ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

ÇÖZÜCÜ ORTAMLARINDA KLORİNASYONLA LİNYİTLERİN DESÜLFÜRİZASYON KİNETİĞİ

Semra EROĞLU

Yönetici : Doç.Dr.Samih BAYRAKÇEKEN

Doktora Tezi 109

1993

İÇİNDEKİLER

ÖZET i

SUMMARY ii

TEŞEKKÜR iii

GİRİŞ 1

2 . MATERYAL VE YÖNTEMLER 23
2.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması 23
2.2. Kömür Numunelerinin Kimyasal Analizi 23
2.2.1. Toplam Kükürt Tayini 24
2.2.2. Sülfat Kükürdü Tayini 24
2.2.3. Piritik Kükürt Tayini 24
2.2.4. Organik Kükürt Tayini 25
2.2.5. Nem Tayini 25
2.2.6. Kül Tayini 26
2.2.7. Uçucu Madde Tayini 26
2.2.8. Sabit Karbon Tayini 27
2.2.9. Isı Değeri Tayini 27
2.2.10. Klor Tayini 27
2.3. Kömür Örneklerinden Çeşitli Bileşenlerin Giderilme Oranlarının Hesaplanması 28
2.4. Klorinasyon İşlemlerinin Yapıldığı Düzenek 29
2.5. Klorinasyon Deneylerinin Yapılışı 30
2.6. Deklorinasyon İşlemlerinde Kullanılan Düzenek 32
2.7. Deklorinasyon Deneylerinin Yapılışı 33

3. DENEL KISIM 35
3.1. Sulu Ortamda Yapılan Klorinasyon Deneyleri 35
3.1.1. Tane Büyüklüğünün Değiştirilmesi 35
3.1.2. Sıcaklığın Değiştirilmesi 39
3.1.3. Karıştırma Hızının Değiştirilmesi 47
3.1.4. Gaz Akış Hızının Değiştirilmesi 52
3.2. Su-CCl_4 Ortamlarında Yapılan Klorinasyon Deneyleri 55
3.2.1. Tane Büyüklüğünün Değiştirilmesi 55
3.2.2. Sıcaklığın Değiştirilmesi 61
3.2.3 Karıştırma Hızının Değiştirilmesi 68
3.2.4. Su/CCl_4 Oranının Değiştirilmesi 74
3.3. Deklorinasyon Deneyleri 77
3.3.1. Sıcaklığın Etkisi 77
3.3.2. Gaz Akış Hızının Etkisi 80
3.3.3. Gaz Bileşiminin Etkisi 82

4. TARTIŞMA VE SONUÇ **85**

KAYNAKLAR **102**

ÖZET

Su ve su/CCl_4 ortamlarında; kömür tane boyutunun, sıcaklığın (13-70°C), gaz akış hızının ve karıştırma hızının bir fonksiyonu olarak klor gazı ileiki Türk linyitinin (Dadağı ve Mengen) desülfürizasyonu incelendi. Bunun için, toz halindeki kömür, su veya su/CCl_4 içerisinde süspanse edildi ve atmosfer basıncında ve çeşitli sıcaklıklarda süspansiyon içerisinden değişik sürelerle klor gazı geçirildi. Organik çözücü (su/CCl_4) kullanılması halinde, çözücü vakum altında buharlaştırıldı ve klorlanmış kömür su içerisinde iki saat riflaks edilerek hidroliz işlemine tabi tutuldu. Klorlanmış (ve hidroliz edilmiş) kömür daha sonra süzüldü, kurutuldu, tartıldı ve analiz edildi. Ayrıca, klorlanmış kömür örneklerinin bir kısmı, bir boru fırın içerisinde azot ve azot/su buharı atmosferlerinde (%5-60 H_2O) atmosfer basıncında ve değişik sıcaklıklarda (250-550°C) deklorinasyon işlemine tabi tutuldu.

Genelde, desülfürizasyon derecesi; reaksiyon sıcaklığının, gaz akış hızının (300 mL dak^{-1}'e kadar) ve karştırma hızının (13 s^{-1}'e kadar) artmasıyla artış gösterdi. Tane boyutu azaldıkça, hem kükürt giderim hızında hem de maksimum giderilebilen miktarlarda artışlar gözlendi. Çalışmada kullanılan şartlarda, %39'a varan oranlarda organik kükürt ve %98'e varan oranlarda da pritik kükürt giderimleri gerçekleşti. Yeterli nemin mevcut olması halinde, süspansiyon ortamındaki sıvı türünün (su veya su/CCl_4), kükürt giderimini fazla etkilemediği bulundu.

Hız tayin basamağının ve kinetik parametrelerin eldesi için, desülfürizasyona ait veriler "büzülen çekirdek" modeline göre analiz edildi. Piritik kükürdün giderilmesine ait verilerin (Dadağı için su ortamı ve Mengen için su/CCl_4 ortamı) büzülen çekirdek modeline uyduğu ve çalışmada kullanılan değişkenler aralığında; pirit ile klor arasındaki reaksiyonun kül tabakasından difüzyon kontrollü olduğu belirlendi. Dadağı ve Mengen linyitlerine ait aktivasyon enerjileri sırasıyla 25,1

kJmol^{-1} ve 25,0 kJmol^{-1} olarak hesaplandı.

Klorlanmış kömür örnekleri % 30'a varan oranlarda klor içeriklerine sahiptiler. Deklorinasyon proseslerinde, azot içerisinde su buharının varlığının, kömürden klor giderimini önemli oranda etkilendiği bulundu. Azot/su buharı atmosfelerinde yapılan deklorinasyonda %0.045 klor içeriğine sahip ürün elde edildi. Bu değer, orjinal kömürün klor içeriğinden (%0,12) çok daha düşüktür.

SUMMARY

Desulfurization of two Turkish lignites, Dadağı and Mengen, was studied by chlorine gas as a function of coal particie size, temperature (13-70°C), gas flow rate, and stirring speed in water and water/ CCl_4 media, For this, powdered coal is suspended either in water or water/ CCl_4, and chlorine gas is bubbled through the suspension at ambient pressure and various temperatures for various periods of time. In the organic solvent (water/ CCl_4) version, the solvent was evaporated under reduced pressure, and then chlorinated coal is hydrolyzed with water by refluxing for 2 h. The chlorinated (and hyrolyzed) coal was then filtered, dried, weighed, and analyzed for chlorine content, and forms of sulfur. In addition, some of chlorinated coal samples were dechlorinated using a tube furnace in nitrogen and nitrogen/steam atmospheres (5-60 % H_2O) at ambient pressure and various temperatures (250-550°C)

In general, the degree of desulfurization increased with an increase in reaction temperature, gas flow rate (up to 300 $mLmin^{-1}$) and stirring speed (up to 13 s^{-1}). Decreases in particle size increased both the rate of sulfur removal and maximum sulfur removal. It has been found that up to 39 % of organic sulfur and up to 98% of the pyritic sulfur were removed at the conditions employed in this work. The sulfur removal seemed independent of the nature of suspending liquid (water or water/ CCl_4) in the presence of adequate moisture.

The experimental data for desulfurization were analyzed on the basis of the "shrinking core" model in order to determine the rate-controlling step and kinetic parameters. The data for the removal of pyritic sulfur (Water medium for Dadağı and Water/ CCl_4 medium for Mengen) follows the shrinking-core model, where the rate of reaction between pyrite and chlorine is controlled by diffusion through ash in the range of variables

covered in this work. Activation energies for Dadağı and Mengen lignites were found to be 25.1 $kJmol^{-1}$ and 25.0 $kJmol^{-1}$ respectively. Chlorinated coal samples had up to 30% chlorine content. In the dechlorination process, the presence of steam in nitrogen considerably increased the removal of chlorine from coal. The dechlorination in nitrogen/steam atmosphere gave a residual chlorine content of 0.045%. This value is much lower than that of original coal (0.12%).

TEŞEKKÜR

Doktora tezi olarak yürüttüğüm bu çalışma, Doç.Dr. Samih BAYRAKÇEKEN yöneticiliğinde gerçekleştirilmiştir. Tezimin her safhasında, yakın ilgisini ve yardımlarını esirgemeyen ve çalışmamın tamamlanmasında çok büyük katkıları olan değerli hocama en içten teşekkürlerimi sunarım.

Deneylerimin bir kısmında ve tezimin yazılmasında fikirleriyle yardımını gördüğüm Doç.Dr.M.Şahin GÜLABOĞLU'na, tezin kontrolü ve grafik çizimlerinde yardımcı olan Yrd.Doç.Dr.Yücel KADIOĞLU'na, tezimin yazımını büyük bir titizlikle gerçekleştiren Zeki TURAN'a ve başta bölüm başkanımız Sayın Prof.Dr.Metin BALCI olmak üzere, kimya bölümünün tüm elemanlarına teşekkür ederim.

Şubat 1993 Semra EROĞLU

I.GİRİŞ

Dünya nüfusunun artışına paralel olarak artan enerji ihtiyacının karşılanması için en önemli enerji kaynağı fosil kökenli bir yakıt olan kömürdür. Kömürün petrole göre daha bol bulunması, tabiatıyla kömür kullanımını daha yaygın bir hale getirmektedir.

Kömür, sadece yakılarak bir enerji kaynağı olarak kullanılmayıp, çok çeşitli kimyasal maddelerin üretiminde ham madde olarak da kullanılmaktadır. Bu öneminden dolayı kömür kullanımını daha verimli kılmak için, kömürün fiziksel ve kimyasal yapısı üzerine çok sayıda çalışma yapılmış ve bu çalışmalar halen devam etmektedir.

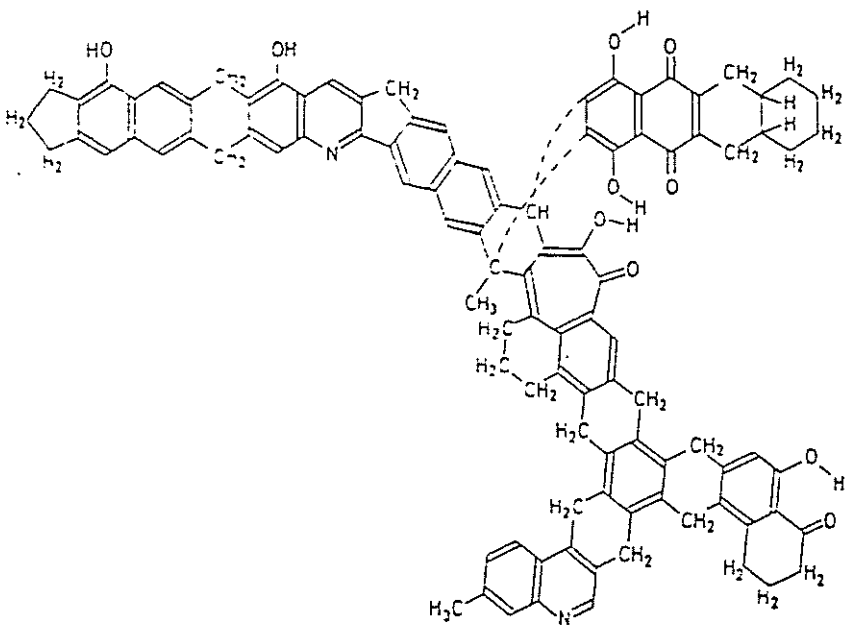
Son derece karmaşık bir yapıya sahip olan kömür, organik ve anorganik bileşenlerin heterojen bir karışımıdır. Organik bileşen içinde başlıca karbon, hidrojen, oksijen ve daha az miktarda azot ve kükürt ihtiva eden kömürde, bu elementlerin oranı kömürden kömüre farklılık göstermektedir (1-4).

Kömürün organik çözücülerdeki çözünürlüğünün çok sınırlı olması, yapı tayininde kullanılan çeşitli spektroskopik yöntemlerin uygulanmasını zorlaştırmaktadır. Bu sebeple, kömürün organik matriksinin çeşitli yollarla parçalanarak daha küçük molekül ağırlıklı türlere dönüştürülmesi gereklidir. Bu çözünürleştirme sırasında uygulanan işlemlerden dolayı, organik yapıda bazı değişmeler olduğundan, elde edilen ürünlerin incelenmesiyle ortaya konan yapının başlangıç yapısını tam olarak yansıtmadığı düşünülmektedir (1,2).

Bütün bu güçlüklere rağmen, gaz-kütle spektroskopisi, infrared spektroskopisi, nükleer manyetik rezonans spektroskopisi, x-ışınları

kırınımı yöntemi, elementel analiz ve bu gibi birçok yöntemin birlikte uygulanmasıyla elde edilen verilerden, incelenen kömür için ortalama bir model yapı ileri sürülebilmektedir (2).

Ortaya konan model yapılardan kömürün; birbirlerine metilen, eter ve kükürt çapraz bağlarıyla bağlı alkil substitue polinükleer aromatik ve hidroaromatik toplulukları ihtiva ettiği kabul edilmektedir. Bu toplulukların çevresinde karboksil, hidroksil ve amin fonksiyonel grupları da yer almaktadır (1,5,6). Buna göre bitümlü bir kömür için önerilen model yapı Şekil 1.1'de görülmektedir (7).



Şekil 1.1. Wiser (7) tarafından bitümlü bir kömürün organik yapısı için önerilen model yapı.

Kömürlerde maseraller içerisine az veya çok homojen bir şekilde dağılmış olan anorganik bileşenlerin tümü mineral madde olarak adlandırılır. Bu maddeler kömür maddesi ile iyi bir şekilde karışmış olarak bulunabileceği gibi, damarlar halinde de bulunabilmektedir (2,8).

Mineral madde, kömürün organik matriksi ile iç içe olduğundan, fiziksel yöntemlerle analizi güçtür. Bu nedenle, mineral madde içeriği, genellikle standart yöntemlerle tayin edilmiş kül içeriğinden faydalanılarak çeşitli yollarla hesaplanır. Ayrıca mineral maddenin miktar ve bileşiminin tayini için, özellikle son zamanlarda "düşük sıcaklık küllendirmesi" yöntemi uygulanmaktadır. Bu yöntemde kömürün mineral bileşenleri değişmeye uğratılmadan, organik bileşenler giderilmekte ve daha sonra mineral faz spektroskopik yöntemlerle analiz edilmektedir (2,8).

Kömürde yaygın olarak bulunan mineraller; killer (kaolinit, illit, montmorillonit, illit-montmorillonit karışımı), karbonatlar(siderit, ankerit, kalsit, dolomit), sülfürler (pirit ve markasit), oksitler (kuvars ve rutil), klorürler (silvin ve halit) ve sülfatlar (jips ve jarosit) şeklinde sayılabilir (2,8,9).

