına pülp şeklinde yapılmakta, yoğunluğu yüksek olan tanecikler santrifüj kuvvetten daha fazla etkilendikleri için basamaklar arasında kalırken, yoğunluğu düşük olan tanecikler basamaklardan sisteme verilen su ile aşağıdan yukarı doğru hareket eden akışkan tabakaya karışarak ortamı üst taraftan terk etmektedirler. Cihazda ayırma konisi dönüş hızı (laboratuvar ve pilot çaplı cihazlarda sabit), sisteme verilen su basıncı ve tane boyutu gibi çalışma parametreleri bulunmaktadır. Laboratuvar (3 inç) ve pilot (7.5 inç) çaplı Knelson konsantratörlerde yoğunluğu yüksek olan ürün, cihaz durdurulup boşaltılırken, tesislerde kullanılan (12, 20 ve 30 inç) cihazlarda ise boşaltma mekanizmaları kullanılarak yoğunluğu yüksek olan tanecikler sistem durdurulmadan alınabilmektedir [90].



Şekil 3.1 Knelson konsantratör ve şematik görünüşü [91]

Ayrıca Knelson 1992 [90] bazı tesislerdeki mevcut sistemlerin knelson konsantratörler ile değiştirilerek, tesislerin elde ettikleri olumlu verim artışlarını ve maliyetlerde meydana gelen düşüşleri de belirtmektedir.

Rubiera ve diğ. 1996 [93] yapmış oldukları bir çalışmada, ince boyuttaki İngiliz kömürlerinin zenginleştirilmesinde Mozley Multi-G, Knelson konsantratör ve hidrosiklon ile karşılaştırmalı olarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Yapılan bu çalışmada her üç cihazında kömür zenginleştirmede etkili oldukları, Mozley Multi-G ve Knelson konsantratörü küçük tane boyutlarında daha etkili olurlarken, hidrosiklon maliyet ve tane boyutundan daha az etkilendiği ifade edilmektedir. Çalışmada hidrosiklonların diğer iki cihaza göre daha iyi ayırma sağladığı belirtilmektedir.

Delfini 2000 [94] Knelson konsantratör cihazının metalik cevherlerde daha etkili olduğunu ifade ederek, küçük altın işleme atölyelerinin atıklarında bulunan altın tozlarının kazanılmasında kullanmıştır. Çalışmalar sonucunda teorik olarak ince boyutta oldukça yüksek ayırma verimlerinin (%90) elde edildiğini, fakat yaptıkları bu çalışmada %68 verim ile ayırmanın sağlandığını belirtmektedir.

Klein ve diğ. 2010 [92] yapmış oldukları çalışmalarda altın içeren, düşük tenörlü sülfürlü cevherlerin flotasyon atıklarının Knelson konsantratör kullanılarak değerlendirilmesine çalışmışlardır. Çalışmada konsantreye gidemeyen iri boyutlu altın içeren cevherlerin Knelson konsantratör ile ayrılarak tekrar öğütme ünitesine gönderilmesi sağlanmış ve kaçak durumundaki altın içeren cevherlerin kazanılmasına çalışılmıştır. Yapılan bu çalışmada laboratuvar, pilot ve tesis çaplı Knelson konsantratörlerinin kullanıldığı ifade edilmektedir.

3.1.2 Kimyasal Yöntemler

Kömürün bünyesinde bulunan organik ve inorganik kükürdün fiziksel yöntemler ile uzaklaştırılmaması, kükürt ile seçimli olarak tepkimeye girme özelliğine sahip kimyasal maddelerin kullanıldığı yöntemlerin geliştirilmesine neden olmuştur. Bu yöntemlerin uygulanması sonucunda kömürde bulunan kükürt ya doğrudan kömürden ayrılmakta ya da kömürden kolayca uzaklaştırılabilen bir yapıya dönüştürülmektedir. Kimyasal yöntemleri iki grupta ele almak mümkündür.

- Çeşitli gaz ortamlarında ısıl işleme dayanan yöntemler
- Yaş kimyasal yöntemler

3.1.2.1 Çeşitli gaz ortamda ısıl işlem

Kömürden kükürdün uzaklaştırılması amacıyla yapılan ısıl işlemlerde, inert ortam olarak azot veya karbondioksit gazları; indirgen olarak hidrojen, su buharı veya amonyak, oksitleyici gaz olarak da hava veya oksijen kullanılmaktadır. Kömürün içerdiği kükürt türlerinin ısıl işlem sırasındaki davranışları, ortamda bulunan gazın cinsine bağlı olarak değişmektedir. Belirli sıcaklıklarda ısıl işleme maruz bırakılan kömürlerin bünyesinden %30-40 oranında kükürt, gaz olarak reaktör dışına alınabildiği belirtilmektedir. Organik kükürt, inert ve indirgeyici gaz ortamlarında gerçekleştirilen ısıl işlemler esnasında, H₂S formuna dönüştürülerek ortamdaki uzaklaştırılmaktadır. Kömürün kurutulması ve bu yöntemle kükürdün uzaklaştırılması yüksek enerji maliyetlerine neden olmaktadır. Bu nedenle dumansız ev yakıtı üretiminde kükürdün belirli bir kısmı, uygulanan bu yöntemler ile giderilebilmektedir [95]. Kömürden kükürdün uzaklaştırılmasında klasik ısıtma (konvansiyonel) yöntemleri uygulanırken [18, 43, 44, 54, 62, 64, 85, 86, 96], mikrodalga enerji yardımı ile ısıl işlemin uygulandığı çalışmalar mevcuttur [87, 88, 96, 97].

Klasik Isıtma

Kömürün oksijensiz ortamda ısıtılarak gaz, sıvı ve katı ürünlere ayrılması işlemine “karbonizasyon” denilmektedir. Karbonizasyon işlemi ile gaz, sıvı ve katı yakıt üretilebildiği gibi kimyasal maddelerde üretilebilmektedir. Karbonizasyon ile sıvı ve gaz yakıt üretilerek, ayrıca içten yanmalı motorlar için sentetik yakıt elde edilebilmekte, katı yakıtlardaki kükürttten oluşan çevre kirliliği de önlenmektedir. Karbonizasyon işlemi kok üretimi ve biriktleme amaçları içinde uygulanmaktadır [26].

Karbonizasyon esas itibari ile kömürü hidrojen zengin uçucu bir fraksiyonla, karbonca zengin katı artık kısmına ayıran bir işlem olarak tanımlanabilir. Kömürün karbonizasyonu sırasında farklı sıcaklıklarda oluşan değişimler aşağıda verilmiştir.

100-150 °C; soğurulmuş su açığa çıkmakta,

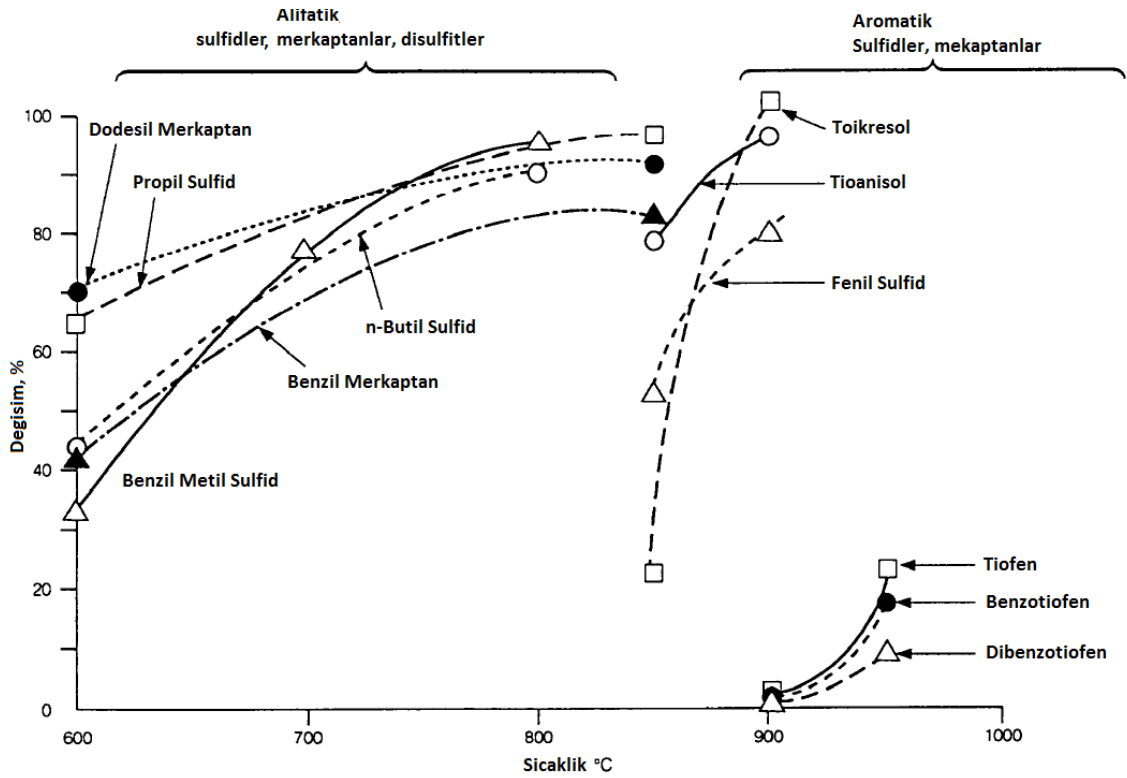
150-300 °C; yapıya hapsolmuş gaz çıkışı olmakta,

270-300 °C; ince pirit oluşumları organik yapı ile tepkimeye girerek H₂S oluşturmakta,

300-350 °C; maseral gruplar parçalanmaya başlamakta, yarı kok ve proto-bitümen oluşturarak kömür taneciği dışına doğru hareketlenmekte,

350-450 °C; yavaş gelişen endotermik reaksiyon sonucu uçucu buhar çıkışı, H₂, CH₄, CO, CO₂ ve diğer hidrokarbonlar ile birlikte gelişmekte,

450-600 °C; proto-bitümen parçalanarak gaz, hafif hidrokarbonlar, ağır katran ve bir karbon artık oluşmaktadır. Kalan yarı koktan çoğunluğu hidrojen olmak üzere gaz açığa çıkmaktadır. Olaylar dengeli bir karbon iskelet kalana kadar devam etmektedir.



Şekil 3.2 Sıcaklığa bağlı olarak kükürt türlerindeki değişim [98]

Karbonizasyon işleminde çıkılan son sıcaklık, ürün yapısını etkilemektedir. Sıvı ve katran çıkışı 300 °C civarında başlamakta ve 550-600 °C’de sona ermektedir. Buna karşın gaz çıkışı 900-1000 °C’ye kadar devam etmektedir. Karbonizasyon sıcaklığı 600 °C’ye kadar olan işlemlere “düşük sıcaklık karbonizasyonu”, 900 °C’ye kadar olan işlemlere “orta sıcaklık karbonizasyonu”, 900 °C’den yüksek olan işlemler ise “yüksek sıcaklık karbonizasyonu” olarak ifade edilmektedir [26]. Isıl işlem sırasında kömürde bulunan kükürt türlerinde çeşitli değişimler meydana gelmektedir. Şekil 3.2’de sıcaklığa bağlı olarak kükürt türlerindeki değişim görülmektedir.

Kömürdeki kükürt türleri ısıl işlem sırasında farklı davranışlar sergilerler, inorganik kükürt içerikleri daha düşük sıcaklıklarda (350-600 °C) bozulmaya başlarken, organik kükürt türleri daha yüksek sıcaklıklarda (600-1000 °C) değişim gösterirler (Şekil 3.2.). Piritik kükürt 350 °C’de protite dönüşmeye başlar, 400 °C’de piritin büyük çoğunluğu protite dönüşmüş olmakta, 500 °C’de pirit bütünüyle protite, protitinde bir kısmı trolite dönüşmeye başlamaktadır. 700 °C’nin üstündeki sıcaklıklarda ise protit bütünüyle trolite dönüşmektedir. Organik kükürt yapılarından tiyofen ve tiyoeter grupları ısıl işleme direnç göstermektedirler, bu nedenle yüksek sıcaklıklara kadar yapılarını muhafaza etmektedirler. Yapılan pek çok koklaştırma işlemlerinde, düşük sıcaklıklarda piritik kükürt bütünüyle bozunduğu için, kok daha çok organik kükürt içermektedir [99-101].

Sistemin ısıtma hızının da ısıl işlem sırasında oluşan ürünlerin dağılımı ve yapısına etkisi olabilmektedir. Ayrıca kömürün çok ani ısıtılması ile (flaş proliz) verimde önemli bir artış sağlamak mümkündür. Ani ısıtma yolu ile depolimerize olmuş ürünlerin bozulması önlenmesi için sıvı ürün verimi artırılabilir [26, 41, 62].

Kömüre uygulanan ısıl işleme etki eden önemli parametreler sıcaklık, tane boyutu, ısıtma hızı ve basınçtır.

Sıcaklık: Sıvı ve katı yakıt üretimi için yapılan ısıl işlem 600 °C’de tamamlanmaktadır. Ancak literatürde 1000 °C ve daha yüksek sıcaklıklarda yapılan ısıl işlem uygulamalarına da rastlamak mümkündür. Bu uygulamalarda ısıl işlem olayının uçucu madde çıkışına kadar hızlı geliştiği, daha sonra çok yavaş gelişen yarı kokun gazlaşması olayının söz konusu olduğu bildirilmektedir.

Tane boyutu: Tane boyutunun artması ile kömür bünyesinde oluşan uçucuların gaz atmosferine geçişi artmaktadır. Başka bir ifade ile kütle iletimi sınırlaması söz konusu olmaktadır. Bu nedenle uçucular yüzeyle daha uzun süre temas etmekte ve ikincil tepkimelerin

oluşmasına neden olmaktadır. Bu tepkimelerin başlıcaları, uçucuların yüzey etkileşimi sonucu koklaşma tepkimelerine girip geri polimerize olmaları veya sıcak katı yüzeylerde çeşitli parçalanma tepkimelerine uğramalarıdır. Koklaşma tüm ısıl işlem verimini düşürürken, yüzeyde parçalanma tepkimeleri sıvı verimini azaltıp gaz verimini artırma yönünde etki göstermektedir. Ayrıca ısıl işlem ortamında sürükleyici gaz kullanarak kütle iletimi sınırlamasını ortadan kaldırmak mümkündür.

Isıtma Hızı: Kömür ısıtma hızının açığa çıkan kümülatif uçucu madde miktarının dolayısı ile uçucu madde çıkış hızını etkilediği bilinmektedir. Bu nedenle ısıtma hızının değiştirilmesi kömürün sıcaklık-zaman ilişkisini ve bunun sonucu bilhassa sabit yataklı sistemlerde etkin olan ikincil tepkimelerin oluşumunu etkilemektedir.

Basıncı: Kömüre uygulanan ısıl işlemin endüstriyel ölçekte gerçekleştirildiği sabit yataklı sistemlerde, süpürme hızının düşük olması, tane boyutunun büyüklüğü ve yatak derinliği gibi parametrelerin ortaklaşa etkileri nedeniyle söz konusu olan kütle iletimi sınırlamasının önemini vurgulamaktadır. Bu etkinin ortadan kaldırılabilmesi için ortam basıncının değiştirilmesi düşünülmüştür. Hiç şüphesiz vakum altında gerçekleştirilen uçucuların gaz fazına ulaşmaları ile koklaşma ve ikincil tepkimelere girme şansları azalacaktır.

Asmatulu ve diğ. 1997 [102] düşük kaliteli İstanbul yöresi kömürlerinden kükürt uzaklaştırmak amacıyla düşük sıcaklıklarda ısıl işlem uygulamışlar ve %1.86 kükürt içeren kömüründen %63 oranında kükürt uzaklaştırma oranının 650 °C ve 50 dakikalık işlem süresinde elde edildiğini ifade etmişlerdir.

Erşahan ve diğ. 1997 [41] yüksek kükürt içeriğine sahip Baykara (%2.27) ve Mengen (%10.80) kömürlerinden, ısıl işlem ile kükürt uzaklaştırmaya çalışmışlar ve 750 °C'de Baykara kömürlerinden %42.2, Mengen kömürlerinden %57.0 oranında kükürt uzaklaştırma sağlandığını ifade etmişlerdir.

Ceylan ve diğ. 1999 [103] dört farklı kömür numunesi ile yapılan çalışmada, numunelerin ısıl işlem kinetiklerini belirlenmeye çalışmışlar, ısıl işlemin kömür numuneleri üzerinde meydana getirdiği değişimleri çeşitli yöntemler kullanarak ortaya koymaya çalışmışlardır. Bu amaçla tüvenan ve mineral maddesi uzaklaştırılmış kömür numuneleri kullanılmış, kükürt uzaklaştırmada bünyede bulunan mineral maddelerin olumsuz etkilerinin olduğunu belirtmişlerdir.

Renda ve diğ. 2001 [86] farklı sıcaklıklarda Tunçbilek linyitlerine ısıl işlem uygulayarak kömürde bulunan piritik kükürdün manyetik duyarlılığını arttıp, manyetik ayırma

ile kükürt uzaklaştırma çalışmaları gerçekleştirmişlerdir. Yapılan bu çalışma ile %3.98 olan toplam kükürt % 1.27'ye, %39.37 olan kül % 22.08'e düşürülebilmıştır.

Xu ve diğ. 2003 [68] kömürden kükürt uzaklaştırmak amacıyla ısıl işlem uygulamışlar ve ortama çeşitli organik katkıları (etanol ve aseton) ilave ederek kükürt uzaklaştırmaya olan etkilerini incelemişlerdir. Kullanılan bu organik katkıların ısıl işlem esnasında, organik kükürdün davranışlarını değiştirdiği, artan katkı oranı ile birlikte uzaklaştırma oranında da artışların olduğu ifade edilmektedir.

Nam ve Park 2004 [64] düşük kükürt içeriğine sahip dört farklı kömür numunesi üzerinde (Avustralya %0.63, Güney Afrika %0.63, Dogye %1.43, Jangseang %0.74) kükürt uzaklaştırma çalışmaları yapmışlar ve bu amaç için ısıl işlem ve kimyasal yöntem uygulamışlardır. Sonuç olarak Jangseang % 0.1, Deyede %0.5, Avustralya % 0.23 ve Güney Afrika kömüründe %0.25 kükürt içeriği elde edilebilmiştir.

Uzun ve Özdoğan 2006 [44] altı farklı kömür numunesinden kükürt uzaklaştırmak amacıyla ısıl işlem uygulamışlar, kömür numunelerini tüvenan ve işlem görmüş şekilde gruplandırıp, ayrı ayrı ısıl işleme tabi tutmuşlardır. Kömürün içerdiği çeşitli mineral maddelerin ısıl işlem sırasında çeşitli etkilere neden olduğunu ve kükürt uzaklaştırmayı olumsuz yönde etkilediklerini ifade etmişlerdir. Benzer bir çalışma Karaca 2003 [54] tarafından da gerçekleştirilmiş ve benzer sonuçların elde edildiği ifade edilmiştir.

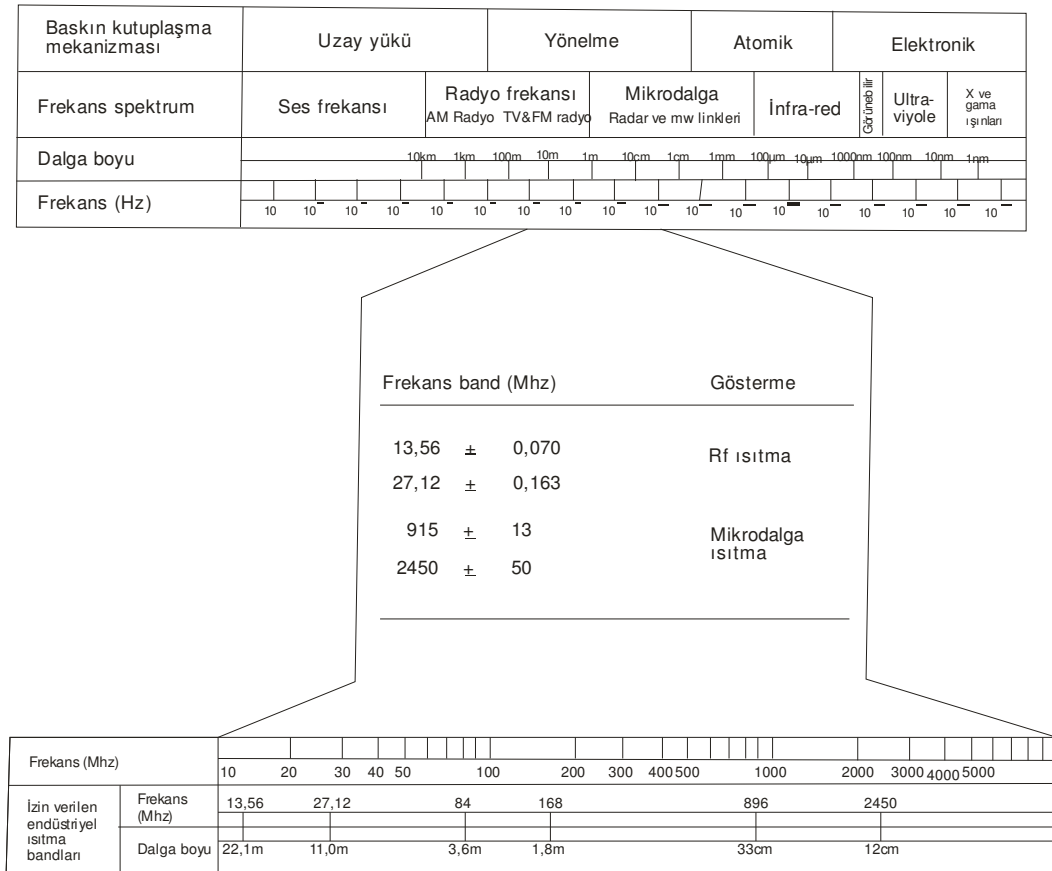
Liu ve diğ. 2007 [104] biri yüksek küllü ve piritik kükürdü yüksek (%3.8), diğeri ise organik kükürdü yüksek (%6.41) olan iki Çin kömürü, 400-700°C arasındaki sıcaklıklarda nitrojen ve hidrojen basınçları altında ısıl işleme tabi tutulmuştur. Isıl işlem esnasında 600 °C'nin altında H₂ gazı, yüzeydeki kükürt ile kolayca reaksiyona girerek H₂S oluşmakta, 600 °C üzerinde H₂ serbest radikaller ile eşleşmemektedir. Böylece yüzeye yakın kükürt içerikleri ısıl işlem sırasında ilk olarak etkilendikleri ifade edilmektedir.

Koca ve ark. 2007 [62] Seyitömer linyit kömürleri üzerinde kükürt (% 2.5) ve uçucu madde (%45) uzaklaştırmak için ısıl işlem (yavaş, hızlı ve flaş) ve ardından kömür içerisindeki piritik kükürdü uzaklaştırmak için yüksek alan şiddetli kuru manyetik ayırma işlemi gerçekleştirmişlerdir. Sadece ısıl işlem yapılarak yavaş ısıtma ile %58.15, hızlı ısıtma ile %60.24 ve flaş ısıtma ile %62.31 oranında kükürt uzaklaştırma elde edildiğini belirtirken, ısıl işlem sonrası manyetik ayırma uygulayarak sırası ile %82.68, %84.40 ve %86.55 oranında kükürt uzaklaştırma sağlayabilmişlerdir.

Yan ve diğ. 2008 [105] farklı ısıl işlem atmosferlerinde kömürün organik kısmı ile piritik kısmı arasında meydana gelen yapısal değişimleri incelemişler, artan ortam sıcaklığı ile piritteki bozulmanın elementer kükürt ve H₂S şeklinde olduğunu ifade etmişlerdir. Ayrıca piritik kısmın bozunmasının kömürün organik kısmı ile doğrudan ilişkili olduğu ifade edilmektedir.

Mikrodalga Isıtma

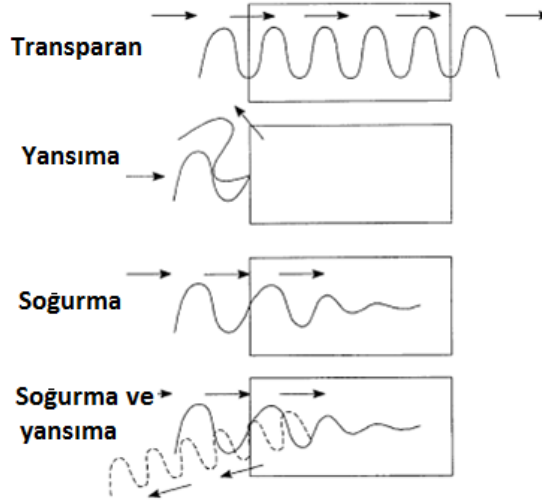
Mikrodalga enerji; ısıtma, kurutma, kavurma, ergitme, liç, oksitli minerallerin karboteknik redüksiyonu, kömür sıvılaştırma, piroliz ve atık malzeme yönetimi gibi çeşitli proseslerde uygulanmaktadır [88, 89, 106, 107, 108, 109, 110, 111]. Mikrodalga enerji, 300 MHz ile 300 GHz frekans aralığında, 1 mm ile 300 mm arasında dalga boyuna sahip elektromanyetik dalgalardır [89, 107, 111, 112, 113]. Mikrodalga enerji, radyo frekansı ile infrared frekans aralığında bulunmakta ve 2.45 MHz frekansta yaygın olarak kullanılmaktadır (Şekil 3.3.).



Şekil 3.3 Mikrodalga enerjinin elektromanyetik dalgalar arasındaki yeri

Mikrodalga enerji ile ısıtma iyonik parçacıkların hareketi veya dipolar parçacıkların rotasyonu ile moleküler bir hareketin oluşması sonucu meydana gelmektedir [29, 89, 107, 108, 109, 110, 111]. Mikrodalga enerji ile ısıtma klasik ısıtmadan yapısal olarak farklıdır. Klasik ısıtmada malzeme, ortam ısındıktan sonra dıştan içe doğru kademeli olarak ısınırken, mikrodalga ısıtmada, malzemenin derinliklerine nüfuz edebilen elektromanyetik enerji sayesinde çok daha hızlı ve daha az enerji sarfiyatı ile içten dışa doğru bir ısıtma sağlanabilmektedir [48, 89, 106, 107, 110, 111, 113].

Mikrodalga enerji, malzeme ile karşılaştıklarında malzemenin özelliklerine bağlı olarak üç farklı yol izler. Malzemenin özelliğine bağlı olarak herhangi bir kayba uğramadan malzemenin içinden geçip yollarına devam ederler ki buna “transparan” etki denir ve malzemede herhangi bir ısınma söz konusu değildir. Mikrodalğanın izlediği diğer bir yol malzemenin iletkenlik özelliğinden yararlanarak içerisinden herhangi bir enerji kaybı olmadan “iletilmesi”dir ki burada yine malzemede çok az ısınma meydana gelmekte veya ısınma meydana gelmemektedir. Son durum ise malzemenin üzerine gelen mikrodalga enerjisi “soğurması” yani bünyesinde hapsedmesidir ki bu durumda malzemede kısa sürede yüksek derecede ısınmalar meydana gelir [89, 107, 112, 108, 111, 110, 88]. Metaller iletkenler ve üzerilerine gelen mikrodalga enerjisi yansıtırlar, ısınma meydana gelmez (Şekil 3.4.).



Şekil 3.4 Mikrodalga enerjinin malzeme üzerindeki davranışları [112]

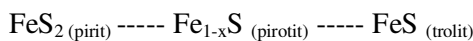
Mikrodalga enerjinin en önemli avantajı malzemenin derinlerine kadar nüfuz etmesi, hızlı ve selektif olarak malzemeyi ısıtmasıdır. Bu avantajlarının yanında; üretim hızlarının yüksek olması, otomasyona uygun olması, alandan tasarruf sağlaması, enerjiden tasarruf

sağlaması, proses kontrolüne olanak sağlaması, çevre dostu olması diğer avantajlarıdır [110, 111, 87].

Mikrodalga ısıtma sisteminde; bir güç kaynağı, mikrodalgayı üreten vakum tüpü (Magnetron veya klystron), dalga kılavuzu ve rezonans boşluk bulunmalıdır. Alternatif akımdan doğru akıma enerji sağlayan güç kaynağından gelen elektrik enerjisi, magnetron sayesinde mikrodalga enerjeye dönüştürülmekte, dalga kılavuzu ile mikrodalga enerji rezonans boşluk (fırın) içerisine yönlendirilerek malzemenin ısıtılması sağlanmaktadır [87, 111].

Mikrodalga enerji birçok alanda uygulama alanı bulabildiği gibi aynı zamanda kömürden kükürdün uzaklaştırılmasında da kullanılmış, fakat oluşum mekanizması hakkında yeteri kadar bilgi elde edilememiştir. Kömür, mikrodalga enerjeye maruz bırakıldığında, kömür ve içeriğindeki mineral maddeler üzerinde çeşitli yapısal değişiklikler meydana geldiği belirtilmektedir. Mikrodalga enerji kömür ve mineral madde üzerinde farklı etkiler göstermektedir. Derinlemesine ve seçimli olarak etkileyen mikrodalga enerji, kömürde bulunan kükürdün bir kısmının H₂S ve SO₂ şeklinde ortamdan uzaklaştırılmasını sağlamaktadır. Geriye kalan kükürdün ana kaynağı olarak gösterilen piritin mikrodalga enerji ile kömürden 9 kat daha hızlı ısındığı bilinmektedir. Kömür (-0,4 emu/gr) ile pirit (-0,8 emu/gr) arasında azda olsa bir manyetik duyarlılık farkının olduğu, ısı işlem uygulanarak piritin protite (331,45-2800 emu/gr) dönüştürülmesi ile manyetik duyarlılığının önemli oranda arttırılabildiği bilinmektedir. Böylece düşük alan şiddetli manyetik ayırıcılar ile kömürden piritik kükürt uzaklaştırılabilmektedir [29, 96, 89, 107, 113].

Mikrodalga enerji ile pirit, oldukça kısa sürelerde farklı yapılara dönüştürülebilmektedir. Örneğin ilk 30 saniyede pirit mikrodalga enerji altında trolitten ziyade pirotit yapısına dönüşmekte, 100. saniyede piritin neredeyse tamamı trolite dönüşürken, çok az miktarda pirotit yapı kalmaktadır. Mikrodalga enerji uygulama sırasında inorganik kükürt bileşiklerinde bazı temel değişimlerinde meydana geldiği bilinmektedir.



Yukardaki reaksiyon, artan mikrodalga enerjeye maruz kalma süresi ile sağa doğru kaymaktadır.

Artan mikrodalga enerjeye maruz kalma süresi ile süreç sağa doğru ilerlemekte, ferrik sülfat (FeSO₄), pirit parçacıklarının oksidasyonu sonucu meydana gelmektedir. Mikrodalga enerjinin uygulaması sırasında FeSO₄ ilk olarak oksitlenir sonra oldukça yüksek reaktif kükürt

atomlarıyla $Fe_{1-x}S$ veya FeS yapılarına ardı ardına sülfürlenir. Fe-S arasındaki bağların kırılması sonucu $FeSO_4$ piritten ayrılır [112, 114].

Huang ve Rowson 2001 [48] mikrodalga enerji altında kömürde bulunan pirit ve markazitin bozunma hızlarını karşılaştırmışlar ve markazitin, piritten daha düşük sıcaklıklarda bozunduğunu, mikrodalga enerji altında daha hızlı ısındığını ifade etmişlerdir. Tane boyutu ve mikrodalga enerji güç seviyesinin ısınma miktarlarını ve uzaklaştırılan kükürt miktarını arttırdığı ifade edilmiştir.

Yağmur ve diğ. 2005 [106] farklı yöre kömürlerinin sıvılaştırılması çalışmalarında mikrodalga enerji ve tetralin çözeltilisini kullanmışlar, tüvenan ve mineral maddesi uzaklaştırılmış kömürlerin sıvılaştırma kabiliyetlerini karşılaştırmışlardır. Mineral maddesi uzaklaştırılan kömürün daha kısa sürelerde istenilen verimleri sağladığı ifade edilmiştir.

Mikrodalga enerjinin kömür içerisindeki piritin manyetik duyarlılığını arttırdığı ve manyetik ayırıcılar ile uzaklaştırılabildiği ile ilgili çalışmaların özetleri önceki bölümlerde verilmiştir. Mikrodalga enerji tek başına kömürden kükürdün uzaklaştırılmasında yeteri kadar etkili olmaması nedeniyle farklı kükürt uzaklaştırma yöntemleri ile beraber kombine olarak kullanılmaktadır.

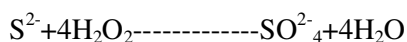
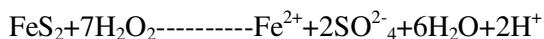
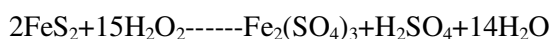
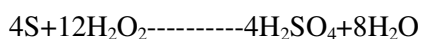
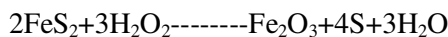
3.1.2.2 Yaş kimyasal yöntemler;

Bir yaş kimyasal yöntem ile kömür bünyesinden kükürdün başarılı bir şekilde uzaklaştırılabilmesi için;

- Kimyasalın kömür bünyesinde bulunan piritik ve organik kükürde seçici olarak etki etmesi,
- Kimyasalın kömürün diğer kısımlarını önemli ölçüde etkilememesi,
- Kimyasalın geri kazanılabilmesi,
- Kimyasalın kömürden ayrılabilmesi için tepkimeye girmeden ve girdikten sonra ya kolay çözünebilir ya da kolay uçurulabilir olması,
- Kimyasalın geri kazanılabilirliği %100 olmadığından, ucuz olması,
- Kimyasalın kullanılmasının yeni bir çevre kirliliği kaynağı oluşturmaması gerekir.

Kömürün kükürdünün giderilmesine yönelik olarak kullanılan kimyasal maddeleri, metaller, metal tuzları, asitler, bazlar, çözücüler, indirgeyici veya yükseltgeyiciler vs. olmak üzere gruplandırmak olasıdır [7, 10, 30]. Yaş kimyasal yöntemden bazıları aşağıda özetlenmiştir.

Hidrojen peroksit (H_2O_2), kömürden kükürdün uzaklaştırılmasında kullanılan kimyasallardan birisidir ve oksidasyon potansiyeli oldukça yüksektir. Hidrojen peroksit çok güçlü oksitleyici bir kimyasaldır ve piritik kükürdü sülfat formuna dönüştürme kabiliyetine sahiptir. Hidrojen peroksit piritik kükürdün uzaklaştırılmasında oldukça etkili iken organik kükürt uzaklaştırmadaki etkisi düşük seviyelerde olmaktadır. Hidrojen peroksit kömür ile güçlü bir reaksiyon vermektedir. Kömür ile hidrojen peroksit karışımı kısa sürede ısınmakta, bu reaksiyon sırasında su ile hidrojen peroksit, kömür ile karbondioksit bağları kırılmaktadır. Kömür ve hidrojen peroksit karışımı, birkaç gün süreyle ısıtıldığında kömürün organik matriksinin bütünüyle tahrip olduğu belirtilmektedir. Kullanılan kömürün kalitesi, kömür ile hidrojen peroksit arasında meydana gelen reaksiyonun süresi ile yakından ilişkilidir, kaliteli kömürlerde süre oldukça uzun olmaktadır. Reaksiyon sırasında çözelti koyu kahverengi bir renk alırken, reaksiyon sonunda çözelti sarımsak bir kahverengiye dönüşmektedir [10, 115, 116, 117]. Hidrojen peroksit ile kömürde bulunan piritik kükürt arasında aşağıda belirtilen reaksiyon meydana gelmektedir [10].



Kömürden piritin uzaklaştırılması için her bir mol pirit için 3.75 mol hidrojen peroksit ihtiyacı duyulmaktadır. Kömürün organik yapısı oldukça karmaşık olduğu için, hidrojen peroksidin organik kükürt ve diğer organik bileşenler ile oluşturduğu reaksiyonu belirlemek oldukça güçtür [10].

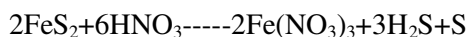
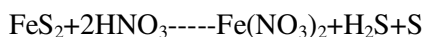
Bir diğer önemli oksitleyici kimyasal *nitrik asit (HNO_3)*. Kömürden kimyasal yöntemler ile kükürt uzaklaştırma genel olarak 3 aşamada meydana gelmektedir.

1) Kömürdeki kükürt oksitlenerek, çözünebilir sülfat formlarına dönüştürülmekte,

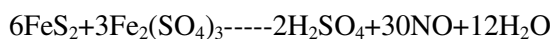
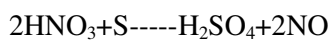
2) Elementer kükürt formundaki kükürt ya organik çözeltiler ile uzaklaştırılabilmekte ya da buharlaştırılabilmekte,

3) Hidrojen ile reaksiyona girerek hidrojen sülfür formunda gaz olarak ortamdan uzaklaşmaktadır.

Nitrik asit, piriti oksitleyebilen güçlü bir oksitleyicidir, bunun yanında nitratlama kabiliyetinede sahiptir. Nitrik asit ile pirit arasındaki reaksiyon oldukça karmaşık ve bu reaksiyon, nitrik asit konsantrasyonu ve ortam sıcaklığına oldukça hassastır, yüksek sıcaklıklarda nitrik asit kolaylıkla bozunabilmektedir. Nitrik asidin bünyede bulunan piritik kükürdün tamamına yakını, organik kükürdün de bir kısmını uzaklaştırabildiği çeşitli çalışmalarda ifade edilmiştir [54, 118, 119, 5]. Nitrik asit kullanımında kömürün kalitesi uzaklaştırılan kükürt miktarını önemli ölçüde etkilemektedir. Düşük kaliteli kömürlerin içerdiği organik kükürt, büyük oranda tiyoller, dialkyl ve arylalkyl sülfidlerdir, bu tip organik kükürt bileşikleri nitrik asit ile kolayca uzaklaştırılabilmektedir. Diaryl ve tiyofenik bileşikler nitrik aside karşı daha dayanıklıdır, uzaklaştırılan organik kükürt miktarı nisbeten daha azdır [119, 120]. Pirit ile nitrik asit arasındaki kimyasal etkileşim aşağıda verilmiştir [121, 54].

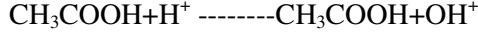
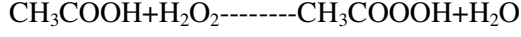


veya



Kömürün kimyasal olarak kükürdünün uzaklaştırılmasında, organik kükürde hassasiyeti olan *peroksiasetik asit (PAA)* ilk olarak 1992 yılında Palmer [122] tarafından kullanılmıştır. Peroksiasetik asidin bu seçimliliği kükürt uzaklaştırmada yüksek verimlerin alınmasına neden olmaktadır. Kömürdeki organik yapıların önemli miktarı oksidasyon sonucunda asit ile çözünebilen oksitlenmiş yapılara ($-\text{SO}_2$, $\text{S}=\text{O}$) dönüştürülebilmektedir. PAA selektif olarak kömür bünyesinde bulunan aromatik yapıları oksitleyebilmekte iken alifatik yapılar üzerinde fazla etki gösterememektedir [122, 112, 123].

Kömürden kükürdün uzaklaştırılmasında oksidasyon için peroksiasetik asit birçok araştırmacı tarafından uygulanmıştır. Peroksiasetik asit, asetik asit ile hidrojen peroksitin belirli oranlarda karıştırılması ile elde edilmektedir [51, 122, 124, 123, 125].

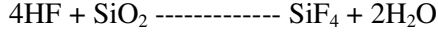


Peroksiasetik asitin hidroksil katyonlar oluşturduğu Palmer 1994 [126] ve Jorjani 2004 [112] tarafından ifade edilmektedir. Oluşan hidroksil katyonlar güçlü elektrofilik yapıya sahip oldukları ve karbon atomlarından daha nükleofilik oldukları için kükürt atomları ile tepkimeye girdikleri belirtilmektedir. Peroksiasetik asit ile kömürün selektif oksidasyonu sonucu çeşitli hidroksil grupların oluştuğu ve karbonat bazlı kömürlerin kükürdünün uzaklaştırılmasında çok etkili bir ön işlem olduğu ifade edilmektedir [112, 126].

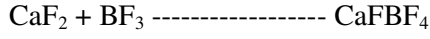
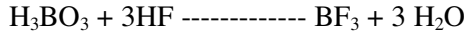
Pietrizak 2007 [127] PAA'nın kömürden kükürt uzaklaştırmak ve oksidasyon için çok etkili bir kimyasal olduğunu ifade etmektedir. Meydana gelen oksidasyon işlemi; a- difüzyon, b- kimyasal adsorbsiyon, c- yüzey türlerinin oksidasyonu, d- gazlaşma olarak ifade etmektedir. Yazar, oksidasyon işleminin yüzeyde başladığını, yüzeyde meydana gelen değişimlerin ardından kimyasalın kömür bünyesine doğru nüfuz ettiğini belirtirken, nüfuz etme hızının kömürün karbon yapısı ile doğrudan ilişkili olduğu ifade edilmektedir. Yüksek kaliteli kömürlerin karbon yapılarının, kimyasalın daha derinlere nüfuz etmesini engellediğini böylece uzaklaştırılan kükürt miktarında daha düşük seviyelerde kaldığını belirtmektedir.

Bilindiği üzere kömürde bulunan mineral maddelerin uzaklaştırılmasında *Hidroflorik asit (HF)* etkili bir kimyasaldır ve birçok araştırmacı tarafından da kullanılmıştır [122, 128, 103, 129, 96, 54]. Kömürler değişik oranlarda farklı mineral maddeler içerirler. Bu mineral maddeler sülfidler, karbonatlar, sülfatlar, silikatlar, oksitler ve fosfatlardan oluşmaktadır. Kömürlerde bulunan bazı Ca^{2+} ve Mg^{2+} gibi alkali metaller, oksijen içeren fonksiyonel gruplar ile özellikle de karboksilik asit grupları ile koordine olmuş durumdadırlar. Kömürlerin mineral içerikleri uzaklaştırıldığında şişme oranlarında belirgin bir artışın olduğu belirtilmektedir. Kömürlerin şişmesi ile kömürleri oluşturan bağlarda zayıflamanın olduğu birçok araştırmacı tarafından ifade edilmiştir. Bu zayıflayan bağların kırılması çok daha kolay olabilmektedir. Çeşitli mineral uzaklaştırma ve akabinde gerçekleştirilecek şişme işlemi sonunda kömürde bulunan C-S bağları ile S-S bağlarının çeşitli fiziksel ve kimyasal etkiler ile daha kolay kırılabilmesi sağlanabilir. HF kömürde bulunan mineral maddelerin uzaklaştırılması sırasında

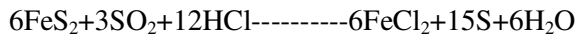
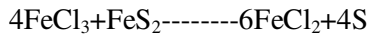
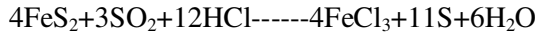
silika ile reaksiyona girerek uçucu bir gaz olan SiF₄'ü oluşturur. Böylece Si elementi kömürden uzaklaşır.



HF karbonatlı minerallerde bulunan Ca gibi diğer inorganik elementlerle de reaksiyona girerek kömürden uzaklaşmasını sağlar. H₃BO₃ ile HF'in reaksiyonu ile BF₃ oluşmakta, BF₃ kömürde bulunan CaF₂ ile reaksiyona girerek çözünür CaF₂BF₃'ün oluşmasını sağlamaktadır. Bu şekilde Ca elementinin kömürden uzaklaşması sağlanmış olmaktadır.



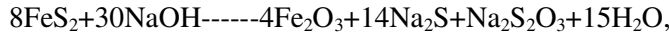
Kömürde bulunan pirit ve sülfat kükürdünün tamamı veya tamamına yakınının [128, 9, 130, 11], mineral maddelerin de önemli bir kısmının *Hidroklorik asit (HCl)* ile uzaklaştırılabildiği birçok araştırmacı tarafından ifade edilmektedir [122, 8]. Kömür ile HCl arasındaki reaksiyon aşağıda verilmiştir. Reaksiyon esnasında kömürdeki piritik kükürt ile HCl tepkimeye girerek pirit, demir kloride ve serbest kükürde dönüşmektedir. Oluşan demir klorid çözeltisi, filtre yardımı ile kömürden uzaklaştırılmaktadır. Kömür su ile defalarca yıkandıktan sonra vakum altında kurutularak, kalan az miktardaki serbest kükürdün de buharlaşarak bünyeden uzaklaştırılması sağlanmaktadır [131].



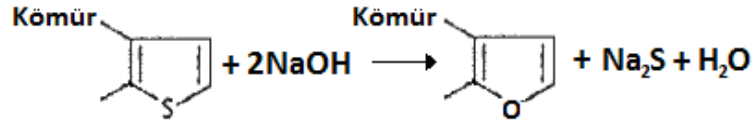
Küçük molekül ağırlığına sahip olan kimyasallar kömür tanecikleri veya taneciklerin üzerindeki gözeneklere daha kolay bir şekilde nüfuz edebilmektedir. HCl diğer kimyasallara göre daha düşük molekül ağırlığına sahip oldukları için uzaklaştırılan mineral madde miktarı daha fazla olabilmektedir [128].

Bazik kimyasal ortam (NaOH-KOH) kullanılarak kömürden kükürt uzaklaştırma, birçok araştırmacı tarafından kullanılmıştır [132, 121, 133]. Kuvvetli bir baz ile kükürt uzaklaştırma işlemi aslında bir yer değiştirme reaksiyonudur. Bazik ortam, kömür tanecikleri ve kömürde bulunan mikro gözenekler içerisine nüfuz ederek, kömürün hem inorganik hemde organik yapısı ile çeşitli etkileşimlerde bulunmaktadır. Bazik ortamda gerçekleştirilen işlemlerde, ilk 30

dakikada meydana gelen reaksiyon hızı oldukça yüksek iken, artan işlem süresi reaksiyon hızının düşmesine neden olmaktadır. Kömürde bulunan inorganik yapı olan SiO_2 , Al_2O_2 , Fe_2O_3 , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2+} ayrıca çeşitli sülfatlar, alkali silikatlar, alüminatlar ve ferratlar ile bazik kimyasallar etkileşime girerek bir kısmının çözünerek bünyeden uzaklaştırılması sağlanmaktadır. Düşük kaliteli kömürlerin organik kükürt içerikleri tiyoller ve sülfidler iken yüksek kaliteli kömürlerde tiyofenlerdir. Bazik ortamda tiyoller çeşitli etkileşimler göstererek organik kükürdün bir kısmının bünyeden uzaklaştırılmasını sağlamaktadırlar. Kömürde bulunan sülfat ve piritik kükürdün, bazik ortamda büyük bölümünü bünyeden uzaklaştırılabilirken, organik kükürdün de önemli bir kısmının (<%40) uzaklaştırılabildiği bilinmektedir. NaOH gibi bazik bir kimyasal ile pirit reaksiyona sokulduğunda piritik kükürt, demir oksit ve suda çözünebilir sülfatlara dönüşmektedir.

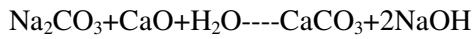
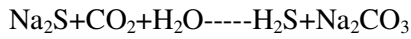


Organik kükürt, kuvvetli baz ile yer değiştirme reaksiyonu verebilmektedir, bu işlem esnasında kükürt atomu bir oksijen atomu ile yer değiştirmektedir (Şekil 3.5).

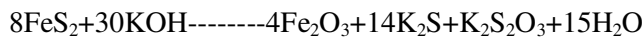


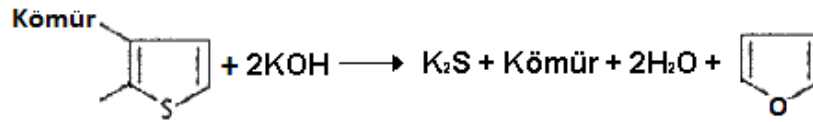
Şekil 3.5 Organik kükürt ile kuvvetli bazik ortam arasındaki etkileşim

Bu reaksiyon tamamlandıktan sonra kullanılan kuvvetli baz, karbondioksit ve kireç ile reaksiyona sokularak sodyum sülfattan geri kazanılabilmektedir.



Bir diğer oldukça sık kullanılan bazik kimyasal ortam olan KOH ile kömür bünyesinde bulunan piritik kükürt arasında meydana gelen reaksiyon aşağıda verilmektedir [80]. Ayrıca şekil 3.6'da kömür ile KOH arasında meydana gelen etkileşim görülmektedir.





Şekil 3.6 Kömürün organik kükürt içeriği ile KOH arasındaki etkileşim

Kuvvetli bazlar hem piritik hem de organik kükürdü uzaklaştırabildiği için bu kimyasallar, kimyasal kükürt uzaklaştırma işlemleri için iyi bir adaydır. Birçok araştırmacı bazik ortamda kömürden kükürt uzaklaştırma işlemi uyguladığında, kömürün kül içeriğinde önemli bir artış olduğunu belirtmişlerdir. Kömürde oldukça fazla bulunan silikatlı yapılar ile demir içerikli bileşikler, bazik ortam konsantrasyonuna bağlı olarak çeşitli, çözünmeyen yeni bileşikler meydana getirmektedirler. Bazik ortam konsantrasyonu arttıkça oluşan bu yeni çözünmeden çökelen bileşiklerin miktarları da artmaktadır. Artan kül içeriğinin sodyum/potasyum alümina silikat oluşumundan kaynaklandığı, bunu önlemek içinde aynı kömürün seyreltik bir asit çözeltisi ile yıkama işlemine tabi tutulması gerektiği çeşitli araştırmacılar tarafından belirtilmektedir [59, 134, 135, 136].

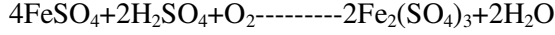
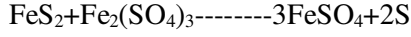
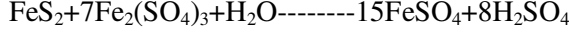
$$\text{NaOH}_{(s)} + \text{NaAl}(\text{OH})_{(s)} + \text{Na}_2\text{SiO}_{3(s)} \text{-----} \text{Na}_a(\text{AlO}_2)_b(\text{SiO}_2)_c \cdot \text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$$
 (sodyum alimina silikat jel)

Kömürün içerdiği pirit HCl, HF, H₂SO₄ gibi asidik çözeltiler ile yeteri kadar uzaklaştırılmadığı, ayrıca bazı metal tuzlarında pirit üzerinde az ya da hiç etki göstermediği bilinmektedir. Diğer bir deyişle pirit, nitrik asit ve hidrojen peroksit gibi güçlü oksidantlar ile sülfat formuna dönüştürülebilmekte fakat bu durumda kömürün organik yapısı da etkilenebilmektedir. Kömürden piriti uzaklaştırmak için kullanılacak kimyasallarda;

- 1) Pirit karşı yüksek oranda seçimli olmalı
- 2) İşlem bittikten sonra geri kazanılabilmeli
- 3) Kömürün organik yapısını etkilememeli
- 4) Oksitlenmiş ve redükte edilmiş formları çözebilmeli
- 5) Ucuz maliyetli olması gibi özellikler taşıması gerekmektedir.

Tüm bu özelliklerin demir tuzlarında olduğu birçok araştırmacı tarafından ifade edilmektedir [13, 137, 138, 139, 140]. Bu demir tuzlarından en fazla kullanılanlar demir sülfat

(Fe₂(SO₄)₃) ve demir kloriddir (FeCl₃). Aşağıda pirit ile demir sülfat arasındaki etkileşim ve ferrik sülfatın (FeSO₄) geri kazanılması reaksiyonu verilmektedir [138].



Kömürden kükürt uzaklaştırmada kullanılan diğer metal iyonları olarak Cu⁺, Ni²⁺, Pd²⁺, Sn²⁺, Co²⁺ ve Sb²⁺ belirtilmekte, çeşitli araştırmacılar tarafından da kullanıldığı ifade edilmektedir. Araştırmacılar kömür bünyesinde çeşitli sülfid türlerinin (HgS, PbS, ZnS, CuFeS₂) bulunduğunu, bu sülfid türlerinin içinde bulunan metallerin, kükürt ile bağ oluşturma kabiliyetlerinin yüksek olduğunu göstermektedir. Kömürün oluşumu sırasında çeşitli dış etkenlerin yardımıyla bu bağların kurulması, kükürdün metal iyonlarına afinitesinin olduğunu göstermektedir. Bu metal iyonlarının sisteme dahil edilmesi olası yeni bağların kurulmasına neden olabilmektedir. Bu durum dikkate alınarak çeşitli araştırmacılar tarafından kömürde bulunan kükürdün metal tuzları kullanılarak uzaklaştırılabileceği ifade edilmektedir [130, 15, 32, 9]. Daha çok kömürün organik kükürt içeriğinin uzaklaştırılması amacıyla uygulanan bu yöntemde, öncelikli olarak zayıf bağlara sahip kükürt türlerindeki C-S bağlarının kırılarak yeni organometalik yapıların oluşturulması sağlanmaktadır. Oluşan bu yeni yapılar kolay çözünebilen bir özellik taşımakta, böylece kömürün bünyesinden uzaklaştırılması da kolay olmaktadır. Uygulanan bu yöntem *Elektron Transfer Yöntemi* olarak belirtilmekte, yöntemin etkinliği kullanılan metal tuzlarının konsantrasyonunun yanında kömürün gözenekliliği, gözenek çapı ve yüzey alanı gibi yapısal özelliklere yakından bağlantılıdır. Elektron transfer yöntemi öncesinde bir ön işlem olarak ısıtma işleminin uygulanması, büyük moleküllü organik kükürt türlerinin bozularak, düşük molekül ağırlığına sahip yapılara dönüştürülmesini sağlamakta, metal iyonları ile etkileşimin daha etkili olmasına neden olmaktadır [130, 15, 32].

Karaca ve Ceylan 1997 [6] Beypazarı ve Tunçbilek kömürlerinden mineral madde ve kükürt uzaklaştırmak için H₂O₂ ve H₂SO₄ kullanmışlar, %70 mineral madde, %95 piritik, %58 oranında toplam kükürt uzaklaştırma sağlamışlardır. Hidrojen peroksit ve sülfürik asidin beraber kullanımı ile uzaklaştırılan kükürt miktarı, hidrojen peroksidin tek başına uzaklaştırabildiği kükürt miktarından daha fazla olduğu ifade edilmektedir.

Van Aelst ve diğ. 2000 [141] kömürden kükürt uzaklaştırmada nitrik asidi kullanmışlar, nitrik asidin piritik kükürt üzerinde oldukça etkili olduğunu, aynı zamanda organik kükürdün de uzaklaştırılmasında olumlu etkiler gösterdiğini ifade etmişlerdir. Yaptıkları bu çalışmada farklı

organik kükürt türlerinin sıcaklık artışı ile bozulmaya başladığını, böylece organik kükürdün bünyeden uzaklaştırılabildiğini (düşük sıcaklıktan yüksek sıcaklığa doğru alkylthiols < polysulphides < arylthiols < disulphide < dialkyl sulphides < alkylarylsulphides < pyrite = FeSO_4 < diaryl sulphides < thiophenes < troilite < bazı diğer inorganik kükürt bileşikleri) ifade etmişlerdir.

Das ve Sharma 2001 [27] yüksek oranda kükürt içeren Hindistan Assam kömürlerinden organik kükürdün uzaklaştırılmasında kullanılacak kimyasal ve bu kimyasalların etkili olduğu litotipleri belirlemeye çalışmışlardır. Bu çalışmada öncelikli olarak kömürü oluşturan litotipler (Vitrain, Clarain, Durain, Fusain) ve bunların kömür içerisindeki oranları makroskobik çalışmalar ile belirlenmiştir. Her bir litotipin içerdikleri organik, piritik ve sülfat kükürdünün oranları yapılan analizler ile belirlenmiştir. Bu litotipler ve içerisindeki mineral madde ve kükürde etki edebilecek olan kimyasal maddeler belirlenmiştir. Belirlenen kimyasallar ile Assam kömüründe bulunan organik kükürdün %80'inden fazlasının uzaklaştırılabildiği ifade edilmiştir.

Karaca ve diğ. 2003 [7] Aşkale linyitlerinden piritik kükürdün uzaklaştırılması amacıyla (%3.22 S) nitrik asit kullanmışlar, kömür bünyesinde bulunan piritik kükürdün tamamına yakını, çözeltinin kaynama sıcaklığında (≈ 103 °C), %25 HNO_3 konsantrasyonunda uzaklaştırılabildiğini ifade etmişlerdir. Artan sıcaklık ve konsantrasyonun kükürt uzaklaştırmaya olumlu yönde etkiler sağladığı ifade edilmiştir.

Alvarez ve diğ. 2003 [119] İspanyol kömürlerinden (%5.2 ve %7.7 S) nitrik asit kullanarak piritik ve sülfat kükürdünün uzaklaştırılmasına çalışmışlar, çalışmada kimyasal ile kömür arasındaki etkileşimden kaynaklanan kükürt türlerindeki değişimleri FTir kullanarak belirlemeye çalışmışlardır. İnorganik kükürdün neredeyse tamamını uzaklaştırdıklarını, toplam kükürtte ise %53 oranında uzaklaştırma sağlayabildiklerini ifade etmişlerdir.

Mukherjee ve Borthakur 2003b [55] yüksek kükürt içeren Hindistan (Boragolia %8.4 kül, %4.3 S, Ledo %10.4 kül ve %4.3 S) kömürlerinden mineral madde ve kükürt uzaklaştırma çalışmalarında farklı kimyasallar (H_2SO_4 , HNO_3 ve HCl) kullanmışlar, mineral madde ve kükürt uzaklaştırmadaki etkinliklerini karşılaştırmışlardır. Yapılan çalışmada en etkili kimyasalın nitrik asit olduğu ifade edilmektedir.

Elsamak ve diğ. 2003 [96] %5.3 toplam kükürt içeren Çayırhan linyitlerinden kükürt uzaklaştırmak amacıyla klasik ısıtma ve mikrodalga ısıtma kullanmışlar, ısıtma işlemi ile kükürt türlerinde istenilen değişimlerin meydana gelmesinden sonra Hidroyodik asit (HI) ile kimyasal

işlem uygulayarak toplam kükürtte meydana gelen değişimleri incelemişlerdir. Mikrodalga ısıtma ile kısa sürelerde daha yüksek kükürt uzaklaştırma oranlarının elde edildiği ifade edilmiştir.

Jorjani ve diğ. 2004b [112] %1.44 toplam kükürt içeren İran Tabas kömürlerinden piritik ve organik kükürdün uzaklaştırılmasında, mikrodalga enerji ve peroksiasetik asitin (PAA) etkilerini araştırmışlar, mikrodalga enerji süresi ile kimyasal konsantrasyonunun artışı ile bünyeden uzaklaştırılan kükürt miktarında artışların olduğunu ifade etmişlerdir. Yapılan bu çalışmada piritik kükürdün büyük oranda uzaklaştırıldığı, toplam kükürdünde %61.89 oranında uzaklaştırılabildiği ifade edilmiştir. Yine Jorjani ve diğ. 2004a [28] tarafından İran Tabas kömürlerinden kükürt uzaklaştırmada farklı oksidasyon yöntemleri (açık havada ve PAA ile oksidasyon) ve sodyum batoksitin etkileri araştırılmış, piritik kükürtte %84, organik kükürtte %49 ve toplam kükürtte %67 oranında uzaklaştırmaların sağlandığı belirtilmiştir.

Pietrzak ve Wachowska 2006 [118] yapmış oldukları bu çalışmada nitrik asit ile oksitlenmiş, yüksek kükürt içeren İspanyol Mequinenza (%4.4 S) ve Hırvatistan Labin (%4.5 S) kömürlerinden, HNO₃ kullanılarak piritik kükürdün uzaklaştırılmasına çalışılmış, işleme tabi tutulan kömürlerin yüzeylerinde meydana gelen yapısal değişimler XPS kullanılarak tespit edilmeye çalışılmıştır. Genel olarak nitrik asit ile oksitlenmiş kömürlerin yüzeylerindeki piritik kükürt tamamıyla uzaklaştırılırken, okside olmuş organik kükürt kalıntılarının bulunduğu belirtilmiştir.

Demirbaş 2006 [9] kömür bünyesinde bulunan organik kükürdün uzaklaştırılmasında elektron transfer yöntemini uygulamış, elektron transfer reaktifi olarak da ferrosiyanit iyonlarını kullanmıştır. İnorganik kükürdün tamamen uzaklaştırıldığı kömür numuneleri kullanılarak yapılan çalışmada, organik kükürdün %30'ndan fazlasının uzaklaştırılabildiği ifade edilmiştir.

Gürü 2007 [5] yüksek oranda kükürt içeren Aşkale linyitlerinden yanabilir kükürdü, nitrik asit kullanarak yanmayan kükürt formuna dönüştürülmeye çalışmış, daha sonra yanmayan kükürt içeriğini tekrar nitrik asit kullanarak kimyasal işleme tabi tutmuştur. Nitrik asit konsantrasyonu ve ortam sıcaklığının etkili parametreler olduğunu ifade eden yazar, %38.7'lik kükürt uzaklaştırma oranlarının sağlandığını belirtmiştir. Yine Gürü ve diğ. 2008 [142] Tufanbeyli linyitlerinden kükürt uzaklaştırmak amacıyla hidrojen peroksit kullanmışlar, önceki çalışmada olduğu gibi yanabilir kükürdün oksidasyon ile yanmayan kükürt formuna dönüştürülmesine çalışmışlardır. Bu çalışmada da bünyede bulunan kükürdün %74'ü başarılı bir şekilde uzaklaştırılabildiği belirtilmiştir.

Levent ve diğ. 2007 [10] Artvin-Yusufeli yüksek kükürt içeren linyit kömürlerinden kükürdün uzaklaştırılması amacıyla H_2O_2 ve H_2SO_4 kullanmışlar, Taguchi deney tasarımını kullanarak en uygun çalışma şartlarını belirlemeye çalışmışlardır. Yapılan bu çalışma ile piritik kükürtte %97.85, toplam kükürtte %56.54, organik kükürtte %21.33 ve kül oranında %61.52 oranında azalmaların olduğu ifade edilmiştir.

Mi ve diğ. 2007 [29] yüksek oranda kükürt içeren (% 5.12, %5.34, %3.80, %3.50) dört farklı Çin kömürlerinden kükürt uzaklaştırma çalışmalarında, ultrasonik ses dalgaları ve mikro dalga enerjiden yararlanarak, tetrakloroetilen kullanılarak kimyasal işlem uygulamışlardır. Çalışmada kömür numuneleri önce mikrodalga enerjiye daha sonrada ultrasonik ses dalgaları altında kimyasal işleme tabi tutulmuş ve bu işlem sonucunda toplam kükürdün %51.6'sının uzaklaştırılabildiği ifade edilmiştir.

Demirbaş 2007 [11] üç farklı kömür numunesinden organik kükürdün uzaklaştırılması için Ferrik Hekzasyanoferrit $Fe_4[Fe(CN)_6]$ (FH) kullanmış, farklı çalışma parametrelerinin etkilerini incelemiştir. En etkili çalışma parametresi olarak kimyasal konsantrasyonu ve sıcaklığın olduğunu ifade etmiştir. Organik kükürdün uzaklaştırılması amaçlanan bu çalışmada %23.6'lık uzaklaştırma oranının elde edildiğini ifade etmiştir.

Alam ve diğ. 2008 [30] İran Mezino kömürlerinden kül ve kükürt uzaklaştırmak amacıyla flotasyon ve kimyasal yöntemleri (HCl ve HNO_3) beraber uygulamışlar, flotasyon yöntemi ile belli oranda azaltılan kükürt içeriği, kimyasal yöntem uygulanarak en düşük seviyelere çekilmeye çalışılmıştır. İki kademe olarak yapılan bu çalışma ile toplam kükürtte %75.4'lük, külden ise %53.2'lik bir azalmanın sağlandığı ifade edilmiştir.

Jie ve ark 2008 [56] Çin kömür numuneleri ile yapmış oldukları çalışmada, kömürü oluşturan maseral grupları ayrı ayrı elde edilmiş ve her bir maseralin içerdiği kükürt türleri (organik, piritik, sülfat) belirlenmeye çalışılmıştır. Daha sonra peroksiasetik asit (PAA) ile ultrasonik ses dalgaları ve mikrodalga enerji yardımı ile kükürt uzaklaştırma çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışma ile maseral grupları ve içerdikleri kükürdün uzaklaştırılma olanakları incelenmiş ve en kolay mineral madde inertinitten, en zor vitrinitten kükürt uzaklaştırılabildiği belirlenmiştir. Bu çalışma ile %53.1 oranında kükürdün bünyeden uzaklaştırılabildiği ifade edilmiştir.

Li ve Guo 1996 [57] yüksek kaliteli fakat yüksek oranda kükürt içeren Çin kömürlerinden kükürdün uzaklaştırılması amacıyla alkol/su ve alkol/KOH karışımlarını kullanmışlardır. Kükürdün bünyeden uzaklaştırılması amacıyla yüksek sıcaklıkları elde

edilebildiği reaktör kullanılmış, artan kimyasal konsantrasyonu ve sıcaklığın kükürt uzaklaştırmada olumlu etki gösterdiği, %95 alkol içeren çözeltinin en yüksek kükürt uzaklaştırma oranını sağladığı belirtilmiştir.

Lolja 1999 [143] kükürt içeriği (%3.69) yüksek olan Arnavutluk Memaliaj kömürlerinden kükürdün uzaklaştırılması amacıyla, önce ağır ortam uygulanarak kömürün mineral madde içeriği ayırmaya çalışılmış, daha sonra KOH ile kimyasal işleme alınmıştır. Kimyasal işleminin ilk 30 dakikasında toplam kükürdün %38.6'sı uzaklaştırılabilirken 2. saatin sonunda uzaklaştırılan kükürt miktarının %50'ye ulaştığı ifade edilmiştir.

Demirbaş 1999 [4] Türkiye'nin farklı yörelerinden aldığı kömür numuneleri üzerinde yaptığı kükürt uzaklaştırma çalışmalarında, alkali ortam oluşturmak amacıyla ağacın yandıktan sonra kalan külünü kullanmış, farklı sıcaklık ve basınç altında uzaklaştırılabilecek kükürt miktarını belirlemeye çalışmıştır. Diğer tüm kimyasal yöntemlerde olduğu gibi ortam sıcaklığı ve kimyasal konsantrasyonu uzaklaştırılabilen kükürt miktarının artmasını sağladığı belirtilmiştir. Yapılan bu çalışmada toplam kükürtte %73.2'ye, piritik kükürtte %88.9'a ve organik kükürtte % 25.2'ye varan uzaklaştırmaların elde edildiği ifade edilmiştir.

Mukherjee ve Borthakur 2001b [59] yüksek kükürt içerikli Hindistan kömürlerinden kükürdün uzaklaştırılması amacıyla bazik ortam (NaOH) uygulamışlar, en yüksek oranda kükürdün uzaklaştırılmasını sağlamak için farklı çalışma parametreleri üzerinde denemeler gerçekleştirmişlerdir. Bazik kimyasal ortamda işleme tabi tutulan kömür numuneleri, asidik ortamda (HCl) tekrar kimyasal işlem uygulandığında, daha yüksek oranda kükürdün uzaklaştırılabildiğini ifade edilmiştir. Yapılan bu çalışma ile inorganik kükürtte %50 organik kükürtte ise %10 oranında uzaklaştırmaların sağlandığı belirtilmiştir.

Ratanakandilok ve diğ. 2001 [144] yüksek oranda kükürt içeren Tayland kömürlerinden mineral madde ve kükürdün uzaklaştırılması amacıyla Metanol/su ve Metanol/KOH karışımları kullanılmış, uygulanan bu işlemler ile piritik kükürtte %74'e, organik kükürtte %42'ye ve toplam kükürtte %62'ye varan uzaklaştırma oranlarının elde edildiği ifade edilmiştir. Ayrıca yazarlar tarafından metanol ve KOH'dan gelen hidrojenin, C-S bağlarının kırılmasında önemli bir rol oynadıkları ifade edilmiştir. Benzer bir çalışma Charutawai ve diğ. 2003 [145] tarafından yapılmış, düşük kaliteli Tayland kömürlerinde bulunan kükürdün, Etanol/KOH karışımı kullanılarak uzaklaştırılabilirliği araştırılmıştır. Ortam sıcaklığı ve sürenin kükürt uzaklaştırmada olumlu etkiler sağladığı, yapılan bu çalışma ile KOH konsantrasyonundaki artışla uzaklaştırılan kükürt miktarında belirgin artışların sağlandığı ve %48 oranında kömürden kükürdün uzaklaştırılabildiği ifade edilmiştir. Lee ve arkadaşları 1989 [146] da %3.3 toplam

kükürt içeren Ohio kömürlerinden organik ve inorganik kükürdün uzaklaştırılmasında Metanol/su karışımını kullanmışlar, %37-44 oranında kükürdün bünyeden uzaklaştırılabildiğini ifade etmişlerdir.

Demirbaş 2002b [147] Türkiye'nin çeşitli kömür yataklarından alınan farklı oranlarda kükürt içeren kömürlerden kükürt uzaklaştırmak amacıyla bazik kimyasal ortam oluşturmak için yanmış ağaçtan elde edilen kül, katı atık (organik madde içeren kağıt, karton, yiyecek ve tekstiller) ve çay artığı kullanılmıştır. Organik yapılu atıkların kükürt uzaklaştırmada etkili olduğu ve bu çalışma ile toplam kükürtte %37.2, piritik kükürtte %60.7 ve organik kükürtte ise %22.1 oranında uzaklaştırmaların sağlandığı yazar tarafından ifade edilmektedir.

Mukherjee ve Borthakur (2003 ve 2003c) [59, 136] yüksek oranda kükürt içeren Hindistan kömürleri üzerinde yaptıkları kükürt giderme çalışmalarında KOH ve NaOH tek kademe halinde ve HCl ile beraber kullanmışlardır. KOH ve HCl'in kullanıldığı iki kademe kükürt uzaklaştırma işlemde piritik kükürdün tamamı uzaklaştırılırken, organik kükürdün %35-37'si, NaOH ile yapılan çalışmada ise inorganik kükürdün %74.2'sinin uzaklaştırılabildiği ifade edilmiştir.

Lui ve diğ. 2008 [104] Çin kömürlerinden kükürdün uzaklaştırılması işleminde bazik ortamdan (NaOH) yararlanılmış ve çeşitli çalışma parametrelerinin uzaklaştırmaya olan etkinlikleri ve mekanizmanın işleyişini ortaya koymak için çeşitli analiz yöntemleri uygulanmıştır. Yapılan çalışmada sadece bazik ortamda organik kükürdün % 66'sı, sülfat kükürdünün %44'ü ve piritik kükürdün %15 uzaklaştırılabilmiş, sonrasında ikinci kademe olarak HCl ile yapılan işlemde organik kükürdün % 73'ü, sülfat kükürdünün % 83'ü ve piritik kükürdün % 84'nün uzaklaştırılabildiği ifade edilmiştir.

Borah ve ark. 2000 [15] hem tüvenan hem de civa ile muamele edilen yüksek kükürt içerikli Hindistan Meghalaya kömürlerine, farklı sıcaklıklarda yapılan oksidasyon işleminden sonra, elektron transfer yöntemi uygulanmıştır. En yüksek oranda kükürt uzaklaştırma tüvenan kömürde naftalin varlığında %19.17, civa ile muamele edilmiş kömürde ise %17.78 olarak gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem uygulanarak tüvenan kömürde organik kükürdün %27.38'i uzaklaştırılabılırken, civa ile muamele edilmiş kömürde bu oran %28.45 olarak tespit edilmiştir. Yazarlar Hg ile naftalinin kullanılması, kükürt uzaklaştırma işlemi üzerinde önemli bir etkisinin olmadığını ifade etmişlerdir. Borah ve diğ. 2001 [148] başka bir çalışmalarında aynı yöre kömürünü kullanarak civanın kükürt uzaklaştırmaya olan etkilerini araştırmışlardır. Civanın hem oksitlemeyi hızlandırdığı hem de kükürt uzaklaştırmada etkili bir madde olduğu ifade edilmektedir. Kükürde yüksek afiniteye sahip olduğu belirtilen civa, C-S arasındaki bağları

zayıflattığı ve kükürt uzaklaştırma verimini arttırdığı ifade edilmiştir. Borah ve Baruah 1999 [130] ve Borah 2005 [32]'de yaptıkları çalışmalarında farklı metal iyonlarının (Cu^+ , Co^{2+} , Ni^{2+} , Sn^{2+} ve Sb^{3+}) organik kükürdün bünyeden uzaklaştırılmasındaki etkileri incelenmiştir. Yine benzer bir diğer çalışmada Demirbaş 2006 [9] tarafından elektron transfer yöntemi yerli kömürlere uygulanmış, elektron transfer reaktifi olarak ferrosiyanın kullanıldığı ve olumlu kükürt uzaklaştırma sonuçlarının elde edildiği ifade edilmiştir.

Sönmez ve Giray 2001 [123] yüksek oranda kükürt içeren Çayırhan (%5.2) ve Gediz yöresi (%7.6) kömürlerinden kükürdün uzaklaştırılması amacıyla peroksiasetik asit (PAA) kullanılmış, farklı çalışma parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Selektif olarak kükürdü oksitleyebilen peroksiasetik asidin konsantrasyonu, ortam sıcaklığı ve işlem süresi ile uzaklaştırılabilen kükürt miktarında artışların olduğu ifade edilmiştir. Yapılan bu çalışma ile Çayırhan linyitlerinden %80, gediz linyitlerinden ise %40 oranında toplam kükürt uzaklaştırılabilmektedir.

Srivastava 2003 [138] farklı oranlarda kükürt ve kül içeren 12 Hindistan kömürlerinden, mineral madde ve kükürt uzaklaştırmak amacıyla demir sülfat ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) kullanmış, yaptığı bu çalışma ile oldukça ince boyut dağılımına sahip olan piritin %90'ından fazlasının uzaklaştırılabildiğini ifade etmiştir. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ kullanmasının nedeni olarak da piritte selektif olarak etki etmesi ve geri kazanılabilmesinin kolay olması gösterilmiştir. Ayrıca demir tuzları Hamamcı ve diğ. 1997 [149] tarafından da asfaltitten kükürdün uzaklaştırılması amacıyla kullanılmış ve önemli ölçüde kükürdün uzaklaştırılabildiği ifade edilmiştir. Jagtap ve diğ. 1995 [137] tarafından da yine farklı oranlarda kükürt içeren kömür numunelerinden kükürt uzaklaştırmak için FeCl_3 ve NaCl kullanılmış, FeCl_3 /kömür karışım oranında değişiklikler yapılarak yüksek oranlarda kükürdün uzaklaştırılabileceği ifade edilmiştir.

3.1.3 Biyolojik Yöntemler

Yakın zamanda, kimyasal ve fiziksel yöntemler kullanılarak kömürden kükürdün uzaklaştırılmasında çeşitli teknik ve ekonomik dezavantajların ortaya çıkması, kömürden kükürdün biyolojik yöntemler ile uzaklaştırılmasına olan ilgiyi arttırmıştır. Kömürden biyolojik yöntemler ile kükürdün uzaklaştırılması, yüksek sıcaklık gerektiren kimyasal yöntemlere kıyasla daha az yoğun enerjili ve daha ekonomiktir, fakat işlem kapasitesi düşüktür [3, 50].

Kömürden kükürdün biyolojik yöntemler ile uzaklaştırılmasında pek çok mikroorganizma kullanılmaktadır. Bu mikroorganizmalar, ototrofik mikroorganizmalar,

termofilik ve fakultatif ototrof mikroorganizmalar, küfler ve karma kültürler olarak 4 grupta sınıflandırılmaktadır.

Ototrofik mikroorganizmalar kendi aralarında mezofilik ve termofilik ototroflar olarak ayrılmaktadır. Sadece piritik kükürdü uzaklaştırmada kullanılan mezofilik ototroflar Thiobasillus Ferrooxidans'lardır ve kükürt uzaklaştırmada yaygın olarak kullanılmaktadırlar [150, 151, 152, 65]. Bu mikroorganizmalar asit kaynaklı sularda oldukça yaygın olarak bulunmaktadır. Mikroorganizmalar, aerobik, asidofilik ve ototrof olup, indirgenmiş kükürt ve demir bileşiklerinin oksidasyonundan, metabolizmaları için gereken enerjiyi alırlar ve CO₂'yi de bir karbon kaynağı olarak kullanırlar. Kükürt uzaklaştırmada, bu mikroorganizmaların dezavantajı; organik kükürdün uzaklaştırılmasında yeterli mikrobiyal aktivite göstermemeleri ve piritik kükürdün uzaklaştırılmasındaki hızının da düşük olmasıdır. İndirgenmiş kükürt bileşiklerinin oksidasyonunda Thiobasillus Organoparus ve Thiobasillus Perometabolis türü mikroorganizmalar da başarıyla kullanılmışlardır. Belirli termofilik ve ototrofik Thiobasillus türü mikroorganizmalar kükürtçe zengin toprak ve asidik sıcak su kaynaklarından elde edilmişlerdir. Termofilik ototrof olan mikroorganizmaların çoğunluğu yaşamları için organik bileşiklere ihtiyaç duyarlar (maya özütü veya sistin) ve heterotrofik koşullarda çoğalırlar.

Termofilik ve fakultatif bir mikroorganizma olan Sulfolobus Brierleyi ilk olarak Yellowstone Ulusal Parkının asidik sıcak su kaynaklarından Brierley tarafından elde edilmiştir. Mikroorganizmalar, indirgenmiş kükürt veya Fe⁺²'yi enerji kaynağı olarak kullanmaya yeteneklidirler. Basit organik bileşikleri (glükoz ve maya özütü) ve inorganik substratları (Fe⁺² ve indirgenmiş S) bir enerji kaynağı olarak kullanmaya yetenekli olan bu mikroorganizmaların mikсотrofik organizma olduğu daha sonra ispatlanmıştır. Bu mikroorganizmaların belirli bir hücre duvarı olmadığından küreseldirler. Bu mikroorganizmalar belirli mineral sülfürlerin (molibden ve bakır sülfürler) biyolojik temizlenmesi için kullanılmış ve diğer mezofilik Thiobasillus türlerinden daha fazla etkili oldukları belirlenmiştir. Sulfolobus Acidocaldariusun, Thiobasillus türlerine olan üstünlükleri aşağıda sıralanmıştır;

- Yüksek sıcaklıkta (70 °C) ve düşük pH'da (2) sürecin çalışması, reaksiyon ortamının diğer mikroorganizmalarla kontamine edilme tehlikesini azaltır.
- Sistem, soğutma olmadan yüksek kömür ve mikroorganizma derişimlerinde çalışabilir.
- Yüksek sıcaklıkta sistemin çalışması ve kömürden piritin biyolojik oksidasyonu ile üretilmiş Fe⁺³ piritik kükürdün kimyasal oksidasyonunu hızlandırır.

Bazı organik kükürt bileşiklerini yükseltmek için laboratuvarlarda bazı küfler geliştirilmiştir. Sülfat, mantarlarla üretilen sülfataz enzimleriyle sülfonat fenol bileşiklerinden ayrılabilir. Kömürden organik kükürdün uzaklaştırılması için bu küflerin kullanılması ümit vermekte ve küflerin ayrımlanarak tanımlanması önem kazanmaktadır.

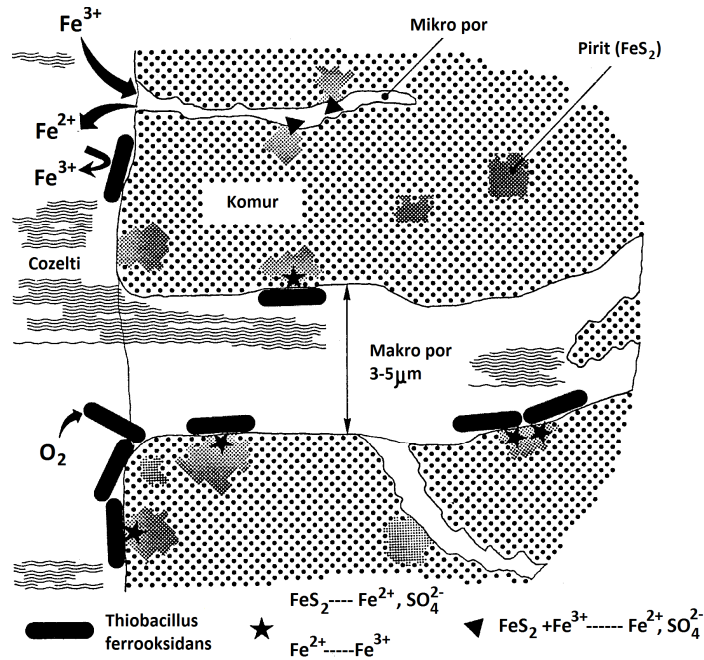
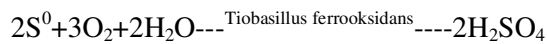
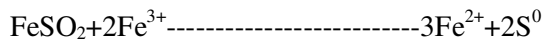
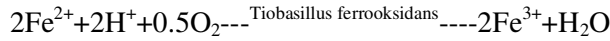
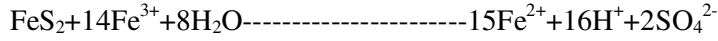
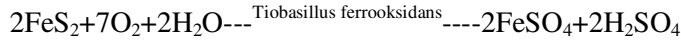
Karma kültürler, kömürden piritik kükürdün uzaklaştırılması için çeşitli uygulamalarda kullanılmıştır. Dugan ve Apel 1982 [153] Thiobasillus Ferroaksidans ve Thiobasillus Thiooksidans'ların karma kültürünü kullanmışlar ve kömürden piritik kükürdün uzaklaştırılmasında Thiobasillus Ferroaksidansın saf kültüründen daha etkili olduğunu ispat etmişlerdir. Fakat bu mikroorganizmalar organik kükürt uzaklaştırmada etkili olamamışlardır, organik kükürdün de uzaklaştırılması için farklı mikroorganizmaların karıştırılmasının etkili olabileceği belirtilmektedir [154, 155].

Yanma öncesinde biyolojik yöntemler ile kömürden kükürdün uzaklaştırılmasının fiziksel ve kimyasal yöntemlere göre avantajları aşağıda sıralanmıştır [150, 151, 154, 155].

- Biyolojik kükürt uzaklaştırma yöntemleri, baca gazı kükürt uzaklaştırma ve kimyasal kükürt uzaklaştırma yöntemlerinden daha düşük işletme maliyetine sahip olup, daha düşük sermaye gerektirmektedir.
- Biyolojik yöntemler, fiziksel kükürt uzaklaştırma yöntemlerine benzemez, iyice dağılmış piritik ve organik kükürt bileşikleri belirgin bir enerji kaybı olmadan biyolojik kataliz ile uzaklaştırılabilir.
- Biyolojik kükürt uzaklaştırma süreci, düşük sıcaklık (25-75 °C) ve atmosferik basınçlarda yürür ve bu nedenle kimyasal işlemlerden daha az enerjiye ihtiyaç vardır.
- Kömürden biyolojik yöntemler ile kükürdün uzaklaştırılması ve mikro organizmaların büyümesi, beraber devam eder ve işlemden sonra kömür üzerinde kalan mikroorganizmalar belli bir ısı değerine sahiptir.
- Piritik kükürdü oksitleyen ototrof mikro organizmalar olduğu zaman CO₂ 'yi bir karbon kaynağı olarak kullanırlar. Biyolojik yöntemlerle kükürt uzaklaştırma süreci de CO₂'in bir karbon kaynağı olması, baca gazlarını kullanmaya olanak sağlamış olur.

Mikroorganizmalar sadece katı yakıttan kükürt uzaklaştırılması için değil aynı zamanda gaz fazındaki yakıtlardan da kükürt uzaklaştırmada kullanılmaktadır. Gaz yakıtlarda kükürt H₂S

formunda bulunmaktadır. Biyolojik kükürt uzaklaştırma yönteminde mikro organizmalar ile pirit arasında meydana gelen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



Şekil 3.7 Kömür pirit oksidasyonu şematik gösterimi [150]

Çeşitli araştırmacılar tarafından yapılan biyolojik kükürt uzaklaştırma çalışmaları aşağıda özetlenmiştir.

Erinci ve diğ. 1998 [156] tarafından farklı oranda kükürt içeren Gediz, Mengen, Elbistan ve Tunçbilek linyitlerinden biyolojik kükürt uzaklaştırma yöntemleri uygulanmış, çalışmada Rhodococcus Rhodochrous isimli mikroorganizmalar kullanılmıştır. Çalışmada en yüksek toplam kükürt uzaklaştırma oranı %25.3 ile Gediz kömürlerinde, organik kükürt uzaklaştıma ise %21.4 ile Mengen kömürlerinden elde edilmiş, tane boyutunun küçülmesi ile uzaklaştırılan kükürt miktarında önemli oranda artışların olduğu ifade edilmiştir.

Bhatnagar ve diğ. 1998 [151] tarafından Hindistan kömürleri üzerinde iki kademeli kükürt uzaklaştırma çalışmaları gerçekleştirilmiş, birinci kademe işlemde mikroorganizmalar kullanarak kömür içerisindeki piritin yüzey özelliklerini modifiye edilerek, ikinci kademe yağ aglomerasyonu yöntemi uygulanmıştır. Yapılan bu iki kademe işlemde külde %80-85 oranında uzaklaştırma sağlanırken, piritik kükürtte %90-97 oranında uzaklaştırmaların sağlandığı belirtilmiştir.

Gomez ve diğ. 1999 [157] 4 farklı İspanyol kömüründen (%2.94, %2.99, %3.09 ve %0.78 S) kükürt uzaklaştırmak amacıyla Xanthomonas, Pseudomonas, Chryseomonas ve Moraxella türü mikroorganizmalar ile çalışmışlardır. Mikroorganizma türleri ve çalışma şartları dikkate alınarak kodlanmış çalışmalarda, B(30)15 ve B(30)10 ile %70'organik kükürt uzaklaştırma oranına ulaşılırken, B(30)7 ve B(30)8 ile %67'nin üzerindeki yüksek uzaklaştırma oranları inorganik kükürdün uzaklaştırılabildiği ifade edilmiştir. B(30)10'un doğal pH'da hem organik hem de inorganik kükürdü uzaklaştırma kabiliyetine sahip oldukları belirtilmiştir.

Cara ve diğ. 2003 [16] yüksek oranda kükürt içeriğine sahip İspanyol kömürlerinden kükürdün uzaklaştırılması amacıyla perkolasyon biyoliçi yöntemini uygulamışlar ve üç adet dikey konumda duran kolondan yararlanmışlardır. Mikroorganizma olarak da Thiobacillus ferrooxidans ve Leptospirillum ferrooxidans türleri kullanılmıştır. Yapılan bu çalışmada birinci kolonda %13, ikinci kolonda %30 ve üçüncü kolonda ise %23 kükürt uzaklaştırma oranları elde edilmiştir. Aynı yazarlar [158] 2005 yılında yaptıkları bir diğer çalışmada, yığın biyoliçinin uygulanabilirliğini tespit etmeye çalışmışlardır. Üç kademe halinde gerçekleştirilen çalışmalar, pilot çaplı kurulan bir deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmaların her kademesinde temsili numuneler alınarak kükürtte oluşan değişimler incelenmiş, %3.78 olan toplam kükürt 18. günde %3.76'ya, 70. günde %3.72'ye, 161. günde %3.62'ye düştüğü ifade edilmiştir.

Pandey ve diğ. 2005 [60] yüksek oranda kükürt içeren (%2.8 piritik, %3.90 toplam kükürt) Hindistan kömürlerinden piritik kükürdün uzaklaştırılması için biyolojik kükürt uzaklaştırma çalışmaları gerçekleştirilmiş, Thiobacillus ferrooxidans ve Thiobacillus thiooxidans türü bakteriler kullanılarak piritik kükürdün uzaklaştırılmasına çalışılmıştır. Bakterilerin kullanılması ile yapılan kükürt uzaklaştırma çalışmaları sonucu %3.90 olan toplam kükürt %0.78'e, %2.8 olan piritik kükürt %0.59'a, %0.21 olan organik kükürt ise %0.19'a düşürüldüğü ifade edilmiştir.

Gürü ve diğ. 2006 [65] tarafından Çayırhan linyitlerinden kükürdün uzaklaştırılması amacıyla biyolojik yöntemler uygulanmış ve bu amaç için Thiobacillus thiooxidans ve

Thiobacillus ferrooxidans türü bakteriler kullanılmıştır. Yapılan bu çalışmada kükürt uzaklaştırmaya etkili olan çeşitli işlem parametreleri denenmiş ve yanabilir kükürdün %78.2'sinin uzaklaştırılabildiği ifade edilmiştir.

Cara ve diğ. 2006 [159] kömürde bulunan kükürdün uzaklaştırılması işlemi, kömür yüzeyinde bulunan çözünmeyen sülfat kükürdünün, dikey konumdaki bölmelere ayrılmış kolon içerisinde, biyoliç uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Yarı antrasit özelliğindeki numunelerin biyolojik olarak kükürdünün uzaklaştırılmasına çalışılmış ve liç öncesi ve sonrası kömürün yanması sonucu sülfat kükürdünün bütünüyle SO₂'ye veya külde kalanması sağlanmıştır. Biyoliğin 125. gününden sonra piritik kükürdün %43'ü, toplam kükürdün ise %24'ü uzaklaştırılabilmektedir. Biyolojik kükürt uzaklaştırma yöntemleri hem piritik kükürt hem de organik kükürdün giderilebilmesi için kullanılabildiği belirtilmektedir.

Jorjani ve diğ. 2007 [154] İran Tabas kömürlerden kükürdün (%1.44) uzaklaştırılmasında mikroorganizmalardan yararlanılmış, piritik kükürdün uzaklaştırılması için Acidithiobacillus Ferrooxidans ve Leptospirillum ferrooxidans kullanılırken, organik kükürdü uzaklaştırmak için Rhodococcus P31C1 türü mikroorganizmalardan yararlanılmıştır. Bu çalışma ile piritik kükürdün %91.84'ü, organik kükürdün ise %35.78'inin uzaklaştırılabildiği ifade edilmiştir.

Gonsalvesh ve diğ. 2008 [155] tarafından yüksek oranda kükürt içeren Bulgaristan kömürlerinden, kükürdün uzaklaştırılması amacıyla üç farklı mikroorganizma (Trametes Versicolor, Phanerochaeta Chrysosporium, Pleurotus Sajor-Caju) ve bir karma kültür (ATCC No. 39327) kullanılmış, yapılan çalışmada inorganik kükürdün %79'u uzaklaştırılabılırken, organik kükürdün %13'lük kısmının uzaklaştırılabildiği ifade edilmiştir.

3.2. Yanma Esnasında Kükürt Uzaklaştırma

Hava kirletici emisyonların en yaygın olanı, çevreyi tehdit eden kükürt oksitlerdir (SO_x). Her yıl tonlarca SO₂, çeşitli kaynaklardan yayılarak atmosfere karışmaktadır. Bu emisyonların en önemli bölümü elektrik enerjisi üretmek amacıyla, çok büyük miktarlarda kükürtlü katı ve sıvı yakıtlar yakan, termik santrallerden kaynaklanmaktadır. Yerkürenin kükürt bilançosu incelendiğinde ortalama olarak dünyada yıllık 0.4 milyon ton kükürt dioksit emisyonu insan eli ile çevreye yayılmakta, 2.8 milyon tonu ise doğal olarak sıcak kaynaklardan, volkanik faaliyetlerden H₂S olarak atmosfere yayılmaktadır. Toplam 3.2 milyon tonluk kükürt dioksit emisyonundan 1.2 milyon tonu daha sonra sülfat iyonu şeklinde sulara, kükürtlü termal

kaynaklara ve asit yağmurlarına dönüşerek çevreye geri dönmektedir. 2 milyon ton kükürt dioksit ise gaz olarak biyosfere ulaşmaktadır.