Kömür, tam olarak yakıldığında, geride kalan anorganik materyale kül adı verilir. Kül, bileşim ve miktar yönünden minarel maddeden farklıdır. Bir kömürün kül bileşenleri asidik ve bazik bileşenler olarak sınıflandırılabilirler. Asidik bileşenler silika, alümina ve titanya; bazik bileşenler demir, kalsiyum ve alkali oksitlerdir. Bitümlü bir kömürün kül bileşenleri Tablo 1.1'de görülmektedir (2).

Bir kömürün çeşitli kimyasal işlemlerdeki davranışı, nem tutma kapasitesi ve çeşitli maddeleri adsorblama eğilimi gibi özellikleri porozite ile yakından ilişkilidir. Kömürün, genellikle aromatik ve hidroaromatik birimlerin bloklarından meydana geldiğine inanılmaktadır.

Tablo 1.1. Bitümlü Bir Kömürün Kül Bileşenleri

Bileşen	Kül Ağırlığı, %
SiO_2	20-60
Al_2O_3	10-35
Fe_2O_3	5-35
CaO	1-20
MgO	0,3-4
TiO_2	0,5-2,5
Na_2O+K_2O	1-4
SO_3	0,1-12

Bu birimler,daha önce de belirtildiği gibi, metilen, oksijen ve kükürt çapraz bağlarıyla birbirlerine bağlanmış haldedirler. Bu birimlerin kömür içerisinde düzensiz bir şekilde bulunması, porozite oluşumuna yol açar. Kömürlerde değişik boyutlarda porlar bulunmaktadır. IUPAC'ın sınıflandırmasına göre; çapları 500 Å'dan daha büyük olan porlar makroporlar, 20-500 Å arası olanlar mezoporlar, 8-20 Å arası porlar mikroporlar ve çapı 8Å'dan küçük olanlar ise submikroporlar olarak adlandırılmaktadır (6).

Kömür porozitesinin kantitatif karakterizasyonu için por hacminin, yüzey alanının ve por büyüklük dağılımının belirlenmesi gerekir. Por hacminin ve por büyüklük dağılımının belirlenmesi için genellikle civa porozimetresi kullanılmaktadır. Yüzey alanının belirlenmesi için ise daha çok gaz adsorbsiyon yöntemi kullanılmaktadır. Ancak kullanılan gaz adsorbata ve ölçüm şartlarına bağlı olarak aynı bir kömür için farklı yüzey alanı değerleri bulunabilmektedir (6,10).

Porozite, özellikle kömür rankı ile önemli ölçüde değişmektedir. Düşük ranklı kömürlerde daha ziyade makroporlar baskın iken, yüksek ranklı

kömürlerde mikroporlar baskın hale gelmektedir (2,8,11).

Porozite, kömürün maseral bileşimine bağlı olarak da değişir. Vitrinitler, kömür maseral grupları arasında en yüksek poroziteye sahip iken, eksinitler en az poroz maseral gruplardır (2).

Kömürler; porozite, oksijen fonksiyonel grupları ve anorganik safsızlıkların miktar ve tipine bağlı olarak değişen miktarlarda su ihtiva ederler. Kömürde suyun bağlanma şekli üzerine, düşük ranklı kömürlerle yapılan araştırmaların çoğunda, suyun kömürde bir ana bileşen olup; serbest, yüzey, kapiler, higroskopik, bağlı, adsorbe ve hatta çözünmüş su şeklinde olduğu bulunmuştur. Suyun kömürde bulunma oranı kahverengi kömürler ve linyitler gibi düşük ranklı kömürler için % 30-70 arasında iken, sert veya bitümlü kömürlerde % 10 veya daha az değerlerdedir (6,12,13).

Kömürler, ranklarına ve petrografik bileşenlerine göre sınıflandırılmaktadır. Ancak ranka göre sınıflandırma daha yaygındır. ASTM sınıflandırması; yüksek ranklı kömürler için uçucu madde yüzdesini, düşük ranklı kömürler için ise kalori değerini esas alarak, kömürleri her biri iki veya daha fazla alt gruba ayrılan dört sınıfa ayırır. ASTM tarafından yapılan ranka göre kömür sınıflandırması Tablo 1.2'de görülmektedir (2,4).

Kömürlerin kullanımını etkileyen önemli bileşenlerden biri de kükürttür. Kömürde başlıca anorganik ve organik olmak üzere iki formda bulunan kükürdün toplam oranı, farklı kömürler için ağırlık olarak, %0,2-10 arasında değişmektedir. Çoğu örneklerde bu oran %0,1-10 arasındadır (14).

Tablo 1.2. Ranklarına Göre ASTM Kömür Sınıflandırması

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

Anorganik kükürt, disülfürler ve sülfatlar şeklindedir. Disülfürler sınıfında, FeS_2 formülünde iki kristal şekline sahip olan pirit ve markasit yer almaktadır. Kübik formundaki pirit ve ortorombik formundaki markasitin kimyasal reaktiviteleri çok farklı değildir. Yoğunluğu 5,0 g cm^{-3} olan pirit 700°C üzerinde, yoğunluğu 4,87 g cm^{-3} olan markasit ise 450-500°C sıcaklık aralığında hızlı bir şekilde bozunur. İngiliz kömürleriyle yapılan bir çalışmada, piritin kömürde gevşek kristaller şeklinde, markasitin ise organik materyale gömülü olarak bulunduğu rapor edilmektedir (14-16).

Kömürde pirit ; tek kristaller, framboitler (küçük kristaller topluluğu) veya damarlar halinde bulunabilmektedir. Piritin kömürde bulunma şekli onun desülfürizasyonunu önemli ölçüde etkiler. Kömürde eğer küçük kristaller ve framboitler yüksek oranda ise, o zaman piritin kömürden alışılagelmiş yıkama ve flotasyon yöntemleriyle uzaklaştırılması zorlaşır (17).

Demir, kalsiyum ve baryum sülfatlar olarak bulunan sülfat formundaki kükürdün kömürde bulunma oranı ağırlık olarak %0,5'ten daha düşüktür. Ancak sülfat kükürdünün miktarı kömürün havaya maruz kalmasıyla artar (14-17).

Kükürt, kömürde düşük miktarlarda kalkopirit ($CuFeS_2$), arsenopirit (FeAsS), galen (PbS) ve stalerit (ZnS) şeklinde de bulunur (14).

Kömür matriksine bağlı halde bulunan organik kükürt, kömürden kükürt giderme işlemlerinde uzaklaştırılması en zor kükürt türü olduğundan bulunuş şekliyle ilgili birçok araştırma yapılmıştır. Kömürdeki organik kükürt genellikle, toplam kükürdün % 50-70'i kadardır ve bu oran genel olarak, düşük kükürt muhtevalı kömürler için en yüksek olup, toplam kükürt muhtevası arttıkça azalır (1,15,17,18,19).

Organik kükürt, kömürde bulunduğu fonksiyonel gruplara göre aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir (14-19).

1. Tiyofenler (heteroaromatik bileşikler şeklinde)
2. Alifatik, aromatik ve karışık tiyoeterler (R-S-R, Ar-S-Ar, Ar-S-R),
3. Alifatik ve aromatik tiyoller (R-SH,Ar-SH),
4. Alifatik, aromatik ve karışık ditiyoeterler (R-S-S-R, Ar-S-S-Ar, R-S-S-Ar),

5. Halkalı sülfürler (kükürt aromatik olmayan bir halka içinde yer almaktadır).

Attar ve Dupuis (18), kömürdeki organik kükürt fonksiyonel gruplarının dağılımını incelemek amacıyla çeşitli ranklardaki bazı Amerikan kömürleri üzerinde yaptıkları çalışmada, bu fonksiyonel grupları, organik kükürdün yüzdesi olarak belirlemişlerdir. İncelenen kömürlerin tümünde, kükürdün % 15-30'unun tiyoeterik olduğu. linyitlerde ise %30-40 tiyolik ve geri kalanın tiyofenik kükürt olduğu bulunmuştur. Bitümlü kömürlerde ise %40-60 tiyofenik kükürt bulunduğu ve kömürün rankı arttıkça tiyofenik kükürt oranının arttığı rapor edilmektedir.

Kömür desülfürizasyon işlemlerinin verimliliği; kömür matriksi içerisinde piritik kükürdün dağılımı, piritik ve organik kükürt oranından başka, organik kükürt türlerinin dağılımına da önemli ölçüde bağlıdır. Örneğin, yapılarındaki organik kükürdün çoğunun tiyolik olduğu kömürler, desülfürizasyon işlemleriyle daha kolay kükürtten arındırılabilmektedirler. Oysa tiyofenik kükürt oranının yüksek olduğu kömürlerin desülfürizasyonu daha zor olmaktadır (18).

Kömür, yapısında bulunan kükürtlü bileşiklerden dolayı, doğrudan yakıt olarak kullanıldığında önemli ölçüde çevre kirlenmesine yol açar. Kömürün içerdiği kükürdün bir kısmı, yanma esnasında kükürt dioksit gazına dönüşerek çevreye yayılır.

Kükürt dioksitin canlılar üzerinde önemli ölçüde zararlı etkileri vardır. İnsanlarda başta solunum yolu hastalıkları olmak üzere, ölüme kadar varan etkiler yapar. Bitkiler üzerinde de, bitki türlerinin bu gaza olan duyarlılık derecelerine göre, ya gelişmelerini engelleyici, ya da tamamen öldürücü etkileri olduğu bildirilmektedir (20-26).

Kükürt dioksitin, yapılar ve sanat eserleri üzerinde de tahrip edici etkisi vardır. Atmosfere yayılan kükürt dioksit, hava oksijeni ile çeşitli katalitik etkiler yardımıyla birleşip kükürt triokside dönüştükten sonra, nem ve yağmur damlaları ile sülfürik asit verir. Oluşan asit, temas ettiği metal yüzeyleri aşındırır ve kireçle yapılmış yapılarda kireç taşıyla reaksiyona girerek, yapı ve sanat eserlerini tahrip eder (24).

Ayrıca oluşan asit özellikle göl sularına çökeldiğinde suyun asitliğini arttıracağından, göldeki canlıların ölümüne sebep olur. Toprak üzerine çökeldiğinde ise bitkiler için yararlı besinlerin yıkanıp gitmesine yol açar (20).

Dünya Sağlık Teşkilatı'na göre, kükürt dioksit için atmosferde müsaade edilebilecek 24 saatlik ortalama maksimum konsantrasyon 150 $\mu g\ m^{-3}$ olup, bir yıl boyunca ölçümlerin %98'i bu değerden küçük olmalıdır. Yıllık aritmetik ortalama ise 75 $\mu g\ m^{-3}$ dür (26).

Erzurum'da Çevre Sorunları Araştırma Merkezi tarafından beş istasyonda yapılan ölçümlere göre, kükürt dioksitin günlük ortalama maksimum konsantrasyonu 1800 $\mu g\ m^{-3}$ olup, bu değer Dünya Sağlık Teşkilatı'nın müsaade ettiği değerin çok çok üstündedir.

Kömürün yakılması esnasında atmosfere yayılan kükürt dioksit miktarını azaltmak amacıyla uygulanan işlemler, uygulanış aşamalarına göre başlıca üç grupta toplanabilir (2,27-30):

1. Yakma öncesi kömürün yapısındaki kükürdün uzaklaştırılması, 2. Yakma esnasında oluşan kükürt dioksitin tutulması (örneğin, akışkan yatak yakıcısına kömürle birlikte kireç taşı verilerek) , 3. Baca gazlarından kükürt dioksitin giderilmesi (bir bazik çözelti ve katı ile baca gazındaki SO_2'nin absorplanması).

Yakma öncesi kömürün kükürtten arındırılması işlemine genel olarak "desülfürizasyon" adı verilmektedir. Desülfürizasyonda kullanılan yöntemler; fiziksel, biyolojik ve kimyasal yöntemler olmak üzere başlıca üç grupta toplanmaktadır.

Yakma öncesi desülfürizasyon yöntemlerinin diğer iki yönteme göre bazı üstünlüklerinin olduğu literatürde anlatılmaktadır. Yakma öncesi kükürt giderimi sadece çevre kirliliği problemini azaltmakla kalmayıp, malzeme korozyon ve aşınmasını da önlemektedir. Ayrıca yüksek kükürtlü kömürlerin metalurjide kullanımı birçok problem doğurmakta ve ürün maliyetlerinin artmasına sebep olmaktadır. Bu sebeple, metalurjide kullanılan kömürlerin kükürt içeriklerinin yakma öncesi desülfürizasyonla belli bir değere düşürülmesi şarttır (31).

Fiziksel yöntemlerle kömürden sadece pirit ve çözünebilir sülfatlar giderilebilmektedir. Bu yöntemlerden yoğun ortam ve hidrolik ayırma kömür maddesi ve piritin yoğunluk farkı, flotasyon ve yağ aglomerasyonu yöntemleri kömür maddesi ve piritin yüzey özelliklerinin farklı olması, manyetik ve elektrostatik ayırma ise pirit ve kömür maddesinin farklı elektriksel ve manyetik özellikler göstermesi esasına dayanır. Ancak sözü edilen bu fiziksel yöntemlerin başarılı bir şekilde uygulanması, pirit taneciklerinin serbest hale getirilebilmesiyle mümkündür (2,28,32-34).

Biyolojik desülfürizasyon işlemlerinde kömür, demir ve/veya kükürt oksitleyen bakterilerin etkisine maruz bırakılmakta ve işlem sonunda çözünür hale geçmiş olan kükürt, filtrasyonla kömür yapısından ayrılmaktadır. Biyolojik desülfürizasyon işlemlerinin çoğunda sadece piritik kükürdün, bir kısmında ise piritik kükürt yanında organik kükürdün

de giderilebildiği rapor edilmektedir (2,34-36).

Gökçay ve grubu (35), termofilik tiyobasil bakterilerini kullanarak piritik kükürdün önemli bir kısmını, organik kükürdün ise % 50'sini uzaklaştırmışlardır.

Fiziksel yöntemlerde sadece kaba taneli pirit giderilmekte, kömür matriksi içerisine ince bir şekilde dağılmış pirit ve organik kükürt giderilememektedir. Bu sebeple birçok kömür için fiziksel yöntemler yeterli olmamaktadır. Kimyasal yöntemlerle kömürün yapısındaki piritik kükürt yanında organik kükürt de uzaklaştırılabilmektedir. Kimyasal yöntemlerin çoğunda kömür; oksitleyici reaktiflerle muamele edilmekte ve kömürün yapısındaki kükürt, çözünür türlere dönüştürülmektedir. Bu çözünür haldeki kükürt türleri, kömürün yıkanıp süzülmesiyle giderilmektedir. Piroliz işlemlerinde ise, kömür yapısındaki kükürt türleri, çeşitli gaz ürünlere dönüştürülerek kömür yapısından ayrılmaktadır.

Kömürün kimyasal yöntemlerle kükürtsüzleştirilmesi üzerine pek çok çalışma yapılmış ve çok çeşitli desülfürizasyon yöntemleri geliştirilmiştir.

Bunlardan Meyers yönteminde, liçing reaktifi olarak demir (III) sülfat veya demir (III) klorür kullanılarak, seçimli bir şekilde piritik kükürt elementel kükürde ve sülfata yükseltgenmektedir. Bu proses ile organik kükürt uzaklaştırılamadığı için, yöntem daha ziyade yüksek oranda piritik kükürt içeren kömürlere uygulanmaktadır. Reaksiyon aşağıdaki şekilde verilmektedir (37-39):

$$4{,}6\ Fe_2(SO_4)_3 + 4{,}8\ H_2O + FeS_2 \rightarrow 10{,}2\ FeSO_4 + 4{,}8\ H_2SO_4 + 0{,}8S \qquad (1)$$

Aynı yöntemle, 32 kömür üzerinde yapılan bir çalışmada, %83-99 piritik kükürt uzaklaştırıldığı rapor edilmektedir (38).

Onganer ve grubu (39), Cizre asfaltitinin hidroklorik asitli ortamlardaki demir (III) klorür ile desülfürizasyonunu inceleyip, incelenen parametrelerin etkilerini kapsayan bir matematiksel model önerdiler.

Desülfürizasyon reaktifi olarak bakır (II) tuzlarının kullanıldığı çalışmalara da rastlanmaktadır (40,41).

Oğuz ve Olcay (40), desülfürizasyon reaktifi olarak bakır (II) klorürü kullanarak, Bolu-Göynük linyitlerinin desülfürizasyonunu inceleyerek %52,95 oranında toplam kükürt gideriminin gerçekleştiğini buldular.

Yüksek sıcaklık ve basınçta, oksijen ile doyurulmuş çözeltilerde kömürdeki pirit ile oksijen arasında meydana gelen reaksiyonlar aşağıda görülmektedir. Kömür matriksine bağlı olan organik kükürt geniş bir sınıf teşkil ettiğinden, organik kükürdün reaksiyonları için muhtemel bir mekanizmanın tasarlanması güçtür (42-50).

$$2\,FeS_2 + 7\,O_2 + 2H_2O \rightarrow 2\,FeSO_4 + 2\,H_2SO_4 \quad (2)$$

$$2\,FeS_2 + 15/2\,O_2 + H_2O \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + H_2SO_4 \quad (3)$$

$$Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + 3\,H_2SO_4 \quad (4)$$

Slagle ve grubu (43), bir Amerikan kömürünün (Upper Freeport) basınç altında çözünmüş oksijen ile desülfürizasyonunu inceledikleri çalışmada, pirit ile oksijen arasındaki reaksiyonun hem reaksiyona girmemiş çekirdek modeline hem de homojen reaksiyon modeline uyum sağladığını buldular. Homojen reaksiyon modelinin uygulanmasında kömürdeki pirit parçacıklarının uniform bir şekilde kömür içerisinde dağılmış olduğu, oysa reaksiyona girmemiş büzülen çekirdek modelinin uygulanmasında pirit parçacıklarının serbest halde olduğu kabul

edilmektedir. Homojen reaksiyon modelinde reaksiyonun pirite göre ikinci dereceden olup, 46,5 kJ mol $^{-1}$ değerinde bir aktivasyon enerjisine sahip olduğu belirtilmektedir. Diğer modelde ise, reaksiyon hızının 33 kJmol $^{-1}$ değerindeki bir aktivasyon enerjisi ile kül filminden difüzyon kontrollü olduğu bildirilmektedir. Bu desülfürizasyon işlemi ile, kömür yapısındaki karbonun oksidasyonundan dolayı kömürün ısı değerinde düşüşlerin olduğu da rapor edilmektedir.

Joshi ve grubu (44), yukarıda verilen çalışmadaki reaksiyonun mekanizmasını tam olarak aydınlatabilmek için yine benzer şartlarda kömürdeki piritin tane boyutunun reaksiyon hızı üzerine etkisini incelediler.Elde edilen verilere göre, oksijen ile pirit arasındaki reaksiyon hızının, tane boyutundan belirgin şekilde etkilendiği ve reaksiyonun, reaksiyona girmemiş büzülen çekirdek modeline iyi uyum sağladığı ileri sürülmektedir. Ayrıca bu çalışmada pirit dönüşümünün, reaktöre yüklenen katı miktarından bağımsız olduğu ortaya konmaktadır.

Joshi ve Shah (45), yine yukarıdaki literatürdekilere benzer şartlarda, oksidesülfürizasyon yöntemiyle, kömürdeki organik kükürdün giderilme kinetiğini inceledikleri bir çalışmada, reaksiyon hızının organik kükürde göre birinci mertebeden olan homojen reaksiyon modeline uyduğunu belirlediler. Ayrıca reaksiyon ortamının pH'nın artmasıyla, organik kükürt gideriminin arttığı bildirilmektedir.

Tsai (46), bir Amerikan kömürünün (West Kentucky) sabit yatak reaktörü içerisinde hava-su buharı karışımı ile desülfürizasyonunu inceledi. Bu çalışmada, sıcaklık reaksiyon süresi ve buhar-hava oranının önemli proses değişkenleri olduğu, kömür tane boyutunun ise desülfürüzasyon hızını pek fazla etkilemediği bulundu.

Sareen (47), bir Amerikan kömürünün (Illinois No.6) basınç altında sulu amonyak-oksijen karışımıyla desülfürizasyonunu inceledi. Desülfürizasyon esnasında karbonun bir kısmının CO ve CO_2'e dönüştüğü ve piritik kükürdün ise aşağıdaki reaksiyona göre sülfata oksitlendiği bildirilmektedir.

$$FeS_2+4NH_3+7/2\ H_2O+15/4\ O_2 \rightarrow 4NH_4^{+}+2SO_4^{2-}+Fe(OH)_3 \qquad (5)$$

Çalışmada, piritik kükürt gideriminin amonyak konsantrasyonuna bağlı olmaksızın %90 dolayında, organik kükürt gideriminin ise amonyak konsantrasyonundan etkilenmekte olup maksimum %25 oranında gerçekleştiği ve kömürün ısı değerinde kayıplar olduğu rapor edilmektedir.

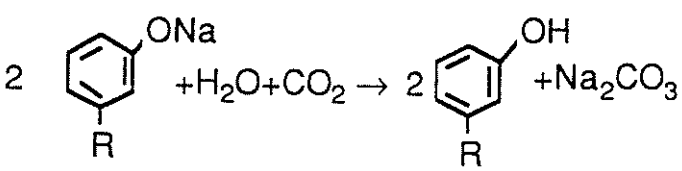
Bir diğer kimyasal desülfürizasyon yöntemi kömürün erimiş kostikle veya sulu kostik çözeltisi ile muamele edilmesine dayanır. Piritik ve organik kükürdün NaOH ile reaksiyonu aşağıdaki şekilde verilmektedir (37).

$$8\ FeS_2 +30\ NaOH \rightarrow 4\ Fe_2O_3+14\ Na_2S+Na_2S_2O_3+15\ H_2O \qquad (6)$$

$$R\text{-}S_X\text{-}R+NaOH \rightarrow RS_XNa+ ROH \qquad (7)$$

$$2RS_XNa +H_2O+CO_2 \rightarrow Na_2CO_3+2RS_XH \qquad (8)$$

$$Na_2S+CO_2+H_2O \rightarrow Na_2CO_3+H_2S \qquad (9)$$



(10)

Kara ve Ceylan'ın (51), dört Türk linyitinin NaOH çözeltileriyle desülfürizasyonunu inceledikleri bir çalışmada, %20'lik NaOH (w/v) çözeltisiyle, 70°C'ta % 59,76 oranında toplam kükürt gideriminin

gerçekleştiği belirtilmektedirler.

Kömürü erimiş kostikle muamele etmeden önce brominasyona tabi tutan Venier ve grubu (52), kükürt gideriminin bu ön işlemle önemli ölçüde arttığını buldular. Yalnız KOH ile muamele edildiğinde % 65 kükürt giderilirken, önceden bromla oksitlenen kömürde % 94 desülfürizasyon gerçekleştiği bildirilmektedir.

Kömürden HNO_3 ile piritik kükürdün ekstraksiyonu bir başka desülfürizasyon yöntemidir. Bir Amerikan (Illinois) kömüründen derişik nitrik asitle piritik kükürdün kantitatif olarak uzaklaştırıldığı ifade edilmektedir. Piritin HNO_3 çözeltileri ile reaksiyonu aşağıdaki şekilde verilmektedir (37):

$$FeS_2+4\ HNO_3 \rightarrow Fe\ (NO_3)_3+NO+2\ H_2O+2S \qquad (11)$$

$$6FeS_2+30HNO_3 \rightarrow 3Fe_2\ (SO_4)_3+H_2SO_4+30\ NO+12\ H_2O \qquad (12)$$

Hidrojen peroksit çözeltileri kullanılarak kömür desülfürizasyonunun incelendiği çalışmalara da literatürde rastlanmaktadır (53-58). Pirit ile hidrojen peroksit arasındaki reaksiyon aşağıdaki şekilde verilmektedir:

$$2FeS_2+15\ H_2O_2 \rightarrow Fe_2\ (SO_4)_3+H_2SO_4+14\ H_2O \qquad (13)$$

% 30'luk hidrojen peroksit kullanarak 40°C'ta kömürün desülfürizasyonunu inceleyen Boron ve grubu (53), piritin reaksiyon hızının, reaksiyona girmemiş pirite göre birinci dereceden olduğunu ileri sürmektedirler.

Bir başka çalışmada değişik anorganik reaktifler kullanarak kömürün desülfürizasyonunu inceleyen Ali ve grubu (54), kullanılan reaktifler içerisinde en etkili olanının %50-90 kükürt giderimi ile hidrojen peroksit olduğunu rapor etmektedirler.

Hidrojen peroksit çözeltisine çok az miktarda ilave edilen sülfürik asidin,

reaksiyonu büyük ölçüde hızlandırdığı da bildirilmektedir (56,58).

Mazumder ve grubu (59), değişik organometalik bileşiklerle yüksek kükürtlü kömürlerin desülfürizasyonunu inceledikleri bir çalışmalarında, normal ve yüksek basınçta yapılan deneylerde, piritik ve sülfat kükürdünün önemli ölçüde uzaklaştığı, toplam kükürt gideriminin ise en fazla %50 olarak sodyum benzoksitle gerçekleştiğini belirtilmektedirler. Ayrıca elde edilen kömürün kekleşmeyen ve şişmeyen özelliğe sahip olduğu, kalori değerinin ise bir miktar arttığı rapor edilmektedir.

Kömürden kükürt gideriminde son yıllarda elektroliz yöntemleri de uygulanmaktadır. Dört farklı kömürün perklorik asit içerisinde 0,06 ve 0,25 volt potansiyellerinde elektrolizini inceleyen Ogunsola ve grubu (60), reaksiyonun pirit yüzeyinde meydana geldiğini ve asidik şartlarda sulu liçingle kömürden piritin uzaklaştırılabildiğini buldu. Elektroliz esnasında pirit yüzeyinde meydana gelen anodik reaksiyon,

$$FeS_2+8H_2O \rightleftharpoons Fe^{3+} +2SO_4^{2-}+16H^{+}+15e^{-} \qquad (14)$$

ve muhtemel katodik reaksiyon,

$$FeS_2+4H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Fe^{2+} +2H_2S \qquad (15)$$

şeklinde temsil edilmektedir.

Yakma öncesinde kömürün kükürtten arıtılması çalışmaları arasında piroliz işlemi de önemli bir yer tutmaktadır. Piroliz olayı; kömürün yanması, gazlaştırılması, karbonizasyonu ve sıvılaştırılması gibi bütün temel kömür dönüştürme işlemlerinde yer aldığından önemlidir. Piroliz işlemlerinde kömürün özelliklerine bağlı olarak yapı değişikliğine uğrayan kükürt; gaz, katran ve katı ürünler arasında dağılmaktadır. Değişik ranklı kömürlerle benzer şartlarda yapılan piroliz işlemlerinde rankın azalmasıyla katı üründe kalan kükürt oranının azaldığı literatürde

yer almaktadır (61-69).

Değişik kimyasal desülfürizasyon işlemleri arasında kömürün çamur fazında sulu ve organik ortamlarda klorlanması çok ümit vericidir (70,71).

Kömürün klorinasyonu üzerine evvelce yapılan çalışmaların çoğu, desülfürizasyondan ziyade, yakma için uygun yakıt eldesi ve kömürden klorohidrokarbonların üretimi amacına yönelik olmuştur (70-76).

Pinchin (73), klor gazı kullanarak çeşitli şartlar altında orta ranklı kekleşen bir kömürün klorinasyonunu inceleyip, en kararlı ürünlerin en yüksek reaksiyon sıcaklıklarında oluştuğunu gösterdi. Klorinasyon sıcaklığı arttıkça klorun kömüre daha sıkı bağlandığını ve klorinasyonun başlıca substitusyon ve dehidrojenasyon reaksiyonlarıyla yürüdüğünü ve gaz ürün olarak hidrojen klorür, az miktarda da uçucu madde oluştuğunu buldu. Ayrıca, oldukça yüksek sıcaklıklarda (700-1100°C) yapılan klorinasyonda bile kömürün esas yapısında önemli bir değişme olmadığını ve düşük sıcaklıklarda klorlanmış kömürlerin daha sonraki karbonizasyonu esnasında klorlu katran ürünlerinin oluşmadığını ortaya koydu.Pinchin (74), başka bir çalışmasında düşük ranklı kömürleri sülfüril klorür (SO_2 Cl_2) ve hidrojen peroksit-hidroklorik asit ortamlarında seçimli olarak klorladıktan sonra, sodyum hidroksit ve potasyum asetatla hidroliz ederek kömürden kloru uzaklaştırmaya çalıştı.

Düşük ranklı bir kömürü 19-300°C arasında gaz-katı sisteminde klorlayan Ball ve grubu (77), reaksiyonda alınan halojen ve açığa çıkan hidrojen klorürün orantılı olduğunu ve reaksiyon sırasında kül muhtevasındaki azalmanın, daha önceki araştırmacıların (73) ileri sürdükleri gibi mineral madde muhtevasındaki azalmalardan dolayı olmayıp, uçucu klorürlerin oluşması sonucu ortaya çıktığını tahmin ettiler.