Atmosfere egemen olan kükürdün gaz formu H_2S 'dir. H_2S gazının kaynakları ve temizlenme mekanizmalarının irdelenmesi sonucu kaynağın bir süre için durdurulabilmesi halinde 32 günde tamamen tükenebileceği hesaplanabilmektedir. Tüketici etkenleri, gücünü karşılaştırmalı olarak vermesi açısından aynı hesap tarzıyla tüm kaynaklar susturulursa SO_2 'nin 5 günde, SO_4^{2-} iyonlarının ise 2 günde atmosferden silinip gideceği ortaya çıkmaktadır. Bu da SO_2 'nin özellikle biyosferde henüz çalışma mekanizması çok iyi bilinmemekle beraber H_2S 'ten çok daha güçlü giderici reaksiyonlarının bulunduğunu gösterir.

Dünya Sağlık Örgütü (WHO), üye ülkelere insan sağlığı için SO_2 emisyonu yıllık ortalama olarak geçmişte $80 \mu g/m^3$ sınırını önerdiği halde, günümüzde $60 \mu g/m^3$ sınırının aşılmasını hedef almayı önermektedir. Bu durumda yönetmelik mahalli çevre birimlerine uzun vadeli, maksimum SO_2 emisyonu kabul edilebilir sınır değerleri;

- Yıllık ortalama $60 \mu g/m^3$
- Kış mevsimi ortalaması $120 \mu g/m^3$
- Günlük ortalama $150 \mu g/m^3$
- 1 saatlik ortalama $450 \mu g/m^3$

olarak standartlaştırmıştır.

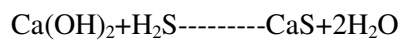
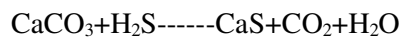
SO_2 'nin termik santraller başta olmak üzere, temelde kömür ve petrol yanma reaksiyonlarına bağlı birçok kaynağı vardır. Bu kaynaklar için kullandıkları yakıt ve teknoloji türü, ısıl büyüklük ve kalan faydalı ömürleri göz önünde bulundurularak farklı emisyon standardı yönetmeliklerle getirilmektedir. Örnek olarak yeni yapılacak 300 MW ve üzerinde gücü olan kömürlü termik santraller için %5 hacimsel oksijen yüzdesi hesabıyla $1000 mg/m^3$ SO_2 sınırı söz konusudur. Bu değer ise kömürün içeriğinde yaklaşık olarak %0.4 kükürt bulundurması anlamına gelir ki ülkemiz linyit kömürleri için 1/5-1/10 kadarı bir kükürt içeriğine sahip olmaları isteniyor demektir. Yine gücü 300 MW'a kadar olan ızgaralı veya toz kömür yakan tesislerde ise %1 kükürt içeren kömürler için ilave bir yatırım öngörülmemiştir. Oysa tekrar etmek gerekirse ülkemiz linyitleri ortalama % 2.5-4 arası kükürt içermekte ve ilave bazı işlemler görmedikçe bu %1 sınırına uymak mümkün görünmemektedir. Bu nedenle, kükürt uzaklaştırma işlemleri ülkemiz kömürleri açısından son derece önemli bir çevre sorununu önlemek için gerekmektedir.

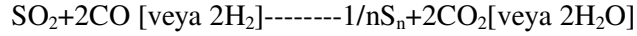
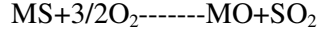
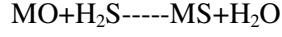
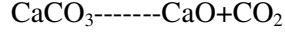
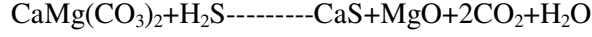
Akışkan yataklı yakma tesisleri çeşitli üstünlükleri bakımından, klasik yakma tesislerinin yerini almaya başlamıştır. Daha 80'li yılların başlarında araştırma laboratuvarlarında pilot ölçekte test edilmekte olan kuru kireç taşı tozu ile akışkan yataklı yakma tesislerinde baca gazından kükürt tutma yöntemi, günümüzde pek çok orta boy hatta büyük termik elektrik santral ve endüstriyel buhar üretim merkezinde fiilen üretim amacıyla kullanılmaktadır. Akışkan yatakta 600-1000 °C sıcaklıkta çalışan aktif yanma bölgesine toz halinde kireç taşı (CaCO₃) pülverize edildiğinde, kükürtlü gazlar bu sıcaklıkta CaSO₄ teşkili ile katı hale dönüşmekte ve diğer uçucu küllerle birlikte toz tutma cihazlarında yakalanarak gaz fazından ayrılmaktadır. Bu işlemde kireçtaşının kömüre oranı ¼ olduğu takdirde %90'lık SO_x tutma verimi elde edilmektedir.

Yanma sırasında kükürt uzaklaştırma, kimyasal olarak çok karmaşık bir işlemdir, fakat yaygın olarak dünyanın birçok yerinde uygulanmaktadır. Bu yöntem kömürdeki hem piritik hemde organik kükürdün uzaklaştırılmasında oldukça etkilidir. Isıl işlem sırasında kömürdeki kükürdün çoğu gaz ve sıvı ürün olarak bünyeden uzaklaşırken, geriye katı bir atık kalmaktadır. Isıl işlem sırasında kömürdeki kükürt bileşikleri çeşitli faktörlere bağlı olarak farklı davranışlar sergilerler. Bu faktörler; ısıl işlem sıcaklığı, toplam kükürt içeriği ve kükürt türlerinin dağılımıdır.

Isıl işlem sıcaklığı 600 °C'den fazla olduğunda, kömürün gözenek yapısı ve matriksinde değişimler meydana gelmektedir. Bünyede bulunan kükürt gaz şeklinde ortamı terk etmektedir. Bu gaz form genelde H₂S şeklindedir. Genelde alifatik merkaptanlar, sülfidler ve disülfidler göreceli olarak düşük sıcaklıklarda H₂S ve SO₂ şeklinde bozunarak yayılırlar. Açığa çıkan bu kükürtlü gaz bileşikleri önceki bölümlerde belirtildiği gibi insanlar ve çevre üzerinde çeşitli olumsuz etkiler gösterirler, bu nedenle çeşitli kalsiyum bazlı (kireç, kireçtaşı, dolomit vs.) sorbentler tarafından atmosfere yayılmadan yakalanmaktadır. Ucuz olmaları nedeniyle kalsiyum bazlı sorbentler tercih edilmektedir, ayrıca Zn, Mn, Cu ve Fe metal bileşikleri, kalsiyum asetat, V₂O₅, TiO₂, etrinjit (kalsiyum sulfoaluminat hidrat), aktif karbon kullanılan diğer sorbentlerdir [160, 161, 18, 162, 20, 61, 163, 23, 164]. Sorbent tipi ve kömür tane boyutu kükürt yakalama verimini önemli ölçüde etkilemektedir [161].

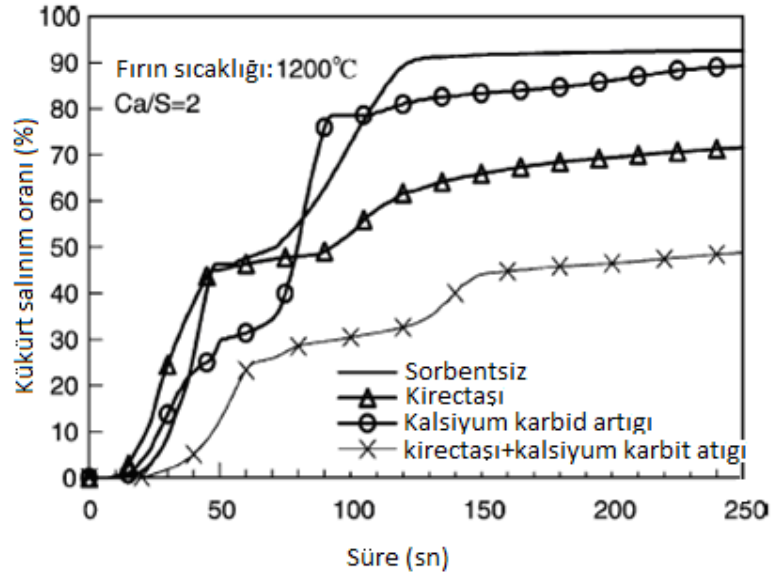
Aşağıda kalsiyum bazlı sorbentler ve metal bileşikleri ile kükürt bileşikleri arasında oluşan reaksiyonlar verilmektedir.





Yapılan çeşitli çalışmalarda, kirecin kükürt uzaklaştırma etkinliği %30-45, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'nin %40-60, dolamitin %40-60 ve dolamitik hidratın %50-65 olduğu ifade edilmektedir. Kireç taşının yüksek sıcaklıklarda termal olarak stabil olmaması kükürt uzaklaştırma etkinliğinin istenilen seviyelerde olmasını etkilemektedir. Bu nedenle termal stabilitesi yüksek olan SrCO_3 , BaCO_3 ve $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ gibi sorbentler geliştirilmişler, fakat üzerlerinde hala çalışmalar devam etmektedir. Bu yeni geliştirilen sorbentler CaCO_3 'a göre daha yüksek sıcaklıklarda kükürt uzaklaştırma kabiliyetlerine sahiptirler fakat maliyetleri daha yüksektir [19, 164].

Yanma sırasında kömürden kükürt uzaklaştırmada termal koşullar oldukça etkilidir. Sorbentin kömüre belirli oranda karıştırılması veya yanma odasına püskürtülerek verilmesi ile kükürt uzaklaştırma verimliliği %26.6 ile 56.7 arasında değişirken, iki yöntem kombine bir şekilde uygulanması durumunda oran %75 seviyelerine kadar çıkmaktadır. İdeal olarak varsayılan Ca/S oranı ikidir [160, 164, 19]. Sorbentin tane boyutu da uzaklaştırılan kükürt miktarını önemli ölçüde etkilemektedir, 1-3 mm tane boyutundaki sorbent ile %24 oranında kükürt uzaklaştırılabilirken, tane boyutu biraz daha küçültüldüğünde bu oran %30 seviyelerine, 75-0.1 mikron tane boyutundaki sorbent ile işlem gerçekleştirildiğinde bu oran %36-40 seviyelerine kadar çıkabilmektedir [19, 20]. Aşağıdaki Şekil 3.8'de kömürün yanması sonucu açığa çıkan SO_2 salınımının, kullanılan farklı sorbentler ile yakalanmasını göstermektedir.



Şekil 3.8 Kalsiyum bazlı sorbentlerin kömürün yanması sırasında açığa çıkan SO₂ miktarına etkisi

Şekil 3.8’de herhangi bir sorbent kullanılmadan yapılan yakma işleminde SO₂ yayılımı hızlı ve oldukça fazla miktarda olmaktadır. Farklı sorbentler ile gerçekleştirilen yakma işlemlerinde sorbent türüne bağlı olarak yayılan SO₂ miktarı azalmaktadır. Yukarıda bahsedilen çeşitli etkenler sorbentin SO₂ yakalama kabiliyetlerini olumlu veya olumsuz şekilde etkilemektedir.

Kömürün yanması sırasında oluşan SO₂’yi kireç ilave ederek, jips şekline dönüşmesi sağlanmış ve bu yol ile Beypazarı-Çayırhan linyitlerinden yanma esnasında kükürdün %70’i kireç tarafından tutulabilmiştir. Kömür ile kireç biriket şeklinde bir araya getirilerek yapılan kükürt uzaklaştırma işlemlerinde kömür tanecikleri ile sorbentler daha uzun süre temas halinde olacaklarından SO₂ yakalama etkileri daha yüksek olmaktadır [160]. Ayrıca kömürün yanma sırasında sadece parça kireç atılarak yapılan kükürt tutma işlemi ile benzer sonuçların elde edildiği belirtilmiştir [17].

Lu ve diğ. 2003 [164] yanma sırasında kömürden kükürdün uzaklaştırılması amacıyla kireçtaşı, vermiculite ve bentonit kullanılmış, SO₂ uzaklaştırmada etkili olan çalışma parametreleri araştırılmıştır. Vermiculite’in CaCO₃ ile SO₂ arasındaki etkileşimi arttırdığı belirtilmekte, bentonitte kuru direncin artırılması amacıyla kullanılmıştır. 2 gr vermiculate 950 °C de Ca/S oranı 2.55 olacak şekilde karıştırıldığında max. SO₂ uzaklaştırma oranı olan %97.9 elde edilmiştir.

Sütçü 2004 [18] yüksek oranda organik kükürt içeren (%12 toplam kükürt, %10.87 organik kükürt) Bolu-Mengen linyitlerini, Ca bazlı sorbentler ile ısıtma işlemine tabi tutulmuş, kükürt uzaklaştırmaya olan etkilerini araştırmıştır. Yapılan deneylerde sıcaklık artışına bağlı olarak kömürde (K), kömür+kireçte (K+K), kömür+kireç taşında (K+Kt) ve kömür+dolomitte (K+D) meydana gelen değişimler incelenmiştir. Kükürt uzaklaştırmak amacıyla ısıtma işlemi hem CO₂ hem de N₂ atmosferlerinde gerçekleştirilmiştir. Yapılan bu çalışma ile en yüksek kükürt uzaklaştırma (%84.97) kireçtaşı kullanılarak CO₂ atmosferi altında sağlanmıştır.

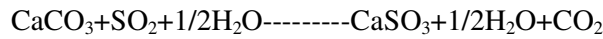
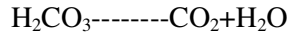
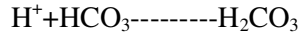
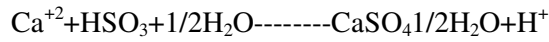
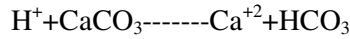
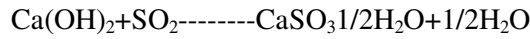
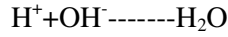
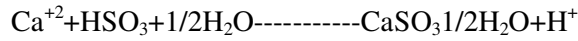
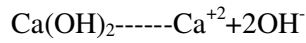
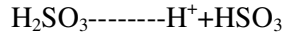
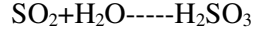
Zhao ve Dandan 2009 [20] tarafından yanma sırasında kükürdün uzaklaştırılmasında nano boyuttaki TiO₂, CaO ile beraber sorbent olarak kullanılmıştır. TiO₂ yüksek sıcaklıklarda stabil kimyasal özellik gösteren, güçlü redoks ve katalitik, aynı zamanda toksik olmayan bir sorbent olarak tanımlanmıştır. Çalışmada bu sorbent, nano boyutlarda kullanıldığı için oldukça yüksek yüzey alanı ve yüzey enerjisine sahiptir. Kükürt uzaklaştırmada etkili olan sorbent miktarı, Ca/S oranı ve yanma sıcaklığının etkilerini incelemişler, %6 TiO₂, Ca/S oranı 2 ve 850 °C sıcaklıkta %87.7 verim ile kükürt uzaklaştırılabildiği ifade edilmiştir. Bu oran TiO₂ kullanılmadan uzaklaştırılan kükürt veriminden %16.8 daha yüksek olduğu ifade edilmektedir. TiO₂ ilavesi ile kömür külünün gözenek çapı ve yüzey alanında artışların olduğu bunda hem yanmayı hem de kükürt uzaklaştırmayı olumlu yönde etkilediği ifade edilmiştir.

3.3 Kömür Yakıldıktan Sonra Oluşan Baca Gazındaki Kükürdün Uzaklaştırılması

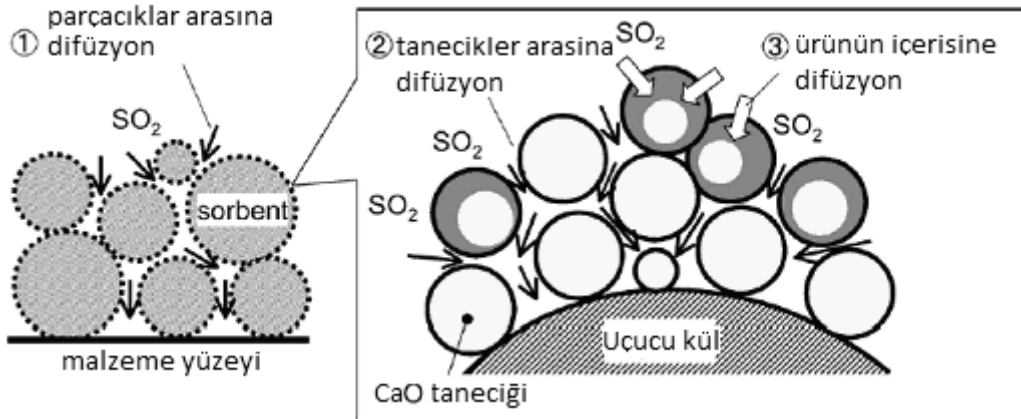
Yanma işleminden sonra kükürt uzaklaştırmada, yanma sırasında oluşan kükürt oksitler, kimyasal sorbentler kullanılarak yanma gazlarından ayrılmaktadır. Yanma esnasında azot oksitler de oluşmakta, bu yöntemler uygulanarak hem kükürt oksitlerin hem de azot oksitlerin atmosfere yayılmaları önlenmektedir. Kullanılan kimyasal sorbentler, yanma sırasında oluşan kükürdü katı formda tutarlar böylece havanın kirlenmesinin önlenmesinde oldukça etkilidirler [165, 25]. Kükürt oksit tutmada iki temel yaklaşım bulunmaktadır. Bunlardan birincisi yanma sırasında oluşan gazların yanma odasında, bir gaz temizleyici sistemden geçecek şekilde ayrılması, ikincisi ise kimyasal sorbentlerin yakıt ile birlikte doğrudan yanma odasına verilmesidir.

Gaz temizleyici sistemler, yanma sonucu oluşan gazlardan SO₂'yi ayıran ve kullanılan kimyasal sorbentler yardımı ile tutarak bir yerde biriktirmesi şeklinde çalışmaktadır [3, 166]. Bu sistemler gereksinime uygun olarak her türlü tesise uyarlanabilmektedirler [23, 167]. Gaz temizleyici sistemlerin; yağ, kuru-sprey, venturi ve kuru sorbent püskürtücülü olarak çeşitli tipleri mevcuttur [21, 24, 25, 64, 168, 169,].

En yaygın olarak kullanılan sorbentler kireçtaşı ve kireçtir, bu sorbentler ucuz ve kolay temin edilebilmeleri nedeniyle tercih edilmektedir [170, 171, 3, 168, 167, 169, 172]. Kirecin reaktivitesi daha yüksek olduğu için hızlı bir şekilde kükürdü tutarak ortamdan uzaklaştırmaktadır. Kireç ve kireçtaşının SO₂ ile gerçekleştirdikleri reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



Kalsiyum bazlı sorbentlerin SO₂ tutma oranları Ca/S oranı 2 olduğu durumda düşük seviyelerde kalmakta, bunun sebebi olarak da kireç ve kireçtaşının spesifik yüzey alanları ve gözenek hacimlerinin düşük olması olarak gösterilmektedir. Daha etkili SO₂ uzaklaştırmak amacıyla kireç ve kireçtaşı çeşitli ısıl işlemlerden geçirilerek kalsine veya hidrate hale getirilmektedir. Böylece Ca bazlı sorbentlerin spesifik yüzey alanları ve gözenek hacimleri artırılmaktadır. Daha da yüksek oranda SO₂ tutmayı amaçlayan araştırmacılar, Ca bazlı sorbentleri çeşitli bileşikler (uçucu kül, metal oksitler vs) ile karıştırdıktan sonra ısıl işleme tabi tuttuklarında daha da yüksek yüzey alanı ve gözenek hacmi elde ettiklerini belirtmişlerdir [24]. Li ve diğ. 2007 [25] Ca/S oranı 2 olacak şekilde CaO/uçucu kül karışımını hidrate ederek %95 oranında SO₂ tuttuklarını ifade etmişlerdir (şekli 3.9). Şekil 3.9'da sorbentler üzerine farklı tip kükürt tutma mekanizmaları görülmektedir.



Şekil 3.9 Çeşitli SO₂ yakalama mekanizmaları [25]

Davini 2000 [22] yaptığı bu çalışmada yaygın olarak kullanılan kireçtaşının yerine yüksek oranda Ca(OH)₂ içeren mermer tozu kullanmayı denemiş ve kullanılan kireçtaşından daha iyi sonuçlar elde ettiğini ifade etmiştir. Son zamanlarda baca gazından kükürt tutmak amacıyla sorbent membranlar geliştirilmiş ve bazı tesislerde uygulama alanı bulduğu ifade edilmektedir.

Hill ve Zank 2000 [21] tarafından baca gazından kükürt uzaklaştırmak için kuru spray absorpsiyon tekniğini uygulanmış, kükürt uzaklaştırma veriminde etkili olan parametreler ile bir model oluşturulmaya çalışılmıştır. Kükürt uzaklaştırma veriminde Ca(OH)₂'in kuruma koşullarının etkili olduğu belirtilmektedir. Kuru spray yönteminde Ca(OH)₂ ve su karışımı baca gazı içerisine püskürtülmekte, ortam sıcaklığının etkisi ile su buharlaşmakta ve CaO oluşarak baca gazı içerisindeki SO₂ ile reaksiyona girmekte, katı fazda CaSO₄ oluşturmaktadır. Daha sonra bu bileşik filtreler veya elektrostatik yöntemler uygulanarak baca gazından ayrılıp atılmak üzere depolanmaktadır.

Davini 2003 [23] baca gazından kükürdün uzaklaştırılması çalışmalarında tekstil atıklarından oluşturulan aktif karbonun kullanılabilirliğini araştırmış, aktif karbonun bu konudaki avantajlarını ortaya koymuştur (daha iyi gözenek boyut dağılımı, daha yüksek yüzey alanı, daha hızlı adsorpsiyon kinetiği ve daha düşük basınç gerektirmesi). Ayrıca aktif karbonda desorpsiyon yeteneğinin de yüksek olması, böylece defalarca kullanılabilmesine olanak sağladığını ifade etmiştir. Aktif karbonun daha yüksek oranda SO₂ tutabilmesi için üzerinde çeşitli modifikasyonların (N₂, O₂ ve NH₃ ile) yapılması gerekliliği belirtilmiştir.

Montagnaro ve diğ. 2003 [163] akışkan yataklı yakma sistemlerinde kükürdün uzaklaştırılması amacıyla kalsiyum sulfoalüminat hidrat olan etrinjit

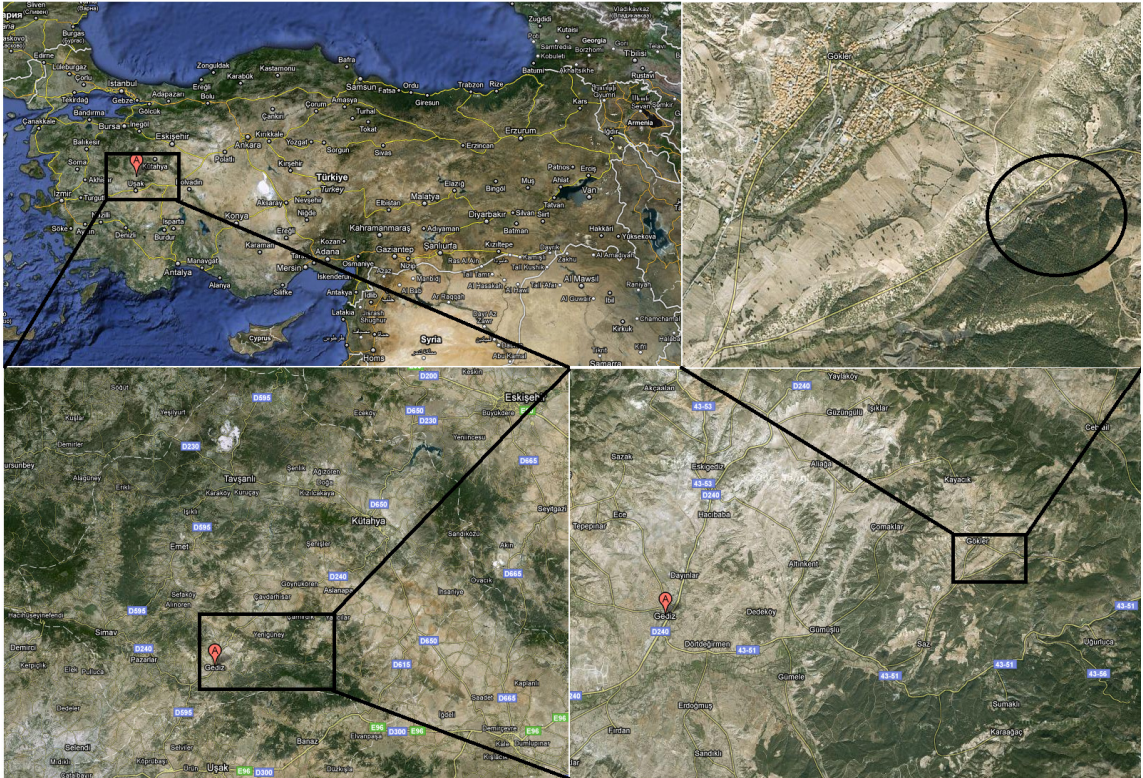
($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$), sorbent olarak kullanılmış ve sorbent olarak etrinjitin kükürt uzaklaştırmadaki etkinliği araştırılmıştır. Etrinjitin yüksek gözenek hacmi ve yüzey alanı ile kireç ihtiva etmesi nedeniyle kükürt yakalama kabiliyetinin yüksek ve yaygın olarak kullanılan kireçtaşıdan daha reaktif olduğu ifade edilmektedir. Yapılan çalışmalar sonucu etrinjitin kireç ve kireçtaşıdan çok daha yüksek oranlarda (10-100 kat) kükürt oksit tutma kapasitesine sahip, iyi bir sorbent olduğu ifade edilmektedir.

Görkem ve Oğuz 2006 [24] baca gazı kükürt uzaklaştırma yöntemlerinden kuru yöntemi tercih etmişler ve sorbent olarak kireçtaşı ile birlikte uçucu kül ve jibs kullanmışlardır. Bilindiği üzere sorbent ile uçucu kül ısıl işleme tabi tutulduğunda çok daha yüksek yüzey alanı ve gözenek hacmine sahip olmakta, bu durumda uzaklaştırılan SO_2 miktarını arttırmaktadır. Yazarlar termik santrallerin oluşturduğu büyük miktarlardaki artıkların, SO_2 tutma konusunda kullanılmasının oldukça faydalı olacağını ifade etmişlerdir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Malzeme

Deneysel çalışmalarda yüksek oranda kükürt içeren kömür numuneleri, Gediz Madencilik A.Ş.'ye ait, yeraltı üretim yönteminin uygulandığı, kömür yatağından alınmıştır. Kömür yatağı Kütahya iline 95 km, Gediz ilçesine 15 km mesafede bulunan Gökler Kasabası'nda bulunmaktadır. Üretilen yüksek oranda kükürt içeren kömür, tesisin içinde bulunan açık stok sahasında depolanmakta, daha sonra sınıflandırılıp torbalanarak satışa sunulmaktadır. Stok sahasının belirli noktalarından, uygun numune alma teknikleri uygulanarak yaklaşık 300-350 kg temsili kömür numuneleri alınmış, Dumlupınar Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama Laboratuvarına getirilmiştir. Şekil 4.1'de kömür numunesinin temin edildiği bölgenin yer bulduru haritası görülmektedir.



Şekil 4.1. Kütahya-Gediz-Gökler yöresi kömür yatağı yer bulduru haritası

4.2 Malzeme Karakterizasyonu

4.2.1 Numune hazırlama

Deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere alınan temsili kömür numuneleri, laboratuvar ortamında harmanlanarak homojen bir yapı elde etmek amacıyla karıştırılmıştır. Konileme-dörtleme yöntemi uygulanarak azaltılan, homojen yapının sağlandığı, temsili kömür numuneleri, malzeme karakterizasyonu ve deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere orijinal halini koruması amacıyla poşetlenmiş ve depolanmıştır. Temsili olarak ayrılıp poşetlenen kömür numuneleri, kullanılmadan önce, çeneli ve merdaneli kırıcılar kullanılarak boyut küçültme işlemine tabi tutulmuşlardır. Karakterizasyon çalışmalarında tam kömür analizi (nem, kül, kükürt, sabit karbon, uçucu madde, alt ısı değer, C, H, N, O), tane boyut analizi ve tane boyutuna bağlı olarak kül ve kükürt dağılımı, kimyasal analiz, minerolojik analiz, petrografik analiz, ısı ortamda meydana gelen değişim (DTA-TG), kömürün inorganik ve organik yapısını belirlemek amacıyla FTIR ve parlak yüzey oluşturularak yüzey analizleri yapılmıştır.

Yüksek oranda kükürt içeren Gediz yöresi kömürlerinin tam kömür analizi Maden Tetkik ve Arama (MTA) laboratuvarlarında yapılmış ve analiz sonuçları Çizelge 4.1'de verilmiştir. Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi oldukça düşük nem (%3.3) içeriğine sahip Gediz yöresi kömürleri yüksek sayılabilecek kül (%25.99) içeriğine, buna rağmen yüksek ısı değere (5607 kcal/kg) sahiptir. Kül uzaklaştırma işlemi sonucu yöre kömürlerinin ısı değeri 7500 kcal/kg'a kadar çıkabilmektedir. Yüksek oranda kükürt içeren Gediz yöresi kömürlerinde (%7.06 S) yapılan analizler sonucu %3.55 piritik ve %2.89 organik kökenli kükürt bulunmaktadır. Analiz sonuçlarından da görülmektedir ki Gediz yöresi kömürleri yarı yarıya piritik ve organik kükürt içeriğine sahiptir.

Çizelge 4.1 Deneysel çalışmalarda kullanılan kömür numunesinin tam kömür analiz sonuçları (MTA)

Kısa Analiz	(%)	Elementel Analiz	(%)
Nem	3.3	Karbon	78.41
Kül	25.99	Hidrojen	5.12
Uçucu Madde	32.81	Azot	1.61
Sabit Karbon	37.9	Oksijen (Farktan)	7.8
		Toplam Kükürt	7.06
		Organik Kükürt	2.89
Alt Isıl Değer	5607 kcal/kg	Piritik Kükürt	3.55
		Sülfat Kükürdü	0.62

4.2.2 Tane boyut analizi

Temsili kömür numuneleri üzerinde yapılan tane boyut analizi ve boyuta bağlı olarak kül ve kükürt dağılımları Çizelge 4.2’de verilmiştir. Tane boyut analizi standart laboratuvar elekleri (63, 31.5, 16, 12.5, 4, 2 ve 1 mm) kullanılarak kuru ortamda gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.2 incelendiğinde kömürün kükürt içeriğinin tane boyutuna bağlı olarak değişiklik göstermediği, fakat kül içeriğinin tane boyutu küçüldükçe önemli oranda arttığı görülmektedir. Yöre kömürlerinin tane boyutuna bağlı olarak ısı değerleri boyut küçüldükçe azalmakta, fakat tüvenan halde bile oldukça yüksek ısı değerine (5607 kcal/kg) sahip olduğu görülmektedir. Tane boyut analizi ve boyuta bağlı olarak gerçekleştirilen kül, kükürt ve ısı değer analizleri Dumlupınar Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama laboratuvarında bulunan Nüve marka MF 120 model kül fırını, LECO marka SC 144 DR model kükürt-karbon cihazı ve İka marka c7000 model kalorimetre cihazları kullanılarak standartlara uygun (ASTM D3174, ASTM D3177, ASTM D2015 sırasıyla) olarak gerçekleştirilmiştir. Standart kül, kükürt ve ısı değer analizlerinin yapımı Ek 1, Ek 2 ve Ek 3’de verilmiştir.

Çizelge 4.2 Tane boyut dağılımı ve boyuta bağlı olarak kül, kükürt ve ısı değer analizleri

Tane Boyutu (mm)	Miktar (%)	Kül (%)	Σ Kül (%)	Toplam Kükürt (%)	Σ Kükürt (%)	Alt Isıl Değer (Kcal/kg)
+63	11.51	19.51	19.51	6.90	6.90	6237
-63+31.5	18.31	25.21	23.01	7.42	7.22	5683
-31.5+16	22.95	25.20	23.96	6.93	7.09	5685
-16+12.5	4.37	24.48	24.00	7.08	7.09	5754
-12.5+4	24.04	23.97	23.99	7.35	7.17	5803
-4+2	8.86	26.80	24.27	6.62	7.11	5529
-2+1	4.64	35.50	24.82	6.68	7.09	4684
-1	5.32	46.85	25.99	6.42	7.06	3582
Toplam	100	25.99		7.06		5607

4.2.3 Kimyasal analiz

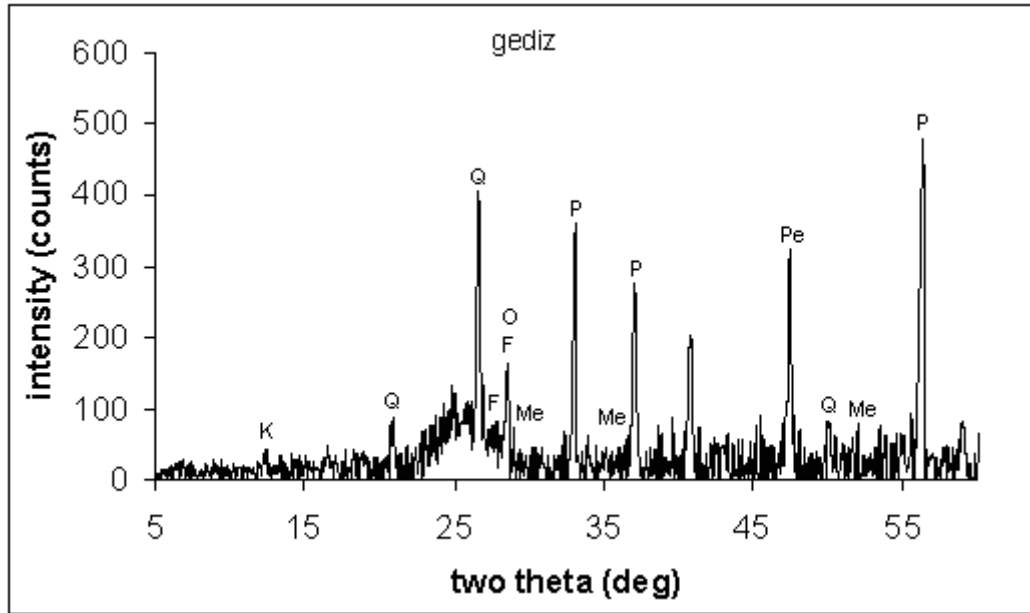
Gediz yöresi kömürlerinin kimyasal analizi DPÜ Mühendislik Fakültesi Seramik Mühendisliği laboratuvarında bulunan Spectro marka X Lab 2000 model XRF cihazı ile gerçekleştirilmiştir. 0.150 mm altına öğütülmüş olan kömür numunesi standart bağlayıcılar kullanılarak, belirli bir basınç altına preslenerek tablet haline getirilmiştir. Uygun analiz metodu seçilerek bu cihaz ile analizler gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçları Çizelge 4.3’de verilmiştir. Çizelge 4.3 incelendiğinde kömür bünyesinde önemli miktarda silikat mineralleri ve demirin varlığı görülmektedir.

Çizelge 4.3. Gediz yöresi kömürlerinin kimyasal analiz sonuçları

Bileşik Adı	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃
Miktarı (%)	4,15	0,014	3,75	0,25	0,16	2,26	0,14	22,07

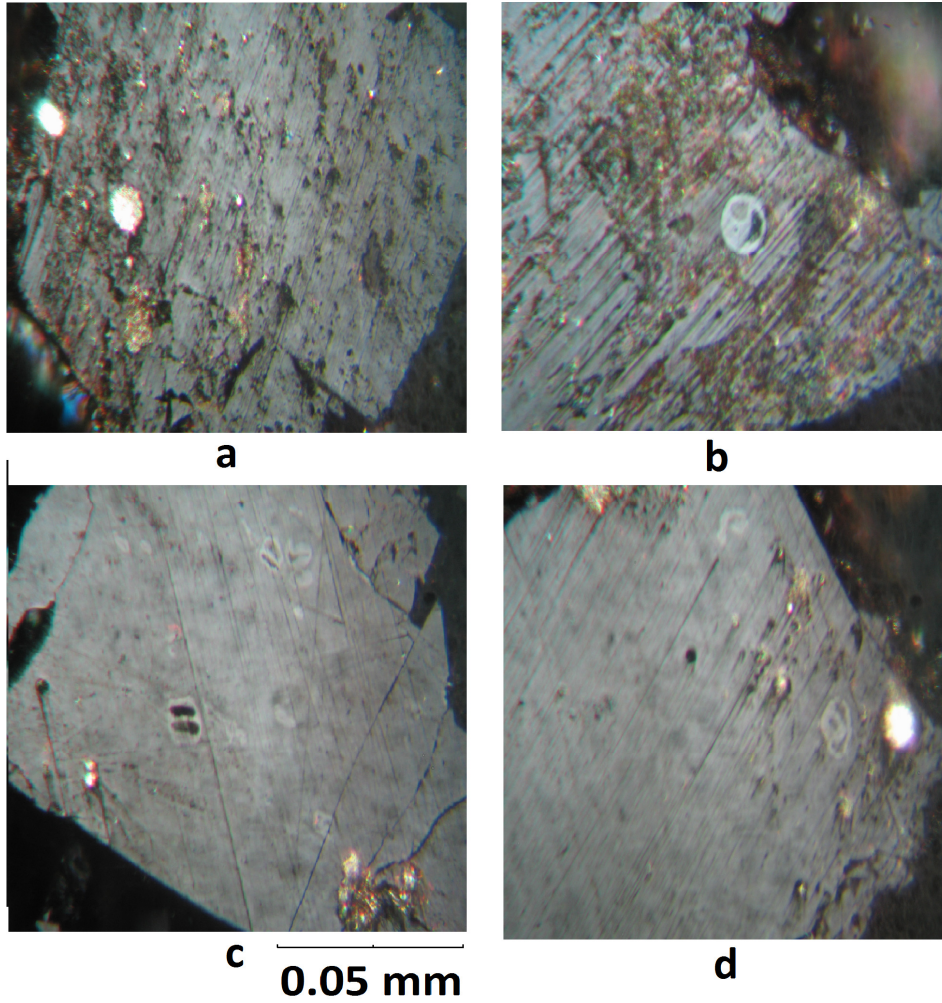
4.2.4 Minerolojik analiz

Yöre kömürlerinin minerolojik analizleri yine DPÜ Mühendislik Fakültesi Seramik Mühendisliği laboratuvarında bulunan Rigaku MiniFlex marka XRD cihazı ile yapılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.2’de verilmiştir. Bu cihaz ile analizler; 0.150 mm altına öğütülen malzemenin belirli bir basınç altında preslenerek tablet haline getirilmesi ile yapılmıştır. Şekil 4.2 incelendiğinde kömür numunesinde önemli miktarda pirit ve melnikovit (jel pirit) varlığı görülmektedir, piritle beraber bünyede ayrıca kuvarsın ve kalsitin varlığında görülmektedir. Yöre kömürlerinde ayrıca ikincil olarak kaolin, illit, dolomit, jibs ve markasit bulunurken, az miktarda da karışık kil mineralleri, feldispat ve opal varlığına rastlanmaktadır. Yöre kömürleri bünyesinde az miktarda da olsa serbest pirit tanecikleri de bulundurmaktadır. Yöre kömürlerinin içerdiği kükürt, kömür matriksi içerisinde çok ince boyutta disemine olmuş jel pirit ve kömürün oluşumundan kaynaklanan organik kökenli kükürt şeklindedir. İnorganik yapının önemli bir kısmını oluşturan piritler 5-20 mikronluk tanecikler ve kümeler halinde kömür matriksi içerisinde (diajenetik framboidal pirit) ve mikro çatlaklar içerisinde (epijenetik kristal ve masif tanecikler) dağılmış olarak bulunmaktadır. Çığatay mineraloji-petrografi laboratuvarına (Ankara) yaptırılan parlak yüzey analizlerinde belirtilen minerallerin varlığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.2 Gediz yöresi kömürleri XRD paterni (K: Kaolin, Q: Kuvars, F: Feldispat, O: Ortoklaz, P: Pirit, Pe: Perovskite (CaTiO₃), Me: Melnikovite)

Gediz yöresi kömürlerinin içerdiği piritik kükürdün tane boyutunun daha iyi anlaşılması amacıyla MTA laboratuvarları ve Çağatay Mineroloji-petrografi laboratuvarları tarafından parlak yüzeyler oluşturularak, fotoğrafları çekilmiş ve Şekil 4.3’de verilmiştir. Şekil 4.3 incelendiğinde kömür bünyesinde bulunan silikatlı mineraller ile önemli miktarda çok ince boyutlardaki pirit tanecikleri görülmekte, pirit taneciklerinin boyutları 5-20 mikron arasında değiştiği tespit edilmiştir. Piritin büyük bölümü kömür parçaları içinde kenetli halde bulunmakta, az miktardaki piritte serbest taneler halinde bulunmaktadır. Pirit, kürecikler şeklinde, ayrıca öz (idyofom), yarı-öz şekilli (hipidyomorf) taneler halinde bulunmaktadır. Kömür parçaları içindeki pirit tanecikleri heterojen yapı göstermektedir. Küre şeklindeki piritlerin boyutu 20 mikron kadardır ve bunlar piritleşmiş bakterilerdir. Bazen bu yapıların birkaçı topluluk oluşturmaktadır. Ayrıca az miktarda daha iri boyutlu serbest ve kenetli pirit taneleri de gözlenmektedir. Pirit taneciklerinin kömür yapısı içerisinde çok küçük boyutlarda dağılmış olduğu (a-b), bazı pirit taneciklerinin de kömür bünyesinde bulunan mikro gözenekler ve bazı mikro çatlaklar içerisinde bulunduğu (c-d) görülmektedir.



Şekil 4.3 Gediz yöresi kömürlerinin parlak yüzey fotoğrafları

4.2.5 Petrografik analiz

Gediz yöresi kömürlerinin organik yapısını oluşturan maseral gruplarının belirlendiği petrografik analizler MTA laboratuvarları tarafından yapılmıştır. Yapılan incelemeler sonucu organik yapının büyük bölümü vitrinitten oluştuğu (içinde bitkisel yapının görülmediği gri, bazen sarımsı beyaz renkli), vitrinit zemin üzerinde inertinit ve az miktarda eksinitin bulunduğu belirlenmiştir. Yöre kömürlerinin petrografik analiz sonuçları Çizelge 4.4’de verilmiştir. MTA laboratuvarları tarafından yapılan petrografik analiz sonuçlarında Gediz yöresi kömürlerinin alt bitümlü kömür sınıfına girdiği ifade edilmekte, yapılmış bazı çalışmalarda [173, 174] yöre kömürlerinden bitümlü kömür olarak bahsedildiğine rastlanmıştır. Yapılan makroskopik ve mikroskopik incelemelerde kömürün rengi kahverengimsi siyahtan parlak siyaha kadar değiştiği görülmektedir. Sert ve kırılğan bir yapı gösteren Gediz yöresi kömürleri yer yer dilinimlere

sahiptir. Ayrıca, kömür bünyesinde oldukça yüksek oranda vitrinitin bulunması yöre kömürlerinin koklaşma özelliğine sahip olduğunu göstermektedir.

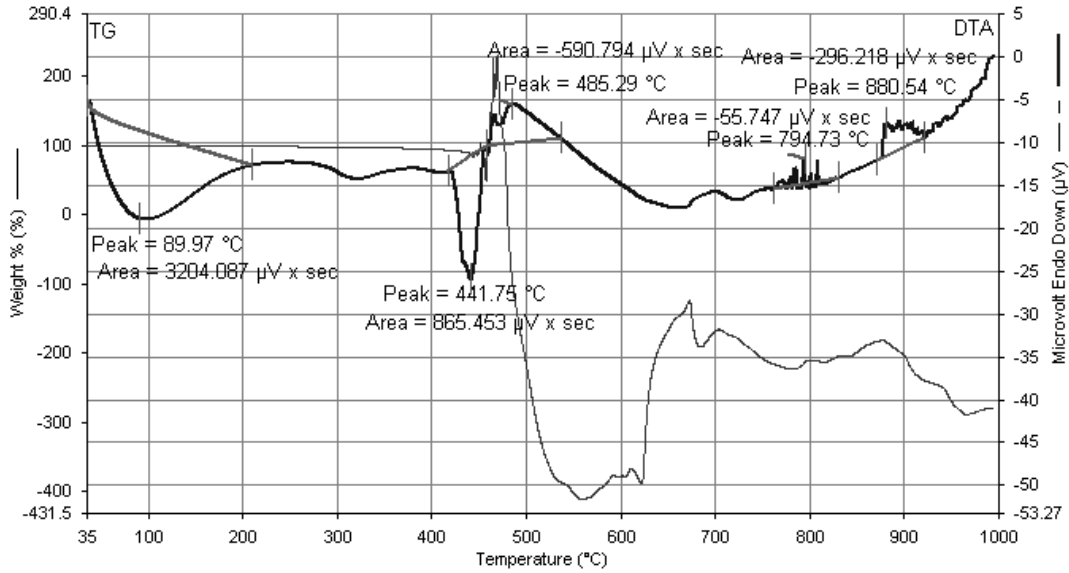
Çizelge 4.4. Gediz yöresi kömürlerinin petrografik analiz sonuçları

Maseral Adı	Vitrinit	Eksinit	İnertinin	Pirit	Silikatli mineraller
Miktarı (%)	87	2	2	5	4

4.2.6 Isıl işlem sırasındaki davranış analizi (DTA-TG)

Termo Gravimetrik Analiz (TGA) artan ortam sıcaklığına bağlı olarak malzemenin kütle değişiminin termobalans ile sürekli olarak ölçüldüğü bir yöntemdir. Malzemedeki nem ve uçucu madde miktarı hakkındaki bilgiyi kütle kaybı değişimi olarak vermektedir. Maksimum 1000 °C'ye kadar değişik gaz atmosferlerinde çalışılabilmekte, tipik ısıtma sıcaklığı 10 °C/dak ve optimum numune ağırlığı ise 10-100 mg arasındadır. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ise, zamana bağlı olarak malzemelerin referans ve numune arasındaki sıcaklık farkını artan sıcaklığa bağlı olarak ölçmektedir. Isı akısının sıcaklık kontrollü bir ortamda değişimi, numunenin hangi sıcaklıkta ve ne kadar termal reaksiyona uğradığı ve bu reaksiyonların derecesi, ekzoterm ve endotermilerin, erime, kristallenme ve faz değişimleri hakkında bilgi vermektedir. Değişik gaz atmosferi altında 1300 °C'ye kadar işlem yapılabilir. Yöre kömürlerinin ısıl işlem sırasındaki davranışlarını belirlemek amacıyla DPÜ Mühendislik Fakültesi Seramik Mühendisliği laboratuvarında bulunan Perkin Elmer Diamond marka TG-DTA-DSC cihazında analizler gerçekleştirilmiş ve Şekli 4.4'de verilmiştir.

Şekil 4.4 incelendiğinde oldukça düşük neme sahip olan Gediz yöresi kömürlerinde 250 °C'ye kadar, bünyede bulunan az miktardaki nem ortamdan uzaklaşmakta ve kütlede çok az bir değişim meydana gelmektedir. 250-450 °C sıcaklık aralığında yine kütlede çok belirgin bir değişim olmamakta, proliz suyu olarak tanımlanan nem tamamıyla bünyeden uzaklaşmaktadır. 450-470 °C dolaylarında kömür oksitlenmeye başlamakta ve kütlede belirgin bir artış meydana gelmektedir. Bu sıcaklığın hemen üzerinde 560 °C'ye kadar kömürün bünyesinde bulunan uçucu maddelerin büyük bir bölümü bünyeden uzaklaşmakta ve yarı kok oluşumu başlamaktadır, bu nedenle kütlede oldukça belirgin bir azalmanın olduğu görülmektedir. Bu sıcaklıktan sonra çeşitli gaz, sıvı ve katı ürünler oluşmaktadır. Sıcaklık artışının devamı ile kütlede bir miktar artış meydana gelmekte ve kömürün organik kısımları yanarak geride kül bırakmaktadır.



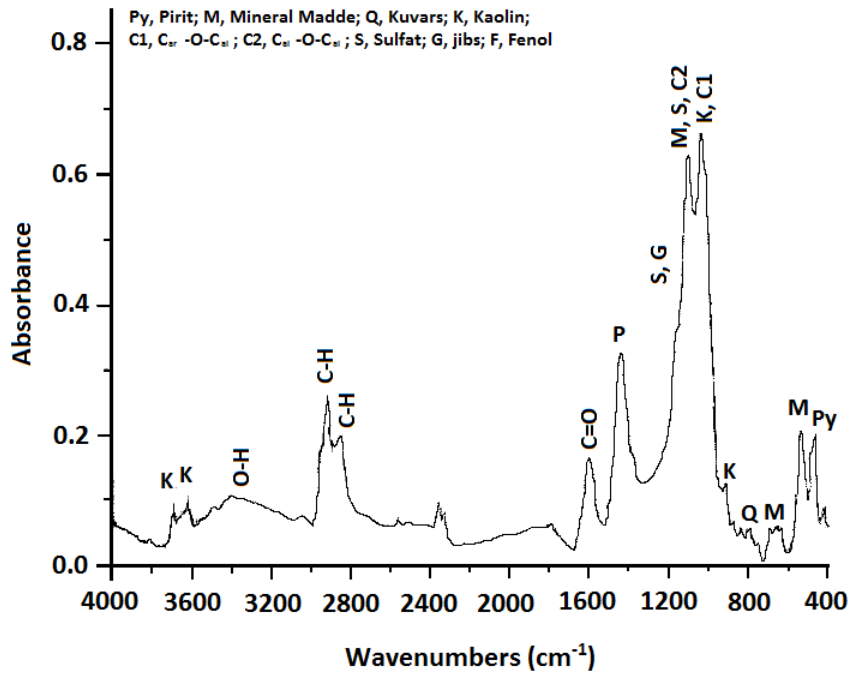
Şekil 4.4 Gediz yöresi kömürlerinin DTA-TG değerleri

DTA eğrisi incelendiğinde kömür numunesi TG grafiği ile uyumlu olarak önce dışarıdan ısı alarak endotermik bir reaksiyon göstermekte ve bünye neminin önemli bir kısmının uzaklaşmasına neden olmaktadır. 450 °C'ye kadar bu durum devam ederken, bünyede bulunan uçucu maddelerin uzaklaşması ile kömür tutuşmaya başlamakta ve ekzotermik reaksiyon sonucu dışarı ısı vermeye başlamaktadır. Yarı kok oluşumunun tamamlandığı sıcaklık olan 575 °C'ye kadar devam eden reaksiyon, yavaşlayarak yanma işleminin sonlanmasına kadar devam etmektedir. Oldukça yüksek ısı değerine sahip olan Gediz yöresi kömürleri tutuşma sıcaklığı 440 °C civarında iken, 485-500 °C'de kömür maksimum sıcaklığa yükselmekte ve 800 °C civarında da yanmanın bittiği sıcaklık olarak görülmektedir.

4.2.7 FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) analizi

FTIR katı ve toz numuneler için kullanılan bir tekniktir. Numune önce agat havanda KBr ile öğütülmekte sonra, 200 bar basınçla preslenip tablet haline getirilmektedir. KBr görünür bölge dışında kaldığından alınan spektrum sadece numuneye ait olmaktadır. Analiz sonuçları, 3 taramanın ortalamasının alınmasıyla dalga boyları 4000-400 cm^{-1} aralığında verilmektedir. İnfrared spektroskopisi katı yüzeylerdeki gaz ve sıvı adsorbsiyonunun incelenmesi amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Kantitatif analizlerden çok kalitatif analiz amacıyla kullanılmaktadır. Her mineralin kendine özgü bir spektromu olduğundan kolaylıkla kalitatif analizi yapılabilmektedir. Gediz yöresi kömürlerinin inorganik ve organik yapılarını

belirlemek amacıyla FTIR analizleri DPU Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde bulunan Perkin Elmer BX model FTIR cihazında gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 4.5’de verilmiştir. Şekil 4.5 incelendiğinde 536, 667, 694 ve 1099 cm^{-1} dalga boylarında mineral madde pikleri görülmekte, özellikle kaolin varlığı 914, 1033, 3620 ve 3694 cm^{-1} ’de kendini göstermektedir. 779 cm^{-1} ’de kuvars piki ile 1164 cm^{-1} ’de jibs piki bulunmakta, ayrıca bünyede bulunan pirit kendini 470 cm^{-1} ’de göstermektedir. Kömürün organik kısmı ise 1700 cm^{-1} ’de C=O karboksil gruplar, 3300-3400 cm^{-1} ’de O-H kuvvetli bağları bulunmaktadır. C-H kuvvetli alifatik bağlar 2850 cm^{-1} ’de yoğun bir şekilde görülürken, 1033-1100 cm^{-1} dalga boyunda $\text{C}_{\text{al}}\text{-O-C}_{\text{al}}$ ve $\text{C}_{\text{ar}}\text{-O-C}_{\text{al}}$ bağlarının mineral madde ile birlikte bulunduğu görülmektedir.



Şekil 4.5. Gediz yöresi kömürlerinin infrared spektrumu (FTIR)

4.2.8 Yüzdürme-batırma (yıkabilirlik) testleri

Bir kömür yığını, değişik kül içeriklerine sahip çok sayıda parçacıklardan oluşmaktadır. Bu kömür yığınının ortalama kül oranı, yığın içerisindeki az veya çok küllü parçacıkların miktarlarına bağlı olarak değişmektedir. Az küllü kömür elde edilebilmesi ise, kömür yığını içindeki fazla küllü parçacıkların uzaklaştırılması ile mümkün olmaktadır. Fazla kül içeren (mineral madde) fraksiyonlar ile az kül içeren fraksiyonların birbirinden ayrılması

işlemine “kömür yıkama” denilmektedir. Kömür genellikle iri parçalar halinde kullanılmaktadır. Ocaktan gelen tüvenan kömür 50-100 mm altına kırılmakta ve bundan sonra yıkama işlemine tabi tutulmaktadır. Yıkama işlemi ile mevcut tane iriliğinde serbestleşen mineral maddelerin uzaklaştırılması hedeflenmektedir.

Kömür içindeki mineral madde serbestleşinceye kadar ufalanarak yıkamaya tabi tutulmadığından, yıkamaya verilecek tane iriliğindeki kömür-kül ilişkisinin tesbiti büyük önem arz etmektedir. Bu ilişkinin tespiti yoğunluk analizi ile yapılmaktadır. Bilindiği gibi kömürün yoğunluğu (sert linyit ve koklaşan taş kömürü için 1.3-1.4 gr/cm³, antrasite doğru yoğunluk yükselmektedir) içinde bulunan mineral maddelerin (kil mineralleri 2.60-2.75 gr/cm³, ve kükürtlü bileşikler 4.95-5.10 gr/cm³) yoğunluğundan daha azdır [37]. Kömürün yıkanması düşünülen yoğunlukta “ ± 0,1 yoğunluk değerleri” yüksek ise, o kömürün tesislerde istenilen verim ve kül oranında zenginleştirilmesi çok zordur. Aşağıdaki çizelge 4.5’de ± 0,1 yoğunluktaki malzeme yüzdeleri ve ayırmanın güçlük-kolaylık dereceleri verilmektedir.

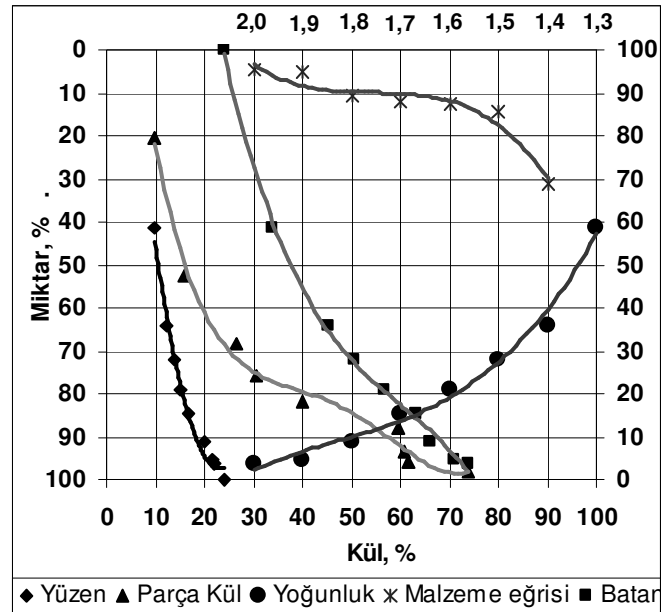
Çizelge 4.5 ± 0,1 yoğunluktaki malzeme yüzdeleri ve ayırmanın güçlük ve kolaylık dereceleri [37]

± 0,1 yoğunluktaki malzeme					
miktarı (%)	0-7	7-10	10-15	15-20	>20
Ayırmanın güçlük veya kolaylık					
derecesi	Çok kolay	Kolay	Orta güçlük	Güç	Çok güç

Kömürlerin yıkanabilme özelliği, yoğunluk analizi ile tespit edilmektedir. Yoğunluk analizinde kömür, belli yoğunluklardaki sıvılarda yüzdürme-batırma işlemine tabi tutulmakta ve bu işlem sonunda elde edilen fraksiyonların ağırlıkları ile kül ve kükürt oranları tespit edilmektedir. Gediz yöresi kömürlerinin genel yıkanabilirlik karakteristiğini ortaya koymak için önce kömür elek analizi ile boyut fraksiyonlarına (+63, -63+31.5, -31.5+16, -16+12.5, -12.5+4, -4+2, -2+1 ve -1 mm) ayrılmış ve her bir boyut fraksiyonu ve tüvenan kömür, su ve manyetitten oluşan ağır ortamda (1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9 ve 2.0 gr/cm³) yüzdürme-batırma işlemine tabi tutulmuştur. Yüzen ve batan ürünlerin miktar, kül ve kükürt içerikleri belirlenerek yüzdürme-batırma eğrileri (Henry-Rheinhard eğrileri) çizilmiş ve yıkanabilme karakteristiği saptanmıştır. Bazı boyut fraksiyonlarda yüksek yoğunluklarda yüzecek malzeme kalmadığı için daha düşük yoğunluklarda yüzdürme-batırma işlemleri sonlandırılmıştır. -1 mm

boyut fraksiyonundaki malzemelerin ortam yoğunluğunu bozan çok miktarda killi ürün içermesi nedeniyle yıkanması zor olduğundan yıkama işlemine tabi tutulmamıştır. Yüzdürme-batırma işlemine tabi tutulan kömür numunesinin elek analizi ile kül ve kükürt değerleri daha önce Çizelge 4.2’de verilmiştir. Tüvenan kömür ile yapılan yüzdürme-batırma test sonuçları Şekil 4.6’da, herbir boyut grubu ile yapılan yüzdürme-batırma test sonuçları ise Şekil 4.7’de verilmiştir.

Henry-Rheinhard’a göre çizilen kömür yıkanabilirlik eğrileri, kömürün yıkanma özelliğini ve kömürün hangi yöntemle zenginleştirilmesi gerektiği konusunda önemli bilgiler vermektedir. Diğer taraftan, zenginleştirme ünitelerinin verimli çalışıp çalışmadıkları da kömür yıkanabilirlik eğrileriyle kontrol edilebilmektedir. Kömürlerin yıkanabilme özelliğini en iyi karakterize eden “parça kül” karakteristik eğrisidir. Bu eğri, kömür içindeki mineral madde dağılımının nasıl olduğunu gösterir. Kömür parçacıklarının kül içerikleri yüzdürüldükleri ağır ortam yoğunluk artışına paralel olarak artmaktadır. Kolay yıkanabilir kömürlerde parça kül karakteristik eğrileri, yukarıdan aşağıya doğru dik bir şekilde inmekte belli bir noktadan sonra yine yataya dik bir şekilde geçmektedir [37]. Gediz yöresi kömürleri ile yapılan yüzdürme-batırma testleri parça kül karakteristik eğrisine bakıldığında, yukarıdan aşağıya doğru dike yakın bir eğimle inmekte olduğu ve belli bir değerden sonra yataya döndüğü görülmekte, ayrıca işlem sonrasında elde edilen ürünlerin kül içerikleri incelendiğinde, Gediz yöresi kömürlerinin iyi yıkanabilme özelliğinin olduğu söylenebilir.



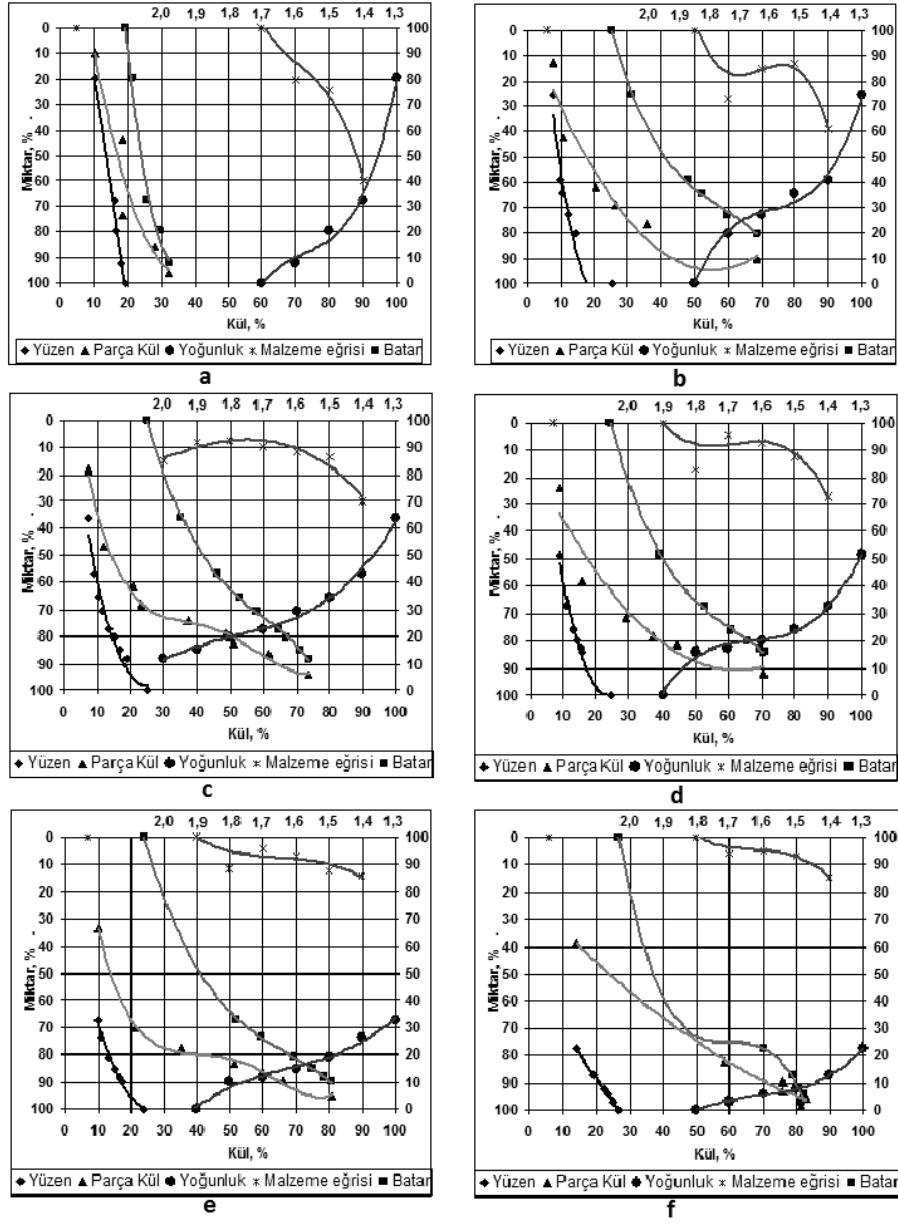
Şekil 4.6. Tüvenan kömür yüzdürme-batırma test sonuçları

Yine kömürün yıkanabilirliğini belirlemek için “yüzen” ve “batan” ürün eğrileri önemli ipuçları verebilmektedir. Kolay yıkanabilen kömürlerin yüzen ve batan ürün eğrilerinin yukarıdan aşağıya dike yakın bir eğimle indikleri bilinmektedir [37]. Yapılan bu çalışmada yöre kömürlerinin yüzen ve batan ürün eğrileri dike yakın bir eğimdedir, fakat yüzen ürün eğrisinin eğimi batan ürün eğrisinin eğiminden daha diktir. Bu eğriler incelendiğinde yine Gediz yöresi kömürlerinin kolay yıkanabilir bir özelliğe sahip olduğu söylenebilir.

Literatürde “yoğunluk” eğrisinin yatay kısmı ile dikey kısmı arasındaki açının artışı ile yıkanabilirliğin kolaylaştığı belirtilmektedir. Şekil 4.6’daki yoğunluk eğrisi incelendiğinde, Gediz yöresi kömürlerinin yine yıkanabilirliğinin kolaylığı görülmektedir.

Şekil 4.7’deki herbir tane boyutu için elde edilen eğrilerin durumları incelendiğinde genel olarak tane boyutu küçüldükçe kömürlerin yıkanabilirliklerinin azaldığı (parça kül karakteristik eğrisinin dikliği ile yüzen ve batan ürün eğrilerinin dikliği azalmakta ve yoğunluk eğrilerinin yataya olan yakınlıkları artmakta) görülmektedir. Bu nedenle genel olarak kömür hazırlama tesisleri iri boyutlarda yıkama işlemlerini tercih etmekte, ayrıca iri boyuttaki kömürlerin piyasa değerlerinde daha yüksek olduğu bilinmektedir.

$\pm 0,1$ yoğunluk değerleri ve Şekil 4.6’daki eğriler incelendiğinde, Gediz yöresi kömürlerinin yıkanabilirliğinin iyi olduğu görülmektedir. 1.5 gr/cm^3 yoğunlukta yapılacak yüzdürme-batırma işlemlerinin kolay olabileceği görülmektedir. 1.5 gr/cm^3 yoğunlukta yapılacak bir kömür yıkama işleminde beslenen malzemenin yaklaşık %73’nün yüzebileceği, yüzen bu kömürün külünün de %12-14 arasında olabileceği görülmektedir. Yine bu yoğunlukta batan kömürün külünün de %52 civarında olduğu görülmektedir. Yapılan bu çalışmadan Gediz yöresi kömürlerinin yıkanabilir bir özelliğe sahip olduğu anlaşılmaktadır. Fakat yıkama işlemi ile sadece külde belirgin bir azalma (kül oranı %25.99 dan %12-14’e düşmekte) gözlenmektedir. Gediz yöresi kömürlerinin asıl önemli sorunu olan kükürt, yıkama işlemi ile uzaklaştırılamamaktadır. Bunun nedeni olarakta yöre kömürlerinin içerdikleri organik kükürt içeriğinin yüksek ve piritik kükürdün çok ince boyut dağılımına sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Yıkama işlemi, sadece iri boyutta olan serbest pirit taneciklerinin bünyeden uzaklaştırılabilmesine olanak sağlamaktadır. Tüm boyut grupları ve tüvenan kömür ile yapılan yüzdürme-batırma test sonuçları Ek 4’de verilmektedir.



Şekil 4.7. Tüm boyut gruplarında yapılan yüzdürme-batırma test sonuçları (a) +63 mm, (b) -63+31.5 mm, (c) -31.5+12.5 mm, (d) -12.5+4 mm, (e) -4+2 mm, (f) -2+1 mm

Yukarıda belirtildiği gibi iri boyutlarda gerçekleştirilen yüzdürme-batırma test sonuçlarından kömür bünyesinden kükürt uzaklaştırmak mümkün olamamıştır. Bu nedenle daha ince boyutlarda (-300 mikron) yüzdürme-batırma testleri gerçekleştirilerek, bünyede bulunan piritik kükürdün hangi tane boyutunda daha fazla bulunduğu tespit edilmeye çalışılmıştır. Bu amaçla farklı tane boyutlarına ayrılan (+300, -300+150, -150+75, -75+38 ve -38 mikron) kömür numuneleri yoğunluğu 4.07 gr/cm^3 olan CeCO_3 ile oluşturulan 1.4, 1.6, 1.8 ve

2.0 gr/cm³ yoğunlukta yüzdürme-batırma testlerine tabi tutulmuş ve sonuçlar Çizelge 4.6'da verilmiştir. Tane boyutu küçüldükçe malzemenin doğal yüzebilir özelliğinden dolayı ayrılma işlem süresi uzamaktadır. İri tane boyutunda (300-150 mikron) daha kısa sürelerde ayırma işlemi gerçekleşirken, ince boyutlarda süre oldukça uzun olmaktadır. Belirtilen yoğunluklarda yapılan yüzdürme-batırma testlerinde yüzen ürün temiz kömür iken batan kısım mineral madde ve piritten oluşmaktadır.

Çizelge 4.6 İnce tane boyutlarında gerçekleştirilen yüzdürme-batırma test sonuçları

Tane Boyutu (mikron)	Yoğunluk (gr/cm ³)	Miktar (%)	Kül (%)	Kükürt (%)
+300	-1,4	27,88	10,99	6,63
	+1,4-1,6	14,17	28,99	7,65
	+1,6-1,8	8,86	47,9	6,88
	+1,8-2,0	7,57	59,35	5,38
	+2,0	41,53	78,1	7,51
	Besleme	100	48,34	7,07
-300+150	-1,4	54,40	10,24	6,68
	+1,4-1,6	11,61	33,38	8,29
	+1,6-1,8	7,67	54,37	7,14
	+1,8-2,0	7,51	67,63	6,26
	+2,0	18,81	78,58	8,88
	Besleme	100	33,47	7,28
-150+75	-1,4	70,91	8,36	6,62
	+1,4-1,6	8,45	40,17	8,6
	+1,6-1,8	4,29	56,4	7,45
	+1,8-2,0	4,07	70,04	6,69
	+2,0	12,29	79,33	6,85
	Besleme	100	24,34	6,85
-75+38	-1,4	66,69	8,54	6,38
	+1,4-1,6	13,31	28,83	9,74
	+1,6-1,8	4,27	45,92	11,42
	+1,8-2,0	5,06	65,36	10,72
	+2,0	10,66	75,96	13,44
	Besleme	100	22,90	8,01
-38	-1,4	35,71	25,64	6,24
	+1,4-1,6	48,32	23,98	5,86
	+1,6-1,8	10,59	51,14	8,28
	+1,8-2,0	2,28	70,31	10,83
	+2,0	3,09	73,26	13,93
	Besleme	100	30,03	6,61

Sonuçlar incelendiğinde tane boyutu küçüldükçe ve ortam yoğunluğu arttıkça ürünlerin kükürt içeriklerinde bir artış olmakta, bu durum kömür içerisindeki piritik kükürdün ince

boyutlarda dağılmış olduğunu gösterir niteliktedir. Ürünlerin piritik kükürt analizleri için Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi (AAS) kullanılmıştır. AAS ile ürünler asidik ortam içerisinde (kral suyu) demirin tamamen çözünüp sıvı faza geçmesi sağlanmış, daha sonra sıvı içerisindeki demir miktarı AAS ile ölçülmüş, ürünlerin organik kükürt içerikleri toplam kükürttten piritik kükürdün çıkarılması ile hesaplanmıştır. Bilindiği üzere piritik kükürt demir ile kükürt bileşimidir ve ürün içerisindeki Fe miktarı belirlenerek, ne kadar piritik kükürt olduğu hesaplanmıştır. Seçilen belirli ürünler üzerinde AAS ile yapılan analizlerden elde edilen sonuçlarda ürünlerin içerdikleri piritik kükürt miktarları tane boyutuna bağlı olarak değişirken, organik kükürt içeriklerinde belirgin değişimlerin olmadığı tespit edilmiştir. Bu nedenle tüm ürünlere AAS ile piritik kükürt ölçümleri gerçekleştirilmeden sadece LECO marka kükürt-karbon cihazı ile toplam kükürt analizleri gerçekleştirilmiştir. Tane boyutu küçüldükçe kömür içerisinde bulunan piritik kükürdün serbestleşme derecesi artmakta böylece yoğunluk artışına bağlı olarak batan ürünlerin içerdikleri kükürt içeriğinde artmaktadır. Bilindiği üzere kömürde bulunan piritik kükürdün boyutu küçüldükçe fiziksel yöntemler ile uzaklaştırılması güçleşmektedir. İri boyutlarda gerçekleştirilen yüzdürme-batırma testlerinden istenilen sonuçlar elde edilmezken, ince boyutlarda ayırımın mümkün olabileceği görülmektedir. Daha öncede belirtildiği gibi ince boyutlarda yüzdürme-batırma ile ayırım teorik olarak mümkün iken pratikte oldukça güçtür ve ince boyuttaki kömürün ekonomik bir değer taşıyabilmesi için tekrar tane büyüme işleminin yapılması gereklidir.

4.3 Yöntem

Gediz yöresi kömürlerinde bulunan yüksek orandaki kükürdün, bünyeden uzaklaştırılabilmesi amacıyla çeşitli fiziksel ve kimyasal kükürt uzaklaştırma yöntemleri ile bu yöntemlerin beraber kullanıldığı kombine (ikili ve üçlü) yöntemler araştırılmıştır. Fiziksel kükürt uzaklaştırma yöntemleri (manyetik ayırma, knelson konsantratör, flotasyon yöntemi) ile iri boyutta serbestleşebilen az miktardaki piritik kükürdün bünyeden uzaklaştırılması amaçlanırken, kimyasal kükürt uzaklaştırma yöntemleriyle (asidik ve bazik yaş kimyasal yöntemler, ısıl işlem, elektron transfer yöntemi vs.) hem çok ince dağılıma sahip piritik kükürt hem de organik kükürdün bünyeden uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Bu amaçla farklı kükürt uzaklaştırma yöntemlerinin çeşitli çalışma parametreleri üzerinde deneyler gerçekleştirilerek en yüksek oranda kükürt ve külün bünyeden uzaklaştırılmasına çalışılmıştır.

Gediz yöresi kömürlerinden uzaklaştırılan kül ve kükürdün bünyeden uzaklaştırılma oranları aşağıdaki formüllere göre hesaplanmış ve deney sonuçlarının gösterildiği grafikler bu oranlar dikkate alınarak çizilmiştir.

$$\text{Kül uzaklaştırma oranı} = [(K_B - K_U) / K_B] \times 100$$

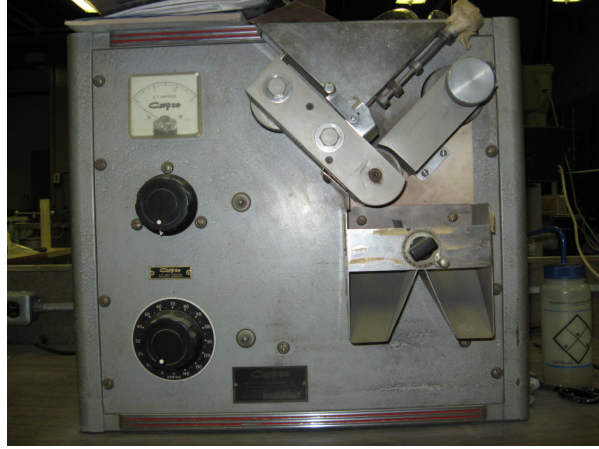
$$\text{Kükürt uzaklaştırma oranı} = [(S_B - S_U) / S_B] \times 100$$

Burada K_B ; besleme kül oranı (%25,99), K_U ; uzaklaştırma sonrası kül oranı, S_B ; besleme kükürt oranı (%7,06), S_U ; uzaklaştırma sonrası kükürt oranıdır.

4.3.1 Fiziksel kükürt uzaklaştırma yöntemleri

4.3.1.1 Manyetik ayırma deneyleri

Gediz yöresi kömürlerinden piritik kükürdün uzaklaştırılmasında, kömür ile pirit arasındaki manyetik duyarlılık farkından yararlanılması amaçlanmıştır. Uygun numune azaltma yöntemleri ile hazırlanan kömür numuneleri, manyetik ayırma deneylerinde kullanılmak üzere çeneli ve merdaneli kırıcılar ile halkalı değirmen kullanılarak boyut küçültme işlemine tabi tutulmuştur. Manyetik ayırma deneylerinde değişken parametrelerinden; manyetik alan şiddeti (7500-16500 gauss), tane boyutu (+300, -300+150, -150+75, -75 mm) ve tambur dönüş hızının (10-60 rpm) kükürt ve kül uzaklaştırmaya olan etkileri araştırılmıştır. Deneylerde Kanada-Kingston şehrinde bulunan Queen's Üniversitesi Maden Mühendisliği Laboratuvarlarında bulunan Carpco marka yüksek alan şiddetli kuru manyetik ayırıcı, elektrik akımının değiştirilmesine paralel elde edilen manyetik alan şiddetinin ayarlanabildiği, kullanılmıştır. Deneylerde piritin manyetik duyarlılığının artırılması amacıyla ısıtma işlemi (klasik ısıtma, mikrodalga ısıtma) uygulanmış, bu amaçlarda sıcaklık, süre ve tane boyutunun etkileri incelenmiştir. Manyetik ayırma deneylerinde 10 gr temsili numune, ısıtma işlemi (klasik ve mikrodalga) maruz bırakıldıktan sonra manyetik ayırıcının besleme kutusuna konulmuştur. Manyetik alan şiddeti ve tambur dönüş hızı ayarlandıktan sonra titreşimli besleyicinin kapağı açılarak malzemenin düzgün bir şekilde manyetik tambur üzerine beslenmesi sağlanmıştır. Manyetik (pirit) ve manyetik olmayan ürünler (kömür) ayrı ayrı alınarak tartılıp kaydedildikten sonra kül ve kükürt analizleri standartlara uygun olarak yapılmıştır. Deneylerden elde edilen sonuçlar Ek 5'de, ve deneylerde kullanılan Carpco marka yüksek alan şiddetli kuru tip tamburlu manyetik ayırıcı Şekil 4.8'de ve deneysel çalışmaların prensip akım şeması Şekil 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.8 Carpco yüksek alan şiddetli kuru tamburlu manyetik ayırıcı



Şekil 4.9 Manyetik ayırma deneyi prensip akım şeması

4.3.1.2 Knelson konsantratör deneyleri

Yüksek oranda kükürt içeren Gediz yöresi kömürlerinden piritik kükürdün uzaklaştırılmasında, pirit ($4.95-5.10 \text{ gr/cm}^3$) ile kömür ($1.4-1.6 \text{ gr/cm}^3$) arasındaki yoğunluk farkından yararlanılması amaçlanmış ve laboratuvar tipi 3 inç çaplı Knelson konsantratör cihazı kullanılmıştır (Kanada-Kingston şehrinde bulunan Queen's Üniversitesi Maden Mühendisliği Laboratuvarlarında bulunmaktadır). Knelson konsantratör, tanecikler arasındaki yoğunluk farkına bağlı olarak ayırımı santrifüj kuvvet ve akışkan bir tabakadan yararlanarak gerçekleştiren güncel bir ekipmandır. Yukarı doğru genişleyen bir koni şeklindeki ayırma kısmı, bir elektrik motoru tarafından yüksek devirlerde (400 rpm) döndürülebilmektedir. Ayırma konisinin kenarları basamak şeklinde dizayn edilmiş ve her bir basamaktan sisteme su verilerek, aşağıdan yukarı doğru hareket eden bir akışkan tabakanın oluşması sağlanmaktadır. 10-20 gr temsili kömür numunesi belli oranlarda su ile karıştırılarak ayırma konisinin merkezine pülp şeklinde beslenmektedir. Malzeme içerisinde bulunan yoğunluğu yüksek olan tanecikler, yoğunluğu düşük olan taneciklerden daha fazla santrifüj kuvvetinden etkilenerek ayırma gerçekleşmektedir. Basamaklar arasında biriken yoğun malzeme (mineral madde ve pirit) sistem durdurularak temizlenmekte, yoğunluğu düşük olan malzeme (kömür) ayırma konisi

içerisinde oluşturulan su tabakasına karışarak kendiliğinden ortamı terk etmektedir. Elde edilen ürünler süzülüp kurutulduktan sonra tartılıp kaydedilmiş ve standartlara uygun olarak kül ve kükürt analizleri gerçekleştirilmiştir. Özellikle altın kazanımında kullanılan Knelson konsantratör cihazı, ince tane boyutlarında (max 1.7 mm) kullanılmaktadır. Su basıncı (7-25 kPa) ve tane boyutunun (-450, -300, -150, -75 mikron) kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkileri araştırılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda elde edilen veriler Ek 6'da, deneylerin prensip akım şeması ve deneylerde kullanılan Knelson konsantratör Şekil 4.10 ve 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.10 Knelson konsantratör deneyi prensip akım şeması

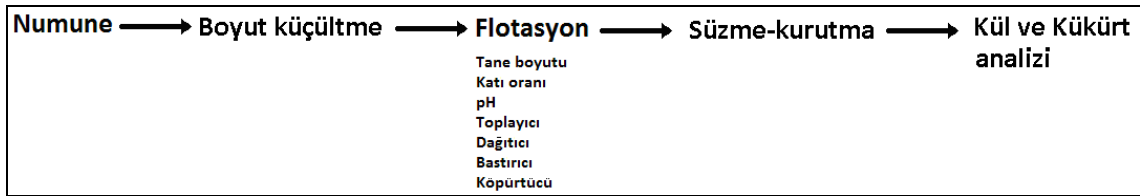


Şekil 4.11 3 inç çaplı laboratuvar tipi Knelson konsantratör

4.3.1.3 Flotasyon deneyleri

Kömürden mineral madde uzaklaştırmada oldukça yaygın olarak kullanılan flotasyon yöntemi, Gediz yöresi kömürlerinden piritik kükürdün ve mineral maddelerin uzaklaştırılması amacıyla kullanılmıştır. Gediz yöresi kömürlerinde bulunan piritik kükürdün uzaklaştırılmasında klasik flotasyon makinesi kullanılmıştır. Tane boyutu (-500, -350, -212, -125, -75 mikron), katı oranı (%5-30), pH (8-10), toplayıcı olarak gaz yağı (200-1000 g/t),

bastırıcı olarak demir sülfat (500-2000 g/t), dağıtıcı olarak sodyumhekzametafosfat (200 gr/t) ve köpürtücü olarak A65 (200-500 g/t) miktarının kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkilerini belirlemek amacıyla deneyler gerçekleştirilmiştir. 1 litrelik hücrenin kullanıldığı deneylerde 10 dakika ıslatma (1250 rpm), 5 dakika dağıtma, 5 dakika bastırıcı ile, 5 dakika toplayıcı ile kondisyonlama yapıldıktan sonra köpürtücü ilave edilmiş, devir 1050-1070 rpm'e düşürüldükten sonra hava açılarak 2 dakika köpük alma işlemi gerçekleştirilmiştir. Ultrasonik ses dalgalarının kömür ve piritin yüzeyinde taze yüzeyler oluşturduğu birçok araştırmacı tarafından ifade edilmektedir [77, 175, 176]. Ultrasonik etkinin kül ve kükürt uzaklaştırma üzerindeki olumlu etkilerini ortaya koymak için farklı sürelerde (5-15 dak) ultrasonik etkiye maruz bırakılan kömür numuneleri, daha önce belirtilen şartlar esas alınarak flotasyon işlemine alınmıştır. Deneyler sonunda elde edilen; yüzen ve batan ürünler vakum filtre yardımı ile süzülükten sonra kurutulması için 105 °C sıcaklığındaki etüvde bekletilmiştir. Kuruyan ürünler tartılıp kaydedildikten sonra standart kül ve kükürt analizleri yapılmıştır. Yapılan deneyler sonuçlarında elde edilen ürünlerin kül ve kükürt değerleri Ek 7'de, deneylerin prensip akım şeması ve deneylerde kullanılan ekipmanlar ise Şekil 4.12 ve 4.13'de verilmiştir.



Şekil 4.12 Flotasyon deneyi prensip akım şeması

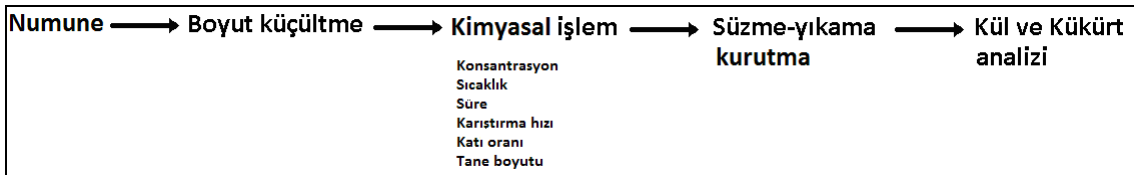


Şekil 4.13 Deneylerde kullanılan flotasyon makinesi ve ultrasonik banyo

4.3.2 Kimyasal kükürt uzaklaştırma yöntemleri

4.3.2.1 Bazik ortam deneyleri

Kömür bünyesinden kükürdü uzaklaştırmak amacıyla bazik kimyasal ortamın kullanıldığı pek çok araştırmada, bazik ortamın kükürt uzaklaştırmada oldukça etkili olduğu belirtilmektedir [58, 59, 136, 143]. Yüksek oranda kükürt içeren Gediz yöresi kömürlerinden kükürt uzaklaştırmak amacıyla bazik ortam oluşturmak için NaOH ve KOH kullanılmıştır. 10 gram temsili kömür numunesi saf su ve kimyasaldan oluşturulan çözelti ile önceden belirlenen şartlarda, sıcaklık ve devir hızı ayarlanabilen manyetik karıştırıcı kullanılarak 250 cc hacimli beherler içerisinde deneyler gerçekleştirilmiştir. İşlem sonunda kömür ve çözeltinin birbirinden ayrılması amacıyla ince filtre kağıtları kullanılarak süzme işlemi yapılmış, kömür sıcak saf su ile birkaç defa yıkanarak çözeltinin bütünüyle uzaklaştırılması sağlanmıştır. Süzülen kömür numuneleri etüvde kurutularak standartlara uygun olarak kül ve kükürt analizleri gerçekleştirilmiştir. Bazik ortam konsantrasyonu (0.5-2 M), ortam sıcaklığı (oda sıcaklığı-90 °C), reaksiyon süresi (15-120 dak), katı oranı (%5-30), tane boyutu (38-212 mikron), karıştırma hızı (600-1500 rpm) gibi çalışma parametrelerinin Gediz yöresi kömürlerinden kükürt uzaklaştırmaya olan etkileri incelenmiştir. Ayrıca süper kritik akışkan olarak belirtilen etanol ve metanolün [57, 144, 145, 146] bazik kimyasal ortamda yine önceden belirtilen çalışma şartlarında kül ve kükürt uzaklaştırmadaki etkileride araştırılmıştır. Elde edilen deney sonuçları Ek 8-13'de, prensip akım şeması ve deneylerde kullanılan manyetik karıştırıcı ise Şekil 4.14 ve 4.15'de verilmiştir.



Şekil 4.14 Kimyasal işlem (bazik) prensip akım şeması



Şekil 4.15 Deneylerinde kullanılan manyetik karıştırıcı

4.3.2.2 Asidik ortam deneyleri

Gediz yöresi kömürlerinden kül ve kükürdün uzaklaştırılması amacıyla Hidroklorik asit (HCl), Nitrik asit (HNO₃), Hidrojen peroksit (H₂O₂), Sülfürik asit (H₂SO₄), Hidrojen florür (HF), Ferrik sülfat (Fe₂(SO₄)₃), Peroksiasetik asit (PAA) gibi çeşitli kimyasallar kullanılmıştır. Bu kimyasalların kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkilerini belirlemek amacıyla asit konsantrasyonu (% 5-30), ortam sıcaklığı (oda sıcaklığı-90 °C), reaksiyon süresi (15-120 dak), katı oranı (%5-30), tane boyutu (38-212 mikron), karıştırma hızı (600-1500 rpm) gibi çeşitli çalışma parametreleri ile deneyler gerçekleştirilmiştir. 10 gram temsili kömür numunesi saf su ve kimyasaldan oluşan çözelti ile önceden belirlenen şartlarda, sıcaklık ve devir hızı ayarlanabilen manyetik karıştırıcılar kullanılarak 250 cc hacimli beherler içerisinde deneyler gerçekleştirilmiştir. İşlem sonunda kömür ve çözeltinin birbirinden ayrılması amacıyla ince filtre kağıtları kullanılarak süzme işlemi yapılmış, kömür sıcak saf su ile birkaç defa yıkanarak çözeltinin bütünüyle kömürden uzaklaştırılması sağlanmıştır. Süzülen kömür numunesi etüvde kurutularak standartlara uygun olarak kül ve kükürt analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen deney sonuçları Ek 14-19'da ve deneylerin prensip akım şeması Şekil 4.16'da verilmiştir.



Şekil 4.16 Kimyasal işlem (asidik) prensip akım şeması

4.3.2.3 Isıl işlem deneyleri

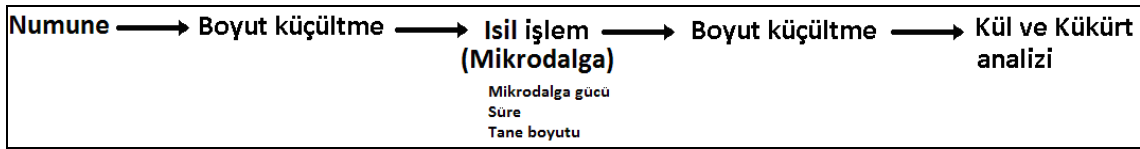
Yüksek oranda kükürt içeren kömürlerin kullanımının hem çevresel hem de kullanılan ekipmanlara zarar vermesi (korozyon) nedeniyle, kömürün kullanılmadan önce kükürdünün uzaklaştırılması bir zorunluluk olmuştur. Kömürden kükürdün uzaklaştırılmasında kullanılan bir diğer kimyasal yöntem ısıl işlemdir [41, 66, 68, 103, 105]. Isıl işlem ile kömürde bulunan hem organik hem de piritik kükürdün önemli bir kısmı ya gaz formuna (H_2S , SO_2) dönüştürülmekte ya da yanmayan kükürt formuna dönüşerek külde kalması sağlanmaktadır. Böylece kullanım sırasında çevreye ve kullanılan ekipmanlara verebilecekleri zarar en aza indirilmiş olmaktadır. Gediz yöresi kömürlerinden kükürdün uzaklaştırılması için hem klasik ile hem de mikrodalga enerji kullanılarak ısıl işlem uygulanmıştır. Klasik ısıl işlem yönteminin, kükürdü kömür bünyesinden uzaklaştırmaya olan etkisini belirlemek amacıyla farklı tane boyutu (8-0.106 mm), ortam sıcaklığı (300-700 °C) ve bekleme sürelerinde (5-120 dak) deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneylerde Nüve marka MF 120 model kül fırını kullanılmıştır. 20 gr temsili kömür numunesi 70-70-100 mm ebatlarındaki, kapağı sıkıca kapatılıp hava geçişinin engellenebildiği metal kutu içerisinde, önceden belirlenen şartlarda, ısıl işleme tabi tutulmuştur. İşlem sonunda kutu, fırından çıkarılıp, soğuması beklendikten sonra açılmış ve elde edilen malzeme kül ve kükürt analizi için uygun boyuta ufalanmıştır. Standartlara uygun olarak kül ve kükürt analizleri gerçekleştirilmiştir. Klasik ısıtma ile elde edilen sonuçlar Ek 20’de ve deneylerin prensip akım şeması Şekil 4.17’de verilmiştir.