Klorinasyon sırasında kömürdeki mineral madde türlerinin reaksiyonlarını inceleyen Gonzales de Andres ve grubu (78), mineral maddelerin, özellikle karbonatların, klorinasyon sırasında oluşan HCl ile reaksiyon sonucu klorürlerine dönüştüğünü, kuvars ve killerin değişmeden kaldığını rapor etmektedirler.

Daha sonra desülfürizasyon amacı ile yüksek sıcaklık ve basınçta gaz fazında yapılan klorinasyon çalışmalarında, organik ve anorganik kükürdün her ikisi de giderilmekle beraber, işlem esnasındaki oksidasyondan dolayı %20'den daha fazla kömür kaybı olduğu rapor edilmektedir. Ayrıca, yüksek sıcaklık ve basınçta yapılan klorinasyonda klor, kömür matriksine daha kuvvetli bağlanmakta ve daha sonra giderilmesi zorlaşmaktadır (70,71). Diğer yandan 25°C'ta sulu ortamda yapılan klorinasyonda az miktarda kükürt giderildiği belirtilmektedir (70).

Son zamanlarda Kaliforniya Teknoloji Enstitüsü Jet Propulsion Laboratuvarı tarafından geliştirilen düşük sıcaklık klorinasyonu, kömürden organik ve anorganik kükürdün her ikisini de ılımlı şartlar altında suda çözünebilir sülfatlara yükseltgemek için Cl_2/H_2O sistemini kullanmaktadır. Proses; klorinasyon, hidroliz ve deklorinasyon olmak üzere üç ana basamakta gerçekleştirilmektedir. Klorinasyon, öğütülmüş kömürün su veya organik bir ortam içerisindeki süspansiyonundan klor gazı geçirmek suretiyle yapılmaktadır. Bu basamakta organik kükürt; sulfenil klorürlere, bu da daha sonra sülfonat ve sülfatlara dönüşmektedir. Reaksiyonlar aşağıdaki gibi özetlenebilir (70,79):

$$R\text{-}S\text{-}R' + Cl_2 \overset{H^+}{\rightleftharpoons} R\,S\,Cl + R'Cl \qquad (16)$$

$$RSCl \xrightarrow{Cl_2,\ H_2O} RSO_2Cl \xrightarrow{H_2O} RSO_3H + HCl \qquad (17)$$

$$R\,SCl + 2Cl_2 + 3H_2O \rightarrow RSO_3H + 5\,HCl \qquad (18)$$

$$R\,SCl + 3Cl_2 + 4H_2O \rightarrow RCl + H_2SO_4 + 6\,HCl \qquad (19)$$

Piritik kükürt ise sülfatlara dönüşür :

$FeS_2+2\ Cl_2 \rightarrow FeCl_2+ S_2Cl_2$ (20)

$2FeS_2+7\ Cl_2 \rightarrow FeCl_3+ 4SCl_2$ (21)

$2FeS_2+10\ SCl_2 \rightarrow 2FeCl_3+ 7S_2Cl_2$ (22)

$S_2Cl_2+8H_2O+5\ Cl_2 \rightarrow 2\ H_2SO_4+12\ HCl$ (23)

$RH+S_2Cl_2 \rightarrow RS_2Cl+HCl$ (24)

$FeS_2+7Cl_2+8H_2O \rightarrow FeCl_2+2H_2SO_4+12HCl$ (25)

Hidroliz basamağında; klorlanmış kömürdeki çözünür sülfatlar ve gevşek bağlı klor, yaklaşık 60°C'ta kömürün su ile yıkanması suretiyle giderilmektedir (70,71):

$RCl\ (k)+H_2O(s) \rightarrow ROH +HCl$ (26)

Klorlanmış ve hidroliz edilmiş kömürün deklorinasyonu, 350-550°C sıcaklıklarda inert gaz veya buhar ortamında gerçekleştirilmektedir. Reaksiyon aşağıdaki şekilde temsil edilebilir (70,71):

$RH+R'Cl \rightarrow RR' +HCl$ (27)

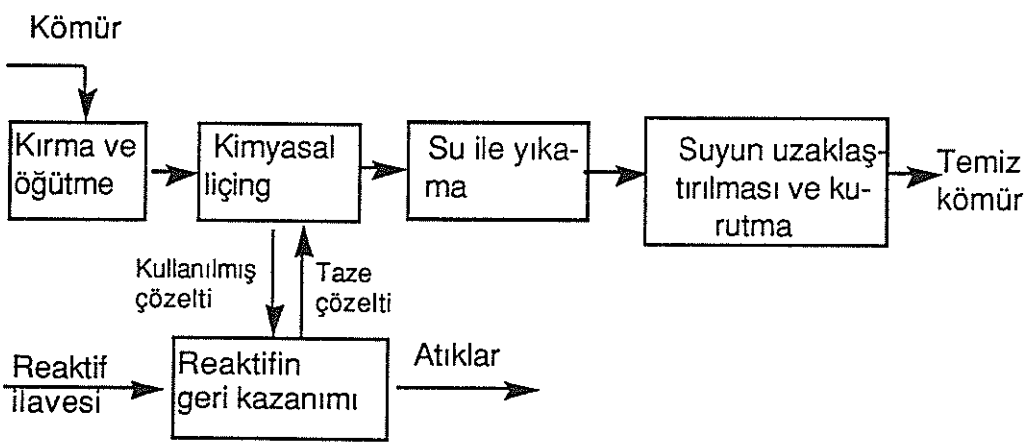
$RCl\ (k)+H_2O\ (g) \rightarrow ROH\ (s) + HCl\ (g)$ (28)

Su, karbontetraklorür, metanol, metanol-karbontetraklorür ve su-metanol ortamlarında iki bitümlü kömürü klorlayarak desülfürizasyon incelemesi yapan Vasilakos ve Corcoran (71), en iyi kükürt gideriminin (%85-98 piritik, %31-44 organik ve %55-80 toplam kükürt) metanol-karbontetraklorür ortamında gerçekleştiğini bulmuşlardır.

Aşkale ve Balkaya kömürleri ile yapılan bir çalışmada, kömür-su-CCl_4 karışımından oluşan bir süspansiyon içerisinden çeşitli şartlarda klor

gazı geçirilerek yapılan klorlama işlemi sonucunda her iki kömür örneğinin de sülfat ve piritik kükürdünün tamamına yakın bir kısmının giderildiği belirtilmektedir (15).

Yukarıda sunulan kimyasal desülfürizasyon yöntemlerinin hemen hepsi araştırma ve geliştirme düzeyinde olup, henüz hiçbirisi ticari ölçekte uygulamaya konulmamışlardır. Kömürün kimyasal yolla arıtılması ihtiyacı, fiziksel yollarla giderilemiyen, kömür içerisinde ince bir şekilde dağılmış piritin ve kömürün organik matriksine bağlı organik kükürdün giderilmesi gereğinden doğmaktadır. Kimyasal kömür temizleme proseslerinin çoğunda, baca gazı desülfürizasyonuna ihtiyaç duyulmaksızın direk yakılabilecek düşük kükürt seviyeli kömür eldesi amaçlanmaktadır. Ancak, kimyasal desülfürizasyon işlemi uygulanmış kömürler, bazı durumlarda gazlaştırma gibi kömür dönüştürme işlemlerinde de kullanılabilir. Çünkü kimyasal muameleye tabi tutulmuş kömürler daha reaktif olup, daha az kekleşme eğilimi gösterebilirler. Kimyasal temizlemeye ait genel bir proses şeması Şekil 1.2'de görülmektedir (34).



Şekil 1.2. Kimyasal temizleme için genel proses şeması.

Geliştirilmekte olan birçok kimyasal temizleme yöntemi, yukarıdaki literatür özetinde de verildiği gibi, anorganik kükürdün tamamına yakın bir kısmını, organik kükürdün ise bir kısmını giderebilmektedir. Ayrıca, yöntemlerin bazısında bir miktar mineral madde ve eser elementler de giderilebilmektedir. Diğer yandan kömür yapısında bulunan ve çevreye zararlı etkileri olan azot gibi bileşenler temizleme işlemlerinde henüz pek dikkate alınmamaktadır.

Kimyasal temizleme yöntemleri üzerine yapılan araştırmaların çoğu, en uygun proses şartlarını belirlemek, özellikle organik kükürt giderimini arttırmak, kullanılan kimyasal maddelerin kazanılıp tekrar kullanılması, atıkları çevresel açıdan uygun hale getirme ve yan ürünlerin kullanımı gibi amaçlar üzerinde yoğunlaşmaktadır (34,36).

Bu çalışmada, iki Türk linyitinin klorinasyon yöntemiyle desülfürizasyonunun ve deklorinasyonunun sistematik bir şekilde incelenmesi amaçlanmaktadır. Çalışmada seçilen linyitlerden birisi yüksek organik kükürt (S_O >10) içeren Bolu-Mengen linyiti, diğeri ise yüksek pirit içerikli ($S_p \cong 5$) Nevşehir-Dadağı linyitidir.

Çeşitli kimyasal desülfürizasyon yöntemleri arasında klorinasyon yöntemi ümit vadeden bir yöntem olarak görülmektedir. Bu prosesin avantajları; hem piritik hem de organik kükürdün giderilebilmesi, kömürdeki eser element konsantrasyonunun düşürülmesi, düşük sıcaklık ve basınçta çalışılabilmesi ve işlem görmüş kömürün kekleşmeyen özellikte olup, doğrudan yakma ve gazlaştırma proseslerinde kullanılabilmesi şeklinde sayılabilir. Ayrıca, prosesin klorinasyon, hidroliz ve deklorinasyon adımlarından elde edilen HCl'nin, modifiye Deacon prosesi vasıtasıyla klor gazına dönüştürülerek tekrar klorinasyon prosesinde kullanılması mümkündür (34,70).

Prosesin bu avantajlarına rağmen, özellikle ülkemiz kömürleri gibi düşük ranklı ve yüksek oranda kükürt içeren kömürlerle ilgili pek fazla çalışmaya literatürde rastlanmamaktadır. Bu çalışmadan elde edilen sonuçların klorinasyonla desülfürizasyon prosesine önemli katkılar sağlayacağı inancındayız. Özellikle, sistematik bir şekilde ele alınan deklorinasyon işleminden elde edilen sonuçlar, ilgili literatüre önemli katkılar sağlayacaktır. Çünkü, deklorinasyon işlemine yönelik sistematik bir çalışmaya literatürde rastlanmamıştır.

2. MATERYAL VE YÖNTEMLER

2.1. Materyallerin Temini ve Hazırlanması

Çalışmada kullanılan iki kömür örneği, Nevşehir-Dadağı ve Mengen-Salıpazarı kömür işletmelerinden sağlandı. Örnekler laboratuvar tipi bir öğütücü ile öğütüldükten sonra ASTM standardına uygun eleklerle 250-425, 150-180 ve 74-88 µm tane boyutlu fraksiyonlara ayrılıp kapalı kaplarda depolandı. Her bir fraksiyon Bölüm 2.2'de anlatıldığı şekilde analiz edildi. Tüm analizlerde ASTM standart yöntemleri kullanıldı.

2.2. Kömür Numunelerinin Kimyasal Analizi

2.2.1. Toplam Kükürt Tayini

Kömür örneklerindeki toplam kükürt tayini için Eschka yöntemi uygulandı (80-82). Bunun için porselen bir kroze içerisine 2g Eschka reaktifi (iki kısım kalsine edilmiş MgO+ bir kısım susuz Na_2CO_3) konuldu. Bunun üzerine 0,5g kömür örneği ve 1 g daha Eschka reaktifi koyularak iyi bir şekilde karıştırıldı ve karışımın üzeri 2 g Eschka ile örtüldü ve soğuk fırına konulup sıcaklık 800±25°C'a yükseltildi. Bu sıcaklıkta 90 dakika bekletildikten sonra fırından çıkartılıp soğumaya bırakıldı. Yanmış olan karışım, sıcak su ile bir behere akıtılarak, katı madde yeterli miktarda HCl ilavesi ile çözüldü, karbondioksidin giderilmesi için 5 dakika kaynatıldı ve süzüldü. Süzgeç kağıdı birkaç kez sıcak su ile yıkandı. Çözeltinin pH'ı 2'ye ayarlandıktan sonra yeteri kadar %10'luk $BaCl_2$ ilavesi ile mevcut sülfat, baryum sulfat halinde çöktürüldü. Daha önce 130°C'ta sabit tartıma getirilmiş olan G-4 cam krozesinden süzüldü. Çökelek sıcak saf su ile bir kaç kez yıkandıktan sonra aynı sıcaklıkta sabit tartıma getirildi (83). Ayrıca bir de kör deneme yapıldı. Böylece örnekteki toplam kükürdün yüzde olarak miktarı,

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

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

2.2.2. Sülfat Kükürdü Tayini

Hassas bir şekilde tartılmış olan 1 g kömür örneği, rodajlı bir erlen içerisinde 50 ml HCl (2 hacim HCl+3 hacim su) ile geri soğutucu altında 30 dakika kaynatıldı. Karışım Whatman 41 süzgeç kağıdından süzüldü, seyreltik HCl çözeltisi ve saf su ile bir kaç kez yıkandı. Kalıntı piritik kükürt tayini yapmak üzere saklandı. Süzüntüye bromlu su ilave edildi ve brom tamamen uzaklaşıncaya kadar kaynatıldı. Daha sonra sülfat kükürdü, Bölüm 2.2.1'de anlatıldığı şekilde gravimetrik olarak analiz edildi (80,81).

2.2.3. Piritik Kükürt Tayini

Sülfat kükürdü tayini için HCl çözeltisi ile liç edilip piritik olmayan demiri giderilmiş kömür numunesi rodajlı bir erlen içerisinde 50 mL HNO_3 (1 hacim HNO_3+7 hacim su) çözeltisi ile geri soğutucu altında 30 dakika kaynatıldı. Karışım Whatman 41 süzgeç kağıdından süzüldü. Kalıntı seyreltik HNO_3 çözeltisi ve saf su ile iyice yıkandı ve organik kükürt tayini yapmak üzere 105°C'ta kurutulduktan sonra saklandı. Süzüntüye, kömürün parçalanmasından ileri gelen reklenmeyi gidermek ve demiri yükseltgemek için, 2 mL H_2O_2 ilave edilerek kaynatıldı. Çözeltideki Fe^{3+} iyonları amonyak ile çöktürüldü. Whatman 40 süzgeç kağıdından süzüldü, sıcak saf su ile yıkandıktan sonra HCl ile çözülerek çözeltiye alındı ve çözeltide demir (III) iyonu kompleksometrik yöntemle analiz edildi (84).