Şekil 4.17 Isıl işlem (klasik) deneyi prensip akım şeması

İkinci aşamada; benzer şekilde mikrodalga enerji ile ısıl işlemin kömür bünyesinden kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisini göstermek amacıyla farklı tane boyutu (31.5-4 mm),

mikrodalga güç seviyesi (90-800 W) ve bekleme sürelerinde (1-3 dak) deneyler yapılmıştır. Deneyler mikrodalga güç seviyesi ve sürenin mekanik olarak ayarlanabildiği Beko marka MD 1510 model mutfak tipi mikrodalga fırında gerçekleştirilmiştir. 20 gr temsili kömür numunesi mikrodalga enerjiye dayanıklı yayvan kaplar içerisinde, eşit malzeme kalınlığı oluşturulacak şekilde yayılmış ve önceden belirtilen şartlarda deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonunda elde edilen malzemeler standart kül ve kükürt analizleri için uygun tane boyutlarına ufalanmış ve analizler yapılmıştır. Elde edilen deney sonuçları Ek 21’de ve deneylerin prensip akım şeması ve deneylerde kullanılan kül ve mikrodalga fırın Şekil 4.18 ve 4.19’de verilmiştir.



Şekil 4.18 Isıl işlem (mikrodalga) deneyi prensip akım şeması

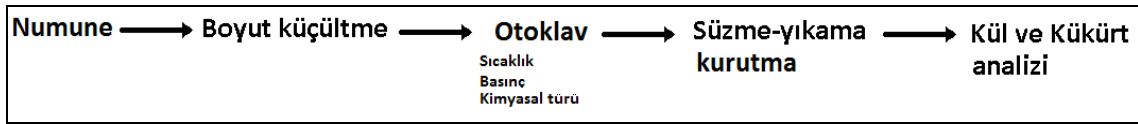


Şekil 4.19 Deneylerde kullanılan kül fırını ve mikrodalga fırın

4.3.2.4 Otoklav deneyleri

Daha önceden gerçekleştirilmiş olan kimyasal yöntemler ile kül ve kükürt uzaklaştırma çalışmaları atmosfer basıncında ve düşük sıcaklıklarda uygulanmıştır. Bu bölümde yüksek sıcaklık ve basıncın Gediz yöresi kömürlerinden kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkileri incelenmiştir. Bu amaçla Parr marka 1 litre hacimli mekanik karıştırıcılı otoklav cihazında 10 gr temsili kömür numunesi, saf su ve kimyasaldan oluşan çözelti ile önceden belirlenen çalışma şartlarında işleme tabi tutulmuştur. İşlem sonunda otoklavın basıncı boşaltılıp, soğutma işlemi gerçekleştirildikten sonra kömür numunesi ince filtre kağıtları kullanılarak süzülüş, sıcak saf

su kullanılarak çözüldüğü tamamen temizlemek için defalarca yıkanmıştır. Etüvde 105 °C'de kurutulan malzeme standartlara uygun olarak kül ve kükürt analizlerine tabi tutulmuştur. Otoklav deneylerinde en yüksek oranda kül ve kükürt uzaklaştırmak amacıyla sıcaklık (150-275 °C) ve basıncın (0.5-1.5 MPa) etkileri araştırılmıştır. Literatürde otoklav deneylerinin bazik ortamda gerçekleştirildiği görülmüş [4, 37, 79, 147, 154] ve bu nedenle önceden belirlenen çalışma şartlarında (düşük sıcaklık ve basınçta yapılan) NaOH ve KOH kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar Ek 22'de, deneylerin prensip akım şeması ve deneylerde kullanılan cihaz Şekil 4.20 ve 4.21'de verilmiştir.



Şekil 4.20 Otoklav deneyleri prensip akım şeması



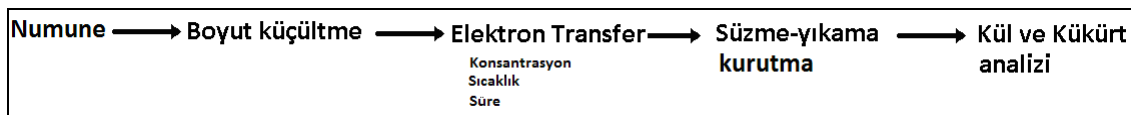
Şekil 4.21 Deneylerde kullanılan otoklav cihazı

4.3.2.5 Elektron transfer yöntemi

Bir diğer kimyasal kükürt uzaklaştırma yöntemi olarak elektron transfer yöntemi uygulanmıştır. Kömürde hem organik hemde inorganik yapıya bağlı olarak bulunan kükürt, Cu^+ , Ni^{2+} , Pd^{2+} , Sn^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} ve Sb^{2+} gibi çeşitli metaller ile bağ kurma afinitesine sahiptir.

Uygun şartlar sağlanarak organik ve inorganik yapı ile bağ kurmuş olan kükürdün mevcut bağları kırılarak ortama ilave edilen metal tuzları ile yeniden bağ kurmaları sağlanarak bünyeden uzaklaştırılabildiği çeşitli araştırmacılar tarafından ifade edilmektedir [9, 15, 32, 130, 148]. Kükürt ile bağ kuran metal tuzları sulu ortamda çözünme kabiliyetine sahip olduklarından kolayca kömürden ayrılabilirler. Yine daha önceden yapılmış çalışmalarda farklı metal tuzlarının, farklı yöre kömürlerinde daha etkili oldukları belirtilmektedir.

Elektron transfer yöntemi çalışmalarının klasik ısıtma şartlarında gerçekleştirildiği, yapılan literatür taramalarında görülmekte olup mikrodalga enerjinin elektron transfer yöntemine ne şekilde etki ettiği üzerinde çalışmalara rastlanmaması nedeniyle, mikrodalga enerjinin etkisinin belirlenmesi amacıyla deneyler gerçekleştirilmiştir. Gediz yöresi kömürlerinden kükürdün uzaklaştırılmasında elektron transfer yöntemi hem klasik ısıtma hemde mikrodalga ısıtma şartlarında gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Bu amaçla uygulanan elektron transfer yönteminde 2 gr temsili kömür numunesi ile CuCl_2 , CuSO_4 , CoCl_2 , NiCl_2 ve HgCl_2 metal tuzları kullanılmıştır. Metal tuzlarının çözelti içerisindeki konsantrasyonu (%1-20), ortam sıcaklığı (150-300 °C) ve işlem süresi (30-180 dak) gibi değişkenler ile mikrodalga gücü (90-800 W) ve bekleme süresinin (1-3 dak) kömürden kükürt uzaklaştırmadaki etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Ek 24-25'de verilirken deneylerin prensip akım şemaları Şekil 4.22 ve 4.23'de verilmiştir.



Şekil 4.22 Elektron transfer yöntemi prensip akım şeması (klasik ısıtma)



Şekil 4.23 Elektron transfer yöntemi prensip akım şeması (mikrodalga ısıtma)

4.3.3 Farklı yöntemlerin bir arada kullanıldığı kükürt uzaklaştırma çalışmaları

Gediz yöresi kömürlerinden kül ve kükürt uzaklaştırmak için uygulanan çeşitli fiziksel ve kimyasal kükürt uzaklaştırma yöntemleri ile belirli oranlarda uzaklaştırmalar sağlamıştır. Daha yüksek oranlarda kül ve kükürdün bünyeden uzaklaştırmasını sağlamak amacıyla daha

önceden en uygun çalışma şartları belirlenmiş olan fiziksel ve kimyasal yöntemler ile ikili ve üçlü kombinasyonlar şeklinde çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

4.3.3.1 İki kademeli kimyasal yöntemler

Kimyasal yöntemler iki kademe şeklinde uygulanarak daha yüksek oranda kül ve kükürdün Gediz yöresi kömürlerinden uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Uygulanan iki kademeli kimyasal kükürt uzaklaştırma yöntemleri, en yüksek kül ve kükürt uzaklaştırma oranlarının elde edildiği kimyasallar kullanılarak, optimum çalışma şartlarında gerçekleştirilmiştir. İki kademeli kimyasal kül ve kükürt uzaklaştırma yöntemlerinde bazik-asidik (NaOH-HCl+HNO₃, NaOH-H₂O₂, NaOH-PAA, KOH-HCl+HNO₃, KOH-H₂O₂, KOH-PAA) ortamlar ile asidik-asidik (HCl+HNO₃-H₂O₂, HCl+HNO₃-PAA, H₂O₂-HCl+HNO₃, H₂O₂-PAA, PAA-HCl+HNO₃, PAA-H₂O₂) ortamlar kullanılmıştır. Deneylerde, önceden belirtildiği şekilde, 10 gr temsili kömür numunesi birinci kademe kimyasal işleme tabi tutulmuş, işlem sonunda süzülüp, sıcak saf su ile yıkanıp kurutulduktan sonra ikinci kademe kimyasal işleme alınmıştır. İkinci kademe kimyasal işlem sonunda yine süzülen, yıkanan ve kurutulan malzeme standartlara uygun olarak kül ve kükürt analizlerine tabi tutulmuşlardır. Yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar Ek 26'da ve deneylerin prensip akım şeması Şekil 4.24'de verilmiştir.

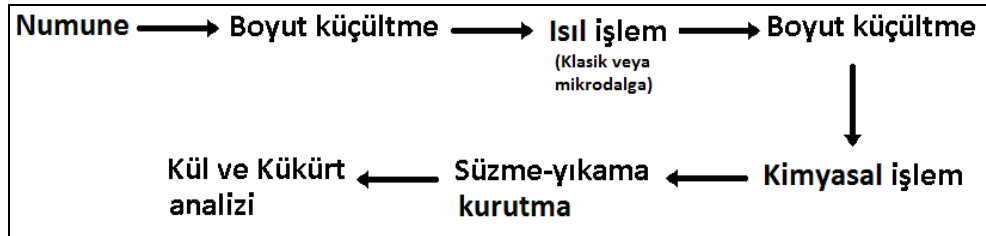


Şekil 4.24 İki kademeli kimyasal yöntem prensip akım şeması

4.3.3.2 Isıl işlem ve kimyasal yöntem

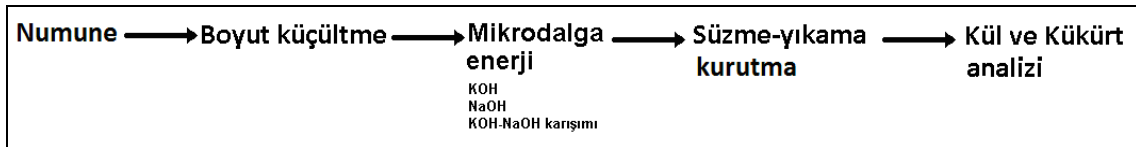
Gediz yöresi kömürlerinden en yüksek oranda kül ve kükürdün uzaklaştırılması amacıyla birinci kademe olarak ısıl işlem (klasik ısıtma ve mikrodalga) ile ikinci kademe olarak kimyasal yöntemler (H₂O₂, HCl+HNO₃, PAA, NaOH ve KOH) birlikte kullanılmıştır. Önceden belirlenen optimum ısıl işlem ve kimyasal yöntemlerin çalışma şartları kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. 20 gr temsili kömür numunesi ısıl işleme (klasik ve mikrodalga ile) tabi tutulmuş, işlem sonunda soğutulan malzeme kimyasal işlem için uygun tane boyutuna indirilmiştir. Kimyasal kükürt uzaklaştırma işlemine tabi tutulan kömür numunesi, işlem

sonunda süzülüp, yıkanıp, kurutulduktan sonra standart kül ve kükürt analizleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar Ek 27’de ve deneylerin prensip akım şeması Şekil 4.25’de verilmiştir.



Şekil 4.25 Isıl işlem ve kimyasal yöntem prensip akım şeması

İkili yöntemlerden bir diğeri ise mikrodalga enerji altında bazik kimyasal ortamın (KOH, NaOH, KOH-NaOH karışımı) etkilerinin incelenmesidir. Farklı mikrodalga güç ve bekleme süreleri altında farklı bazik ortam-kömür karışımlarında deneyler gerçekleştirilmiştir. 10 gr temsili kömür numunesi önceden belirlenen şartlarda işleme tabi tutulmuş, işlem sonunda süzülen, yıkanan ve kurutulan numuneler standart kül ve kükürt analizlerine tabi tutulmuştur. Deneylerin prensip akım şeması şekil 4.26’da verilmiştir.

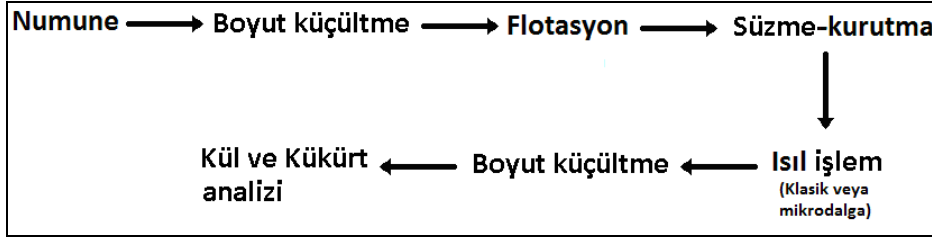


Şekil 4.26 Mikrodalga enerji altında bazik kimyasal yöntem prensip akım şeması

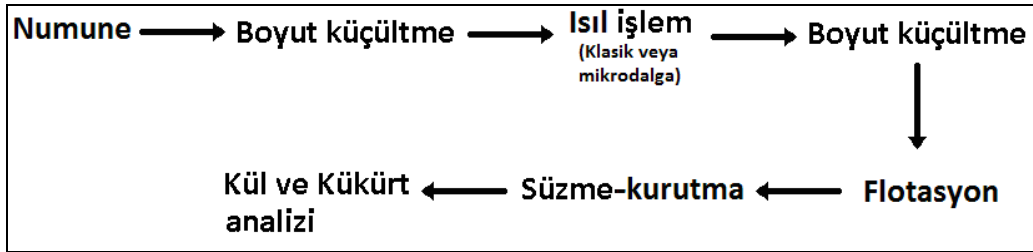
4.3.3.3 Flotasyon - ısı işlem ve ısı işlem - flotasyon

Bir diğeri iki kademeli kül ve kükürt uzaklaştırma çalışması, birinci kademe olarak flotasyon yöntemi ve ikinci kademe olarak ısı işleminin beraber kullanıldığı ve tersinin uygulandığı deneylerdir. Yöre kömürlerinden yüksek oranda kül uzaklaştırılabilen flotasyon yöntemi çalışma şartları ile optimum ısı işlem çalışma şartları uygulanmıştır. Flotasyon deneylerinden elde edilen düşük kül içeriğine sahip kömür numunesi, kurutulup tartıldıktan sonra ısı işleme tabi tutulmuştur. Isıl işlem (klasik ve mikrodalga) sonucu elde edilen malzemeler soğutulup; gerekiyor ise boyut küçültme işlemi yapılmıştır. Elde edilen ürünlerin kül ve kükürt analizleri standartlara uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda elde

edilen veriler Ek 28'de, deneylerin prensip akım şemaları ise Şekil 4.27 ve Şekil 4.28'de verilmiştir.



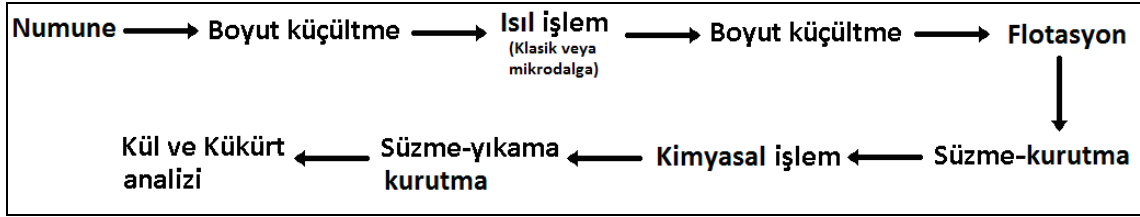
Şekil 4.27 Flotasyon ve ısıtım deneyi prensip akım şeması



Şekil 4.28 Isıl işlem ve flotasyon deneyi prensip akım şeması

4.3.3.4 Isıl işlem, flotasyon ve kimyasal yöntem

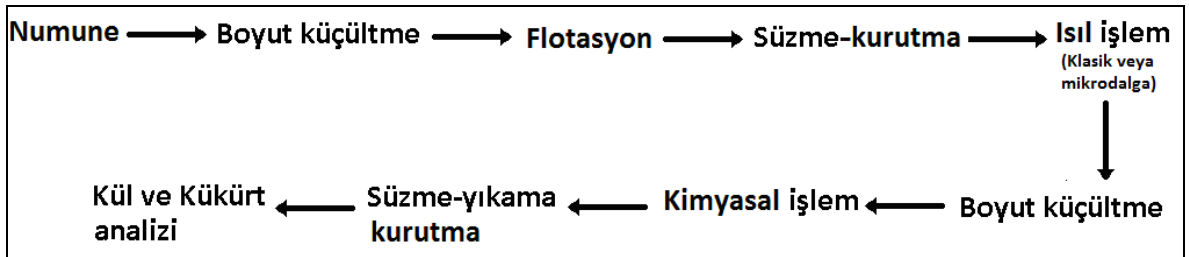
Birinci kademe olarak ısıtım işlemi, ikinci kademe olarak flotasyon ve üçüncü kademe olarak kimyasal yöntemin beraber uygulandığı bu çalışmada Gediz yöresi kömürlerinden en yüksek oranda kül ve kükürdün uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Üç kademe gerçekleştirilen bu çalışmada mikrodalga enerji ile ısıtım işlemine tabi tutulan malzeme, soğutulup flotasyon yöntemi için uygun tane boyutuna ufalandıktan sonra belirlenen çalışma şartlarında flotasyon işlemine alınmıştır. Flotasyon işleminden sonra elde edilen düşük küllü malzeme kurutulup tartılmış ve kimyasal işleme (NaOH, KOH, HCl-HNO₃, H₂O₂, PAA) alınmıştır. Kimyasal işlem sonrasında elde edilen malzeme süzülüp, tamamiyle kimyasal çözeltiden birkaç defa sıcak saf su ile yıkanarak arındırıldıktan sonra 105 °C sıcaklığındaki etüvde kurutulmuş ve standart kül ve kükürt analizlerine tabi tutulmuştur. Yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar Ek 29'da ve deneylerin prensip akım şeması Şekil 4.29'da verilmiştir.



Şekil 4.29 Isıl işlem, flotasyon ve kimyasal yöntem prensip akım şeması

4.3.3.5 Flotasyon, ısı işlem ve kimyasal yöntem

Önceki bölümden farklı olarak birinci kademedeki flotasyon yöntemi ile düşük kül içeriğine sahip kömür numunesinin elde edilmesi, ikinci kademe olarak ısı işlem ile bünyede bulunan piritik ve organik kükürdün bir kısmının gaz formunda uzaklaştırılması ve üçüncü kademe olarak kimyasal yöntem (NaOH, KOH, HCl-HNO₃, H₂O₂, PAA) uygulanarak kalan kükürdün Gediz yöresi kömürlerinden uzaklaştırılmasının amaçlandığı deneyler gerçekleştirilmiştir. Flotasyon yöntemi için uygun boyuta indirilen malzeme, önceden belirlenen şartlarda flotasyon işlemine tabi tutulmuş, kurutulup, tartılan düşük küllü kömür numunesi, ısı işlemine (klasik ve mikrodalga) alınmıştır. Isıl işlem sonrasında malzeme soğutulup tekrar kimyasal işlem için gerekli olan boyuta indirilmek üzere ufalanmıştır. Belirlenen çalışma şartlarında gerçekleştirilen kimyasal işlemlerden sonra elde edilen ürünler süzülüp, yıkanıp, kurutulduktan sonra standart kül ve kükürt analizlerine tabi tutulmuştur. Deney sonuçlarından elde edilen veriler Ek 30'da ve deneylerin prensip akım şeması Şekil 4.30'da verilmiştir.



Şekil 4.30 Flotasyon, ısı işlem ve kimyasal yöntem prensip akım şeması

4.4 Deney Sonuçlarının İrdelenmesi

4.4.1 Fiziksel yöntemler

4.4.1.1 Manyetik ayırma deney sonuçları

Kömür ve beraberinde bulunan piritik kükürdün bünyeden uzaklaştırılmasında manyetik ayırıcıların kullanıldığı birçok çalışma mevcuttur [84, 85, 86, 89]. Bilindiği üzere kömür (-0,4 emu/gr) ile piritik (-0,8 emu/gr) kükürt arasında azda olsa bir manyetik duyarlılık farkı vardır [85, 178]. Bu manyetik duyarlılık farkını arttırmak amacıyla çeşitli ısıl işlem uygulamaları yapılmaktadır (yavaş, hızlı, flash proliz ve mikrodalga). Düşük manyetik duyarlılığa sahip olan pirit, ısıl işlem uygulanarak piritite (331,45-2800 emu/gr) dönüştürülerek kömürden manyetik ayırıcı ile kolayca ayrılabilirdiği birçok araştırmacı tarafından ifade edilmektedir [86, 87, 89, 177, 178, 179]. Manyetik ayırma ile piritik kükürt uzaklaştırma işleminin etkili bir şekilde uygulanabilmesi için kömürde bulunan kükürdün büyük çoğunlukla piritik (%70-80) ve iri boyut dağılımına (100-300 mikron) sahip olması gerekmektedir. Bu özellikleri taşıyan kömürler ile yapılan çalışmalarda piritik kükürdün %90'nın etkili bir şekilde uzaklaştırılabildiği ifade edilmektedir.

Gediz yöresi kömürlerinin, malzeme karakterizasyonu kısmında da bahsedildiği gibi bünyesinde bulunan kükürdün yarıya yakını pirit kökenli kükürttür (%50.2), fakat kömür içerisindeki boyut dağılımı oldukça küçüktür (5-20 mikron). Bu duruma rağmen manyetik ayırma işleminin Gediz yöresi kömürlerinden piritik kükürdün uzaklaştırılmasındaki etkisini araştırma açısından manyetik ayırma deneyleri gerçekleştirilmiştir. İlk olarak kömür numunesine herhangi bir ısıl işlem uygulamadan yapılan manyetik ayırma deneylerinde, en yüksek manyetik alan şiddeti olan 16500 gauss uygulanmıştır, beslenen malzemenin çok az bir kısmı, geçici manyetik duyarlılık kazanan genelde toz olarak nitelenebilecek ürün, manyetik tambura yapışıp kalmıştır. Malzemenin büyük bir bölümü (%99'u) manyetik tambura yapışmadan manyetik olmayan ürün kısmına düşmüştür. Yapılan bu deneylerden herhangi bir sonuç elde edilememesi nedeniyle hem klasik ısıtma hemde mikrodalga ısıtma ile kömürde bulunan piritin manyetik duyarlılığı artırılmaya çalışılmıştır.

Mikrodalga enerji ile kömürde bulunan piritik kükürde manyetik duyarlılık kazandırmak amacıyla düşük (360 W), orta (600 W) ve yüksek (1200 W) mikrodalga güç seviyelerinde 1, 2 ve 3 dakikalık işlem sürelerinde ısıl işlem uygulanmıştır. Deneylerde kullanılan yüksek alan şiddetli kuru manyetik ayırıcının çalışma alt sınır boyutu olan -150+75 mikron tane boyutundaki kömür numuneleri ile manyetik ayırma deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Mikrodalga ile ısıtma işlemi uygulanan kömür numuneleri, manyetik ayırıcının en yüksek manyetik alan şiddeti olan 16500 gauss ve 10 rpm tambur dönüş hızında ayırma işlemine tabi tutulmuştur. Artan mikrodalga gücü ve işlem süresine bağlı olarak kömürde bulunan piritin pirotite (kısa işlem sürelerinde 90-120 sn) dönüşme miktarında artışın olması gerektiği daha önceden yapılmış birçok çalışmada ifade edilmektedir [89, 111]. Yapılan manyetik ayırma deneylerinden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.7’de verilmiştir. Çizelge 4.7’den de görüldüğü gibi mikrodalga enerji gücü seviyesi artışı ve kömür numunesinin mikrodalga enerjiye maruz kalma süresinin artışı ile Gediz yöresi kömürlerinin yine oldukça küçük bir kısmının (max %6) manyetik duyarlılık kazanarak veya mineral maddelerin geçici manyetik duyarlılık kazanması ile manyetik ürün olarak alınmıştır. Geriye kalan %94’lük kısım manyetik olmayan ürün kısmından alınmıştır. Elde edilen ürünlerin kül ve kükürt içerikleri incelendiğinde (Çizelge 4.7) manyetik ürün olarak alınan ve manyetik olmayan ürün olarak alınan malzemelerin kül ve kükürt içeriklerinin birbirine çok yakın olduğu görülmüştür. Mikroskop altında gerçekleştirilen incelemelerde manyetik ve manyetik olmayan ürünlerin görsel olarak da birbirinden belirgin bir farkının bulunmadığı tespit edilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sırasında kömür numunesinin geçici olarak manyetik duyarlılık kazanarak manyetik tambura yapışmış olabileceği fikrini desteklemektedir. Aynı durum klasik ısıtma ile manyetik duyarlılık kazandırma deneylerinde de elde edildiğinden sonuçların verilmesine gerek görülmemiştir.

Elde edilen sonuçlardan da görüldüğü üzere manyetik ayırma ile etkili bir kükürt uzaklaştırma sağlanamamıştır. Bu durum Gediz yöresi kömürlerinin içerdiği organik kökenli kükürt oranının yüksek olması ve inorganik kükürt içeren pirit taneciklerinin çok ince boyut dağılımına sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Serbestleşme tane boyutuna kadar (5-20 mikron) gerçekleştirilecek boyut küçültme ile etkili bir ayırma teorik olarak mümkün görüldüğüden bu denli ince boyutta manyetik ayırma pratikte mümkün değildir. Bu durum manyetik ayırıcı ile yapılması planlanan çalışmalarda istenilen sonuç alınamaması nedeniyle iptal edilmiştir.

Çizelge 4.7 Farklı mikrodalga güç ve bekleme süresinin manyetik ayırmada kül ve kükürt uzaklaştırmaya etkisi (-150+75 mikron tane boyutundaki malzemenin külü %24.34, kükürdü %6.85)

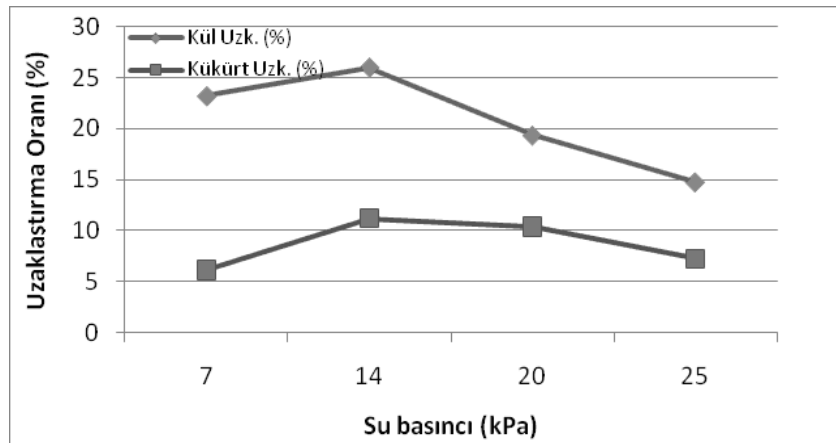
Güç (W)	Süre (dak)	Ürünler	Miktar (%)	Kül (%)	Kükürt (%)	Kül Uzk. (%)	Kükürt Uzk. (%)
360	1	Manyetik	4.85	25.01	7.00	1.27	-2.27
		Non-manyetik	95.15	24.35	6.84	-0.06	0.12
	2	Manyetik	4.62	23.00	6.93	5.50	-1.27
		Non-manyetik	95.38	24.40	6.85	-0.27	0.06
	3	Manyetik	5.15	23.37	6.79	3.96	0.85
		Non-manyetik	94.85	24.39	6.85	-0.22	-0.05
600	1	Manyetik	5.77	24.46	6.48	-0.50	5.38
		Non-manyetik	94.23	24.33	6.86	0.03	-0.33
	2	Manyetik	5.99	24.00	6.73	1.39	1.70
		Non-manyetik	94.01	24.35	6.85	-0.09	-0.11
	3	Manyetik	6.05	24.13	6.89	0.85	-0.71
		Non-manyetik	93.95	24.35	6.85	-0.05	0.05
1200	1	Manyetik	5.82	24.15	6.98	0.77	-1.98
		Non-manyetik	94.18	24.35	6.84	-0.05	0.12
	2	Manyetik	6.1	24.65	6.93	-1.31	-1.42
		Non-manyetik	93.9	24.32	6.84	0.08	0.09
	3	Manyetik	6.2	24.46	6.79	-0.54	0.85
		Non-manyetik	92.86	24.57	6.93	-0.98	-1.07

4.4.1.2 Knelson konsantrator deney sonuçları

Knelson konsantratörü, santrifüj kuvvetten yararlanarak, mineraller arasında bulunan yoğunluk farkını kullanıp ayırma gerçekleştiren bir cihazdır [90, 92, 93, 94]. Genelde değerli metallerin kazanılması amacıyla geliştirilen bu cihaz, Gediz yöresi kömürleri ile içerdiği piritik kükürdün birbirinden ayrılması amacıyla kullanılmıştır. Gediz yöresi kömürlerinin yoğunluğu 1.4-1.6 gr/cm³ arasında değişirken piritin yoğunluğu 4.95-5.10 gr/cm³ arasındadır. Ayrıca, kömürün içerdiği mineral maddelerin ortalama yoğunluğu 2.60-2.75 gr/cm³ arasındadır. Yoğunluk farkının oldukça fazla olması nedeniyle Knelson konsantratörünün kömürden kül ve kükürt uzaklaştırmada etkili olabileceği düşünülmüştür. Bu amaçla laboratuvar tipi Knelson konsantratör ile çeşitli çalışma parametreleri (su basıncı ve tane boyutu) üzerinde deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

-300 mikron tane boyutundaki temsili kömür numuneleri ile 7, 14, 20, 25 kPa su basınçlarında deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.31’de verilmiştir. Şekil 4.31 incelendiğinde uygulanan su basıncı arttıkça oluşturulan akışkan yatak ile birlikte ortamı terk eden malzeme miktarında bir artış gözlenmektedir. Düşük su basınçlarında, ayırma

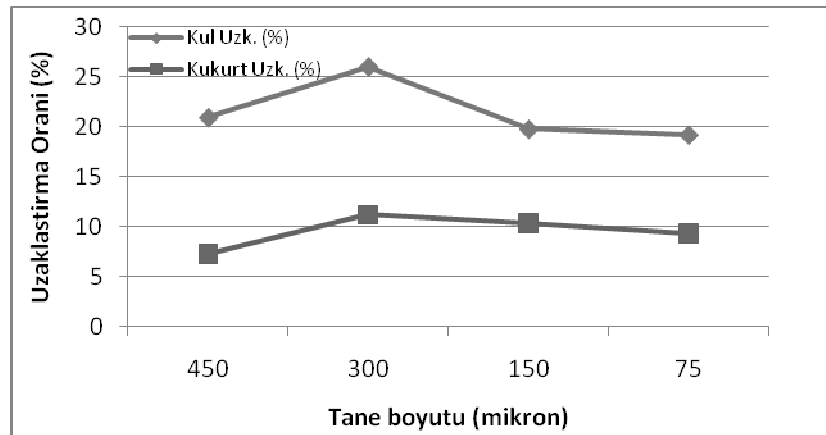
konisinin basamaklarında kalan malzeme miktarı artarken bu ürünlerin kül içeriklerinde belirgin bir artış görülmektedir. Artan su basıncı, ayırma konisinin basamaklarında bulunan daha yoğun tanelerin akışkan tabakaya karışarak, yoğunluğu daha düşük olan kömür tanecikleri ile ortamı terk etmesine neden olmaktadır. Böylece düşük su basınçlarında daha temiz kömür elde edilirken, artan su basıncı ile birlikte temiz kömürün kül oranında da bir artış olduğu görülmektedir. Yapılan çalışmalarda, elde edilen ürünlerin kükürt içerikleri incelendiğinde sonuçlar arasında belirgin bir ayırmanın olmadığı görülmekte, kükürt uzaklaştırma değerleri %6-11 arasında değişmektedir. Elde edilen ürünlerin kül içerikleri incelendiğinde, merkezkaç kuvvetten etkilenecek ortamı terk eden temiz kömür ile basamaklar arasında kalan ürünler arasında belirgin farkların olduğu görülmektedir. Kömür ile mineral maddeler arasındaki yoğunluk farkının fazla olması nedeniyle akışkan tabakaya karışarak ortamı terk eden ürünlerin kül içeriklerinde belirgin azalmaların olduğu tespit edilmiştir. En yüksek oranda kül ve kükürt uzaklaştırma oranlarının 14 kPa su basıncında sağlandığı görülmektedir. Takip eden deneylerde bu su basıncı uygulanmıştır.



Şekil 4.31 Su basıncının kül ve kükürt uzaklaştırmaya etkisi

Uygun su basıncı belirlendikten sonra en uygun tane boyutunun kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkilerini ortaya koymak için farklı tane boyutlarında (450-75 mikron) deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.32’de verilmiştir. Şekil 4.32 incelendiğinde tane boyutundaki azalmaya bağlı olarak kül uzaklaştırma oranında önce bir miktar artış gözlenirken, tane boyutu küçüldükçe ince boyutlarda yoğunluğun etkisi azaldığından, kül uzaklaştırma oranında azalmanın meydana geldiği görülmektedir. Kükürt uzaklaştırma oranları incelendiğinde ise tane boyutu küçüldükçe uzaklaştırma oranında, kül

uzaklaştırma oranındakine benzer şekilde önce bir artışın olduğu, daha küçük tane boyutlarında oranların çok azda olsa tekrar düştüğü görülmektedir.



Şekil 4.32 Tane boyutunun kül ve kükürt uzaklaştırmaya etkisi

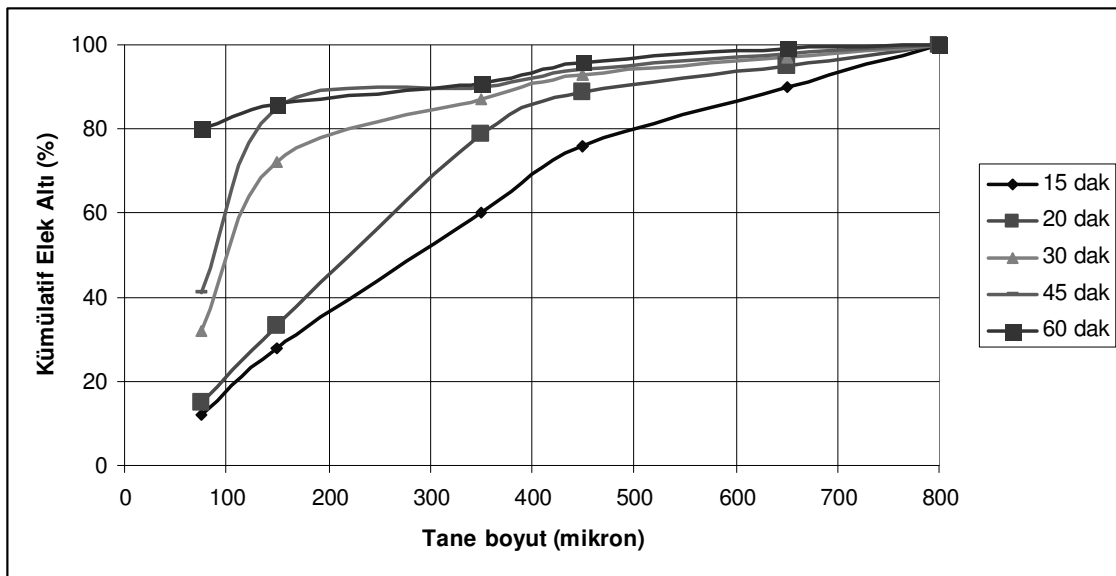
Gediz yöresi kömürlerinde bulunan piritik kükürdün çok küçük serbestleşme boyutuna sahip (5-20 mikron) olması ve bu tane boyutuna kadar kömür numunelerinin öğütülememesi nedeniyle kükürt uzaklaştırma oranları düşük seviyelerde kalmaktadır. Ayrıca yöre kömürlerinin içerdiği organik kökenli kükürdün de fazla olması fiziksel yöntemlerden Knelson konsantratör ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneylerinin yetersiz kalmasına neden olmaktadır. Bu deneylerde en yüksek %11.19 kükürt ve %26.06 kül bünyeden uzaklaştırılabilmiş, böylece %7.06 kül ve %25.99 kül içeren Gediz yöresi kömürlerinden %6.27 kükürt ve %19.23 kül içeren temiz kömür bu yöntem ile elde edilmiştir.

4.4.1.3 Flotasyon deney sonuçları

Kömür hazırlama tesislerinde ince boyuttaki kömürün kazanılmasında oldukça yaygın olarak uygulanan flotasyon yöntemi [74, 75, 176, 180, 181, 182], Gediz yöresi kömürlerinden kül ve kükürt uzaklaştırmak amacıyla uygulanmıştır. Gediz yöresi kömürleri yüksek oranda karbon içermekle birlikte, yapılan ön flotasyon testlerinden (sadece köpürtücü kullanılarak kömürün %75-80'i yüzmekte) de oldukça yüksek flotasyon kabiliyetine sahip olduğu görülmüştür. Mineral madde ve kömür arasındaki belirgin yüzey özellik farkları, yüksek yanabilir verimle temiz kömür elde edilmesini kolaylaştırırken, kömür ile piritik kükürt arasındaki benzer yüzey özellikleri ayırmanın güç olacağına işaret etmektedir. Kömür ile piritik kükürdün, öğütme sonrası oluşan taze yüzeyleri, flotasyon ile ayırmada olumlu etkiler sergilemektedir. Hem kömür, hemde piritin oluşan taze yüzeyleri hava ile temas etmeleri

durumunda oldukça kısa sürelerde oksitlenmekte ve yüzey özelliklerinde belirgin değişikliklerin meydana gelmesine neden olmaktadır. Kömür yüzeylerinin oksitlenmesi kömürün hidrofobitesini azaltırken, piritin oksitlenmesi hidrofil olan yüzeylerin hidrofob özellik kazanmasına, böylece flotasyon ortamında hava kabarcıklarına yapışarak kömür ile birlikte hareket etmesine neden olmaktadır [74, 75, 113, 183]. Gediz yöresi kömürlerinden külün ve kükürdün yüksek verimle uzaklaştırılması amacıyla çeşitli çalışma parametreleri (Tane boyutu, pülpte katı oranı, bastırıcı miktarı, pH, toplayıcı miktarı, köpürtücü miktarı, ultrasonik ses dalgaları) ile deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar aşağıda özetlemiştir.

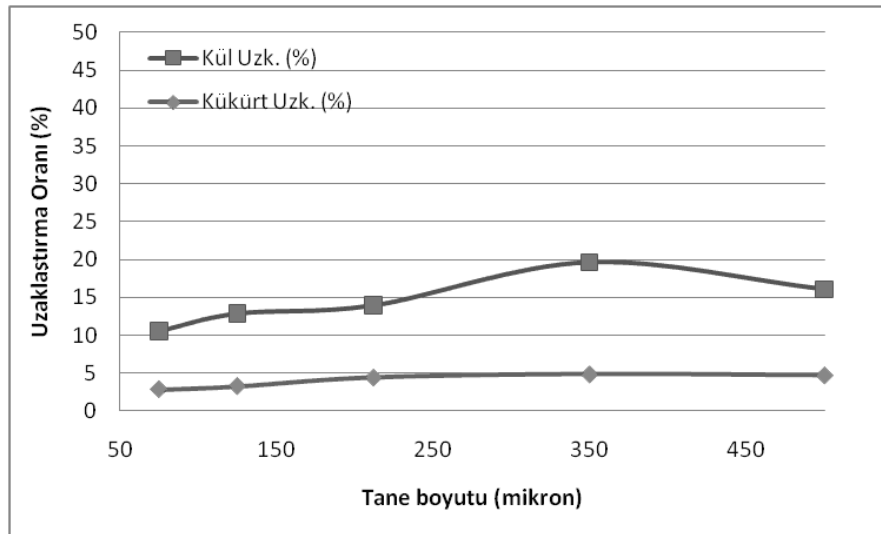
İlk olarak tane boyutunun Gediz yöresi kömürlerinden kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisini belirlemek amacıyla farklı sürelerde 20 cm çap ve 30 cm uzunluğa sahip çelik çubuklu değirmen (değirmen kritik hızın %80'i olan 75 rpm hızında çalıştırılmıştır) kullanılarak öğütülen kömür numuneleri kullanılmıştır. Farklı öğütme sürelerinden elde edilen kömür numunelerinin tane boyut dağılımları Şekil 4.33'de verilmiştir.



Şekil 4.33 Farklı öğütme sürelerinden elde edilen tane boyut dağılımı

Farklı sürelerde öğütülerek elde edilen d_{80} boyutu 500, 350, 212, 125 ve 75 mikron olan kömür numuneleri ile yöntem kısmında belirtilen çalışma şartlarında deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.34'de verilmiştir. Şekil 4.34 incelendiğinde tane boyutu küçüldükçe kül uzaklaştırma oranında önce bir miktar artış gerçekleşmekte, daha sonra devamlı olarak bir azalmanın olduğu görülmektedir. İnce tane boyutlarının, kömür flotasyonunda

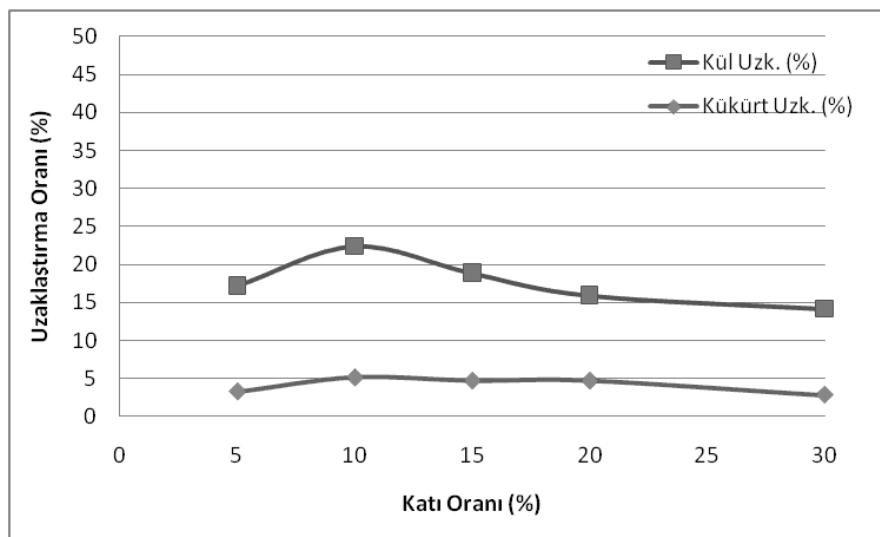
şartların kontrolünün zor olması nedeniyle, olumsuz etkiler gösterdiği bilinmektedir, ince boyutlardaki mineral maddelerin taşınarak temiz kömüre karışmakta bu durum temiz kömürün kül içeriğinin artmasına neden olmaktadır [74, 180]. Yüzen ürünlerin kükürt uzaklaştırma oranları karşılaştırıldığında, piritik kükürdün kömür ile birlikte benzer flotasyon davranışları göstermesi nedeniyle yüzen ürünün kükürt içeriğinde çok az bir değişim olduğu, hatta bazı deneylerde kükürt içeriklerinde azda olsa artışların olduğu gözlenmektedir. Gediz yöresi kömürlerinin içerdikleri piritik kükürt, malzeme kısmında da belirtildiği gibi oldukça ince boyuttadır. Serbestleşme boyutuna (5-20 mikron) kadar kömürün öğütmesi mümkün değildir. Kömür bünyesinde bulunan çok az miktardaki iri sayılabilecek piritik kükürdün uzaklaştırılması yapılan bu deneyler ile sağlanabilmiştir. Hemen hemen tüm tane boyutlarında birbirine çok yakın kükürt uzaklaştırma oranları (%2,83-4,82) elde edildiği için, en yüksek kül uzaklaştırma oranı olan %19.58 kül ve %4.82 kükürt uzaklaştırma, -350 mikron tane boyutunda elde edilmesinden dolayı takip eden deneylerde bu tane boyutunun kullanılması uygun görülmüştür.



Şekil 4.34 Tane boyutunun kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (600 gr/t gaz yağı, 500 gr/t bastırıcı, 400 gr/t köpürtücü, pH 8.5-9, %15 katı oranı)

Kömür flotasyonunda bir diğer etkili parametre olan, pülpte katı oranının, Gediz yöresi kömürlerinden kül ve kükürt uzaklaştırmadaki etkisini belirlemek amacıyla %5-30 pülpte katı oranlarında deneyler gerçekleştirilmiştir. Belirlenen çalışma şartlarında yapılan deney sonuçları Şekil 4.35’de verilmiştir. Şekil 4.35 incelendiğinde kül uzaklaştırma oranı artan pülpte katı oranı ile birlikte önce küçük bir artış sergilemekte, devam eden pülpte katı oranı artışı ile sürekli bir azalmanın olduğu görülmektedir. Pülpte katı oranındaki artışın proses kapasitenin artmasına neden olduğu bilinen bir durumdur fakat, temiz kömüre çeşitli faktörlerin etkisiyle karışan

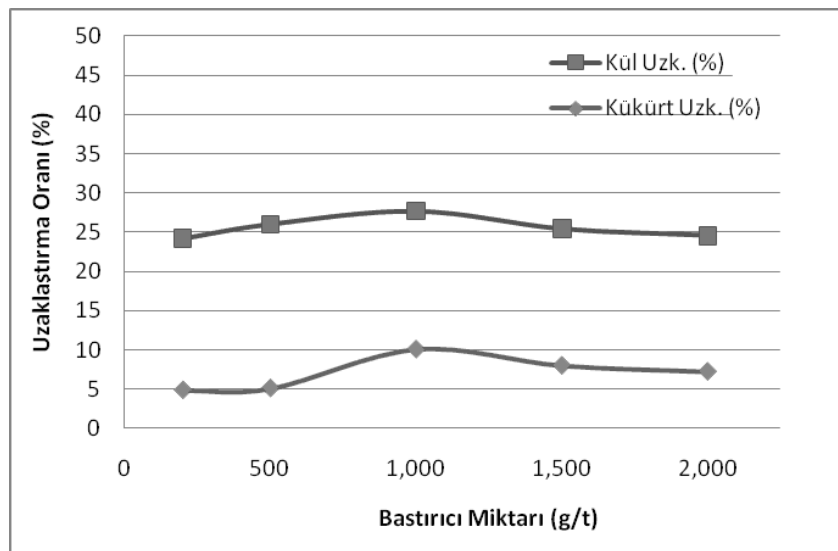
safsızlıkların da (mineral madde ve piritik kükürt) artmasına neden olmaktadır. Bu durum yanabilir verimin artmasını sağlarken, kül uzaklaştırma oranının azalmasına neden olmaktadır. Kükürt uzaklaştırma oranları incelendiğinde, önceki deneylerden elde edilen sonuçlarda olduğu gibi çok düşük seviyelerde (%2.27-5.10) kaldığı görülmektedir. Bu durum yine kömür içerisindeki ince dağılımlı piritik kükürdün flotasyon sırasında kömür ile birlikte geldiğini ve yöre kömürlerinin önemli oranda organik kükürt içermesinden kaynaklanmaktadır. Gediz yöresi kömürlerine uygulanan flotasyon deneyleri ile mineral maddenin önemli oranda temizlendiği görülmektedir. En yüksek oranda külün uzaklaştırıldığı (%22,43) %10 pülpte katı oranı devam eden deneylerde kullanılmak üzere belirlenmiştir.



Şekil 4.35 Pülpte katı oranının kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (-350 mikron tane boyutu, 600 gr/t gaz yağı, 500 gr/t bastırıcı, 400 gr/t köpürtücü, pH 8.5-9)

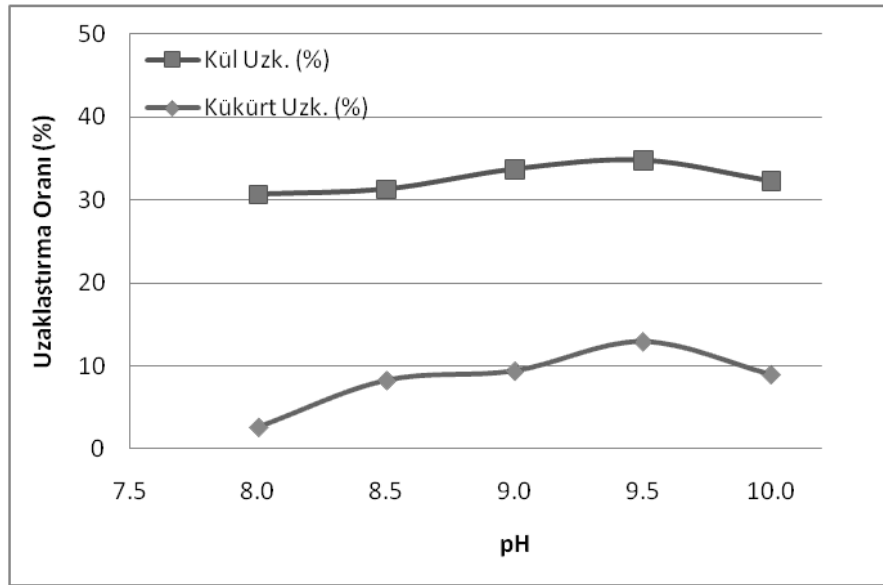
Yapılan flotasyon deneylerinde piritik kükürdün kömür ile birlikte gelmesi nedeniyle, temiz kömürün kükürt içeriğinin fazla değişmemesine neden olmuş, bu nedenle kullanılan bastırıcı ($Fe_2(SO_4)_3$) miktarının değiştirilerek deneylerin gerçekleştirilmesine karar verilmiştir. Daha öncede belirtildiği gibi kömür ve piritik kükürdün oksidasyonu sonucu, kömürün hidrofobisitesi azalırken, piritin hidrofobisitesi artmaktadır. Pirit yüzeyinde, bulunduğu ortama bağlı olarak çeşitli yapılar oluşmaktadır, oluşan yapılardan bir tanesi de elementer kükürttür. Elementer kükürt flotasyon ortamında yüksek oranda hidrofobik bir özellik göstermektedir. Pirit yüzeyinde oluşan elementer kükürt, piritin kömür ile birlikte hava kabarcıklarına yapışarak yüzmesine neden olmaktadır. Pirit yüzeyinde oluşan bir diğer yapı ise demir hidroksil bileşikleridir. Demir hidroksil bileşikleri ise yüksek oranda hidrofilik özellik sergilemekte ve flotasyon ortamında piritin hücre içerisinde kalarak artık ürün olarak alınmasını sağlamaktadır

[75, 176]. Piritik kükürdün uzaklaştırılmasında demir hidroksil yapıların oluşturulması amacıyla bastırıcı olarak farklı miktarlarda demir sülfat ($Fe_2(SO_4)_3$) kullanılmış ve deneylerden elde edilen sonuçlar şekil 4.36'da verilmiştir. Kawatra 1997 [74] yapmış olduğu bir çalışmada kömür flotasyonunda piritin bastırılmasında kullanılan bir çok bastırıcının bulunduğunu fakat bu bastırıcıların ticari olarak kullanım alanı bulamadığından bahsetmekte, bunun sebebi olarak da kömürün yapısı ve içerdiği pirit oranlarının çok farklılık göstermesinden ve stabil deney şartlarının sağlanamamasından kaynaklandığını ifade etmektedir. Şekil 4.36 incelendiğinde bastırıcı miktarındaki artış kül uzaklaştırma oranında önce bir miktar artışa neden olurken, artan bastırıcı miktarı ile birlikte azda olsa bir azalmanın olduğu görülmektedir. Elde edilen sonuçlar, kükürt uzaklaştırma açısından incelediğinde yine beklenileni karşılamayan düşük miktarlarda (%5.10-10.06) kükürt uzaklaştırma oranları sağlandığını göstermektedir. Yapılan bu deneylerde ortam pH'sı bazik (8.5-9) şartlarda tutulmaya çalışılmış, böylece piritin daha kolay bastırılabilceği düşünülmüştür. Bastırıcı miktarındaki artış, önce kömürde bulunan kükürdün bir miktar daha uzaklaştırılmasını sağlamış, artan miktar bu oranın azalmasına neden olmuştur. Önceki deneylerde yaklaşık %5 oranında uzaklaştırılabilen kükürt, bastırıcı miktarının artırılması ile %10 seviyelerine kadar artmış, fakat bu oran yine arzu edilen seviyelerin çok altında kaldığını göstermiştir. En yüksek kül (%27.70) ve kükürt (%10,06) uzaklaştırma oranınının 1000 g/t bastırıcı miktarında elde edildiği görülmektedir, devam eden deneylerde de bu bastırıcı miktarı kullanılmıştır.



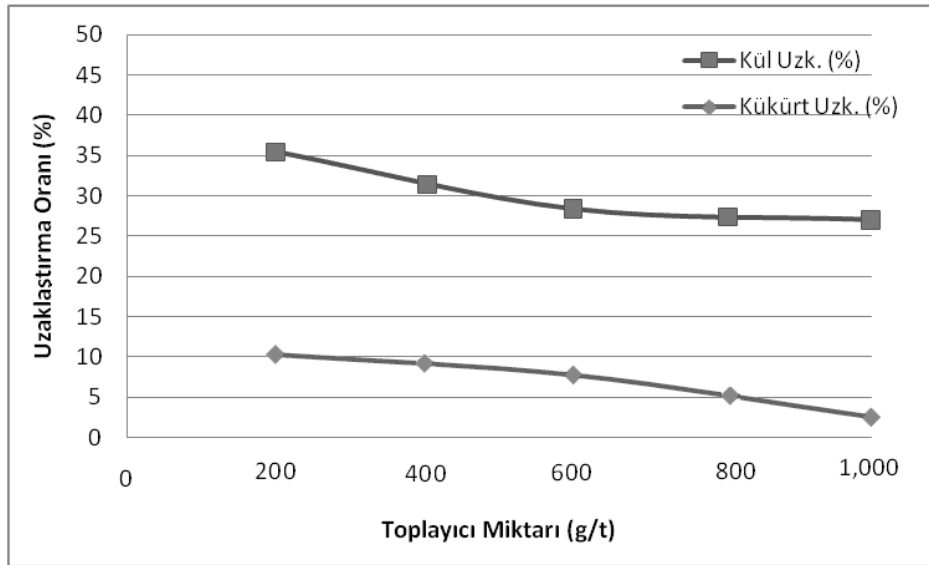
Şekil 4.36 Bastırıcı miktarının kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (-350 mikron tane boyutu, 600 gr/t gaz yağı, 400 gr/t köpürtücü, pH 8.5-9, %10 katı oranı)

Flotasyonda potansiyeli belirleyen iyonlar, hidrojen ve hidroksil iyonları olduğu, bu iyonların ortam pH'sı ile doğrudan ilişkili olduğu bilinmektedir. Okside olmuş pirit yüzeylerinde oluşan yapılarda, ortam pH'sından doğrudan etkilenmektedir. Asidik ortamda pirit yüzeyinde baskın bir şekilde elementer kükürt oluşurken, demir hidroksil yapıları asidik ortamdaki etkilenerek deformasyona uğramakta pirit yüzeyi yüksek oranda hidrofobik bir yapı kazanmaktadır. Bazik flotasyon ortamında ise pirit yüzeyinde baskın bir şekilde demir hidroksil yapıları oluşarak hidrofilitesi artmakta böylece piritin bastırılması kolaylaşmaktadır [75, 176, 181]. Gediz yöresi kömürlerinin içerdiği piritik kükürdün daha etkili bir şekilde bastırılabilmesi amacıyla flotasyon ortamının pH'sı değiştirilerek deneyler gerçekleştirilmiştir. Flotasyon ortam pH'nı ayarlamak için NaOH çözeltisi kullanılmıştır. 8-10 arasında ayarlanan pH değerlerinde gerçekleştirilen deney sonuçları Şekil 4.37'de verilmiştir. Şekil 4.37'de görüleceği üzere hem kül, hemde kükürt uzaklaştırma oranları pH artışına bağlı olarak önemli miktarda artmaktadır. Kül uzaklaştırma oranı pH 9.5'a kadar sürekli bir artış eğiliminde iken, bu değerden sonra az bir miktar azalmanın olduğu görülmektedir. Kömürün içerdiği piritik kükürdün yüksek pH seviyelerinde, önceki deneylere oranla daha fazla bastırılabilirdiği görülmüş, bu durum kükürt uzaklaştırma oranının bir miktar artmasına (%2.5) neden olmuştur. Yinede uzaklaştırılan kükürt miktarı (%12.89), kömürün içerdiği kükürt miktarı yanında oldukça düşük seviyelerde kalmaktadır. Bu durumun kömürdeki kükürdün yarıya yakınının organik kökenli olmasından kaynaklandığını, geriye kalan piritik kükürdün ise büyük çoğunluğunun çok ince boyut dağılımına sahip olduğunu göstermektedir. Bu aşamadan sonra flotasyon yönteminin, Gediz yöresi kömürlerinden kükürt uzaklaştırmada etkili olamayacağı kanaatine varılmıştır. Devam eden deneylerde bünyede bulunan mineral maddenin uzaklaştırılması hedef alınarak, en düşük kül içeren temiz kömürün elde edilmesi için deneyler gerçekleştirilmiştir. En yüksek kül (%34.78) ve kükürt (%12.89) uzaklaştırmanın sağlandığı pH 9.5 devam eden deneylerde kullanılmak üzere belirlenmiştir.



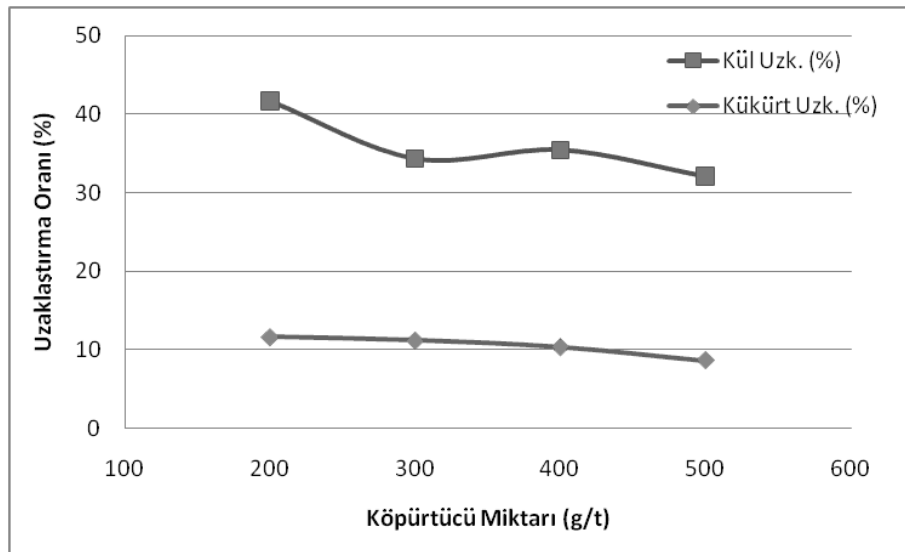
Şekil 4.37 Ortam pH'sının kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (-350 mikron tane boyutu, 600 gr/t gaz yağı, 1000 gr/t bastırıcı, 400 gr/t köpürtücü, %10 katı oranı)

Düşük kül içeriğine sahip temiz kömürün elde edilmesi amacıyla toplayıcı miktarının etkisini belirlemek için deneyler yapılmış, deneylerde kömür flotasyonlarında uzun yıllardır kullanılan ucuz ve temini kolay olan hidrokarbon yapıya sahip gaz yağı tercih edilmiştir. Hidrokarbon yapıya sahip toplayıcıların kömür flotasyonunda kullanılan miktarları, kullanılan kömürün kalitesine bağlı olarak değişmektedir. Bu toplayıcılar yüksek kaliteli kömürlerde daha düşük miktarlarda kullanılırken, düşük kaliteli veya oksitlenmiş kömürlerde yüksek miktarlarda kullanılması tercih edilmektedir [184]. Oldukça yüksek flotasyon kabiliyetine sahip olan yöre kömürlerinin flotasyonunda, farklı miktarlarda toplayıcı (200-1000 gr/t) kullanılarak düşük kül içeriğine sahip temiz kömür elde edilmeye çalışılmıştır. Yapılan deneylerin sonuçları Şekil 4.38'de verilmiştir. Şekil 4.38'den de görüldüğü gibi artan toplayıcı miktarı, kül uzaklaştırma oranında sürekli bir azalmaya neden olmaktadır. Bu durum kömür ile bereber inorganik mineral maddelerinde artan gaz yağı miktarından etkilenip yüzerek temiz kömüre karışmasından kaynaklanmaktadır. Yüzen ürün miktarındaki bu artış, yanabilir verimin önemli oranda arttırmasını sağlamış ve yüzen ürünün kül içeriğinin de artmasına neden olmuştur. Kükürt uzaklaştırma açısından bakıldığında toplayıcı miktarındaki artış kömür ile birlikte hareket eden piritik kükürdünde yüzmesine neden olduğundan, yüzen ürünün kükürt içeriğinde de artışlara neden olmuştur. Elde edilen bu sonuçlar dikkate alınarak en düşük toplayıcı miktarı kullanılarak kalan deneylere devam edilmiştir.



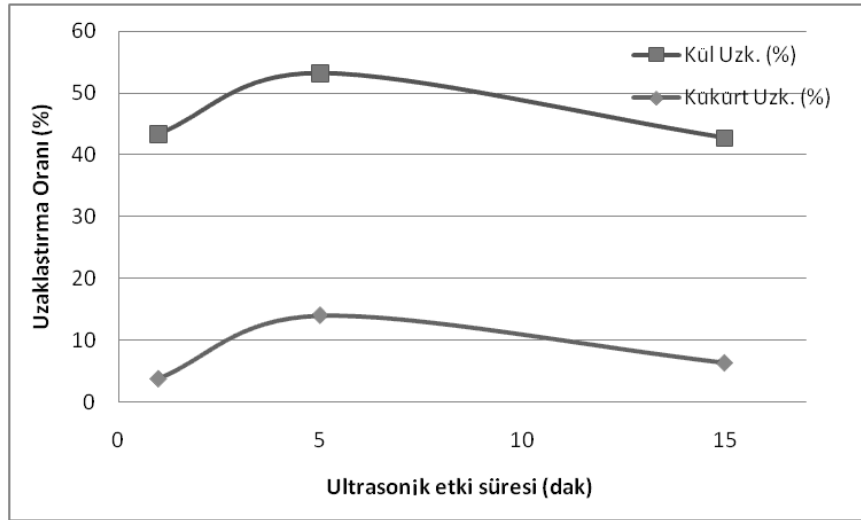
Şekil 4.38 Toplayıcı miktarının kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (-350 mikron tane boyutu, 1000 gr/t bastırıcı, 400 gr/t köpürtücü, pH 9.5, %10 katı oranı)

Gediz yöresi kömürlerinden kül ve kükürdün uzaklaştırılmasının araştırıldığı bu çalışmalarda, köpürtücü olarak Cytec tarafından üretilen Aerofroth65 (A65) kullanılmıştır. Daha önce kömür ile yapılan bir çok çalışmada kullanılan A65'in oldukça etkili bir köpürtücü olduğu bilinmektedir [185]. Farklı miktarlardaki (200-500 g/t) köpürtücünün Gediz yöresi kömürlerinden kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisini araştırmak amacıyla yapılan deney sonuçları Şekil 4.39'da verilmiştir. Şekil 4.39 incelendiğinde artan köpürtücü miktarının hem kül hemde kükürt uzaklaştırma oranlarında belirgin bir azalmaya neden olduğu görülmektedir. Artan köpürtücü miktarı flotasyon ortamında iri ve düzenli olmayan kabarcıkların oluşmasına, böylece mineral maddelerin ve piritik kükürdün hidrolik taşınma ile yüzen ürüne karışmasına neden olmaktadır. Bu durum yüzen ürünün yanabilir verimini artırırken, temiz kömürün kül içeriğinde artmasına neden olmaktadır. Kükürt uzaklaştırma oranları yönünden incelendiğinde önceki deneylere benzer düşük uzaklaştırma oranlarının elde edildiği görülmektedir. Gediz yöresi kömürlerinin yüksek flotasyon kabiliyetine sahip olduğuda göz önüne alınarak en düşük köpürtücü miktarı olan 200 g/t devam eden deneylerde kullanılmak üzere belirlenmiştir.



Şekil 4.39 Köpürtücü miktarının kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (-350 mikron tane boyutu, 200 gr/t gaz yağı, 1000 gr/t bastırıcı, pH 9.5, %10 katı oranı)

Flotasyon deneylerinde kömür numuneleri öğütme işleminin ardından hemen kullanılmış, öğütme ile oluşan yeni yüzeylerin oksitlenmesi önlenmiştir. Her ne kadar hızlı olunmaya çalışılsada oksitlenme kaçınılmaz bir durum olmaktadır. Bilindiği üzere kömürün içerdiği piritik kükürdün yüzeyi taze iken hidrofilik bir özellik taşıırken, oksitlenme ile hidrofobik özelliğe dönüşmekte ve kömür ile birlikte yüzmesine neden olmaktadır [74, 75, 113]. Bu durumu önlemek amacıyla ultrasonik ses dalgalarından yararlanılmıştır. Kömür tanecikleri ultrasonik ses dalgalarına maruz bırakılarak taze yüzeylerin oluşturulmasına çalışılmıştır [76, 77, 175, 176]. Farklı ultrasonik etki sürelerine (1-15 dak) maruz bırakılan kömür numuneleri, zaman kaybetmeden hemen flotasyon işlemine alınarak deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.40'da verilmiştir. Şekil 4.40 incelendiğinde görülmektedir ki, düşük sürelerdeki ultrasonik etkinin kül uzaklaştırma oranını istenilen seviyelere çıkaramadığı, fakat artan süre ile birlikte oluşan taze yüzeyler sayesinde hem kül (%53.21) hem de kükürt uzaklaştırma oranlarında (%14.02) belirgin bir değişimin olmasını sağlamıştır. Sürenin daha da uzatılması etkiyi ters yöne çevirmekte ve oluşan yeni yüzeylerin tekrar oksitlenmesine neden olmaktadır, bu durumda hem kül hem de kükürt uzaklaştırma oranlarının düşmesine neden olmuştur. 5 dakikalık ultrasonik etkinin en iyi sonucu verdiği görülmektedir.



Şekil 4.40 Ultrasonik etki süresinin kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi etkisi (-350 mikron tane boyutu, 200 gr/t gaz yağı, 1000 gr/t bastırıcı, 200 gr/t köpürtücü, pH 9.5, %10 katı oranı)

Yapılan tüm flotasyon deneyleri sonucunda önemli oranda kül uzaklaştırma sağlanırken, kükürt uzaklaştırmada istenilen seviyelere ulaşamamıştır. Bu durum daha öncede belirtildiği gibi yöre kömürlerinin içermiş olduğu organik kükürt miktarının oldukça fazla ve piritik kökenli kükürdün tane boyutunun oldukça küçük, aynı zamanda yeterli serbestleşmenin sağlanamamış olmasından kaynaklanmaktadır. En yüksek kül uzaklaştırma oranı %54.90 olurken, kükürt uzaklaştırma oranı %14.46, d_{80} boyutu 350 mikron tane boyutunda, 200 gr/t toplayıcı (gaz yağı), 1000 gr/t bastırıcı (demir sülfat), 200 gr/t köpürtücü (A65), pH 9.5, %10 pülp katı oranında ve 5 dakikalık ultrasonik etki süresinde gerçekleştirilen deneylerden elde edilmiştir. Bu işlem sonucunda %25.99 kül ve %7.06 kükürt içeren Gediz yöresi kömürlerinden %11.72 kül ve %6.04 kükürt içeren temiz kömür elde edilebilmiştir.

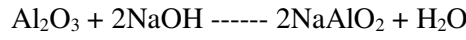
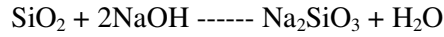
4.4.2 Kimyasal yöntemler

4.4.2.1 Bazik kimyasal ortam deney sonuçları

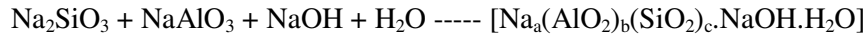
Kimyasal işlem sırasında kömür tanecikleri ve kömürün mikro gözenekleri arasında nüfuz eden Na^+/K^+ , OH^- iyonları kömürün içerdiği organik ve inorganik bileşenler ile çeşitli reaksiyonlara girmekte, bu reaksiyon sırasında inorganik yapının bir kısmını (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , sülfatlar, alkali silikatlar, alüminatlar ve ferratlar) çözerek bünyeden uzaklaştırılmasını sağlamaktadır. Bazik kimyasal ortamın, kömür bünyesinde bulunan kükürdün (sülfat, piritik ve organik) uzaklaştırılmasında oldukça etkili olduğu, sülfatik ve piritik kükürdün büyük bölümünün, organik kükürdün ise önemli bir kısmının (<%40) başarılı bir

şekilde uzaklaştırılabildiği yapılan bir çok çalışmada ifade edilmektedir [58, 59, 104, 128, 132, 133, 135, 136, 143]. Elde edilen bu kükürt uzaklaştırma oranları kömürün yapısına ve kükürdün türüne bağlı olarak farklılıklar göstermektedir.

Kömürün bünyesinde bulunan mineral maddelerden, özellikle killi yapıların içerdiği silikat ve alüminat, bazik kimyasal ortam ile reaksiyona girerek yeni çözünebilir silikatların ve alüminatların oluşmasına neden olmaktadır.



Artan bazik ortam konsantrasyonu ve süreye bağlı olarak; meydana gelen yeni bileşiklerin miktarı artmakta, artan miktar ile birlikte bu bileşiklerin konsantrasyonları da artarak çözünmeyen yapılara dönüşmekte, kimyasal ortam içerisinde çökelmektedirler.

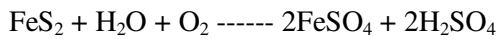
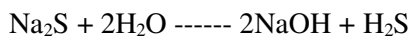
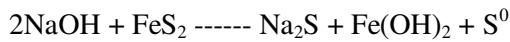


Çökelerek kalan bu yeni yapılar, sodyum alümina silikat olarak isimlendirilmektedir. Kömür ile bazik kimyasal ortamda gerçekleştirilen kükürt uzaklaştırma çalışmaları sonrasında elde edilen ürünün, kükürt içeriğinde belirgin bir azalma meydana gelirken, kül içeriğinde meydana gelen önemli orandaki artış oluşan bu yeni yapılardan kaynaklanmaktadır. Oluşan bu yeni yapıların bünyeden uzaklaştırılması için seyreltik asidik çözelti ile yıkanmasının gerekliliği belirtilmektedir [121, 136, 186].

Gediz yöresi kömürlerinden kükürdün uzaklaştırılması amacıyla bazik kimyasal ortam kullanılmış ve ortamı oluşturmak amacıyla NaOH ve KOH'dan yararlanılmıştır. Ayrıca birçok araştırmacı tarafından kullanılmış olan, süper kritik akışkan olarak belirtilen, etanol ve metanolün de kükürt uzaklaştırmaya [57, 80, 144, 145, 146] olan etkileri incelenmiştir. Bazik kimyasal ortamda uygulanan çeşitli çalışma parametrelerinin (kimyasal konsantrasyonu, ortam sıcaklığı, reaksiyon süresi, karıştırma hızı, tane boyutu ve katı oranı) Gediz yöresi kömürlerinin bünyesinden kükürt uzaklaştırmaya olan etkilerini araştırmak amacıyla deneyler tasarlanmıştır. Bazik kimyasal ortam olarak NaOH, KOH, Etanol-KOH, Etanol-NaOH, Metanol-KOH ve Metanol-NaOH kullanılmış, elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

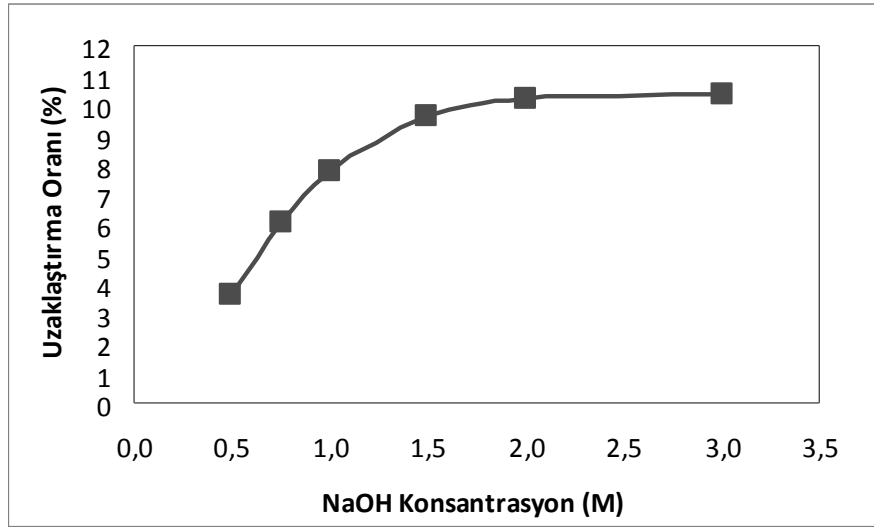
4.4.2.1.1 NaOH ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneyleri

Gediz yöresi kömürlerinden, hem piritik hem de organik kükürdün uzaklaştırılmasında bazik ortamı oluşturmak amacıyla NaOH kullanılmıştır. NaOH kömür bünyesinde bulunan piritik kükürt ile tepkimeye girdiğinde çözünebilen sodyum sülfat ve demir hidroksil bileşikleri ile elementer kükürt meydana gelmektedir. Aşağıda NaOH ile pirit arasında meydana gelen reaksiyon görülmektedir.



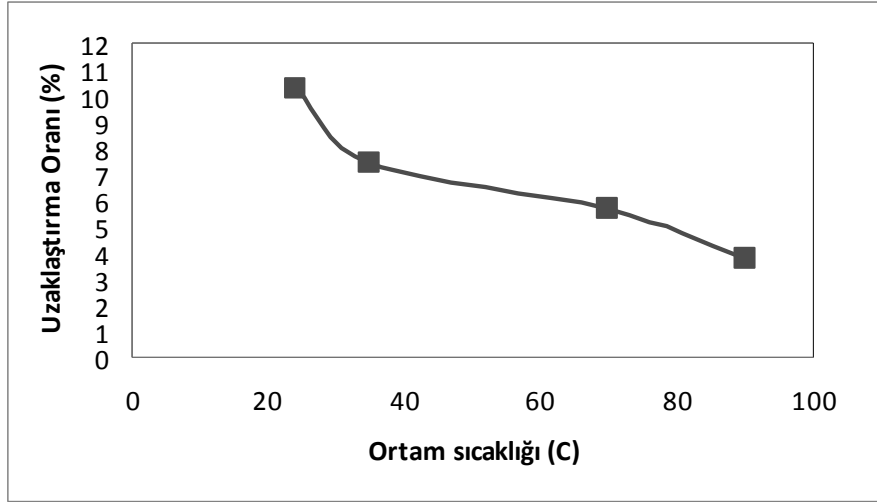
Pirit sulu çözelti içerisinde tepkimeye girmesi sonucu, çözeltinin pH değeri kademeli olarak artmaya başlamakta, artan pH değerine bağlı olarak demirde kısmi çözünmeler başlamakta ve demir sülfat ve sülfürik asit oluşmaktadır [136].

Yöntem kısmında belirtildiği şekilde deneyler yapılmıştır. Bazik kimyasal ortamda gerçekleştirilen kükürt uzaklaştırma çalışmalarında ilk olarak NaOH konsantrasyonunun etkileri incelenmiş ve bu amaçla 0.5-3 M konsantrasyon aralığında deneyler yapılmıştır. Deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 4.41'de verilmiştir. Şekil 4.41'den de görüldüğü gibi NaOH konsantrasyonu artışına bağlı olarak Gediz yöresi kömürlerinden uzaklaştırılan kükürt miktarında sürekli bir artış görülmektedir. 1.5 M NaOH konsantrasyonuna kadar belirgin bir şekilde artan kükürt uzaklaştırma oranı, bu değerden sonra yatay bir seyir izlemeye başlamakta, 2 ve 3 M NaOH konsantrasyon değerleri arasında çok büyük farklılıkların olmadığı görülmektedir (%10.24-10.37). Bu bulgular ışığında 2 M en uygun NaOH konsantrasyonu olarak belirlenmiştir. Bazik kimyasal ortamda gerçekleştirilen kükürt uzaklaştırma işlemleri sırasında, kömürün bünyesinde bulunan çeşitli mineral maddeler (silikat ve alüminat) NaOH ile reaksiyona girerek yeni çözünmeyen bileşiklerin (sodyum alüminasilikat, $[\text{Na}_a(\text{AlO}_2)_b(\text{SiO}_2)_c.\text{NaOH}.\text{H}_2\text{O}]$) oluşmasına neden olmaktadır. Bu yeni çözünmeyen bileşikler çökerek kömür bünyesinde kalmakta ve kömürün kül içeriğinde bir miktar artışa neden olmaktadır. Farklı NaOH konsantrasyonlarında gerçekleştirilen kükürt uzaklaştırma deneyleri sonucunda elde edilen ürünlerin kül içeriklerinin beslenen malzemedeki fazla olması nedeniyle grafiklerde kül değerlerinde meydana gelen değişimler gösterilmemiştir.



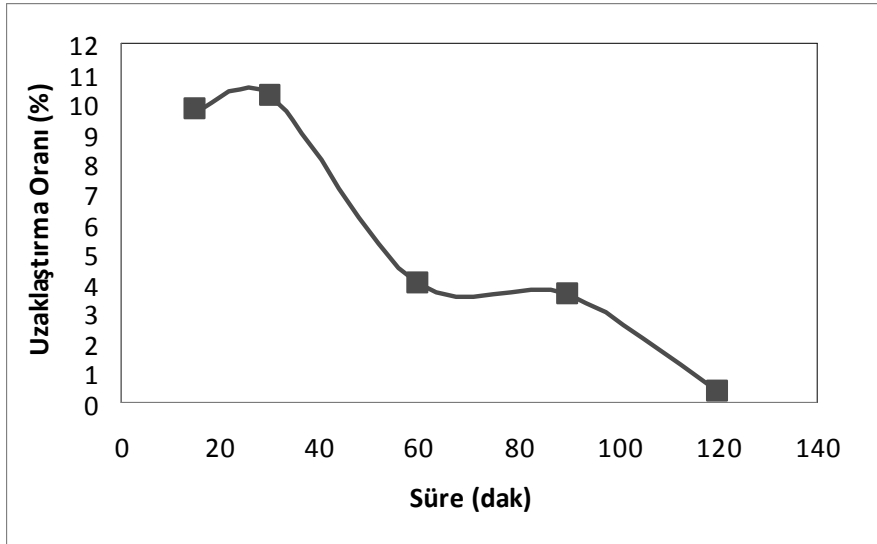
Şekil 4.41 NaOH konsantrasyonunun kükürt uzaklaştırmaya etkisi (Oda sıcaklığı, 30 dak reaksiyon süresi, -212 mikron tane boyutu, 600 rpm karıştırma hızı, %10 katı oranı)

En uygun NaOH konsantrasyonu (2M) belirlendikten sonra, ortam sıcaklığının kükürt uzaklaştırmaya olan etkileri incelenmiştir. Bu amaçla düşük sıcaklık olarak belirtilen oda sıcaklığı ile 90 °C sıcaklık aralığında deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.42'de verilmiştir. Şekil 4.42 incelendiğinde artan ortam sıcaklığı, uzaklaştırılan kükürt miktarında sürekli olarak azalmaların meydana gelmesine neden olmaktadır. En yüksek kükürt uzaklaştırma değeri olan %10.24 oda sıcaklığında gerçekleştirilen deneylerden elde edilmiştir. Genel olarak kimyasal işlemlerde ortam sıcaklığındaki artış kimyasal reaksiyonun etkinliğini olumlu yönde etkilerken, yapılan bu çalışmada farklı bir durum görülmektedir. Kömürden kükürt uzaklaştırmada önemli parametrelerden olan ortam sıcaklığı, NaOH çözeltisinin hazırlanması sırasında meydana gelen ekzotermik reaksiyon sonucu bir miktar ısınmakta, bu ısı kömür ile çözelti arasındaki reaksiyonun hızlı bir şekilde gerçekleşmesine yardımcı olmaktadır. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde NaOH ile gerçekleştirilen kükürt uzaklaştırma çalışmalarında, ortamın ısıtılmasının gerekli olmadığı ortaya çıkmaktadır.



Şekil 4.42 Sıcaklık değişiminin kükürt uzaklaştırmaya etkisi (2 M NaOH, 30 dak reaksiyon süresi, -212 mikron tane boyutu, 600 rpm karıştırma hızı, %10 katı oranı)

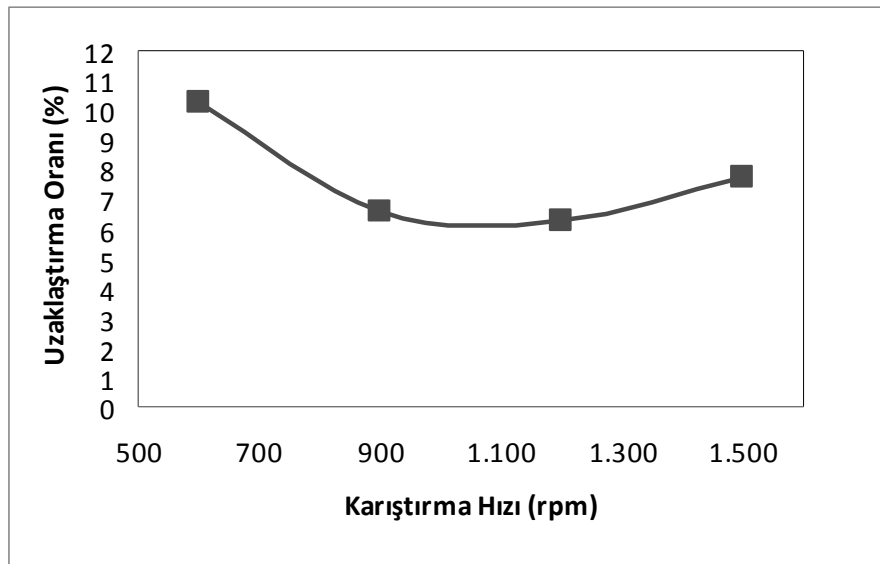
Bir diğer önemli işlem parametresi olan, reaksiyon süresinin Gediz yöresi kömürlerinden kükürdün uzaklaştırılmasındaki etkisini belirlemek amacıyla 15-120 dakikalık farklı reaksiyon sürelerinde deneyler gerçekleştirilmiş, elde edilen sonuçlar Şekil 4.43'de verilmiştir.



Şekil 4.43 Reaksiyon süresinin kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (2 M NaOH, Oda sıcaklığı, -212 mikron tane boyutu, 600 rpm karıştırma hızı, %10 katı oranı)

Şekil 4.43 incelendiğinde reaksiyon süresinde meydana gelen artış, uzaklaştırılan kükürt miktarının önce bir miktar artmasına neden olmuştur. 30 dakikalık reaksiyon süresinde en yüksek oranda kükürt uzaklaştırma oranı elde edilirken, devam eden süre artışı uzaklaştırılan kükürt miktarının sürekli olarak azalmasına neden olmaktadır. Bazik kimyasal ortamda meydana gelen, kömürde bulunan kükürtlü bileşikler ile çözelti arasındaki, reaksiyonun büyük bölümü ilk 30 dakikada gerçekleşmektedir. Artan reaksiyon süresi çözünerek sıvı faza geçmiş olan kükürtlü bileşiklerin, kömürde bulunan diğer mineraller ile tekrar bileşik oluşturarak katı faza geçmesine, böylece uzaklaştırılan kükürt miktarında sürekli olarak azalmaların meydana gelmesine neden olmaktadır [133, 135, 143]. Ayrıca artan reaksiyon süresi, yeni oluşan çözünmeyen bileşiklerin de artmasına neden olmaktadır. 30 dakikalık reaksiyon süresinin en uygun çalışma süresi olduğu belirlenmiştir.

Kimyasal reaksiyonlarda, reaksiyon hızını etkileyen, kimyasal ile malzemenin en iyi şekilde temasını sağlayan bir nevi katalizör görevi gören önemli parametrelerden birisi de ortamın karıştırılma hızıdır. Yöntem kısmında da belirtildiği gibi kükürt uzaklaştırma çalışmaları, karıştırma hızının ayarlanabildiği ısıtıcı manyetik karıştırıcılarda gerçekleştirilmiştir. Karıştırma hızının Gediz yöresi kömürlerinden kükürdün uzaklaştırılmasındaki etkisini belirlemek amacıyla 600-1500 rpm karıştırma hızlarında deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.44'de verilmiştir.



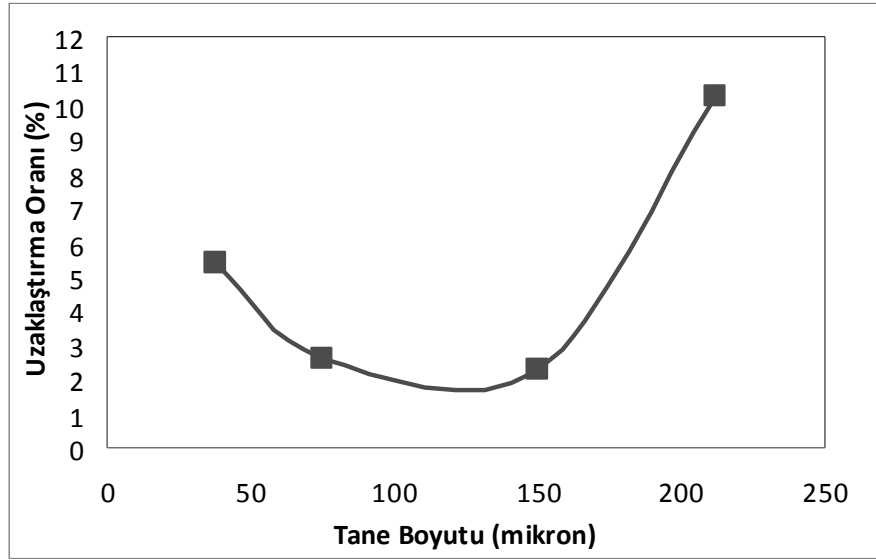
Şekil 4.44 Karıştırma hızının kükürt uzaklaştırmaya etkisi (2 M NaOH, Oda sıcaklığı, 30 dak reaksiyon süresi,

-212 mikron tane boyutu, %10 katı oranı)

Şekil 4.44 incelendiğinde artan karıştırma hızının Gediz yöresi kömürlerinden kükürt uzaklaştırmada olumlu etkiler göstermediği görülmektedir. 600 rpm karıştırma hızında en yüksek oranda kükürt bünyeden uzaklaştırılırken, artan karıştırma hızı ile uzaklaştırılan kükürt miktarında sürekli bir azalmanın olduğu, 900 ile 1200 rpm karıştırma hızlarından elde edilen kükürt uzaklaştırma oranlarının birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Karıştırma hızındaki artış devam ettiğinde uzaklaştırılan kükürt miktarında az da olsa bir artışın olduğu tespit edilmiştir. Devam eden kükürt uzaklaştırma deneylerinde 600 rpm karıştırma hızı kullanılmak üzere belirlenmiştir.

Kimyasal reaksiyonda etken parametrelerden, tane boyutu değişiminin Gediz yöresi kömürlerine etkisi incelenmiş, bu amaçla farklı tane boyutundaki (38-212 mikron) kömür numuneleri ile belirlenen çalışma şartlarında deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 4.45'de verilmiştir. Şekil 4.45 incelendiğinde tane boyutunda meydana gelen değişime bağlı olarak uzaklaştırılan kükürt miktarında belirgin bir azalmanın olduğu görülmektedir. Nisbeten daha iri boyut olan -212 mikron tane boyutunda, en yüksek kükürt uzaklaştırma oranı elde edilmektedir. Tane boyutundaki azalma, numunenin toplam yüzey alanında önemli artışlara neden olmakta, kimyasal ile kömür taneciklerinin çok daha iyi temas etmesini sağlamaktadır. Bu durum tane boyutunda meydana gelen küçülme ile kükürtlü bileşiklerin serbestleşme derecesinin artması ve böylece uzaklaştırılan kükürt miktarının da artması gerektiğini göstermektedir. Fakat, elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde uzaklaştırılan kükürt miktarı daha ince tane boyutları ile karşılaştırıldığında nisbeten daha fazla olmaktadır. Bu durum ise kullanılan kimyasal miktarının yetersizliğinden, serbestleşen tüm taneciklerin kimyasal ile yeteri kadar reaksiyona girememesinden kaynaklanmaktadır. Yapılmış birçok çalışmada kimyasal olarak kükürt uzaklaştırmak için -212 mikron tane boyutunun tercih edildiği görülmektedir.

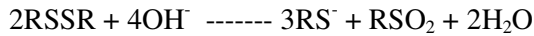
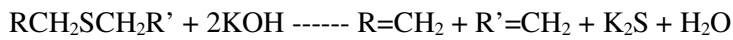
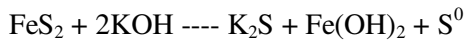
NaOH ile hazırlanan bazik kimyasal ortamda Gediz yöresi kömürlerinden kükürt uzaklaştırma çalışmalarında çeşitli işlem parametrelerinin etkileri incelenmiş ve elde edilen sonuçlar dikkate alındığında en yüksek %10.24 oranında kükürt uzaklaştırılabildiği görülmüştür. Oda sıcaklığında 30 dakika reaksiyon süresi uygulanarak -212 mikron tane boyutundaki kömür numunesi 600 rpm karıştırma hızı ve %10 katı oranında yapılan deneyler sonucunda %7.06 kükürt içeren Gediz yöresi kömürlerinden %6.24 kükürt içeren ürün elde edilmiş, bu sonuç istenilen kükürt uzaklaştırma oranı yanında çok düşük seviyelerde kalmıştır.



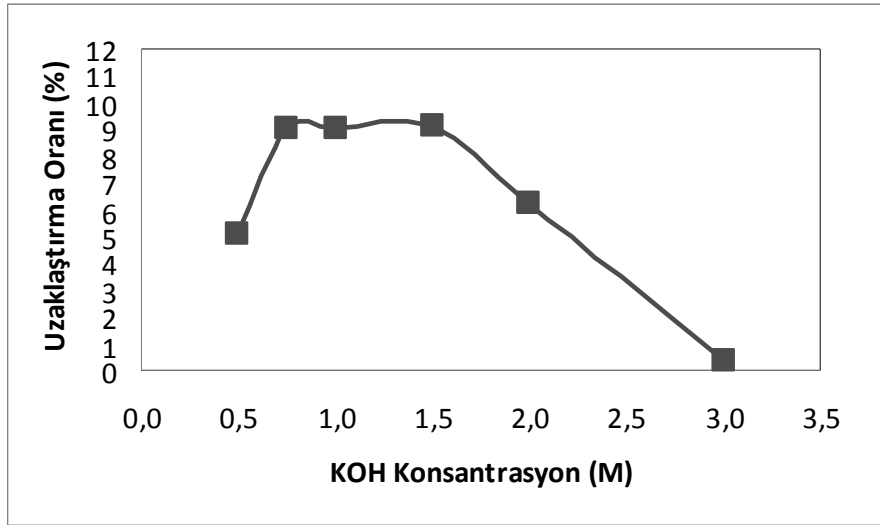
Şekil 4.45 Tane boyut değişiminin kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (2M NaOH, Oda sıcaklığı, 30 dak reaksiyon süresi, 600 rpm karıştırma hızı, %10 katı oranı)

4.4.2.1.2 KOH ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneyleri

Diğer bir bazik kimyasal ortam, KOH kullanılarak hazırlanmış ve yöntem kısmında belirtilen şekilde deneyler yapılmıştır. Kömürün bünyesinde bulunan SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4 gibi çeşitli bileşiklerin KOH ile tepkimeye girmeleri sonucunda kalsiyum ve magnezyum sülfat gibi suda çözünebilir yapıların çözünebilirlikleri etkilenmekte, bunun yanında bazı çözünemeyen yapıların (alümina silikatlar) oluşumuna neden olmaktadır. Sülfidler, SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 gibi bileşikler KOH ile reaksiyona girerek çözünebilir formlarda sülfatlara, alkali silikatlara, alüminatlara ve ferratlara dönüşmektedirler. Bazik ortam konsantrasyonu ve süreye bağlı olarak, oluşan bu yapıların konsantrasyonları artarak, çözünemeyen yapılar olarak çökelmelerine neden olmaktadır. Oluşan bu yeni yapıların çözünürlükleri, içinde buldukları kömürlerin yapısına ve özelliklerine bağlı olarak değişmektedir. KOH ile kömürün içerisindeki pirit arasında aşağıdaki reaksiyon meydana gelmektedir [59].



NaOH ile gerçekleştirilen kükürt uzaklaştırma çalışmalarında olduğu gibi, çeşitli parametrelerin (KOH konsantrasyonu, ortam sıcaklığı, reaksiyon süresi, karıştırma hızı, tane boyutu, katı oranı) kükürt uzaklaştırmaya olan etkileri araştırılmıştır. KOH çözeltisi kullanılarak yapılan kükürt uzaklaştırma deneylerinde ilk olarak KOH konsantrasyonunun etkileri incelenmiş, bu amaçla 0.5-3 M KOH konsantrasyonlarında deneyler yapılmış, elde edilen sonuçlar Şekil 4.46'da verilmiştir.

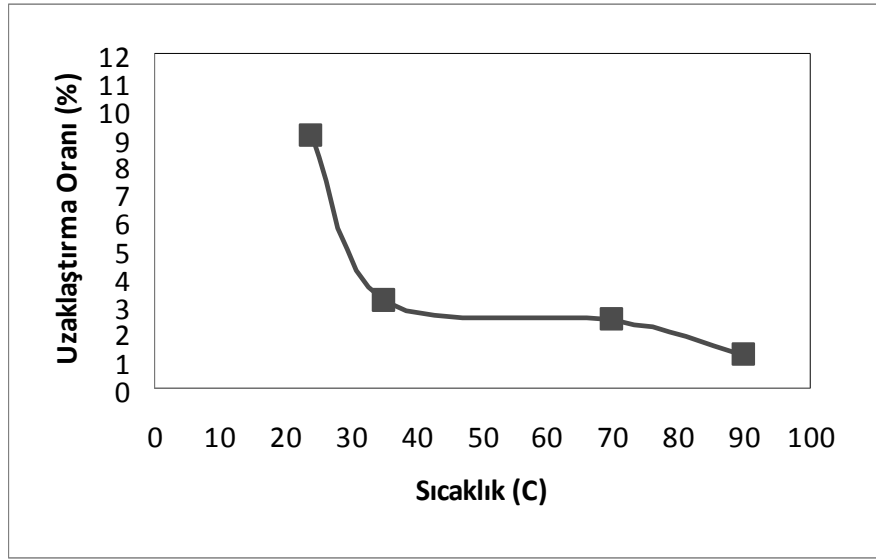


Şekil 4.46 KOH konsantrasyonunun kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (Oda sıcaklığı, 30 dak reaksiyon süresi, -212 mikron tane boyutu, 600 rpm karıştırma hızı, %10 katı oranı)

Şekil 4.46 incelendiğinde KOH konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak uzaklaştırılan kükürt miktarında önce belirgin bir artış meydana gelmekte, devam eden konsantrasyon artışı ile uzaklaştırılan kükürt miktarında önce yatay bir seyir izlemekte, 1.5 M konsantrasyondan sonra artan KOH konsantrasyonuna paralel olarak sürekli bir azalmanın olduğu görülmektedir. 0.75, 1 ve 1.5 M KOH konsantrasyonu ile yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar (%9.02-9.15) incelendiğinde birbirlerine çok yakın oldukları görülmektedir. En fazla uzaklaştırılan kükürt miktarı belirtilen bu üç konsantrasyon değerlerinde elde edilmiştir. Çevresel ve ekonomik etkilerde göz önünde tutularak en düşük konsantrasyon olan 0.75 M KOH en uygun konsantrasyon olarak seçilmiştir.

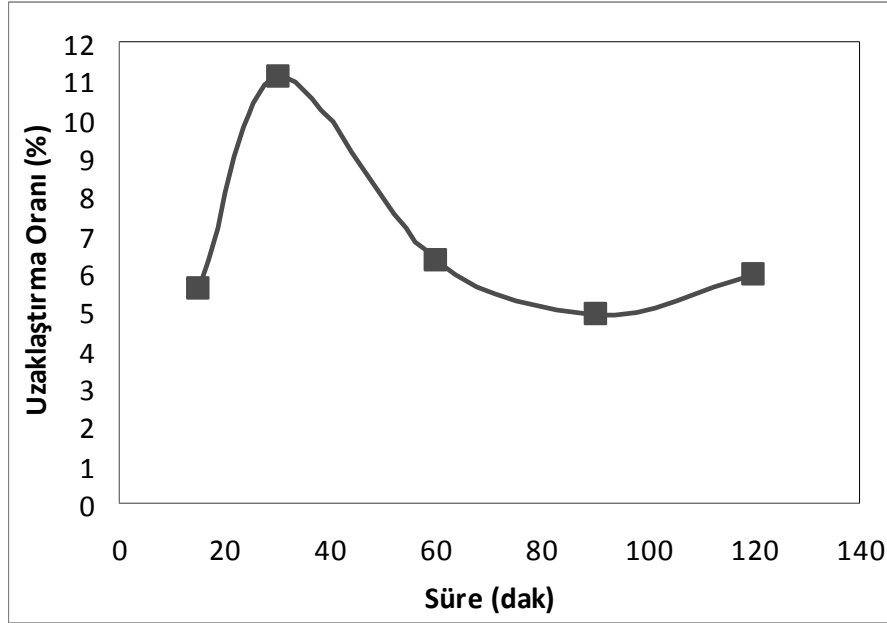
Gediz yöresi kömürlerinden kükürdün uzaklaştırılmasında ortam sıcaklığının etkisini belirlemek amacıyla deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.47'de verilmiştir. Şekil 4.47 incelendiğinde NaOH ile yapılan deneylerden elde edilen sonuçlara benzer bir şekilde artan ortam sıcaklığına bağlı olarak uzaklaştırılan kükürt miktarında sürekli olarak bir

azalma meydana gelmektedir. En yüksek %9.02 olan kükürt uzaklaştırma oranı oda sıcaklığında gerçekleştirilen deneylerde elde edilmiştir. 35, 70 ve 90 °C sıcaklıklarda yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar birbirlerine oldukça yakındır. Bu durum KOH ile yapılan deneylerde ortam sıcaklığının kükürt uzaklaştırma üzerinde önemli etkisinin bulunmadığını göstermektedir. Devam eden parametre deneylerinde bu sıcaklık kullanılmak üzere belirlenmiştir.



Şekil 4.47 Ortam sıcaklığının kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (0.75 M KOH, 30 dak reaksiyon süresi, -212 mikron tane boyutu, 600 rpm karıştırma hızı, %10 katı oranı)

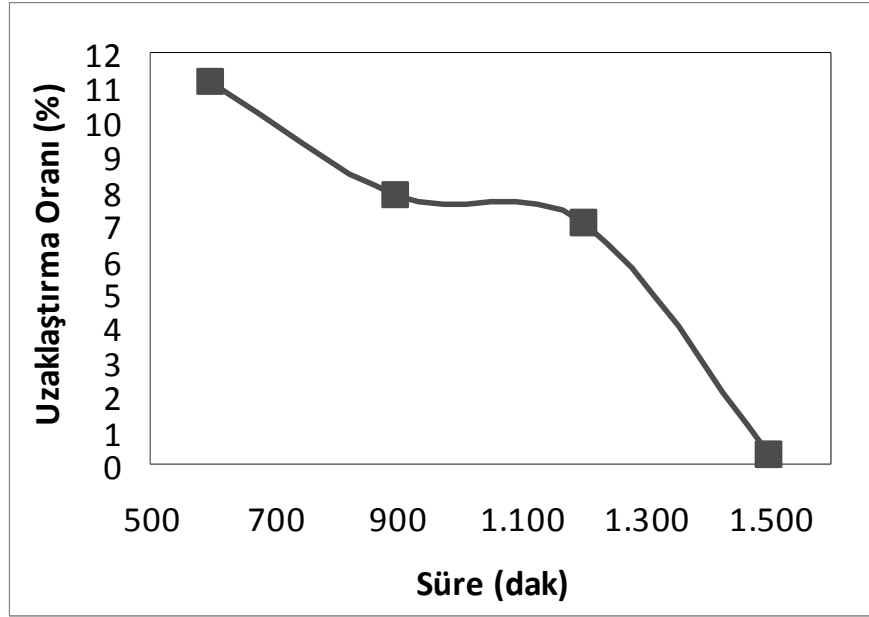
Bazik kimyasal ortamın oluşturulmasında kullanılan KOH'ın Gediz yöresi kömürlerinden kükürt uzaklaştırmadaki etkisini belirlemek amacıyla farklı reaksiyon sürelerinde (15-120 dak) deneyler gerçekleştirilmiş, gerçekleştirilen deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 4.48'de verilmiştir.



Şekil 4.48 Reaksiyon süresinin kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (0.75 M KOH, Oda sıcaklığı, -212 mikron tane boyutu, 600 rpm karıştırma hızı, %10 katı oranı)

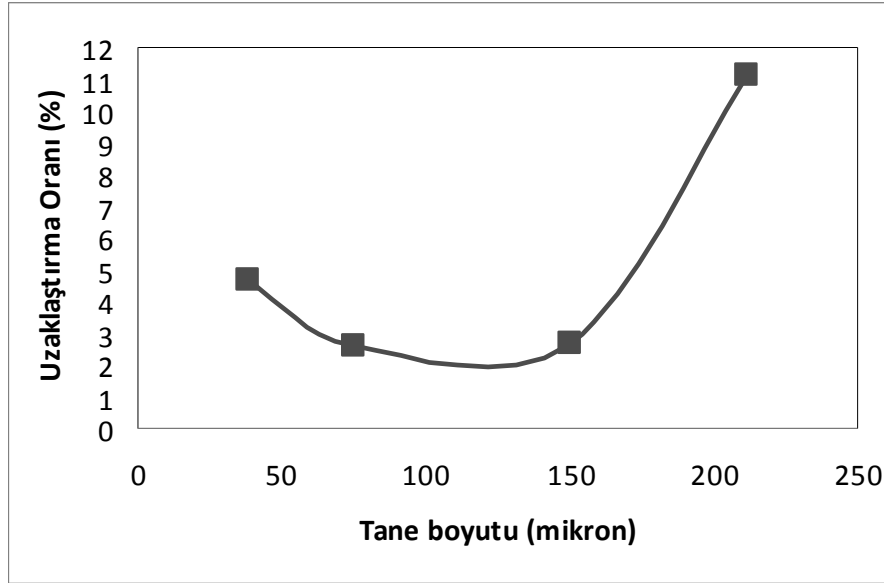
Şekil 4.48 incelendiğinde farklı reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilen deneylerde, reaksiyon süresinin artışı ile ilk önce kükürt uzaklaştırma oranında belirgin miktarda artış meydana gelirken devam eden süre artışı, uzaklaştırılan kükürt miktarında sürekli olarak bir azalmanın meydana gelmesine neden olmuştur. NaOH ile yapılan çalışmada da belirtildiği gibi bazik kimyasal ortamda reaksiyonun önemli bir bölümü ilk 30 dakikalık sürede meydana gelmekte artan süre yeni kükürtlü bileşiklerin oluşumuna neden olduğu için uzaklaştırılan kükürt miktarının sürekli olarak azalmasına neden olmaktadır [133, 135, 143]. Devam eden deneylerde en uygun süre olan 30 dakika kullanılmıştır.

Gediz yöresi kömürlerinden kükürdün uzaklaştırılmasında karıştırma hızının etkilerini belirlemek amacıyla, yöntem kısmında da belirtildiği gibi ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda, farklı karıştırma hızlarında deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.49'da verilmiştir. Şekil 4.49 incelendiğinde niye NaOH ile yapılan deneylerdekine benzer bir durum görülmektedir. Artan karıştırma hızına bağlı olarak uzaklaştırılan kükürt miktarında sürekli olarak bir azalma meydana gelmektedir. Elde edilen en yüksek orandaki kükürt uzaklaştırma 600 rpm karıştırma hızında elde edilmiş ve devam eden deneylerde bu değer kullanılmıştır.



Şekil 4.49 Karıştırma hızının kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (0.75 M KOH, Oda sıcaklığı, 30 dak işlem süresi, -212 mikron tane boyutu, %10 katı oranı)

En yüksek oranda kükürdün bünyeden uzaklaştırılması amacıyla KOH kullanılarak yapılan deneylerde son parametre olarak tane boyutunun etkileri incelenmiştir. Bu amaçla gerçekleştirilen farklı tane boyutlarındaki (38-212 mikron) deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 4.50'de verilmiştir. Şekil 4.50 incelendiğinde tane boyutundaki değişime bağlı olarak uzaklaştırılan kükürt oranı arasında belirgin bir ilişki görülmektedir. Tane boyutu küçüldükçe kömür numuneleri içerisinde bulunan mineral maddeler ile birlikte çeşitli kükürt türlerinde serbestleşme oranları artmaktadır. Ayrıca tane boyutunun küçülmesi yüzey alanının artarak kimyasallar ile kömür taneciklerinin daha etkili bir şekilde temas kurma olasılığı artmaktadır. Fakat yapılan bu çalışmada beklenen durumun tersi bir durum ile karşılaşılarak tane boyutu küçüldükçe uzaklaştırılan kükürt miktarında bir azalma meydana gelmektedir. Bu durumun, kükürtlü bileşikler ile beraber serbestleşen mineral maddelerin kimyasal madde tüketiminin artmasına, sabit miktarda kullanılan kimyasal maddenin yetersiz kalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Kimyasal yöntem kullanılarak yapılan birçok kükürt uzaklaştırma çalışmalarında en uygun tane boyutu olarak 212 mikron kullanılmış, KOH ile yapılan bu çalışmada diğer çalışmalara uygun olarak 212 mikron tane boyutu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



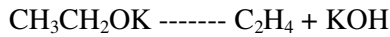
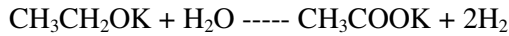
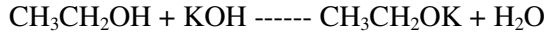
Şekil 4.50 Tane boyutunun kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (0.75 M KOH, Oda sıcaklığı, 30 dak reaksiyon süresi, 600 rpm karıştırma hızı, %10 katı oranı)

KOH kullanılarak Gediz yöresi kömürlerinden kükürdün uzaklaştırılması amacıyla yapılan deneylerin sonuçları değerlendirildiğinde NaOH ile yapılan deneylerdekine benzer sonuçlar elde edilmiş olup, arzu edilen kükürt uzaklaştırma sonuçlarına ulaşamamıştır. KOH kullanılarak kömür bünyesinden en fazla % 11.08 oranında kükürt uzaklaştırılabilmiştir. Bu uzaklaştırma oranı 0.75 M kimyasal konsantrasyonu, oda sıcaklığı, 30 dakika reaksiyon süresi, 600 rpm karıştırma hızı, %10 katı oranı ve -212 mikron tane boyutunda elde edilmiştir. KOH kullanılarak yapılan bu çalışma ile %7.06 kükürt içeren Gediz yöresi kömürlerinden %6.27 kükürt içeren ürün elde edilmiştir.

4.4.2.1.3 Etanol- KOH karışımı ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneyleri

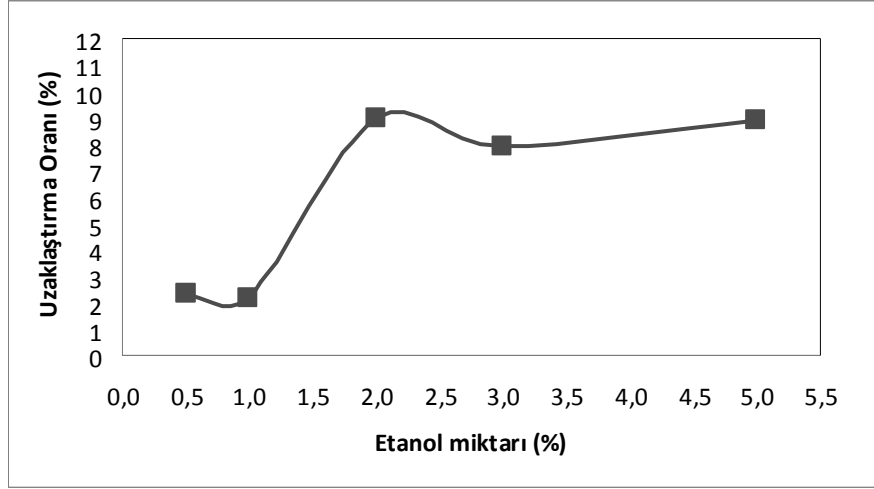
NaOH ve KOH kullanılarak bazik kimyasal ortamda gerçekleştirilen kükürt uzaklaştırma çalışmalarından istenilen sonuçların elde edilememesi nedeniyle, bazik kimyasal ortamda süper kritik akışkan olarak ifade edilen ve kükürt uzaklaştırmada etkili olduğu belirtilen etanolün etkisini belirlemek amacıyla deneyler gerçekleştirilmiştir. Süper kritik akışkan olarak bilinen alkoller (etanol ve metanol) özellikle organik moleküllerin çözünebilirliklerini arttırmaları açısından oldukça önemlidirler. Kömürde bulunan piritik ve organik kükürdün uzaklaştırılmasında bazik kimyasal ortamla beraber süper kritik akışkanların kullanıldığı çalışmalarda önemli ölçüde kükürdün bünyeden uzaklaştırılabildiği belirtilmektedir [57, 80, 144, 145, 146]. Alkoller (etanol ve metanol) polar özellikteki sıvılardır, polar özellik

taşımaları polar organik moleküllerin çözünebilirliklerinin arttırılmasını sağlamaktadırlar. Su ve alkoller polar özellikteki sıvılardır, bu iki sıvı arasındaki çekici kuvvetler, kömür bünyesindeki kükürt ile kimyasal arasındaki etkileşimi olumlu yönde arttırmaktadır. Etanol ile KOH arasında aşağıdaki gibi bir reaksiyon meydana gelmektedir.



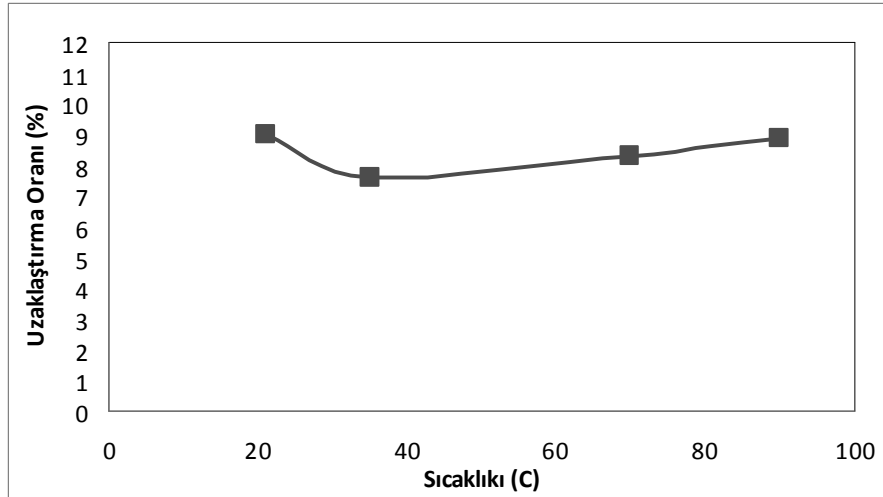
Etanol ve KOH'ın her ikisinde hidrojen verme özelliği taşımaktadırlar. Etanol ve KOH arasında meydana gelen bu etkileşim sırasında oluşan hidrojen, kömür tarafından absorbe edilmektedir. Bu durum kömür bünyesindeki radikal grupların daha stabil bir yapı kazanmasına yardımcı olmakta, hidrojen oluşumu eter bağların (O, S) deformasyonuna neden olmaktadır. Süper kritik akışkan ortam içerisinde zayıflayan bağlar nedeniyle daha küçük moleküllü ve çözünebilirliği daha yüksek olan yapıları oluşturmaktadır [57, 144, 145, 146].

Yapılan bu çalışmada önceki çalışmalara benzer olarak çeşitli çalışma parametrelerinin (etanol miktarı, ortam sıcaklığı, reaksiyon süresi, karıştırma hızı, tane boyutu ve katı oranı) kükürt uzaklaştırmaya olan etkileri incelenmiştir. Bu amaçla ilk olarak bazik kimyasal ortamda etanol miktarının kükürt uzaklaştırmaya etkisini belirlemek amacıyla deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.51'de verilmiştir. Şekil 4.51'den de görüldüğü gibi 0.75 M KOH ile oluşturulan bazik kimyasal ortama ilave edilen etanolün kükürt uzaklaştırma üzerine belirgin bir etkisi olmuş, artan etanol miktarına bağlı olarak uzaklaştırılan kükürt miktarında belirgin artışlar elde edilmiştir. %2, %3 ve %5 etanol miktarında elde edilen kükürt uzaklaştırma oranlarının birbirine oldukça yakın olduğu görülmektedir (%7.89-9.00). Mümkün olan en az miktarda kimyasal kullanımının hem ekonomik hem de çevresel açıdan önemli olması nedeniyle en düşük etanol miktarı olan %2 devam eden deneylerde kullanılmak üzere belirlenmiştir.



Şekil 4.51 Etanol miktarının kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (0.75 M KOH, Oda sıcaklığı, 30 dak reaksiyon süresi, 600 rpm karıştırma hızı, %10 katı oranı, -212 mikron tane boyutu)

Etanol-KOH karışımının kullanıldığı ve ortam sıcaklığının kükürt uzaklaştırmaya olan etkisini belirlemek amacıyla yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 4.52’de verilmiştir.

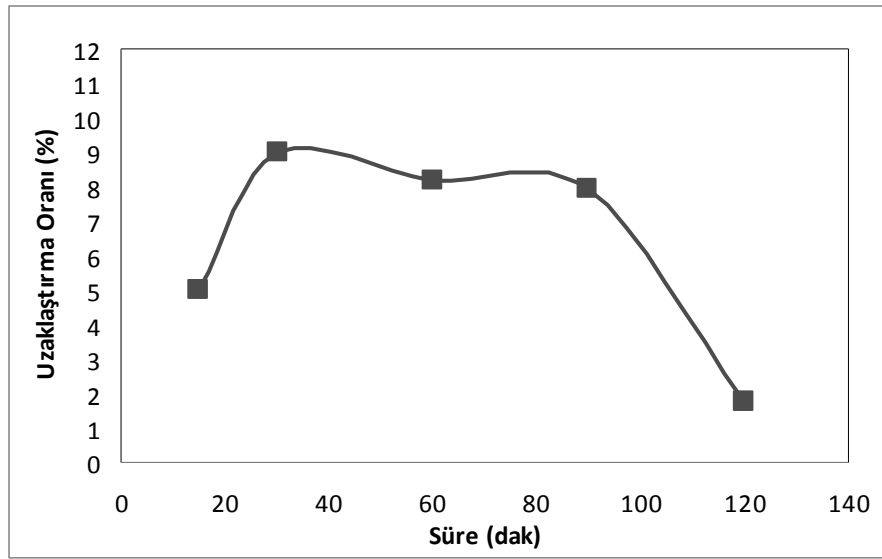


Şekil 4.52 Ortam sıcaklığının kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (0.75 M KOH, %2 etanol, 30 dak reaksiyon süresi, 600 rpm karıştırma hızı, %10 katı oranı, -212 mikron tane boyutu)

Şekil 4.52’den de görüldüğü gibi etanol-KOH karışımının kullanıldığı deneylerde ortam sıcaklığı, uzaklaştırılan kükürt miktarı üzerinde kısmen etkili olmaktadır. Artan ortam sıcaklığı ile birlikte uzaklaştırılan kükürt miktarında önce bir miktar bir azalma meydana gelmekte, devam eden sıcaklığın etkisi ile az da olsa bir artış olduğu görülmektedir. Elde edilen kükürt

uzaklaştırma oranları değerlendirildiğinde, oda sıcaklığında gerçekleştirilen deneylerden elde edilen sonuçlar ile diğer sıcaklıklarda elde edilen sonuçlar birbirine oldukça yakındır (%7.62-9.00), bu nedenle sonraki deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmeye devam edilmiştir.

Etanol-KOH karışımı kullanılarak Gediz yöresi kömürlerinden kükürt uzaklaştırma çalışmalarında reaksiyon süresinin etkilerini belirlemek amacıyla farklı reaksiyon sürelerinde (15-120 dak) deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.53’de verilmiştir.

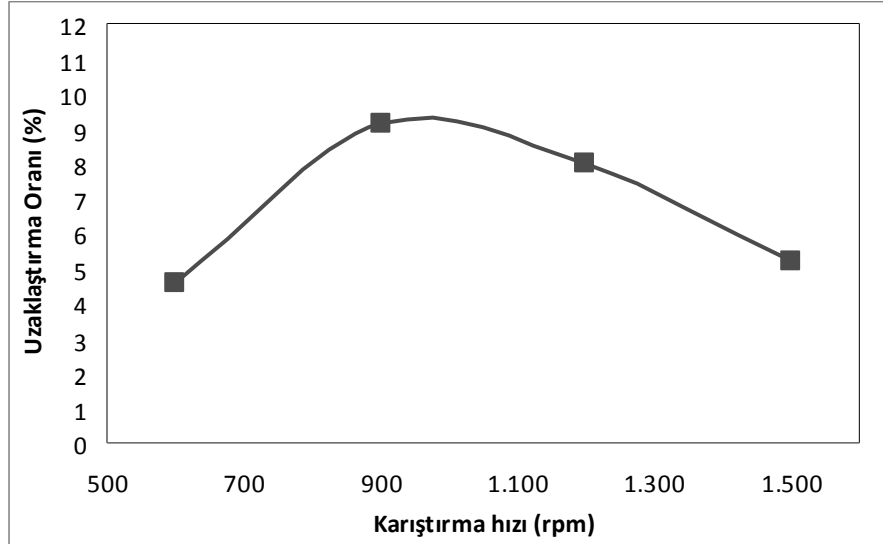


Şekil 4.53 Reaksiyon süresinin kükürt uzaklaştırmaya etkisi (0.75 M KOH, %2 etanol, oda sıcaklığı, 600 rpm karıştırma hızı, %10 katı oranı, -212 mikron tane boyutu)

Şekil 4.53 incelendiğinde reaksiyon süresi artışı, ilk etapta uzaklaştırılan kükürt miktarını önemli ölçüde arttırmakta, devam eden reaksiyon süresi artışına bağlı olarak uzaklaştırılan kükürt miktarı kademeli olarak azalmaktadır. İlk 30 dakikalık reaksiyon süresinde kömür bünyesinde bulunan kükürt ile kimyasal arasındaki reaksiyonun büyük bölümü gerçekleşmekte, daha uzun sürelerde uzaklaştırılan kükürt miktarında önemli değişiklikler meydana gelmemektedir. Artan süre, kömür bünyesinden gaz veya sıvı faza geçerek uzaklaştırılmış olan kükürt türlerinin, kömürün organik ve yeni oluşan inorganik kısımlar tarafından yakalanarak bünyede kalmalarına neden olmakta, bu nedenle uzaklaştırılan kükürt miktarları daha düşük seviyelerde olmaktadır [133, 135, 143]. 30 dakikalık reaksiyon süresi devam eden deneylerde kullanılmak üzere belirlenmiştir.

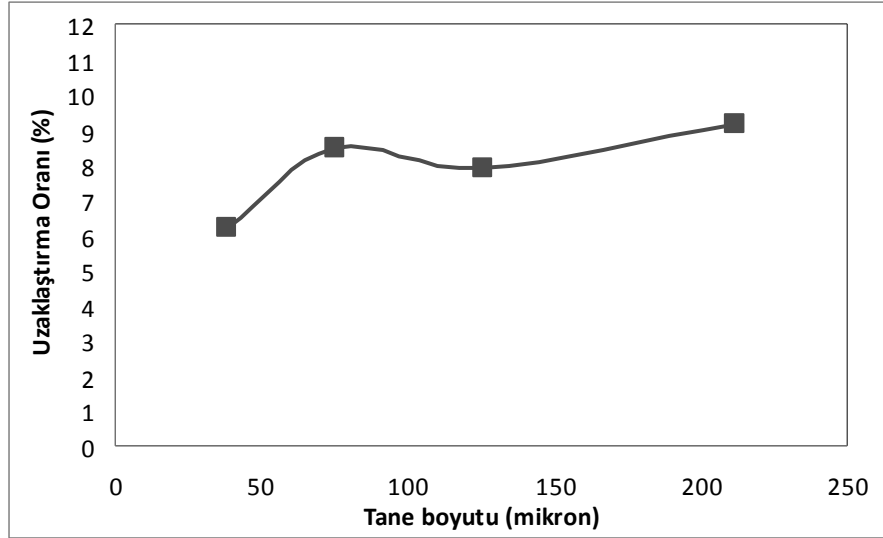
Bir diğer işlem parametresi olarak, karıştırma hızının kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.54’de verilmiştir. Şekil 4.54’den de görüldüğü gibi

artan karıştırma hızı ile uzaklaştırılan kükürt miktarında önce bir miktar artış gerçekleşmekte, devam eden karıştırma hızı artışı ile beraber uzaklaştırılan kükürt miktarında sürekli olarak bir azalma meydana gelmektedir. En yüksek kükürt uzaklaştırma 900 rpm karıştırma hızında elde edilmiş ve devam eden deneylerde bu karıştırma hızı kullanılmıştır.



Şekil 4.54 Karıştırma hızının kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (0.75 M KOH, %2 etanol, oda sıcaklığı, 30 dakika reaksiyon süresi, %10 katı oranı, -212 mikron tane boyutu)

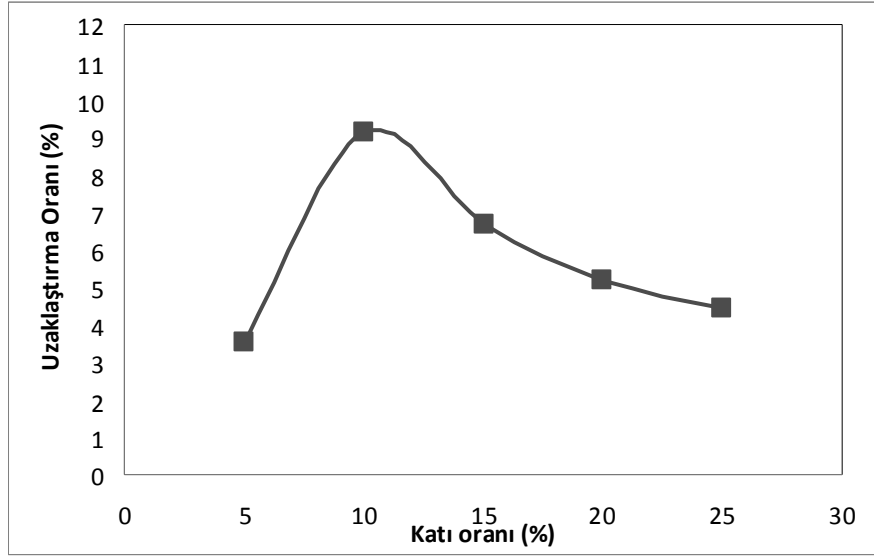
Gediz yöresi kömürlerinden kükürdün uzaklaştırılmasında Etanol-KOH karışımının kullanıldığı bu çalışmada tane boyutunun etkisini belirlemek amacıyla farklı tane boyutlarında (38-212 mikron) deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.55’de verilmiştir. Şekil 4.55 incelendiğinde yine önceki çalışmalarda gözlenen sonuçlara benzer sonuçlar elde edilmiştir. Tane boyutu küçüldükçe uzaklaştırılan kükürt miktarında azda olsa düşüşler meydana gelmektedir. Nisbeten en iri tane boyutu olan -212 mikron tane boyutunda diğer boyutlara göre daha fazla kükürt uzaklaştırma sağlanabilmiştir. Alkollerin yoğunlukları düşük oldukları için kömür tanecikleri arasında ve taneciklerin gözenekleri içerisine nüfuz edebilme özellikleri bulunmaktadır. Bu nedenle çok ince tane boyutlarına kadar öğütme işleminin gerekli olmadığı görülmektedir. Yapılmış bir çok çalışmada kimyasal işlem için en uygun tane boyutunun -212 mikron tane boyutu olduğu belirtilmekte, diğer çalışmalara uygun olarak devam eden deneylerde -212 mikron tane boyutu uygulanmıştır.



Şekil 4.55 Tane boyutunun kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (0.75 M KOH, %2 etanol, oda sıcaklığı, 30 dakika işlem süresi, 900 rpm karıştırma hızı, %10 katı oranı)

Kömür bünyesinden kükürt uzaklaştırmada katı oranının etkisini belirlemek amacıyla farklı katı oranlarında (%5-25) deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.56'da verilmiştir. Şekil 4.56 incelendiğinde artan katı oranı, kükürt uzaklaştırmada önce belirgin bir artışa neden olmakta, devam eden katı oranı artışı ile uzaklaştırılan kükürt miktarında sürekli bir azalma meydana gelmektedir. Katı oranı artışı uygulanan yöntemin kapasitesinin artmasına yardımcı olurken, kullanılan sabit miktardaki kimyasal artan malzeme miktarı karşısında yetersiz kalarak beklenen etkiyi gösterememektedir. En uygun katı oranı olarak %10 katı oranı belirlenmiş ve bu katı oranından %9.13 oranında kükürt uzaklaştırılabilmektedir.

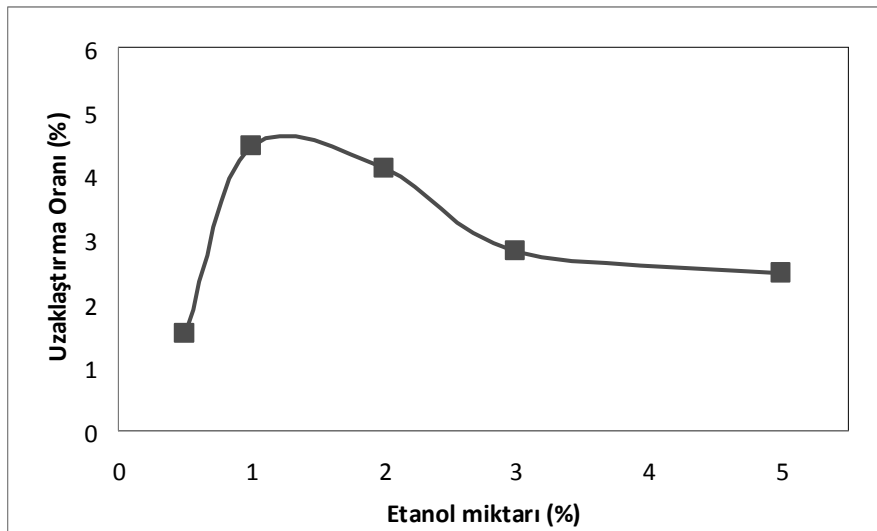
Etanol-KOH karışımının uygulandığı bu çalışmada elde edilen sonuçlar KOH'ın tek başına kullanılması ile elde edilen sonuçlardan daha düşük seviyelerde kalmaktadır. Etanol-KOH ile yapılan deneyler sonucunda en fazla %9.13 oranında kükürt bünyeden uzaklaştırılabilmektedir. Bu oran %2 etanol miktarı, oda sıcaklığı, 30 dakika reaksiyon süresi, 900 rpm karıştırma hızı, %10 katı oranı ve -212 mikron tane boyutunda elde edilmiştir. Süper kritik akışkan olan etanolün, uzaklaştırılan kükürt miktarı üzerinde beklenen sonuçları veremediği görülmektedir.



Şekil 4.56 Katı oranının kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (0.75 M KOH, %2 etanol, oda sıcaklığı, 30 dakika reaksiyon süresi, 900 rpm karıştırma hızı, -212 mikron tane boyutu)

4.4.2.1.4 Etanol- NaOH karışımı ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneyleri

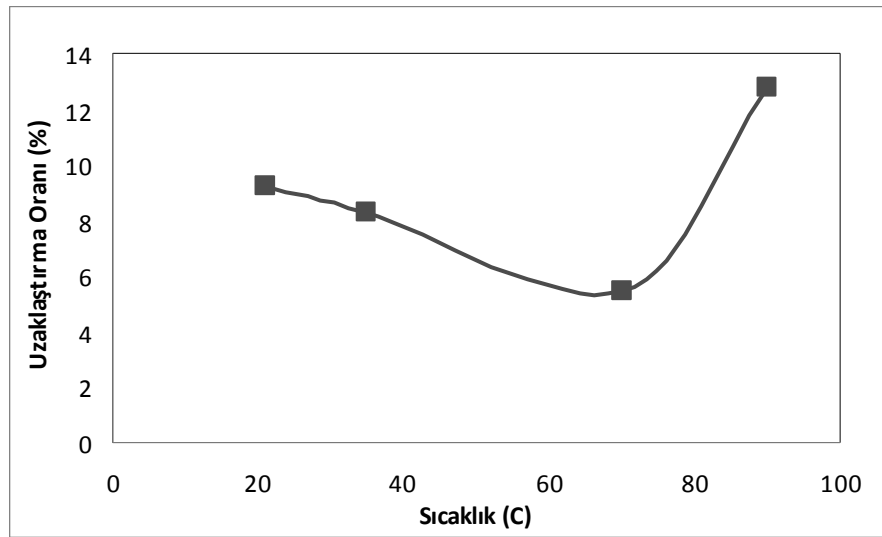
2 M NaOH ile farklı miktarlardaki (%0.5-5) etanolün kükürt uzaklaştırmaya olan etkileri incelenmiş ve sonuçlar Şekil 4.57’de verilmiştir. Etanolün kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi daha önceki bölümde verildiğinden tekrar belirtilmemektedir.



Şekil 4.57 Etanol miktarının kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (2 M NaOH, oda sıcaklığı, 30 dakika reaksiyon süresi, 600 rpm karıştırma hızı, %10 katı oranı, -212 mikron tane boyutu)

Şekil 4.57'den de görüldüğü gibi artan etanol miktarı uzaklaştırılan kükürt miktarında önce bir miktar artışa neden olmakta, devam eden etanol miktarındaki artış uzaklaştırılabilen kükürt miktarının az da olsa sürekli olarak azalmasına neden olmaktadır. %1 etanol miktarında en yüksek oranda kükürt bünyeden uzaklaştırılabilmiş, devam eden çalışmalarda bu miktar kullanılmıştır.

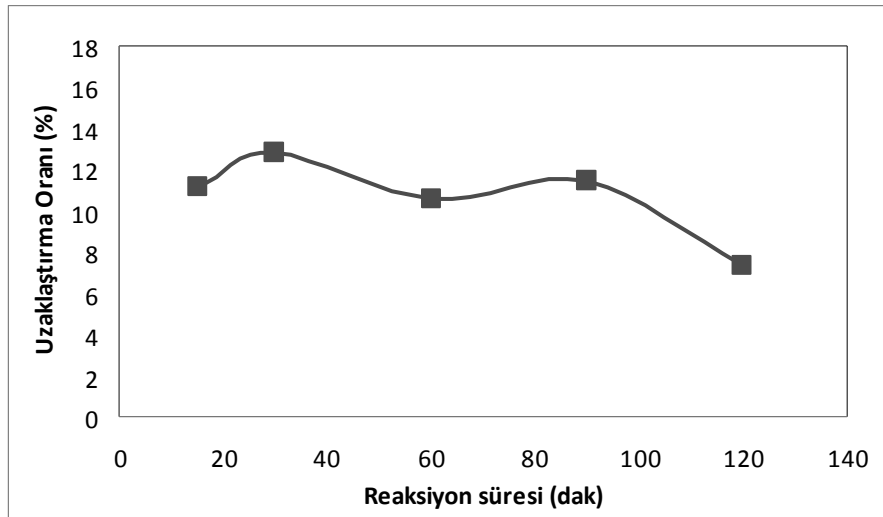
Etanol ve NaOH karışımının kullanıldığı bu çalışmada ortam sıcaklığının kükürt uzaklaştırmaya olan etkisini belirlemek amacıyla oda sıcaklığından 90 °C sıcaklığa kadar değişen farklı sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır. Yapılan deneylerin sonuçları Şekil 4.58'de verilmiştir. Şekil 4.58 incelendiğinde ortam sıcaklığı 70 °C'ye kadar uzaklaştırılan kükürt miktarında sürekli bir azalmanın olduğu görülmekte, bu sıcaklıktan hemen sonra uzaklaştırılan kükürt miktarında önemli bir artışın olduğu belirlenmiştir. 90 °C ortam sıcaklığında en yüksek oranda kükürt uzaklaştırmanın sağlandığı görülmektedir. Elde edilen bu sonuçlar dikkate alınarak devam eden deneylerde 90 °C ortam sıcaklığı kullanılmıştır. 90 °C sıcaklığın üzerinde deneyler gerçekleştirilebilir ancak artış oranı çok az olduğundan gerek görülmemiştir.



Şekil 4.58 Ortam sıcaklığının kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (2 M NaOH, %1 etanol, 30 dakika reaksiyon süresi, 600 rpm karıştırma hızı, %10 katı oranı, -212 mikron tane boyutu)

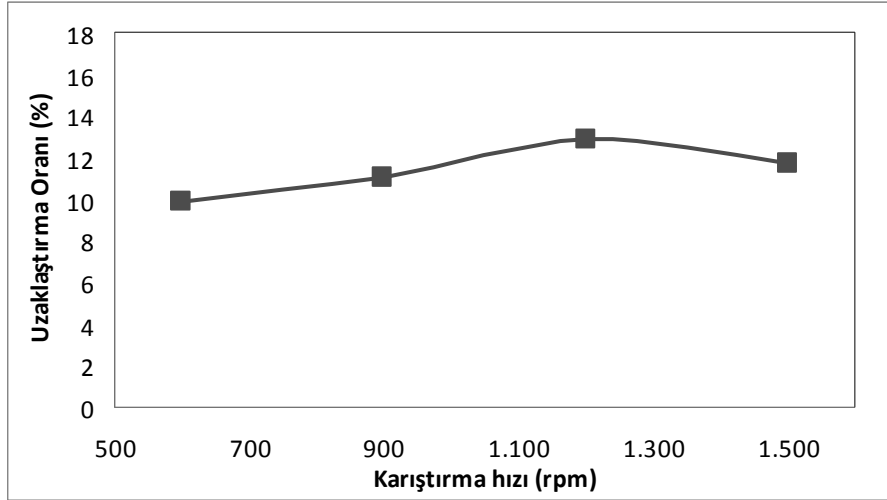
Reaksiyon süresinin Gediz yöresi kömürlerinden kükürdün uzaklaştırılmasındaki etkisini belirlemek amacıyla 15-120 dakika reaksiyon sürelerinde deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.59'da verilmiştir. Şekil 4.59 incelendiğinde reaksiyon süresinde meydana gelen artış ile birlikte uzaklaştırılan kükürt miktarında önce bir miktar artış meydana gelmekte, devam eden süre artışı ile uzaklaştırılan kükürt miktarında az da olsa bir azalmanın

olduğu, fakat genel itibariyle yatay bir seyir izlediği görülmektedir. Birçok çalışmada ifade edildiği gibi kömürde bulunan kükürt türleri ve kimyasal arasında meydana gelen reaksiyonun önemli bir kısmı ilk 30 dakikada gerçekleşmektedir. Reaksiyon süresindeki devam eden artış uzaklaştırılan kükürt miktarı üzerinde olumlu etkiler göstermemektedir. Kimyasal işlem sırasında kömürden uzaklaştırılan kükürt türleri, kömürün organik yapısı veya yeni oluşan yapılar tarafından tutularak kömür bünyesinde kalmasına da neden olabilmektedir [133, 135, 143]. İlk 30 dakikalık işlem süresinden sonra uzaklaştırılan kükürt miktarında önemli bir değişimin olmaması nedeniyle 30 dakikalık işlem süresi devam eden deneylerde kullanılmak üzere belirlenmiştir.



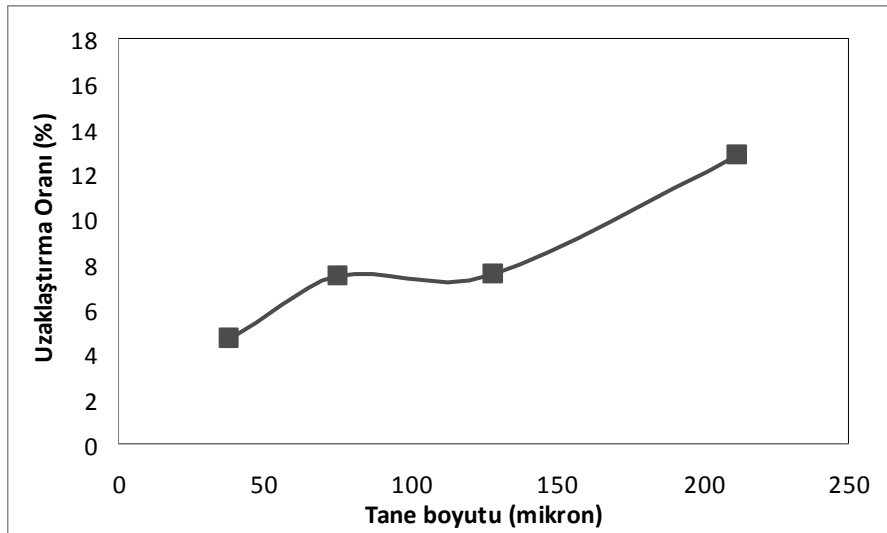
Şekil 4.59 Reaksiyon süresinin kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (2 M NaOH, %1 etanol, 90 °C sıcaklık, 600 rpm karıştırma hızı, %10 katı oranı, -212 mikron tane boyutu)

Gediz yöresi kömürlerinde kükürt uzaklaştırmak amacıyla uygulanan etanol-NaOH karışımında, karıştırma hızının kükürt uzaklaştırmaya olan etkisini belirlemek amacıyla deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.60'da verilmiştir. Şekil 4.60 incelendiğinde kimyasal ile kömür numuneleri arasında meydana gelen reaksiyonun gerçekleştiği ortamın karıştırma hızı arttıkça bünyeden uzaklaştırılan kükürt miktarında önce bir miktar artış meydana gelmektedir. 1200 rpm karıştırma hızında en yüksek değere ulaşan uzaklaştırma oranı, devam eden karıştırma hızı artışına bağlı olarak az da olsa bir azalmanın olmasına neden olmaktadır. Kömür ile kimyasal maddenin iyi bir şekilde etkileşime girebilmesi için reaksiyonun gerçekleştirildiği ortamın karıştırılma gerekliliği vardır. Ortamın karıştırılması reaksiyonun verimini önemli ölçüde arttırmaktadır. Devam eden deneylerde 1200 rpm karıştırma hızı kullanılmıştır.



Şekil 4.60 Karıştırma hızının kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (2 M NaOH, %1 etanol, 90 °C sıcaklık, 30 dakika reaksiyon süresi, %10 katı oranı, -212 mikron tane boyutu)

Tane boyutunun Gediz yöresi kömürlerinden uzaklaştırılabilecek kükürt miktarına etkisini belirlemek amacıyla farklı tane boyutlarında (38-212 mikron) deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.61'de verilmiştir.

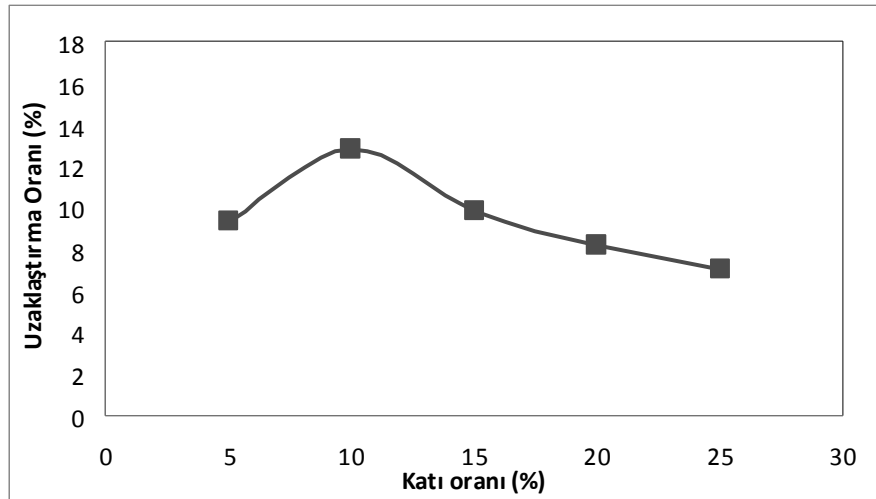


Şekil 4.61 Tane boyutunun kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (2 M NaOH, %1 etanol, 90 °C sıcaklık, 30 dakika reaksiyon süresi, %10 katı oranı, 1200 rpm karıştırma hızı)

Şekil 4.61 incelendiğinde tane boyutundaki artış, uzaklaştırılan kükürt miktarında önemli oranda artışların olmasına neden olmaktadır. Tane boyutunda meydana gelen azalma,

serbestleşen tane miktarının artmasına neden olmakta, bu durumda uzaklaştırılan kükürt miktarının daha fazla olması gerekirken, azalmanın meydana gelmesine neden olmaktadır. Karşılaşılan bu durum hem kullanılan kimyasal miktarının hem de serbestleşen mineral madde miktarının artmasından kaynaklanan kimyasal tüketimi nedeniyle yetersiz kalmasından kaynaklanmaktadır. Yapılmış birçok çalışmada -212 mikron tane boyutu kimyasal yöntemler kullanılarak yapılan kükürt uzaklaştırmada tercih edilen bir boyut olmuş, diğer çalışmalara uygun olarak devam eden deneylerde bu tane boyutu tercih edilmiştir.

Etanol-NaOH karışımının kullanıldığı kükürt uzaklaştırma çalışmalarında son parametre olarak katı oranının etkisi araştırılmış ve bu amaçla farklı katı oranlarında deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 4.62’de verilmiştir.



Şekil 4.62 Katı oranının kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (2 M NaOH, %1 etanol, 90 °C sıcaklık, 30 dakika reaksiyon süresi, 1200 rpm karıştırma hızı, -212 mikron tane boyutu)

Şekil 4.62 incelendiğinde uzaklaştırılan kükürt miktarı %10 katı oranına kadar belirgin bir artış göstermekte, bu katı oranından sonra uzaklaştırılan kükürt miktarında sürekli olarak azalmaların olduğu görülmektedir. Artan katı oranı uygulanan yöntemin kapasitesi üzerinde olumlu etkiler gösterirken, kullanılan kimyasalların yetersiz kalmasına ve uzaklaştırılan kükürt miktarlarının düşük seviyelerde olmasına neden olmaktadır.

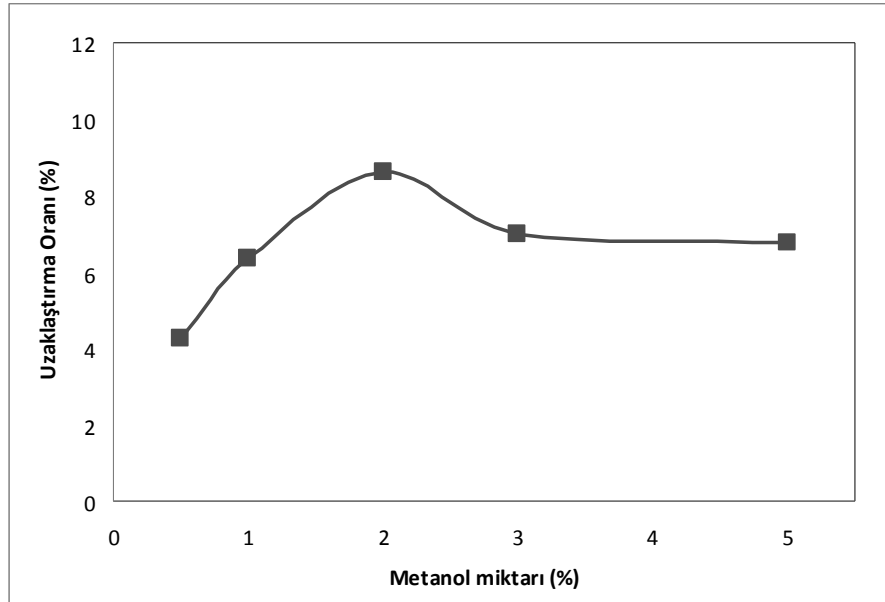
Etanol-NaOH ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneylerinden elde edilen en yüksek oran %12.84 olmuştur. Bu oran %1 etanol miktarı, 90 °C sıcaklık, 30 dakika reaksiyon süresi, 1200 rpm karıştırma hızı, %10 katı oranı ve -212 mikron tane boyutunda elde edilmiştir. %7.06

kükürt içeren Gediz yöresi kömürlerinden bu yöntem uygulanarak %6.15 kükürt içeren ürün elde edilmiştir.

4.4.2.1.5 Metanol- KOH karışımı ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneyleri

Bir diğer süper kritik akışkan olan metanol kullanılarak Gediz yöresi kömürlerinden kükürdün uzaklaştırılmasına çalışılmıştır. Metanol, etanol gibi polar özellikli bir sıvıdır. Kömürün içerisindeki çözünürlüğünü arttırmada önemli bir etki yapmaktadır. Alkoller özellikle bazik ortamda, özellikle kömürün bünyesinde bulunan kükürdün uzaklaştırılmasında etkili oldukları belirtilmektedir. Metanolün kömür yüzeyine olan ilgisinin fazla olması, kömürden kükürt uzaklaştırmada etkili olduğunu göstermektedir [146]. Metanol önceden belirlenen miktarda KOH (0.75 M) çözeltisi ile karıştırılarak en yüksek oranda kükürdün uzaklaştırılması amacıyla çeşitli çalışma parametreleri (metanol miktarı, sıcaklık, süre, karıştırma hızı, tane boyutu, katı oranı) üzerinde deneyler gerçekleştirilmiştir.

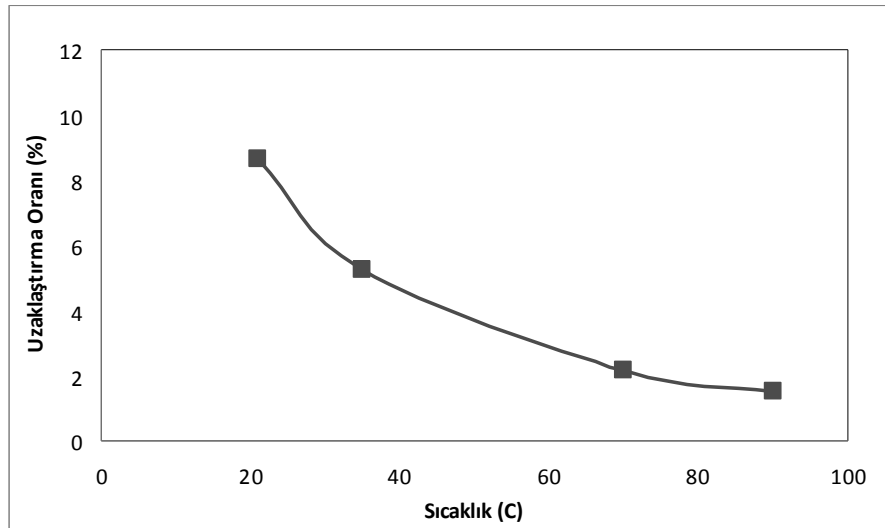
Metanol-KOH karışımının kullanıldığı bu çalışmada ilk çalışma parametresi olarak metanol miktarının Gediz yöresi kömürlerinden kükürdün uzaklaştırılmasındaki etkileri araştırılmıştır. Farklı metanol miktarlarında (%0.5-5) yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 4.63’de verilmiştir.



Şekil 4.63 Metanol miktarının kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (0.75 M KOH, Oda sıcaklığı, 30 dakika reaksiyon süresi, 600 rpm karıştırma hızı, %10 katı oranı, -212 mikron tane boyutu)

Şekil 4.63'den de görüldüğü gibi artan metanol miktarı, uzaklaştırılan kükürt miktarında önemli oranda bir artışın meydana gelmesine neden olmakta, devam eden metanol miktarı artışı ile uzaklaştırılan kükürt miktarında az da olsa bir azalmanın olmasına neden olmaktadır. %2, %3 ve %5 metanol miktarında yapılan deneylerde birbirine yakın kükürt uzaklaştırma sonuçları elde edilmiş, en düşük metanol miktarı olan %2 metanol, devam eden deneylerde kullanılmak üzere belirlenmiştir.

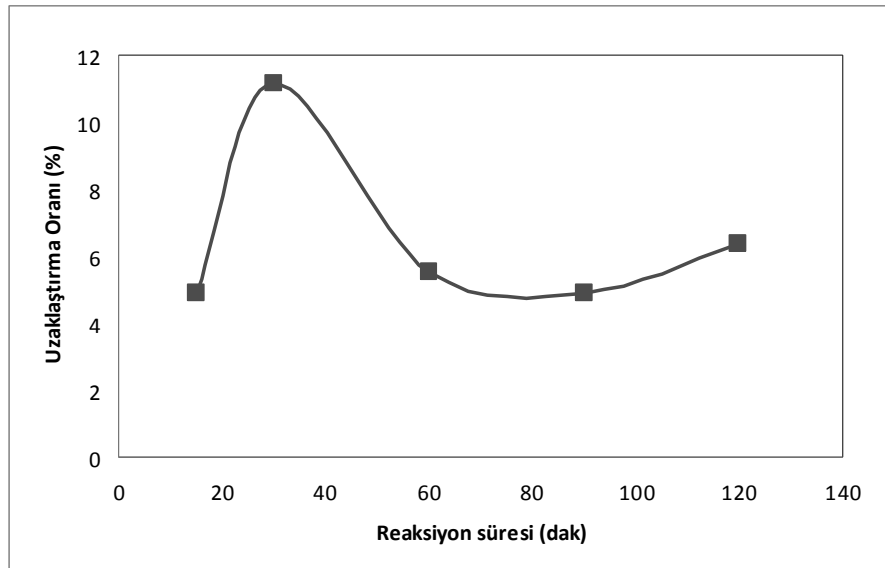
Metanol ve KOH karışımının Gediz yöresi kömürlerinden kükürdün uzaklaştırılmasında ortam sıcaklığının etkisini belirlemek amacıyla farklı ortam sıcaklıklarında deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.64'de verilmiştir. Şekil 4.64 incelendiğinde reaksiyonun gerçekleştirildiği ortam sıcaklığındaki artışın uzaklaştırılan kükürt üzerinde önemli oranda etki sağlamadığı, artan sıcaklığın uzaklaştırılan kükürt miktarında sürekli olarak bir azalmanın meydana gelmesine neden olmaktadır. Çözeltinin hazırlanması sırasında meydana gelen ekzotermik reaksiyon kömür bünyesinde bulunan kükürdün uzaklaştırılması üzerine olumlu etkiler göstermektedir. Devam eden kükürt uzaklaştırma çalışmalarında kullanılmak üzere oda sıcaklığı, en uygun sıcaklık olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.64 Ortam sıcaklığının kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (0.75 M KOH, %2 metanol, 30 dakika reaksiyon süresi, 600 rpm karıştırma hızı, %10 katı oranı, -212 mikron tane boyutu)

Kömür bünyesinden kükürt uzaklaştırma çalışmalarında reaksiyon süresinin etkisini belirlemek amacıyla farklı reaksiyon sürelerinde deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.65'de verilmiştir. Şekil 4.65'den de görüldüğü gibi reaksiyon süresinin artışına bağlı olarak uzaklaştırılan kükürt miktarında önce belirgin bir artış meydana gelmekte daha

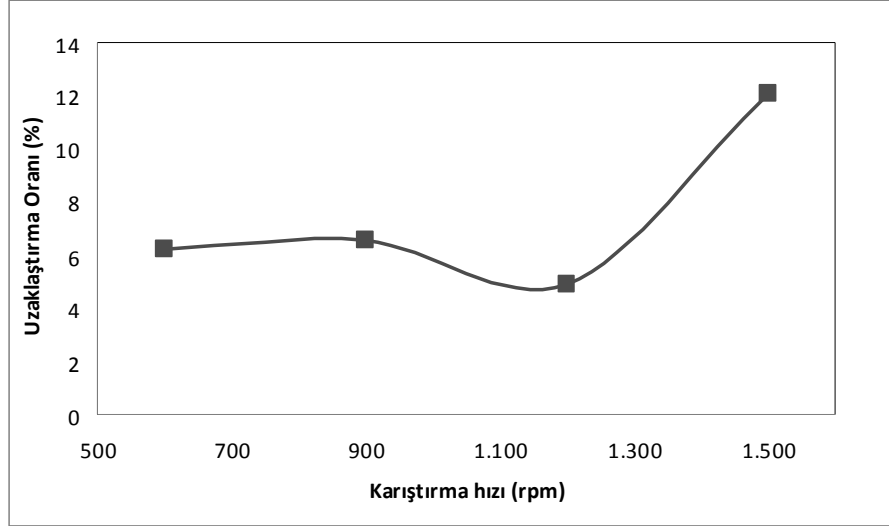
sonra artan reaksiyon süresi ile birlikte uzaklaştırılan kükürt miktarında sürekli olarak bir azalmanın meydana geldiği görülmektedir. 60, 90 ve 120 dakikalık reaksiyon sürelerinde elde edilen kükürt uzaklaştırma oranları birbirlerine oldukça yakındır. Bazı kimyasal ortamlarda gerçekleştirilen kükürt uzaklaştırma çalışmalarında ilk 30 dakikada meydana gelen reaksiyon, işin büyük bölümünü yapmakta olduğu belirtilmekte, literatüre uygun olarak da uzaklaştırılan en yüksek miktarda kükürt 30 dakikalık reaksiyon süresinde elde edilmiştir [133, 135, 143]. Reaksiyon süresindeki artış kimyasal işlem sırasında çözünerek sıvı veya gaz fazına dönüşen kükürdün, kömürün organik veya kimyasal işlem sırasında oluşan yeni yapılar tarafından tekrar yakalanarak bünyede kalmasına neden olmaktadır. Bu nedenden dolayı, kükürt uzaklaştırma işlemi sonucunda elde edilen kükürt uzaklaştırma oranları düşük seviyelerde kalmaktadır. Devam eden deneylerde 30 dakikalık reaksiyon süresinin kullanılması uygun görülmüştür.



Şekil 4.65 Reaksiyon süresinin kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (0.75 M KOH, %2 metanol, Oda sıcaklığı, 600 rpm karıştırma hızı, %10 katı oranı, -212 mikron tane boyutu)

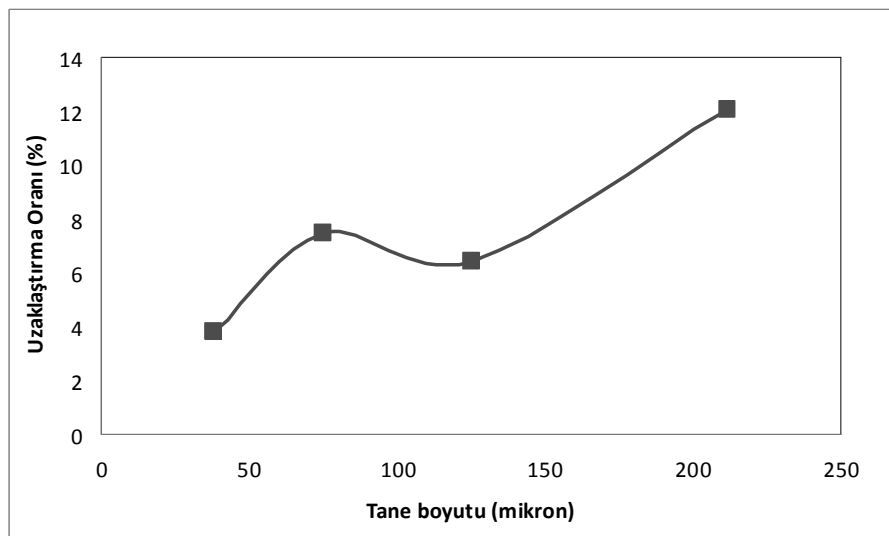
Gediz yöresi kömürlerinden kükürt uzaklaştırma çalışmalarındaki bir diğer değişken ortamın karıştırılma hızıdır. Bu amaç 600-1500 rpm karıştırma hızlarında Metanol-KOH karışımı kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.66'da verilmiştir. Şekil 4.66 incelendiğinde artan karıştırma hızına bağlı olarak uzaklaştırılan kükürt miktarı önce 1200 rpm'e kadar yatay bir seyir izlemekte, devam eden karıştırma hızı artışı ile kükürt uzaklaştırma oranında azda olsa bir azalma meydana gelirken, artan karıştırma hızı ile birlikte uzaklaştırılan kükürt miktarında önemli bir artışın meydana geldiği görülmektedir.

Uzaklaştırılan kükürt miktarının en fazla olduğu 1500 rpm karıştırma hızı, devam eden deneylerde kullanılmak üzere belirlenmiştir.



Şekil 4.66 Karıştırma hızının kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (0.75 M KOH, %2 metanol, Oda sıcaklığı, 30 dakika reaksiyon süresi, %10 katı oranı, -212 mikron tane boyutu)

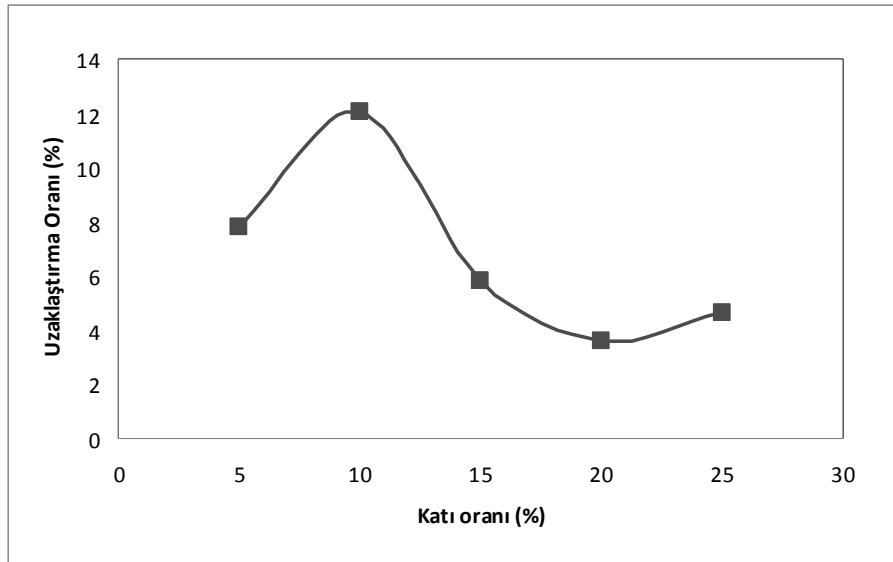
Metanol-KOH karışımının kükürt uzaklaştırmada tane boyutunun etkisi belirlemek amacıyla farklı tane boyutlarında deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.67'de verilmiştir.



Şekil 4.67 Tane boyutundaki değişimin kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (0.75 M KOH, %2 metanol, Oda sıcaklığı, 30 dakika reaksiyon süresi, 1500 rpm karıştırma hızı, %10 katı oranı)

Şekil 4.67'den de görüldüğü gibi tane boyutunda meydana gelen azalma, uzaklaştırılan kükürt miktarlarında belirgin bir şekilde azalmaların meydana gelmesine neden olmaktadır. Tane boyutundaki azalma serbestleşen tane miktarının artmasına böylece kimyasal ile kükürtlü minerallerin daha iyi temas etmesine neden olmaktadır, fakat şekilden de görüldüğü gibi tersi bir durum söz konusudur. Bu durum daha önceki bölümlerde belirtilen nedenlerden dolayı kullanılan kimyasal miktarının yetersiz kalmasından kaynaklanmış olup, devam eden deneylerde 212 mikron tane boyutu kullanılmıştır

Gediz yöresi kömürlerinden kükürt uzaklaştırmada Metanol-KOH karışımının kullanıldığı bu çalışmada son parametre olarak katı oranın kükürt uzaklaştırmaya olan etkileri incelenmiştir. Deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 4.68'de verilmiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde katı oranındaki artış uzaklaştırılan kükürt miktarında önce belirgin bir artışa neden olmakta, devam eden katı oranı artışı uzaklaştırılan kükürt miktarında sürekli bir azalmanın meydana gelmesine neden olmaktadır. Katı oranı artışı, uygulanan yöntemin kapasitesini olumlu yönde etkilerken, kullanılan kimyasal miktarının artırılması gerekliliğini ortaya çıkarmaktadır. Elde edilen sonuçlardan en uygun katı oranı olarak %10 katı oranı belirlenmiştir.



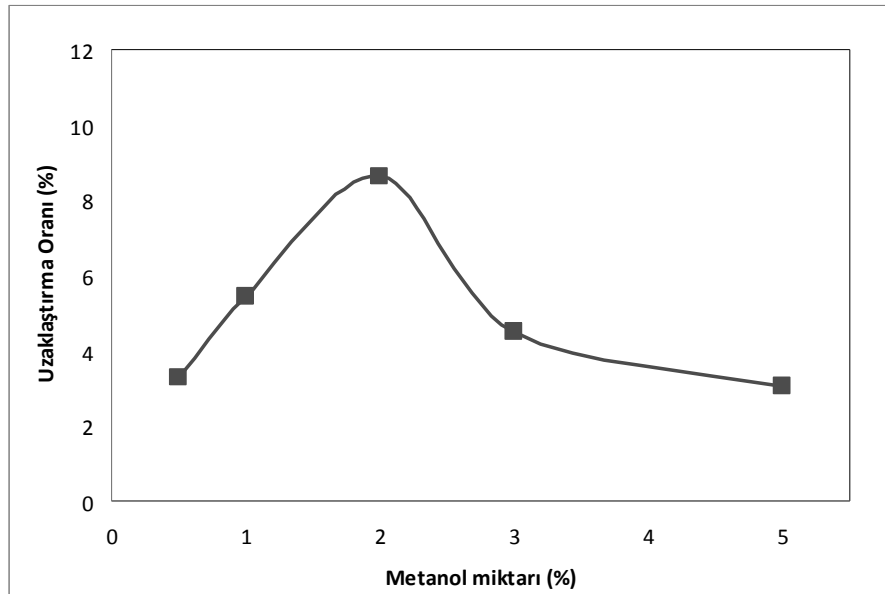
Şekil 4.68 Katı oranının kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (0.75 M KOH, %2 metanol, Oda sıcaklığı, 30 dakika reaksiyon süresi, 1500 rpm karıştırma hızı, -212 mikron tane boyutu)

Metanol-KOH ile gerçekleştirilen çalışmalarından elde edilen en yüksek kükürt uzaklaştırma oranı %12.07 dir. Bu oran % 2 metanol miktarı, oda sıcaklığı, 30 dakika reaksiyon

süresi, 1500 rpm karıştırma hızı, %10 katı oranı ve -212 mikron tane boyutunda elde edilmiştir. %7.06 kükürt içeren Gediz yöresi kömürlerinden uygulanan bu yöntem ile %6.21 kükürt içeren ürün elde edilmiştir.

4.4.2.1.6 Metanol- NaOH karışımı ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneyleri

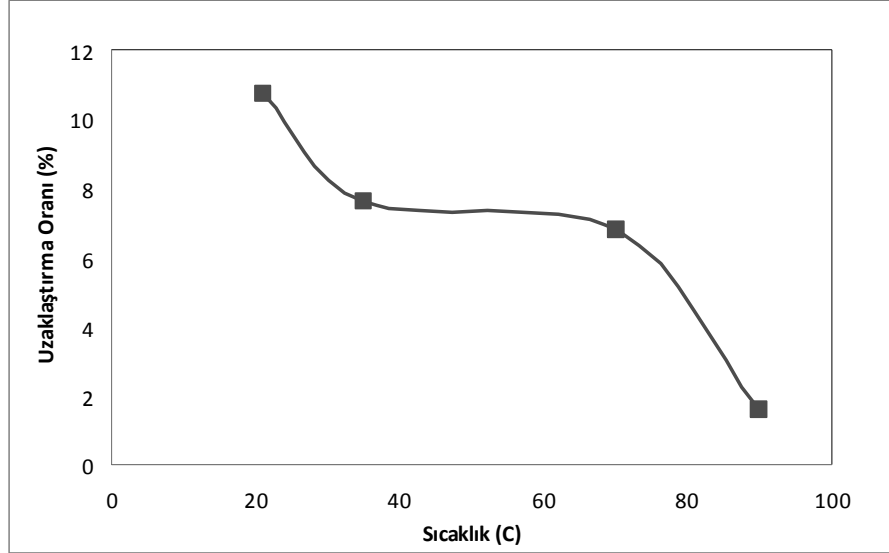
Süper kritik akışkan olan metanolün NaOH çözeltisi ile beraber kullanıldığı bu çalışmada, Gediz yöresi kömürlerinden kükürdün uzaklaştırılmasındaki etkisi incelenmiş ve çeşitli çalışma parametreleri (metanol miktarı, ortam sıcaklığı, reaksiyon süresi, karıştırma hızı, tane boyutu, katı oranı) üzerinde deneyler gerçekleştirilmiştir. İlk olarak 2 M NaOH ile karıştırılacak olan metanol miktarının (%0.5-5) etkisini belirlemek amacıyla deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.69’da verilmiştir. Şekil 4.69 incelendiğinde metanol miktarındaki artışa bağlı olarak uzaklaştırılan kükürt miktarında önce bir artış meydana gelmekte, %2 metanol miktarından sonra uzaklaştırılan kükürt miktarında azda olsa bir azalma meydana gelmektedir. En uygun olarak %2 metanol miktarı belirlenmiş ve devam eden deneylerde bu miktar kullanılmıştır.



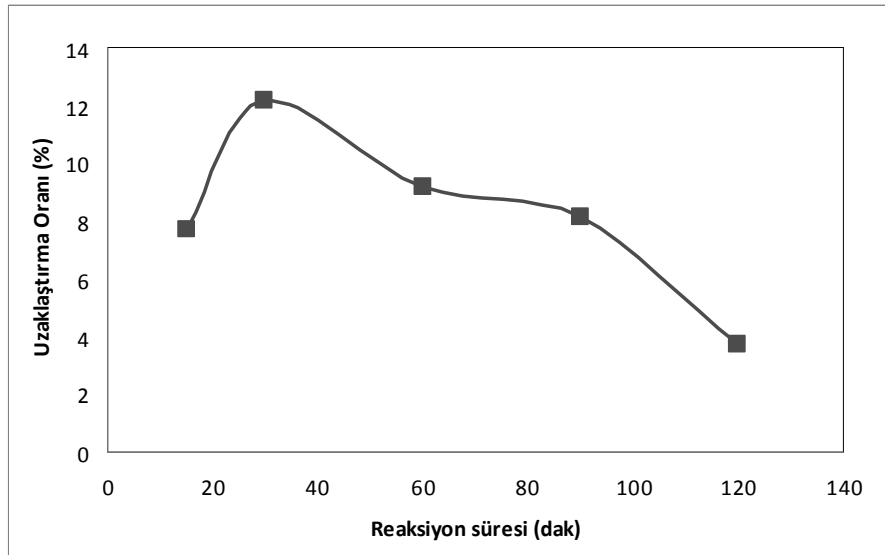
Şekil 4.69 Metanol miktarının kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (2 M NaOH, Oda sıcaklığı, 30 dakika reaksiyon süresi, 600 rpm karıştırma hızı, %10 katı oranı, -212 mikron tane boyutu)

Metanol-NaOH karışımının kullanıldığı bu deneylerde ortam sıcaklığının kükürt uzaklaştırmaya olan etkisini belirlemek amacıyla farklı sıcaklıklarda deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.70’de verilmiştir. Şekil 4.70 incelendiğinde ortam sıcaklığında

meydana gelen artış, uzaklaştırılan kükürt miktarında sürekli olarak bir azalmanın meydana gelmesine neden olmaktadır. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen kükürt uzaklaştırma çalışmalarında nisbeten daha yüksek kükürt uzaklaştırma oranları elde edilmiş ve devam eden deneylerde bu sıcaklık kullanılmıştır.



Şekil 4.70 Ortam sıcaklığının kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (2 M NaOH, %2 metanol, 30 dakika reaksiyon süresi, 600 rpm karıştırma hızı, %10 katı oranı, -212 mikron tane boyutu)

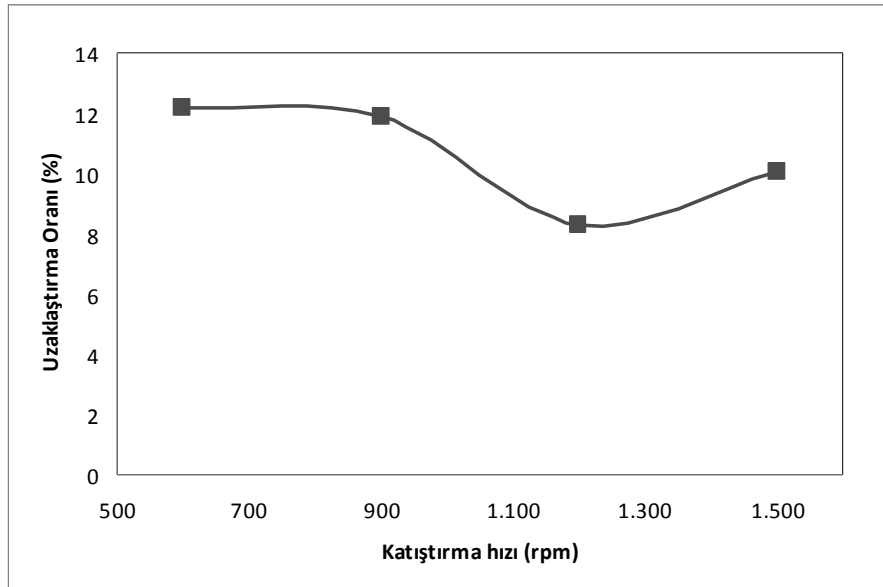


Şekil 4.71 Reaksiyon süresinin kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (2 M NaOH, %2 metanol, Oda sıcaklığı, 600 rpm karıştırma hızı, %10 katı oranı, -212 mikron tane boyutu)

Kükürt uzaklaştırma çalışmalarında reaksiyon süresinin uzaklaştırılan kükürt miktarına olan etkisini belirlemek amacıyla farklı sürelerde (15-120 dak) deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.71’de verilmiştir.

Şekil 4.71 incelendiğinde artan reaksiyon süresine bağlı olarak ilk 30 dakikalık reaksiyon süresinden uzaklaştırılan kükürt miktarında belirgin bir artış gözlenirken, süre artışının devamı ile uzaklaştırılan kükürt miktarında azda olsa sürekli bir azalmanın olduğu görülmektedir. Daha önceki bölümlerde de belirtildiği gibi artan reaksiyon süresine bağlı olarak çözünen çoğu kükürtlü bileşikler gaz veya sıvı forma geçmektedir. Reaksiyon süresinde meydana gelen artışlar, çözülmüş durumdaki kükürtlü bileşikleri kömürün organik yapısı veya yeni oluşan yapılar tarafından yakalanarak bünyede kalmasına neden olmaktadır [133, 135, 143]. Bu nedenle uzaklaştırılan kükürt miktarları düşük seviyelerde kalmaktadır. 30 dakikalık reaksiyon süresinde elde edilen uzaklaştırma oranı dikkate alınarak devam eden deneylerde bu süre kullanılmıştır.

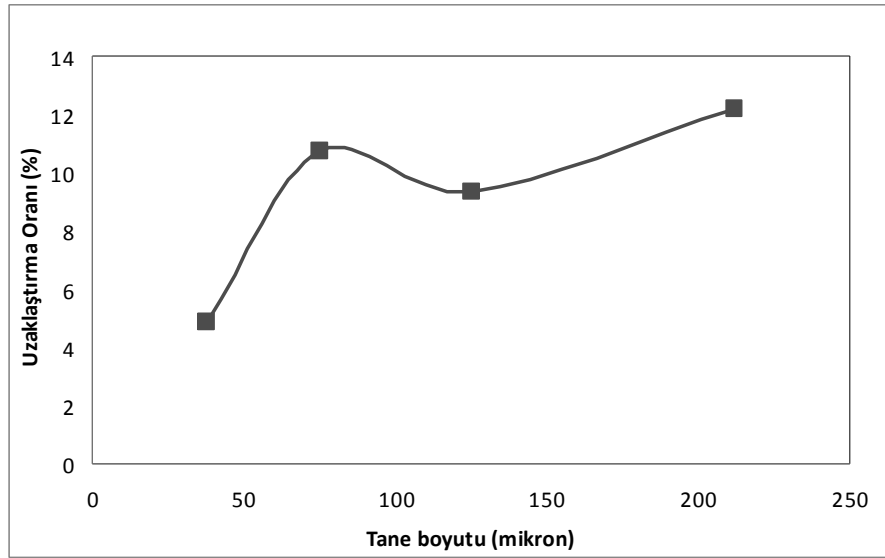
Kükürt uzaklaştırmada etkili olan bir diğer çalışma parametreside karıştırma hızıdır. Gediz yöresi kömürlerinden kükürdün uzaklaştırılmasında, karıştırma hızının etkisini belirlemek amacıyla farklı karıştırma hızlarında (600-1500 rpm) deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.72’de verilmiştir.



Şekil 4.72 Karıştırma hızının kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (2 M NaOH, %2 metanol, Oda sıcaklığı, 30 dak reaksiyon süresi, %10 katı oranı, -212 mikron tane boyutu)

Şekil 4.72 incelendiğinde karıştırma hızı artışının kükürt uzaklaştırma oranı üzerinde belirgin bir etki gerçekleştiremediği, artan karıştırma hızına bağlı olarak azda olsa bir azalmanın olduğu görülmektedir. 600 rpm karıştırma hızı devam eden deneylerde kullanılmak üzere belirlenmiştir.

Tane boyutunun, uzaklaştırılan kükürt miktarı üzerine etkisini belirlemek amacıyla farklı tane boyutlarında gerçekleştirilen deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 4.73’de verilmiştir. Şekil 4.73 incelendiğinde diğer çalışmalardaki sonuçlara benzer olarak tane boyutundaki azalmaya bağlı olarak uzaklaştırılan kükürt miktarında da sürekli bir azalma meydana gelmektedir. Elde edilen bu sonuçlar tane boyutundaki küçülmeye bağlı olarak artan yüzey alanı, ihtiyaç duyulan kimyasal miktarını arttırmakta, ortamda yeteri kadar kimyasalın bulunmaması uzaklaştırılan kükürt miktarının düşük seviyelerde kalmasına neden olmaktadır. 212 mikron tane boyutu devam eden deneylerde kullanılmak üzere belirlenmiştir.

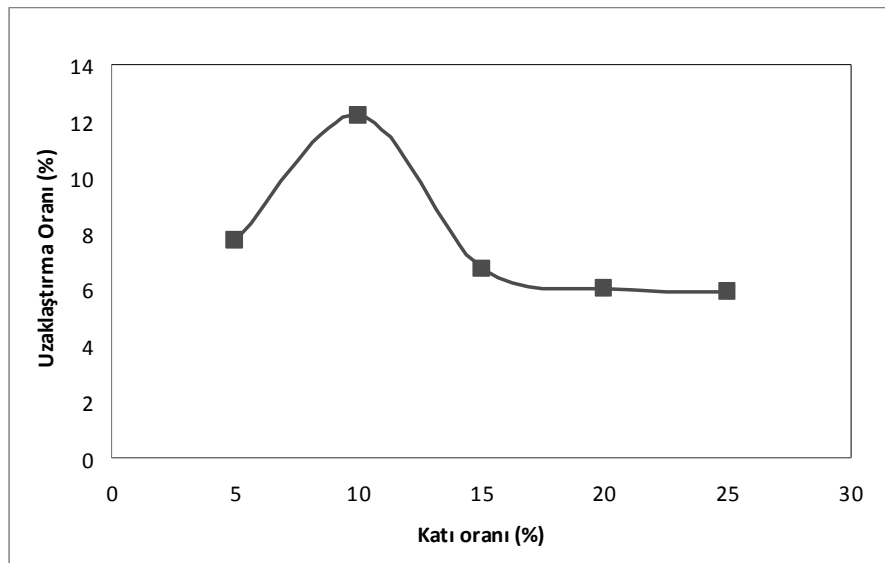


Şekil 4.73 Tane boyutunun kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (2 M NaOH, %2 metanol, Oda sıcaklığı, 30 dak reaksiyon süresi, %10 katı oranı, 600 rpm karıştırma hızı)

Metanol-NaOH kullanılarak yapılan kükürt uzaklaştırma deneylerinde son parametre olarak, katı oranının etkileri incelenmiş ve farklı katı oranlarında (%5-25) deneyler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.74’ de verilmiştir. Şekil 4.74 incelendiğinde katı oranındaki artışa bağlı olarak uzaklaştırılan kükürt miktarında önce bir miktar artış meydana gelmekte, devam eden katı oranı artışı ile uzaklaştırılan kükürt miktarında belirgin oranda azalmaların olduğu görülmektedir. % 10 katı oranında elde edilen kükürt uzaklaştırma

oranı diğer katı oranlarına göre daha fazla olduğu için en uygun bu katı oranı olarak %10 katı oranı belirlenmiştir.

Metanol-NaOH ile yapılan deneylerden ise en yüksek %12.16 oranında kükürt uzaklaştırılabilmiş ve bu uzaklaştırma oranı %2 metanol miktarı, oda sıcaklığı, 30 dakika reaksiyon süresi, 600 rpm karıştırma hızı, %10 katı oranı ve -212 mikron tane boyutunda elde edilmiştir. %7.06 oranında kükürt içeren Gediz yöresi kömürlerinden uygulanan bu yöntem ile %6.20 kükürt içeren ürün elde edilmiştir.



Şekil 4.74 Katı oranının kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (2 M NaOH, %2 metanol, Oda sıcaklığı, 30 dak reaksiyon süresi, -212 mikron tane boyutu, 600 rpm karıştırma hızı)

Yapılan bazik kimyasal ortam deneylerinden elde edilen sonuçlar toplu olarak aşağıda verilmiştir;

- KOH ile yapılan deneylerden elde edilen en yüksek kükürt uzaklaştırma %11.08 seviyelerine kadar çıkarılabilmiştir. Bu uzaklaştırma oranı 0.75 M kimyasal konsantrasyonu, oda sıcaklığı, 30 dakika işlem süresi, 600 rpm karıştırma hızı, %10 katı oranı ve -212 mikron tane boyutunda elde edilmiştir.
- NaOH ile yapılan deneyler sonucunda en yüksek %10.37 oranında kükürt uzaklaştırılabilmiştir. Bu uzaklaştırma oranı 2 M kimyasal konsantrasyonu, oda sıcaklığı, 30 dakika işlem süresi, 600 rpm karıştırma hızı, %10 katı oranı ve -212 mikron tane boyutunda elde edilmiştir.

- Etanol-KOH ile yapılan deneyler sonucunda en fazla %9.13 oranında kükürt bünyeden uzaklaştırılabılmıştır. Bu oran %2 etanol miktarı, oda sıcaklığı, 30 dakika işlem süresi, 900 rpm karıştırma hızı, %10 katı oranı ve -212 mikron tane boyutunda elde edilmiştir.
- Etanol-NaOH ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneylerinden elde edilen en yüksek oran %12.84 olmuştur. Bu oran %1 etanol miktarı, 90 °C sıcaklık, 30 dakika işlem süresi, 1200 rpm karıştırma hızı, %10 katı oranı ve -212 mikron tane boyutunda elde edilmiştir.
- Metanol-KOH ile gerçekleştirilen kükürt uzaklaştırma çalışmalarından elde edilen en yüksek oran %12.07 dir. Bu oran % 2 metanol miktarı, oda sıcaklığı, 30 dakika işlem süresi, 1500 rpm karıştırma hızı, %10 katı oranı ve -212 mikron tane boyutunda elde edilmiştir.
- Metanol-NaOH ile yapılan deneylerden ise en yüksek %12.16 oranında kükürt uzaklaştırılabılmış ve bu uzaklaştırma oranı %2 metanol miktarı, oda sıcaklığı, 30 dakika işlem süresi, 600 rpm karıştırma hızı, %10 katı oranı ve -212 mikron tane boyutunda elde edilmiştir.

Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde, bazik kimyasal ortamda gerçekleştirilen kükürt uzaklaştırma çalışmalarının istenilen düzeyde sonuçlar elde edilemediğini göstermektedir. Literatürde bahsedilen yüksek oranda kükürt uzaklaştırma çalışmaları, kullanılan kömür ve kömürün içerdiği kükürdün özelliklerine göre değişiklik gösterdiği, ayrıca kömürde bulunan piritik kükürdün çok ince boyut dağılımına sahip olması ve kömürün organik yapısı içerisine dağılmış olarak bulunması uzaklaştırmanın güç ve çok uzun sürelerin gerekli olduğu belirtilmektedir [58, 59, 135, 136]. Kömür ile bazik kimyasal ortamda oluşan sodyum-potasyum alümina silikatlerin, çeşitli kükürtlü bileşikler içerdiği bilinmekte, bu bileşiklerin çözünmeden çökmesi uzaklaştırılan kükürt miktarının az olmasına neden olmaktadır. Gediz yöresi kömürlerinin içerdiği kükürdün, atmosfer basıncı ve düşük ortam sıcaklıklarında bazik kimyasal ortamda uzaklaştırmak için uygun olmadığı sonucuna varılmıştır.