Analizde, komplekson olarak etilen diamin tetra asetik asitin disodyum tuzunun (Titriplex III) 0,01 N çözeltisi kullanıldı. Çözeltinin pH'ı 2,5'a ayarlanarak 5-Sülfosalisilik asit indikatör çözeltisinden 1 mL ilave edildi. Daha sonra renk kırmızıdan sarıya dönünceye kadar ayarlı Titriplex (III) çözeltisi ile titre edilerek demir (III) miktarı bulundu ve piritik kükürt hesaplandı(80,81). Örnekteki piritik kükürdün yüzde olarak miktarı,

$$\% S_p = \frac{64,128}{55,847} N V F \times 5,5847/g$$

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

2.2.4. Organik Kükürt Tayini

Piritik kükürt tayininden organik kükürt tayini için saklanan kalıntıda organik kükürt miktarı Bölüm 2.2.1'de anlatıldığı şekilde Eschka yöntemiyle belirlendi.

2.2.5. Nem Tayini

Bu tayinde kömürün oksidasyonundan gelecek hatayı bertaraf etmek için klisol yöntemi kullanıldı (80,85). Bunun için 50 g kömür örneği cihazın balonuna konarak üzerine su ile doyurulmuş 100 mL klisol ilave edildi. Geri soğutucu altında üç saat ısıtılarak ölçekli kısımda toplanan su miktarı okundu. Toplanan suyun üzerindeki klisol baskısından ileri gelen okuma hatası düzeltilerek suyun gerçek hacmi ve buradan da ağırlığı bulundu. Aşağıdaki eşitlik kullanılarak kömür örneğinin nem yüzdesi hesaplandı.

$$\% \text{ Nem} = 100 \times b/a$$

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

2.2.6. Kül Tayini

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

$$\% \text{ Kül} = 100 \times b/a$$

bağıntısıyla hesaplandı (80,85). Burada a, alınan örneğin ağırlığı ve b ise külün gram cinsinden miktarıdır.

Bu tayinde örneğin kapsül içerisine ince bir şekilde yayılması ve yavaş ısıtma, külde kalabilecek kükürt miktarını azaltmak amacına yönelik olarak yapılmaktadır.

2.2.7. Uçucu Madde Tayini

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

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

bağıntısıyla hesaplandı (80,85). Burada a, örneğin ısıtılmadan önceki ve b ise ısıtıldıktan sonraki gram miktarıdır.

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

2.2.8. Sabit Karbon Tayini

Kömür örneklerinin yüzde olarak sabit karbon miktarı

$$\% \text{ Sabit karbon} = 100 - (a+b)$$

bağıntısıyla hesaplandı (85). Burada a, kül yüzdesini ve b ise yüzde ağırlık azalmasını (uçucu madde+nem) göstermektedir.

2.2.9. Isı Değeri Tayini

Bunun için, IKA marka izotermal tip bir bomba kalorimetre cihazı kullanıldı. Yapılan denemeler sonunda örneklerin üst ısıl değerleri,

$$H = \frac{C.\Delta t - q.l}{g}$$

bağıntısından hesaplandı (80,85). Burada C, kalorimetrenin su eşdeğerini; Δt, düzeltilmiş sıcaklık yükselmesini (°C); q, örneğin yakılması için kullanılan telin yanma ısısını; l, telin yanan kısmının cm olarak uzunluğunu ve g ise kömür örneğinin gram olarak miktarını göstermektedir.

2.2.10. Klor Tayini

Örneklerdeki klor miktarı Eschka yöntemiyle tayin edildi (80,86,87). Bu

amaçla, bir porselen kroze içerisine 3 g Eschka reaktifi ve hassas bir şekilde tartılmış 0,2 g kadar kömür örneği (kömürlerin klor içeriklerine göre bu miktar metotta önerilen şekilde değiştirildi) konularak homojen bir şekilde karıştırıldı. Karışımın üzeri 2 g Eschka ile örtüldü ve soğuk bir kül fırınına yerleştirildi. Sıcaklık 775 ±25°C'a yükseltildi. Bu halde iki saat bekletildikten sonra fırından çıkarılıp soğumaya bırakıldı. Yanmış olan karışım sıcak su ile bir behere aktarılarak katı madde yeterli miktarda HNO_3 ilavesi ile çözüldü ve bir süzgeç kağıdından süzüldü. Süzüntüdeki klor miktarı Volhard yöntemiyle belirlendi.

Bu amaçla çözelti üzerine 5 mL 0.05 N $AgNO_3$ çözeltisi ilave edildi. Bu halde karanlıkta 15 dakika bekletildi. Daha sonra 10 mL nitrobenzen ilave edilerek 1 dakika çalkalandı. Üzerine 8-10 damla demir (III) amonyum sulfat indikatör çözeltisi ilave edildi. Daha sonra renk beyazdan oranj pembe oluncaya kadar ayarlı 0,04 N KSCN çözeltisi ile titre edildi. Örnekteki klor miktarı,

$$\% \text{ Klor} = (b-a)\ 3.546\ N/g$$

bağıntısıyla hesaplandı. Burada b, kör denemede kullanılan standart KSCN'ın mL olarak hacmini; a, tayinde kullanılan standart KSCN'ın mL olarak hacmini; N, standart KSCN çözeltisinin normalitesini ve g ise alınan örneğin gram olarak ağırlığını ifade etmektedir.

2.3. Kömür Örneklerinden Çeşitli Bileşenlerin Giderilme Oranlarının Hesaplanması

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

$$\% \text{ Giderilme oranı } (\% x) = \frac{(So - S)}{So} x100$$

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

Çalışmada kullanılan iki kömür örneğinin yukarıda anlatıldığı şekilde yapılan analiz sonuçları ve ayrıca her bir tane boyutu ile yapılan kükürt analiz sonuçları Tablo 2.1 ve 2.2' de verilmiştir.

Tablo 2.1. Çalışmada Kullanılan İki Kömür Örneğinin Havada Kuru Esasa Göre Analiz Sonuçları

Analiz Sonuçları	Dadağı	Mengen
Tam analizler (% ağırlık)		
Nem	5,93	6,28
Kül	21,05	25,93
Uçucu Madde	35,98	41,58
Sabit Karbon	37,04	26,21
Isı Değeri (cal/g)	5936	5825
Kükürt Türleri (% ağırlık)		
Piritik Kükürt	4,31	1,69
Organik Kükürt	3,37	10,50
Sülfat Kükürdü	0,25	0,06
Toplam Kükürt	7,93	12,25

2.4. Klorinasyon İşlemlerinin Yapıldığı Düzenek

Deneyler 250 mL'lik üç boyunlu bir cam reaktör içerisinde ve atmosfer basıncında (Erzurum'da ≅ 610 mm Hg) gerçekleştirildi. Karıştırma işlemi mekanik bir karıştırıcı ile yapıldı ve arzu edilen sıcaklık bir sabit sıcaklık sirkülatörü yardımıyla sağlandı. Deneylerde kullanılan düzenek şekil 2.1. de verilmiştir.

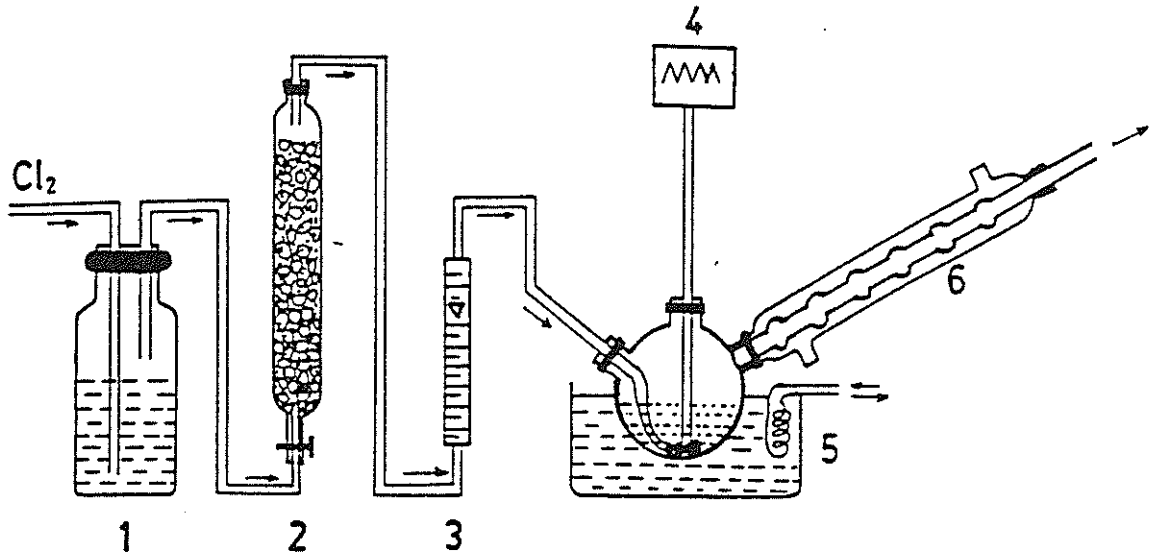
Tablo 2.2. Çalışmada Kullanılan İki Kömür Örneğinin Tane Boyutlarına Göre Analiz Sonuçları (Havada Kuru Esas)

Tane Boyutu (μm)	Kükürt Türü (% Ağırlık)	Dadağı	Mengen
250-425	Piritik Kükürt	3.95	1,60
	Sülfat Kükürdü	0,16	0,05
	Organik Kükürt	2,98	10,83
150-180	Piritik Kükürt	4,20	1,65
	Sülfat Kükürdü	0,19	0.05
	Organik Kükürt	3,33	10,38
74-88	Piritik Kükürt	4,77	1,59
	Sülfat Kükürdü	0,21	0,07
	Organik Kükürt	3,39	9,97

2.5. Klorinasyon Deneylerinin Yapılışı

Klor tüpünden alınan klor gazı önce kurutmak amacıyla içerisinde sülfürik asit (H_2SO_4) bulunan yıkama şişesinden sonra da asit kalıntılarını tutmak için kok kulesinden ve gaz akış hızını ölçmede kullanılan flovmetreden geçirilip bir gaz verici (ucu firitli cam boru) vasıtasıyla reaksiyon kabına gönderildi.

Deneylerin tümünde, deneyin yapıldığı sıcaklıkta klor gazı ile doyurulmuş 150 mL çözücü ve 6 g numune reaktöre konulup arzu edilen sürelerde, belli sıcaklıklarda klor gazı geçirildi. İşlem sonunda, reaktör muhtevası mavi bant süzgeç kağıdı kullanılarak vakum altında kısa sürede süzüldü. Sulu ortamda yapılan deneylerde süzüntünün pH'ı ölçüldü. Kalıntı 105°C'ta 90 dk bekletildi, soğutuldu, tartıldı, Bölüm 2.2.de anlatıldığı şekilde analiz edildi.



Şekil 2.1. Klorinasyon deneylerinin yapıldığı düzenek: 1.Yıkama kabı, 2. Kok kulesi, 3.Flovmetre, 4. Mekanik Karıştırıcı, 5. Sabit sıcaklık sirkülatörü, 6. Geri soğutucu

Su-CCl_4 ortamında yapılan deneylerde klorinasyon işlemi yine 150 mL çözücü ve 6 g kömür ile yapıldı. Su miktarı Dadağı kömürü için 5 mL, Mengen kömürü için 10 mL olarak alındı. Örneklerin klorinasyonundan sonra reaktör muhtevasından vakum destilasyonu ile çözücü uzaklaştırıldı. Kalıntı kömür, 350 mL saf su ile geri soğutucu altında iki saat kaynatılarak hidroliz işlemine tabi tutuldu. Bu süre sonunda reaktör muhtevası mavi bant süzgeç kağıdından vakum altında süzüldü. Kalıntı saf su ile yıkandıktan sonra 105°C'ta kurutuldu, tartıldı ve analiz edilmek üzere saklandı.

2.6. Deklorinasyon İşlemlerinde Kullanılan Düzenek

Deklorinasyon deneyleri, azot ve azot+su buharı atmosferlerinde gerçekleştirildi.

Deklorinasyon deneyleri için kullanılan düzenek şekil 2.2'de verilmiştir. Deneyler, elektrikle ısıtılan sıcaklık kontrolü yapılabilen yatay bir boru içine yerleştirilmiş, 60 cm uzunluğunda1.8 cm iç çapında porselen bir reaktörde yapıldı. Porselen reaktörün bir tarafı atmosfere açık olup, diğer tarafında termokupl ve azot gazı girişleri yer almaktadır. Bu termokupl, reaktörün atmosfere açık tarafından fırın içine sokulan örnek taşıyıcı kayıkçığın sıcaklığını gözlemek için kullanılmaktadır. Reaktörün iki fırın cidarı arasına yerleştirilmiş ikinci bir termokupl, fırın sıcaklığını kontrol eden cihaza bağlanmıştır. Bu kontrol cihazından çıkan besleme akımı, bir varyak üzerinde fırına verilmektedir. Böylece fırın istenilen sıcaklıkta güvenilir bir şekilde, otomatik olarak tutulabilmektedir. Fırın atmosferini oluşturan azot, basınçlı bir çelik tüpten sağlanmakatadır. Burdan alınan azot gazı sırasıyla nem tutucu, flovmetre ve oksijen tutucusundan geçirildikten sonra fırına verilmektedir. Oksijen tutucusu çelik bir boru içinde yüksek sıcaklıkta oksijen ile reaksiyona giren bir malzemeden oluşmuştur. Bu malzeme (oksijen tutucu), şekilde görüldüğü gibi, sıcaklığı kontrol edilebilen başka bir boru fırın içine yerleştirilmiştir.