4.4.2.2 Asidik ortam deney sonuçları

Gediz yöresi kömürlerinde bulunan yüksek orandaki kükürdün bünyeden uzaklaştırılmasında kullanılan bazik kimyasal ortamın yeteri kadar etkili olamaması (max %12,84) nedeniyle, bünyede bulunan kükürdü uzaklaştırmak amacıyla yine birçok araştırmacı tarafından uygulanan ve başarılı sonuçların elde edildiği ifade edilen çeşitli asidik kimyasal ortamlar (HNO_3 , H_2SO_4 , HCl , PAA , HF , H_2O_2 , CH_3COOH , H_2O_2 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) kullanılmıştır [5, 7, 10, 28, 30, 55, 117, 118, 119, 122, 123, 126, 137, 138, 149]. Hidrojen peroksit, sülfürik asit, hidroklorik asit, nitrik asit, hidrojen florür, performik asit ve peroksiasetik asitin (kimyasallar ile ilgili bilgiler ayrıntılı bir şekilde giriş kısmında verilmiştir) kullanıldığı kül ve kükürt uzaklaştırma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bazik kimyasal ortam deneylerinde uygulanan çalışma şartlarına paralel olarak kimyasal konsantrasyonu, ortam sıcaklığı, reaksiyon süresi, karıştırma hızı, tane boyutu ve katı oranı gibi çalışma parametrelerinin (farklı kimyasallar için farklı değişken aralıkları uygulanmıştır) kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkileri incelenmiş ve elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

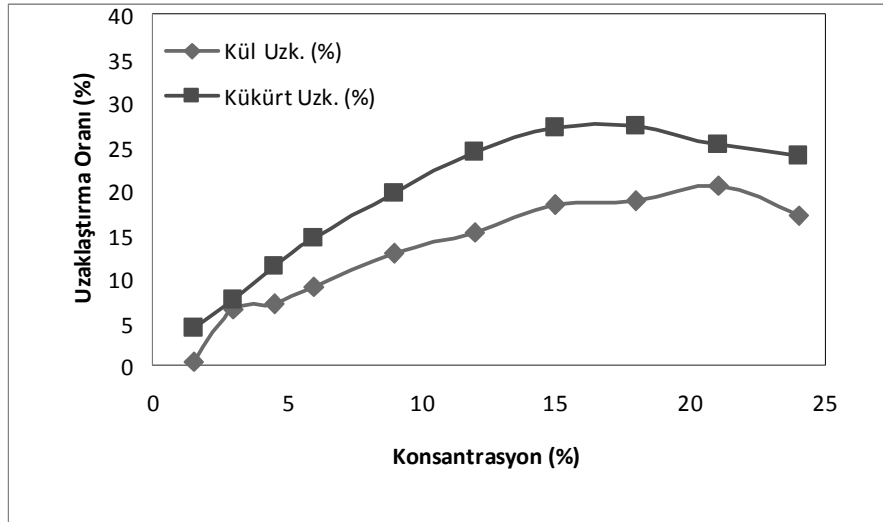
4.4.2.2.1 Hidrojen peroksit ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneyleri

Oksidasyon kömürde bulunan hem organik hem de piritik kükürdün sülfat formuna dönüştürülerek bünyeden uzaklaştırılmasını sağlayan önemli bir yöntemdir. Bu yöntem kömürün organik yapısı üzerinde olumsuz etkiler göstermeden selektif olarak kükürdü oksitlemekte ve bünyeden uzaklaştırılmasını sağlamaktadır. Bu durum kömürün ısı değeri üzerinde oldukça az etki göstermektedir. Hidrojen peroksit (H_2O_2) önemli oksitleyici kimyasallardan birisidir ve oksidasyon potansiyeli oldukça yüksektir. Kömürde bulunan piritik kükürt hidrojen peroksit kullanılarak sülfat formuna dönüştürülmekte ve kolayca bünyeden uzaklaştırılabilmektedir. Kömür bünyesinde bulunan piritik kükürdün büyük bölümü bu yöntem ile uzaklaştırılabilirken, organik kükürt uzaklaştırma sınırlı seviyelerde kalmaktadır. Bu durum kömürde bulunan organik kükürt türleri ile doğrudan ilgilidir. Tioller, sülfidler ve disülfidler kolayca oksitlenebilirlerken, heterosiklik tip organik kükürt bileşikler olan dibenzotiyofenler oksidasyona karşı daha dirençlidirler. Kömür kalitesi, içerdiği organik kükürt türleri üzerinde oldukça etkilidir. Düşük kaliteli kömürlerin içerdikleri organik kükürt türleri oksidasyona daha yatkındırlar.

Hidrojen peroksit (H_2O_2) kullanılarak, kömürde bulunan kükürt türlerinin oksitlenme reaksiyonu oldukça hızlı başlamakta ve tamamlanması uzun zaman almaktadır. Kömür ile hidrojen peroksit arasında ekzotermik bir reaksiyon gerçekleşmekte, reaksiyon sırasında ortam kısa sürelerde yüksek sıcaklıklara çıkabilmektedir. Meydana gelen bu ekzotermik reaksiyon

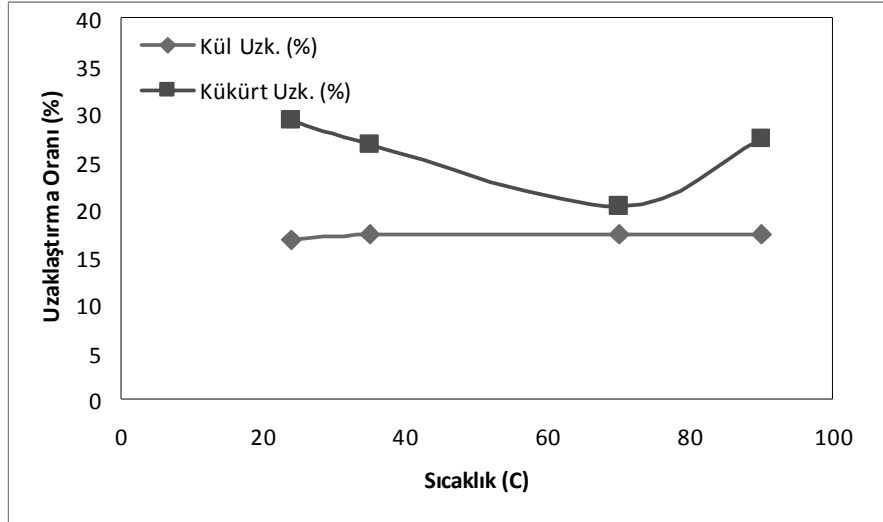
oksijen ile suyun parçalanması sırasında olmaktadır. Reaksiyonun gerçekleşmesi sırasında hava kabarcıklarının oluştuğu, çözeltinin rengi koyu kahve olurken reaksiyon sonlarına doğru renk sarıya dönmektedir. Kömürde bulunan çok miktardaki piritik kükürt, meydana gelen reaksiyonun daha kuvvetli olarak gerçekleşmesine neden olmaktadır.

Kimyasal yöntemler ile kömürden kül ve kükürdün uzaklaştırılmasındaki en etkili parametrelerin başında, kimyasal konsantrasyonu gelmektedir. H_2O_2 kullanılarak yapılan kül ve kükürt uzaklaştırma deneylerinde konsantrasyonun etkisini belirlemek amacıyla %1.5-24 arasında değişen konsantrasyonlarda deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.75’de verilmiştir. Şekil 4.75 incelendiğinde H_2O_2 konsantrasyonunun artışına bağlı olarak uzaklaştırılan kül ve kükürt miktarında önemli oranda değişimler gözlenmektedir. Artan H_2O_2 konsantrasyonu ile beraber hem kül hem de kükürt uzaklaştırma oranlarında sürekli bir artış meydana gelmekte, en yüksek kül ve kükürt uzaklaştırma oranı %18 H_2O_2 konsantrasyonunda elde edilmiştir. Bu konsantrasyon değerinden sonra uzaklaştırılan kül ve kükürt miktarlarında az da olsa azalmalar gerçekleşmektedir. %18 H_2O_2 konsantrasyonu devam eden kül ve kükürt uzaklaştırma deneylerinde kullanılmak üzere belirlenmiştir.



Şekil 4.75 H_2O_2 konsantrasyonunun kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (Oda sıcaklığı, 30 dak reaksiyon süresi, -212 mikron tane boyutu, 500 rpm karıştırma hızı, %10 katı oranı)

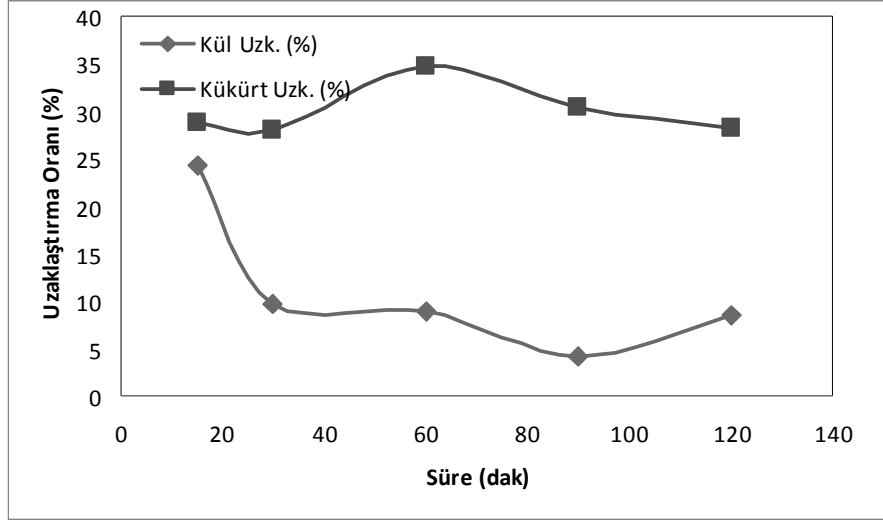
H_2O_2 ile gerçekleştirilen kül ve kükürt uzaklaştırma deneylerinde bir diğer parametre olan, ortam sıcaklığının etkisini belirlemek amacıyla deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.76’da verilmiştir.



Şekil 4.76 Ortam sıcaklığının kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (%18 H₂O₂ konsantrasyonu, 30 dak reaksiyon süresi, -212 mikron tane boyutu, 500 rpm karıştırma hızı, %10 katı oranı)

Şekil 4.76 incelendiğinde artan ortam sıcaklığının etkisi ile kömür bünyesinden uzaklaştırılan kül miktarında belirgin bir artış meydana gelmemekte iken, uzaklaştırılan kükürt miktarında önce bir miktar azalma meydana gelmekte, devam eden sıcaklık artışı ile uzaklaştırılan kükürt miktarında azda olsa bir artışın olduğu görülmektedir. Daha öncede belirtildiği gibi kömür ile hidrojen peroksit arasındaki reaksiyon çok hızlı bir şekilde gerçekleşmekte, reaksiyon sırasında oksijen ile suda meydana gelen parçalanma ekzotermik bir reaksiyonun oluşmasına ve ortam sıcaklığının kısa sürelerde yüksek seviyelere çıkmasına neden olmaktadır. Meydana gelen bu kuvvetli reaksiyon, kömürün yapısını etkileyerek uzaklaştırılan kükürt miktarının artmasına neden olmaktadır. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, ortamın ısıtılmasının gerekli olmadığı görülmektedir. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen deneylerde en yüksek kül ve kükürt uzaklaştırma oranları elde edilmiş ve devam eden deneylerde bu sıcaklık tercih edilmiştir.

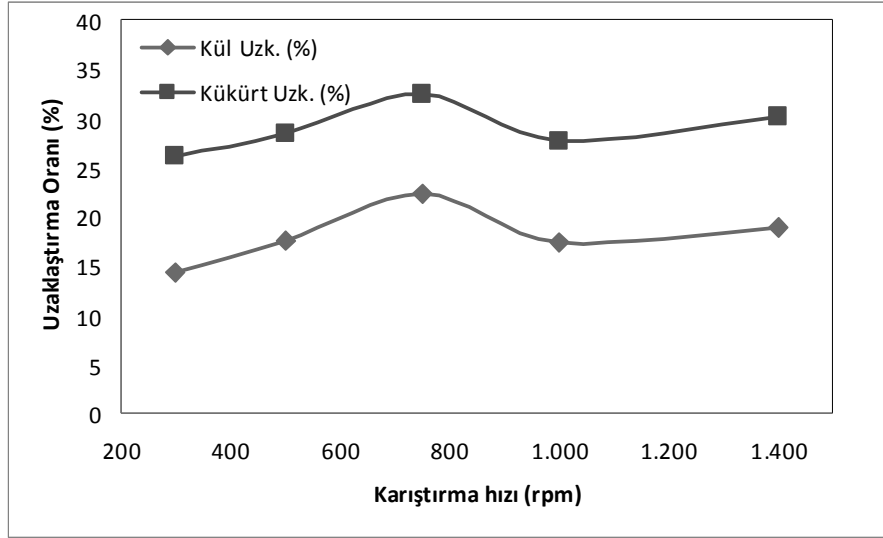
Bir diğer önemli kül ve kükürt uzaklaştırma çalışma parametresi, reaksiyon süresidir. Bu amaçla farklı reaksiyon sürelerinde (15-120 dakika) deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.77’de verilmiştir.



Şekil 4.77 Reaksiyon süresinin kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (% 18 H₂O₂ konsantrasyonu, oda sıcaklığı, -212 mikron tane boyutu, 500 rpm karıştırma hızı, %10 katı oranı)

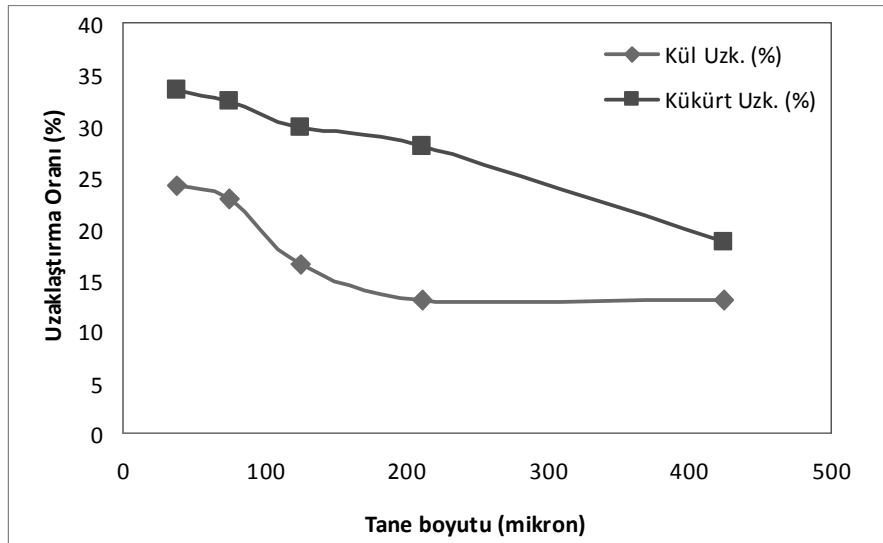
Şekil 4.77 incelendiğinde reaksiyon süresindeki artışa bağlı olarak uzaklaştırılan kül miktarında önemli oranda bir azalma meydana gelirken, uzaklaştırılan kükürt miktarında 60 dakikalık reaksiyon süresine kadar belirgin bir artış meydana gelmekte, bu süreden sonra kükürt uzaklaştırma oranında azda olsa bir azalma gözlenmektedir. Bilindiği üzere hidrojen peroksit ile kömür arasındaki reaksiyon çok hızlı bir şekilde başlamakta fakat reaksiyonun tamamlanması çok uzun zaman almaktadır. Kömür ile hidrojen peroksit arasındaki reaksiyonun büyük bölümü ilk 60 dakikalık reaksiyon süresinde gerçekleşmekte, devam eden süre artışı reaksiyon hızının azalmasına neden olmaktadır. Uzaklaştırılan kül miktarındaki azalma, reaksiyon sırasında mineral maddeler ile kimyasal arasında meydana gelen tepkimeden sonra oluşan yeni bileşiklerden kaynaklanmaktadır. Oluşan bu yeni bileşikler çözelti içerisinde çözünmeden çökerek işlem sonunda kömür numunelerinin kül içeriğinin artmasına neden olmaktadır. Devam eden deneylerde 60 dakikalık işlem süresi kullanılmak üzere belirlenmiştir.

Gediz yöresi kömürlerinden kül ve kükürdün uzaklaştırılmasında, kömür ile H₂O₂ arasındaki reaksiyonun hızını etkileyen çalışma parametrelerinden biriside ortamın karıştırılma hızıdır. Karıştırma hızının kül ve kükürt uzaklaştırmaya etkisini belirlemek amacıyla deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.78' de verilmiştir.



Şekil 4.78 Karıştırma hızının kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (%18 H₂O₂ konsantrasyonu, oda sıcaklığı, 60 dakika reaksiyon süresi, -212 mikron tane boyutu, %10 katı oranı)

Şekil 4.78 incelendiğinde hem kül hemde kükürt uzaklaştırma oranları birbirine paralel bir şekilde, artan karıştırma hızına bağlı olarak 750 rpm karıştırma hızına kadar sürekli bir artış gerçekleşmekte, bu hızdan sonra ise hem kül hemde kükürt uzaklaştırma oranlarında azda olsa bir azalmanın olduğu görülmektedir. En uygun karıştırma hızı olarak 750 rpm belirlenmiş ve devam eden deneylerde bu karıştırma hızı kullanılmıştır.

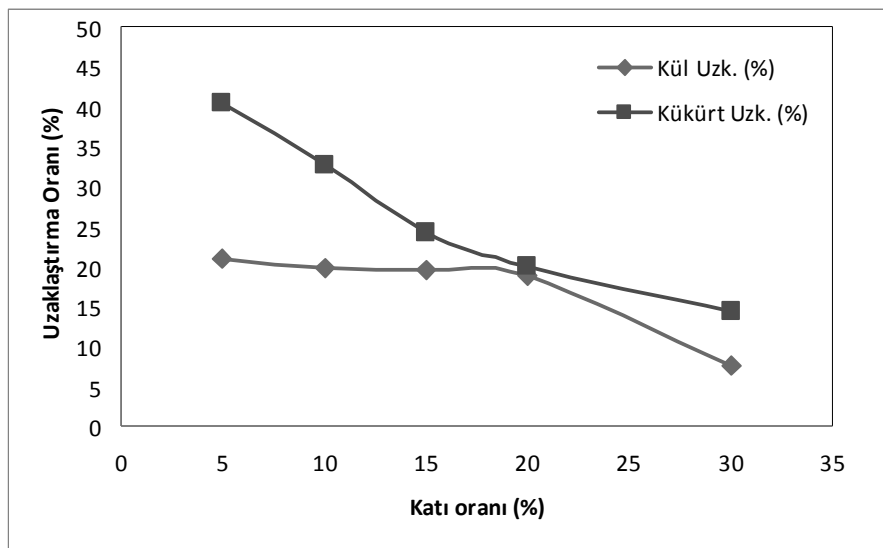


Şekil 4.79 Tane boyutunun kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (%18 H₂O₂ konsantrasyonu, oda sıcaklığı, 60 dakika reaksiyon süresi, 750 rpm karıştırma hızı, %10 katı oranı)

H_2O_2 ile gerçekleştirilen kül ve kükürt uzaklaştırma deneylerinde etkisi araştırılan bir diğer çalışma parametresi, tane boyutudur. Tane boyutunun kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkilerinin belirlenmesi amacıyla farklı tane boyutlarında (38-425 mikron) deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.79’da verilmiştir.

Şekil 4.79 incelendiğinde tane boyutundaki azalmaya bağlı olarak uzaklaştırılan kül ve kükürt miktarında belirgin oranda artışların olduğu görülmektedir. Tane boyutundaki azalma kömür bünyesinde bulunan mineral maddelerin ve kükürt türlerindeki serbestleşme miktarlarında belirgin artışların olmasına neden olmaktadır. Yüksek oranda kül ve kükürt uzaklaştırma en küçük tane boyutu olan 38 mikronda elde edilmiştir, fakat diğer tane boyutlarında elde edilen sonuçlar ile karşılaştırıldığında çok büyük farkların olmaması (%5 civarında) ve öğütme maliyetleri dikkate alındığında, yapılan birçok çalışmada kimyasal işlem boyutu olarak belirtilen 212 mikron tane boyutu, devam eden deneylerde kullanılmak üzere belirlenmiştir. Hidrojen peroksit, daha öncede belirtildiği gibi kömür bünyesinde bulunan kükürtlü bileşikler ile selektif olarak etkileşime girmekte, kömürün organik yapısı ve mineral maddeler üzerinde önemli etkiler göstermemektedir. Bu nedenle önceki bölümlerde belirtilen durumlar (bazik kimyasal ortamda elde edilen) ile karşılaşılmamıştır.

H_2O_2 ile gerçekleştirilen kül ve kükürt uzaklaştırma çalışmalarında son çalışma parametresi olarak katı oranının etkisi incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.80’de verilmiştir.



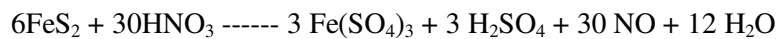
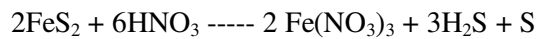
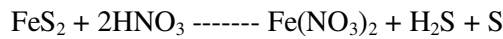
Şekil 4.80 Katı oranının kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (%18 H_2O_2 konsantrasyonu, oda sıcaklığı, 60 dakika reaksiyon süresi, 750 rpm karıştırma hızı, -212 mikron tane boyutu)

Şekil 4.80 incelendiğinde artan katı oranına bağlı olarak uzaklaştırılan kül ve kükürt miktarında sürekli bir azalma meydana gelmektedir. Yüksek katı oranlarında elde edilen kükürt uzaklaştırma oranları sürekli olarak azalırken, kül uzaklaştırma oranlarında önce yatay bir seyir gözlenmekte %20 katı oranından sonra belirgin bir azalma meydana gelmektedir. %5 ile %10 katı oranlarında uzaklaştırılan kükürt miktarları arasında bariz farkın (% 8-9 civarında) olması düşük katı oranı olan %5 katı oranının seçilmesine neden olmuştur.

H₂O₂ (hidrojen peroksit) ile %20.83 kül uzaklaştırma ve %40.38 oranında kükürt uzaklaştırma oranı %18 H₂O₂ konsantrasyonu, oda sıcaklığı, 60 dakika işlem süresi, 750 rpm karıştırma hızı, -212 mikron tane boyutu ve % 5 katı oranında elde edilmiştir. Böylece %25.99 kül ve %7.06 kükürt içeren Gediz yöresi kömürlerinden %20.57 kül ve %4.20 kükürt içeren temiz kömür elde edilmiştir.

4.4.2.2 Hidroklorik-Nitrik asit ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneyleri

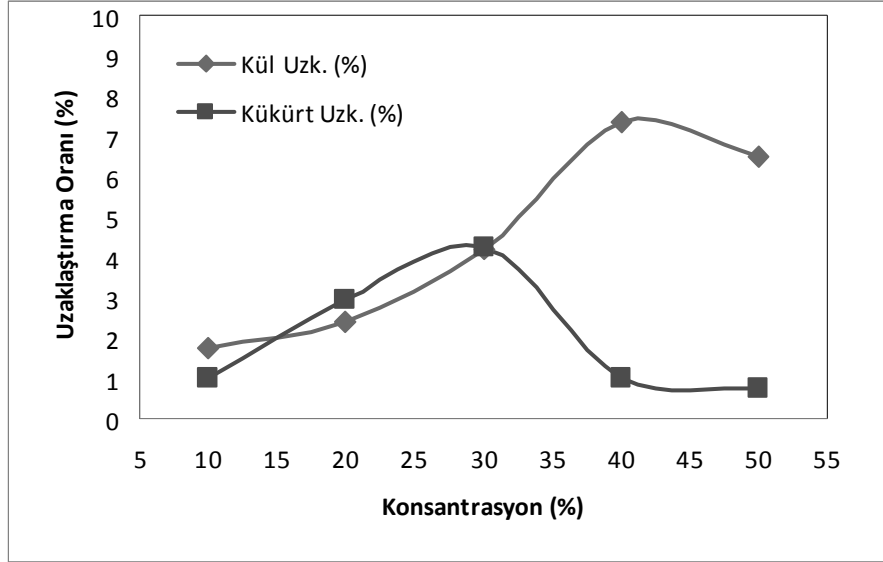
Hidroklorik asit ve nitrik asit kömür bünyesinden mineral madde ve kükürdün uzaklaştırılmasında etkili olan kimyasallardandır. Hidroklorik asit çoğunlukla kömür bünyesinden mineral madde uzaklaştırmak için kullanılmaktadır. Nitrik asit, hidrojen peroksit gibi önemli oksitleyici kimyasallardan birisidir. Kömür bünyesinde bulunan piritik kükürdün çözünebilir sülfat formuna dönüştürülmesini sağlamaktadır. Nitrik asit ile piritik kükürt arasında meydana gelen reaksiyon aşağıdaki gibidir.



Yapılmış olan birçok çalışmada kömürde bulunan piritik ve sülfat kükürdünün tamamına yakını, organik kükürdün ise belirli orandaki kısmı uzaklaştırılabilmektedir. Organik kükürdün bünyeden uzaklaştırılmasında, kullanılan kimyasallar kadar kömürde bulunan organik kükürdün türünde etkili olmaktadır. Düşük kaliteli kömürlerde uzaklaştırılması nisbeten daha kolay olan organik kükürt türleri (tiyoller) baskın olarak bulunurlarken, kömürün kalitesindeki artışa bağlı olarak kimyasal maddelere karşı daha dirençli olan kükürt türleri (tiyofenler) bulunmaktadır.

Hidroklorik asit ve Nitrik asit karışımının beraber kullanıldığı bu çalışmada Gediz yöresi kömürlerinden kül ve kükürdün uzaklaştırılmasındaki etkilerini incelemek amacıyla farklı çalışma parametreleri (HCl ve HNO₃ konsantrasyonu, ortam sıcaklığı, reaksiyon süresi,

tane boyutu) ile deneyler gerçekleştirilmiştir. İlk olarak yöre kömürlerinden kül ve kükürt uzaklaştırılmasında tek başına HCl asit konsantrasyonunun etkilerini belirlemek amacıyla deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.81’de verilmiştir.

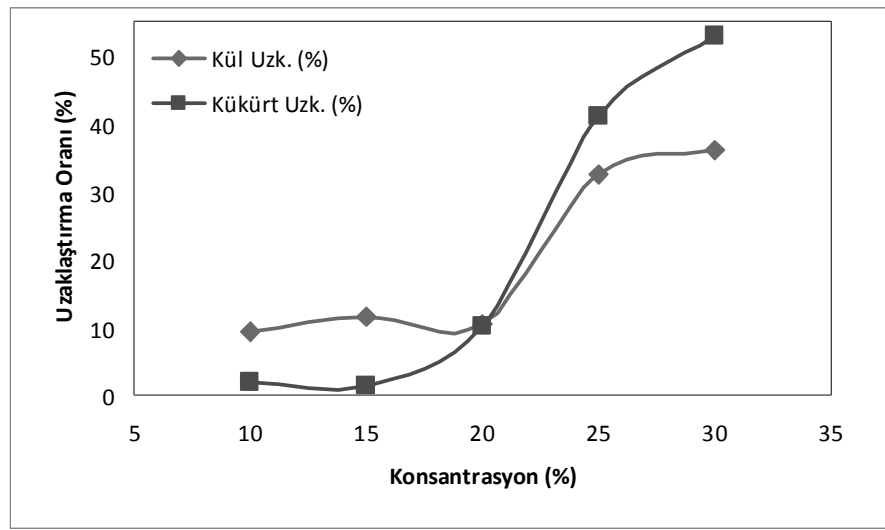


Şekil 4.81 Hidroklorik asit konsantrasyonunun kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (Oda sıcaklığı, 30 dakika reaksiyon süresi, 500 rpm karıştırma hızı, -212 mikron tane boyutu, %10 katı oranı)

Şekil 4.81 incelendiğinde HCl asidin tek başına hem kül hem de kükürt uzaklaştırmada etkili olamadığı görülmektedir. Kül uzaklaştırma oranında %40 HCl konsantrasyonuna kadar sürekli bir artış meydana gelirken, uzaklaştırılan kükürt miktarı incelendiğinde %30 HCl konsantrasyonuna kadar belirgin bir artış meydana gelmekte, devam eden konsantrasyon artışına bağlı olarak uzaklaştırılan kükürt miktarında azalmaların olduğu görülmektedir. Yapılan çeşitli çalışmalarda HCl mineral madde uzaklaştırmada etkili iken uzaklaştırılan kükürt miktarında yeterli olmadığı belirtilmektedir. HCl’in düşük molekül ağırlığına ve viskoziteye sahip olması, kömür tanecikleri arasına ve gözeneklere girme kabiliyetinin yüksek olmasına neden olmaktadır.

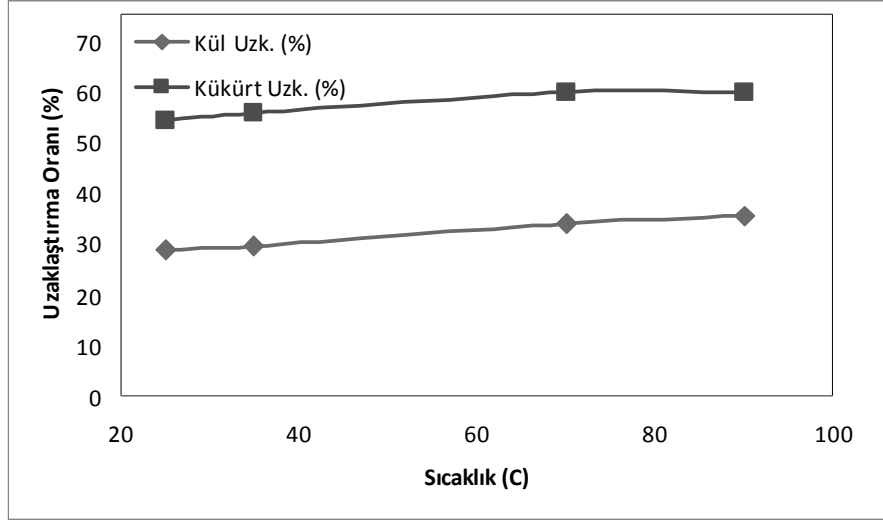
Hidroklorik asit ve nitrik asidin beraber kullanıldığı bu çalışmada HCl konsantrasyonunun (%30) etkisi belirlendikten sonra nitrik asit konsantrasyonunun Gediz yöresi kömürlerinden kül ve kükürt uzaklaştırmadaki etkisini belirlemek amacıyla farklı nitrik asit konsantrasyonlarında (%10-30) deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.82’de verilmiştir. Şekil 4.82 incelendiğinde düşük nitrik asit konsantrasyonlarında hem kül hem de kükürt uzaklaştırma oranları oldukça düşük seviyelerde iken %25 nitrik asit konsantrasyonunda

uzaklaştırılan kül ve kükürt miktarında belirgin artışlar elde edilmiştir. %30 nitrik asit konsantrasyonunda en yüksek kükürt uzaklaştırma oranı elde edilmiştir. HNO_3 kömür bünyesinden kükürt uzaklaştırmada kullanılan oldukça etkili, oksitleyici bir kimyasaldır. Çeşitli araştırmacılar tarafından kullanılmış ve önemli sonuçların alındığı ifade edilmektedir. Kömür bünyesinde bulunan piritik ve sülfat kükürdünün tamamına yakını, organik kükürdün ise önemli bir kısmının uzaklaştırılmasında etkili olduğu belirtilmektedir. Devam eden deneylerde %30 HCl ile %30 HNO_3 beraber kullanılmışlardır.



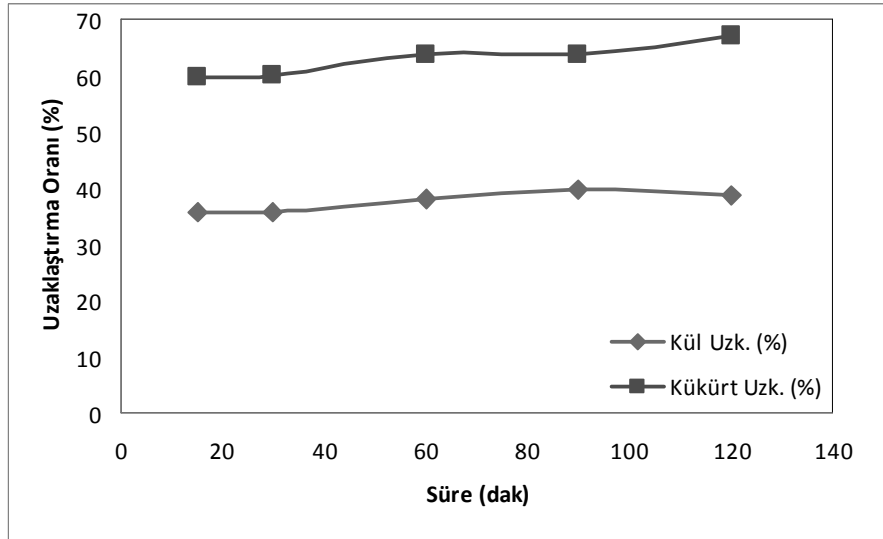
Şekil 4.82 Nitrik asit konsantrasyonunun kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (% 30 HCl, Oda sıcaklığı, 30 dakika reaksiyon süresi, 500 rpm karıştırma hızı, -212 mikron tane boyutu, %10 katı oranı)

Gediz yöresi kömürlerinden kül ve kükürt uzaklaştırmada etkileri araştırılan bir diğer işlem parametresi ortam sıcaklığıdır. Farklı ortam sıcaklıklarında gerçekleştirilen kül ve kükürt uzaklaştırma deneylerinden elde edilen sonuçlar Şekil 4.83’de verilmiştir. Şekil 4.83 incelendiğinde reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak hem kül hem de kükürt uzaklaştırma oranlarında sürekli olarak bir artış gerçekleşmektedir. 70 °C sıcaklığa kadar devam eden uzaklaştırma oranlarındaki artış, bu sıcaklığın üzerine çıktığında artmaya devam etmekte fakat uzaklaştırma oranları arasındaki fark oldukça düşük seviyelerde kalmaktadır. 70 ve 90 °C sıcaklıklarında elde edilen sonuçların birbirine yakın olması, ayrıca nitrik asidin yüksek sıcaklıklarda kolayca bozunabilmesi nedeniyle devam eden deneylerde 70 °C’lık ortam sıcaklığı tercih nedeni olmuştur. Kimyasal işlemlerde reaksiyonun gerçekleştirildiği ortam sıcaklığındaki artışlar katalizör görevi görerek reaksiyon hızının artmasına neden olabilmektedir.



Şekil 4.83 Sıcaklığın kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (% 30 HCl, %30 HNO₃, 30 dakika reaksiyon süresi, 500 rpm karıştırma hızı, -212 mikron tane boyutu, %10 katı oranı)

Gediz yöresi kömürlerinden kül ve kükürt uzaklaştırmada reaksiyon süresinin etkilerini belirlemek amacıyla farklı reaksiyon sürelerinde (15-120 dakika) deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.84'de verilmiştir. .

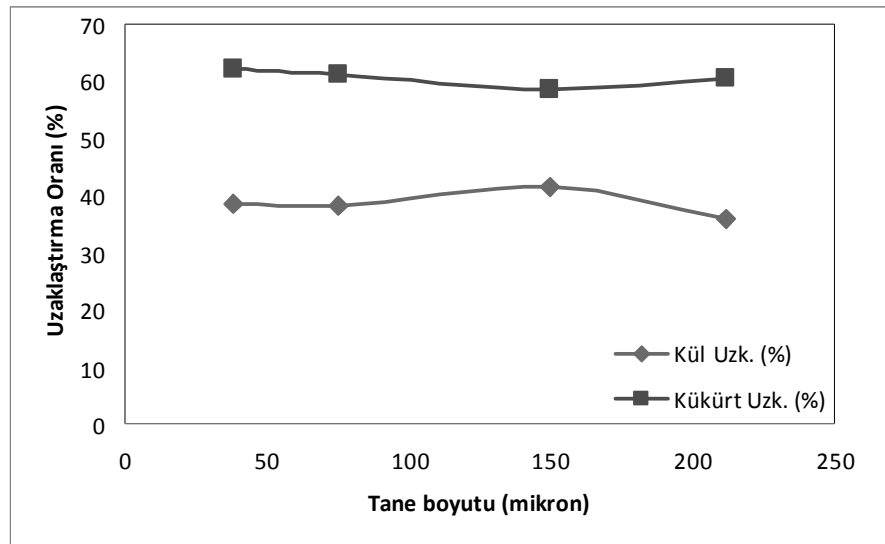


Şekil 4.84 Reaksiyon süresinin kül ve kükürt uzaklaştırmaya etkisi (% 30 HCl, %30 HNO₃, 70 °C ortam sıcaklığı, 500 rpm karıştırma hızı, -212 mikron tane boyutu, %10 katı oranı)

Şekil 4.84 incelendiğinde Gediz yöresi kömürlerinden kül ve kükürt uzaklaştırma çalışmasından reaksiyon süresi artışına bağlı olarak uzaklaştırılan kül miktarında hemen hemen

yatay bir durum gözlenirken, kükürt uzaklaştırma oranlarına bakıldığında azda olsa sürekli bir artışın olduğu görülmektedir. Artan reaksiyon süresi kömür tanecikleri ile kimyasal maddenin daha iyi etkileşim kurmasını sağlamakta bu durumda uzaklaştırılan kül ve kükürt miktarını olumlu yönde etkilemektedir. 60 dakikalık reaksiyon süresine kadar devam eden uzaklaştırma oranlarındaki artış bu reaksiyon süresinden sonra düşük seviyelerde kalmaktadır. 60, 90 ve 120 dakikalık reaksiyon sürelerinde elde edilen sonuçların birbirlerine çok yakın olmaları, en kısa reaksiyon süresi olan 60 dakikalık süresinin devam eden deneylerde kullanılmak üzere belirlenmesine neden olmuştur

HCl ve HNO₃ ile kül ve kükürt uzaklaştırma çalışmalarındaki son işlem parametresi olarak tane boyutunun etkileri incelenmiş, bu amaçla farklı tane boyutlarında (38-212 mikron) deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.85’de verilmiştir.



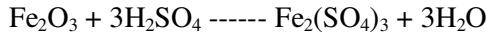
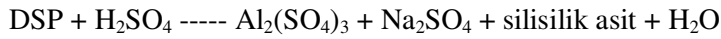
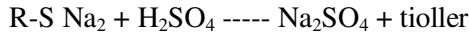
Şekil 4.85 Tane boyutunun kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (% 30 HCl, %30 HNO₃, 70 °C ortam sıcaklığı, 500 rpm karıştırma hızı, 60 dakika reaksiyon süresi, %10 katı oranı)

Şekil 4.85 incelendiğinde tane boyutu küçüldükçe uzaklaştırılan kül ve kükürt miktarında azda olsa artışların olduğu görülmektedir. Farklı tane boyutlarında elde edilen sonuçlar incelendiğinde sonuçlar arasında çok bariz farkların olmadığı görülmekte, bu durumda tane boyutunun çok fazla küçültülmesinin gerekli olmadığını göstermektedir. Birçok kimyasal yöntemlerin uygulandığı kükürt uzaklaştırma çalışmalarında 212 mikronluk tane boyutunun kimyasal reaksiyon için yeterli olduğu belirtilmiş ve bu çalışma içinde uygun tane boyutu olarak belirlenmiştir.

HCl-HNO₃ (hidroklorik asit-nitrik asit) ile yapılan deneylerde %38.73 kül, %66.95 kükürt uzaklaştırma oranı %30 HCl ve %30 HNO₃ konsantrasyonu, 70 °C ortam sıcaklığı, 60 dakika işlem süresi, -212 mikron tane boyutu ve %10 katı oranında gerçekleştirilen deneylerden elde edilmiştir. Böylece %25.99 kül ve %7.06 kükürt içeren Gediz yöresi kömürlerinden %15.92 kül ve %2.33 kükürt içeren temiz kömür elde edilmiştir.

4.4.2.2.3 Sülfürik asit ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneyleri

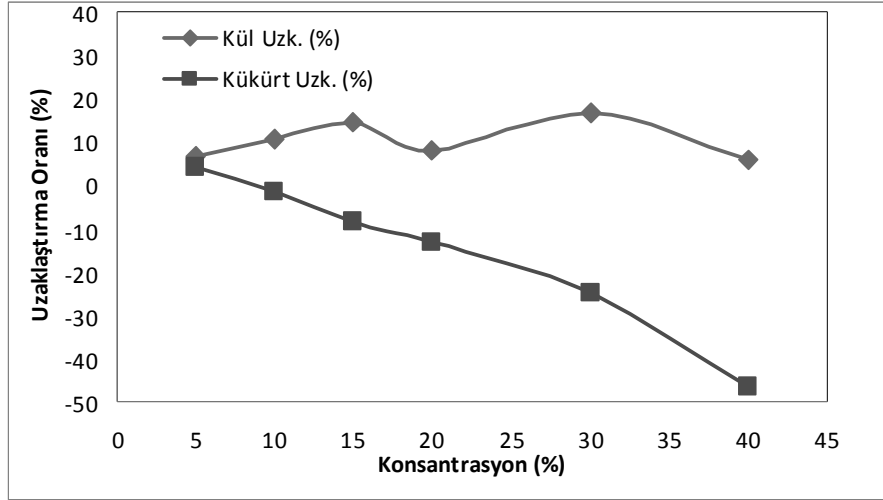
Sülfürik asit diğer mineral asitlerde olduğu gibi kömür bünyesinden mineral madde uzaklaştırmada etkilidir. Mineral maddeler ve sülfürik asit arasında aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşmektedir.



Reaksiyon sonucu oluşan ürünlerin çözünürlükleri oldukça yüksektir. Ayrıca reaksiyon sonucu az miktarda CaSO₄ oluştuğu belirtilmektedir. Pirit ile sülfürik asit arasında meydana gelen reaksiyon ile demir sülfat oluşmaktadır [121].

Sülfürik asidin kömür bünyesinden kükürt uzaklaştırmada kullanıldığı çeşitli çalışmalar vardır. Bu çalışmalarda sülfürik asit tek başına kullanılabildiği gibi farklı kimyasallar ile beraberde kullanılmıştır [55, 58, 121].

Yüksek kükürt içeriğine sahip Gediz yöresi kömürlerinden kül ve kükürt uzaklaştırmak amacıyla kullanılan bir diğer kimyasal madde sülfürik asittir. Sülfürik asidin kül ve kükürt uzaklaştırmadaki etkilerini belirlemek amacıyla çeşitli işlem parametleri (sülfürik asit konsantrasyonu, ortam sıcaklığı, reaksiyon süresi, karıştırma hızı, katı oranı) üzerinde deneyler gerçekleştirilmiştir. Kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkileri araştırılan ilk çalışma parametresi sülfürik asit konsantrasyonudur ve farklı konsantrasyon değerlerinde elde edilen sonuçlar Şekil 4.86'da verilmiştir.

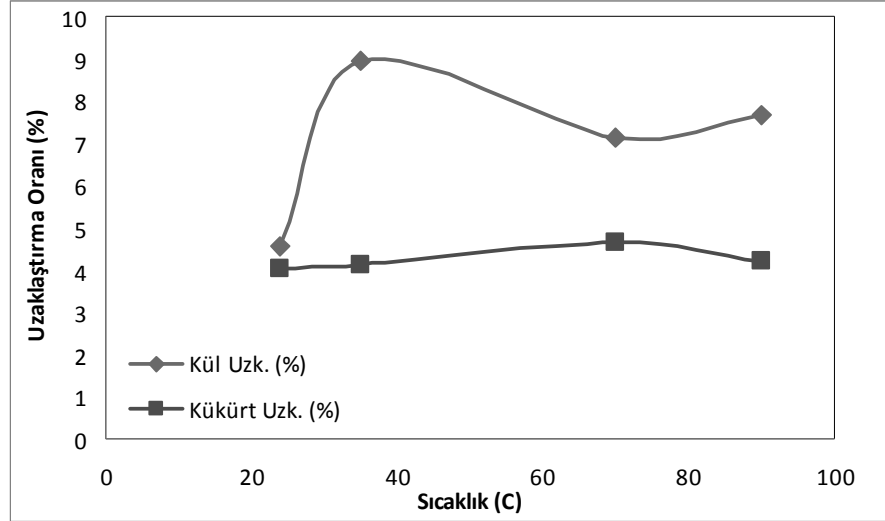


Şekil 4.86 Sülfürik asit konsantrasyonunun kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (Oda sıcaklığı, 30 dakika reaksiyon süresi, 500 rpm karıştırma hızı, %10 katı oranı)

Şekil 4.86 incelendiğinde artan sülfürik asit konsantrasyonuna bağlı olarak uzaklaştırılan kül miktarında belirgin bir artış meydana gelirken, uzaklaştırılan kükürt miktarında sürekli olarak azalma meydana gelmektedir. Kömür bünyesinden kükürt uzaklaştırmak amacıyla yapılan bu çalışmada kömürden kükürdün uzaklaştırılması yerine kimyasal işlem sonucu elde edilen ürünün kükürt içeriğinde sürekli bir artışın meydana geldiği görülmektedir. Bu durum sülfürik asit bünyesinde bulunan kükürdün, yüksek konsantrasyon değerlerinde kömür bünyesine geçmiş olmasından kaynaklanmaktadır. Düşük konsantrasyon değerlerinde kömür bünyesinden kükürdün uzaklaştırılabildiği Şekil 4.86'dan da görülmektedir. Devam eden kül ve kükürt uzaklaştırma deneylerinden en düşük konsantrasyon değeri olan %5 sülfürik asit konsantrasyonu uygulanmıştır.

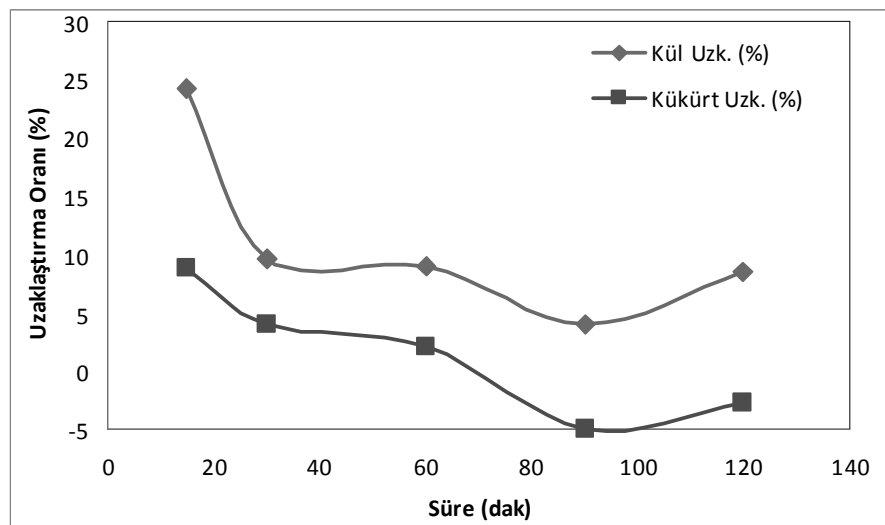
Sülfürik asit ile gerçekleştirilen kül ve kükürt uzaklaştırma çalışmalarında bir diğer önemli çalışma parametresi olan ortam sıcaklığının etkilerini belirlemek amacıyla deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.87'de verilmiştir. Şekil 4.87 incelendiğinde Gediz yöresi kömürlerinden kül ve kükürdün uzaklaştırılmasında ortam sıcaklığının önemli oranda etki etmediği görülmektedir. Uzaklaştırılan kül miktarında artan sıcaklığa bağlı olarak önce belirgin bir artışın olduğu, devam eden sıcaklık artışı ile birlikte azda olsa bir azalmanın meydana geldiği görülmektedir. Kükürt uzaklaştırma sonuçları incelendiğinde artan ortam sıcaklığına bağlı olarak yatay bir seyir izlemekte, sıcaklık artışının uzaklaştırılan kükürt miktarı üzerinde önemli oranda bir etki sağlamadığı görülmektedir. En uygun çalışma sıcaklığı olarak

elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde oda sıcaklığı olduğu tespit edilmiş ve devam eden kül ve kükürt uzaklaştırma deneylerinde bu sıcaklık uygulanmıştır.



Şekil 4.87 Sıcaklığın kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (%5 H₂SO₄, 30 dakika reaksiyon süresi, 500 rpm karıştırma hızı, %10 katı oranı)

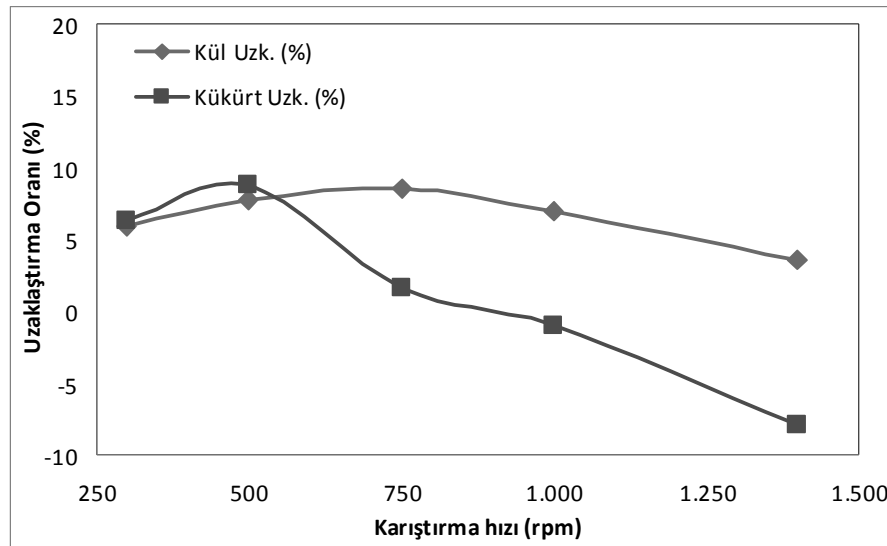
Reaksiyon süresinin Gediz yöresi kömürlerinden uzaklaştırılan kül ve kükürt miktarına olan etkisini belirlemek amacıyla farklı reaksiyon sürelerinde (15-120 dakika) deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.88’de verilmiştir.



Şekil 4.88 Reaksiyon süresinin kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (%5 H₂SO₄, Oda sıcaklığı, 500 rpm karıştırma hızı, %10 katı oranı)

Şekil 4.88 incelendiğinde reaksiyon süresinin artışına bağlı olarak uzaklaştırılan kül ve kükürt miktarında sürekli olarak bir azalmanın olduğu tespit edilmiştir. İlk 15 dakikalık reaksiyon süresinde en yüksek oranda kül ve kükürt uzaklaştırma oranları elde edilirken, artan süre ile birlikte, kömür bünyesinden sıvı faza geçen kükürt bileşikleri, reaksiyon sonucu oluşan yeni ürünler ve kömürün organik kısmı ile etkileşerek kömür bünyesinde kalmasına neden olmaktadır. Devam eden reaksiyon süresi artışına bağlı olarak sülfürik asit bünyesinde bulunan kükürdün kömür bünyesine geçerek kimyasal işleme alınan kömürün kükürt içeriğinden daha yüksek oranda kükürt içeren ürünlerin elde edilmesine neden olmaktadır. Bu durumlar dikkate alınarak devam eden deneylerde 15 dakikalık reaksiyon süresinin uygulanması kararlaştırılmıştır.

Sülfürik asidin kullanıldığı kül ve kükürdün uzaklaştırma deneylerinde bir diğer işlem parametresi reaksiyonun gerçekleştiği ortamın karıştırılma hızıdır. Karıştırma hızının kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkilerini belirlemek amacıyla farklı karıştırma hızlarında (300-1400 rpm) deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.89’da verilmiştir.

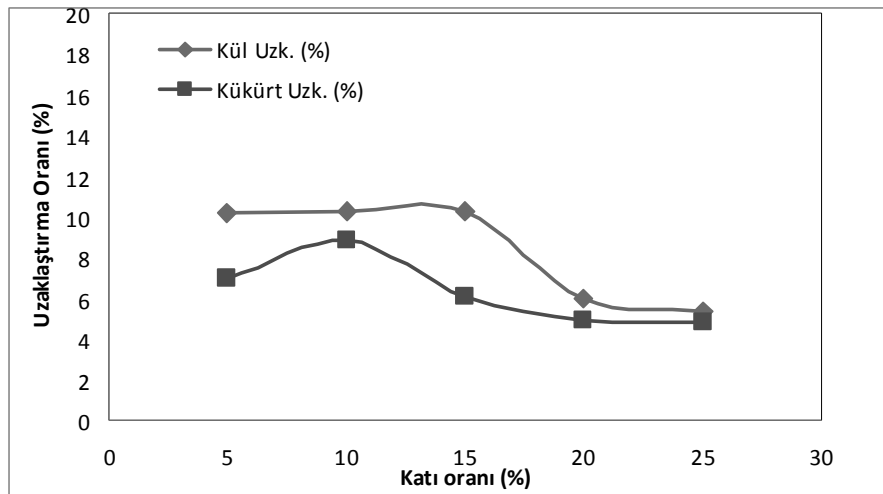


Şekil 4.89 Karıştırma hızının kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (%5 H₂SO₄, Oda sıcaklığı, 15 dakika reaksiyon süresi, %10 katı oranı)

Şekil 4.89 incelendiğinden karıştırma hızındaki artışa bağlı olarak uzaklaştırılan kül ve kükürt miktarında önce bir miktar artış gerçekleşmekte, devam eden karıştırma hızı artışı uzaklaştırılan kül ve kükürt miktarının azalmasına neden olmaktadır. En yüksek kükürt uzaklaştırma 500 rpm, en yüksek kül uzaklaştırma oranı ise 750 rpm karıştırma hızında elde edilmiştir. Uzaklaştırılan kükürt miktarının 750 rpm karıştırma hızında keskin bir düşüş

yaşaması nedeniyle 500 rpm karıştırma hızı en uygun değer olarak belirlenmiş, devam eden deneylerde bu karıştırma hızı kullanılmıştır.

Sülfürik asit kullanılarak Gediz yöresi kömürlerinden kül ve kükürt uzaklaştırmada incelenen son işlem parametresi katı oranının etkisi olmuştur. Katı oranının kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkilerini belirlemek amacıyla farklı katı oranlarında deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.90'da verilmiştir. Şekil 4.90'dan da görüldüğü gibi artan katı oranı, uzaklaştırılan kül miktarında önce yatay bir seyir izlemesine neden olmakta, devam eden katı oranı artışı uzaklaştırılan kül miktarında düşüşlerin olmasına neden olmaktadır. Uzaklaştırılan kükürt miktarları incelendiğinde artan katı oranı ile birlikte önce belirgin bir artış meydana gelmekte, %10 katı oranında en yüksek değere ulaşıldıktan sonra artan katı oranı uzaklaştırılan kükürt miktarında azda olsa bir azalmanın meydana gelmesine neden olmaktadır. Artan katı oranı uygulanan yöntemin kapasitesinin artmasına neden olurken, kullanılan kimyasalın yetersiz kalmasına neden olarak uzaklaştırma oranlarında azalmaların olmasına neden olmaktadır.

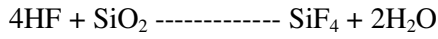


Şekil 4.90 Katı oranının kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (%5 H₂SO₄, Oda sıcaklığı, 15 dakika reaksiyon süresi, 500 rpm karıştırma hızı)

H₂SO₄ (sülfürik asit) ile %5 kimyasal konsantrasyonu, oda sıcaklığı, 15 dakika işlem süresi, 500 rpm karıştırma hızı, -212 mikron tane boyutu ve % 10 katı oranı ile yapılan deneylerde %24.21 oranında kül uzaklaştırılabilirken, %8.81 oranında kükürt uzaklaştırma sağlanabilmiştir. %25.99 kül ve %7.06 kükürt içeren Gediz yöresi kömürlerinden %19.69 kül ve %6.43 kükürt içeren kömür elde edilmiştir.

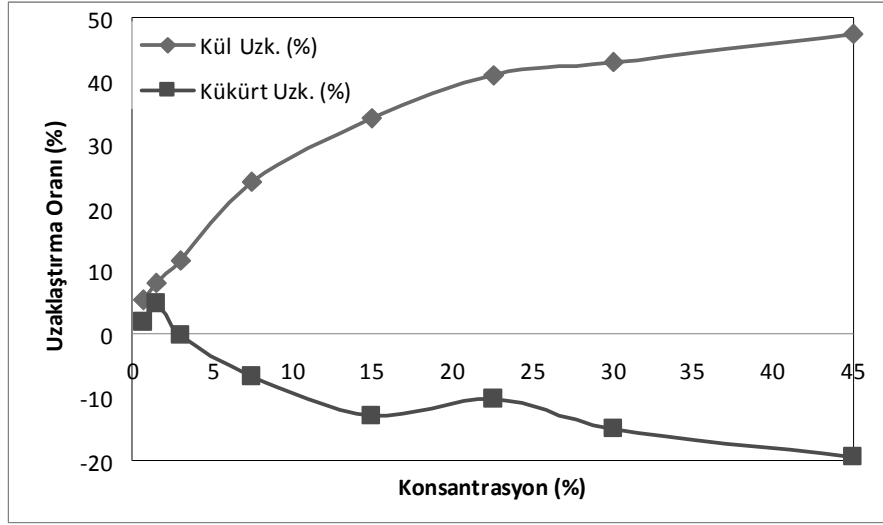
4.4.2.2.4 Hidroflorik asit ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneyleri

Hidroflorik asit kömür bünyesinden mineral madde uzaklaştırılmasında oldukça etkili olan bir kimyasaldır. Kömür bünyesinde bulunan mineral maddeleri üç grupta toplamak mümkündür. Bunlardan birincisi gerçek mineraller, ikinci grup kömürün gözeneklerinde çözülmüş halde bulunan tuzlar ve son grup olarak kömürün karbonlu yapısı ile bağ kurmuş elementlerdir. Kömür bünyesinde bulunan başlıca mineral maddeler silikatlar, kuvars, pirit ve karbonatlardır. Yüksek küllü kömürlerde (>%20) H, N, O, S, kuvars, illit, kalsit, pirit ve jibs yüksek oranlarda bulunurken, bu kömürlerin külleri SiO₂, Al₂O₃ ve K₂O bakımından zengindir [128]. Mineral maddeler ile hidroflorik asit arasında aşağıdaki reaksiyon meydana gelmektedir.



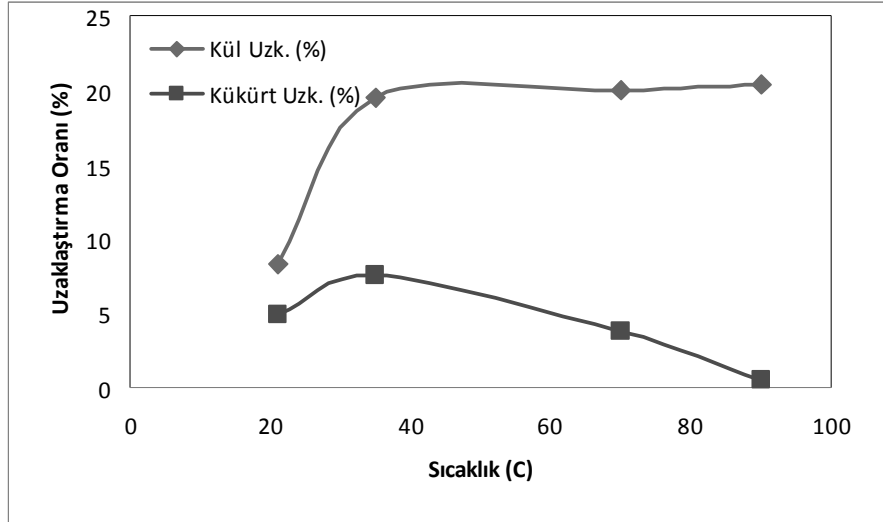
Kuvars ile hidroflorik asit arasında meydana gelen bu reaksiyon sonucu, kuvarsin büyük bölümü çözünerek uçucu bir gaz olan SiF₄'e dönüşmekte, gerçekleştirilen bu işlem sonucunda kömürde önemli oranda kütle kaybı meydana gelmektedir.

Yüksek oranda kükürt içeren Gediz yöresi kömürlerinden kül ve kükürt uzaklaştırmak amacıyla hidroflorik asit kullanılmış, hidroflorik asidin kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkilerini belirlemek amacıyla çeşitli çalışma parametreleri (HF konsantrasyonu, ortam sıcaklığı, reaksiyon süresi, karıştırma hızı, katı oranı) üzerinde deneyler gerçekleştirilmiştir. İlk çalışma parametresi olarak hidroflorik asit konsantrasyonunun kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkileri incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.91'de verilmiştir. Şekil 4.91 incelendiğinde Gediz yöresi kömürlerinden kül uzaklaştırmada hidroflorik asit konsantrasyonu oldukça etkili olmakta, artan konsantrasyona bağlı olarak uzaklaştırılan kül miktarı sürekli olarak artmaktadır. Kükürt uzaklaştırma oranları incelendiğinde düşük hidroflorik asit konsantrasyonlarında uzaklaştırılan kükürt miktarı önce bir miktar artmakta, devam eden konsantrasyon artışı uzaklaştırılan kükürt miktarının sürekli olarak azalmasına neden olmaktadır. Hidroflorik asit kömür bünyesinde bulunan mineral maddeler ile özellikle silisli mineraller ile hızlı ve etkili tepkime vermekte, bu durum kül uzaklaştırma oranının artmasına neden olmaktadır. %1.5 hidroflorik asit konsantrasyonu devam eden deneylerde kullanılmak üzere belirlenmiştir.



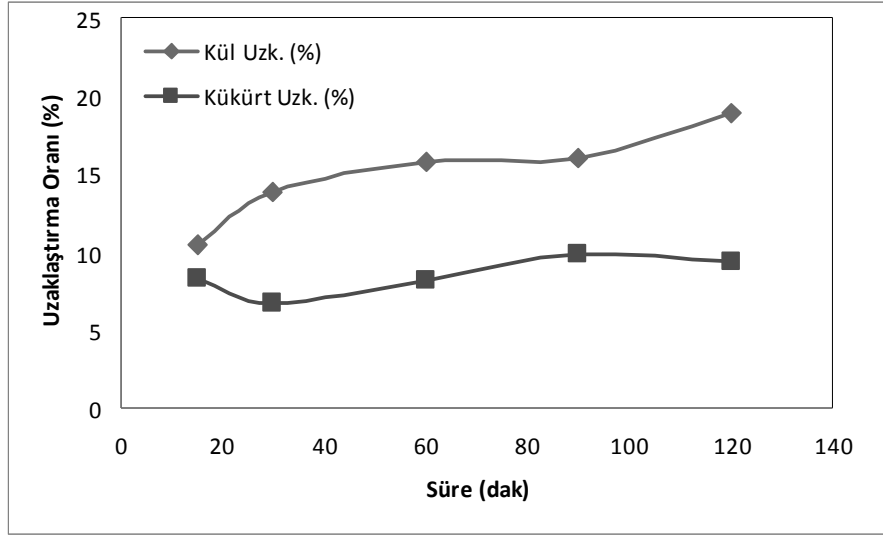
Şekil 4.91 Hidroflorik asit konsantrasyonunun kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (Oda sıcaklığı, 30 dakika reaksiyon süresi, 500 rpm karıştırma hızı, %10 katı oranı, -212 mikron tane boyutu)

Hidroflorik asit ile gerçekleştirilen kül ve kükürt uzaklaştırma çalışmalarında, ortam sıcaklığının etkilerini belirlemek amacıyla farklı sıcaklıklarda deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.92’de vermiştir. Şekil 4.92 incelendiğinde artan sıcaklığa bağlı olarak uzaklaştırılan kül miktarında belirgin bir artış meydana gelmektedir. Ortam sıcaklığı oda sıcaklığından 35 °C sıcaklığa yükseltildiğinde, uzaklaştırılan kül miktarında belirgin bir artış meydana gelmekte, devam eden sıcaklık artışı, uzaklaştırılan kül miktarı üzerinde önemli bir değişiklik yapmamaktadır. Uzaklaştırılan kükürt miktarı incelendiğinde kül uzaklaştırma oranına benzer şekilde artan ortam sıcaklığı, önce uzaklaştırılan kükürt miktarını olumlu yönde etkilemekte, devam eden sıcaklık artışı uzaklaştırılan kükürt miktarında azalmalara neden olmaktadır. Reaksiyonun meydana geldiği sıcaklık bir çok çalışmada en etkili parametrelerden birisi olarak belirtilmekte, Gediz yöresi kömürlerinden kül ve kükürt uzaklaştırmada yüksek sıcaklıkların önemli oranda etkili olamadığı görülmektedir. Hem kül hem de kükürt uzaklaştırma sonuçları incelendiğinde 35 °C sıcaklığın en uygun sıcaklık olduğu görülmektedir.



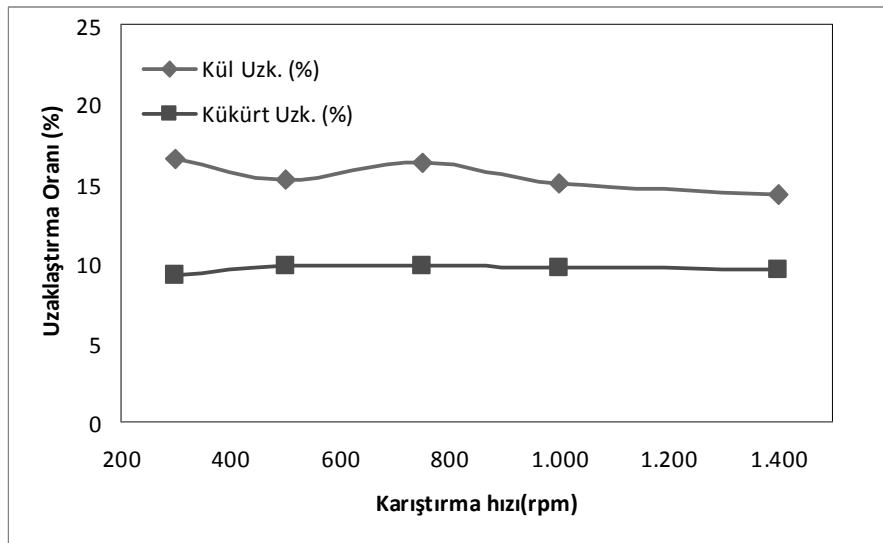
Şekil 4.92 Ortam sıcaklık değişiminin kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (%1.5 HF kons., 30 dakika reaksiyon süresi, 500 rpm karıştırma hızı, %10 katı oranı, -212 mikron tane boyutu)

Diğer bir etkili çalışma parametresi olan reaksiyon süresinin Gediz yöresi kömürlerinden kül ve kükürt uzaklaştırmaya etkilerini belirlemek amacıyla farklı reaksiyon sürelerinde (15-120 dak) deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.93'de verilmiştir. Reaksiyon süresi, kömür ile hidroflorik asidin birbirleri ile olan etkileşiminde önemli bir rol oynamaktadır. Artan reaksiyon süresi tepkime hızını ve verimini etkilemekte, uzaklaştırılan kül ve kükürt miktarının artmasına neden olmaktadır. Şekil 4.93 incelendiğinde artan süreye bağlı olarak hem kül hem de kükürt uzaklaştırma miktarlarında artışların olduğu görülmektedir. Uzaklaştırılan kül miktarı artan süreye bağlı olarak kısmen artarken, uzaklaştırılan kükürt miktarında önce bir miktar azalma meydana gelmekte, devam eden süre artışı 90 dakikalık süreye kadar az da olsa artmasına neden olmaktadır. 90 dakikalık işlem süresinden sonra uzaklaştırılan kükürt miktarında yeniden bir azalma gözlenmektedir. Elde edilen kül ve kükürt uzaklaştırma oranları incelendiğinde en yüksek oranda kül uzaklaştırma 120 dakikalık işlem süresinde elde edilirken, en yüksek oranda kükürt uzaklaştırma 90 dakikalık sürede elde edilmiştir. 120 dakikalık reaksiyon süresinde, kükürt uzaklaştırma oranında meydana gelen azalma nedeniyle 90 dakikalık reaksiyon süresi devam eden deneylerde kullanılmak üzere belirlenmiştir.



Şekil 4.93 Reaksiyon süresinin kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (%1.5 HF kons., 35 °C sıcaklık, 500 rpm karıştırma hızı, %10 katı oranı, -212 mikron tane boyutu)

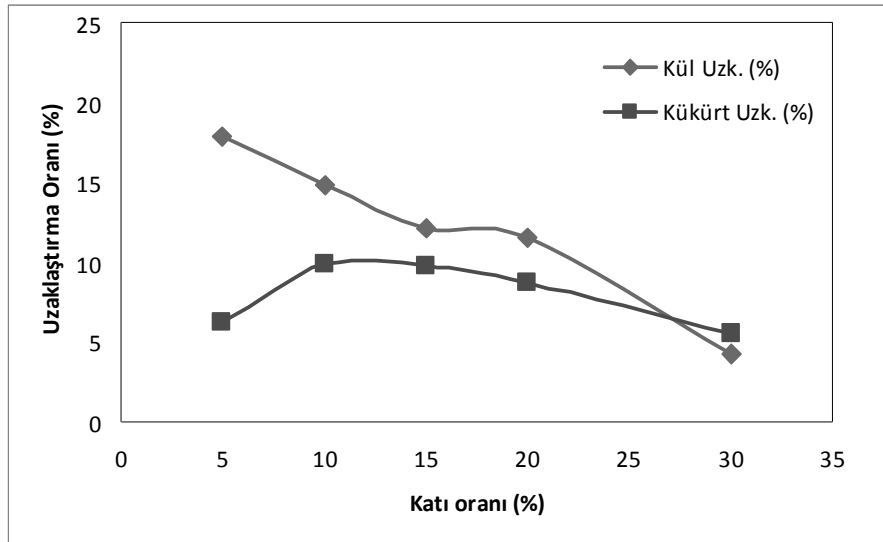
Hidroflorik asit kullanılarak gerçekleştirilen kül ve kükürt uzaklaştırma çalışmalarındaki bir diğer işlem parametreside reaksiyonun gerçekleştirildiği ortamın karıştırılma hızıdır. Karıştırma hızının kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisini belirlemek amacıyla farklı karıştırma hızlarında (300-1400 rpm) deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.94’de verilmiştir.



Şekil 4.94 Karıştırma hızının kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (%1.5 HF kons., 35 °C sıcaklık, 90 dakika reaksiyon süresi, %10 katı oranı, -212 mikron tane boyutu)

Şekil 4.94 incelendiğinde hem uzaklaştırılan kül hem de kükürt miktarları artan karıştırma hızına bağlı olarak yatay bir seyir izlemektedir. Kül uzaklaştırma miktarı artan karıştırma hızına bağlı olarak azda olsa bir miktar artmakta, daha sonraki karıştırma hızlarında bir miktarda azalma görülmektedir. Benzer duruma uzaklaştırılan kükürt miktarında da karşılaşılmakta, çok küçük seviyelerde değişimler gerçekleşmektedir. Gediz yöresi kömürlerinden hidroflorik asidin kullanılarak, kül ve kükürdünün uzaklaştırıldığı bu çalışmada karıştırma hızının önemli oranda etkili olmadığı görülmektedir. 300 rpm karıştırma hızı devam eden deneylerde kullanılmak üzere en uygun hız olarak belirlenmiştir.

Hidroflorik asidin kullanıldığı bu grup çalışmanın son parametresi olarak katı oranının kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkileri araştırılmıştır. Farklı katı oranlarının (%5-30) kullanıldığı çalışmalardan elde edilen sonuçlar Şekil 4.95’de verilmiştir. Şekil 4.95 incelendiğinde artan katı oranı uzaklaştırılan kül miktarında sürekli olarak azalmaların meydana gelmesine neden olmaktadır. Kükürt uzaklaştırma sonuçlarından artan katı oranı uzaklaştırılan kükürt miktarında önce bir artışa neden olmakta %10 katı oranından sonra uzaklaştırılan kükürt miktarında göreceli olarak azalmaların meydana geldiği belirlenmiştir. Önceki çalışmalarda da belirtildiği gibi artan katı oranı uygulanan yöntemin kapasitesinin artmasına neden olduğu gibi, kullanılan kimyasal miktarının yetersiz kalmasından dolayı uzaklaştırma oranlarında azalmaların meydana gelmesine de neden olmaktadır. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde en uygun katı oranı olarak %10 katı oranı belirlenmiştir.

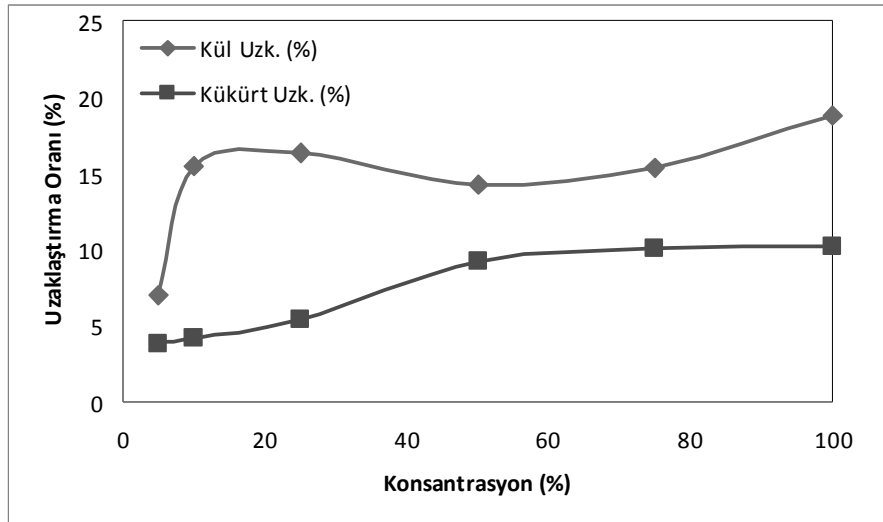


Şekil 4.95 Katı oranının kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (%1.5 HF kons., 35 °C sıcaklık, 90 dakika reaksiyon süresi, 300 rpm karıştırma hızı, -212 mikron tane boyutu)

Hidrojen florür'ün (HF) kullanıldığı deneylerde kömürün içerdiği mineral maddenin büyük bir bölümü uzaklaştırılabilirken, %9.24 oranında kükürt uzaklaştırma oranı %1.5 HF konsantrasyonu, 35 °C ortam sıcaklığı, 90 dakika işlem süresi, 300 rpm karıştırma hızı, -212 mikron tane boyutu ve % 10 katı oranında elde edilmiştir. %25.99 kül ve %7.06 kükürt içeren Gediz yöresi kömürlerinden %20.92 kül ve %6.52 kükürt içeren kömür elde edilmiştir.

4.4.2.2.5 Performik asit ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneyleri

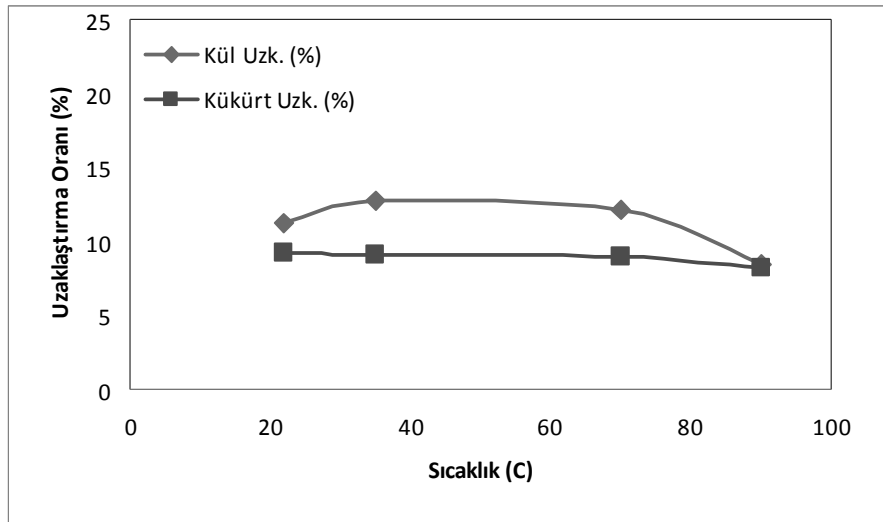
Performik asit, %90 formik asit ile %10 hidrojen peroksit karışımından elde edilen, kömür bünyesinden kül ve kükürt uzaklaştırmak amacıyla çeşitli araştırmacılar tarafından kullanılmış bir kimyasaldır. Performik asit düşük sıcaklıklarda kömürün organik kısmını oksitleyebilen, oksitleme işlemini hızlı bir şekilde gerçekleştirebilme özelliğine sahip bir kimyasaldır. Performik asit kullanılmasıyla kömürün organik kısmı ile mineral maddeler birbirinden, hızlı ve pratik bir şekilde ayrılmaktadır. Performik asidin Gediz yöresi kömürlerinden kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisini belirlemek amacıyla çeşitli çalışma parametreleri (performik asit konsantrasyonu, ortam sıcaklığı, reaksiyon süresi, tane boyutu, katı oranı) üzerinde deneyler gerçekleştirilmiştir. Performik asidin kömür bünyesinden kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisini belirlemek amacıyla ilk olarak, performik asit konsantrasyonunun etkisi incelenmiş, bu amaçla farklı performik asit konsantrasyonlarında (%5-100) deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.96'da verilmiştir.



Şekil 4.96 Performik asit konsantrasyonunun kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (Orta sıcaklığı, 30 dakika reaksiyon süresi, 500 rpm karıştırma hızı, -212 mikron tane boyutu, %10 katı oranı)

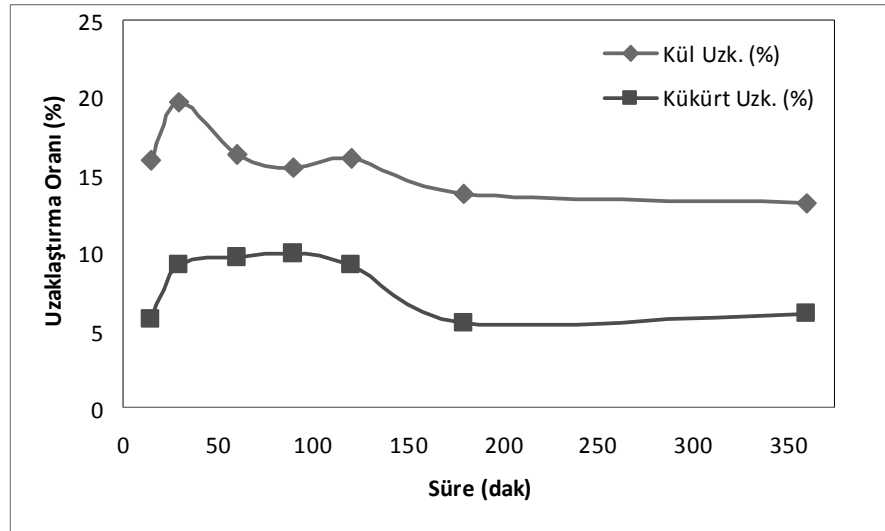
Şekil 4.96 incelendiğinde uzaklaştırılan kül ve kükürt miktarları artan performik asit konsantrasyonuna bağlı olarak belirgin bir şekilde artmaktadır. Kül uzaklaştırma oranları incelendiğinde, artan konsantrasyon ilk etapta kül uzaklaştırma oranında belirgin bir artışa neden olmuş, devam eden performik asit konsantrasyonu uzaklaştırılan kül miktarı üzerinde çok büyük değişiklikler yapmaksızın yatay bir seyir izlemesine neden olmuştur. Artan performik asit konsantrasyonu uzaklaştırılan kükürt miktarında sürekli bir artışa neden olmuştur. %50 performik asit konsantrasyonuna kadar belirgin bir artış meydana gelirken bu değerden sonra yataya yakın bir durum izlenmiştir. %50 performik asit konsantrasyonu devam eden deneylerde kullanılmak üzere belirlenmiştir.

Performik asidin kullanıldığı bu çalışmada bir diğer işlem parametresi olarak ortam sıcaklığının etkileri araştırılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.97’de verilmiştir. Şekil 4.97 incelendiğinde ortam sıcaklığının artışına bağlı olarak uzaklaştırılan kül ve kükürt miktarlarında belirgin değişimler meydana gelmemiştir. Artan sıcaklığa bağlı olarak uzaklaştırılan kükürt miktarı yatay bir seyir izlerken, uzaklaştırılan kül miktarına bakıldığında önce bir miktar bir artış meydana gelmiş, devam eden sıcaklık artışı ile birlikte neredeyse yataya yakın bir seyir izleyen kül uzaklaştırma oranı, daha sonra azda olsa bir azalmanın meydana gelmesine neden olmuştur. Sonuçların birbirine yakın olması en düşük ortam sıcaklığının seçilerek, devam eden deneyler oda sıcaklığının kullanılmasına neden olmuştur.



Şekil 4.97 Ortam sıcaklığının kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (%50 performik asit konsantrasyonu, 30 dakika reaksiyon süresi, 500 rpm karıştırma hızı, -212 mikron tane boyutu, %10 katı oranı)

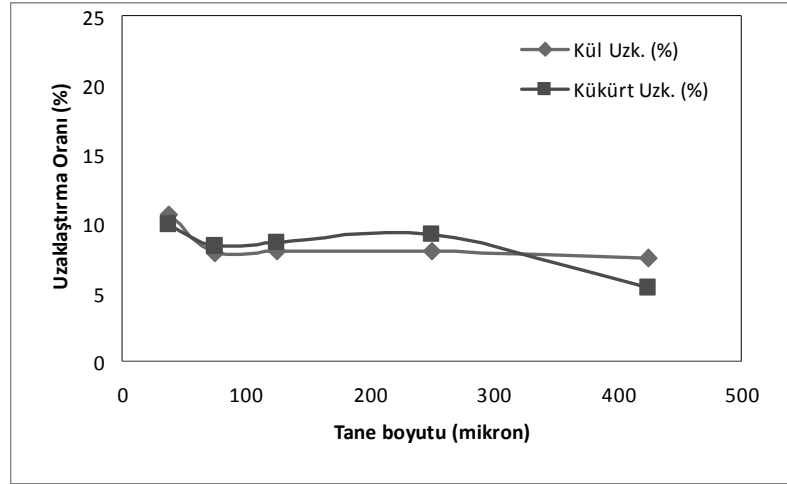
Performik asidin kullanıldığı ve farklı reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilen deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 4.98’de verilmiştir. Şekil 4.98 incelendiğinde reaksiyon süresinde meydana gelen değişim hem kül hem de kükürt uzaklaştırma miktarını önemli oranda etkilemektedir. Reaksiyon süresindeki artışa bağlı olarak, uzaklaştırılan kül miktarında ilk 30 dakikalık süre içerisinde önemli oranda bir artış sağlanırken, devam eden süre artışı ile birlikte uzaklaştırılan kül miktarında sürekli bir azalma meydana gelmektedir. Kükürt uzaklaştırma oranları karşılaştırıldığında artan süreye bağlı olarak kül uzaklaştırma oranında görülen duruma benzer bir şekilde ilk 30 dakikada belirgin bir artış meydana gelmekte, devam eden süre artışı ile birlikte uzaklaştırılan kükürt miktarlarında birbirine yakın sonuçlar elde edilmektedir. 120 dakikalık işlem süresine kadar bu durum devam ederken, bu süreden sonra uzaklaştırılan kükürt miktarında önemli oranda azalmaların olduğu görülmektedir. En uygun reaksiyon süresi olarak 30 dakikalık işlem süresi belirlenmiş ve devam eden deneylerde bu değer kullanılmıştır.



Şekil 4.98 Reaksiyon süresinin kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (%50 performik asit konsantrasyonu, oda sıcaklığı, 500 rpm karıştırma hızı, -212 mikron tane boyutu, %10 katı oranı)

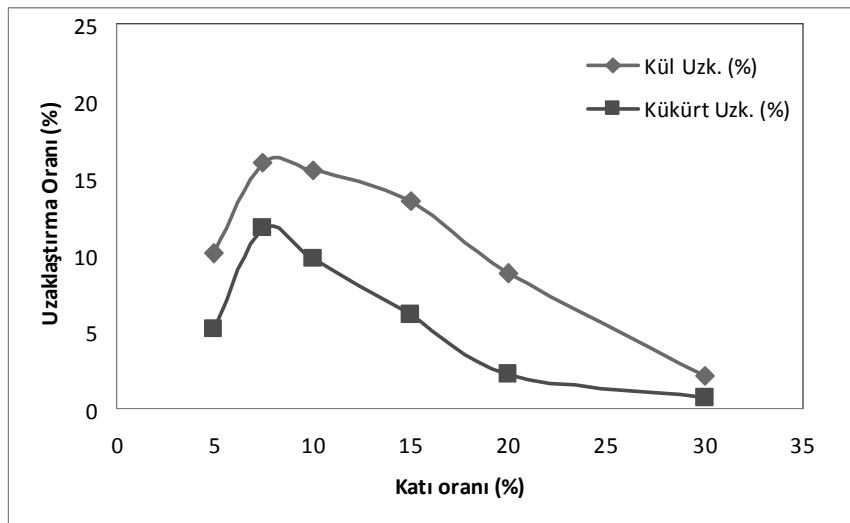
Tane boyutunda meydana gelen değişimin, uzaklaştırılan kül ve kükürt miktarı üzerindeki etkilerini belirlemek amacıyla farklı tane boyutlarında (38-425 mikron) deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.99’da verilmiştir. Şekil 4.99 incelendiğinde hem kül hem de kükürt uzaklaştırma oranlarında benzer sonuçlar elde edilmiştir. Tane boyutunda meydana gelen azalma uzaklaştırılan kül ve kükürt miktarlarının artmasına neden olmuştur. Elde edilen kül ve kükürt uzaklaştırma sonuçları değerlendirildiğinde birbirlerine oldukça yakın oldukları görülmektedir. 38 mikron tane boyutunda elde edilen kül ve kükürt

uzaklaştırma miktarı en yüksek değerlerde olmasına karşılık, 212 mikron tane boyutunda elde edilen sonuçlara yakın olması, boyut küçültme işleminin gereklilik arz etmemesi nedeniyle -212 mikron tane boyutunun tercih edilmesine neden olmuş, devam eden deneylerde bu boyut kullanılmıştır.



Şekil 4.99 Tane boyutu değişiminin kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (%50 performik asit konsantrasyonu, oda sıcaklığı, 30 dakika reaksiyon süresi, 500 rpm karıştırma hızı, %10 katı oranı)

Performik asidin kullanıldığı son çalışma parametresi olarak katı oranının etkisi araştırılmış, bu amaç için farklı katı oranlarında (%5-30) kül ve kükürt uzaklaştırma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 4.100'de verilmiştir.



Şekil 4.100 Katı oranının kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (%50 performik asit konsantrasyonu, oda sıcaklığı, 30 dakika reaksiyon süresi, 500 rpm karıştırma hızı, -212 mikron tane boyutu)

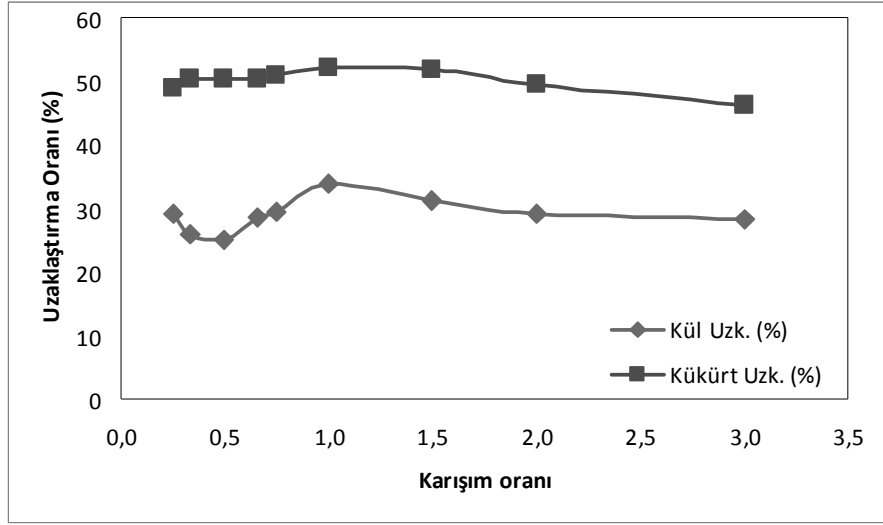
Şekil 4.100 incelendiğinde artan katı oranı hem kül hem de kükürt uzaklaştırma oranında önce belirgin bir artışa neden olmakta, devam eden katı oranı artışı azalmaktadır. %7.5 katı oranında yapılan deneylerden en yüksek oranda kül ve kükürt uzaklaştırma değerleri elde edilmiştir.

Performik asit ($H_2O_2-HCOOH$) ile yapılan deneylerden elde edilen sonuçlara göre %15.19 oranında kül uzaklaştırılabilirken %11.73 oranında kükürt uzaklaştırma; %50 kimyasal konsantrasyonu, oda sıcaklığı, 30 dakika reaksiyon süresi, 500 rpm karıştırma hızı, -212 mikron tane boyutu ve %7.5 katı oranında elde edilmiştir. %25.99 kül ve %7.06 kükürt içeren Gediz yöresi kömürlerinden %21.85 kül ve %6.23 kükürt içeren kömür elde edilmiştir.

4.4.2.2.6 Peroksiasetik asit ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneyleri

Yüksek oranda kükürt içeren Gediz yöresi kömürlerinden kül ve kükürt uzaklaştırmak amacıyla kullanılan bir diğer kimyasal olan asetik asit ile hidrojen peroksidin belirli oranlarda karıştırılması ile elde edilen peroksiasetik asittir. Peroksiasetik asit kömür bünyesinde bulunan kükürt türlerinin oksitlenmesi sonucu çözünebilir yapılara dönüştürülmesini sağlamaktadır. Kömür bünyesinden kükürdün uzaklaştırılmasında kimyasal madde kadar kömürün yapısında önemlidir. Kömürün gözenekliliği, yüzey alanı ve gözenek çapı kükürt uzaklaştırmada önemli rol oynamaktadır. Peroksiasetik asit, nitrik asit ve hidrojen peroksit gibi oksitleme özelliği yüksek olan kimyasaldır. Peroksiasetik asidin organik kükürt türlerini selektif olarak oksitlemesi, bünyeden organik kükürdün uzaklaştırmada etkili olmasını sağlamakta fakat uzaklaştırılan organik kükürt miktarı sınırlı seviyelerde (%10-25) kalmaktadır. Peroksiasetik asit ile kömür arasında meydana gelen reaksiyon oldukça hızlı gelişmekte, gazlaşma olayı meydana gelmektedir. Gazlaşma olayı oksijenin parçalanması ile meydana gelen, ekzotermik bir reaksiyondur. Gazlaşma sırasında kömürde önemli kütle kayıpları meydana gelmektedir. Kömür tanecikleri ile peroksiasetik asit arasında meydana gelen reaksiyon önce taneciklerin yüzeyinde başlamakta, daha sonra bünyeye nüfuz etmektedir. Peroksiasetik asidin nüfuz etme hızı kömürün kalitesi ile doğrudan bağlantılıdır [51, 122, 123, 124, 125, 127].

Hidrojen peroksidin tek başına kullanıldığı çalışmada, kül ve kükürt uzaklaştırmada etkili olduğu belirlenmiş, asetik asit ile karışımının kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkileri araştırılmıştır. Bu çalışmada da, çeşitli çalışma parametrelerinin (asetik asit-hidrojen peroksit karışım oranı, reaksiyon süresi, katı oranı, tane boyutu) kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkileri incelenmiştir. İlk çalışma parametresi olarak asetik asit ile hidrojen peroksidin farklı oranlardaki karışımlarının (3/1, 3/2, 2/1, 1/1, 1/2, 1/3, 2/3, 1/4, 3/4) etkileri araştırılmıştır. Yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 4.101'de verilmiştir.

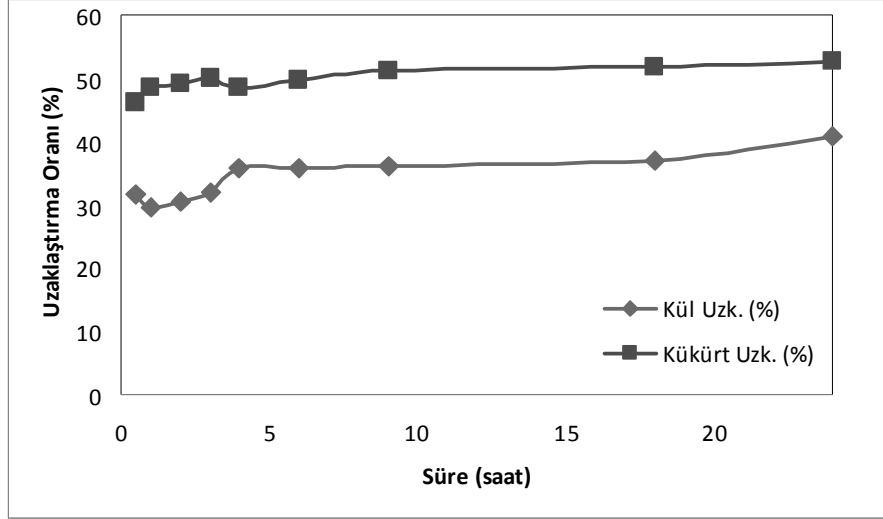


Şekil 4.101 Asetik asit/hidrojen peroksit karışım oranının kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (Oda sıcaklığı, 30 dakika reaksiyon süresi, 500 rpm karıştırma hızı, -212 mikron tane boyutu, %10 katı oranı)

Şekil 4.101 incelendiğinde uzaklaştırılan kül ve kükürt miktarları asetik asit/hidrojen peroksit karışım oranının artışıyla birlikte arttığı görülmektedir. Eşit hacimlerde asetik asit ve hidrojen peroksit karışımına (1/1) kadar uzaklaştırılan kükürt miktarında artışlar meydana gelmekte, bu orandan sonraki karışımlarda elde edilen kükürt uzaklaştırma miktarlarında azalmaların olduğu görülmektedir. Uzaklaştırılan kül miktarlarında, artan karışım oranı ile birlikte önce bir miktar azalma meydana gelmekte, devam eden karışım oranı artışı uzaklaştırılan kül miktarında da artışlara neden olmaktadır. Kükürt uzaklaştırma oranında olduğu gibi eşit hacimlerde karıştırılan asetik asit/hidrojen peroksit karışımında da en yüksek kül uzaklaştırma oranı elde edilmiştir. Devam eden deneylerde eşit hacimdeki karıştırma oranı (1/1) kullanılmıştır.

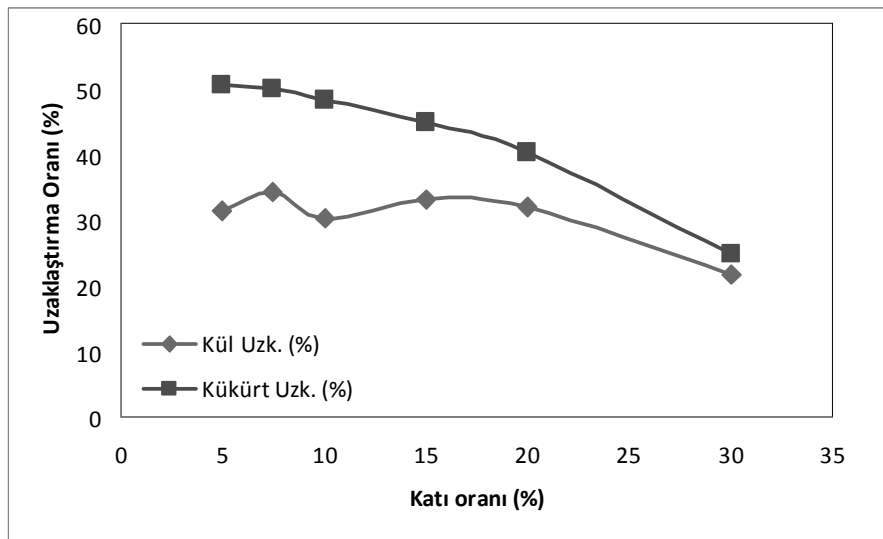
Peroksiasetik asidin kullanıldığı bu çalışmada reaksiyon süresinin kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisini belirlemek amacıyla deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.102'de verilmiştir. Önceden yapılmış çalışmalara oranla peroksiasetik asit ile yapılan deneyler daha uzun reaksiyon süreleri gerektirmektedir. Bu amaçla 24 saate varan reaksiyon süreleri uygulanmıştır. Süreye bağlı olarak uzaklaştırılan kül ve kükürt miktarlarında belirgin artışların olduğu görülmektedir. Peroksiasetik asit ile yapılan uzun reaksiyon sürelerinin uygulandığı çalışmalarda kömürün organik yapısının bütünüyle bozunabildiği ifade edilmektedir. En yüksek kükürt uzaklaştırma oranı 24 saatlik işlem süresinde elde edilirken 3 saatlik reaksiyon süresinden sonra elde edilen sonuçlar birbirlerine çok yakın oldukları için 3

saatlik reaksiyon süresi tercih edilmiştir. Benzer durum kül uzaklaştırma oranlarında da görülmektedir.



Şekil 4.102 Reaksiyon süresinin kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (1/1 karışım oranı, Oda sıcaklığı, 500 rpm karıştırma hızı, -212 mikron tane boyutu, %10 katı oranı)

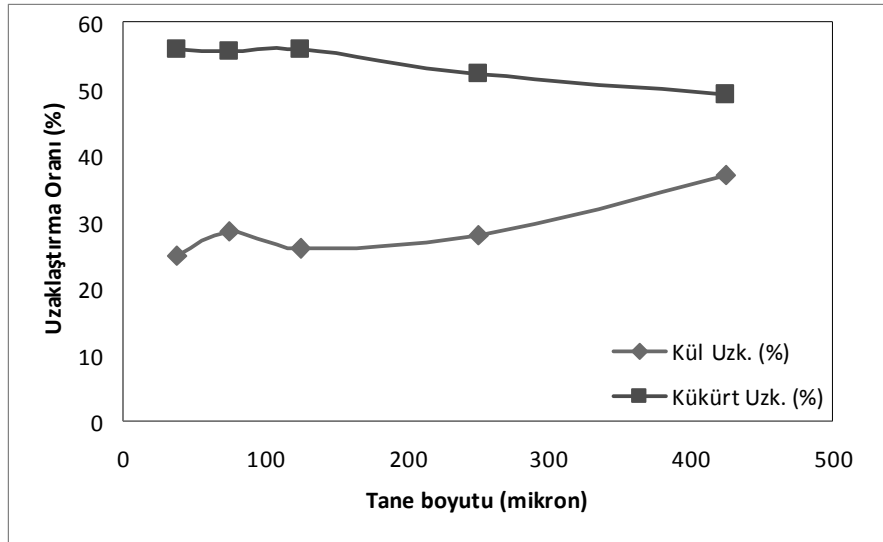
Peroksiasetik asit ile yapılan kül ve kükürt uzaklaştırma çalışmalarında katı oranının etkisini belirlemek amacıyla farklı katı oranlarında (%5-30) deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.103'de verilmiştir.



Şekil 4.103 Katı oranının kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (1/1 karışım oranı, Oda sıcaklığı, 3 saat reaksiyon süresi, 500 rpm karıştırma hızı, -212 mikron tane boyutu)

Şekil 4.103'den de görüldüğü gibi kükürt uzaklaştırma oranı katı oranı artışına bağlı olarak sürekli olarak azalmakta, kül uzaklaştırma oranında %20 katı oranına kadar önemli bir değişim meydana gelmemekte ve bu katı oranından sonra belirgin bir azalma meydana gelmektedir. Katı oranı, kül ve kükürt uzaklaştırmak için uygulanan yöntemin kapasitesi üzerinde önemli bir etkisi olmasına rağmen, kullanılan kimyasal miktarının yetersiz kalmasından kaynaklanan nedenlerden dolayı kül ve kükürt uzaklaştırma oranlarında azalmaların meydana gelmesine neden olmaktadır. %7.5 katı oranında en yüksek kül ve kükürt uzaklaştırma oranları elde edildiği için devam eden deneylerde bu oran kullanılmıştır.

Kül ve kükürt uzaklaştırmaya etkisi olan son çalışma parametresi tane boyutudur. Gediz yöresi kömürlerinden kül ve kükürdün uzaklaştırılmasında tane boyutunun etkisini belirlemek amacıyla farklı tane boyutlarında (38-425 mikron) deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.104'de verilmiştir. Şekil 4.104 incelendiğinde kül ve kükürt uzaklaştırma oranları arasında farklı bir durum görülmektedir. Kül uzaklaştırma oranı tane boyutu küçüldükçe azalırken kükürt uzaklaştırma oranında kısmi bir artışın olduğu görülmektedir. 125 mikron ve daha küçük tane boyutlarında yapılan deneylerde hemen hemen benzer kükürt uzaklaştırma sonuçları elde edilmiştir.



Şekil 4.104 Tane boyutunun kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (1/1 karışım oranı, Oda sıcaklığı, 3 saat reaksiyon süresi, 500 rpm karıştırma hızı)

Peroksiasetik asit (PAA) ($\text{CH}_3\text{COOH-H}_2\text{O}_2$) ile yapılan deneyler sonucunda %25.89 oranında kül ve %55.64 oranında kükürt uzaklaştırma oranı; 1/1 karışım oranı, oda sıcaklığı, 3 saat reaksiyon süresi, 500 rpm karıştırma hızı, -125 mikron tane boyutu ve % 7.5 katı oranında

elde edilmiştir. %25.99 kül ve %7.06 kükürt içeren Gediz yöresi kömürlerinden %19.26 kül ve %3.14 kükürt içeren temiz kömür elde edilmiştir.

4.4.2.2.7 Asetik asit ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneyleri

Yüksek oranda kükürt içeren Gediz yöresi kömürlerinden asetik asit (CH_3COOH) kullanılarak kül ve kükürt uzaklaştırma çalışmaları yapılmıştır. Bu amaç için çeşitli çalışma parametrelerinin kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkileri incelenmiştir. Asetik asidin yöre kömürlerinden kül ve kükürt uzaklaştırmada önemli oranda etkili olmadığı görülmüştür.

4.4.2.2.8 Formik asit ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneyleri

Formik asit (HCOOH) ile yapılan kül ve kükürt uzaklaştırma deneylerinden elde edilen sonuçlar dikkate alındığında formik asidin tek başına Gediz yöresi kömürlerinden etkili bir uzaklaştırma sağlayamadığı görülmektedir.

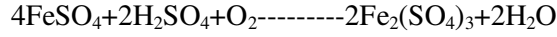
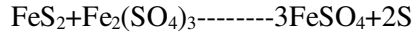
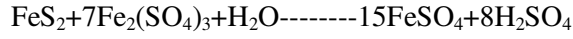
4.4.2.2.9 Borik asit ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneyleri

Borik asit (H_3BO_3) ile yapılan deney sonuçları da göstermektedir ki borik asit te Gediz yöresi kömürlerinden kül ve kükürt uzaklaştırmada beklenen sonuç elde edilememiştir.

4.4.2.2.10 Demir sülfat ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneyleri

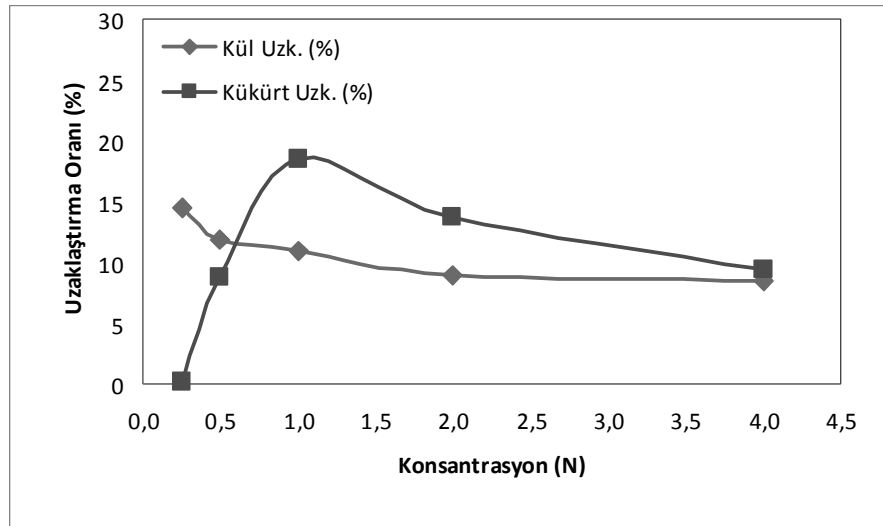
Kömür bünyesinde bulunan kükürdün büyük bölümü iri boyutlu piritik kükürt olması durumunda, ucuz ve oldukça etkili olan fiziksel yöntemler uygulanarak, kolayca uzaklaştırılabilmektedir. Kömür bünyesinde bulunan kükürdün büyük bölümü organik kökenli veya kömürün organik yapısını içerisine çok ince boyutta dağılmış piritik kükürt ise fiziksel yöntemler ile uzaklaştırılması çok zordur. Bu gibi durumlarda kimyasal kükürt uzaklaştırma yöntemlerinin kullanılması zorunluluk haline gelmektedir. Kullanılan çeşitli mineral asitler (HCl , HF , H_2SO_4 , vs.) ve oksitleyiciler (H_2O_2 , HNO_3 , PAA vs.) kömür bünyesinde kükürt uzaklaştırmada önemli sonuçları alınmasına yardımcı olmuşlardır. Kullanılan bu kimyasallar, kömürde bulunan piritik kükürt ile birlikte kömürün organik yapısı üzerinde de etkili olmaktadır. Kömürden piritik kükürt uzaklaştırılırken, kullanılacak kimyasallarda aranan özellikler; a- selektif olarak piritik kükürde etki etmeli, b- tekrar tekrar kullanılabilmeli, c- kömürün organik yapısı ile reaksiyona girmemeli, d- yüksek çözünürlükte olmalı, e- ucuz olmalıdır. Aranan tüm bu özellikler demir sülfatta bulunmaktadır. Demir sülfatın ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) kömürde bulunan kükürdün uzaklaştırılmasında birçok araştırmacı tarafından kullanılmıştır [131, 138, 140]. Demir sülfat çoğunlukla kömür içerisinde ince olarak dağılmış piritik kükürdün

uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Aşağıda pirit ile demir sülfat arasında meydana gelen reaksiyonlar verilmektedir.



Pirit ile demir sülfat tepkimeye girmesi sonucu ferrus sülfat ve sülfürik asit oluşmaktadır. Ferrus sülfat ise işlem sonunda tekrar sülfürik asit ile tepkimeye sokularak demir sülfatın oluşması sağlanmakta, oluşan demir sülfat defalarca kullanılabilir.

Mayer prosesi olarak bilinen, kömürden piritik kükürdün uzaklaştırıldığı yöntemde de demir sülfat kullanılmaktadır. Yüksek oranda kükürt içeren Gediz yöresi kömürlerinden kül ve kükürdün uzaklaştırılabilmesi amacıyla demir sülfat kullanılmış, demir sülfatın kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisini belirlemek amacıyla farklı çalışma parametreleri (demir sülfat konsantrasyonu, ortam sıcaklığı, reaksiyon süresi, karıştırma hızı, katı oranı) üzerinde deneyler gerçekleştirilmiştir. İlk üzerinde araştırma yapılan çalışma parametresi demir sülfat konsantrasyonu olmuştur. Demir sülfat konsantrasyonunun yöre kömürlerinden kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkilerini belirlemek amacıyla deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.105’de verilmiştir.

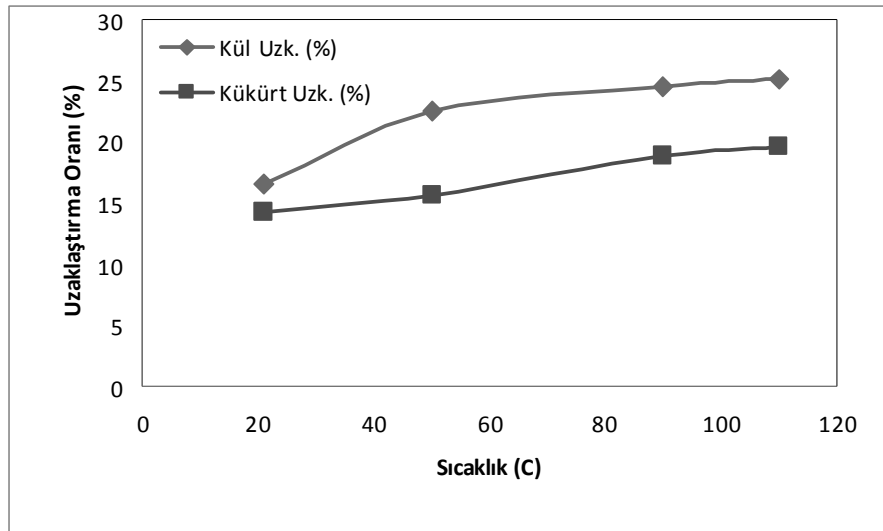


Şekil 4.105 Demir sülfat konsantrasyonunun kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (50 °C

sıcaklık, 1 saat reaksiyon süresi, 500 rpm karıştırma hızı, %10 katı oranı, -212 mikron tane boyutu)

Şekil 4.105 incelendiğinde artan demir sülfat konsantrasyonu uzaklaştırılan kül miktarında azda olsa sürekli bir azalmanın meydana gelmesine neden olmuştur. Artan konsantrasyona bağlı olarak uzaklaştırılan kükürt miktarı 1 N konsantrasyon değerine kadar sürekli olarak artarken bu konsantrasyon değerinden sonra kısmi bir azalmanın olduğu belirlenmiştir. En yüksek kükürt uzaklaştırma oranı literatüre de uygun olarak 1 N konsantrasyon değerinde elde edildiği için devam eden deneylerde bu değer kullanılmıştır.

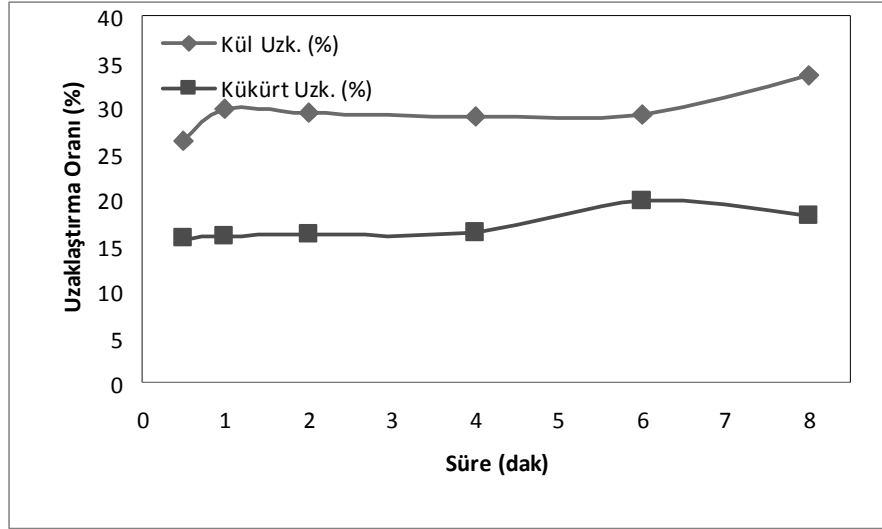
Kül ve kükürt uzaklaştırma işlemlerinde, ortam sıcaklığının etkisini belirlemek amacıyla farklı sıcaklıklarda deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.106'da verilmiştir.



Şekil 4.106 Ortam sıcaklığının kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (1 N konsantrasyon, 1 saat reaksiyon süresi, 500 rpm karıştırma hızı, %10 katı oranı, -212 mikron tane boyutu)

Şekil 4.106 incelendiğinde artan ortam sıcaklığına bağlı olarak hem kül hem de kükürt uzaklaştırma oranlarında sürekli olarak artışların meydana geldiği görülmektedir. Uzaklaştırılan kül miktarı incelendiğinde artan sıcaklığa bağlı olarak belirgin bir artış gözlenmekte, benzer duruma kükürt uzaklaştırma oranında da karşılaşılmaktadır. En yüksek oranda kül ve kükürt uzaklaştırma 110 °C'de elde edilmiş, devam eden deneylerde bu sıcaklık kullanılmaya devam edilmiştir.

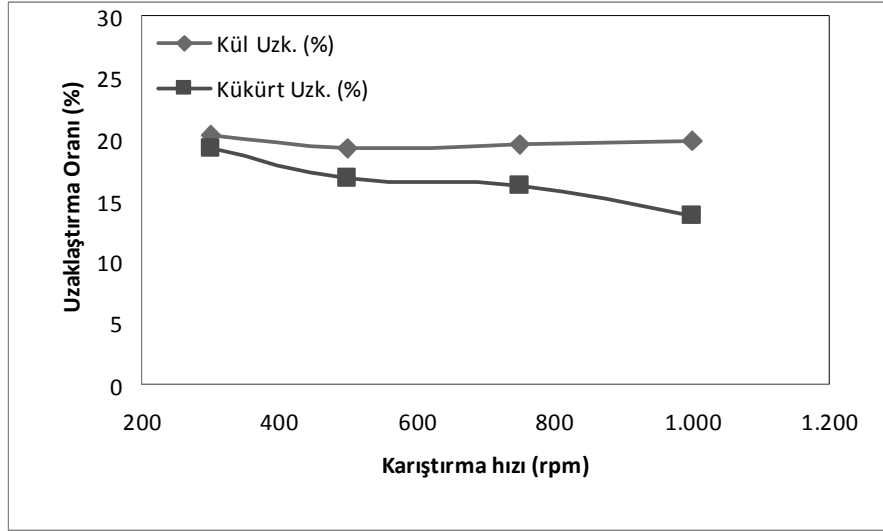
Bir diğer işlem parametresi olan, reaksiyon süresinin kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisini belirlemek amacıyla farklı sürelerde (0.5-8 saat) deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.107'de verilmiştir.



Şekil 4.107 Reaksiyon süresinin kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (1 N konsantrasyon, 110 °C sıcaklık, 500 rpm karıştırma hızı, %10 katı oranı, -212 mikron tane boyutu)

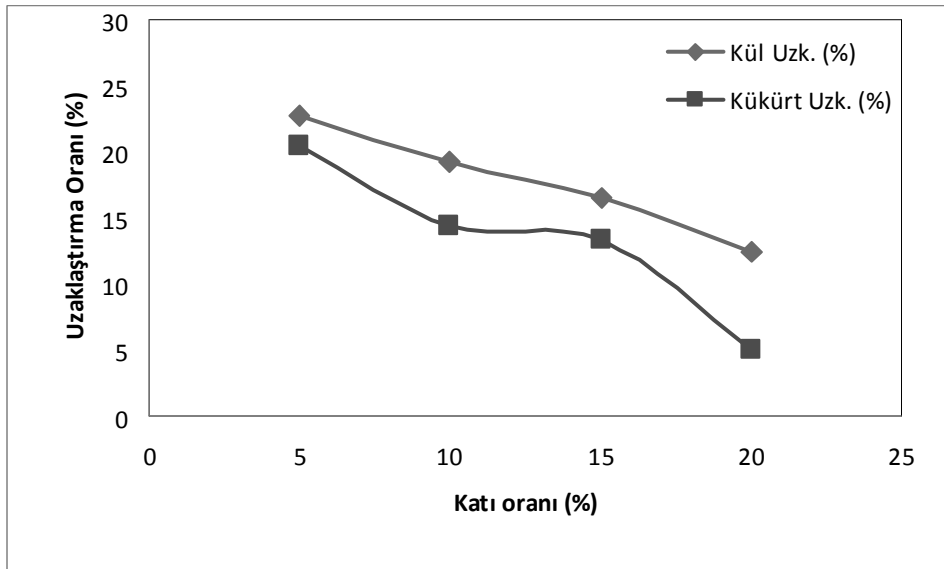
Şekil 4.107 incelendiğinde artan reaksiyon süresine bağlı olarak uzaklaştırılan kül miktarında önce bir miktar artış meydana gelmekte, 6 saatlik reaksiyon süresine kadar hemen hemen yatay bir seyir izleyen kül uzaklaştırma oranı bu süreden sonra tekrar belirgin bir artış meydana gelmesine neden olmaktadır. Uzaklaştırılan kükürt miktarı incelendiğinde ilk 4 saatlik reaksiyon süresi ile elde edilen sonuçlar birbirine çok yakın olmakta, bu süreden sonra uzaklaştırılan kükürt miktarında belirgin bir artış meydana gelmektedir. Elde edilen sonuçlardan en yüksek oranda kükürt uzaklaştırma 6 saatlik reaksiyon süresinde elde edilmiştir. Literatüre de uygun olan bu reaksiyon süresi devam eden deneylerde kullanılmıştır

Demir sülfatın kullanıldığı bu çalışmada bir diğer işlem parametresi olarak karıştırma hızının kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkileri incelenmiştir. Farklı karıştırma hızlarında (300-1000 rpm) gerçekleştirilen deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 4.108'de verilmiştir. Şekil 4.108 incelendiğinde artan karıştırma hızına bağlı olarak uzaklaştırılan kül miktarında belirgin değişimler meydana gelmemekte, elde edilen sonuçların birbirlerine oldukça yakın oldukları görülmektedir. Yine artan karıştırma hızına bağlı olarak kükürt uzaklaştırma oranında sürekli bir azalma meydana gelmektedir. Sonuçlar değerlendirildiğinde karıştırma hızında meydana gelen değişim hem kül hem de kükürt uzaklaştırma oranları üzerinde olumlu etkiler göstermediğinden en düşük karıştırma hızı olan 300 rpm ile devam eden deneyler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.108 Karıştırma hızının kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (1 N konsantrasyon, 110 °C sıcaklık, 6 saat reaksiyon süresi, %10 katı oranı, -212 mikron tane boyutu)

Demir sülfür ile gerçekleştirilen kül ve kükürt uzaklaştırma çalışmalarında son işlem parametresi olarak katı oranının etkisi incelenmiştir. Farklı katı oranlarında (%5-20) gerçekleştirilen deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 4.109'da verilmiştir.



Şekil 4.109 Katı oranının kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (1 N konsantrasyon, 110 °C sıcaklık, 6 saat reaksiyon süresi, 300 rpm karıştırma hızı, -212 mikron tane boyutu)

Daha önce gerçekleştirilen deneylerden elde edilen sonuçlara benzer olarak, artan katı oranı, uzaklaştırılan kül ve kükürt miktarında belirgin azalmaların olmasına neden olmuştur. Katı oranındaki artışların uygulanan yöntemin kapasitesini olumlu yönde etkilediği bilinmektedir. Fakat katı oranı artışına bağlı olarak sisteme giren kimyasal miktarının sabit kalması nedeniyle uzaklaştırılan kül ve kükürt miktarında azalmalar meydana gelmektedir. En yüksek kül ve kükürt uzaklaştırma oranının elde edildiği %5 katı oranı devam eden deneylerde kullanılmak üzere belirlenmiştir.

Demir sülfat ($Fe_2(SO_4)_3$) ile gerçekleştirilen kül ve kükürt uzaklaştırma deneylerinden %22.69 kül uzaklaştırılabilirken %20.39 oranında kükürt uzaklaştırma 1 N kimyasal konsantrasyonu, 110 °C ortam sıcaklığı, 6 saat işlem süresi, 300 rpm karıştırma hızı, -212 mikron tane boyutu ve %5 katı oranında elde edilmiştir. %25.99 kül ve %7.06 kükürt içeren Gediz yöresi kömürlerinden %20.09 kül ve %5.62 kükürt içeren temiz kömür elde edilmiştir.

Gediz yöresi kömürlerinden kül ve kükürdün uzaklaştırılması amacıyla asidik kimyasal ortamın kullanıldığı deney sonuçları toplu olarak aşağıda özetlenmiştir:

- HCl (hidroklorik asit) ile yapılan kül ve kükürt uzaklaştırma çalışmalarında %4.19 kül uzaklaştırılabilirken %4.27 oranında kükürdün bünyeden uzaklaştırılması sağlanabilmiştir. HCl'in tek başına etkili olamadığı görülmüştür.
- HCl-HNO₃ (hidroklorik asit-nitrik asit) ile yapılan deneylerde %38.73 kül, %66.95 kükürt uzaklaştırma oranı %30 HCl ve %30 HNO₃ konsantrasyonu, 70 °C ortam sıcaklığı, 60 dakika işlem süresi, -212 mikron tane boyutu ve %10 katı oranında gerçekleştirilen deneylerden elde edilmiştir. Böylece %25.99 kül ve %7.06 kükürt içeren Gediz yöresi kömürlerinden %15.92 kül ve %2.33 kükürt içeren temiz kömür elde edilmiştir.
- H₂O₂ (hidrojen peroksit) ile %20.83 kül uzaklaştırma ve %40.38 oranında kükürt uzaklaştırma oranı %18 H₂O₂ konsantrasyonu, oda sıcaklığı, 60 dakika işlem süresi, 750 rpm karıştırma hızı, -212 mikron tane boyutu ve % 5 katı oranında elde edilmiştir. Böylece %25.99 kül ve %7.06 kükürt içeren Gediz yöresi kömürlerinden %20.57 kül ve %4.20 kükürt içeren temiz kömür elde edilmiştir.
- HF (hidrojen florür)'in kullanıldığı deneylerde kömürün içerdiği mineral maddenin büyük bir bölümü uzaklaştırılabilirken, %9.24 oranında kükürt uzaklaştırma oranı %1 HF konsantrasyonu, 35 °C ortam sıcaklığı, 90 dakika işlem süresi, 300 rpm karıştırma hızı, -212 mikron tane boyutu ve % 10 katı oranında elde edilmiştir.

%25.99 kül ve %7.06 kükürt içeren Gediz yöresi kömürlerinden %20.92 kül ve %6.52 kükürt içeren kömür elde edilmiştir.

- $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (demir sülfat) ile yapılan kül ve kükürt uzaklaştırma deneylerinden %22.69 kül uzaklaştırılabilirken %20.39 oranında kükürt uzaklaştırma %1 kimyasal konsantrasyonu, 110 °C ortam sıcaklığı, 6 saat işlem süresi, 500 rpm karıştırma hızı, -212 mikron tane boyutu ve %5 katı oranında elde edilmiştir. %25.99 kül ve %7.06 kükürt içeren Gediz yöresi kömürlerinden %20.09 kül ve %5.62 kükürt içeren temiz kömür elde edilmiştir.
- HCOOH (formik asit) ile yapılan kül ve kükürt uzaklaştırma deneylerinden elde edilen sonuçlar dikkate alındığında, formik asidin tek başına Gediz yöresi kömürlerinden etkili bir uzaklaştırma sağlayamadığı görülmektedir.
- H_2SO_4 (sülfürik asit) ile %5 kimyasal konsantrasyonu, oda sıcaklığı, 15 dakika işlem süresi, 750 rpm karıştırma hızı, -212 mikron tane boyutu ve % 10 katı oranı ile yapılan deneylerde %24.21 oranında kül uzaklaştırılabilirken, %8.81 oranında kükürt uzaklaştırma sağlanabilmiştir. %25.99 kül ve %7.06 kükürt içeren Gediz yöresi kömürlerinden %19.69 kül ve %6.43 kükürt içeren kömür elde edilmiştir.
- H_3BO_3 (borik asit) ile yapılan deney sonuçları da göstermektedir ki borik asitte Gediz yöresi kömürlerinden kül ve kükürt uzaklaştırmada etkili olamamaktadır.
- $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HCOOH}$ (performik asit) ile yapılan deneylerden elde edilen sonuçlara göre %15.19 oranında kül uzaklaştırılabilirken %11.73 oranında kükürt uzaklaştırma %50 kimyasal konsantrasyonu, oda sıcaklığı, 30 dakika işlem süresi, 750 rpm karıştırma hızı, -212 mikron tane boyutu ve % 7.5 katı oranında elde edilmiştir. %25.99 kül ve %7.06 kükürt içeren Gediz yöresi kömürlerinden %21.85 kül ve %6.23 kükürt içeren kömür elde edilmiştir.
- CH_3COOH (asetik asit) ile gerçekleştirilen kül ve kükürt uzaklaştırma deneylerinde %8.25 oranında kül, %9.60 oranında kükürt uzaklaştırma sağlanabilmiştir. %25.99 kül ve %7.06 kükürt içeren Gediz yöresi kömürlerinden %23.84 kül ve %6.38 kükürt içeren kömür elde edilmiştir.
- $\text{CH}_3\text{COOH-H}_2\text{O}_2$ (peroksiasetik asit - PAA) ile yapılan deneyler sonucunda %25.89 oranında kül ve %55.64 oranında kükürt uzaklaştırma oranı 1/1 kimyasal karışımı, oda sıcaklığı, 3 saat işlem süresi, 750 rpm karıştırma hızı, -212 mikron tane boyutu

ve % 7.5 katı oranında elde edilmiştir. %25.99 kül ve %7.06 kükürt içeren Gediz yöresi kömürlerinden %19.26 kül ve %3.14 kükürt içeren temiz kömür elde edilmiştir.

Elde edilen sonuçlar toplu olarak değerlendirildiğinde; asidik kimyasal ortamın kül ve kükürt uzaklaştırma çalışmalarında, bazik kimyasal ortama göre daha etkili oldukları görülmektedir. Asidik kimyasal ortam olarak kullanılan H_2O_2 , HCl, HNO_3 ve Peroksiasetik asidin kül ve kükürt uzaklaştırmada oldukça etkili oldukları görülmektedir.

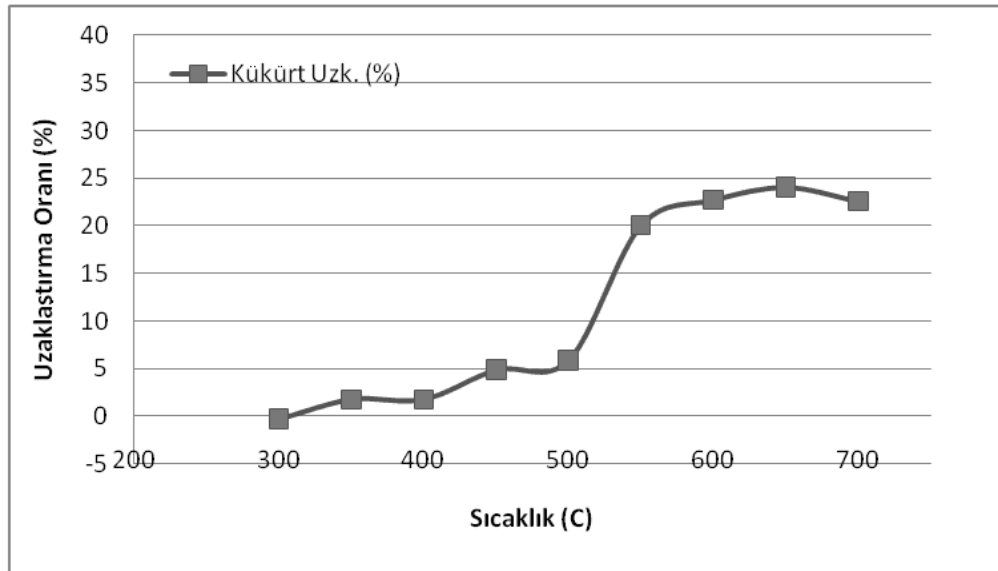
4.4.2.3 Isıl işlem deney sonuçları

Bilindiği üzere kömüre uygulanan ısıl işlem ile bünyede bulunan hem organik, hemde piritik kükürdün önemli bir kısmı uzaklaştırılabilmektedir. Isıl işleme maruz bırakılan kömürden katı, sıvı ve gaz formunda yeni ürünler oluşmaktadır. Gaz formuna SO_2 , H_2S , COS, sıvı formda katran ve katı formda kok oluşmaktadır. Kömür bünyesinde bulunan kükürt, oluşan bu üç ürün içerisinde farklı oranlarda bulunmaktadır. Bünyede bulunan kükürt türlerinden ilk olarak termal stabilitesi düşük olan tioller daha sonra pirit bozunmakta, uçucu maddeler ile birleşen kükürt H_2S olarak uzaklaşmaktadır [5, 41, 66, 68, 103, 105]. Bu bölümde yapılan çalışmalarda Gediz yöresi kömürlerinin ısıl işlem sonrasında, içerdiği kükürdün ne kadarının uzaklaştırılabileceği belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla hem klasik ısıtma olarak belirtilen, önce ortamın ısıtıldığı daha sonrada malzemenin dıştan içe doğru ısıtıldığı ortamda, hem de mikrodalga ısıtma olarak belirtilen, elektromanyetik dalgaların malzeme içerisindeki atomları hareket ettirerek malzemenin içten dışa doğru ısıtıldığı ortamlarda deneyler gerçekleştirilmiştir. Klasik ısıtma deneyleri yöntem kısmında da belirtildiği gibi Nüve marka MF120 model kül fırınında gerçekleştirilirken, mikrodalga ısıtma deneyleri Beko marka MD1500 model mikrodalga fırında gerçekleştirilmiştir.

Klasik ısıtma deneyleri farklı ortam sıcaklığı (300-700 °C), bekleme süresi (5-120 dak) ve tane boyutunun (8-0.106 mm) kömürden kükürt uzaklaştırmaya olan etkileri incelenmiş ve sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

Öncelikli olarak, ısıl işlemde en etkili parametre olan ortam sıcaklığının, Gediz yöresi kömürlerinden kükürdün uzaklaştırılmasına olan etkisini belirlemek amacıyla 300-700 °C sıcaklık aralığında, yöntem kısmında anlatıldığı şekilde deneyler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen deney sonuçları Şekil 4.110'da verilmiştir. Şekil 4.110'dan da görüldüğü gibi artan ortam sıcaklığına bağlı olarak bünyeden uzaklaştırılan kükürt miktarında önemli oranda artışlar gözlenmektedir. 500 °C'ye kadar düşük seyreden kükürt uzaklaştırma oranları, bu sıcaklıktan

sonra önemli oranda bir artış sergilemekte ve devam eden sıcaklık artışı ile elde edilen kükürt uzaklaştırma oranları birbirine yakın seviyelerde kalmaktadır. En yüksek kükürt uzaklaştırma oranı (%24.04) 650 °C de elde edilmesine rağmen, 600 °C (%22.71) ile arasındaki farkın az olmasından dolayı bir düşük sıcaklık olan 600 °C seçilmiştir. Malzeme kısmında da belirtildiği gibi Gediz yöresi kömürleri %7.06 oranında kükürt içermektedir ve bu kükürdünde hemen hemen yarısı piritik kükürttür. Kömür bünyesinde bulunan organik ve piritik kükürt ısıtılma sırasında farklı davranışlar sergilemektedirler. Piritik kükürdün ısıtılma sürecindeki stabilitesi, düşük sıcaklık seviyelerinde az iken, organik kükürt bileşikler yüksek sıcaklıklarda bile stabilitesini koruyabilmektedirler [46, 47, 99].

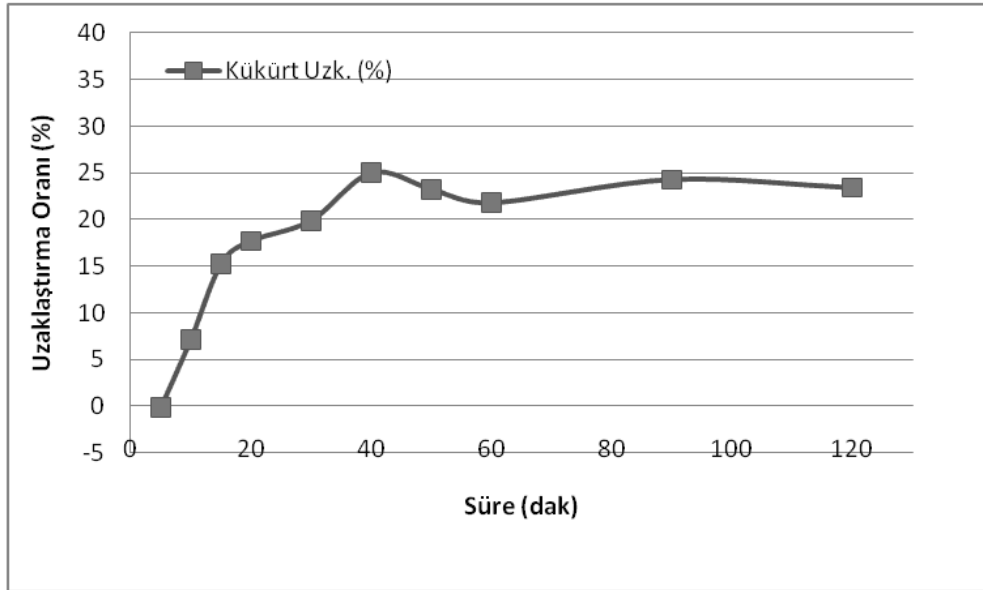


Şekil 4.110 Ortam sıcaklığının kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (-2+1 mm tane boyutu, 30 dakika işlem süresi)

Yapılan düşük sıcaklık karbonizasyonu deneylerinde daha çok piritik kükürdün içerdiği Fe-S bağları zayıflatılarak kırılmaktadır. DTA-TG eğrilerinde görüldüğü gibi yöre kömürleri 550-650 °C dolaylarında bünyesinde bulunan uçucu maddelerinin çoğunu kaybetmekte, açığa çıkan uçucu maddeler ile bağları kırılmış olan kükürt, çeşitli bileşikler (H₂S, SO₂, SO, COS, NO₂, NO, CO₂ vs.) oluşturarak ortamı terk etmektedirler. Organik kökenli kükürt bileşikler (tiyofenler) ise daha yüksek sıcaklıklara kadar stabilitesini koruyabildikleri için bünyeden uzaklaştırılmamaktadırlar. Kömürün kalitesindeki artışa bağlı olarak, içerdiği termal stabilitesi yüksek olan organik kükürt türleri de artmakta, ısıtılma sırasında da yüksek termal stabiliteye sahip yeni kükürtlü bileşiklerin oluşabildiği, bu yeni oluşan kükürtlü bileşiklerinde bünyeden

uzaklaştırılmasının zor olabildiği ifade edilmektedir [187]. Devam eden ısı ortam deneylerinde 600 °C sıcaklık değeri kullanılmıştır.

Isıl işlemden etkili olan bir diğer parametre, malzemenin ısı ortam içerisinde bekleme süresidir. Kömürün ısı ortamında bekleme süresi arttıkça içerdiği organik ve inorganik yapıların ısı ile teması artmakta ve bu yapıların bozulma hızları ve dereceleri de artmaktadır. Termal stabilitesi düşük olan bazı organik ve inorganik kükürt türleri, daha kısa bekleme sürelerinde bütünüyle bozunurlarken, termal stabilitesi daha yüksek olan türlerin bozulması için daha uzun bekleme sürelerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bekleme süresinin Gediz yöresi kömürlerinden kükürt uzaklaştırmaya olan etkisini belirlemek amacıyla 5-120 dakika arasında değişen sürelerde deneyler 600°C ortam sıcaklığında gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.111’de verilmiştir.



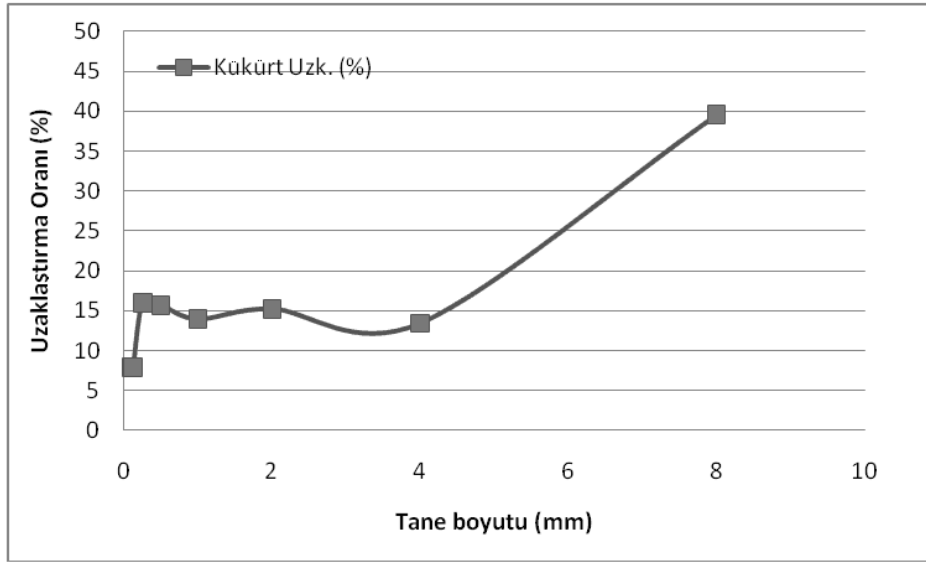
Şekil 4.111 Bekleme süresinin kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (-2+1 mm tane boyutu, 600 °C ortam sıcaklığı)

Şekil 4.111 incelendiğinde artan bekleme süresi ile birlikte uzaklaştırılan kükürt miktarı arasında bir ilişkinin bulunduğu görülmektedir. 40 dakikalık bekleme süresine kadar kükürt uzaklaştırma oranlarında sürekli bir artış gözlenirken, artmaya devam eden süre ile birlikte kükürt uzaklaştırma oranlarında birbirine oldukça yakın sonuçlar elde edilmektedir. Kömürden uzaklaştırılan kükürt miktarını etkileyen faktörler arasında kömürün kalitesi, içerdiği kükürt ve mineral maddelerin türleri de bulunmaktadır. Kömürün kalitesi arttıkça yapısında daha fazla

termal stabilitesi yüksek organik kükürt bileşikleri oluşmakta, böylece uzaklaştırılan kükürt miktarında buna bağlı olarak azalmaktadır. Yapılan çeşitli çalışmalarda kömürün kalitesi ve içerdiği safsızlıkların miktarına bağlı olarak oldukça değişik bekleme süreleri uygulandığı görülmektedir. Organik ve inorganik kükürt türlerinin bünyede bulunma oranı ve karbonat yapılı mineral maddelerin miktarı, ısıtılma sırasında oldukça önemlidir. Karbonat yapılı minerallerin bulunma oranı arttıkça, ısıtılma sırasında oluşan H_2S 'in karbonatlı yapılar tarafından yakalanarak kokta kalmasının sağlanması artmakta, böylece uzaklaştırılan kükürt miktarı da azalmaktadır [41, 46, 47, 63, 66, 68, 99, 177, 187, 188]. Gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen kükürt uzaklaştırma oranları (%25) incelendiğinde 40 dakikalık bekleme süresinin en uygun süre olduğu tespit edilmiştir. Devam eden ısıtılma ortamında kükürt uzaklaştırma deneylerinde 40 dakikalık bekleme süresi kullanılmıştır.

Isıtılma işleminin Gediz yöresi kömürlerinden kükürdün uzaklaştırılmasındaki etkisini belirlemek amacıyla yapılan deneylerde son parametre olarak farklı tane boyutları kullanılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.112'de verilmiştir. Şekil 4.112'den de görüldüğü gibi tane boyutu büyüdükçe kömürden uzaklaştırılan kükürt miktarında belirgin bir artış gözlenmektedir. İri boyutta gerçekleştirilen deneylerde ısının etkisi ile kömür bünyesinde bulunan nem ve uçucu maddeler ortamı ilk olarak terk etmekte, bu işlem sırasında kömür bünyesinde belirgin bir hacim artışı meydana gelmektedir. Artan hacim ile birlikte bünyede bulunan kükürtlü bileşikler ısı ile daha rahat temas kurup gerekli dönüşüm işlemleri meydana gelerek ortamdan uzaklaşmaktadır. İnce tane boyutunda ise kömür tanecikleri yeteri kadar genişleyemedikleri için kükürtlü bileşiklerin ısı ile teması azalmakta ve uzaklaştırılan kükürt miktarı azalmaktadır. İri boyutlarda gerçekleştirilen deneylerde daha yüksek oranda kükürt uzaklaştırılabildiği belirlenmiştir. Yöre kömürlerinin kendine özgü bir özelliği olarak, içerdiği mineral maddelerin ergime sıcaklıklarının düşük olması nedeni ile yanma sırasında kömür yüzeyinde bir katman oluşturarak kömürün hava ile temasını kesip verimli bir şekilde yanmasını engellemektedir. Bu nedenle yüksek oranda ısıtılma değere sahip olan yöre kömürlerinden istenilen miktarda faydalanmak mümkün olamamaktadır. Gediz yöresi kömürlerinden mineral maddelerin uzaklaştırılması verimli bir yanmanın gerçekleştirilmesi açısından oldukça önemlidir. Kömürde bulunan mineral maddelerin tür ve miktarları uzaklaştırılan kükürt miktarını önemli ölçüde etkilemektedir. Isıtılma sırasında bünyede bulunan organik ve inorganik kükürt çevresinde bulunan kömürün karbonlu yapısı ve mineral maddeler ile yakın bir etkileşim içerisinde. Termal stabilitesi düşük olan kükürt türlerinin ilk olarak bozunarak H_2S oluşturmaları, bu oluşan gaz formun karbonlu yapılar ile ikincil reaksiyonların oluşmasına ve böylece termal stabilitesi yüksek yeni kükürt türlerinin oluşmasına neden olmaktadır. Ayrıca kömürde

bulunan dolomit, kalsit ve siderit gibi karbonatlı yapılar oluşan H_2S gazını yakalayarak salınımını engellemekte ve bünyede kalmasını sağlamaktadırlar. Böylece uzaklaştırılan kükürt miktarının azalmasına sebep olmaktadır. Yapılan birçok çalışmada ısı işlem öncesinde bünyeden mineral maddelerin uzaklaştırılmasının, ısı işlem verimini önemli ölçüde arttırdığı ve böylelikle uzaklaştırılabilen kükürt miktarının da fazla olduğu ifade edilmektedir [160].



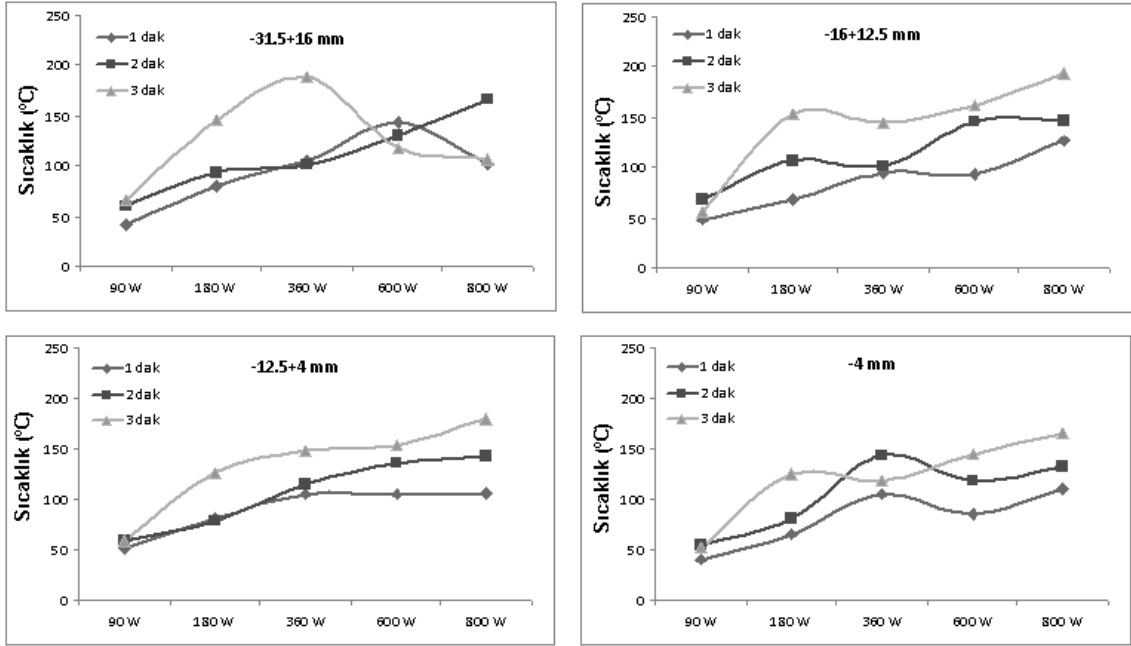
Şekil 4.112 Tane boyutunun kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi (600 °C ortam sıcaklığı, 40 dakika işlem süresi)

Isıl işlem olarak gerçekleştirilen bir diğer çalışma ise mikrodalga enerji ile ısıtmanın Gediz yöresi kömürlerinden kükürdün uzaklaştırılmasına olan etkisinin belirlenmesidir. Yöntem kısmında belirtilen özellikteki mikrodalga fırın ile gerçekleştirilen deneylerde, mikrodalga gücü (90-800 W), bekleme süresi (1-3 dak) ve tane boyutunun (31.5-4 mm) bünyeden kükürt uzaklaştırmaya olan etkileri incelenmiş ve sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

Mikrodalga enerji farklı mineraller üzerinde farklı etkiler (transparan, yansıma, soğurma) göstermektedir. Kömür (transparan özellik göstererek çok az ısınma meydana gelmektedir) ve beraberinde bulunan mineral maddeler ve piritik kükürt (soğurma özelliği göstermesinden dolayı hızlı bir şekilde ısınmaktadır) gibi safsızlıklar mikrodalga enerji altında farklı ısınma özellikleri göstermektedir. Bodman 1997 [189] ve Turcaniova 2004 [190] yapmış oldukları bir çalışmada kömür bünyesinde bulunan piritik kükürdün 650 W mikrodalga enerji altında 1.89 °C/sn ve kuvarsin 0.07 °C/sn ısındığını ifade etmektedirler. Kömür bünyesinde bulunan kükürdün ısınma esnasında çeşitli gaz formlarına (H_2S , SO_2 , COS) dönüşerek

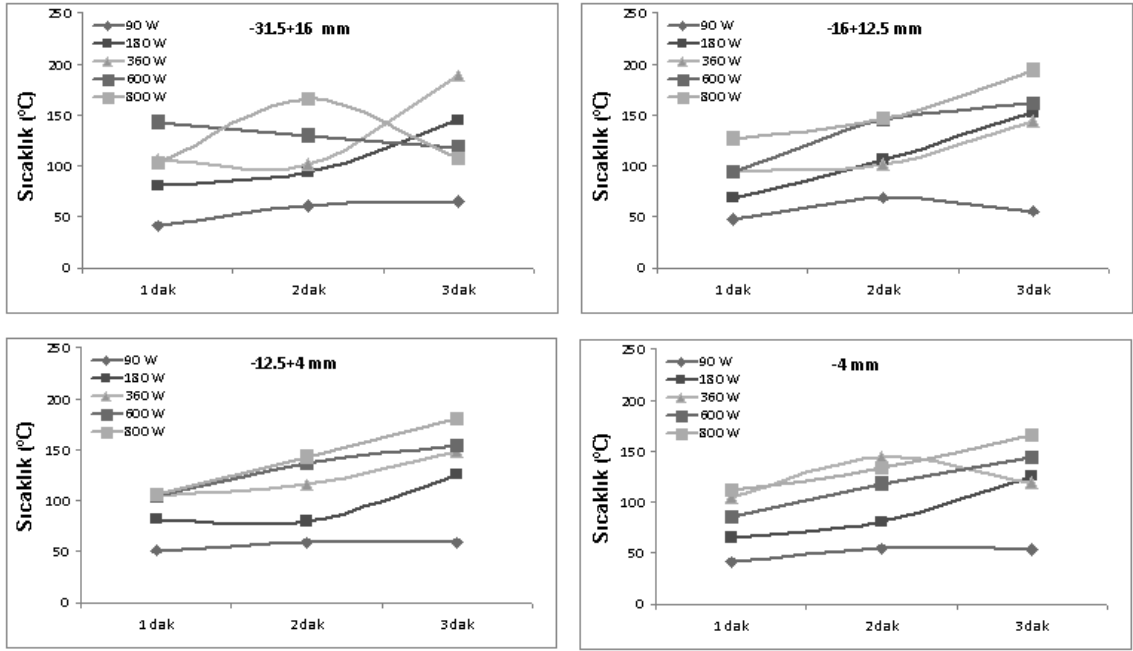
bünyeden uzaklaştığı bilinmektedir. Pirit, mikrodalga enerji ve süreye bağlı olarak FeS_2 ----- $Fe_{(1-x)}S$ ----- FeS dönüşümleri göstermekte, güç ve süre artışına bağlı olarak reaksiyon sağa doğru hareket etmektedir [40, 89, 97]. Bu nedenle mikrodalga enerji ile ısıtmanın Gediz yöresi kömürlerinden kükürt uzaklaştırmadaki etkisini görmek amacıyla deneyler gerçekleştirilmiş ve kömür numunelerinde meydana gelen ısısal değişimler termal kamera kullanılarak görüntülenmiştir.

Mikrodalga gücü ve bekleme süresine bağlı olarak yöre kömürlerindeki ısınma miktarlarında düzgün değişimlerin olduğu gözlenmiştir. Başka bir deyişle artan mikrodalga gücü ve bekleme süresi ile birlikte kömür numuneleri üzerinde meydana gelen ısınma miktarları da artmaktadır. Deneyler sırasında kömürün yüksek oranda karbon içermesi nedeniyle uzun bekleme sürelerinde tutuşma eğiliminde olduğu saptanmış ve bu nedenle mikrodalga enerjiye maruz bırakma süreleri kısa tutulmaya çalışılmıştır. Daha önce yapılmış olan çalışmalarda kömürde bulunan kükürdün bünyeden uzaklaştırılabilmesi için 90-120 saniyelik bekleme sürelerinin yeterli olduğu ifade edilmektedir [40, 96, 110, 112, 114]. Tane boyutunun etkisi incelendiğinde yöre kömürlerinin iri boyutlarda daha fazla ısınma eğiliminde olduğu belirlenmiştir. Farklı tane boyutlarındaki kömür numuneleri ile farklı güç seviyelerinde deneyler gerçekleştirilmiştir. Yapılmış önceki çalışmalarda kömür numunelerinde meydana gelen ısınma miktarları termokopullar kullanılarak belirlenmeye çalışılmış, bu sayede sadece termokopula yakın olan malzemenin yüzeyinde meydana gelen ısınma miktarları belirlenebilmekte buda tüm tanecikler üzerindeki ısınma miktarlarının tespitine olanak sağlamamaktadır. Termal kamera kullanılarak yapılan bu çalışmada tüm kömür taneciklerinde meydana gelen ısınma miktarları ve tüm kütlenin ortalama ısınma miktarları tespit edilebilmekte ve kullanılan bilgisayar programı ile tüm ısı dağılımları belirlenebilmektedir. Bilgisayar program sayesinde herbir tanecikte meydana gelen ısınma miktarı tespit edilebilmektedir. Termal kamera ve infrared termometreler ile gerçekleştirilen ölçüm sonuçlarının birbirleri ile oldukça uyumlu olduğuda görülmüştür. Şekil 4.113, 4.114, 4.115 ve 4.116'da (termal kamera) elde edilen sonuçlar ve çekilen termal kamera resimleri verilmektedir.

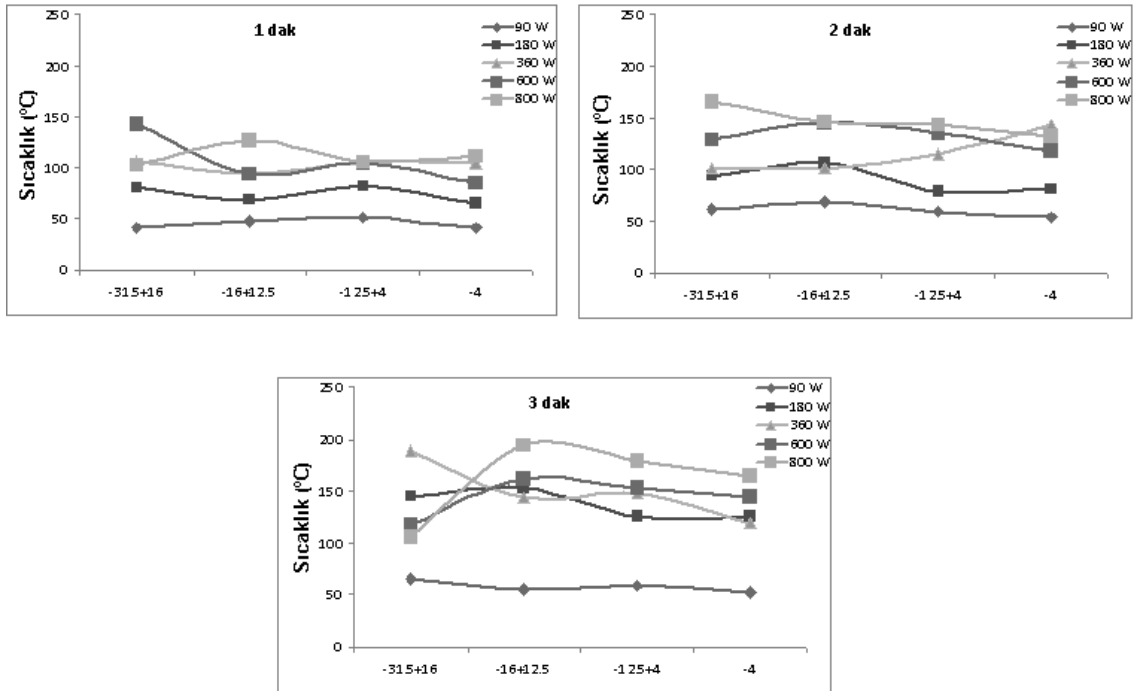


Şekil 4.113 Farklı tane boyutlarındaki malzemeler uygulanan mikrodalga enerjinin kömür numuneleri üzerindeki ısınma etkileri

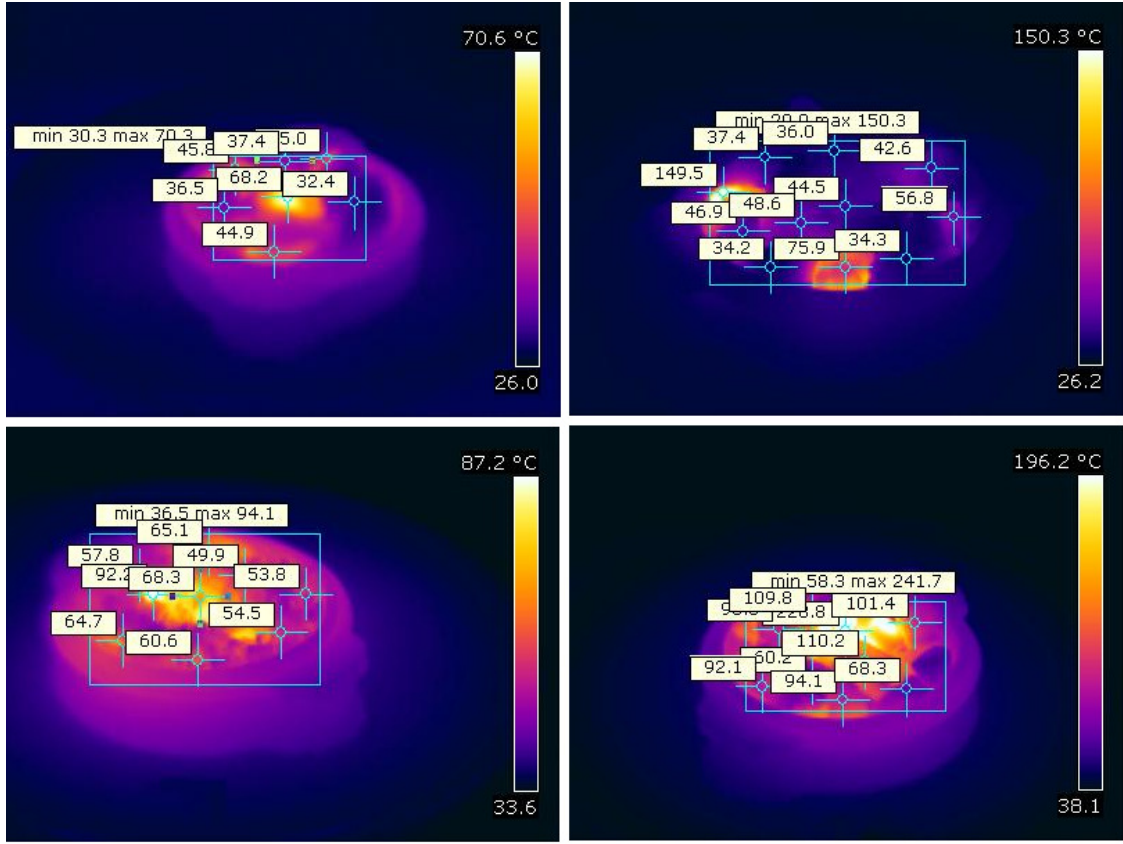
Gediz yöresi kömürleri mikrodalga enerjiye maruz bırakıldıklarında kömür bünyesinde bulunan az miktardaki nem bünyeyi ilk olarak terk etmeye başlamaktadır. Nem bünyeden uzaklaşırken bulunduğu yerde genişerek genişlemekte, bu nedenle çeşitli kırılmalar ve çatlamalara sebep olmaktadır. Turcaniova 2004 [190] meydana gelen bu genişleme sonucunda kömürün organik yapısında çeşitli zayıflamaların meydana geldiğini, Jorjani 2004 [112] ise C-S ve Fe-S bağlarında zayıflamaların meydana geldiğini belirtmektedir. Devam eden mikrodalga enerji ile kısa sürede yüksek sıcaklıklara ulaşan kömür numuneleri bünyede bulunan uçucu maddelerinde bir kısmının uzaklaşmasına neden olmaktadır. Bu sırada çeşitli gaz ve sıvı ürünlerin oluştuğu tespit edilmiştir. Kömürde meydana gelen bu değişimler sırasında artan bekleme süresi ile birlikte, kömürün en zayıf noktaları olan kırık ve çatlaklardan tutuşma eğilimi gösterdiği belirlenmiştir. Mikrodalga enerjinin bilinen bir diğer özelliği ise ısının en fazla olduğu bölgede yoğunlaşmasıdır. Başka bir deyişle, elektromanyetik dalgalar fırın içerisinde en fazla ısınmış olan yere doğru yönelmektedirler. Bu durum tutuşma eğiliminde olup, diğer bölgelere nazaran daha fazla ısınmış olan kırık ve çatlaklı kısımlarda mikrodalga enerjinin yoğunlaşmasına neden olmaktadır. Bu özellik ısının mikrodalga fırın içerisinde homojen bir şekilde yayılmasını engellemektedir. Yapılan bazı çalışmalarda, bu durumu önlemek amacıyla, mikrodalga enerjii absorblama özelliği yüksek olan minerallerden (Fe_2O_3 , CuO, kok) yararlanılmıştır [89, 191].



Şekil 4.114. Farklı tane boyutlarındaki kömür numunelerinin farklı sürelerdeki ısı değişimi



Şekil 4.115 Farklı sürelerde tane boyutuna bağlı olarak kömür numunelerinde meydana gelen ısı değişim



Şekil 4.116 Mikrodalga enerjiye maruz bırakılan kömür numunelerine ait termal kamera görüntüleri

Yöre kömürlerinde meydana gelen ısıl değişimler incelendikten sonra, bünyeden uzaklaştırılan kükürt miktarları standart kükürt analizleri ile tespit edilmiş ve sonuçlar çizelge 4.8’de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde mikrodalga güç seviyesi, bekleme süresi ve tane boyutuna bağlı olarak, kömür bünyesindeki kükürtte önemli değişimlerin meydana gelmediği görülmektedir. Kömürün homojen bir yapıya sahip olmaması nedeniyle farklı güç ve sürelerde elde edilen sonuçların tutarlı olmadığı, yani bazı deneylerde kükürt bünyeden uzaklaştırılabilirken, bazı deneylerde bünyedeki kükürtte az miktarda da olsa artışların olduğu görülmektedir. Mikrodalga enerji kullanılarak yapılan ısıtma ile bünyeden istenilen seviyelerde kükürt uzaklaştırmada etkili olmadığı görülmüştür. Bu durum şöyle açıklanabilir; kömür bünyesinde bulunan kükürt türleri (piritik, sülfat ve organik), farklı termal stabilite özelliklerine sahiptirler. Termal stabilitesi en düşük olan piritik kükürdün bozulmaya yaklaşık 300-400 °C civarında başladığı bilinmekte, kükürt H₂S formunda ortamı terk etmektedir. Yapılan mikrodalga ile ısıtma deneylerinde, meydana gelen ısınma miktarlarının yaklaşık 200 °C olduğu

termal kamera verilerinden belirlenmiştir. Bu durum kükürt türlerinin bozulması için gerekli olan sıcaklıktan oldukça düşüktür, bu nedenle bünyeden istenilen oranda kükürt uzaklaştırılmamış, sadece termal stabilitesi çok düşük olan kükürt türleri ve bazı uçucu maddeler bünyeden uzaklaştırılabilmektedir. Fakat mikrodalga enerji diğer kükürt uzaklaştırma yöntem veya yöntemleri ile uygulandığında daha farklı sonuçların elde edilebileceği düşünülmektedir. Genel olarak artan mikrodalga gücü ve bekleme süresine bağlı olarak kömürde bulunan düşük miktardaki nem, bünyeyi terk ederken, bünyede bulunan kükürdünde çok az bir kısmının gaz formuna dönüştüğü görülmektedir. Deneyler sırasında meydana gelen kükürtlü gaz çıkışı bu duruma işaret etmektedir. Mikrodalga ile ısıtılma sonucu elde edilen malzemenin kül içerikleri incelendiğinde önemli bir değişimin olmadığı belirlenmiştir.

Çizelge 4.8 Mikrodalga güç ve bekleme süresinin kömürdeki kül ve kükürt içeriklerine olan etkisi (-31.5+16, -16+12.5, -12.5+4 ve -4 mm tane boyutlarının kül ve kükürt içerikleri sırasıyla 25.20, 24.48, 23.94 ve 34.61, 6.93, 7.08, 6.33 ve 6.57'dir)

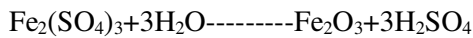
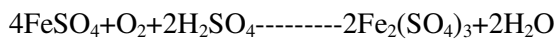
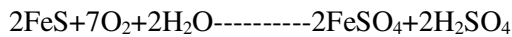
Güç	Tane boyutu (mm)	Kükürt (%)			Kül (%)		
		1 dak	2 dak	3 dak	1 dak	2 dak	3 dak
90 W	-31.5+16	7.21	6.46	7.82	25.74	23.29	25.46
	-16+12.5	7.33	7.17	7.57	25.6	24.24	25.87
	-12.5+4	7.63	7.65	7.86	24.91	24.03	23.58
	-4	7.64	7.78	7.53	32.66	35.79	33.06
180 W	-31.5+16	6.91	6.77	7.45	22.59	22.75	22.75
	-16+12.5	7.57	7.52	7.53	25.24	24.37	25.75
	-12.5+4	7.58	7.35	7.14	26.74	25.62	25.78
	-4	7.38	7.46	7.57	31.17	31.02	33.39
360 W	-31.5+16	7.48	5.92	7.67	24.57	22.64	23.1
	-16+12.5	7.51	7.26	7.32	26.4	24.92	24.24
	-12.5+4	7.64	7.38	7.22	26.46	26.96	25.8
	-4	7.48	7.55	7.45	31.39	32.11	31.55
600 W	-31.5+16	7.64	6.4	7.48	28.3	24.05	24.74
	-16+12.5	7.76	7.29	7.93	26.33	27.39	25.28
	-12.5+4	7.74	7.41	7.51	24.38	24.13	23.19
	-4	7.31	7.8	7.17	31.18	30.13	33.3
800 W	-31.5+16	7.27	7.22	7.78	27.94	27.18	26.82
	-16+12.5	6.72	7.31	7.78	28.08	25.86	23.5
	-12.5+4	7.32	8.04	7.57	26.22	27.55	25.55
	-4	6.81	7.58	7.68	35.47	34.14	33.14

Gediz yöresi kömürlerine uygulanan ısıtılma işlemleri sonucu, klasik ısıtılma olarak ifade edilen önce ortamın ısıtıldığı daha sonra malzemenin ısıtıldığı deneylerde %39.61 oranında

kükürt bünyeden uzaklaştırılabilmektedir. Uzaklaştırılan bu kükürt 600 °C ortam sıcaklığı, 40 dakika bekleme süresi ve -8+4 mm tane boyutunda elde edilmiştir. Böylece %7.06 kükürt içeren yöre kömürlerinden %4.26 kükürt içeren ürün elde edilmiştir. Mikrodalga enerjinin kullanıldığı deneylerde, mikrodalga ile ısıtmanın tek başına arzu edilen etkiyi göstermediği, bu nedenle farklı yöntemler ile birlikte kullanılmasının daha etkili olabileceği tespit edilmiştir.

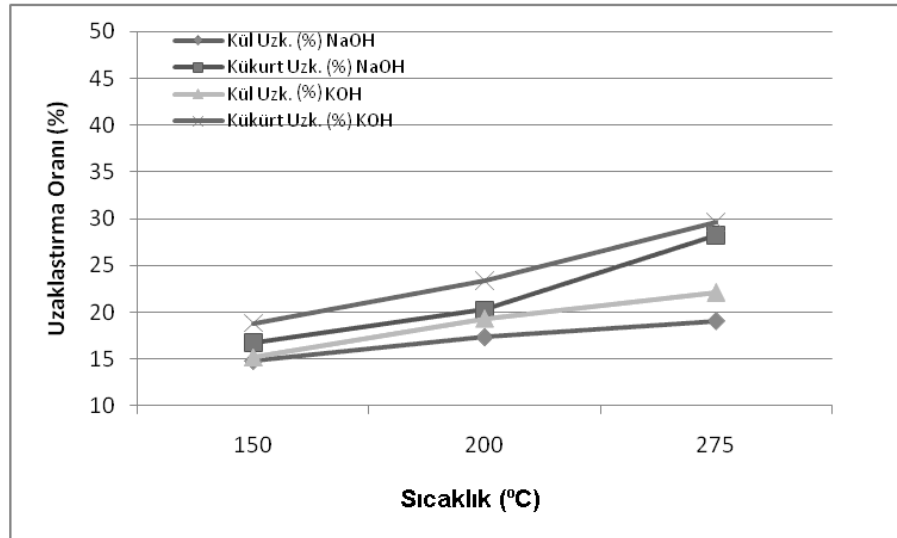
4.4.2.4 Otoklav deney sonuçları

Önceki bölümlerde asidik ve bazik kimyasal ortamda uygulanan kül ve kükürt uzaklaştırma deneyleri, düşük sıcaklıklarda (max 90 °C) ve atmosferik basınç altında gerçekleştirilmişlerdir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde bazik kimyasal ortamda gerçekleştirilen deneylerde istenilen sonuçlara ulaşılamamış, fakat asidik kimyasal ortamda önemli sonuçlar elde edilmiştir. Yüksek sıcaklık ve basıncın Gediz yöresi kömürlerinden kül ve kükürt uzaklaştırmadaki etkinliğini belirlemek amacıyla otoklav ile deneyler, yöntem kısmında belirtildiği şekilde gerçekleştirilmiştir. Düşük, orta ve yüksek sıcaklık (150, 200, 275 °C) ve basınç (0.5, 1, 1.5 MPa O₂) seviyelerinde bazik kimyasal ortam kullanılarak deneyler yapılmıştır. Oksijen basıncı altında yapılan kükürt uzaklaştırma deneylerinde piritik kükürt ve oksijen, aşağıda belirtilen reaksiyona girmekte, oldukça korozif olan asidik bir ortam oluşmaktadır. Asidik ortam kullanılan bazik kimyasallar (NaOH ve KOH) ile nötrleştirilmekte, bu durum aynı zamanda uzaklaştırılan kükürt miktarını da olumlu yönde etkilemektedir [192, 193, 194]. Elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

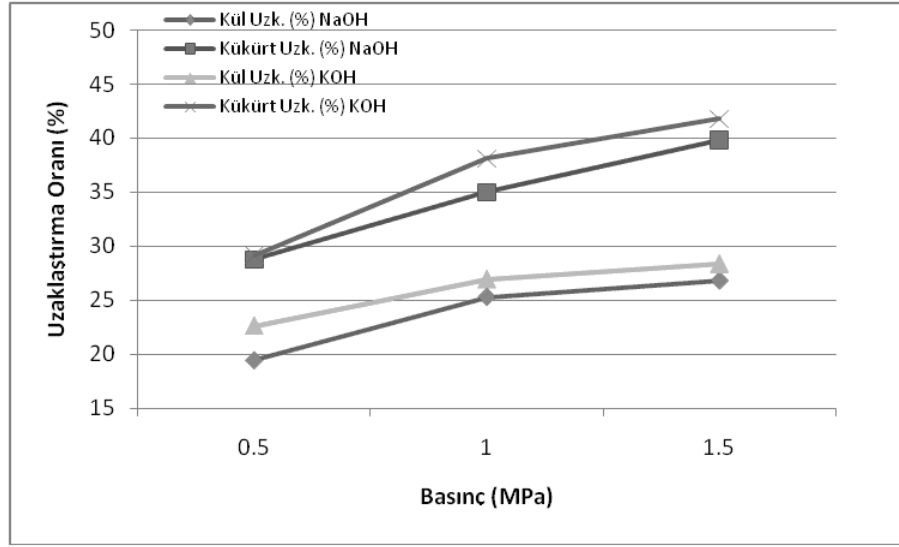


Otoklav ile yapılan deneylerde önceki bazik kimyasal ortamlarda gerçekleştirilen kükürt uzaklaştırma deneylerinden elde edilen en uygun sonuçlar dikkate alınmıştır. 2 M NaOH ve 0.75 M KOH konsantrasyonları ile tane boyutu (-212 mikron), katı oranı (%10) ve süre (30 dak) sabit alınarak yukarıda belirtilen sıcaklık ve basınç değerlerinde deneyler gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 4.117 ve Şekil 4.118'de verilmiştir. Şekil 4.117'de basınç 0.5 Mpa'da sabit tutulup sıcaklıklar değiştirilerek kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkileri incelenmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi her iki bazik kimyasal ortamda, artan sıcaklığa bağlı olarak hem kül hem de kükürt uzaklaştırma oranlarında belirgin değişimler meydana gelmektedir. Kükürt uzaklaştırma oranları nisbeten kül uzaklaştırma oranlarına göre daha fazla değişim göstermektedir. NaOH ile yapılan deneylerde en fazla %28.19 oranında kükürt %19.08

oranında kül uzaklaştırılırken, KOH ile yapılan deneylerde %29.60 oranında kükürt %22.09 oranında kül bünyeden 275 °C ortam sıcaklığında uzaklaştırılabildiği görülmüştür. Şekil 4.118’de sıcaklık 275 °C’de sabit tutularak basınçlar değiştirilmiştir. Şekil 4.118 incelendiğinde yine sıcaklık artışıyla birlikte basınç artışıyla da uzaklaştırılan kül ve kükürt miktarlarında belirgin değişimler meydana gelmektedir. Yüksek sıcaklık ve basınç kömür yapısı üzerinde çeşitli değişimler göstermekte, kimyasallar ile kömür taneciklerinin daha iyi ve daha hızlı bir şekilde tepkimeye girerek, kükürdün bünyeden uzaklaştırılmasını sağlamaktadır. NaOH ile yapılan deneylerde kükürt uzaklaştırma oranı %39.80 kül uzaklaştırma oranı %26.78 seviyelerinde iken KOH ile yapılan deneylerde %41.78 oranında kükürt %28.36 oranında kül uzaklaştırma elde edilmiştir. Sıcaklık ve basınç artışı kömürün organik ve inorganik yapısı üzerinde çeşitli deformasyonlara neden olmakta, bu deformasyonlar kükürlü bileşikler arasındaki bağların (C-S, S-S, Fe-S vs) zayıflamalarına ve kırılmalarına neden olmaktadır. Böylece uzaklaştırılan organik ve inorganik kükürt miktarlarında belirgin artışlar meydana gelmektedir. Yüksek sıcaklık ve basınç altında piritik kükürtte meydana gelen değişimler bilinirken, organik kükürtte meydana gelen değişimler tam olarak bilinmemektedir [147, 192, 193, 194, 195].



Şekil 4.117 Otoklav deneylerinde sıcaklığın kül ve kükürt uzaklaştırmaya etkisi (2 M NaOH, 0.75 M KOH, 0.5 MPa basınç, -212 mikron tane boyutu, %10 katı oranı, 30 dakika reaksiyon süresi)



Şekil 4.118 Otoklav deneylerinde basıncın kül ve kükürt uzaklaştırmaya etkisi (2 M NaOH, 0.75 M KOH, 275 °C sıcaklık, -212 mikron tane boyutu, %10 katı oranı, 30 dakika reaksiyon süresi)

Deneysel çalışmaların yapıldığı otoklav cihazının kullanımının kısıtlı olması nedeniyle kısa sürelerde (30 dak) gerçekleştirilen bu deneyler, daha uzun işlem sürelerinde gerçekleştirilmesi durumunda daha fazla kül ve kükürdün bünyeden uzaklaştırılabileceği izlenmektedir. Yapılan bu çalışmalar ile -212 mikron tane boyutu, 30 dakika reaksiyon süresi, 275 °C sıcaklık ve 1.5 MPa basınç altında 2 M NaOH ile %39.80 kükürt %26.78 oranında kül uzaklaştırılabilirken, 0.75 M KOH ile %41.78 kükürt %28.36 oranında kül bünyeden uzaklaştırılabilmiştir (aynı kimyasalların kullanılması ile düşük sıcaklık ve atmosferik basınç altında %10-12 oranında kükürt uzaklaştırılabilmişti). Böylece %25.99 kül ve %7.06 kükürt içeren Gediz yöresi kömürlerinden NaOH ile %19.03 kül ve %4.25 kükürt içeren, KOH ile %18.62 kül ve %4.11 kükürt içeren ürünler elde edilmiştir. Yüksek sıcaklık ve basıncın Gediz yöresi kömürlerinden kükürt uzaklaştırma için etkili olduğu fakat yinede istenilen seviyelerde olamadığı saptanmıştır.

4.4.2.5 Elektron transfer yöntemi deney sonuçları

Bir diğer kimyasal kükürt uzaklaştırma yöntemi olarak elektron transfer yöntemi uygulanmıştır. Bu yöntemde kömürde bulunan kükürdün bünyeden uzaklaştırılmasında çeşitli metal tuzlarından yararlanılmaktadır. Kömürün içerdiği mineral maddeler incelendiğinde, çeşitli oranlarda HgS, PbS, ZnS, FeS, CuFeS₂ vs. gibi metal bileşiklerinin olduğu görülmektedir. Bu metaller kömürün oluşum aşamasında, kömürün yatakladığı bölgenin jeolojik ve atmosferik şartlarına bağlı olarak gelip kömürün bünyesine dahil olmaktadır.

Suda çözülmüş olan bu metallerler kömür yatağına getirildiklerinde doğal bir süreç olarak (sıcaklık, basınç vs etkiler yardımı ile) kükürt bileşikleri ile bağ kurarak yapı içerisinde kalmaktadırlar. Oluşan bu metal bileşikleri, kükürdün çeşitli metallere ilgisinin (afinitesinin) olduğunu göstermektedir. Yapılmış bazı çalışmalarda kömür bünyesinde bulunan kükürdün çeşitli metaller (Cu^+ , Ni^{2+} , Pd^{2+} , Sn^{2+} , Co^{2+} ve Sb^{2+}) ile bağ kurma kabiliyetlerinin olduğundan bahsedilmekte, bünyede bulunan kükürdün belirli oranlarda uzaklaştırılabildiği ifade edilmektedir [9, 32, 130, 196]. Gediz yöresi kömürlerinden kükürdün uzaklaştırılmasında Cu, Co, Ni, Fe ve Hg iyonları tercih edilmiş bu amaçla da CuCl_2 , CuSO_4 , CoCl_2 , NiCl_2 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ve HgCl_2 kullanılmıştır. Elektron transfer yönteminin uygulandığı deneylerde farklı metal tuzu konsantrasyonları, ortam sıcaklığı (150-300 °C) ve reaksiyon süresinin (30-120 dak) etkileri incelenmiş ve ayrıca mikrodalga enerjinin elektron transfer yöntemindeki etkileri araştırılarak elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

Elektron transfer yönteminde kullanılan metal tuzlarının kükürt uzaklaştırmaya olan etkilerini belirlemek amacıyla ilk olarak klasik ısıtma şartlarında deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla metal tuzu konsantrasyonu, süre ve tane boyutunun etkileri incelenmiştir. Farklı metal tuzları farklı konsantrasyon (CuCl_2 ve CuSO_4 0.07-1.5 M, CoCl_2 0.25-2 M, HgCl_2 0.025-0.1 M, NiCl_2 0.25-1 M) değerlerinde kükürt uzaklaştırma işlemlerine tabi tutulmuştur. Farklı CuCl_2 konsantrasyonunda yapılan kükürt uzaklaştırma deneylerinde en yüksek %10.75 oranında kükürt 0.75 M CuCl_2 konsantrasyonunda elde edilmiştir. CuSO_4 ile yapılan deneylerde %12.58 kükürt uzaklaştırma oranıyla 0.19M CuSO_4 konsantrasyonunda elde edilmiştir. CoCl_2 kullanılan kükürt uzaklaştırma deneylerinde 2M CoCl_2 konsantrasyonunda en yüksek %18.69 oranında kükürt bünyeden uzaklaştırılabilmıştır. HgCl_2 ile yapılan deneylerde %13.94 kükürt uzaklaştırma oranı ile 0.5M konsantrasyonda elde edilirken NiCl_2 ile yapılan deneylerde %9.88 oranında kükürt uzaklaştırma 0.25M konsantrasyonda elde edilmiştir.

Klasik ısıtma şartlarında yapılan kükürt uzaklaştırma deneylerinde en yüksek oranda kükürt uzaklaştırma CuCl_2 ile yapılan deneylerde 0.75M CuCl_2 konsantrasyonu, 200 °C ortam sıcaklığı ve 60 dakikalık reaksiyon süresinde elde edilmiş ve bu şartlarda bünyede bulunan kükürdün %13.67'si başarılı bir şekilde uzaklaştırılabilmıştır. Aynı şekilde CuSO_4 ile yapılan deneylerde %13.50 kükürt uzaklaştırma 0.19M CuSO_4 konsantrasyonu, 150 °C ortam sıcaklığı ve 60 dakikalık reaksiyon süresinde elde edilmiştir. CoCl_2 ile yapılan deneylerde %18.69 oranında kükürt uzaklaştırma 2M CoCl_2 konsantrasyonu, 60 °C ortam sıcaklığı ve 3 saatlik reaksiyon süresinde elde edilmiştir. %13.94 oranında kükürt uzaklaştırma 0.5M HgCl_2 konsantrasyonu, 100 °C ortam sıcaklığı ve 30 dakikalık reaksiyon süresinde elde edilmiştir. %9.88 oranında bünyeden uzaklaştırılan kükürt ise 0.25 M NiCl_2 konsantrasyonu, 200 °C

sıcaklık ve 2 saatlik reaksiyon süresinde elde edilmiştir. Klasik ısıtma ortamında elde edilen bu sonuçlar incelendiğinde önemli oranda kükürdün bünyeden uzaklaştırılabildiği görülmektedir. Önceden yapılmış olan çalışmalar incelendiğinde belirli oranlarda kükürdün uzaklaştırılabildiği ifade edilmektedir [9, 32, 130].

Elektron transfer yönteminde mikrodalga enerji ile ısıtmanın kükürt uzaklaştırmadaki etkinliğinin belirlenmesi amacıyla farklı mikrodalga güç seviyeleri ve reaksiyon sürelerinde deneyler gerçekleştirilmiştir. Elektron transfer yönteminde mikrodalga enerjinin uygulandığı bir çalışmaya rastlanmamıştır. Mikrodalga enerji altında 0.75M CuCl_2 konsantrasyonunda gerçekleştirilen kükürt uzaklaştırma deneylerinde en yüksek oranda kükürt %18.05 oranında 360 W güç ve 6.5 dakika reaksiyon süresinde elde edilmiştir. 0.19M CuSO_4 konsantrasyonunda %14.84 oranında kükürt uzaklaştırma 720 W mikrodalga gücü ve 1.5 dakika reaksiyon süresinde elde edilmiştir. 2 M CoCl_2 konsantrasyonunda yapılan deneylerde, %12.03 oranında kükürt 360 W mikrodalga gücü ve 5 dakikalık reaksiyon süresinde elde edilmiştir. NiCl_2 ile gerçekleştirilen kükürt uzaklaştırma deneylerinde, %15.47 oranında kükürt 0.25M NiCl_2 konsantrasyonunda 360 W mikrodalga gücü ve 5 dakikalık reaksiyon süresinde elde edilmiştir. 0.1M HgCl_2 konsantrasyonunda mikrodalga enerji altında yapılan deneylerde %21.60 oranında kükürt 1200 W güç ve 1.5 dakikalık reaksiyon süresinde elde edilmiştir.

Klasik ısıtma ve mikrodalga enerjinin elektron transfer yönteminde kükürt uzaklaştırmaya olan etkileri karşılaştırıldığında, CuCl_2 ile klasik ısıtma ile %13.67 oranında kükürt uzaklaştırılabilirken, mikrodalga enerji altında %18.05 oranında uzaklaştırma elde edilmiştir. CuSO_4 ile klasik ısıtma ile %13.50 kükürt uzaklaştırılırken mikrodalga enerji altında %14.84 oranında uzaklaştırma sağlanmıştır. CoCl_2 , NiCl_2 ve HgCl_2 ile yapılan deneylerde sırasıyla klasik ısıtma ile % 18.69, 8.99 ve 13.94 kükürt uzaklaştırılabilirken mikrodalda enerji altında %12.03, %15.47 ve %21.60 oranlarında kükürt başarılı bir şekilde uzaklaştırılabilmektedir. Görülmektedir ki; mikrodalga enerji elektron transfer yönteminde klasik ısıtmaya göre daha fazla kükürdün bünyeden uzaklaştırılmasını sağlamaktadır. Bu durum mikrodalga enerjinin kömür ve içerdiği kükürdün atomik yapısı üzerinde çeşitli etkileşimler gerçekleştirerek, mevcut C-S, S-S yapılarının bozularak ilave edilen metal tuzları ile bağ kurmaları sağlanıp, sulu ortamda kolayca çözünebilir yapılar oluşturulabilmektedir. Elde edilen sonuçlar genel olarak incelendiğinde uzaklaştırılan kükürt miktarları yine istenilen seviyelerin çok altında kalmaktadır. Kükürt uzaklaştırma oranlarının düşük seviyelerde kalmasının da, yine yöre kömürlerinin içermiş olduğu kükürtlü yapıların farklılığından ve bulunma oranlarından kaynaklandığı gibi, elektron transfer yönteminin daha etkin bir şekilde kullanılamamış olmasından kaynaklanmaktadır.