Azot+su buharı atmosferinde çalışmak için sisteme su buharı ile doyurma düzeneği ilave edildi. Bu düzenek, gazın oksijen tutucusunu terk ettiği yer ile reaktör girişi arasında bulunmaktadır. Düzenek sıcaklığı sabit tutulabilen bir su sütunu ve bunun üzerinde başka bir sıcaklıkta bulunan bir soğutucudan oluşmuştur. Oksijen tutucusundan gelen gazın, arzu edilen nemin fazlasına bu su sütunu içinden kabarcıklar halinde geçerken ulaşması sağlanmaktadır. Bu da kolondaki suyun sıcaklığına bağlıdır. Su sütununu terkeden gaz, soğutucunun içinden geçerken fazla nem yoğunlaşarak ayrılmakta ve istenilen oranda nem içeren gaz, direk reaktöre verilmektedir. İstenilen nem oranı direk olarak soğutucunun

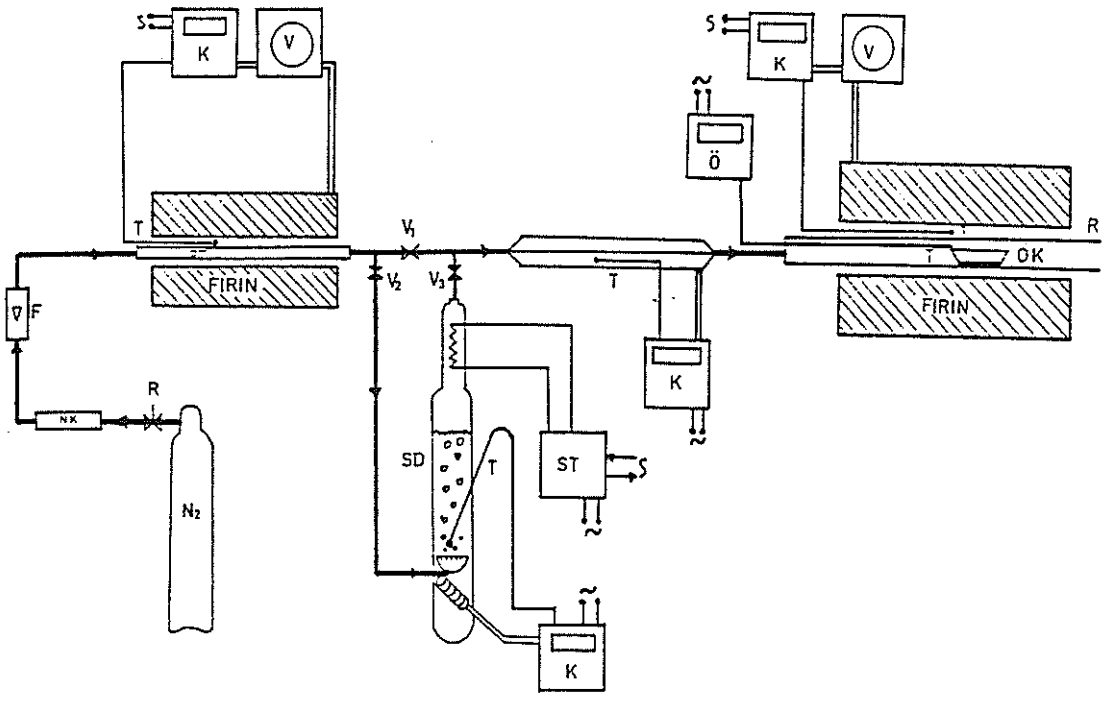
sıcaklığına bağlıdır.

Sadece azot ile çalışmada V_1, vanası açık V_2 ve V_3 vanaları kapalı, azot+su buharı ortamındaki çalışmalarda ise V_1 kapalı V_2 ve V_3 açık tutulur.

2.7. Deklorinasyon Deneylerinin Yapılışı

70°C'ta 350 mL dak^{-1}'lık gaz akış hızı ve 13.88 s^{-1} karıştırma hızında su ortamında 2 saat klorlanan 250-425 μm tane boyutlu Dadağı kömür örneği deklorinasyon işlemine tabi tutuldu.

Bu amaçla, hassas bir şekilde tartılmış olan 0,2g kadar kömür örneği porselen bir kayıkçık içerisine ince bir tabaka halinde yayılarak istenilen sıcaklığa getirilmiş ve içinden gaz (azot veya azot+su buharı) geçirilen reaktöre konuldu. Kayıkçık, önce ön ısıtma yapmak amacıyla, deklorinasyonun olmadığı daha önce deneylerle tesbit edilmiş olan reaktörün 200°C sıcaklık bölgesinde 3 dakika bekletildi, daha sonra fırının en sıcak bölgesine doğru sürüldü. Azot ortamında yapılan deneyler, azot gazının arzu edilen sürelerde belli sıcaklıklarda ve belli gaz akış hızında (gaz akış hızının etkisinin incelendiği deneyler hariç) reaktöre gönderilmesi ile yapıldı. İşlem sonunda kayıkçık reaktörün soğuk kısmına doğru çekilip soğuması için 2 dakika bekletildi. Bu süre sonunda reaktörden çıkarılan kayıkçık muhtevası tartıldı, ağırlık azalması kaydedildi ve bölüm 2.2.10'da anlatıldığı şekilde klor tayini yapıldı.



Şekil 2.2. Deklorinasyon deneylerinin yapıldığı düzenek :

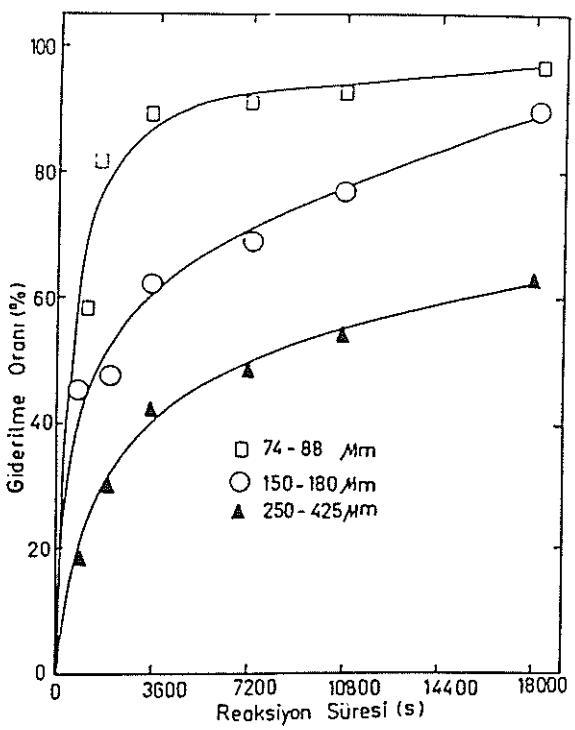
K: Ölçüm ve kontrol cihazı, ÖK: Örnek kayıkçığı, ST: Sirkülasyonlu termostat, T : Termokupl, F: Flovmetre, R: Basınç ayarlayıcı, Ö: Ölçüm cihazı, SD: Su buharı doyurma cihazı, S: Soğutma suyu, OT: Oksijen tutucu, NK: Nem tutucu kule, V: Vana.

3. DENEL KISIM

3.1. Sulu Ortamda Yapılan Klorinasyon Deneyleri

3.1.1. Tane Büyüklüğünün Değiştirilmesi

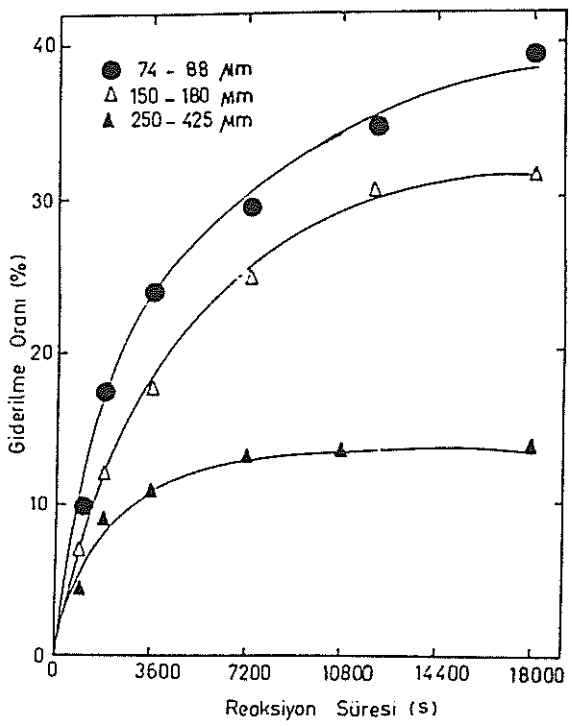
Kömürden piritik ve organik kükürdün giderilme oranları ve kömür tarafından alınan klor miktarı üzerine tane büyüklüğünün etkisi, 40°C sıcaklıkta karıştırma hızı, gaz akış hızı ve katı-sıvı oranı sabit tutularak 74-88, 150-180 ve 250-425 μm tane boyutlarındaki kömür örnekleri ile incelendi.



Şekil 3.1. Sulu ortamda piritik kükürt gideriminin tane boyutu ile değişimi. Sıcaklık: 40°C, Karıştırma hızı : 13,88s^{-1}, Gaz akış hızı: 350 $mLdak^{-1}$, Katı/sıvı oranı : 1/25. (Dadağı)

Deneylerden elde edilen sonuçlar Tablo 3.1 ve Tablo 3.2'de verildi. Bu sonuçlar Şekil 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5 ve 3.6'da grafikler halinde gösterildi.

İlgili tablo ve şekillerden görüleceği gibi, Dadağı ve Mengen kömürlerinin her ikisi için de kükürt türlerinin giderilme oranları ve klor alımı, tane boyutunun küçülmesiyle artmaktadır. Bu durum, tane boyutunun küçülmesiyle yüzey alanının artmasına bağlanabilir.



Şekil 3.2.Sulu ortamda organik kükürt gideriminin tane boyutu ile değişimi. Sıcaklık: 40°C, Karıştırma hızı : 13,88s^{-1}, Gaz akış hızı: 350 $mLdak^{-1}$, Katı /sıvı oranı : 1/25. (Dadağı)

Tablo 3.1. Su ortamında Kömürden Piritik ve Organik Kükürdün Giderimi ve Yapıya Giren Klor Miktarı Üzerine Tane Boyutunun Etkisi (Dadağı)

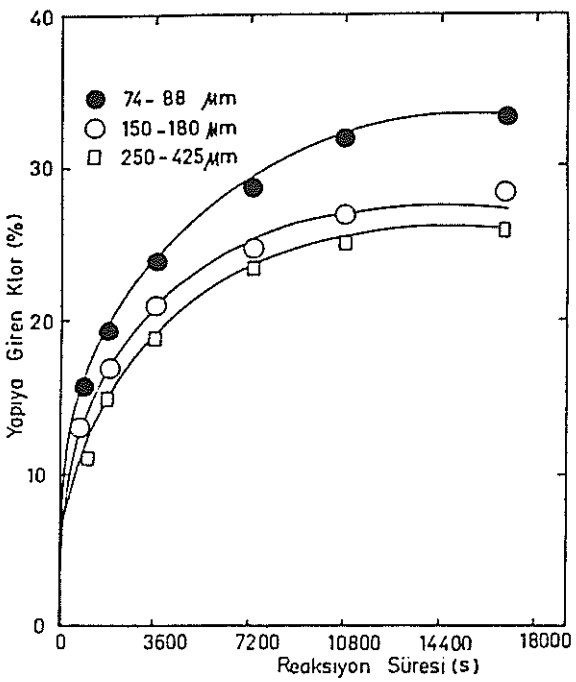
Sıcaklık : 40°C
Karıştırma Hızı : 13,88 s^{-1}
Gaz Akış Hızı : 350 $mLdak^{-1}$
Katı / Sıvı Oranı : 1/25

Tane Boyutu (µm)	Süre (s)	pH	Giderilen Piritik Kükürt (%)	Giderilen Organik Kükürt (%)	Yapıya Giren Klor Miktarı(%)
	900	1,38	18,6	4,5	12,5
	1800	1,24	30,0	9,2	15,0
	3600	1,17	41,9	11.1	18,8
250-425	7200	1,14	49,1	13,0	23,8
	10800	1,13	54,0	13,5	25,2
	18000	1,01	62,7	13,6	26,0
	900	1,12	44,5	7,0	13,0
	1800	1,02	47,9	12,0	17,0
150-180	3600	1,00	61,9	17,5	21,0
	7200	0,98	70,0	24,8	25,0
	10800	0,96	77,0	30,5	27,2
	18000	0,74	89,1	31,5	28,0
	900	1,03	58,1	10,0	16,0
	1800	0,93	81,6	17,5	19,4
74-88	3600	0,88	88,5	24,0	24,0
	7200	0,87	91,7	29,8	29,0
	10800	0,86	92,6	35,0	32,0
	18000	0,79	96,2	39,0	33,2

Tablo 3.2. Su ortamında Kömürden Piritik ve Organik Kükürdün Giderimi ve Yapıya Giren Klor Miktarı Üzerine Tane Boyutunun Etkisi (Bolu-Mengen)

Sıcaklık : 40°C
Karıştırma Hızı : 13,88 s-1
Gaz Akış Hızı : 350 mLdak^{-1}
Katı / Sıvı Oranı : 1/25

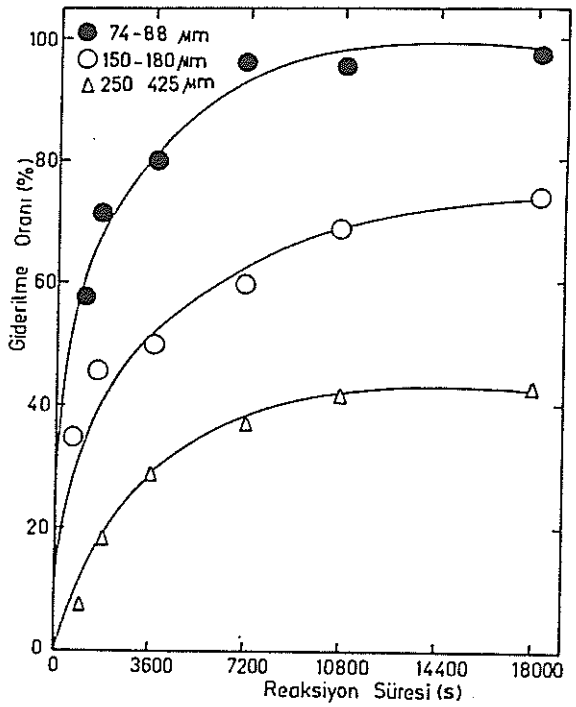
Tane Boyutu (µm	Süre (s)	pH	Giderilen Piritik Kükürt (%)	Giderilen Organik Kükürt (%)	Alınan Klor Miktarı(%)
	900	1,58	7,0	9,4	7,0
	1800	1,45	18,0	15,0	7,9
	3600	1,36	28,5	18,6	9,4
250-425	7200	1,29	36,9	22,4	12,3
	10800	1,22	41,5	24,6	13,5
	18000	1,19	42,5	25,0	15,0
	900	1,17	34,5	15,0	8,3
	1800	1,10	44,8	16,7	12,0
	3600	1,08	50,6	21,7	15,3
150-180	7200	1,01	60,5	24,2	20,8
	10800	0,98	68,8	25,8	21,7
	18000	0,95	74,0	26,9	24,0
	900	1,09	58,1	16,7	11,6
	1800	1,00	70,9	19,0	15,0
	3600	0,98	80,9	22,6	20,8
74-88	7200	0,91	95,2	28,3	24,2
	10800	0,89	96,5	32,0	27,5
	18000	0,83	98,0	32,0	31,0