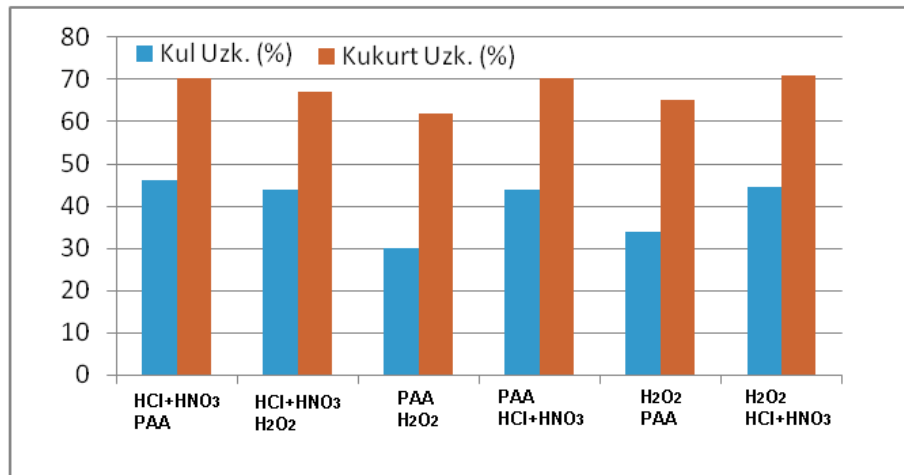
4.4.3 Farklı yöntemlerin bir arada kullanılması

4.4.3.1 İki kademe kimyasal yöntem sonuçları

Önceki bölümlerde hem bazik hemde asidik kimyasal ortamda gerçekleştirilen kül ve kükürt uzaklaştırma sonuçları verilmiştir. Tek kademe bazik kimyasal ortamda gerçekleştirilen deneylerde kükürt uzaklaştırma oranları %9-12 arasında değişirken, asidik kimyasal ortamda gerçekleştirilen deneylerde bu oran %60-67 seviyelerine kadar çıkmaktadır. Bu bölümde iki kademeli olarak bazik+asidik ve asidik+asidik kimyasal ortamların Gediz yöresi kömürlerinden kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkileri araştırılmıştır. Yapılan deneylerde kül ve kükürt uzaklaştırmada daha fazla etkili oldukları görülen HCl+HNO₃, H₂O₂ ve PAA asidik kimyasal ortam, NaOH ve KOH bazik kimyasal ortam olarak kullanılmışlardır. Deney şartları olarak önceden belirlenen en yüksek kükürt uzaklaştırmanın elde edildiği şartlara bağlı kalınarak deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

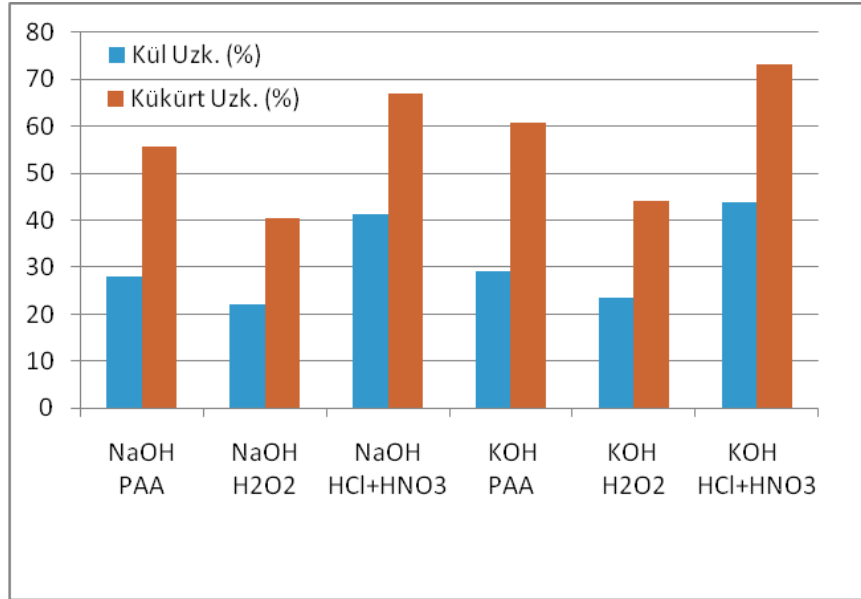
Şekil 4.119'daki iki kademe halinde asidik kimyasal ortamda yapılan kül ve kükürt uzaklaştırma deney sonuçları incelendiğinde, birinci kademelerde gerçekleştirilen kül ve kükürt uzaklaştırma işlemlerinin daha etkili olduğu görülmektedir. Birinci kademede uzaklaştırma işlemlerinde kömür numunelerinin kül ve kükürt içeriklerinin nisbeten iri ve serbest olan tanecikler üzerinde etkili oldukları belirlenmiş, önemli oranda kül ve kükürt içeriğinde azalmalar saptanmıştır. Birinci kademe işlemlerde, taneciklerin çatlak ve gözenekleri içerisine girerek kül ve kükürt içeriklerini etkilerken, süzülen ve kurutulan taneciklerin çatlak ve gözeneklerinde kalan ve uzaklaştırılamayan kimyasal maddeler, çatlak ve gözenekleri bloke ederek ikinci kademe kimyasal işlemlerde uzaklaştırma oranlarının daha az olmasına neden olmaktadır. En etkili kimyasal olarak belirtilen HCl+HNO₃ bünyede bulunan kükürdün %66.95'ini birinci kademede uzaklaştırırken, ikinci kademede uygulanan PAA sadece %3.26 oranında bünyeden kükürt uzaklaştırılabilmesinde etkisi olabilmıştır, yine ikinci kademede H₂O₂ ile sadece %0.21'lik bir iyileşme meydana gelmektedir. PAA tek başına yöre kömürlerinden %55.64 oranında kükürt uzaklaştırabilirken, ikinci kademede H₂O₂'nin etkisi %6.24, HCl+HNO₃'ün etkisi ise %15.64 oranında olmuştur. H₂O₂ ile yapılan birinci kademe işlemlerde %25.37 oranında kükürt bünyeden uzaklaştırılabilirken, ikinci kademede PAA'nın kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi %24.62, HCl+HNO₃'ün kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi %30.67 seviyelerinde olmuştur. Aynı değerlendirme kül uzaklaştırma oranları için yapıldığında, birinci kademede HCl+HNO₃ kullanılarak bünyede bulunan külün %38.73'ü uzaklaştırılabilirken, ikinci kademede PAA'nın kül uzaklaştırmaya %7.4, H₂O₂'nin ise etkisi %5.05 seviyelerinde olmuştur. İlk kademede PAA'nın tek başına kullanılması ile külün

%25.89'u uzaklaştırılabilirken ikinci kademedeki kullanılan H_2O_2 ile uzaklaştırılan kül miktarı %6.27, $HCl+HNO_3$ ile külün %15.64'ü uzaklaştırılabilmiştir. H_2O_2 ilk kademe tek başına kullanıldığında %20.83 oranında külü bünyeden uzaklaştırabilirken, ikinci kademedeki PAA ile külün %24.62'si, $HCl+HNO_3$ ile ilave olarak külün %30.67'si başarılı bir şekilde uzaklaştırılabilmiştir. Görülmektedir ki iki kademe halinde asidik-asidik kimyasal ortam şeklinde gerçekleştirilen kül ve kükürt uzaklaştırma çalışmalarından önemli sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 4.119 İki kademe asidik kimyasal ortamın kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi

Benzer durum ilk kademedeki bazik, ikinci kademedeki asidik kimyasal ortamın kullanıldığı kül ve kükürt uzaklaştırma deneylerinde de görülmüştür (Şekil 4.120). NaOH tek başına bünyede bulunan toplam kükürdün %10.37'ni uzaklaştırabilenken, ikinci kademedeki PAA kullanılarak kükürdün %45.36'si, H_2O_2 ile %30.07'si, $HCl+HNO_3$ ile %56.69'ü ilave olarak başarılı bir şekilde uzaklaştırılabilmiştir. KOH'in ilk kademedeki kullanılması ile bünyede bulunan toplam kükürdün %11.08'i uzaklaştırılabilirken yine ikinci kademedeki PAA ile kükürdün ilave olarak %49.62'si, H_2O_2 ile %32.97'si ve $HCl+HNO_3$ ile %61.97'si uzaklaştırılabilmiştir. Görülmektedir ki bazik ve asidik kimyasal ortamların birlikte kullanıldığı deneylerden de etkili sonuçlar elde edilebilmiştir.



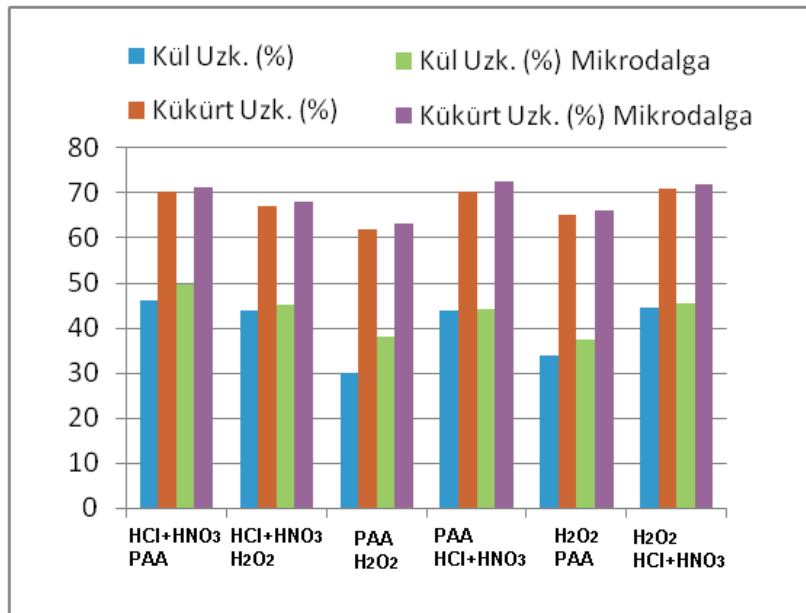
Şekil 4.120 İki kademeli bazik-asidik kimyasal ortamın kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi

Yapılan bu çalışmalar topluca değerlendirildiğinde, iki kademeli asidik-asidik kimyasal ortam deneylerinde; HCl+HNO₃-PAA ile toplam kükürdün %70.21'i külün %46.13'ü, HCl+HNO₃-H₂O₂ ile toplam kükürdün %67.16'sı külün %43.78'i, PAA-H₂O₂ ile kükürdün %61.91'i külün %30.06'si, PAA-HCl+HNO₃ ile kükürdün %70.28'i külün %43.82'si, H₂O₂-PAA ile toplam kükürdün %65.00 külün %33.94'ü, H₂O₂-HCl+HNO₃ ile kükürdün %71.05'i külün %44.51'i başarılı bir şekilde uzaklaştırılmıştır. İki kademeli bazik-asidik ortam kimyasal işlemde ise; NaOH-PAA ile toplam kükürdün %55.73'ü külün %28.07'si, NaOH-H₂O₂ ile kükürdün %40.44'ü külün %22.13'ü, NaOH-HCl+HNO₃ ile kükürdün %67.06'si külün %41.15'i uzaklaştırılabilirken, aynı şekilde KOH-PAA ile toplam kükürdün %60.70'i külün %29.27'si, KOH-H₂O₂ ile kükürdün %44.05'i külün %23.55'i, KOH-HCl+HNO₃ ile kükürdün %73.05'i külün %43.80'i uzaklaştırılabilmiştir. Böylece %25.99 kül ve %7.06 kükürt içeren Gediz yöresi kömürlerinden HCl+HNO₃-PAA ile %14.00 kül ve %2.10 kükürt içeren, HCl+HNO₃-H₂O₂ ile %14.61 kül ve %2.31 kükürt içeren, PAA-H₂O₂ ile %18.17 kül ve %2.68 kükürt içeren, PAA-HCl+HNO₃ ile %14.60 kül ve %2.09 kükürt içeren, H₂O₂-PAA ile %17.16 kül ve %2.47 kükürt içeren, H₂O₂-HCl+HNO₃ ile %14.42 kül ve %2.04 kükürt içeren, NaOH-PAA ile %18.69 kül ve %3.12 kükürt içeren, NaOH-H₂O₂ ile %20.23 kül ve %4.20 kükürt içeren, NaOH-HCl+HNO₃ ile %15.29 kül ve %2.32 kükürt içeren, KOH-PAA ile %18.38 kül ve %2.77 kükürt içeren, KOH-H₂O₂ ile %19.89 kül ve %3.95 kükürt içeren, KOH-HCl+HNO₃ ile %14.60 kül ve %1.90 kükürt içeren ürünler elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlardan

görülmektedir ki; iki kademeli kimyasal yöntemler ile kömür bünyesinden kül ve kükürdün uzaklaştırılması ile hem ev hem de sanayide kullanılabilecek nitelikte kömür üretilmiştir.

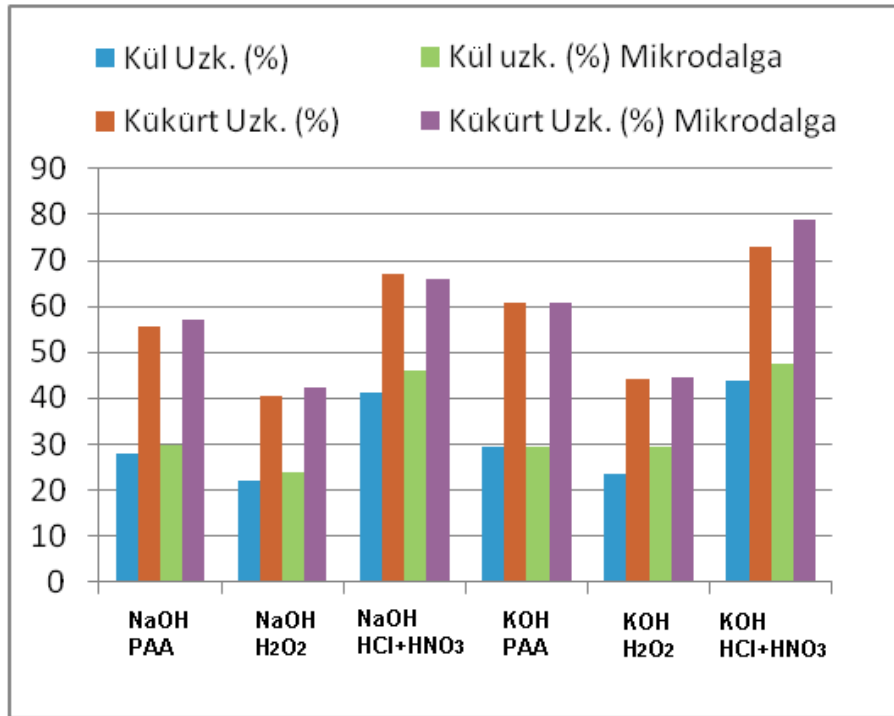
4.4.3.2 Isıl işlem ve kimyasal yöntem deney sonuçları

Farklı yöntemlerin bir arada kullanıldığı çalışmalardan bir diğeri ise ısıl işlem ve sonrasında uygulanan kimyasal yöntemlerdir. Isıl işlem olarak uygulanan klasik ısıtma ve mikrodalga ısıtma ile Gediz yöresi kömürlerinden kükürt uzaklaştırma çalışmalarından elde edilen sonuçlar ile kimyasal yöntemlerin uygulanmasından elde edilen sonuçlar önceki bölümlerde verilmiştir. Isıl işlem uygulanarak yöre kömürlerinde bulunan kükürt belli oranlarda uzaklaştırılabilmiş, bünyede geriye kalan kükürdün de uzaklaştırılabilmesi amaçlanmıştır. En yüksek oranda kükürdün uzaklaştırılabildiği kimyasal yöntemlerin, çalışma şartları uygulanarak elde edilen sonuçlar Şekil 4.121 ve Şekil 4.122’de verilmiştir. Klasik ısıtma ile kömür bünyesinde bulunan kükürdün %39.61’i uzaklaştırılırken, klasik ısıtmadan sonra H_2O_2 ve $HCl+HNO_3$ ile gerçekleştirilen kimyasal işlemler ile kömür bünyesinde bulunan kükürdün sırasıyla %53.08’i ve %68.43’ü başarılı bir şekilde uzaklaştırılmıştır. Mikrodalga ısıtma (800 W- 2 dak) tek başına bünyeden kükürt uzaklaştırmaya yeterli olmazken, mikrodalga işlem sonrasında H_2O_2 kullanılarak gerçekleştirilen kimyasal işlem ile bünyede bulunan kükürdün %46.23’ü, $HCl+HNO_3$ ile %65.55’nin uzaklaştırılabilmesi sağlanmıştır.



Şekil 4.121 Isıl işlem (Mikrodalga) sonrası iki kademeli (asidik) kimyasal ortamın kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi

Önceki bölümde uygulanan asidik-asidik ve bazik-asidik ortam iki kademe kimyasal işlem öncesinde mikrodalga ile ısı işlem (800 W, 2 dak) uygulanarak Gediz yöresi kömürlerinden kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkileri araştırılmış ve elde edilen kül ve kükürt uzaklaştırma sonuçları şekil 4.121 ve 4.122’de verilmiştir. Mikrodalga enerjinin kömürde bulunan kükürdün kimyasal işlem sırasında daha kolay çözünen bir forma dönüştürdüğü çeşitli araştırmacılar tarafından belirtilmektedir [112]. Bu etkiyi ortaya koyabilmek amacıyla çeşitli deneyler gerçekleştirilmiştir. Mikrodalga ile ısı işlem (800 W, 2 dak) sonrası yapılan iki kademe kimyasal yöntem olan HCl+HNO₃-PAA ile toplam kükürdün %71.35’i külün %49.83’ü, HCl+HNO₃-H₂O₂ ile toplam kükürdün %67.89’u külün %45.10’u, PAA-H₂O₂ ile kükürdün %63.15’i külün %37.97’si, PAA-HCl+HNO₃ ile kükürdün %72.70’i külün %44.23’ü, H₂O₂-PAA ile toplam kükürdün %66.05’i külün %37.39’u, H₂O₂-HCl+HNO₃ ile kükürdün %71.84’ü külün %45.42’si başarılı bir şekilde uzaklaştırılabilmektedir.



Şekil 4.122 Isıl işlem sonrası iki kademeli (bazik ve asidik) kimyasal ortamın kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi

Yine benzer şekilde mikrodalga ile ısı işlem sonrasında yapılan iki kademeli bazik-asidik kimyasal kül ve kükürt uzaklaştırma deneylerinde, NaOH-PAA ile toplam kükürdün %57.21’i külün %29.92’si, NaOH-H₂O₂ ile kükürdün %42.27’si külün %23.70’i, NaOH-

HCl+HNO₃ ile kükürdün %65.99'u külün %45.93'u uzaklaştırılmıştır. Mikrodalga sonrası KOH-PAA ile toplam kükürdün %60.70'i külün %29.57'si, KOH-H₂O₂ ile kükürdün %44.45'i külün %29.58'i, KOH-HCl+HNO₃ ile kükürdün %79.05'i külün %47.40'u bünyeden uzaklaştırılmıştır (Şekil 4.122). Böylece %25.99 kül ve %7.06 kükürt içeren Gediz yöresi kömürlerinden ısıtma işlemi sonrası iki kademe kimyasal işlem uygulanarak HCl+HNO₃-PAA ile %13.04 kül ve %2.02 kükürt içeren, HCl+HNO₃-H₂O₂ ile %14.26 kül ve %2.26 kükürt içeren, PAA-H₂O₂ ile %16.12 kül ve %2.60 kükürt içeren, PAA-HCl+HNO₃ ile %14.49 kül ve %1.92 kükürt içeren, H₂O₂-PAA ile %16.27 kül ve %2.39 kükürt içeren, H₂O₂-HCl+HNO₃ ile %14.18 kül ve %1.98 kükürt içeren, NaOH-PAA ile %18.21 kül ve %3.02 kükürt içeren, NaOH-H₂O₂ ile %19.83 kül ve %4.07 kükürt içeren, NaOH-HCl+HNO₃ ile %14.05 kül ve %2.40 kükürt içeren, KOH-PAA ile %18.30 kül ve %2.77 kükürt içeren, KOH-H₂O₂ ile %18.30 kül ve %3.92 kükürt içeren, KOH-HCl+HNO₃ ile %13.67 kül ve %1.47 kükürt içeren ürünler elde edilmiştir. Şekiller incelendiğinde, kimyasal işlem öncesi ısıtma işleminin hem kül hem de kükürt uzaklaştırmada %2-5 arasında değişen oranlarda artışların sağlandığı görülmektedir.

Bir diğer ısıtma işlemi ve kimyasal yöntem uygulaması da; mikrodalga enerjisi altında NaOH, KOH ve NaOH-KOH karışımı kullanarak yapılan kükürt uzaklaştırma çalışmalarıdır. Bazik ortam içerisinde Gediz yöresi kömürlerinden kükürdün uzaklaştırılması amacıyla çeşitli deneyler gerçekleştirilmiş ve tek kademe atmosferik basınç ve düşük sıcaklıkta %9-12, yüksek sıcaklık ve basınç altında %39-42 oranında kükürdün uzaklaştırılabildiği görülmüştür. Mikrodalga enerjisinin bazik kimyasal ortamda kükürt uzaklaştırmaya olan etkisini belirlemek amacıyla farklı mikrodalga güç seviyesi (360, 720 ve 1200 W) ve reaksiyon sürelerinde (1, 2 ve 3 dak) deneyler gerçekleştirilmiştir. Bazik ortam olarak NaOH, KOH ve NaOH-KOH karışımları kullanılmıştır. Yapılan bu çalışmalarda bir diğer parametre olarak bazik ortam/kömür oranı (1, 2.5, 5, 10) kullanılmıştır. Temsili olarak alınan 1 gr kömür numunesi önceden hazırlanmış olan 20 ml bazik çözelti ile iyice ıslanana kadar manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Karıştırılan bazik ortam ve kömür, ısıtıcı üzerinde yaklaşık 15-20 dakika ısıtılarak suyun buharlaştırılıp erimiş kostiğin karışım içerisinde kalması sağlanmıştır. Elde edilen erimiş kostik-kömür karışımı mikrodalga enerjisi altında (fırın içerisinde) ısıtma işlemine tabi tutularak bünyeden kükürdün uzaklaştırılmasına çalışılmıştır. İşlem sonucunda karışım ince filtre kâğıtları kullanılarak süzülmüş, sıcak saf su ile defalarca yıkanarak kimyasal maddelerin tamamıyla uzaklaştırılması sağlanmıştır. Elde edilen süzülmüş ürün etüvde kurutulmuş, standart kül ve kükürt analizleri gerçekleştirilmiştir.

NaOH'ın tek başına kullanıldığı deneylerde en yüksek oranda kükürdün uzaklaştırılabildiği çalışma şartları olarak NaOH/kömür oranı 2.5, 720 W mikrodalga güç

seviyesi ve 3 dakikalık reaksiyon süresinde kömür bünyesinde bulunan kükürdün %39.97'si uzaklaştırılabilirken, külün ise %45.31'i uzaklaştırılabilmektedir. Böylece yapılan bu çalışma ile % 7.06 kükürt ve %25.99 kül içeren Gediz yöresi kömürlerinden %4.24 kükürt ve %14.22 kül içeren ürün elde edilmiştir. KOH'ın tek başına kullanılan deneylerde ise KOH/kömür oranı 5, 360 W güç seviyesi ve 3 dakikalık reaksiyon süresinde toplam kükürdün %49.28'i, külün ise %23.35'i uzaklaştırılabilmektedir. Böylece KOH kullanılan bu deneylerde %3.58 kükürt ve %19.93 kül içeren ürün elde edilmiştir.

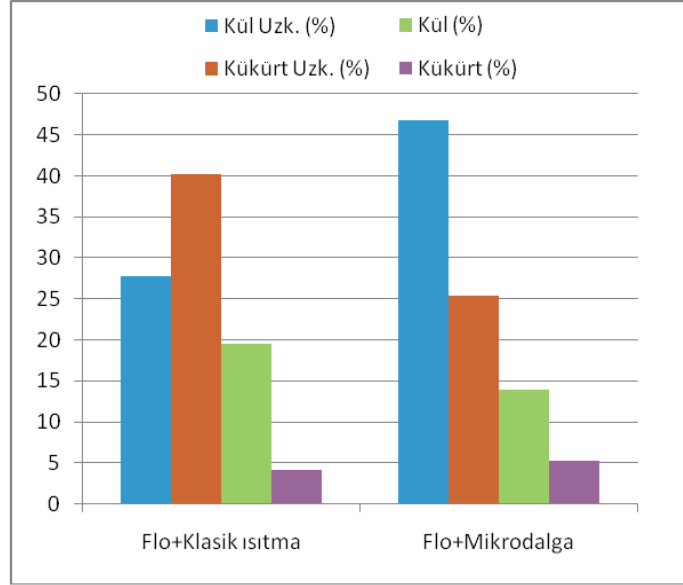
NaOH ve KOH'in eşit miktarlarda karıştırılması ile elde edilen bazik ortamda yapılan mikrodalga enerji altındaki kükürt uzaklaştırma çalışmalarında, NaOH ve KOH'ın ayrı ayrı kullanıldığı deneylerden elde edilen sonuçlardan farklı olarak %61.99 oranında kükürt ve %45.54 oranında kül bünyeden başarılı bir şekilde uzaklaştırılabilmektedir. Elde edilen bu sonuçlar NaOH-KOH/kömür oranı 5, 1200 W mikrodalga gücü ve 1 dakikalık reaksiyon süresinde yapılan deneylerden sağlanmıştır. Yapılan bu işlem sonucunda %7.06 kükürt ve %25.99 kül içeren Gediz yöresi kömürlerinden %2.69 kükürt ve %14.16 kül içeren ürün elde edilmiştir.

Daha önce yapılan deneylerde de belirtildiği gibi mikrodalga enerji tek başına Gediz yöresi kömürlerinden kükürt uzaklaştırmada etkili olamaz iken, yardımcı işlem olarak uygulandığında uzaklaştırılan kükürt miktarını önemli ölçüde arttırmaktadır. Mikrodalga enerji ile yapılan bu çalışmalardan; kömür içerisindeki kükürdün kimyasal ortam içerisinde daha kolay çözünebilen bir forma dönüştüğü anlaşılmaktadır.

4.4.3.3 Flotasyon-ısıl işlem ve ısıl işlem-flotasyon deney sonuçları

Kömür bünyesinden kükürdün uzaklaştırılmasında flotasyon ve ısıl işlemin birlikte kullanıldığı bu bölümde, önceki bölümlerde belirlenen optimum deney şartları uygulanmıştır. Flotasyon yöntemi ile kömürde bulunan kükürtte arzu edilen uzaklaştırma oranları elde edilemezken, önemli oranda mineral madde uzaklaştırılabilmektedir (%53.21). Isıl işlem (klasik ve mikrodalga ile) sırasında kömürün inorganik ve organik kısımları farklı ısınma özellikleri göstermekte, bu durumun kükürt uzaklaştırmada önemli bir rol oynadığı çeşitli araştırmacılar tarafından ifade edilmektedir. Kömürün yapısında bulunan karbonatlı mineraller (dolomit, kalsit, siderit vs.) ısıl işlem sırasında bozunarak çeşitli gaz formuna dönüşen kükürt bileşiklerini (H_2S , SO_2) yakalayarak bünyede kalmasına neden olmakta, uzaklaştırılan kükürt miktarının düşük seviyelerde kalmasını sağlamaktadır. Isıl işlem öncesi mineral maddenin kömür bünyesinden uzaklaştırılmasının kükürt uzaklaştırma oranı üzerinde olumlu etkiler gösterdiği yine bir çok araştırmacı tarafından belirtilmektedir [41, 44, 46, 54]. Bu amaçla Gediz

yöresi kömürlerinden kükürt uzaklaştırmada bu iki yöntemin sıraları değiştirilerek uygulanmış, elde edilen sonuçlar şekil 4.123’de verilmiştir. Şekil 4.123 incelendiğinde flotasyon sonrasında klasik ısıtma ile önemli oranda kükürt bünyeden uzaklaştırılabilirken, flotasyon sonrasında mikrodalga ısıtma ile önemli oranda külün uzaklaştırılabildiği görülmektedir. Önceki bölümlerde de belirtildiği gibi klasik ısıtma, kömür bünyesinden kükürt uzaklaştırmada önemli oranda (%39,61) etkilidir, fakat ısıtma işlemi sırasında kömür bünyesinde bulunan nem ve uçucu maddelerin uzaklaşması, kömür numunelerinde belirgin bir kütle kaybına neden olmaktadır. Yanma sonrasında geriye kalan mineral maddeler ise kül oranının belirgin bir şekilde artmasına neden olmaktadır. Elde edilen sonuçların incelenmesi neticesinde uzaklaştırılan kükürt oranının istenilen seviyelerden düşük olduğu görülmektedir. Bilindiği gibi iri boyutta gerçekleştirilen ısıtma işlemi uzaklaştırılan kükürt oranının daha fazla olduğu, fakat bu çalışmada flotasyon işleminin önce uygulanması, tane boyutunun küçültülmesine (-350 mikron) neden olmuş bu durum uzaklaştırılan kükürt oranının daha düşük seviyelerde kalmasını sağlamıştır. Mikrodalga ısıtma tek başına uygulandığında kükürt uzaklaştırmada önemli bir etki göstermediği önceki bölümlerde ifade edilmişti, fakat flotasyon ile mineral maddenin büyük bölümü uzaklaştırıldıktan sonra gerçekleştirilen mikrodalga ile ısıtma işlemi %25 seviyelerinde kükürt bünyeden uzaklaştırılabilmektedir. Bu durum mikrodalga ile kısa sürede çıkan yüksek sıcaklıklar nedeniyle bünyede bulunan kükürdün bir kısmının sıvı ve gaz formunda uzaklaştığını göstermektedir. Mikrodalga ile yapılan ısıtma işlemi sırasında numuneler üzerinde meydana gelen ısıtma daha önceki bölümlerde belirtildiği gibi yaklaşık 200 °C civarındadır, fakat klasik ısıtma deneyleri 600 °C’de gerçekleştirilmektedir. Bu iki sıcaklık kömür bünyesinden uzaklaştırılan kükürt ve uçucu madde miktarlarının farklı olmasına neden olmaktadır. Uzaklaştırılan kükürt ve uçucu maddeler geriye kalan mineral maddelerin kütle içerisindeki oranlarının artmasına neden olmakta bu durum her iki ısıtma işlemi sonrasında kömürün içerdiği kül oranının bir miktar artmasına neden olmuştur. Klasik ısıtma deneyleri sonucu elde edilen ürünlerin kül içerikleri, mikrodalga ısıtma sonrasında elde edilen ürünlerin kül içeriklerinden daha fazladır. Bu durum şekil 4.123’de belirgin bir şekilde görülmektedir. Böylece önce flotasyon ardından klasik ısıtma uygulanarak %25.99 kül ve %7.06 kükürt içeren Gediz yöresi kömürlerinden %19.54 kül ve %4.20 kükürt içeren ürün elde edilirken, mikrodalga ısıtma ile %13.92 kül ve %5.26 kükürt içeren ürünler elde edilmiştir.



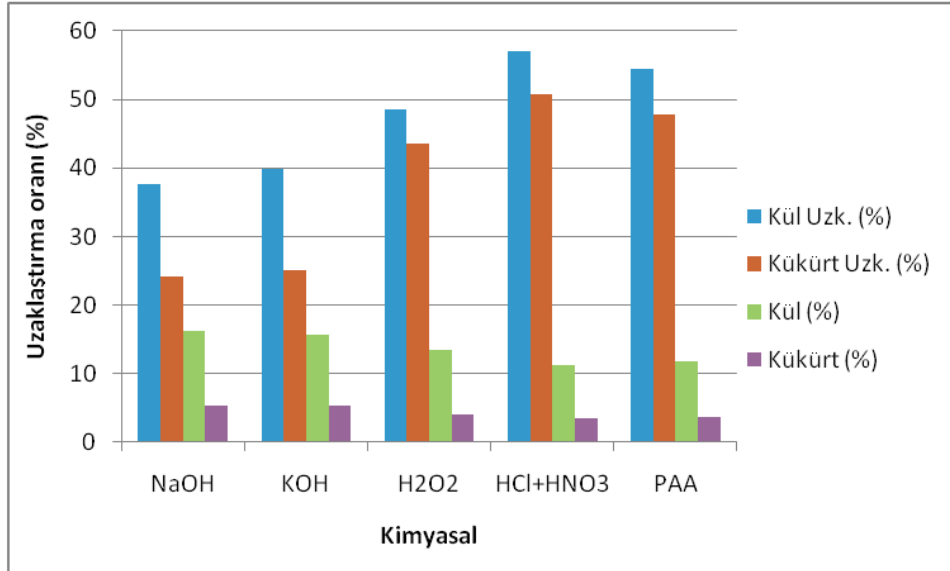
Şekil 4.123 Flotasyon ve ısıtma işlemin kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi

Özbayoğlu ve diğ 2009 [113] yapmış oldukları bir çalışmada, düşük kaliteli kömür, flotasyon işlemi öncesinde mikrodalga enerjiye maruz bırakılmış, ısıtma işleminden sonra (yüksek oranda nem içeren kömürlerin yüzeylerinde oluşan fonksiyonel gruplar, kömürün hidrofobitesinin azalmasına neden olmakta, uygulanan ısıtma işlemi kömürde bulunan nemin uzaklaşmasını sağlamaktadır) kömürün flotasyon kabiliyetinin arttığı ifade edilmiştir. Gediz yöresi kömürleri düşük nem içeriklerine sahip olmaları nedeniyle, uygulanan ısıtma işlemi kömürün hidrokarbon yapısını etkilemekte, flotasyon kabiliyetinin azalmasına neden olmaktadır. Gediz yöresi kömürleri ile önce ısıtma işlemi ardından flotasyon yöntemi uygulanarak gerçekleştirilen deneylerde, önce flotasyon ardından ısıtma işleminin uygulandığı durumdan oldukça farklı sonuçlar elde edilmiştir. Isıtma işlemi olarak mikrodalganın kullanıldığı deneylerden sonra yapılan flotasyon deneyleri sonucunda %34.04 oranında kül, %13.02 oranında kükürt büneden uzaklaştırılabilmektedir. Böylece %25.99 kül ve %7.06 kükürt içeren yöre kömürlerinden %17.14 kül ve %6.14 kükürt içeren ürün elde edilmiştir. Gediz yöresi kömürlerinin flotasyon kabiliyetinin oldukça yüksek olmasına rağmen mikrodalga enerji ile gerçekleştirilen ısıtma işlemi, kömürün flotasyon özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir.

4.4.3.4 Isıtma işlemi, flotasyon ve kimyasal yöntem deney sonuçları

Üç kademe olarak tasarlanan deneyler ile Gediz yöresi kömürlerinden, daha fazla kül ve kükürdün uzaklaştırılabilirliğini saptama amacıyla ısıtma işlemi, flotasyon ve kimyasal yöntemlerin sırasıyla uygulandığı deneyler gerçekleştirilmiştir. Önceki bölümde belirtildiği gibi mikrodalga

enerji ile ısı işlem kömürün flotasyon kabiliyetini azaltmaktadır, fakat kimyasal işlem sırasındaki kökürdün davranışlarını da olumlu yönde etkilemektedir. Bu durum dikkate alınarak üçlü mekanizma uygulanmıştır. Yine yapılan çalışmalarda belirtilen en uygun çalışma şartları uygulanmış ve elde edilen sonuçlar şekil 4.124’de verilmiştir. Şekil 4.124 incelendiğinde ısı işlem ardından flotasyon uygulaması ile %34.02 olan kül uzaklaştırma oranı üçüncü kademede kimyasal olarak NaOH kullanıldığında %37.64’e, KOH kullanıldığında %39.88’e, H₂O₂ kullanıldığında %48.50’ye, PAA kullanıldığında %54.37’ye, HCl+HNO₃ kullanıldığında %56.94’e yükselmiştir. %13.02 olan kökürt uzaklaştırma oranı ise NaOH ile %24.14’e, KOH ile %25.05’e, H₂O₂ ile %43.50’ye, PAA ile %47.87’ye ve HCl+HNO₃ ile %50.81’e yükselmiştir.



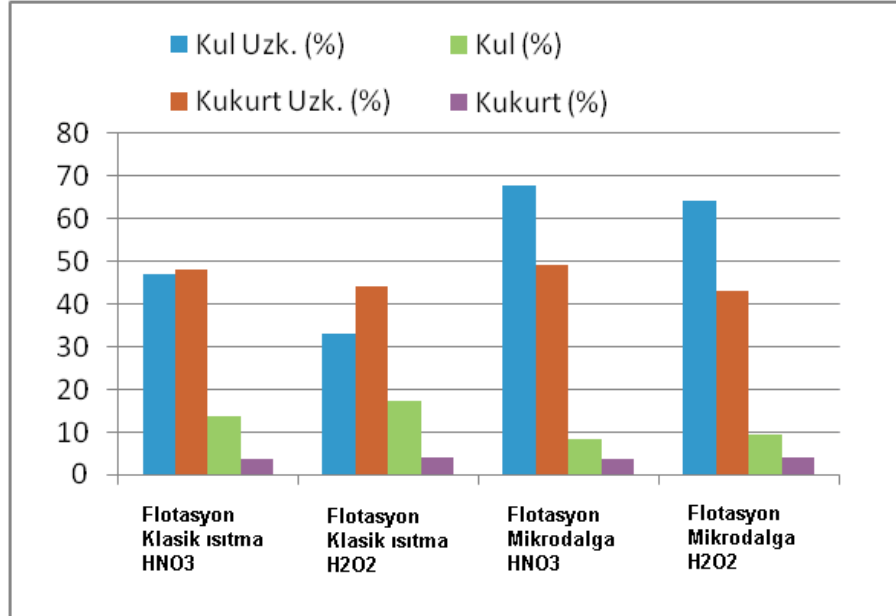
Şekil 4.124 Isıl işlem, flotasyon ve kimyasal yöntemin kül ve kökürt uzaklaştırmaya olan etkisi

Görüldüğü gibi mikrodalga ile ısı işlem kömürün flotasyon kabiliyeti üzerinde olumsuz etkiler gösterirken, kömürün kimyasal işleme olan yatkınlığında ise artışların olmasına neden olmaktadır. Sonuçlar toplu olarak değerlendirildiğinde kömürden kül uzaklaştırmada üçlü mekanizmanın etkili olduğunu söylemek mümkün değil iken, kökürt uzaklaştırmada elde edilen sonuçlar daha olumludur. Fakat kimyasal yöntemin tek kademe uygulanması ile elde edilen kökürt uzaklaştırma sonuçları ile karşılaştırıldığında H₂O₂ ile gerçekleştirilen üçlü mekanizmada az da olsa bir iyileşme görülürken, PAA ve HCl+HNO₃ ile elde edilen sonuçlarda bir miktar gerilemenin olduğu görülmektedir. Aynı şekilde kül uzaklaştırma sonuçları

incelendiğinde üçlü mekanizmanın her üç kimyasal ile oldukça etkili iyileştirmelerin olduğu görülmektedir.

4.4.3.5 Flotasyon, ısı işlem ve kimyasal yöntem deney sonuçları

Bir diğer üçlü mekanizma olarak ilk kademede düşük küllü ürünün elde edildiği flotasyon yöntemi, ikinci kademede kül oranı düşük olan malzemenin ısı işlem ile bünyesinde bulunan kükürdün bir kısmının uzaklaştırılması ve son kademede kimyasal yöntemin uygulanması ile geriye kalan kükürdün bünyeden uzaklaştırılmasına çalışılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.125’de verilmiştir. Isıl işlem olarak hem klasik ısıtma hem de mikrodalga enerjinin kullanıldığı bu çalışmada, yine önceden belirlenen en uygun çalışma şartlarına bağlı kalmıştır. Şekil 4.125 incelendiğinde üçlü mekanizmada mikrodalga enerjinin kül ve kükürt uzaklaştırmada klasik ısıtmaya oranla daha etkili olduğu görülmektedir. Önceki bölümlerde de belirtildiği gibi mikrodalga enerji kömür bünyesinde bulunan kükürdün kimyasal işlem sırasında daha kolay çözünebilen bir forma dönüştürmektedir. Mikrodalga enerji tek başına istenilen etkiyi gösteremediği fakat diğer yöntemler ile uygulanması durumunda etkili olduğu görülmektedir. Sadece flotasyon yöntemi ile kömürden %14.02 oranından kükürt, %53.21 oranında kül uzaklaştırılabilirken, devamında uygulanan klasik ısı işlem ile kükürt uzaklaştırma oranı %37.82 olurken kül uzaklaştırma oranı ise %28.01 (kül oranının düşmesinin sebebi daha önceki bölümlerde açıklanmıştır) olmaktadır, mikrodalga ile yapılan ısı işlemde kükürt uzaklaştırma oranı %25.50 iken, kül uzaklaştırma oranı ise %46.94 olmuştur. Klasik ısı işlemlerden sonra uygulanan kimyasal yöntem olarak H_2O_2 kullanıldığında kükürtte %48.16’lık uzaklaştırma elde edilirken külde %33.13 seviyelerinde kalmıştır. $HCl+HNO_3$ kullanılması durumunda kükürt uzaklaştırma oranı %48.16 iken, kül uzaklaştırma oranı %48.63 seviyelerindedir. Mikrodalga ile ısıtma sonrasında kimyasal işlem olarak H_2O_2 kullanılması durumunda bünyeden kükürt uzaklaştırma oranı %43.20 olurken kül uzaklaştırma oranı %64.22 seviyelerinde olmuş, $HCl+HNO_3$ kullanıldığı zaman ise %49.15 kükürt uzaklaştırılırken %67.95 oranında kül bünyeden uzaklaştırılmıştır. Üçlü mekanizma ile elde edilen sonuçlar kimyasal yöntemin tek kademe uygulandığı deneyler ile karşılaştırıldığında kükürt uzaklaştırma oranlarında çok cüzi bir artış gerçekleşirken, kül uzaklaştırma oranları olarak değerlendirildiğinde H_2O_2 için olumlu bir artış, $HCl+HNO_3$ için çok az bir düşüşün olduğu görülmektedir.



Şekil 4.125 Flotasyon, ısıtma işlem ve kimyasal yöntemlerin kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi

Böylece üçlü mekanizmanın kullanıldığı durumda %25.99 kül ve %7.06 kükürt içeren Gediz yöresi kömürlerinden flotasyon, klasik ısıtma ve HCl+HNO₃ ile %13.35 kül ve %3.66 kükürt içeren, H₂O₂ ile %17.38 kül ve %3.66 kükürt içeren ürünler elde edilirken; flotasyon, mikrodalga ısıtma ve HCl+HNO₃ ile %8.33 kül ve %3.59 kükürt içeren, H₂O₂ ile %9.3 kül ve %4.01 kükürt içeren ürünler elde edilmiştir.

Çeşitli kül ve kükürt uzaklaştırma yöntemlerinin bir arada kullanıldığı deneylerden elde edilen sonuçlar incelendiğinde, birden fazla yöntemin bir arada uygulanması kömür bünyesinden uzaklaştırılan hem kül, hem de kükürt miktarında önemli artışların olmasına neden olmaktadır. Yöntemlerin uygulanış sıraları uzaklaştırılan kül ve kükürt miktarlarında farklılıklara neden olmaktadır. Bu durum yöre kömürlerinin içerdiği kükürt ve mineral madde türlerinin uygulanan yöntemlere göre farklı duyarlılıklar göstermelerinden kaynaklanmaktadır. Örneğin, fiziksel kükürt uzaklaştırma yöntemleri sadece piritik kükürt üzerinde azda olsa etkili olurken, kimyasal kükürt uzaklaştırma yöntemleri piritik kükürt üzerinde oldukça etkili olmuş, ve organik kükürt türlerinin belirli kısımlarında da etkili olabilmektedir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Gediz yöresi kömürleri düşük nem (%1.5-3) ve yüksek ısı değere (5500-6000 kcal/kg) sahip olmasına karşılık içerdikleri mineral madde (%25.99) ve kükürt (%7.06) nedeniyle kullanımı bir çok yerleşim birimi ve endüstride (demir-çelik, şeker fabrikaları, termik santral, çimento vs.) kısıtlanmış durumdadır. Önceki yıllarda yıllık 150.000 ton kömür üretim kapasitesine sahip olan Gediz yöresi, ürettikleri kömürlerin büyük bölümünü şeker ve çimento fabrikalarına satmaktaydı. Dünyada olduğu gibi ülkemizde de gelişmekte olan çevresel hassasiyetler nedeniyle, yöre kömürlerinin üretimi ve satışı her yıl giderek azalmış ve yöre ekonoomisinin bu durumdan olumsuz yönde etkilenmesine neden olmuştur.

Kömürün kullanılması sırasında meydana gelen olumsuz çevresel etkileri en aza indirmek amacıyla, Gediz yöresi kömürlerinde bulunan kükürdün, kullanılmadan önce bünyeden uzaklaştırılma olanakları, doktora tezi konusu kapsamında araştırılmıştır. Bu amaçla çeşitli fiziksel ve kimyasal kükürt uzaklaştırma yöntemleri uygulanmış ve elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- Çalışmalarda öncelikli olarak Gediz yöresi kömürlerinin yıkanabilme karakteristiklerinin belirlenmesi amacıyla yüzdürme-batırma testleri yapılmıştır. Sınıflandırılan (63-2 mm) yöre kömürleri farklı ağır-ortam yoğunluklarında (1.3-2.0 gr/cm³) yüzdürme-batırma testlerine tabi tutulmuş ve elde edilen sonuçlar ile yüzdürme-batırma eğrileri (Henry-Rheinhard) çizilmiştir. Yapılan testlerde görülmüştür ki Gediz yöresi kömürleri oldukça yüksek yıkanabilme kabiliyetine sahiptir. Yapılan testlerden en uygun ağır-ortam yoğunluğu olarak 1.5 gr/cm³ belirlenmiş ve bu yoğunlukta yapılacak bir zenginleştirme işleminde beslenen malzemenin yaklaşık %73'nün yüzebileceği, yüzen bu temiz kömürün külünün %12-14 arasında olabileceği görülmüştür. Yine bu yoğunlukta batan kısmın külünün %52 dolaylarında olabileceği tespit edilmiştir. Yapılan bu çalışma ile yöre kömürlerinden büyük oranda mineral madde uzaklaştırılabilirken, kömürün içerdiği kükürtte istenilen şekilde bir azalmanın olmadığı görülmüştür. Bu durum Gediz yöresi kömürlerinin içerdikleri kükürdün yarıya yakınının organik kökenli olması ve geriye kalan piritik kükürdün ise çok ince boyutta ve kömür yapısı içerisinde dağılmış olmasından kaynaklanmaktadır.
- Fiziksel kükürt uzaklaştırma yöntemlerinden ilk olarak manyetik ayırma yöntemi uygulanmıştır. Deneylerde Carpco marka yüksek alan şiddetli, manyetik alanın uygulanan elektrik akımı ile ayarlanabildiği, tamburlu kuru manyetik ayırıcı kullanılmıştır. Gediz yöresi kömürlerinden piritik kükürdün uzaklaştırılması amaçlanan

bu çalışmada ilk olarak herhangi bir işlem uygulanmadan -106+75 mikron tane boyutundaki kömür ile manyetik ayırma (16500 gauss manyetik alan, 10 rpm tambur hızı) deneyleri gerçekleştirilmiş ve herhangi bir manyetik ürün elde edilememiştir. Bu durum kömürün içerdiği piritik kükürdün manyetik duyarlılığının yeterli seviyelerde olmadığını göstermiş ve manyetik duyarlılığını arttırmak için mikrodalga ve klasik ısıtma ile ısı işlem uygulanmıştır. Isıl işlem ile bünyede bulunan piritin, manyetik duyarlılığı daha yüksek olan pirotit ve trolite dönüşmesini sağlamaya çalışılmıştır. Farklı mikrodalga güç seviyeleri (300-1200 W) ve bekleme sürelerinde (1-3 dak) ısı işlemine tabi tutulan kömür numuneleri 16500 gauss manyetik alan şiddetine sahip manyetik ayırıcıda ayırma işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen çok az miktardaki manyetik (%4-6) ve manyetik olmayan ürünlerin kükürt içerikleri arasında önemli bir değişimin olmadığı görülmüştür. Benzer durum klasik ısıtma ile yapılan manyetik duyarlılığın artırılması deneylerinde de görülmüştür. Gediz yöresi kömürleri ile gerçekleştirilen yüksek alan şiddetli kuru manyetik ayırıcı ile kükürt uzaklaştırma çalışmalarından, kükürdün yapısından kaynaklanan nedenlerden dolayı arzu edilen sonuçlar elde edilememiştir.

- Bir diğer fiziksel kükürt uzaklaştırma yöntemi olarak, akışkan tabaka ve santrifüj kuvvetin etkili olduğu Knelson konsantratörü kullanılmıştır. 3 inç çaplı ayırma konisine sahip olan Knelson konsantratör ile tane boyutu ve su basıncı gibi çalışma parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Yapılan deneylerde su basıncı artışı ile yoğunluğu düşük olan ürün miktarında bir artış meydana gelmekte, bununla beraber hem kül hem de kükürt oranlarında artışlar olmaktadır. Yapılan deneylerde elde edilen ürünlerin kükürt içeriklerinin birbirlerine yine çok yakın olduğu ve uzaklaştırma oranlarının düşük seviyelerde kaldığı görülmüştür. 14 kPa su basıncı ve -300 mikron tane boyutunda %26.06 oranında kül ve %11.19 oranında kükürt uzaklaştırılabilmiş, böylece %25.99 kül ve %7.06 kükürt içeren Gediz yöresi kömürlerinden %19.23 kül ve %6.27 kükürt içeren ürün elde edilmiştir. Elde edilen uzaklaştırma oranlarının bu denli küçük olması yine yöre kömürlerinin organik kükürt içeriği ve piritik kükürdün çok ince dağılıma sahip olmasından kaynaklanmaktadır.
- Son olarak uygulanan fiziksel kükürt uzaklaştırma yöntemi flotasyon yöntemi olmuştur. Bilindiği üzere kömür ve beraberinde bulunan mineral madde ve çoğunluğu piritik kükürt olan ve iri boyutta serbestleşebilen kükürdün, flotasyon yöntemi ile başarılı bir şekilde uzaklaştırılabildiği bir çok araştırmacı tarafından ifade edilmektedir. Gediz yöresi kömürlerinden kükürt uzaklaştırmak amacıyla çeşitli flotasyon çalışma

parametreleri (tane boyutu, katı oranı, bastırıcı, pH, toplayıcı ve köpürtücü miktarı) üzerinde deneyler gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneylerin sonuçları değerlendirildiğinde, yöre kömürlerinin yüksek flotasyon kabiliyetine sahip olduğu görülmüştür. Bünyede bulunan mineral maddelerin %53.21'i uzaklaştırılabilirken, kükürdün sadece %14.02'lik kısmı uzaklaştırılabilmiştir. Flotasyon deneylerinde görülmüştür ki bünyede bulunan çok ince tane boyutuna sahip olan piritik kükürt, kömür ile birlikte hidrofobik yüzey özelliği göstermektedir. Bilindiği üzere pirit yüzeyinin oksitlenmesi hidrofobik özellik kazanmasına neden olmaktadır. Bu durum dikkate alınarak taze yüzeylerin oluşturulabilmesi amacıyla ultrasonik ses dalgalarından yararlanılmıştır. 5 dakikalık ultrasonik ses dalgalarına maruz bırakılan kömür numuneleri ile yapılan flotasyon deneylerinde mineral maddenin %54.90'i ve kükürdün %14.46'sının uzaklaştırılabildiği görülmüştür. Böylece flotasyon yöntemi ile %25.99 kül ve %7.06 kükürt içeren Gediz yöresi kömürlerinden %12.16 kül ve %6.07 kükürt içeren ürün elde edilirken, ultrasonik ses dalgalarının kullanılması ile %11.72 kül ve %6.04 kükürt içeren ürün elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlardan flotasyon yönteminin yöre kömürlerinden kükürt uzaklaştırmada etkili olmadığı, yine kömürün içerdiği organik kökenli kükürt ve piritik kükürdün çok ince dağılımından kaynaklandığı görülmüştür.

- Fiziksel kükürt uzaklaştırma yöntemlerinin yetersiz kaldığı görülen kükürt uzaklaştırma çalışmalarından sonra kimyasal kükürt uzaklaştırma yöntemlerinin uygulanmasına geçilmiştir. Kimyasal kükürt uzaklaştırma yöntemlerinde ilk olarak bazik kimyasal ortamın etkisi araştırılmıştır. Bazik kimyasal ortam oluşturmak için NaOH, KOH ile süper kritik akışkan olarak belirtilen etanol ve metanolün NaOH ve KOH ile karışımlarından yararlanılmıştır. Yüksek oranda kükürt uzaklaştırmak amacıyla kimyasal konsantrasyonu, ortam sıcaklığı, reaksiyon süresi, karıştırma hızı, tane boyutu ve katı oranı gibi çalışma parametreleri ile deneyler gerçekleştirilmiştir. NaOH ile gerçekleştirilen kükürt uzaklaştırma çalışmalarında, toplam kükürdün %10.37'si, KOH ile %11.08'i, Etanol-NaOH ile %12.84'ü, Etanol-KOH ile %9.13'ü, Metanol-NaOH ile %12.16'sı ve Metanol-KOH ile toplam kükürdün %12.07'si uzaklaştırılabilmiştir. Yapılan bazik kimyasal ortam deneyleri ile %7.06 kükürt içeren Gediz yöresi kömürlerinden NaOH ile %6.33, KOH ile %6.28, Etanol-NaOH ile %6.21, Etanol-KOH ile %6.42, Metanol-NaOH ile %6.20 ve Metanol-KOH ile %6.21 kükürt içeren ürünler elde edilmiştir. Sonuçlardan da anlaşılacağı üzere bazik kimyasal ortamın yöre kömürlerinden kükürt uzaklaştırmada etkili olmadığı görülmektedir.

- Bazik kimyasal ortamda gerçekleştirilen deneyler düşük sıcaklık ve atmosferik basınç altında gerçekleştirildiği için düşük kükürt uzaklaştırma oranları elde edilmiş olabileceğinden, yüksek sıcaklık ve basıncın kükürt uzaklaştırmaya etkisini belirlemek amacıyla otoklav deneyleri gerçekleştirilmiştir. Otoklav cihazının kullanımının kısıtlı olması nedeniyle önceden belirlenen çalışma şartlarına sadık kalınarak sadece 150, 200 ve 275 °C sıcaklık ve 0.5, 1 ve 1.5 MPa basınç altında deneyler gerçekleştirilmiştir. NaOH ile yapılan deneylerde bünyede bulunan kükürdün %39.80'i külün %26.78'i uzaklaştırılabilirken, KOH ile kükürdün %41.78'i külün ise %28.36'sı uzaklaştırılabilmektedir. Böylece %25.99 kül ve %7.06 kükürt içeren Gediz yöresi kömürlerinden NaOH ile %19.03 kül ve %4.25 kükürt, KOH ile yapılan deneylerden %18.62 kül ve %4.11 kükürt içeren ürünler elde edilmiştir. Sonuçlardan da anlaşılacağı üzere yüksek sıcaklık ve basınç hem kül hemde kükürt uzaklaştırmada oldukça etkilidir. Fakat arzu edilen oranlarda kül ve kükürdün uzaklaştırılamadığı görülmektedir.
- Bazik kimyasal ortamın yeteri kadar etkili olamamasından dolayı, asidik kimyasal ortamın Gediz yöresi kömürlerinden kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisini belirlemek amacıyla çeşitli kimyasallar (Hidroklorik asit (HCl), Nitrik asit (HNO₃), Hidrojen peroksit (H₂O₂), Sülfürik asit (H₂SO₄), Hidrojen florür (HF), Demir sülfat (Fe₂(SO₄)₃), Peroksiasetik asit (PAA)) ile deneyler gerçekleştirilmiştir. Yüksek oranda kül ve kükürt uzaklaştırmak amacıyla kimyasal konsantrasyonu, ortam sıcaklığı, reaksiyon süresi, karıştırma hızı, tane boyutu ve katı oranı gibi çalışma parametreleri ile deneyler gerçekleştirilmiştir. HCl (hidroklorik asit) ile %4.19 kül, %4.27 oranında kükürt, HCl-HNO₃ (hidroklorik asit-nitrik asit) ile %38.73 kül, %66.95 kükürt, H₂O₂ (hidrojen peroksit) ile %20.83 kül ve %40.38 oranında kükürt, HF (hidrojen florür) ile %9.24 oranında kükürt, Fe₂(SO₄)₃ (demir sülfat) ile %22.69 kül, %20.39 oranında kükürt, HCOOH (formik asit) ile tek başına etkili bir uzaklaştırma sağlanamamış, H₂SO₄ (sülfürik asit) ile %24.21 kül, %8.81 oranında kükürt, H₃BO₃ (borik asit) kül ve kükürt uzaklaştırmada etkili olamamış, H₂O₂-HCOOH (performik asit) ile %15.19 kül, %11.73 oranında kükürt, CH₃COOH (asetik asit) ile %8.25 kül, %9.60 oranında kükürt, CH₃COOH-H₂O₂ (peroksiasetik asit, PAA) ile %25.89 oranında kül %55.64 oranında kükürt uzaklaştırılabilmektedir. Yapılan bu çalışma ile %25.99 kül ve %7.06 kükürt içeren yöre kömürlerinden HCl ile %24.90 kül ve %6.76 kükürt, HCl+HNO₃ ile %15.32 kül ve %2.33 kükürt, H₂O₂ ile %20.57 kül ve %4.20 kükürt, HF ile %6.52 kükürt, H₂SO₄ ile %19.69 kül ve %6.43 kükürt, performik asit ile %21.85 kül ve %6.23 kükürt, asetik asit ile %23.84 kül ve %6.38 kükürt, Peroksiasetik asit ile %19.26 kül ve %3.14 kükürt,

Demir sülfat ile %20.09 kül ve %5.62 kükürt içeren ürünler elde edilmiştir. Sonuçlardan da görüldüğü gibi asidik kimyasal ortamın kömür bünyesinden kül ve kükürdün uzaklaştırılmasında oldukça etkili olduğu görülmektedir. En yüksek oranda kül ve kükürt HCl+HNO₃, H₂O₂ ve PAA ile yapılan deneylerden elde edildiği saptanmıştır.

- Bir diğer kimyasal yöntem olarak ısı işlem uygulanmış ve Gediz yöresi kömürlerinden kükürt uzaklaştırmaya olan etkileri araştırılmıştır. Isıl işlem olarak hem klasik ısıtma hem de mikrodalga enerjiden yararlanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Klasik ısıtma deneyleri Nüve marka kül fırınında, hava sızdırmaz kaplar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ortam sıcaklığı (300-700 °C), bekleme süresi (5-120 dak) ve tane boyutunun (8-0.106 mm) kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucu Gediz yöresi kömürlerinden %39.61 oranında kükürt uzaklaştırılarak %7.06 kükürt içeren kömürden %4.26 kükürt içeren ürün elde edilmiştir. Mikrodalga enerjiden yararlanılan deneylerde yine mikrodalga gücü (90-800 W), bekleme süresi (1-3 dak) ve tane boyutunun (31.5-4 mm) kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi incelenmiş fakat mikrodalga enerjinin tek başına kömürden kükürt uzaklaştırmada etkili olamadığı görülmüştür. Bu nedenle mikrodalga enerjinin diğer yöntemler ile kül ve kükürt uzaklaştırmadaki yardımcı etkisi araştırılmak üzere çeşitli deneyler yapılmıştır.
- Mikrodalga enerji altında bazik ortamın kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkilerini belirlemek amacıyla NaOH, KOH ve NaOH-KOH karışımı ile deneyler gerçekleştirilmiştir. Gediz yöresi kömürlerinden kül ve kükürt uzaklaştırmak amacıyla mikrodalga gücü, bekleme süresi ve kimyasal/kömür oranı karışımlarının etkileri araştırılmıştır. NaOH ile yapılan deneylerde kükürdün %39.97'si, külün ise %45.31'i uzaklaştırılabilirken KOH ile kükürdün %49.28'i, külün ise %23.35'i uzaklaştırılabilmiştir. NaOH-KOH karışımının kullanıldığı deneylerde ise %61.99 kükürt uzaklaştırma oranı elde edilirken %45.54 kül uzaklaştırma sağlanmıştır. Yapılan bu çalışmalar ile %7.06 kükürt ve %25.99 kül içeren Gediz yöresi kömürlerinden NaOH ile %4.24 kükürt %14.22 kül, KOH ile %3.58 kükürt %19.93 kül ve NaOH-KOH karışımı ile %2.69 kükürt ve %14.16 kül içeren ürünler elde edilmiştir. Mikrodalga enerjinin bazik ortamda bünyeden kül ve kükürt uzaklaştırmada etkili olduğu görülmektedir.
- Kimyasal yöntemlerden bir diğeri kömür bünyesinde bulunan kükürdün çeşitli metal tuzları ile bağ kurmalarını sağlayarak (elektron transfer yöntemi) uzaklaştırılmasıdır.

Bu amaçla demir, bakır, kobalt, nikel ve civa tuzlarından yararlanılmış, çeşitli çalışma parametreleri (konsantrasyon, sıcaklık, reaksiyon süresi, tane boyutu vs.) üzerinde deneyler gerçekleştirilerek en yüksek oranda kükürdün bünyeden uzaklaştırılmasına çalışılmıştır. Ayrıca elektron transfer yönteminde mikrodalga enerjinin etkileride incelenmiştir. Klasik ısıtma ile gerçekleştirilen kükürt uzaklaştırma çalışmalarında $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ile %20.39, CuCl_2 ile %13.67, CuSO_4 ile %13.50, CoCl_2 ile %18.69, NiCl_2 ile %8.99, HgCl_2 ile %13.94 oranında uzaklaştırma sağlanmıştır. Metal tuzlarının kükürt uzaklaştırma işleminde mikrodalga ile yapılmış herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Mikrodalga enerji altında CuCl_2 ile %18.05, CuSO_4 ile %14.84, CoCl_2 ile %12.03, NiCl_2 ile %15.47 ve HgCl_2 ile %21.60 oranında kükürdün bünyeden uzaklaştırılması sağlanmıştır.

- Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda sadece tek bir yöntem uygulanmış kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkileri incelenmiştir. Bu kısımda farklı yöntemlerin beraber uygulanması ile Gediz yöresi kömürlerinden daha fazla kükürt uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Öncelikli olarak iki kademe kimyasal yöntemler uygulanmıştır. Bu amaçla asidik-asidik ve bazik-asidik kimyasal ortamların kül ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkileri incelenmiştir. Yapılan deneylerin çalışma şartları olarak daha önceden belirlenen optimum şartlar uygulanmıştır. Birinci kademe kimyasal işlemde $\text{HCl}+\text{HNO}_3$ bünyede bulunan kükürdün %66.95'ni uzaklaştırırken ikinci kademe uygulanan PAA sadece %3.26 oranında kükürt uzaklaştırmaya etkisi olabilmiş, H_2O_2 ise sadece %0.21 oranında bir iyileştirme meydana getirebilmiştir. PAA ilk kademe %55.64 oranında kükürt uzaklaştırabilirken H_2O_2 'nin etkisi %6.24, $\text{HCl}+\text{HNO}_3$ 'ün etkisi %15.64 seviyelerinde olmuştur. H_2O_2 ile yapılan birinci kademe işlemlerde %25.37 oranında kükürt bünyeden uzaklaştırılabilirken ikinci kademe PAA'nın etkisi %24.62, $\text{HCl}+\text{HNO}_3$ 'ün kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi %30.67 seviyelerinde olmuştur. Aynı değerlendirme kül uzaklaştırma oranları için yapıldığında birinci kademe $\text{HCl}+\text{HNO}_3$ ile külün %38.73'ü uzaklaştırılırken, ikinci kademe PAA'nın kül uzaklaştırmaya %7.4 oranında etkisi olurken, H_2O_2 'nin etkisi %5.05 seviyelerinde kalmıştır. İlk kademe PAA tek başına külün %25.89'nu uzaklaştırabilirken ikinci kademe H_2O_2 ile uzaklaştırılan kül miktarı %6.27 olmuş, $\text{HCl}+\text{HNO}_3$ ile külün %15.64'ü uzaklaştırılabilmiştir. H_2O_2 ilk kademe tek başına %20.83 oranında külü bünyeden uzaklaştırabilirken ikinci kademe PAA ile külün %24.62'si, $\text{HCl}+\text{HNO}_3$ ile külün %30.67'si başarılı bir şekilde bünyeden uzaklaştırılabilmiştir.

- İki kademe bazik-asidik kimyasal ortam deneylerinde NaOH ilk kademede toplam kükürdün %10.37'ni uzaklaştırabilmekte iken ikinci kademede PAA kullanılarak kükürdün %45.36'sı, H₂O₂ ile %30.07'si, HCl+HNO₃ ile %56.69'u başarı ile uzaklaştırılabilmektedir. KOH'in ilk kademede kullanılması ile bünyede bulunan kükürdün %11.08'i uzaklaştırılabılırken yine PAA ile kükürdün %49.62'si, H₂O₂ ile %32.97'si ve HCl+HNO₃ ile %61.97'si uzaklaştırılabilmektedir.
- İki kademe kimyasal kükürt uzaklaştırma yöntemi uygulanarak, HCl+HNO₃-PAA ile toplam kükürdün %70.21'i külün %46.13'ü, HCl+HNO₃-H₂O₂ ile toplam kükürdün %67.16'sı külün %43.78'i, PAA-H₂O₂ ile kükürdün %61.91'i külün %30.06'sı, PAA-HCl+HNO₃ ile kükürdün %70.28'i külün %43.82'si, H₂O₂-PAA ile toplam kükürdün %65.00 külün %33.94'ü, H₂O₂-HCl+HNO₃ ile kükürdün %71.05'i külün %44.51'i başarı ile uzaklaştırılabilmektedir. İki kademeli bazik-asidik kimyasal ortam deneylerinde ise NaOH-PAA ile kükürdün %55.73'ü külün %28.07'si, NaOH-H₂O₂ ile kükürdün %40.44'ü külün %22.13'ü, NaOH-HCl+HNO₃ ile kükürdün %67.06'sı külün %41.15'i uzaklaştırılabilmiş, aynı şekilde KOH-PAA ile kükürdün %60.70'i külün %29.27'si, KOH-H₂O₂ ile kükürdün %44.05'i külün %23.55'i, KOH-HCl+HNO₃ ile kükürdün %73.05'i külün %43.80'i uzaklaştırılabilmektedir. Böylece yapılan iki kademe kimyasal kükürt uzaklaştırma deneyleri sonucunda %25.99 kül ve %7.06 kükürt içeren Gediz yöresi kömürlerinden HCl+HNO₃-PAA ile %14.00 kül ve %2.10 kükürt içeren, HCl+HNO₃-H₂O₂ ile %14.61 kül ve %2.31 kükürt içeren, PAA-H₂O₂ ile %18.17 kül ve %2.68 kükürt içeren, PAA-HCl+HNO₃ ile %14.60 kül ve %2.09 kükürt içeren, H₂O₂-PAA ile %17.16 kül ve %2.47 kükürt içeren, H₂O₂-HCl+HNO₃ ile %14.42 kül ve %2.04 kükürt içeren, NaOH-PAA ile %18.69 kül ve %3.12 kükürt içeren, NaOH-H₂O₂ ile %20.23 kül ve %4.20 kükürt içeren, NaOH-HCl+HNO₃ ile %15.29 kül ve %2.32 kükürt içeren, KOH-PAA ile %18.38 kül ve %2.77 kükürt içeren, KOH-H₂O₂ ile %19.89 kül ve %3.95 kükürt içeren, KOH-HCl+HNO₃ ile %14.60 kül ve %1.90 kükürt içeren ürünler elde edilmiştir.
- İki kademe de gerçekleştirilen bir diğer çalışma birinci kademede ısıtma (klasik ısıtma ve mikrodalga ısıtma) ikinci kademede kimyasal yöntemler (asidik ve bazik) uygulanmış ve yöre kömürlerinden kükürt uzaklaştırmaya olan etkileri incelenmiştir. Klasik ısıtma ile kömürde bulunan kükürdün %39.61'i uzaklaştırılırken klasik ısıtmadan sonra H₂O₂ kullanılarak kükürdün %53.08' i, HCl+HNO₃ ile gerçekleştirilen kimyasal işlem ile kömür bünyesinde bulunan kükürdün %68.43'ü başarı ile uzaklaştırılmıştır. Böylece klasik ısıtma ve H₂O₂ kullanılarak %25.99 kül ve %7.06

kükürt içeren yöre kömürlerinden %3.31 kükürt içeren, HCl+HNO₃ ile ise %2.22 kükürt içeren ürünler elde edilmiştir. Mikroalga enerjinin kullanıldığı deneylerde ise iki kademe HCl+HNO₃-PAA ile toplam kükürdün %71.35'i, külün %49.83'ü; HCl+HNO₃-H₂O₂ ile toplam kükürdün %67.89'u, külün %45.10'u; PAA-H₂O₂ ile kükürdün %63.15'i, külün %37.97'si; PAA-HCl+HNO₃ ile kükürdün %72.70'i, külün %44.23'ü; H₂O₂-PAA ile toplam kükürdün %66.05'i, külün %37.39'u; H₂O₂-HCl+HNO₃ ile kükürdün %71.84'ü, külün %45.42'si uzaklaştırılabilmektedir. Böylece yine yöre kömürlerinden mikroalga enerji ile ısıtma işlemi sonrası HCl+HNO₃-PAA ile %13.04 kül ve %2.02 kükürt içeren, HCl+HNO₃-H₂O₂ ile %14.26 kül ve %2.26 kükürt içeren, PAA-H₂O₂ ile %16.12 kül ve %2.60 kükürt içeren, PAA-HCl+HNO₃ ile %14.49 kül ve %1.92 kükürt içeren, H₂O₂-PAA ile %16.27 kül ve %2.39 kükürt içeren, H₂O₂-HCl+HNO₃ ile %14.18 kül ve %1.98 kükürt içeren ürünler elde edilmiştir.

- Mikroalga enerji ile ısıtma işlemi sonrası uygulanan NaOH-PAA ile kükürdün %57.21'i, külün %29.92'si; NaOH-H₂O₂ ile kükürdün %42.27'si, külün %23.70'i; NaOH-HCl+HNO₃ ile kükürdün %65.99'u, külün %45.93'ü uzaklaştırılabilmektedir. Mikroalga sonrası KOH-PAA ile kükürdün %60.70'i külün, %29.57'si; KOH-H₂O₂ ile kükürdün %44.45'i, külün %29.58'i; KOH-HCl+HNO₃ ile kükürdün %79.05'i, külün %47.40'ı bünyeden uzaklaştırılabilmektedir. Böylece %25.99 kül ve %7.06 kükürt içeren Gediz yöresi kömürlerinden NaOH-PAA ile %18.21 kül ve %3.02 kükürt içeren, NaOH-H₂O₂ ile %19.83 kül ve %4.07 kükürt içeren, NaOH-HCl+HNO₃ ile %14.05 kül ve %2.40 kükürt içeren, KOH-PAA ile %18.30 kül ve %2.77 kükürt içeren, KOH-H₂O₂ ile %18.30 kül ve %3.92 kükürt içeren, KOH-HCl+HNO₃ ile %13.67 kül ve %1.47 kükürt içeren ürünler elde edilmiştir. Görülmektedir ki kimyasal işlem öncesinde uygulanan ısıtma işlemi, kömürde bulunan kükürdün bünyeden uzaklaştırılmasında önemli bir etkidir.
- Bir diğer uygulanan ikili kül ve kükürt uzaklaştırma çalışması; flotasyon yöntemi ile ısıtma işleminin beraber kullanıldığı çalışmadır. Flotasyon yöntemi ile istenilen oranda kükürt uzaklaştırılamamış fakat önemli oranda mineral maddenin uzaklaştırılabildiği önceden belirtilmiştir. Kül oranı önemli oranlarda azaltılan kömür numuneleri ile ısıtma işlemi gerçekleştirilmiş ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkisi incelenmiştir. Flotasyon yöntemi sonrasında klasik ısıtma ile ısıtma işlemi uygulanan deneylerde bünyede bulunan kükürdün %40.36'sı külün ise %27.78'i uzaklaştırılabılırken, mikroalga enerji ile ısıtmanın uygulandığı deneylerde kükürdün %25.40'ı külün ise %46.72'si uzaklaştırılabilmektedir. Böylece %25.99 kül ve %7.06 kükürt içeren Gediz yöresi kömürlerinden flotasyon ve

klasik ısıtma ile %19.84 kül ve %4.20 kükürt içeren, flotasyon ve mikrodalga ısıtma ile %13.92 kül ve %5.26 kükürt içeren ürünler elde edilmiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde flotasyon ve ısıtma işlemi ile kükürt uzaklaştırma oranlarında önemli bir artış gerçekleşmez iken kül uzaklaştırma oranlarında önemli bir artış söz konusudur.

- Flotasyon ve ısıtma işleminin bir diğer uygulama şekli birinci kademe ısıtma işlemi ikinci kademe flotasyon yöntemidir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde Gediz yöresi kömürlerine uygulanan ısıtma işlemi kömürün flotasyon kabiliyetini olumsuz yönde etkilemiştir. Bu çalışma ile kömür bünyesinde bulunan kükürdün %13.02'si uzaklaştırılabilirken külün ise %34.04'ü uzaklaştırılabilmiş, böylece Gediz yöresi kömürlerinden %17.14 kül ve %6.14 kükürt içeren ürün elde edilmiştir.
- İki kademe olarak gerçekleştirilen kükürt uzaklaştırma çalışmalarından sonra üç kademeli olarak önce ısıtma işlemi, ikinci kademe flotasyon ve son kademe olarak kimyasal yöntemlerin uygulandığı deneyler gerçekleştirilmiştir. Belirtildiği üzere ısıtma işlemi kömür flotasyonunda olumsuz bazı etkiler göstermiştir. Flotasyon yönteminden sonra uygulanan kimyasal yöntem ile %34.02 olan kül uzaklaştırma oranı NaOH kullanılarak %37.64'e, KOH kullanılarak %39.88'e, H₂O₂ kullanılarak %48.50'ye, PAA kullanılarak %54.37'ye, HCl+HNO₃ kullanılarak %56.94'e yükselmiştir. %13.02 olan kükürt uzaklaştırma oranı ise NaOH ile %24.14'e, KOH ile %25.05'e, H₂O₂ ile %43.50'ye, PAA ile %47.87'ye ve HCl+HNO₃ ile %50.81'e yükselmiştir. Böylece yapılan bu işlemler ile %25.99 kül ve %7.06 kükürt içeren Gediz yöresi kömürlerinden NaOH ile %16.20 kül ve %5.35 kükürt, KOH ile %15.62 kül ve %5.29 kükürt, H₂O₂ ile %13.38 kül ve %3.98 kükürt, PAA ile %11.85 kül ve %3.68 kükürt, HCl+HNO₃ ile %11.19 kül ve %3.47 kükürt içeren ürünler elde edilmiştir. Buradan, ısıtma işlemi kömürün flotasyon kabiliyetini azaltırken, kimyasal işlem kabiliyetine olumlu etkiler göstermektedir.
- Üç kademe kükürt uzaklaştırma çalışmalarında ısıtma işlemi ile flotasyon yönteminin sırası değiştirilerek yapılan deneylerde, sadece flotasyon yöntemi ile kömürden %14.02 oranında kükürt, %53.21 oranında kül uzaklaştırılırken, devamında uygulanan klasik ısıtma ile ısıtma işlemi ile kükürtte %37.82 külden ise %28.01 oranında azalma, mikrodalga ile yapılan ısıtma işlemi ile kükürtte %25.50 külden ise %46.94'lük bir azalma meydana gelmiştir. Bu işlemlerden sonra uygulanan kimyasal yöntem ile klasik ısıtma sonrası H₂O₂ ile kükürtte %48.16, külden %33.13; HCl+HNO₃ ile kükürtte %48.16, külden

%48.63'lük azalma meydana gelmiştir. Mikrodalga sonrası H_2O_2 ile kükürtte %43.20, külde %64.22'lik uzaklaştırma; $HCl+HNO_3$ ile kükürtte %49.19'lük, külde ise %67.95'lik bir azalma elde edilmiştir. Böylece Flotasyon-ısıtma işlemi ve H_2O_2 ile %9.30 kül ve %4.01 kükürt içeren, son kademedeki $HCl+HNO_3$ kullanılarak %8.33 kül ve %3.59 kükürt içeren ürünler elde edilmiştir.

- Çeşitli kül ve kükürt uzaklaştırma yöntemlerinin uygulandığı bu doktora tezinde genel sonuçlar incelendiğinde Kütahya-Gediz yöresinin önemli geçim kaynaklarından olan ve yüksek oranda kükürt içeren kömürlerden, önemli miktarda kükürt uzaklaştırılabilmektedir. Yöre kömürlerinin içerdiği kükürdün yapısı gereği fiziksel yöntemlerin yetersiz kaldığı, fakat kimyasal yöntemler ile önemli oranda kükürdün uzaklaştırılabildiği görülmüştür. Günümüz koşullarında, bu yöntemlerin kullanılarak kükürdün uzaklaştırılması ekonomik görülmemekte, fakat önümüzdeki 15-20 yıl içerisinde enerjiye olan talepten dolayı değerlendirilmesi zorunlu hale gelebileceğinden, zamanın şartlarında ekonomik olabilir. Yapılan çalışmalardan en yüksek oranda kükürt uzaklaştırma %79.05 ile mikrodalga işleminden sonra KOH ile birinci kademe kimyasal işleme alınan kömür numunesinin bu işleminden sonra $HCl+HNO_3$ ile ikinci kademe kimyasal kükürt uzaklaştırma gerçekleştirilerek elde edilmiş, böylece %7.06 kükürt içeren Gediz yöresi kömürlerinden %1.47 kükürt içeren ürün elde edilmiştir. Ayrıca aynı yöntemde %25.99 olan kül içeriğine sahip kömürden %47.40 kül uzaklaştırma oranı ile %13.67 kül içeren temiz kömür elde edilmiştir.
- Yapılan ekonomik analizler sonucu Gediz yöresi kömürlerinden uzaklaştırılan kül ve kükürt miktarları dikkate alınarak (Lorenz ve Grundziski 2003 [192] yılında yayınladıkları çalışmada, kömürdeki kül içeriği %1 oranındaki değişim satış fiyatında %1, kükürt içeriğindeki %0.1'lik değişim yine satış fiyatında %1 oranında değişim sağladığı dikkate alınarak), yöre kömürlerinin satış fiyatlarında %837,9 oranında artışın sağlanabileceği teorik olarak hesaplanabilmektedir. Fakat bu yöntemin maliyeti oldukça yüksek olduğu görülmektedir.
- T.C. Çevre ve Orman Bakanlığının 27 Nisan 2004 tarihinde yayınladığı Çevre Kirliliği Kontrolü ile ilgili genelgede hava kirliliğinin yoğunluğu dikkate alınarak, illerimiz birinci, ikinci ve üçüncü derece hava kirliliği yoğunluğuna sahip iller olarak gruplandırılmış ve aşağıdaki tabloda verilmiştir. Çizelge 4.9'da görüldüğü gibi Kütahya ili hava kirliliğinin birinci derecede yoğun olduğu birinci grup iller arasındadır. Belirtilen bu derecelendirmeler illerin önceki yıllardaki hava kirlilik yoğunlukları ile

beraber nüfus yoğunlukları, meteorolojik ve coğrafik konumları da dikkate alınarak belirlenmiştir. Çizelge 4.10'da illerin kirlilik derecelerine göre ısınma amaçlı kullanılacak yerli kömürlerde aranacak özellikler verilmektedir. Çizelge 4.10 incelendiğinde Gediz yöresinde üretilen %25.99 kül ve %7.06 kükürt içeren kömürlerin, herhangi bir ilde kullanılması uygun değildir. Yine aynı genelgede birinci derece illerde en az 4000 kcal/kg olması durumunda daha üst kalori için her 1000 kcal/kg başına %0.1, ikinci derece illerde en az 3500 kcal/kg olması durumunda daha üst kalori için her 1000 kcal/kg başına %0.2, üçüncü derece illerde en az 3000 kcal/kg olması durumunda daha üst kalori için her 1000 kcal/kg başına %0.3 değerlerini aşmamaları gerekmektedir.

Çizelge 5.1 Hava kirliliğinin yoğunluğuna göre illerin gruplandırılması

Birinci derecedeki 1. grup iller	Kayseri, Karaman, Kütahya, Tekirdağ, Yozgat, Diyarbakır, Erzurum, Denizli, Karabük, Edirne, Zonguldak, Samsun, Isparta, Ağrı ve Bayburt
Birinci derecedeki 2. grup iller	Adıyaman, Afyon, Ankara, Balıkesir, Burdur, Bursa, Bursa(Orhangazi), Çanakkale, Çorum, Elazığ, Eskişehir, Gaziantep, İstanbul, İzmir, Kahramanmaraş, Kırıkkale, Kırşehir, Kocaeli, Konya, Malatya, Manisa, Muğla, Niğde(Bor), Sakarya, Sivas ve Uşak
İkincici derecedeki iller	Aksaray, Amasya, Aydın, Bilecik(Bozüyük), Bingöl, Çankırı, Erzincan, Nevşehir, Niğde, Rize, Tokat, Trabzon, Batman, Van, Kars, Muş, Şanlıurfa, Adana
Üçüncü derecedeki iller	Kalan diğer iller

Çizelge 5.2 Isınma Amaçlı Yerli Kömürlerde Aranacak Özellikler

Aranacak kriterler	İllerin kirlilik dereceleri		
	1. derece kirli iller	2. derece kirli iller	3. derece kirli iller
Alt ısı değeri (orijinal)	min. 4000 kcal/kg (- 200 kcal /kg tolerans)	min. 3500 kcal/kg (- 200 kcal /kg tolerans)	min. 3000 kcal/kg (- 200 kcal /kg tolerans)
Kükürt (kuru bazda)	% 2 max	% 2.3 max	% 2.5 max
Boyut	18-150 mm (18 mm altı ve 150 mm üstü için max %10 tolerans)	18-150 mm (18 mm altı ve 150 mm üstü için max %10 tolerans)	18-150 mm (18 mm altı ve 150 mm üstü için max %10 tolerans)

- Yapılan bu çalışmada elde edilen ortalama 6200 kcal/kg ısı değere sahip olan Gediz yöresi kömürlerinin kullanılabilmesi için birinci derece hava kirliliğine sahip iller için %2.20, ikinci derece hava kirliliğine sahip iller için %2.50, üçüncü derece hava kirliliğine sahip iller için %3.50 kükürt içeriğine sahip olması gerekmektedir. Gerçekleştirilen birçok çalışmada, elde edilen ürünlerin, hava kirliliğinin birinci, ikinci ve üçüncü derece yoğun olduğu illerde kullanılabilir nitelik taşıdıkları belirlenmiştir (Çizelge 5.3).

Çizelge 5.3 Elde edilen ürünlerin özellikleri ve kullanılabilceği bölgeler

Sıra No	Yöntem	Kullanılan Kimyasallar	Kükürt (%)	Kül (%)	Isıl Değer (Kcal/kg)	Açıklama
1	Tek kademe asidik	HCl+HNO ₃	2.33	15.32	6207	Hava kirliliğinin 2. derece yoğun illerde kullanılabilir
2	Tek kademe asidik	Peroksiasetik asit (PAA)	3.14	19.26	5863	Hava kirliliğinin 3. derece yoğun illerde kullanılabilir
3	Mikrodalga (MD) enerji altında bazik	KOH	3.58	19.93	5804	Hava kirliliğinin 3. derece yoğun illerde kullanılabilir
4	Mikrodalga enerji altında bazik	NaOH-KOH karışımı	2.29	14.16	6309	Hava kirliliğinin 2. derece yoğun illerde kullanılabilir
5	İki kademe asidik	HCl+HNO ₃ ve PAA	2.10	14.00	6320	Hava kirliliğinin 1. derece yoğun illerde kullanılabilir
6	İki kademe asidik	HCl+HNO ₃ ve H ₂ O ₂	2.31	14.61	6270	Hava kirliliğinin 2. derece yoğun illerde kullanılabilir
7	İki kademe asidik	PAA ve HCl+HNO ₃	2.09	14.60	6270	Hava kirliliğinin 1. derece yoğun illerde kullanılabilir
8	İki kademe asidik	PAA ve H ₂ O ₂	2.68	18.17	5960	Hava kirliliğinin 2. derece yoğun illerde kullanılabilir
10	İki kademe asidik	H ₂ O ₂ ve PAA	2.47	17.16	6046	Hava kirliliğinin 2. derece yoğun illerde kullanılabilir
11	İki kademe asidik	H ₂ O ₂ ve HCl+HNO ₃	2.04	14.42	6286	Hava kirliliğinin 1. derece yoğun illerde kullanılabilir
12	İki kademe bazik ve asidik	NaOH ve PAA	3.12	18.69	5913	Hava kirliliğinin 3. derece yoğun illerde kullanılabilir
13	İki kademe bazik ve asidik	NaOH ve HCl+HNO ₃	2.32	15.29	6210	Hava kirliliğinin 2. derece yoğun illerde kullanılabilir

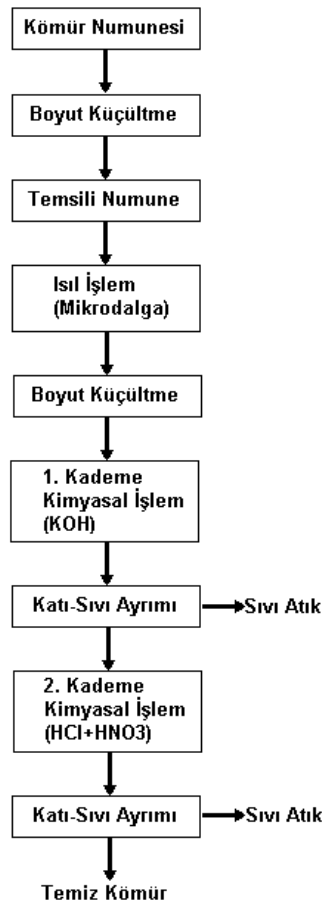
Çizelge 5.3 Elde edilen ürünlerin özellikleri ve kullanılabileceği bölgeler (Devamı)

14	İki kademe bazik ve asidik	KOH ve PAA	2.77	18.38	5940	Hava kirliliğinin 2. derece yoğun illerde kullanılabilir
15	İki kademe bazik ve asidik	KOH ve HCl+HNO ₃	1.90	14.60	6270	Hava kirliliğinin 1. derece yoğun illerde kullanılabilir
16	Isıl işlem ve iki kademe asidik	MD, HCl+HNO ₃ ve PAA	2.02	13.04	6406	Hava kirliliğinin 1. derece yoğun illerde kullanılabilir
17	Isıl işlem ve iki kademe asidik	MD, HCl+HNO ₃ ve H ₂ O ₂	2.26	14.26	6300	Hava kirliliğinin 2. derece yoğun illerde kullanılabilir
18	Isıl işlem ve iki kademe asidik	MD, PAA ve H ₂ O ₂	2.60	16.12	6137	Hava kirliliğinin 2. derece yoğun illerde kullanılabilir
19	Isıl işlem ve iki kademe asidik	MD, PAA ve HCl+HNO ₃	1.92	14.49	6280	Hava kirliliğinin 1. derece yoğun illerde kullanılabilir
20	Isıl işlem ve iki kademe asidik	MD, H ₂ O ₂ ve PAA	2.39	16.27	6124	Hava kirliliğinin 2. derece yoğun illerde kullanılabilir
21	Isıl işlem ve iki kademe asidik	MD, H ₂ O ₂ ve HCl+HNO ₃	1.98	14.18	6307	Hava kirliliğinin 1. derece yoğun illerde kullanılabilir
22	Isıl işlem ve iki kademe asidik ve bazik	MD, NaOH ve PAA	3.02	18.21	5955	Hava kirliliğinin 3. derece yoğun illerde kullanılabilir
23	Isıl işlem ve iki kademe asidik ve bazik	MD, NaOH ve HCl+HNO ₃	2.40	14.05	6320	Hava kirliliğinin 2. derece yoğun illerde kullanılabilir
24	Isıl işlem ve iki kademe asidik ve bazik	MD, KOH ve PAA	2.77	18.30	5947	Hava kirliliğinin 2. derece yoğun illerde kullanılabilir
25	Isıl işlem ve iki kademe asidik ve bazik	MD, KOH ve HCl+HNO ₃	1.47	13.67	6351	Hava kirliliğinin 1. derece yoğun illerde kullanılabilir

Çizelge 5.3 Elde edilen ürünlerin özellikleri ve kullanılabileceği bölgeler (Devamı)

26	Isıl işlem, Flotasyon ve asidik	Klasik ısıtma, flotasyon ve HCl+HNO ₃	3.47	11.19	6568	Hava kirliliğinin 3. derece yoğun illerde kullanılabilir
27	Flotasyon, Isıl işlem ve asidik	Flotasyon, Klasik ısıtma ve HCl+HNO ₃	3.59	8.33	6818	Hava kirliliğinin 3. derece yoğun illerde kullanılabilir

- Elde edilen sonuçlar incelendiğinde Gediz yöresi kömürlerinden ev ve sanayi yakıtı özelliği taşıyan ürünler elde edilmiş ve önerilen tesis akım şeması aşağıda verilmiştir.