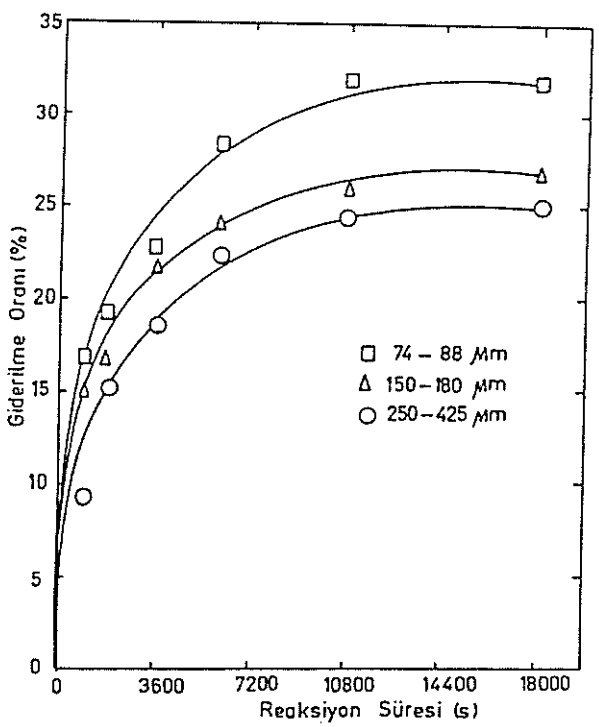
Şekil 3.3. Sulu ortamda klor alımının tane boyutu ile değişimi. Sıcaklık: 40°C, Karıştırma hızı : 13,88s^{-1}, Gaz akış hızı : 350 $mLdak^{-1}$, Katı/sıvı oranı : 1/25. (Dadağı)

3.1.2. Sıcaklığın Değiştirilmesi

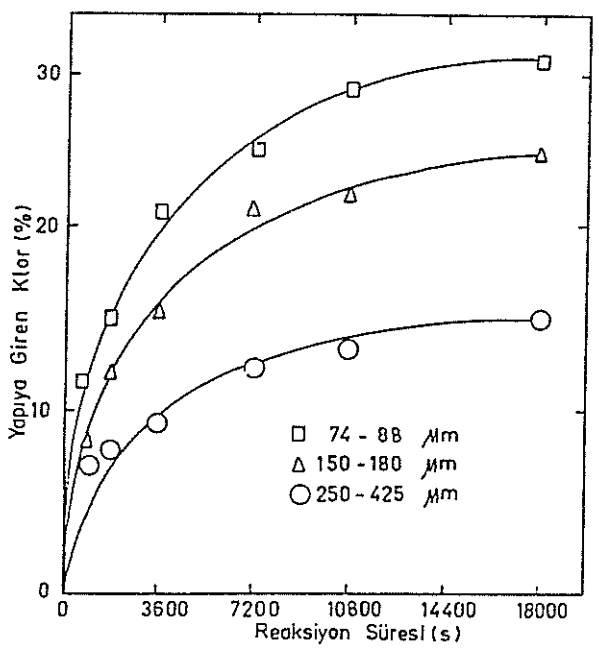
Kükürt türlerinin giderilme oranları ve klor alımı üzerine sıcaklığın etkisini incelemek için; farklı sürelerde, tane boyutu, karıştırma hızı, gaz akış hızı ve katı/sıvı oranı sabit tutularak 13, 25, 40 ve 70°C sıcaklıklarda deneyler yapıldı. Bulunan sonuçlar Tablo 3.3 ve 3.4'te verildi ve Şekil 3.7, 3.8, 3.9, 3.10, 3.11. ve 3.12'de grafik halinde gösterildi.



Şekil 3.4. Sulu ortamda piritik kükürt gideriminin tane boyutu ile değişimi. Sıcaklık: 40°C, Karıştırma hızı : 13,88s^{-1}, Gaz akış hızı: 350 $mLdak^{-1}$, Katı /sıvı oranı : 1/25. (Bolu-Mengen)



Şekil 3.5.Sulu ortamda organik kükürt gideriminin tane boyutu ile değişimi. Sıcaklık: 40°C, Karıştırma hızı : 13,88s^{-1}, Gaz akış hızı: 350 $mLdak^{-1}$, Katı/sıvı oranı : 1/25. (Bolu-Mengen)



Şekil 3.6. Sulu ortamda klor alımının tane boyutu ile değişimi. Sıcaklık: 40°C, Karıştırma hızı : 13,88s^{-1}, Gaz akış hızı 350 $mLdak^{-1}$, Katı/sıvı oranı : 1/25. (Bolu Mengen)

Dadağı kömürü için piritik kükürt gideriminin, artan sıcaklıkla önce azaldığı daha sonra arttığı Şekil 3.7'den görülmektedir. Bu durum, sıcaklık artışının reaksiyon hızını artırıcı ve klorun çözünürlüğünü azaltıcı etkisi dikkate alınarak açıklanabilir. Bu sonuçlara göre, düşük sıcaklıklarda sıcaklığın ortamda reaktif tür olan klorun çözünürlüğünü azaltıcı etkisinin baskın olduğu, yüksek sıcaklıklarda ise sıcaklığın reaksiyon hızını artırıcı etkisinin baskın olduğu söylenebilir.

Tablo 3.3. Su ortamında Kömürden Piritik ve Organik Kükürdün Giderimi ve Yapıya Giren Klor Miktarı Üzerine Sıcaklığın Etkisi (Dadağı)

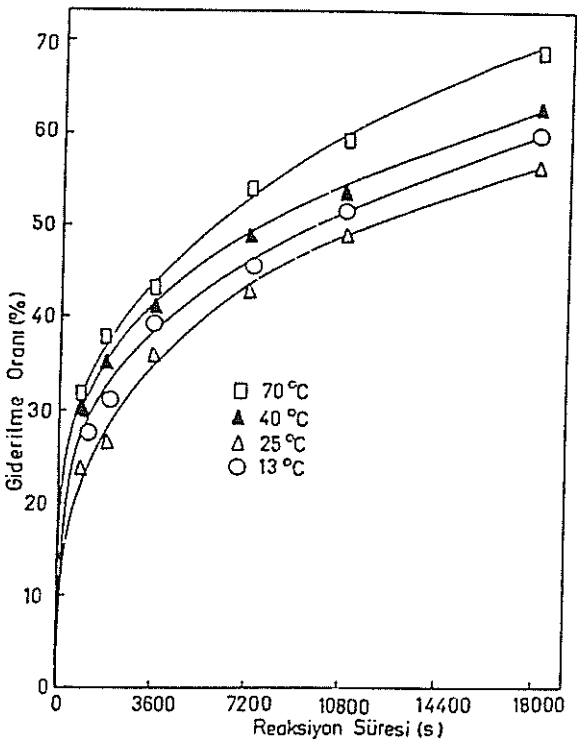
Tane Boyutu : 250-425 µm
Karıştırma Hızı : 13,88 s-1
Gaz Akış Hızı : 350 mLdak^{-1}
Katı / Sıvı Oranı : 1/25

Sıcaklık (°C)	Süre (s)	pH	Giderilen Piritik Kükürt (%)	Giderilen Organik Kükürt (%)	Alınan Klor Miktarı(%)
	900	2,18	27,7	0,5	6,8
	1800	2,13	31,6	1,5	10,0
	3600	2,09	39,7	1,6	14,0
13	7200	2,06	47,0	3,0	17,5
	10800	2,03	51,9	3,5	18,7
	18000	2,01	60,7	3,6	19,0
	900	1,88	23,4	2,0	9,8
	1800	1,84	27,0	3,0	14,0
	3600	1,75	35,7	5,2	17,0
25	7200	1,72	43,3	8,2	22,2
	10800	1,69	49,0	10,0	24,2
	18000	1,59	57,0	10,4	25,0
	900	1,38	18,6	4,5	12,5
	1800	1,24	30,0	9,2	15,0
	3600	1,17	41,9	11,1	18,8
40	7200	1,14	49,1	13,0	23,8
	10800	1,13	54,0	13,5	25,2
	18000	1,01	62,7	13,6	26,0
	900	1,25	31,0	5,3	14,2
	1800	1,23	37,3	8,0	19,0
	3600	1,14	42,6	9,5	25,0
70	7200	1,01	54,1	12,1	28,0
	10800	0,99	60,0	14,3	30,7
	18000	0,95	69,4	14,4	32,0

Tablo 3.4. Su ortamında Piritik ve Organik Kükürdün Giderimi ve Yapıya Giren Klor Miktarı Üzerine Sıcaklığın Etkisi (Bolu-Mengen)

Tane Boyutu : 250-425 µm
Karıştırma Hızı : 13,88 s-1
Gaz Akış Hızı : 350 mLdak^{-1}
Katı / Sıvı Oranı : 1/25

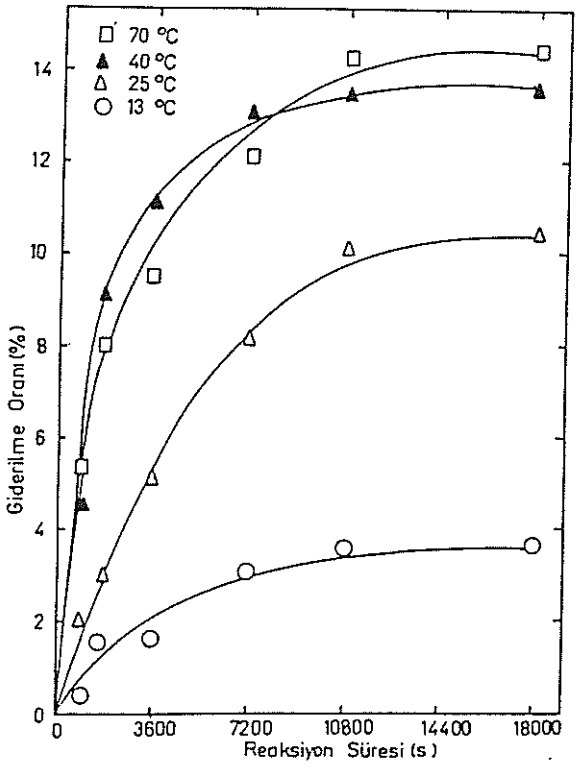
Sıcaklık (°C)	Süre (s)	pH	Giderilen Piritik Kükürt (%)	Giderilen Organik Kükürt (%)	Alınan Klor Miktarı(%)
	900	2,57	18,5	2,0	6,9
	1800	2,49	26,0	2,8	7,8
	3600	2,35	33,6	6,5	8,5
13	7200	2,29	37,8	9,8	9,8
	10800	2.,21	39,1	13,4	11,3
	18000	2,18	40,8	14,3	12,4
	900	2,25	24,6	2,86	7,1
	1800	2,18	26,8	7,40	7,8
	3600	2,01	30,2	11,3	9,4
25	7200	1,92	33,4	15,7	11,2
	10800	1,85	34,8	17,1	12,7
	18000	1,72	37,6	19,6	14,0
	900	1,58	7,25	9,4	7,2
	1800	1,45	18,0	15,0	8,0
	3600	1,36	28,5	18,6	9,8
40	7200	1,29	36,8	22,4	12,4
	10800	1,22	41,5	24,6	13,5
	18000	1,19	42,3	25,0	15,1
	900	1,45	1,50	-	7,4
	1800	1,33	23,0	-	10,5
	3600	1,22	29,2	-	12,5
70	7200	1,15	34,8	-	14,8
	10800	1,03	36,5	-	15,3
	18000	0,97	39,8	-	16,4



Şekil 3.7. Sulu ortamda piritik kükürt gideriminin sıcaklık ile değişimi. Tane boyutu : 250-425 µm, Karıştırma hızı 13,88s^{-1}, Gaz akış hızı : 350 $mLdak^{-1}$, Katı/sıvı oranı: 1/25. (Dadağı)

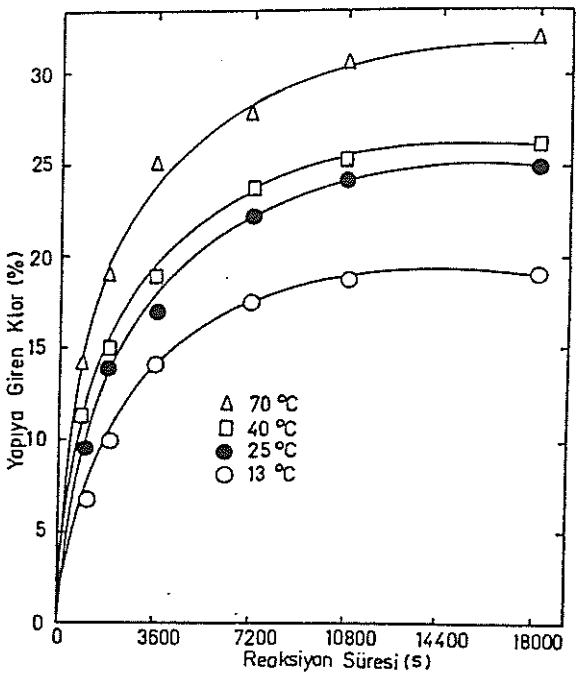
Organik kükürt giderimi Şekil 3.8'den görüleceği üzere artan sıcaklıkla artma eğilimi göstermekte, ancak 40°C'tan sonra giderimde belirgin bir değişme olmamaktadır

Dadağı kömüründe klor alımının sıcaklık ile arttığı Şekil 3.9.'dan görülmektedir.