**Şekil 5.1** Önerilen tesis akım şeması

KAYNAKLAR DİZİNİ

- [1] Uluslar arası Enerji Ajansı (İEA) 2008, www.iea.org
- [2] Elektrik Üretim Anonim Şirketi (EÜAŞ), 2008, www.euas.com.tr
- [3] Kawatra, S.K., ve Eisele, T.C. 2001, Coal desulfurization, high-efficiency preparation methods, Printed by Edwards Brothers, Ann Arbor, Taylor & Francis Inc. 349p.
- [4] Demirbaş, A. 1999, “ Sulfur removal from coal by oxydesulfurization using alkaline solution from wood ash” Energy Conversation & Management, vol: 40, 1815-1824
- [5] Gürü, M. 2007, “Oxidative desulfurization of Aşkale coal by nitric acid solution” Energy Sources, part A, vol:29, 463-469
- [6] Karaca, H., Ceylan, K. 1997, “Chemical cleaning of Turkish lignite by leaching with aqueous hydrogen peroxide” Fuel processing Technology, vol: 50, 19-33
- [7] Karaca, S., Akyürek, M., Bayrakçeken, S. 2003, “ The removal of pyritic sulfur from Aşkale lignite in aqueous suspension by nitric acid” Fuel processing Technology, vol: 80, 1-8
- [8] Pietrizak, R., Wachowska, H., 2006, “The influence of oxidation with HNO₃ on the surface composition of high-sulphur coal: XPS study” Fuel processing technology, vol:87, 1021-1029
- [9] Demirbaş, A., 2006, “Desulfurization of organic sulfur from lignite by an electron transfer process” Energy Sources Part A, vol: 28, 1295-1301
- [10] Levent, M., Kaya, Ö., Kocakerim, M., Yiğit, V., Küçük, Ö., 2007, “Optimization of desulphurization of Artvin-Yusufeli lignite with acidic hydrogen peroxide solutions” Fuel, vol: 86, 983-992
- [11] Demirbaş, A., 2007, “Effect of prussian blue on organic sulfur of coal in aqueous medium” Energy Sources, part A, vol: 29, 161-167
- [12] Ali, A., S., Srivastava, K., and Haque, R., 1992 “Chemical desulphurization of high sulphur coals” Fuel, vol: 71, 835-
- [13] Boncukcuoğlu, R., Kocakerim, M., M., Erşahan, H., 1994, “Kinetics of desulphurization of Nevşehir - Dadağı coal with ferric chloride solutions”, Fuel Processing Technology 38, 31-44
- [14] Bozdemir T. Ö., Durusoy T., 1999, Chemical Desulfurization Kinetics of Mengen Lignite in Aqueous Sodium Carbonate, Energy Sources, vol 21, 811-820
- [15] Borah, D., Baruah, M.K. 2000, “ Electron transfer process. Part 2. Desulphurization of organic sulphur from feed and mercury-treated coals oxidized in air at 50, 100 and 150 oC Fuel, vol:79, 1785-1796
- [16] Cara, J., Moran, A., Carballo, T., Rozada, F., Aller, A., 2003, “The biodesulphurization of a semianthracite coal in a packed-bed system” Fuel, vol: 82, 2065-2068

- [17] Karatepe, N., Meriçoğlu, A., E., Yavuz, R., Küçükbayrak, S., 1999, “ Kinetik model for desulphurization at low temperatures using hydrated sorbent” *Thermochemica acta*, vol: 335, 127-134
- [18] Sütçü, H., 2004, “Coal desulfurization using natural Ca-based sorbents” *Coal Preparation*, vol. 24, 249-259
- [19] Cheng, J., Zhou, J., Liu, J., Zhou, Z., Huang, Z., Cao, X., Zhao, X., Cen, K., 2003 “Sulfur removal at high temperature during coal combustion in furnaces: a review” *Progress in Energy and Combustion Science* vol: 29, 381–405
- [20] Zhao, Y., Wang, S., Li, D., 2009 “Study on the Coal Combustion and Desulfurization Catalyzed by Nano- additives” 1-4
- [21] Hill, F.,F., Zank, J., 2000 “Flue gas desulphurization by spray dry absorption” *Chemical Engineering and Processing* vol:39, 45–52
- [22] Davini, P., 2000 “Investigation into the desulphurization properties of by-products of the manufacture of white marbles of Northern Tuscany” *Fuel* vol:79 1363–1369
- [23] Davini P. 2003 “Flue gas desulphurization by activated carbon fibers obtained from polyacrylonitrile by-product`` *Carbon* vol:41, 277–284
- [24] Görkem, B., Oğuz, H., 2006 `` Development of an active sorbent from fly ash for dry desulphurization of simulated flue gas in a fluidized-bed reactor`` *Chemical Engineering Journal* vol:119, 147–152
- [25] Li, Y., Qi, H., You, C., Xu, X., 2007 “Kinetic model of CaO/fly ash sorbent for flue gas desulphurization at moderate temperatures” *Fuel* vol: 86, 785–792
- [26] Kural O., (editör) 1999, Kömür, İstanbul Teknik Üniversitesi, Maden Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü, Kurtiş Matbaası
- [27] Das, A., Sharma, D.,K., 2001, “Organik desulfurization of Assam coal and its sulfur-rich lithotypes by sequential solvent extraction to obtain cleaner fuel” *Energy Sources*, vol: 23, 687-697
- [28] Jorjani, E., Rezai, B., Vossoughi, M., Osanloo, M., Abdollahi, M., 2004a, “Oxidation pretreatment for enhancing desulfurization of coal with sodium butoxide” *Minerals Engineering*, vol: 17, 545-552
- [29] Mi, J., Ren, J., Wang, J.,C., Bao, W.,R., Xie, K.,C., 2007, “Ultrasonic and microwave desulfurization of coal in tetrachloroethylene” *Energy Sources*, part A, vol: 29, 1261-1268
- [30] Alam, H.,G., Moghaddam, A.,Z., Omidkhah, M.,R., 2008, “ The influence of process parameters on desulfurization of Mezano caol by HNO₃/HCl leaching” *Fuel Processing Technology*, vol:90, 1-7
- [31] Baruah, M., K., ve Gogoi, P., C., 1998 “A new form of sulphur in coal the discovery of an iron-sulphur coordination compound” *Fuel* Vol. 77, No. 9/10, 979-985

- [32] Borah, D., 2005a, "Desulphurization of organic sulphur from coal by electron transfer process with Co^{2+} ion" Fuel processing Technology, vol: 86, 509-522
- [33] Cebeci Y, Sönmez İ., 2002, "The investigation of coal-pyrite/lignite concentration and their separation in the artificial mixture by oil agglomeration" Fuel vol: 81, 1139-1146
- [34] Dünya kömür enstitüsü, WCI 2010, www.wci.com
- [35] www.mta.gov.tr/v1.0/daire_baskanlik/enerji/index.php?id=arastirma
- [36] Dokuzuncu Kalkınma Planı (2008-2013), 2006, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu, Enerji Hammaddeleri Alt Komisyonu, Linyit Ve Taşkömürü Çalışma Grubu Raporları, Ankara
- [37] Kemal, M., Arslan, V., 1999 "Kömür Teknolojisi" Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Yayınları No:33, İzmir
- [38] Sönmez, Ö., 2006, "Kömür ve maseral gruplarının çeşitli çözücülerde şişme davranışları ve sıvılaşıma üzerine etkiler" Doktora tezi, Çukurova Ün. Fen Bilimleri Ens. Kimya Anabilim Dalı, Adana
- [39] Atar, A., Corcoran, W., H., 1977, "Sulfur compounds in coal" İnd. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. Vol:16 No: 2, 168-170
- [40] Weng, S., and Wang, J., 1992, "Exploration on the mechanism of coal desulfurization using microwave irradiation/acid washing method" Fuel Processing Technology, 31, 233-240
- [41] Erşahin, H., Şara, O., N., Boncukoğlu, R., 1997, "Desulphurization of two Turkish lignite in an entrained flow reactor" Journal of analytical and applied pyrolysis, vol: 44, 65-74
- [42] Cordero, T., Rodríguez-Mirasol, J., Pastrana, J., Rodríguez, J., J., 2004 "Improved solid fuels from co-pyrolysis of a high-sulphur content coal and different lignocellulosic wastes" Fuel, vol: 82, 1583-1590
- [43] Jorjani, E., Yperman, J., Carleer, R., Rezai, B. 2006 "Reductive pyrolysis study of sulfur compounds in different Tabas coal samples (Iran)" Fuel, vol: 84, 114-120
- [44] Uzun, D., Özdoğan, S., 2006, "Sulfur removal from original and acid treated lignites by pyrolysis" Fuel, vol: 85, 315-322
- [45] Calkins, W., H., 1994 "The chemical forms of sulfur in coal: a review" Fuel, Vol: 73 No: 4, 475-484
- [46] Gryglewicz, G., Wilk, P., Yperman, J., France, D., V., Maes, I., I., Mullens, J., and Van Poucke, L., C., 1996a "Interaction of the organic matrix with pyrite during pyrolysis of a high-sulfur bituminous coal" Fuel Vol. 75, 1499-1504
- [47] Gryglewicz, G., 1996b "Effectiveness of high temperature pyrolysis in sulphur removal from coal" Fuel Processing Technology vol: 46 217-226

- [48] Huang, J.,H., And Rowson, N., A., 2001 “Heating Characteristics And Decomposition Of Pyrite And Marcasite In A Microwave Field” *Minerals Engineering*, Vol. 14, No. 9, 1113-1117
- [49] Wise, W., 1981, *Coal, water, Fuel technology*; Workshop US Dept. Energy. Pittsburg, ETCtr report-No.BNL 51427
- [50] Prayuenyong, P., 2002, “Coal biodesulfurization processes” *Songklanakarin J. Sci. Technology*, vol:24, No: 3, 493-507
- [51] Van Aelst, J., Ypermanan, J., Franco, D., V., Mullens, J., Van Poucke, L., C., and Palmer, S., R., 1997 “Sulphur distribution in Illinois No. 6 coal subjected to different oxidation pre-treatments” *Fuel* Vol: 76, 1377-1381
- [52] Shennan, J., L., 1996, Microbial attack on sulphur containing hydrocarbons: Implication for the biodesulphurization of oils and coals, *J. Of Chemical Technology and Biotechnology*, vol:67(2), 109-123
- [53] Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı (ETKB) 2008, www.enerji.gov.tr
- [54] Karaca, S. 2003, “Desulphurization of a Turkish lignite at various gas atmospheres by pyrolysis, Effect of mineral matter” *Fuel*, vol: 82, 1509-1516
- [55] Mukherjee, S., Borthakur, P.,C., 2003b, “Demineralization of subbituminous high sulphur coal using mineral acids” *Fuel processing Technology*, vol: 85, 157-164
- [56] Jie, M., Jiancheng, W., Jun, R., Weiren, B., Yongqing, Y., Kechang, X., 2008 “Study on forms of sulfur in NW coal and behavior of desulfurization” 2nd international bioinformatics and biomedical Engineering confesans
- [57] Li, W., Guo, S., 1996, “Supercritical desulphurization of high rank coal with alcohol/water and alcohol/KOH” *Fuel Processing Technology*, vol: 46, 143-155
- [58] Mukherjee, S., Mahjuddin, S., Borthakur, P.,C., 2001a, “Demineralization and desulfurization of subbituminous coal with hydrogen peroxide” *Energy & Fuels*, vol: 15, 1418-1424
- [59] Mukherjee, S., Borthakur, P., C., 2003a, “ Effect of leaching high sulphur subbituminous coal by potassium hydroxide and acid on removal of mineral matter and sulphur” *Fuel*, vol: 82, 783-788
- [60] Pandey, R., A., Raman, V.,K., Bodkhe, S.,Y., Handa, B.,K., Bal, A.,S., 2005 “Microbial desulphurization of coal containing pyretic sulphur in an a continuously operated bench scale coal slurry reactor”, *Fuel*, vol: 84, 81-87
- [61] Park, N., K., Lee, D., H., Lee, J., D., Chang, W., C., Ryu, S., O., Lee, T., J., 2005, ”Effects of reduction of metal oxide sorbents on reactivity and physical properties during hot gas desulphurization in IGCC” *Fuel* vol: 84, 2158–2164
- [62] Koca, H., Kockar, O.,M., Koca, S., 2007, “Desulphurization of lignites by slow, fast and flash pyrolysis and high intensity dry magnetic separation” *Energy Sources Part A*, vol: 29, 1457-1470

- [63] Lin, L., Khang, S.,J., Keener, T.,C., 1997 “Coal desulfurization by mild pyrolysis in a dual-auger coal feeder”, *Fuel Processing Technology* 53 (1997) 15-29
- [64] Nam, Y., W., Park, K., S., 2004, “Thermal and chemical desulfurization of low sulfur coals” *Korean J. Chem. Eng.* Vol: 21(2), 370-377
- [65] Gürü, M., Cubuk, M., Dursun, S., Demirbaş, A., 2006, “ Biodesulfurization of Çayırhan liginites” *Energy Sources, Part A*, vol: 28, 559-565
- [66] Lui, F., Li, W., Chen, H., Li, B., 2007, “ Uneven distribution of sulfurs and their transformation during coal pyrolysis” *Fuel*, vol: 86, 36-366
- [67] Demirbaş, A., Balat, M., 2004, “Coal desulfurization via different methods” *Energy Sources*, vol: 26, 541-550
- [68] Xu, L., Yang, J., Li, Y., Liu, Z., 2003, “Effect of organic gaseous additives on desulfurization of coal during pyrolysis” *Energy Sources part A*, vol: 25, 1033-1042
- [69] Xiu-Xianga, T., Yi-jun, C., Jing, L., Kai-yi, S., Jin-yan, L., Fan, M., 2009 “Studies on characteristics and flotation of a hard-to-float high-ash fine coal, *Procedia Earth and Planetary Science* 1 (2009) 799–806
- [70] Martinez, O., Diez, C., Miles, N., Shah, C., Moran, A.2003 “ Biodesulphurization as a complement to the physical cleaning of coal” *Fuel*, vol: 82, 1085-1090
- [71] Stonestreet, P., And Franzidis, J., P., 1988. “Reverse Flotation Of Coal - A Novel Way For The Beneficiation Of Coal Fines”, *Minerals Engineering*, Vol. I, No. 4, Pp. 343-349
- [72] Stonestreet, P. And Franzidis, J., P., 1989, “Development Of The Reverse Coal Flotation Process: Depression Of Coal In The Concentrates”, *Minerals Engineering*, Vol. 2, No. 3, Pp. 393-402
- [73] Stonestreet, P. And Franzidis, J., P., 1992, “Development Of The Reverse Coal Flotation Process: Application To Column Cells”, *Minerals Engineering*, Vol. 5, No. 9, Pp. 1041-1051
- [74] Kawatra, S., K., Eisele, T., C., 1997 “Pyrite recovery mechanism in coal flotation” *Int. Jour. Of Mineral Processing*, vol: 50, 187-201
- [75] Zhu, H., Zhu, J., Yang, Y., Zhao, W., Ou, Z., 2003, “Research on mechanism of enhanced desulfurizing flotation of high sulfur coal with electrolytic reduction” *Coal Preparation*, vol: 23, 239-250
- [76] Kang, W., Xun, H., Chen, J., 2007, “Study of enhanced fine coal de-sulphurization and de-ashing by ultrasonic flotation” *Journal of China University of Mining & Technology*, vol: 17, no:3, 358-362
- [77] Kang, W., Xun, H., Hu, J., 2008, “Study of the effect of ultrasonic treatment on the surface composition and the flotation performance of high-sulfur coal” *Fuel Processing Technology*, vol: 89, 1337-1344

- [78] Tsai, S., C., 1985, "Effects Of Surface Chemistry And Particle Size And Density On Froth Flotation Of Fine Coal" *Colloids And Surfaces*, 16 (1985) 323-336
- [79] Demirbaş, A., 2002a "Demimneralization and desulphurization of coals via column froth flotation and different methods" *Energy Conversion and Management*, vol: 43, 885-895
- [80] Abdollahy, M., Moghaddam, A.,Z., Ram, K., 2006, "Desulphurization pf mezino coal using combination of flotation and leacing with potassium hydroxide/methanol" *Fuel*, vol: 85, 1117-1124
- [81] Alp İ., 1998, "Yüksek frekanslı ses dalgalarının cevher zenginleştirmede kullanılabilirliğinin araştırılması" Doktora tezi, Osmangazi Ün. Fen Bilimleri Ens. Eskişehir
- [82] şahinoğlu, E., Uslu, T., 2008 "Amenability of Muzret bituminous coal to oil agglomeration" *Energy Conversion and Management*, vol:49, 3684-3690.
- [83] Abakay, H., Ayhan, F., D., Kahraman, F., 2004 "Selective oil agglomeration in şırnak asphaltite beneficiation" *Fuel*, vol: 83, 2081-2086
- [84] Trindade, S., C., Kolm, H., H., 1973, "Magnetic desulfurization of coal" *IEEE Transactions on magnetics*, vol: mag-9, No:3, 310-313
- [85] Ateşok, G., Perek, K.,T., Dinçer, H., Çelik, M.,S., 1999, "Reduction of ash and sulfur contents of low-rank Turkish semicoked lignite by high intesity dry magnetic separation" *Coal Preparation*, vol: 20, 179-190
- [86] Renda, D., Onal, G., Mustafaev, I., 2001 "Consecutive thermomagnetic beneficiation of Turkihs lignite" *Fuel*, vol: 80, 641-644
- [87] Toraman, Ö., Y., Depçi, T., 2007 "Kömürde mikrodalga ile önişlem uygulamaları" *Madenclik dergisi*, cilt 46, sayı 3, 43-53
- [88] Batar, T., 2004 "Theory and applications of microwave energy in communiton" *Key engineering materials*, vol:264-268, 1399-1402
- [89] Uslu, T., Atalay, Ü., 2003, "Microwave heating of coal for enhanced magnetic removal of pyrite" *Fuel Processing Technology*, vol: 85, 21-29
- [90] Knelson, B., 1992, *The Knelson Concentrator. Metamorphosis From Crude Beginning To Sophisticated World Wide Acceptance Minerals Engineering. Vol, 5, Nos 10-12. Pp. 1091-1097, 1992*
- [91] www.knelson.com , 2010
- [92] Klein, B., Altun, N., E., Ghaffari, H., McLeavy, M., 2010, "A Hybrid Flotation-Gravity Circuit for Improved Metal Recovery" *International Journal of Mineral Processing*, Volume 94, Issues 3-4, 28, 159-165

- [93] Rubiera, F., Hall S., T., And Shah, C., L., 1997, "Sulfur Removal By Fine Coal Cleaning Processes" *Fuel* Vol. 76, No. 13, Pp. 1187-1194,
- [94] Delfini, M., Manni, A., And Massacci, P., 2000, Gold Recovery From Jewellery Waste, *Minerals Engineering*, Vol. 13, No. 6, Pp. 663-666
- [95] Atar, A., 1978, "Chemistry, thermodynamics and kinetics of reactions of sulphur in coal-gas reactions: A Review" *Fuel*, vol: 57, 201-212
- [96] Elsamak, G., G., Öztaş, N., A., Yürüm, Y., 2003, "Chemical desulfurization of Turkish Çayırhan lignite with HI using microwave and thermal energy" *Fuel*, vol: 82, 531-537
- [97] Rowson, N.,A., And Rice, N.,M., 1990" Desulphurisation Of Coal Using Low Power Microwave Energy", *Minerals Engineering*, Vol. 3, No. 3/4, Pp. 363-368,
- [98] Davidson, R.,M., 1994 "Quantifying organic sulfur in coal" *Fuel* Vol: 73, 988-1005
- [99] Gryglewicz, G., and Jasienko, S., 1988 "Sulfur Groups in the Cokes Obtained from Coals of Different Ranks" *Fuel Processing Technology*, vol: 19 51-59
- [100] Gryglewicz, G., Wilk, P., Yperman, J., France, D., V., Maes, I., I., Mullens, J., and Van Poucke., L., C., 1996a "Interaction of the organic matrix with pyrite during pyrolysis of a high-sulfur bituminous coal" *Fuel* Vol. 75, 1499-1504
- [101] Gryglewicz, G., 1996b "Effectiveness of high temperature pyrolysis in sulphur removal from coal" *Fuel Processing Technology* vol: 46 217-226
- [102] Asmatulu, R., Acarkan, N., Önal, G., Çelik, M.,S., 1997 " Desulphurization of low-rank coals by low-temperature carbonization", *European Coal Geology and Technology*, vol: 125, 365-369
- [103] Ceylan, K., Karaca, H., Önal, Y. 1999, "Thermogravimetric analysis of pretreated Turkish lignites" *Fuel*, vol: 78, 1109-1116
- [104] Lui, K., Yang, J., Jia, J., Wang, Y., 2008, "Desulfurization of coal via low temperature atmospheric alkaline oxidation" *Chemosphere*, vol: 71, 183-188
- [105] Yan, J., Xu, L., Yang, J., 2008, " A study on the thermal decomposition of coal-derived pyrite" *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*" vol: 82, 229-234.
- [106] Yağmur, E., Şimşek, E., H., Aktaş, Z., Toğrul, T., 2005, "Effect of demineralization process on the liquefaction of Turkish coals in tetralin with microwave energy: determination of particle size distribution and surface area" *Fuel*, vol: 84, 2316-2323
- [107] Uslu, T., Atalay, U., Arol, A.I. 2003b "Effect of microwave heating on magnetic separation of pyrite" *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 225 (2003) 161/167
- [108] Waters, K.,E., Rowson, N.,A., Greenwood, R.,W., Williams, A.,J., 2007 "Characterising the effect of microwave radiation on the magnetic properties of pyrite" *Separation and Purification Technology* 56 (2007) 9-17

- [109] Kingman S.W. And Rowson, N.A. 1998 “Microwave Treatment Of Minerals---A Review”, Minerals Engineering, Vol. 11, No. 11, Pp. 1081-1087
- [110] Kingman, S.,W., Vorster, W., And Rowson, N.,A., 2000 “The Influence Of Mineralogy On Microwave Assisted Grinding” Minerals Engineering, Vol. 13, No. 3, Pp. 313-327,
- [111] Eskibalçı, M.,F., 2007, “Cevher hazırlama ve zenginleştirmede mikrodalga enerjinin kullanılabilirliğinin araştırılması“ Doktora tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [112] Jorjani, E., Rezai, B., Vossouhgi, M., Osanloo, M., 2004b, “Desulfurization of Tabas coal with microwave irradiation/peroxyacetic acid washing at 25, 55 and 85 oC” Fuel, vol: 83, 943-949
- [113] Özbayoğlu, G., Depci, T., And Ataman, N., 2009 “Effect Of Microwave Radiation On Coal Flotation” Energy Sources, Part A, 31:492–499, 2009
- [114] Eker, Y., 2007 “Kömürdeki piritik kükürdün giderilmesinde çeşitli yöntemlerin kıyaslanması” ZKÜ, Fen bilimleri Enstitüsü, Zonguldak
- [115] Vasilakos, N., P., and Clinton C., S., 1984, Chemical beneficiation of coal with aqueous hydrogen peroxide/sulphuric acid solutions, Fuel vol: 63, 1561-1563
- [116] Ward, C., R., 1974, Isolation of mineral matter from Australian bituminous coals using hydrogen peroxide, Fuel, 1974, Vol.53, 220-221
- [117] Boron, D., J., Dietz, A., G., and Taylor, S., R., 1981, Sulphur removal from coal via hydrogen peroxide oxidation, Fuel, 1981, Vol 60, 991-992
- [118] Pietrzak, R., Wachowska, H.,” The influence of oxidation with HNO₃ on the surface composition of high-sulphur coal: XPS study” 2006, Fuel processing technology, vol:87, 1021-1029
- [119] Alvarez, R., Clemente, C., Limon, D., G., 2003 “The influence of nitric acid oxidation of low rank coal and its impact on coal structure”, Fuel, vol: 82, 2007-2015
- [120] Pietrzak, R., Wachowska, H., 2003, “Low temperature oxidation of coals of different rank and different sulphur content” Fuel, vol: 82, 705-713
- [121] Yang, R., T., Das, S., K., and Tsai, B., M., C., 1985, Coal demineralization using sodium hydroxide and acid solutions, Fuel, 1985, Vol64, 735-743
- [122] Palmer, S., R., Hippo, E., J., Kruge, M., A., and Crelling, J., C., 1992 “Characterization and Selective Removal of Organic Sulfur from Illinois Basin Coals” Coal Preparation. Vol. 10, 93-106
- [123] Sönmez, Ö., Giray, E., S., “The influence of process parameters on desulphurization of two Turkish lignite by selective oxidation” Fuel processing Technology, 2001, vol: 70, 159-169
- [124] Palmer, S., R., Hippo, E., J., Dorai, X., A., 1995 “Selective oxidation pretreatments for the enhanced desulfurization of coal” Fuel, Vol: 74, 193-200

- [125] Grzybek, T., Pietrizak, R., Wachowska, H., 2002, "X-ray photoelektron spectroscopy study of oxidized coals with different sulphur content" *Fuel Processing Technology*, vol: 77-78, 1-7
- [126] Palmer, S., R., Hippo, E., J., and Dorai, X., A., 1994, Chemical coal cleaning using selective oxidation, *Fuel* 1994 Volume 73 Number 2, 161-170
- [127] Pietrizak, R., Grzybek, T., Wachowska, H., 2007, "XPS study of pyrite-free coals subjected to different oxidizing agents" *Fuel*, vol: 86, 2616-2624
- [128] Bolat, E., Sağlam, S., Pişkin, S., 1998, "Chemical demineralization of a Turkish high ash bituminous coal" *Fuel Processing Tehcnology*, vol: 57, 93-99
- [129] Rubiera, F., Arenillas, A., Arias, B., Pis, J., J., Ruiz, I., S., Steel, K.,M., Patrick, J.,W., 2003, "Combustion behaviour of ultra clean coal obtained by chemical demineralization" *Fuel*, 2145-2151
- [130] Borah, D., Baruah, M., K., "Electron transfer process 1. Removal of organic sulphur from high sulphur Indian coal" 1999, *Fuel*, vol: 78, 1083-1088
- [131] Mayer, R.,A., 1971, "Removal of pyritic sulfur from coal" United States Patent, patent no: 3926575
- [132] Lee, S., H., and Shon, E., K., 1997 "Effect of molten caustic leaching on the combustion characteristics of anthracite" *Fuel* Vol. 76, No. 3, pp. 241-246, 1997
- [133] Araya, P., E., Badilla-Ohlbaum, R., and Droguett, S., E., 1981, Study of the treatment of subbituminous coals by NaOH solutions, *Fuel*, Vol 60, December, 1127-1131
- [134] Mukherjee, S., Borthakur, P.,C., " Chemical demineralization/desulphurization of high sulphur coal using sodium hydroxide and acid solutions" *Fuel*, 2001b, vol: 80, 2037-2040
- [135] Kara, H., and Ceylan, R., 1988 "Removal of sulphur from four Central Anatolian lignites by NaOH" *Fuel*, 1988, Vol 67, 170-173
- [136] Mukherjee, S., Borthakur, P.,C., 2003c "Effect of alkali treatment on ash and sulphur removal from Assm coal" *Fuel processing Technology*, , vol: 85, 93-101
- [137] Jagtap, S., B., Wheelock, T.,D., 1995 "Coal desulfurization by ferric chloride" *Fuel Processing Technology* vol: 43 227-242
- [138] Srivastava, S., K., 2003, " Recovery of sulphur from very high ash fuel and fine distributed pyritic sulphur containing coal using ferric sulphate" *Fuel processing Technology*, vol: 84, 37-46
- [139] Kawakami, K., Fujio, K., Kusunoki, K., Kusakabe, K., and Morooka, S., 1988, "Kinetic Study Of Coal Slurry Electrolysis Oxidation And Desulfurization of Illinois No. 6 Coal By Aqueous Ferric Chloride" *Fuel Processing Technology*, 19, 15-29
- [140] Mayers, R.,A., Hamersma, J., W., Land, J., S., and Kraft, M., L., 1972, "Desulfurization of coal" *Science*, vol: 177, 1187-1188

- [141] Van Aelst, J., Rodriguez, R., A., Yperman, J., Jul, C., C., Franco, D., V., Mullens, J., Van Poucke, L., C., 2000, "A.p.-t.p.r. investigation of the effect of nitric acid leaching on the sulphur distribution in coal" *Fuel*, vol: 79, 537-544
- [142] Gürü, M., Sarıöz, B.,V., Çakanyıldırım, Ç., 2008, "Oxidative desulfurization of Tufanbeyli coal by hydrogen peroxide solution" *Energy Sources*, part A, vol: 30, 981-987
- [143] Lolja, S.,A., 1999, "A model for alkaline removal of sulfur from a low-rank coal" *Fuel Processing Technology*, vol: 60, 185-194
- [144] Ratanakandilok, S., Ngamprasertsith, S., Prasassarakick, P., 2001, "Coal desulphurization with methanol/water and methanol/KOH" *Fuel*, vol: 80, 1937-1942
- [145] Charutawai, K., Ngamprasertsith, S., Prasassarakich, 2003, P., "Supercritical desulphurization of low rank coal with ethanol/KOH" *Fuel Processing Technology*, vol: 84, 207-216
- [146] Lee, S., Kesavan, S., K., Ghosh, A., Fullerton, K., L., 1989, "Selective precombustion desulphurization of Ohio coals using supercritical fluids" *Fuel*, vol: 68, 1210-1213
- [147] Demirbaş, A., 2002b, "Desulfurization of coal using biomass ash" *Energy Sources*, vol: 24, 1099-1105
- [148] Borah, D., Baruah, M.,K., Haque, I., 2001, "Oxidation of high sulphur coal. Part 1. Desulphurization and evidence of the formation of oxidised organic sulphur species" *Fuel*, vol: 80, 501-507
- [149] Hamamcı, C., Kahraman, F., Düz, M., Z., 1997, "Desulfurization of southeastern Anatolian asphaltites by the Meyers method" *Fuel Processing Technology*, vol: 50, 171-177
- [150] Klein, J., 1998, "Technological and economical aspects of coal biodesulfurization" *Biodegradation*, vol: 9, 293-300
- [151] Bhatnagar, A., Dastidar, M., G., Roychoudhury, P., K., 1998, "Integrated technique for pyritic sulfur reduction in Indian (Assam) coal" *Energy Conversation & Management*, vol: 39, no: 11, 1121-1126
- [152] Malhotra, S., Tankhiwale, A., S., Rajvaidya, A., S., Pandey, R., A., 2002, "Optimal conditions for bio-oxidation of ferrous ions to ferric ions using *Thiobacillus ferrooxidans*" *Bioresource technology*, vol: 85, 225-234
- [153] Dugan , P., R., and Apel, W., A., 1982, "Microbial desulfurization of coal" *Metallurgical Application of Bacterial leaching and related Phenomena*, Academic pres, New York.
- [154] Jorjani, E., Chehreh Chelgani, S., Mesroghli, Sh. 2007, "Prediction of microbial desulphurization of coal using artificial neural Networks" *Minerals Engineering*, Vol: 20, Issue 14, 1285-1292
- [155] Gonsalvesh, L., Marinov, S., P., Stefanova, M., Yürüm, Y., Dumanlı, A., G., Dinler-Doğanay, G., Kolankaya, N., Sam, M., Carleer, R., Reggers, G., Thijssen, E., Yperman, J., 2008 "Biodesulfurization subbituminous coal by different fungi and bacteria studied by reductive pyrolysis. Part 1: Initial coal" *Fuel*, vol: 87, 2533-2543

- [156] Erinci, E., Durusoy, T., Bozdemir, T., Ö., Yürüm, Y., 1998, “ Biodesulphurization of Turkish lignites. 3 . the effect of lignite type and particle size on microbial desulphurization by *Rhodococcus rhodochrous*” *Fuel*, vol: 77, 1121-1124
- [157] Gomez, F., Amils, R., Marin, I., 1999, “Bioremoval of organik and inorganik sulphur from coal samples” *Appl. Microbiol Biotechnol*, vol: 52, 118-121
- [158] Cara, J., Carballo, M., T., Moran, A., Bonilla, D., Escolana, O., Garcia Frutos, F., J., 2005, “Biodesulfurization of hihg sulphur coal by heap leaching” *Fuel*, vol: 84, 1905-1910
- [159] Cara, J., Vargas, M., Moran, A., Gomerz, E., Martinez, O., Frutos, F., J., G., 2006, “Biodesulphurization of coal by packed-column leaching. Simultaneous thermogravimetric and mass spectrometric analyses” *Fuel*, vol: 85, 1756-1762
- [160] Osuwan, S., Bunyakiat, K., Theetapabpisit, D., 1988 “In-situ desulphuruzation of coal briquettes by lime” *J. Sci. Soc. Thailand* vol:15, 17-37
- [161] Zhang, L., Sato, A., Ninomiya, Y., Sasaoka, E., 2003 “In situ desulfurization during combustion of high-sulfur coals added with sulfur capture sorbents” *Fuel* 82, 255–26
- [162] Álvarez-Rodríguez, R., Clemente-Jul, C., 2008 “Hot gas desulphurisation with dolomite sorbent in coal gasification” *Fuel* vol: 87 3513–3521
- [163] Montagnaro, F., Salatino, P., Scala, F., Bernardo, G., Valenti, G., L., 2003 “Assessment of ettringite from hydrated FBC residues as a sorbent for fluidized bed desulphurization” *Fuel* vol: 82, 2299–2307
- [164] Lu, A., Zhao, D., Li, J., Wang, C., And Qin, S., 2003 “Application of vermiculite and limestone to desulphurization and to the removal of dust during briquette combustion” *Mineralogical Magazine*, Vol. 67(6), 1243–1251
- [165] Poon, C., S., Qiao, X., C., Lin, Z.,S., 2004 “Effects of flue gas desulphurization sludge on the pozzolanic reaction of reject-fly-ash-blended cement pastes” *Cement and Concrete Research* vol: 34, 1907–1918
- [166] Punbusayakul, N., Charoensuk, J., Fungtammasan, B., 2006, “Modified sulfation model for simulation of pulverized coal combustion”, *Energy Conversion and Management* 47 (2006) 253–272
- [167] Miller, S., F., Miller, B., G., and Scaroni, A., W., 1997 “Limestone Performance in a Pilot-Scale Forced-Oxidation Scrubber” *EPRI-DOE-EPA Combinet Utulity Air Pollutant Control Symposium*, Washington DC 1997
- [168] Miller, S., F., DiGnazio, F., J., and Scaroni, A., W., 2000 “The Effect of Selected Limestone Characteristics on Reagent Performance in a Pilot-Scale Wet Flue Gas Desulfurization Facility” 216th ACS National Meeting, Boston
- [169] Han, X., Schnell, U., and Hein, K., R., G., 2001 “Applying Eulerian and Lagrangian Approaches to the Modeling of Dry Desulfurization Process in Pulverized Coal Furnaces” *Energy & Fuels* vol:15, 1069-1076
- [170] Uchida, S., and Arıga, O., 1985 “Absorption of Sulfur Dioxide into Limestone Slurry in a Stirred Tank” *The Canadian Journal Of Chemical Engineering*, Vol:63 778-783

- [171] Suyadal, Y., Erol, M., Oğuz, H., 2005 “Deactivation model for dry desulphurization of simulated flue gas with calcined limestone in a fluidized-bed reactor” *Fuel* 84 (2005) 1705–1712
- [172] Bravo, R., V., Camacho, R., F., Moya, V., M., Garcia, L., A., I., 2002 “Desulphurization of SO₂–N₂ mixtures by limestone slurries” *Chemical Engineering Science* vol: 57, 2047 – 2058
- [173] Karayığit, A. I. Spears, D.A. Booth, C.A. 2000, “Antimony and arsenic anomalies in the coal seams from the Goker coalfield, Gediz, Turkey” *Int. Journal of Coal Geology*, vol: 44, 1-17
- [174] Karayığit, A.I., Whateley, M.K.G., 1997. Chemical characteristics, mineralogical composition and rank of high sulphur coking coals of Middle Miocene age in the Gokler coalfield, Gediz, Turkey. In: Gayer, R., Pesek, J. _Eds., *European Coal Geology and Technology*. Geol. Soc. Spec. Pub., No. 125, 115–130.
- [175] Zaidi, S.A.H. 1993 Ultrasonically enhanced coal desulphurization, *Fuel Processing Technology*, vol 33, 95-100
- [176] Jiang ,C.L. Wang, X.H. Parekh, B.K. Leonard, J.W. 1998 “The surface and solution chemistry of pyrite flotation with xanthate in the presence of iron ions” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 136, 51-62
- [177] Çiçek, B., Bilges, A., Y., Şenelta, M., A., Pamuk V., 1996 “Desulphurization of coals by flash pyrolysis followed by magnetic separation”, *Fuel Processing Technology* 46, 133-142
- [178] Çelik, M.S. Yıldırım I., 2000, A new physical process for desulfurization of low-rank coals *Fuel* 79 (2000) 1665±1669
- [179] Waters K.E., Rowson N.A., Greenwood R.W. , Williams A.J. 2008 “The effect of heat treatment on the magnetic properties of pyrite” *Minerals Engineering* 21 679–682
- [180] Ateşok, G. Boylu, F. Çelik, M.S. 2001, “ Carrier flotation for desulfurization and deashing of difficult-to-float coals” *Minerals Engineering*, vol: 14 no: 6, 661-670
- [181] Vamvuka, D. Agridiotis, V. 2001, “The effect of chemical reagents on lignite flotation” *Int. Journal of Mineral Processing*” vol: 61, 209-224
- [182] Tao, D. Yu, S. Zhou, X. Honaker, R.Q. Parekh, B. K. 2008, “ Picobubble column flotation of fine coal” *Int. Journal of Coal Preparation and Utilization*” vol: 28, 1-14
- [183] Miller, J.D. Laskowski J.S. Chano End Ss. “Dextrin Adsorption By Oxidized Coal” *Colloids And Surfaces*, 8 (1983) 137-161
- [184] Kelebek, S. Demir, U. Sahbaz, O. Ucar, A. Cinar, M. Karaguzel, C. Oteyaka B. 2008 “The effects of dodecylamine, kerosene and pH on batch flotation of Turkey's Tuncbilek coal” *Int. J. Miner. Process.* 88, 65–71
- [185] Çınar, M. 2009, “Floatability and desulfurization of a low-rank (Turkish) coal by low-temperature heat treatment” *Fuel Processing Technology* 90, 1300–1304

- [186] Sharma, D. K. and Gihar S., 1991 “Chemical cleaning of low grade coals through alkali-acid leaching employing mild conditions under ambient pressure” FUEL, , Vol 70, 663-666
- [187] Gryglewicz G., 1995 “Sulfur transformations during pyrolysis of high sulfur Polish coking coal” Fuel Vol 74 No. 3, pp. 356-361
- [188] Garcia R., and Moinelo S., R., 1991 “Pyrolytic Desulfurization of Some High-Sulfur Coals” Energy & Fuels,5,582-586
- [189] Bodman, S., Monsef-Mirzai, P., Manak H., and McWhinnie W., R., 1997 “Does microwave heating have a role in functional group reactions of coal?” Fuel Vol, 76, No. 13, pp. 1315-1318,
- [190] L’udmila Turcaniova, Yee Soongb, Michal Lova’sa, Annama’ria Mockov’iakova Andrej Orin’akc, Martina Justinova’c, Ingrid Znamena’c’kova’a, Ma’ria Bez’ovska’a, Sharon Marchant 2004 “The effect of microwave radiation on the triboelectrostatic separation of coal” Fuel 83, 2075–2079
- [191] Monsef-Mirzai P., Ravindran, M., McWhinnie W., R., and Burchill P., “Rapid microwave pyrolysis of coal Methodology and examination of the residual and volatile phases” Fuel 1995 Volume 74 Number 1, 20-28
- [192] Lorenz, U., Grudzinski Z., 2003, “Hard coal for energetic purposes: price–quality relationships; international coal market observations and Polish practice” Applied Energy 74, 271–279

EK.1
STANDART KÜL ANALİZİ

1. Kurutulan kömür numuneleri -200 mikron altına geçecek şekilde öğütülür.
2. Kül analizinin yapılacağı porselen krezeler yıkanır ve kurutulmak üzere etüvde bekletilir.
3. Porselen krezelerin boş tartımları alınıp kaydedilir (Wk).
4. Porselen kroze içerisine 1.0000 (± 0.0020) gr kömür numuneleri tartılıp kaydedilir (Wn).
5. Porselen krezeler 850 °C'ye ayarlanmış kül fırını içerisinde yaklaşık 3 saat yakılır.
6. Yanma işlemi tamamlandıktan sonra porselen krezeler kül fırınından çıkartılıp soğutulması amacıyla desikatörde bekletilir.
7. Soğuyan porselen krezeler tartılarak kaydedilir (Wy). Kömür numunelerinin kül içerikleri aşağıdaki formülden hesaplanır.

$$Kül(\%) = \frac{Wy - Wk}{Wn} \times 100$$

EK.2

STANDART TOPLAM KÜKÜRT ANALİZİ

Kömür numunelerinin toplam kükürt analizleri LECO marka DR144 model kükürt-karbon cihazında gerçekleştirilmiştir. Cihaz açıldıktan sonra yaklaşık 1 saat sonra analiz için uygun olan 1350 °C sıcaklığa ulaşmaktadır. Cihaz bir bilgisayar programı sayesinde ölçüm sonuçlarını direkt bilgisayar ekranından görünmesine olanak sağlamaktadır. Gerekli kalibrasyonlar yapıldıktan sonra;

1. Kurutulan kömür numuneleri -200 mikron altına geçecek şekilde öğütülür.
2. Kükürt analizinin yapılacağı kayıkcıklar kurutulmak üzere etüvde bekletilir.
3. Kayıkcıkların içerisine 0.3500 (\pm 0.0020) gr kömür numuneleri tartılıp, bilgisayar programına kaydedilir.
4. 1350 °C sıcaklığa sahip yakma kamarası içerisine kayıkcık yerleştirilir.
5. Yaklaşık 60-180 sn'lik ölçüm süresinden sonra kömür numunesinin kükürt içeriği bilgisayar ekranından okunabilmektedir.

EK.3

STANDART ISIL DEĞER ANALİZİ

Kömür numunelerinin ısıı değer analizleri İKA marka c700 model kalorimetre cihazında gerçekleştirilmiştir. Cihaz açıldıktan sonra yaklaşık 1 saat sonra analiz için uygun hale gelmektedir. Cihaz bir programı sayesinde ölçüm sonuçlarını direkt ekranından görünmesine olanak sağlamaktadır. Gerekli kalibrasyonlar yapıldıktan sonra;

1. Kurutulan kömür numuneleri -200 mikron altına geçecek şekilde öğütülür.
2. Isıl değeri ölçülecek olan kömür numunesi metal kroze içerisinde 0.3500 (± 0.0020) gr olacak şekilde tartılır ve kaydedilir.
3. Kalorimetre bombası içerisine 1 ml saf su konulduktan sonra tartılan kömür numunesi kalori bombası içerisine yerleştirilir.
4. Kapağı sıkıca kapatılan kalori bombası içerisine 35 bar oksijen basıldıktan sonra ölçüm yapılacak cihazın içerisine yerleştirilir.
5. Yaklaşık 4-6 dakikalık ölçüm süresinden sonra kömürün ısıı değer gr/joule cinsinden cihazın ekranından okunmaktadır.

EK.5**MANYETİK AYIRMA DENEY SONUÇLARI**

Güç (W)	Süre (dak)	Ürünler	Miktar (%)	Kül (%)	Kükürt (%)	Kül Uzk. (%)	Kükürt Uzk. (%)
360	1	Manyetik	4.85	25.01	7.00	1.27	-2.27
		Non-manyetik	95.15	24.35	6.84	-0.06	0.12
	2	Manyetik	4.62	23.00	6.93	5.50	-1.27
		Non-manyetik	95.38	24.40	6.85	-0.27	0.06
	3	Manyetik	5.15	23.37	6.79	3.96	0.85
		Non-manyetik	94.85	24.39	6.85	-0.22	-0.05
600	1	Manyetik	5.77	24.46	6.48	-0.50	5.38
		Non-manyetik	94.23	24.33	6.86	0.03	-0.33
	2	Manyetik	5.99	24.00	6.73	1.39	1.70
		Non-manyetik	94.01	24.35	6.85	-0.09	-0.11
	3	Manyetik	6.05	24.13	6.89	0.85	-0.71
		Non-manyetik	93.95	24.35	6.85	-0.05	0.05
1200	1	Manyetik	5.82	24.15	6.98	0.77	-1.98
		Non-manyetik	94.18	24.35	6.84	-0.05	0.12
	2	Manyetik	6.1	24.65	6.93	-1.31	-1.42
		Non-manyetik	93.9	24.32	6.84	0.08	0.09
	3	Manyetik	6.2	24.46	6.79	-0.54	0.85
		Non-manyetik	92.86	24.57	6.93	-0.98	-1.07

EK.6**KNELSON KONSANTRATÖR DENEY SONUÇLARI**

Su Basıncı (kPa)	Ürünler	Miktar (gr)	Miktar (%)	Kül (%)	Kükürt (%)	Kül Uzk (%)	Kükürt Uzk. (%)
7	Hafif	3.51	39.66	19.96	6.63	23.20	6.09
	Yoğun	5.34	60.34	29.95	7.34	-15.25	-4.00
14	Hafif	4.65	47.21	19.23	6.27	26.01	11.19
	Yoğun	5.2	52.79	32.04	7.77	-23.26	-10.01
14	Hafif	5.87	62.65	20.96	6.33	19.35	10.34
	Yoğun	3.5	37.35	34.43	8.28	-32.46	-17.34
25	Hafif	6.13	66.85	22.15	6.55	14.77	7.22
	Yoğun	3.04	33.15	33.73	8.09	-29.79	-14.57
	Besleme	10	100	25.99	7.06		

Tane boyutu (mikron)	Ürünler	Miktar (gr)	Miktar (%)	Kül (%)	Kükürt (%)	Kül Uzk (%)	Kükürt Uzk. (%)
-425	Hafif	4.25	47.70	20.55	6.55	20.93	7.22
	Yoğun	4.66	52.30	30.95	7.53	-19.09	-6.59
-300	Hafif	4.85	48.74	19.23	6.27	26.01	11.19
	Yoğun	5.1	51.26	32.42	7.81	-24.74	-10.64
-150	Hafif	5.22	54.49	20.85	6.33	19.78	10.34
	Yoğun	4.36	45.51	32.14	7.93	-23.68	-12.38
-75	Hafif	5.15	52.50	21.00	6.4	19.20	9.35
	Yoğun	4.66	47.50	31.50	7.79	-21.22	-10.33
	Besleme	10	100	25.99	7.06		

EK.7**FLOTASYON DENEY SONUÇLARI**

Tane Boyutu	Ürünler	Miktar (%)	Kül (%)	Kükürt (%)	Kül Uzk. (%)	Kükürt Uzk. (%)
-500	Yüzen	76.41	21.82	6.73	16.04	4.67
	Batan	23.59	39.50	8.13	-51.97	-15.14
-350	Yüzen	84.43	20.9	6.72	19.58	4.82
	Batan	15.57	53.59	8.90	-106.20	-26.11
-212	Yüzen	85.34	22.37	6.75	13.93	4.39
	Batan	14.16	48.72	9.18	-87.48	-29.99
-125	Yüzen	88.04	22.65	6.83	12.85	3.26
	Batan	11.96	50.58	8.75	-94.60	-23.98
-75	Yüzen	85.29	23.25	6.86	10.54	2.83
	Batan	14.71	41.88	8.22	-61.13	-16.43

Katı Oranı (%)	Ürünler	Miktar (%)	Kül (%)	Kükürt (%)	Kül Uzk. (%)	Kükürt Uzk. (%)
5	Yüzen	89.7	21.52	6.83	17.20	3.26
	Batan	10.3	64.92	9.06	-149.78	-28.37
10	Yüzen	87.39	20.16	6.7	22.43	5.10
	Batan	12.61	66.39	9.55	-155.46	-35.34
15	Yüzen	88.67	21.08	6.73	18.89	4.67
	Batan	11.33	64.42	9.64	-147.85	-36.58
20	Yüzen	90.57	21.85	6.86	15.93	2.83
	Batan	9.43	65.75	8.98	-152.99	-27.21
30	Yüzen	88.51	22.31	6.9	14.16	2.27
	Batan	11.49	54.34	8.29	-109.07	-17.46

Toplayıcı Mik. (g/t)	Ürünler	Miktar (%)	Kül (%)	Kükürt (%)	Kül Uzk. (%)	Kükürt Uzk. (%)
200	Yüzen	87.06	16.78	6.33	35.44	10.34
	Batan	12.94	87.95	11.97	-238.42	-69.57
400	Yüzen	87.55	17.63	6.46	32.17	8.50
	Batan	12.45	84.78	11.28	-226.20	-59.76
600	Yüzen	87.81	18.62	6.51	28.36	7.79
	Batan	12.19	79.08	11.02	-204.27	-56.12
800	Yüzen	87.85	18.8	6.7	27.66	5.10
	Batan	12.15	77.98	9.66	-200.03	-36.87
1000	Yüzen	87.94	18.97	6.88	27.01	2.55
	Batan	11.51	80.87	8.77	-211.15	-24.26

Bastırıcı Mik. (g/t)	Ürünler	Miktar (%)	Kül (%)	Kükürt (%)	Kül Uzk. (%)	Kükürt Uzk. (%)
200	Yüzen	83.15	19.71	6.72	24.16	4.82
	Batan	16.85	56.98	8.74	-119.24	-23.76
500	Yüzen	84.1	19.23	6.7	26.01	5.10
	Batan	15.9	61.75	8.96	-137.57	-26.97
1000	Yüzen	85.23	18.79	6.35	27.70	10.06
	Batan	14.77	67.54	11.16	-159.86	-58.03
1500	Yüzen	84.25	19.4	6.5	25.36	7.93
	Batan	15.75	61.24	10.06	-135.63	-42.43
2000	Yüzen	83.33	19.61	6.55	24.55	7.22
	Batan	14.67	65.77	10.92	-153.07	-54.67

Köpürtücü Mik. (g/t)	Ürünler	Miktar (%)	Kül (%)	Kükürt (%)	Kül Uzk. (%)	Kükürt Uzk. (%)
200	Yüzen	74.17	15.16	6.24	41.67	11.61
	Batan	25.83	57.09	9.41	-119.65	-33.35
300	Yüzen	81.09	17.07	6.27	34.32	11.19
	Batan	18.91	64.24	10.45	-147.18	-47.98
400	Yüzen	80.69	16.78	6.33	35.44	10.34
	Batan	19.31	64.48	10.11	-148.08	-43.21
500	Yüzen	83.09	17.66	6.45	32.05	8.64
	Batan	16.91	66.92	10.06	-157.49	-42.46

pH	Ürünler	Miktar (%)	Kül (%)	Kükürt (%)	Kül Uzk. (%)	Kükürt Uzk. (%)
8	Yüzen	78.2	18.02	6.88	30.67	2.55
	Batan	21.8	54.58	7.71	-110.00	-9.15
8.5	Yüzen	77.67	17.86	6.48	31.28	8.22
	Batan	22.33	54.27	9.08	-108.80	-28.58
9	Yüzen	78.94	17.23	6.4	33.71	9.35
	Batan	21.06	58.83	9.53	-126.34	-35.04
9.5	Yüzen	75.85	16.95	6.15	34.78	12.89
	Batan	24.15	54.38	9.92	-109.24	-40.48
10	Yüzen	78.34	17.61	6.43	32.24	8.92
	Batan	21.66	56.30	9.34	-116.62	-32.27

Ultrasonik (dak)	Ürünler	Miktar (%)	Kül (%)	Kükürt (%)	Kül Uzk. (%)	Kükürt Uzk. (%)
1	Yüzen	79.22	14.72	6.79	43.36	3.82
	Batan	20.78	68.95	8.09	-165.31	-14.58
5	Yüzen	74.16	12.16	6.07	53.21	14.02
	Batan	25.84	65.68	9.90	-152.72	-40.24
15	Yüzen	75.64	14.89	6.61	42.71	6.37
	Batan	19.95	73.82	10.33	-184.03	-46.27

EK.8**NaOH İLE YAPILAN DENEY SONUÇLARI**

No	Konsantrasyon (M)	Sıcaklık (°C)	Süre (dak)	Karıştırma Hızı (rpm)	Tane Boyutu (mikron)	Kül Uzak (%)	Kükürt Uzak (%)
1	0.5	22	30	500	212	-2.84	3.66
2	0.75	22	30	500	212	0.76	6.1
3	1	22	30	500	212	-3.18	7.8
4	1.5	22	30	500	212	1.45	9.63
5	2	22	30	500	212	1.21	10.24
6	3	22	30	500	212	4.74	10.37
7	2	22	30	500	212	1.22	10.24
8	2	35	30	500	212	1.04	7.42
9	2	70	30	500	212	3.81	5.7
10	2	90	30	500	212	2.84	3.71
11	2	22	15	500	212	1.82	9.8
12	2	22	30	500	212	-2.36	10.24
13	2	22	60	500	212	0.46	3.97
14	2	22	90	500	212	-0.97	3.58
15	2	22	120	500	212	0.97	0.4
16	2	22	30	500	212	0.48	10.24
17	2	22	30	900	212	1.81	6.54
18	2	22	30	1200	212	2.11	6.28
19	2	22	30	1500	212	2.89	7.74
20	2	22	30	500	212	0.48	10.24
21	2	22	30	500	150	-0.81	2.28
22	2	22	30	500	75	-4.28	2.56
23	2	22	30	500	38	0.96	5.39

EK.9**KOH İLE YAPILAN DENEY SONUÇLARI**

No	Konsantrasyon (M)	Sıcaklık (°C)	Süre (dak)	Karıştırma Hızı (rpm)	Tane Boyutu (mikron)	Kül Uzak. (%)	Kükürt Uzak. (%)
1	0.5	22	30	600	212	-3.35	5.1
2	0.75	22	30	600	212	-1.96	9.07
3	1	22	30	600	212	0.27	9.07
4	1.5	22	30	600	212	-0.27	9.21
5	2	22	30	600	212	-0.65	6.23
6	3	22	30	600	212	-0.71	4.45
7	0.75	22	30	600	212	0.29	9.02
8	0.75	35	30	600	212	0.36	3.13
9	0.75	70	30	600	212	2.18	2.45
10	0.75	90	30	600	212	0.07	1.22
11	0.75	22	15	600	212	0.89	5.54
12	0.75	22	30	600	212	6.97	11.08
13	0.75	22	60	600	212	-0.32	6.30
14	0.75	22	90	600	212	-1.21	4.88
15	0.75	22	120	600	212	-4.07	5.94
16	0.75	22	30	600	212	3.26	11.08
17	0.75	22	30	900	212	5.32	7.78
18	0.75	22	30	1200	212	0.07	6.98
19	0.75	22	30	1500	212	-0.43	0.26
20	0.75	22	30	600	212	3.26	11.08
21	0.75	22	30	600	150	-0.17	2.64
22	0.75	22	30	600	75	-0.8	2.56
23	0.75	22	30	600	38	0.24	4.68

EK.10**Etanol-KOH DENEY SONUÇLARI**

No	Etanol Kons (%)	Sıcaklık (°C)	Süre (dak)	Karıştırma Hızı (rpm)	Tane Boyutu (mikron)	Katı Oranı (%)	Kül Uzak. (%)	Kükürt Uzak. (%)
1	0.5	22	30	600	212	10	-11.41	2.33
2	1	22	30	600	212	10	-10.33	2.22
3	2	22	30	600	212	10	-10.89	9.00
4	3	22	30	600	212	10	-9.48	7.98
5	5	22	30	600	212	10	-10	8.89
6	2	22	30	600	212	10	-0.69	9.00
7	2	35	30	600	212	10	-0.22	7.62
8	2	70	30	600	212	10	1.33	8.31
9	2	90	30	600	212	10	-1.51	8.89
10	2	90	15	600	212	10	-1.29	4.98
11	2	90	30	600	212	10	-1.90	9.00
12	2	90	60	600	212	10	-1.29	8.18
13	2	90	90	600	212	10	-2.04	7.94
14	2	90	120	600	212	10	-2.85	1.78
15	2	90	30	300	212	10	-1.17	4.05
16	2	90	30	600	212	10	-1.27	4.56
17	2	90	30	900	212	10	0.45	9.13
18	2	90	30	1200	212	10	-0.28	7.99
19	2	90	30	1500	212	10	-0.28	5.19
20	2	90	30	900	425	10	2.7	1.68
21	2	90	30	900	212	10	-1.52	9.13
22	2	90	30	900	125	10	-0.07	7.91
23	2	90	30	900	75	10	-1.49	8.47
24	2	90	30	900	212	10	-0.86	6.22
25	2	90	30	900	212	5	0.28	3.50
26	2	90	30	900	212	10	2.31	9.13
27	2	90	30	900	212	15	2.98	6.67
28	2	90	30	900	212	20	4.44	5.19
29	2	90	30	900	212	25	4.05	4.45

EK.11**Etanol-NaOH DENEY SONUÇLARI**

No	Etanol Kons (%)	Sıcaklık (°C)	Süre (dak)	Karıştırma Hızı (rpm)	Tane Boyutu (mikron)	Katı Oranı (%)	Kül Uzak. (%)	Kükürt Uzak. (%)
1	0.5	22	30	500	212	10	-4.02	1.52
2	1	22	30	500	212	10	-3.42	4.44
3	2	22	30	500	212	10	0.04	4.09
4	3	22	30	500	212	10	1.76	2.81
5	5	22	30	500	212	10	2.85	2.46
6	1	22	30	500	212	10	-4.55	9.25
7	1	35	30	500	212	10	-1.42	8.27
8	1	70	30	500	212	10	-0.13	5.47
9	1	90	30	500	212	10	-0.85	12.77
10	1	90	15	500	212	10	-4.88	11.19
11	1	90	30	500	212	10	-3.31	12.77
12	1	90	60	500	212	10	-1.1	10.61
13	1	90	90	500	212	10	-4.77	11.42
14	1	90	30	500	212	10	-7.23	7.38
15	1	90	30	300	212	10	-1.67	2.7
16	1	90	30	600	212	10	-0.91	9.91
17	1	90	30	750	212	10	0.26	11.04
18	1	90	30	1200	212	10	-0.82	12.84
19	1	90	30	1400	212	10	2.6	11.71
20	1	90	30	1200	425	10	-5.61	-3.7
21	1	90	30	1200	212	10	-3.14	12.84
22	1	90	30	1200	125	10	0.6	4.36
23	1	90	30	1200	75	10	5.62	7.44
24	1	90	30	1200	38	10	-2.93	0.21
25	1	90	30	1200	212	5	2.27	9.36
26	1	90	30	1200	212	10	0.73	12.84
27	1	90	30	1200	212	15	0.7	9.86
28	1	90	30	1200	212	20	-2.17	6.14
29	1	90	30	1200	212	25	4.89	7.04

EK.12**Metanol-KOH DENEY SONUÇLARI**

No	Etanol Kons (%)	Sıcaklık (°C)	Süre (dak)	Karıştırma Hızı (rpm)	Tane Boyutu (mikron)	Katı Oranı (%)	Kül Uzak. (%)	Kükürt Uzak. (%)
1	0.5	22	30	500	212	10	-2.68	4.26
2	1	22	30	500	212	10	-0.97	6.34
3	2	22	30	500	212	10	-0.31	8.63
4	3	22	30	500	212	10	-2.1	6.99
5	5	22	30	500	212	10	-7.84	6.78
6	2	22	30	500	212	10	-2.14	8.63
7	2	35	30	500	212	10	-2.33	5.27
8	2	70	30	500	212	10	-2.48	2.15
9	2	90	30	500	212	10	-2.03	1.51
10	2	22	15	500	212	10	-0.49	4.88
11	2	22	30	500	212	10	-2.43	11.16
12	2	22	60	500	212	10	-2.50	5.54
13	2	22	90	500	212	10	-0.99	4.88
14	2	22	120	500	212	10	0.46	6.37
15	2	22	30	300	212	10	-2.5	5.62
16	2	22	30	600	212	10	-0.73	6.24
17	2	22	30	750	212	10	-2.6	6.56
18	2	22	30	1000	212	10	-3.3	4.89
19	2	22	30	1500	212	10	3.19	12.07
20	2	22	30	1500	425	10	5.99	3.59
21	2	22	30	1500	212	10	2.42	12.07
22	2	22	30	1500	125	10	-0.6	6.38
23	2	22	30	1500	75	10	-0.39	7.44
24	2	22	30	1500	38	10	1.32	3.80
25	2	22	30	1500	212	5	-5.14	1.96
26	2	22	30	1500	212	10	-4.49	12.07
27	2	22	30	1500	212	15	-3.48	1.24
28	2	22	30	1500	212	20	-2.07	3.62
29	2	22	30	1500	212	25	0	4.65

EK.14**H₂O₂ DENEY SONUÇLARI**

No	Kons (%)	Sıcaklık (°C)	Süre (dak)	Karıştırma Hızı (rpm)	Tane Boyutu (mikron)	Katı Oranı (%)	Kül Uzak. (%)	Kükürt Uzak. (%)
1	1.5	22	30	500	212	10	0.33	4.17
2	3	22	30	500	212	10	6.46	7.46
3	4.5	22	30	500	212	10	6.98	11.29
4	6	22	30	500	212	10	8.89	14.36
5	9	22	30	500	212	10	12.78	19.63
6	12	22	30	500	212	10	15.09	24.34
7	15	22	30	500	212	10	18.29	27.12
8	18	22	30	500	212	10	18.66	27.13
9	21	22	30	500	212	10	20.42	25.09
10	24	22	30	500	212	10	17.08	23.82
11	18	22	30	500	212	10	16.71	29.21
12	18	35	30	500	212	10	17.16	26.62
13	18	70	30	500	212	10	17.16	20.14
14	18	90	30	500	212	10	17.27	27.21
15	18	22	15	500	212	10	24.21	28.78
16	18	22	30	500	212	10	9.69	27.89
17	18	22	60	500	212	10	8.91	34.73
18	18	22	90	500	212	10	4.05	30.43
19	18	22	120	500	212	10	8.53	28.22
20	18	22	60	300	212	10	14.35	26.1
21	18	22	30	500	212	10	17059	28.35
22	18	22	60	750	212	10	22.25	32.34
23	18	22	60	1000	212	10	17.41	27.64
24	18	22	60	1400	212	10	18.9	30.09
25	18	22	60	500	425	10	13.03	18.72
26	18	22	60	500	212	10	24.02	28.00
27	18	22	60	500	125	10	16.39	29.7
28	18	22	60	500	75	10	22.92	32.33
29	18	22	60	500	38	10	24.13	33.44
30	18	22	60	500	212	5	20.83	40.38
31	18	22	60	500	212	10	19.78	32.53
32	18	22	60	500	212	15	19.45	24.17
33	18	22	60	500	212	20	18.67	20.04
34	18	22	60	500	212	25	7.6	14.3

EK.15**H₂SO₄ DENEY SONUÇLARI**

No	Kons (%)	Sıcaklık (°C)	Süre (dak)	Karıştırma Hızı (rpm)	Tane Boyutu (mikron)	Katı Oranı (%)	Kül Uzak. (%)	Kükürt Uzak. (%)
1	5	22	30	500	212	10	6.83	4.00
2	10	22	30	500	212	10	10.39	-1.56
3	15	22	30	500	212	10	14.29	-8.56
4	20	22	30	500	212	10	7.9	-13.33
5	30	22	30	500	212	10	16.55	-24.78
6	40	22	30	500	212	10	6.01	-46.33
7	5	22	30	500	212	10	4.55	4.01
8	5	35	30	500	212	10	8.96	4.10
9	5	70	30	500	212	10	7.14	4.65
10	5	90	30	500	212	10	7.68	4.22
11	5	90	15	500	212	10	24.21	8.81
12	5	90	30	500	212	10	9.69	4.00
13	5	90	60	500	212	10	8.91	2.06
14	5	90	90	500	212	10	4.05	-4.92
15	5	90	120	500	212	10	8.53	-2.75
16	5	90	15	300	212	10	5.89	6.25
17	5	90	15	500	212	10	7.79	8.81
18	5	90	15	750	212	10	8.5	1.56
19	5	90	15	1000	212	10	6.97	-1.05
20	5	90	15	1400	212	10	3.5	-7.93
21	5	90	15	500	212	5	10.22	6.93
22	5	90	15	500	212	10	10.26	8.81
23	5	90	15	500	212	15	10.29	6.93
24	5	90	15	500	212	20	6.01	4.88
25	5	90	15	500	212	25	5.33	4.78

EK.16**HCl-HNO₃ DENEY SONUÇLARI**

No	HCl Kons (%)	HNO ₃ Kons (%)	Sıcaklık (°C)	Süre (dak)	Tane Boyutu (mikron)	Kül Uzak. (%)	Kükürt Uzak. (%)
1	10	20	22	30	212	1.75	0.98
2	20	20	22	30	212	2.4	2.93
3	30	20	22	30	212	4.19	4.27
4	40	20	22	30	212	7.36	0.98
5	50	20	22	30	212	6.48	0.73
6	30	10	22	30	212	9.22	1.87
7	30	15	22	30	212	11.42	1.47
8	30	20	22	30	212	10.36	10.16
9	30	25	22	30	212	32.54	40.91
10	30	30	22	30	212	35.95	52.81
11	30	30	22	30	212	28.76	54.15
12	30	30	35	30	212	29.56	55.51
13	30	30	70	30	212	33.71	59.40
14	30	30	90	30	212	35.15	59.65
15	30	30	70	15	212	35.56	59.55
16	30	30	70	30	212	35.67	60.05
17	30	30	70	60	212	37.85	63.57
18	30	30	70	90	212	39.73	63.82
19	30	30	70	120	212	38.74	66.96
20	30	30	70	60	212	35.91	60.48
21	30	30	70	60	125	41.28	58.36
22	30	30	70	60	75	37.97	61.11
23	30	30	70	60	38	38.57	62.13

EK.17**HF DENEY SONUÇLARI**

No	Kons (%)	Sıcaklık (°C)	Süre (dak)	Karıştırma Hızı (rpm)	Katı Oranı (%)	Kül Uzak. (%)	Kükürt Uzak. (%)
1	0.75	22	30	500	10	5.4	1.77
2	1.5	22	30	500	10	8.01	4.72
3	3	22	30	500	10	11.62	-0.24
4	7.5	22	30	500	10	23.87	-6.84
5	15	22	30	500	10	34.17	-12.85
6	22.5	22	30	500	10	40.85	-10.26
7	30	22	30	500	10	42.82	-14.89
8	45	22	30	500	10	47.36	-19.43
9	1.5	22	30	500	10	8.29	4.87
10	1.5	35	30	500	10	19.49	7.52
11	1.5	70	30	500	10	19.98	3.76
12	1.5	90	30	500	10	20.39	0.44
13	1.5	35	15	500	10	10.41	8.25
14	1.5	35	30	500	10	13.83	6.77
15	1.5	35	60	500	10	15.72	8.15
16	1.5	35	90	500	10	15.96	9.84
17	1.5	35	120	500	10	18.81	9.42
18	1.5	35	90	300	10	16.48	9.15
19	1.5	35	90	500	10	15.25	9.84
20	1.5	35	90	750	10	16.29	9.75
21	1.5	35	90	1000	10	14.92	9.70
22	1.5	35	90	1400	10	14.25	9.55
23	1.5	35	90	300	5	17.8	6.23
24	1.5	35	90	300	10	14.75	9.84
25	1.5	35	90	300	15	12.04	9.75
26	1.5	35	90	300	20	11.49	8.65
27	1.5	35	90	500	30	4.27	5.53

EK.18**PERFORMİK DENEY SONUÇLARI**

No	Kons (%)	Sıcaklık (°C)	Süre (dak)	Karıştırma Hızı (rpm)	Tane Boyutu (mikron)	Katı Oranı (%)	Kül Uzak. (%)	Kükürt Uzak. (%)
1	5	22	30	750	212	10	7.02	3.78
2	10	22	30	750	212	10	15.4	4.22
3	25	22	30	750	212	10	16.3	5.33
4	50	22	30	750	212	10	14.27	9.22
5	75	22	30	750	212	10	15.28	10.00
6	100	22	30	750	212	10	18.78	10.11
7	50	22	30	750	212	10	11.21	9.22
8	50	35	30	750	212	10	12.79	9.15
9	50	70	30	750	212	10	12.1	9.00
10	50	90	30	750	212	10	8.44	8.16
11	50	22	15	750	212	10	15.9	5.73
12	50	22	30	750	212	10	19.72	9.22
13	50	22	60	750	212	10	16.31	9.71
14	50	22	90	750	212	10	15.45	9.96
15	50	22	120	750	212	10	16.10	9.22
16	50	22	180	750	212	10	13.72	5.46
17	50	22	360	750	212	10	13.17	6.00
18	50	22	30	750	425	10	7.43	5.33
19	50	22	30	750	212	10	7.92	9.22
20	50	22	30	750	125	10	7.95	8.58
21	50	22	30	750	75	10	7.91	8.32
22	50	22	30	750	38	10	10.65	9.94
23	50	22	30	750	212	5	10.09	5.17
24	50	22	30	750	212	7.5	15.91	11.73
25	50	22	30	750	212	10	15.47	9.69
26	50	22	30	750	212	15	13.44	6.14
27	50	22	30	750	212	20	8.8	2.26
28	50	22	30	750	212	30	2.06	0.75

EK.19**PAA DENEY SONUÇLARI**

No	Karıştırma Oranı (%)	Süre (saat)	Sıcaklık (°C)	Katı Oranı (%)	Tane Boyutu (mikron)	Kül Uzak. (%)	Kükürt Uzak. (%)
1	0.25	6	22	10	212	29.04	48.78
2	0.33	6	22	10	212	26	50.20
3	0.5	6	22	10	212	24.96	50.41
4	0.66	6	22	10	212	28.51	50.31
5	0.75	6	22	10	212	29.31	51.01
6	1	6	22	10	212	33.9	51.94
7	1.5	6	22	10	212	31.09	51.63
8	2	6	22	10	212	29.01	49.49
9	3	6	22	10	212	28.31	46.22
10	1	0.5	22	10	212	31.55	46.07
11	1	1	22	10	212	29.62	48.51
12	1	2	22	10	212	30.38	48.94
13	1	3	22	10	212	31.79	50.00
14	1	4	22	10	212	35.69	48.51
15	1	6	22	10	212	35.79	49.68
16	1	9	22	10	212	36.07	51.27
17	1	18	22	10	212	37.07	51.8
18	1	24	22	10	212	40.93	52.55
19	1	3	22	5	212	31.57	50.59
20	1	3	22	7.5	212	34.14	50.05
21	1	3	22	10	212	30.28	48.22
22	1	3	22	15	212	33.22	44.78
23	1	3	22	20	212	32.01	40.15
24	1	3	22	30	212	21.69	24.97
25	1	3	22	7.5	425	36.78	49.09
26	1	3	22	7.5	212	27.9	52.09
27	1	3	22	7.5	125	25.89	55.64
28	1	3	22	7.5	75	28.38	55.51
29	1	3	22	7.5	38	24.69	55.90

EK.20**ISIL İŞLEM DENEY SONUÇLARI**

Sıcaklı (°C)	Kül (%)	Kükürt (%)	Kül uzaklaştırma oranı (%)	Kükürt uzaklaştırma oranı (%)
Besleme	25,99	7,06		
300	28,84	7,08	-10,97	-0,28
350	29,46	6,94	-13,35	1,70
400	32,81	6,94	-26,24	1,70
450	35,86	6,72	-37,98	4,82
500	37,27	6,64	-43,40	5,95
550	34,59	5,64	-33,09	20,11
600	35,11	5,46	-35,09	22,66
650	36,39	5,36	-40,02	24,08
700	38,54	5,47	-48,29	22,52

Süre (dak)	Kül (%)	Kükürt (%)	Kül uzaklaştırma oranı (%)	Kükürt uzaklaştırma oranı (%)
Besleme	25,99	7,06		
5	33,47	7,07	-28,78	-0,14
10	34,70	6,55	-33,51	7,22
15	34,76	5,99	-33,74	15,16
20	34,80	5,81	-33,90	17,71
30	34,74	5,66	-33,67	19,83
40	35,31	5,30	-35,86	24,93
50	36,01	5,42	-38,55	23,23
60	36,42	5,52	-40,13	21,81
90	36,76	5,35	-41,44	24,22
120	34,31	5,41	-32,01	23,37

Tane Boyutu (mikron)	Kül (%)	Kükürt (%)	Kül uzaklaştırma oranı (%)	Kükürt uzaklaştırma oranı (%)
Besleme	25,99	7,06		
8	26,83	4,26	-3,23	39,66
4	35,36	6,11	-36,05	13,46
2	34,05	5,98	-31,01	15,30
1	32,73	6,07	-25,93	14,02
0.5	31,58	6,19	2,44	12,32
0.25	30,80	5,95	-18,51	15,72
0.125	32,06	6,50	-23,36	7,93
0.106	32,10	6,50	-23,51	7,93

EK.21**MİKRODALGA İLE ISIL İŞLEM DENEY SONUÇLARI**

Güç	Tane boyutu (mm)	Kükürt (%)			Kül (%)		
		1 dak	2 dak	3 dak	1 dak	2 dak	3 dak
90 W	-31.5+16	7.21	6.46	7.82	25.74	23.29	25.46
	-16+12.5	7.33	7.17	7.57	25.6	24.24	25.87
	-12.5+4	7.63	7.65	7.86	24.91	24.03	23.58
	-4	7.64	7.78	7.53	32.66	35.79	33.06
180 W	-31.5+16	6.91	6.77	7.45	22.59	22.75	22.75
	-16+12.5	7.57	7.52	7.53	25.24	24.37	25.75
	-12.5+4	7.58	7.35	7.14	26.74	25.62	25.78
	-4	7.38	7.46	7.57	31.17	31.02	33.39
360 W	-31.5+16	7.48	5.92	7.67	24.57	22.64	23.1
	-16+12.5	7.51	7.26	7.32	26.4	24.92	24.24
	-12.5+4	7.64	7.38	7.22	26.46	26.96	25.8
	-4	7.48	7.55	7.45	31.39	32.11	31.55
600 W	-31.5+16	7.64	6.4	7.48	28.3	24.05	24.74
	-16+12.5	7.76	7.29	7.93	26.33	27.39	25.28
	-12.5+4	7.74	7.41	7.51	24.38	24.13	23.19
	-4	7.31	7.8	7.17	31.18	30.13	33.3
800 W	-31.5+16	7.27	7.22	7.78	27.94	27.18	26.82
	-16+12.5	6.72	7.31	7.78	28.08	25.86	23.5
	-12.5+4	7.32	8.04	7.57	26.22	27.55	25.55
	-4	6.81	7.58	7.68	35.47	34.14	33.14

EK.22**OTOKLAV DENEY SONUÇLARI**

	Sıcaklık (°C)	Kül (%)	Kükürt (%)	Kül Uzak. (%)	Kükürt Uzak. (%)
	Besleme	25,99	7,06		
NaOH	150	22,14	5,88	14,81	16,71
	200	21,48	5,63	17,35	20,25
	275	21,03	5,07	19,08	28,19
KOH	150	22,03	5,73	15,24	18,84
	200	20,96	5,41	19,35	23,37
	275	20,25	4,97	22,09	29,60

	Basınç (bar)	Kül (%)	Kükürt (%)	Kül Uzak. (%)	Kükürt Uzak. (%)
	Besleme	25,99	7,06		
NaOH	0,5	20,94	5,03	19,43	28,75
	1	19,42	4,59	25,28	34,99
	1,5	19,03	4,25	26,78	39,80
KOH	0,5	20,11	5	22,62	29,18
	1	18,99	4,37	26,93	38,10
	1,5	18,62	4,11	28,36	41,78

EK.23

ELEKTRON TRANSFER (KLASİK ISITMA) DENEY SONUÇLARI

(CuCl₂ ile yapılan deneyler)

Kons. (M)	Kül (%)	Kükürt (%)	Kül Uzk. (%)	Kükürt Uzk. (%)
0.07	26.99	6.36	-3.85	9.96
0.19	26.38	6.37	-1.52	9.83
0.35	25.93	6.33	0.22	10.35
0.75	24.42	6.30	6.03	10.75
1.5	24.35	6.31	6.33	10.62
Besleme	25.99	7.06		

Sıcaklık (°C)	Kül (%)	Kükürt (%)	Kül Uzk. (%)	Kükürt Uzk. (%)
150	26.35	6.30	-1.37	10.75
200	26.05	6.27	-0.22	11.14
250	26.10	6.32	-0.41	10.48
300	26.08	6.37	-0.33	9.83
Besleme	25.99	7.06		

Süre (dak)	Kül (%)	Kükürt (%)	Kül Uzk. (%)	Kükürt Uzk. (%)
30	26.23	6.27	-0.92	11.14
60	25.46	6.09	2.03	13.67
90	25.27	6.15	2.77	12.84
120	25.10	6.17	3.44	12.58
180	25.08	6.21	3.51	12.06
Besleme	25.99	7.06		

EK.23 (Devamı)**ELEKTRON TRANSFER (KLASİK ISITMA) DENEY SONUÇLARI****(CuSO₄ ile yapılan deneyler)**

Kons. (M)	Kül (%)	Kükürt (%)	Kül Uzk. (%)	Kükürt Uzk. (%)
0.07	27.37	6.19	-5.33	12.32
0.19	27.07	6.17	-4.14	12.58
0.35	27.67	6.19	-6.47	12.32
0.75	27.56	6.21	-6.03	12.06
1.5	27.51	6.30	-5.85	10.75
Besleme	25.99	7.06		

Sıcaklık (°C)	Kül (%)	Kükürt (%)	Kül Uzk. (%)	Kükürt Uzk. (%)
150	27.77	6.17	-6.84	12.58
200	28.36	6.15	-9.14	12.84
250	26.80	6.21	-3.11	12.06
300	25.34	6.26	2.52	11.27
Besleme	25.99	7.06		

Süre (dak)	Kül (%)	Kükürt (%)	Kül Uzk. (%)	Kükürt Uzk. (%)
30	27.11	6.15	-4.29	12.84
60	27.16	6.11	-4.51	13.50
90	27.30	6.16	-5.03	12.71
120	27.16	6.23	-4.51	11.80
180	26.90	6.26	-3.51	11.27
Besleme	25.99	7.06		

EK.23 (Devamı)

ELEKTRON TRANSFER (KLASİK ISITMA) DENEY SONUÇLARI

(CoCl₂ ile yapılan deneyler)

Kons. (M)	Kül (%)	Kükürt (%)	Kül Uzak. (%)	Kükürt Uzak. (%)
0.25	25.57	6.52	1.63	7.62
0.5	25.70	6.48	1.11	8.16
1	25.70	6.45	1.11	8.71
2	25.80	6.34	0.74	10.20
Besleme	25.99	7.06		

Sıcaklık (°C)	Kül (%)	Kükürt (%)	Kül Uzak. (%)	Kükürt Uzak. (%)
30	25.57	6.33	1.63	10.27
60	25.70	5.99	1.11	15.22
90	25.70	6.10	1.11	13.61
120	25.80	6.12	0.74	13.37
Besleme	25.99	7.06		

Süre (dak)	Kül (%)	Kükürt (%)	Kül Uzak. (%)	Kükürt Uzak. (%)
	28.96	5.99	-11.41	15.09
60	28.68	5.95	-10.33	15.72
90	28.82	5.90	-10.89	16.48
120	28.45	5.87	-9.48	16.86
180	28.59	5.74	-10.00	18.67
Besleme	25.99	7.06		

EK.23 (Devamı)**ELEKTRON TRANSFER (KLASİK ISITMA) DENEY SONUÇLARI****(HgCl₂ ile yapılan deneyler)**

Kons. (M)	Kül (%)	Kükürt (%)	Kül Uzak. (%)	Kükürt Uzak. (%)
0.25	25.46	6.43	2.03	8.91
0.5	25.72	6.08	1.04	13.94
0.75	24.99	6.25	3.85	11.53
1	25.69	6.35	1.15	10.09
Besleme	25.99	7.06		

Sıcaklık (°C)	Kül (%)	Kükürt (%)	Kül Uzak. (%)	Kükürt Uzak. (%)
50	25.14	6.22	3.26	11.93
100	25.38	6.08	2.33	13.94
150	25.46	6.30	2.03	10.75
200	25.53	6.37	1.78	9.83
Besleme	25.99	7.06		

Süre (dak)	Kül (%)	Kükürt (%)	Kül Uzak. (%)	Kükürt Uzak. (%)
30	25.21	6.08	3.00	13.94
60	25.37	6.12	2.37	13.37
90	25.46	6.28	2.03	11.01
120	25.53	6.33	1.78	10.35
180	25.88	6.38	0.41	9.57
Besleme	25.99	7.06		

EK.23 (Devamı)

ELEKTRON TRANSFER (KLASİK ISITMA) DENEY SONUÇLARI

(NiCl₂ ile yapılan deneyler)

Kons. (M)	Kül (%)	Kükürt (%)	Kül Uzk. (%)	Kükürt Uzk. (%)
0.25	24.98	6.36	3.88	9.88
0.5	25.00	6.37	3.81	9.83
0.75	25.48	6.38	1.96	9.57
1	25.78	6.40	0.81	9.31
Besleme	25.99	7.06		

Sıcaklık (°C)	Kül (%)	Kükürt (%)	Kül Uzk. (%)	Kükürt Uzk. (%)
50	25.42	6.40	2.18	9.31
100	25.47	6.47	2.00	8.39
150	25.10	6.43	3.44	8.91
200	25.17	6.36	3.14	9.88
Besleme	25.99	7.06		

Süre (dak)	Kül (%)	Kükürt (%)	Kül Uzk. (%)	Kükürt Uzk. (%)
30	25.53	6.47	1.78	8.39
60	25.85	6.40	0.55	9.31
90	25.71	6.43	1.07	8.91
120	25.24	6.36	2.89	9.88
180	25.48	6.38	1.96	9.57
Besleme	25.99	7.06		

EK.24**ELEKTRON TRANSFER (MİKRODALGA ISITMA) DENEY SONUÇLARI****(CuCl₂ ile yapılan deneyler)**

Güç (W)	Süre (dak)	Kül (%)	Kükürt (%)	Kül uz. (%)	Kükürt Uz. (%)
360	0.75	26.27	6.00	-1.09	14.97
	1	25.99	5.86	0.00	16.98
	1.5	25.08	5.85	3.50	17.11
	3	26.00	6.02	-0.04	14.71
	5	26.65	6.05	-2.56	14.30
	6.5	26.03	5.79	-0.14	18.05
720	0.75	27.20	6.06	-4.66	14.17
	1	26.56	5.99	-2.21	15.11
	1.5	26.85	5.93	-3.29	16.04
	3	27.15	6.00	-4.45	14.97
1200	0.75	26.05	6.34	-0.25	10.16
	1	26.06	6.30	-0.28	10.70
	1.5	25.97	6.05	0.07	14.30
	2	26.93	5.83	-3.61	17.38
Beleme		25.99	7.06		

(CuSO₄ ile yapılan deneyler)

Güç (W)	Süre (dak)	Kül (%)	Kükürt (%)	Kül uz. (%)	Kükürt Uz. (%)
360	0.75	27.05	6.09	-4.06	13.77
	1.5	26.43	6.09	-1.68	13.77
	3	26.92	6.08	-3.57	13.90
	5	26.84	6.11	-3.26	13.50
720	0.75	27.46	6.01	-5.67	14.84
	1.5	26.12	6.03	-0.49	14.57
	3	27.39	6.06	-5.39	14.17
1200	0.75	26.92	6.03	-3.57	14.57
	1.5	25.65	6.43	1.30	8.96
	2	26.61	6.51	-2.38	7.75
Beleme		25.99	7.06		

(CoCl₂ ile yapılan deneyler)

Güç (W)	Süre (dak)	Kül (%)	Kükürt (%)	Kül uzk. (%)	Kükürt Uzk. (%)
360	0.75	26.03	6.44	-0.14	8.82
	1.5	27.53	6.42	-5.92	9.09
	3	27.16	6.43	-4.52	8.96
	5	26.75	6.21	-2.94	12.03
720	0.75	25.53	6.41	1.75	9.22
	1.5	25.03	6.26	3.71	11.36
	3	29.41	6.60	-13.17	6.55
1200	0.75	26.66	6.28	-2.59	11.10
	1.5	27.51	6.43	-5.85	8.96
	2	27.14	6.36	-4.41	9.89
Beleme		25.99	7.06		

(HgCl₂ ile yapılan deneyler)

Güç (W)	Süre (dak)	Kül (%)	Kükürt (%)	Kül uzk. (%)	Kükürt Uzk. (%)
360	0.75	27.66	6.06	-6.44	14.23
	1.5	27.62	5.96	-6.29	15.58
	3	27.34	5.96	-5.18	15.58
	5	26.99	5.99	-3.85	15.09
720	0.75	27.23	6.01	-4.77	14.85
	1.5	27.55	5.93	-5.99	15.95
	3	27.22	6.08	-4.74	13.87
1200	0.75	28.02	6.13	-7.81	13.13
	1.5	27.67	5.54	-6.47	21.60
	2	26.86	5.54	-3.37	21.47
Beleme		25.99	7.06		

(NiCl₂ ile yapılan deneyler)

Güç (W)	Süre (dak)	Kül (%)	Kükürt (%)	Kül uzk. (%)	Kükürt Uzk. (%)
360	0.75	28.68	6.37	-10.36	9.83
	1.5	28.46	6.39	-9.51	9.44
	3	27.59	6.38	-6.14	9.57
	5	27.38	5.97	-5.36	15.47
720	0.75	27.29	5.98	-4.99	15.33
	1.5	28.74	6.06	-10.58	14.15
	3	27.53	6.02	-5.92	14.68
1200	0.75	28.69	6.04	-10.40	14.42
	1.5	28.76	6.58	-10.65	6.82
	2	28.45	6.37	-9.47	9.83
Beleme		25.99	7.06		

EK.25**İKİ KADEME KİMYASAL YÖNTEM DENEY SONUÇLARI****(İki Kademe Asidik Ortam)**

	Kül Uzk. (%)	Kükürt Uzk. (%)	Kül (%)	Kükürt (%)
HCl+HNO ₃ ve PAA	46,13	70,21	14	2,1
HCl+HNO ₃ ve H ₂ O ₂	43,78	67,16	14,61	2,31
PAA ve H ₂ O ₂	30,06	61,91	18,17	2,68
PAA ve HCl+HNO ₃	43,82	70,28	14,6	2,09
H ₂ O ₂ ve PAA	33,94	65	17,6	2,47
H ₂ O ₂ ve HCl+HNO ₃	44,51	71,05	14,42	2,04

(İki kademe Bazik-Asidik Ortam)

	Kül Uzk. (%)	Kükürt Uzk. (%)	Kül (%)	Kükürt (%)
NaOH ve PAA	28,07	55,73	18,69	3,12
NaOH ve H ₂ O ₂	22,13	40,44	20,23	4,2
NaOH ve HCl+HNO ₃	41,15	67,06	15,29	2,32
KOH ve PAA	29,27	60,7	18,38	2,77
KOH ve H ₂ O ₂	23,55	44,05	17,86	3,95
KOH ve HCl+HNO ₃	43,8	73,05	14,6	1,9

EK.26**ISIL İŞLEM- KİMYASAL YÖNTEM DENEY SONUÇLARI****(Mikrodalga ısıtma- Asidik-asidik iki kademe kimyasal deneyler)**

	Kül Uzk. (%)	Kükürt Uzk. (%)	Kül (%)	Kükürt (%)
HCl+HNO ₃ ve PAA	49.83	71.35	13.04	2.02
HCl+HNO ₃ ve H ₂ O ₂	45.1	67.89	14.26	2.26
PAA ve H ₂ O ₂	37.97	63.15	16.12	2.6
PAA ve HCl+HNO ₃	44.23	72.7	14.49	1.92
H ₂ O ₂ ve PAA	37.39	66.05	16.27	2.39
H ₂ O ₂ ve HCl+HNO ₃	45.42	71.84	14.18	1.98

(Mikrodalga ısıtma- Bazik-asidik iki kademe kimyasal deneyler)

	Kül Uzk. (%)	Kükürt Uzk. (%)	Kül (%)	Kükürt (%)
NaOH ve PAA	29.92	57.21	18.21	3.02
NaOH ve H ₂ O ₂	23.7	42.27	19.83	4.07
NaOH ve HCl+HNO ₃	45.93	65.99	14.05	2.4
KOH ve PAA	29.57	60.7	18.3	2.77
KOH ve H ₂ O ₂	29.58	44.45	18.3	3.92
KOH ve HCl+HNO ₃	47.4	79.05	13.67	1.47

EK.26 (devam)**ISIL İŞLEM- KİMYASAL YÖNTEM DENEY SONUÇLARI****(Mikrodalga enerji altında KOH ile bazik kimyasal işlem)**

KOH/Kömür Oranı	Güç (W)	Süre (dak)	Kül (%)	Kükürt (%)	Kül Uzk. (%)	Kükürt Uzk. (%)
1	360	1	23.73	6.02	8.69	14.68
		2	25.11	5.66	3.40	19.79
		3	26.47	5.39	-1.85	23.72
	720	1	27.35	5.24	-5.22	25.82
		2	29.19	3.84	-12.32	45.61
		3	29.35	3.93	-12.91	44.30
	1200	1	27.56	4.84	-6.03	31.45
		2	27.84	4.40	-7.10	37.75
		3	29.19	4.04	-12.32	42.73
2.5	360	1	24.87	4.59	4.29	34.99
		2	25.02	4.05	3.74	42.60
		3	26.97	3.91	-3.77	44.56
	720	1	26.48	4.12	-1.89	41.68
		2	27.34	3.77	-5.18	46.66
		3	23.40	3.73	9.95	47.18
	1200	1	26.16	4.40	-0.67	37.61
		2	28.03	4.18	-7.84	40.76
		3	30.06	3.89	-15.65	44.95
5	360	1	28.73	4.45	-10.54	36.96
		2	30.31	3.86	-16.61	45.35
		3	32.00	3.58	-23.12	49.28
	720	1	20.84	5.00	19.83	29.23
		2	24.15	4.00	7.07	43.38
		3	25.99	3.80	0.00	46.13
	1200	1	30.02	3.97	-15.50	43.77
		2	31.08	3.63	-19.57	48.62
		3	28.33	3.70	-8.99	47.58
Besleme			25.99	7.06		

EK.26 (devam)**ISIL İŞLEM- KİMYASAL YÖNTEM DENEY SONUÇLARI****(Mikrodalga enerji altında NaOH ile bazik kimyasal işlem)**

NaOH/Kömür Oranı	Güç (W)	Süre (dak)	Kül (%)	Kükürt (%)	Kül Uzk. (%)	Kükürt Uzk. (%)
1	360	1	25.19	6.05	3.07	14.29
		2	24.21	5.93	6.84	15.99
		3	25.08	5.96	3.51	15.60
	720	1	24.45	5.58	5.92	20.97
		2	23.47	4.85	9.69	31.32
		3	25.32	4.63	2.59	34.47
	1200	1	26.11	5.24	-0.48	25.82
		2	25.38	5.19	2.33	26.47
		3	24.46	5.02	5.88	28.96
2.5	360	1	23.07	6.00	11.25	15.07
		2	15.64	5.76	39.81	18.35
		3	17.45	5.38	32.85	23.85
	720	1	19.62	5.49	24.49	22.28
		2	23.04	4.73	11.36	33.03
		3	20.54	4.24	20.98	39.97
	1200	1	20.25	4.52	22.09	35.91
		2	19.26	4.41	25.90	37.48
		3	22.67	4.43	12.76	37.22
5	360	1	21.25	6.03	18.24	14.55
		2	18.78	5.80	27.75	17.82
		3	14.31	5.84	44.95	17.30
	720	1	14.87	6.40	42.80	9.31
		2	17.52	5.81	32.59	17.69
		3	18.34	5.43	29.45	23.07
	1200	1	20.98	5.95	19.27	15.73
		2	17.83	5.88	31.41	16.78
		3	20.07	5.56	22.79	21.23
Besleme			25.99	7.06		

EK.26 (devam)**ISIL İŞLEM- KİMYASAL YÖNTEM DENEY SONUÇLARI****(Mikrodalga enerji altında KOH/NaOH ile bazik kimyasal işlem)**

NaOH- KOH/Kömür	Güç (W)	Süre (dak)	Kül (%)	Kükürt (%)	Kül Uzk. (%)	Kükürt Uzk. (%)
1	360	1	22.92	6.27	11.80	11.14
		2	24.67	5.38	5.07	23.85
		3	25.12	4.77	3.33	32.37
	720	1	27.16	4.61	-4.51	34.73
		2	29.03	3.11	-11.69	55.96
		3	28.66	3.41	-10.28	51.77
	1200	1	26.11	3.95	-0.48	44.04
		2	28.89	3.62	-11.17	48.75
		3	32.52	3.31	-25.12	53.08
2.5	360	1	21.77	6.06	16.24	14.15
		2	18.10	5.99	30.37	15.20
		3	19.87	5.56	23.53	21.23
	720	1	25.47	4.40	2.00	37.75
		2	29.03	3.67	-11.69	47.97
		3	32.59	2.73	-25.38	61.34
	1200	1	28.95	2.68	-11.39	61.99
		2	28.72	2.75	-10.51	61.07
		3	26.07	2.78	-0.30	60.68
5	360	1	22.88	5.28	11.95	25.16
		2	19.71	5.14	24.16	27.26
		3	14.15	4.77	45.54	32.50
	720	1	17.27	6.14	33.56	12.98
		2	18.48	5.64	28.89	20.05
		3	17.75	5.21	31.71	26.21
	1200	1	19.30	5.15	25.75	27.00
		2	16.64	5.36	35.96	24.12
		3	17.85	5.49	31.34	22.28
Besleme			25.99	7.06		

EK.27**ISIL İŞLEM- FLOTASYON YÖNTEM DENEY SONUÇLARI**

	Kül Uzk. (%)	Kükürt Uzk. (%)	Kül (%)	Kükürt (%)
Flotasyon+Klasik ısıtma	27.78	40.26	19.54	4.2
Flotasyon+Mikrodalga	46.72	25.4	13.92	5.26
Besleme			25.99	7.06

EK.28**ISIL İŞLEM- FLOTASYON- KİMYASAL YÖNTEM DENEY SONUÇLARI**

	Kül Uz. (%)	Kükürt Uz. (%)	Kül (%)	Kükürt (%)
Mikro + Flotasyon + NaOH	37.64	24.14	16.2	5.35
Mikro + Flotasyon + KOH	39.88	25.05	15.62	5.29
Mikro + Flotasyon + H ₂ O ₂	48.5	43.5	13.38	3.98
Mikro + Flotasyon + HCl+HNO ₃	56.94	50.81	11.19	3.47
Mikro + Flotasyon + PAA	54.37	47.87	11.85	3.68

EK.29

FLOTASYON- ISIL İŞLEM- KİMYASAL YÖNTEM DENEY SONUÇLARI

	Kül Uzk. (%)	Kükürt Uzk. (%)	Kül (%)	Kükürt (%)
Flo+Klasik Isıtma+HNO ₃	47.15	48.05	13.78	3.66
Flo+Klasik Isıtma+H ₂ O ₂	33.1	44.25	17.38	3.93
Flo+Mikrodalga+HNO ₃	67.64	49.1	8.33	3.59
Flo+Mikrodalga+H ₂ O ₂	64.2	43.1	9.3	4.01