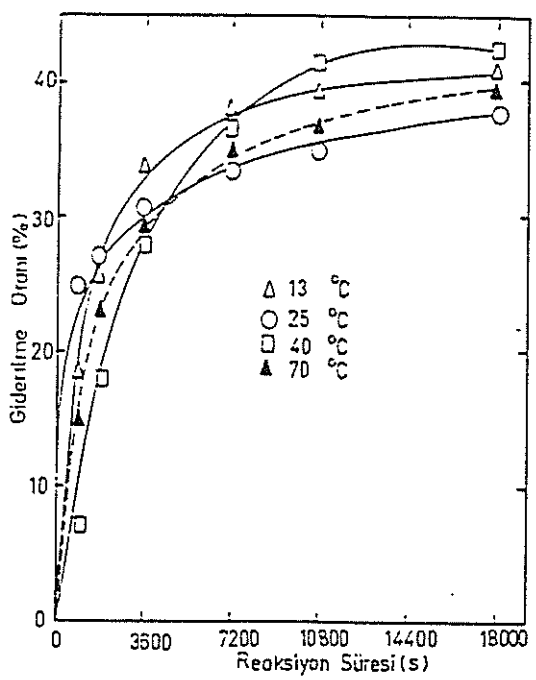


Şekil 3.8. Sulu ortamda organik kükürt gideriminin sıcaklık ile değişimi. Tane boyutu : 250-425 µm, Karıştırma hızı 13,88s^{-1}, Gaz akış hızı : 350 $mLdak^{-1}$, Katı/sıvı oranı: 1/25. (Dadağı)

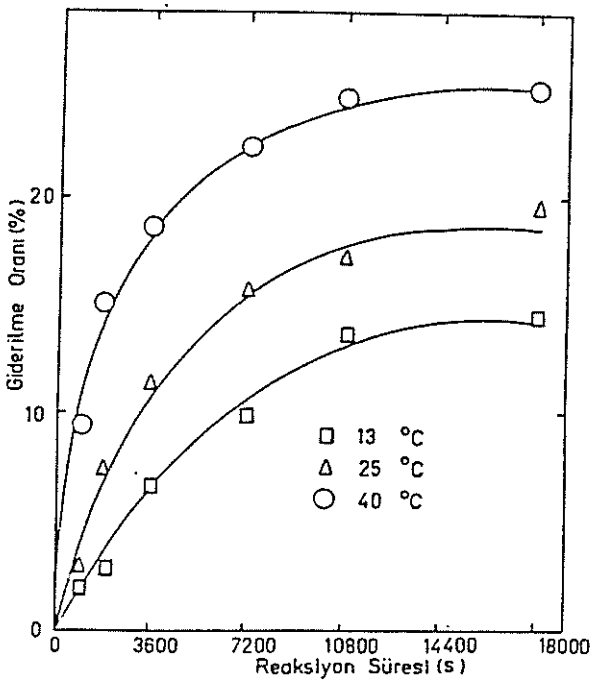
Bolu-Mengen kömürü ile yapılan deneylerde, piritik kükürt gideriminin sıcaklıktan belirgin bir şekilde etkilenmediği Şekil 3.10'dan görülmektedir. Organik kükürt gideriminin ise sıcaklığa bağlı olarak önemli ölçüde arttığı Şekil 3.11'den görülmektedir. Klor alımı da sıcaklıkla artmaktadır.



Şekil 3.9. Sulu ortamda klor alımının sıcaklık ile değişimi. Tane boyutu : 250-425 µm, Karıştırma hızı: 13,88 s^{-1}, Gaz akış hızı :350 $mLdak^{-1}$, Katı/sıvı oranı: 1/25. (Dadağı)



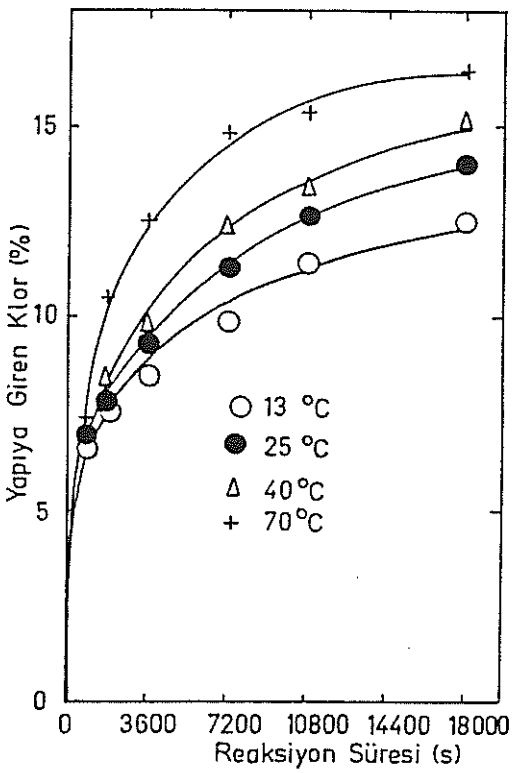
Şekil 3.10.Sulu ortamda piritik kükürt gideriminin sıcaklık ile değişimi. Tane boyutu : 250-425 µm, Karıştırma hızı 13,88s^{-1}, Gaz akış hızı : 350 $mLdak^{-1}$, Katı/sıvı oranı: 1/25. (Bolu-Mengen)



Şekil 3.11.Sulu ortamda organik kükürt gideriminin sıcaklık ile değişimi. Tane boyutu : 250-425 µm, Karıştırma hızı :13,88s^{-1}, Gaz akış hızı : 350 mLdak^{-1}, Katı/sıvı oranı: 1/25. (Bolu-Mengen)

3.1.3. Karıştırma Hızının Etkisi

Piritik ve organik kükürdün giderilme oranları ile kömür tarafından alınan klor miktarı üzerine karıştırma hızının etkisi; süre, tane boyutu, gaz akış hızı ve katı/sıvı oranı sabit tutularak 40°C sıcaklıkta incelendi. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.5 ve Tablo 3.6'da verildi ve Şekil 3.13, 3.14, 3.15, 3.16, 3.17 ve 3.18'de grafik halinde gösterildi.



Şekil 3.12.Sulu ortamda klor alımının sıcaklık ile değişimi. Tane boyutu : 250-425 µm, Karıştırma hızı 13,88 s^{-1}, Gaz akış hızı : 350 $mLdak^{-1}$, Katı/sıvı oranı: 1/25. (Bolu-Mengen)

İlgili tablo ve şekillerden görüleceği gibi, her iki kömür için de kükürt türlerinin giderilme oranı ve klor alımı karıştırma hızının artmasıyla artmaktadır. Ancak bu etki Bolu-Mengen kömürü için daha az olmaktadır.

Tablo 3.5. Su ortamında Piritik ve Organik Kükürdün Giderimi ile Yapıya Giren Klor Miktarı Üzerine Karıştırma Hızının Etkisi (Dadağı)

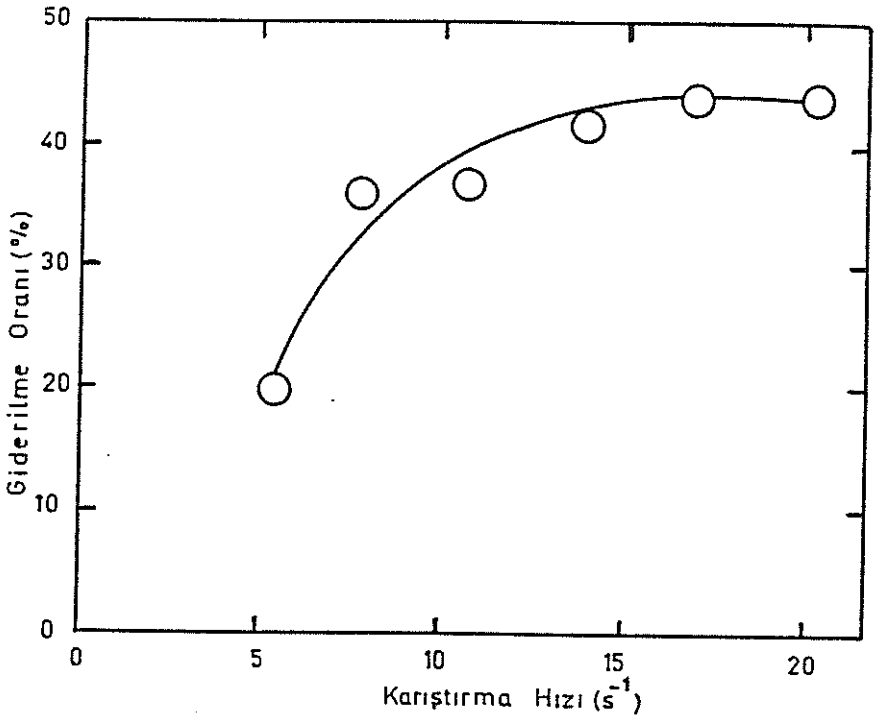
Sıcaklık : 40°C
Süre : 3600 s
Tane Boyutu : 250-425 µm
Gaz Akış Hızı : 350 mLdak^{-1}
Katı / Sıvı Oranı : 1/25

Karıştırma Hızı (s^{-1})	pH	Giderilen Piritik Kükürt (%)	Giderilen Organik Kükürt(%)	Alınan Klor Miktarı (%)
5,35	1,32	20,0	9,5	8,5
7,78	1,25	36,0	10,6	15,0
10,80	1,21	37,0	11,2	17,1
13,88	1,17	41,9	11,1	18,8
16,95	1,05	43,8	11,7	19,0
20,28	1,01	44,0	11,5	19,2

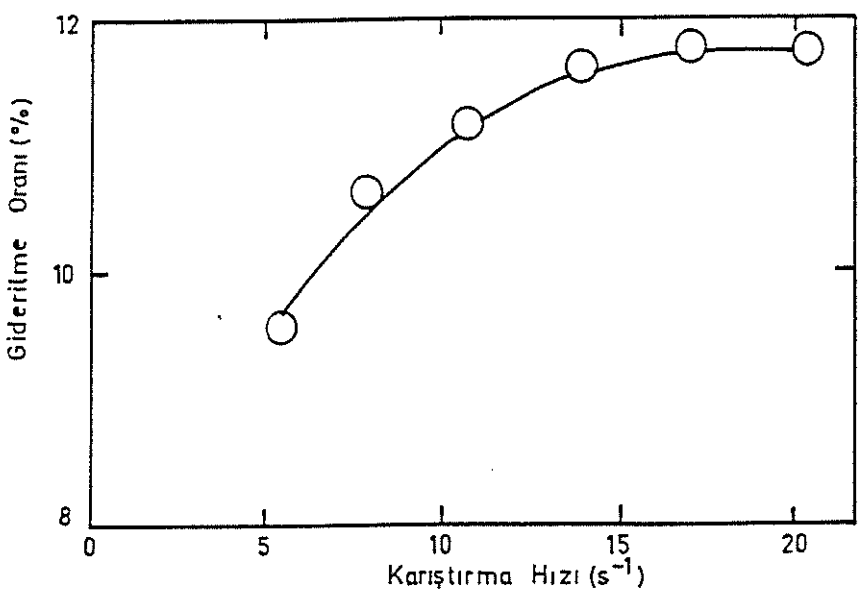
Tablo 3.6. Su ortamında Piritik ve Organik Kükürt Giderimi ile alınan Klor Miktarı Üzerine Karıştırma Hızının Etkisi (Bolu-Mengen)

Sıcaklık : 40°C
Süre : 3600 s
Tane Boyutu : 250-425 µm
Gaz Akış Hızı : 350 mLdak^{-1}
Katı / Sıvı Oranı : 1/25

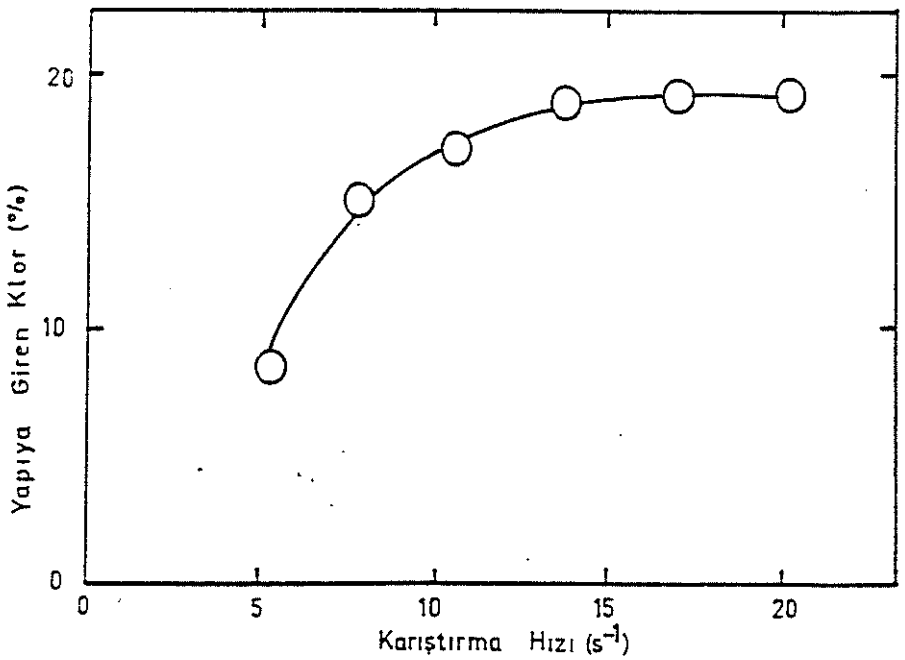
Karıştırma Hızı (s^{-1})	pH	Giderilen Piritik Kükürt (%)	Giderilen Organik Kükürt(%)	Alınan Klor Miktarı (%)
5,35	1,45	19,7	16,9	8,8
7,78	1,41	22,8	18,0	9,0
10,80	1,39	26,2	18,6	9,2
13,88	1,36	28,5	18,6	9,3
16,95	1,28	28,6	19,3	9,4
20,28	1,21	29,8	20,0	9,5



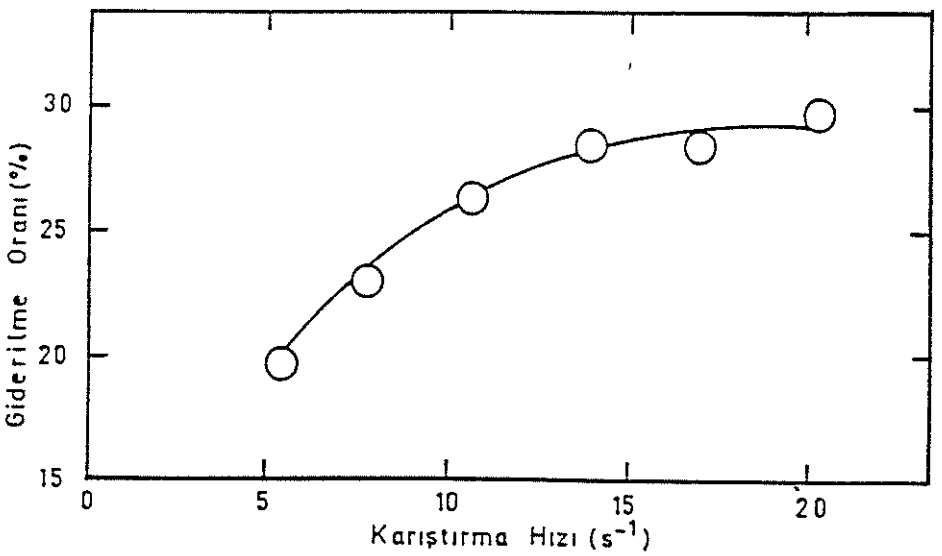
Şekil 3.13.Sulu ortamda piritik kükürt gideriminin karıştırma hızı ile değişimi. Süre: 3600 s, Tane boyutu : 250-425 µm, Gaz akış hızı :350 mLdak^{-1}, Katı/sıvı oranı : 1/25. (Dadağı)



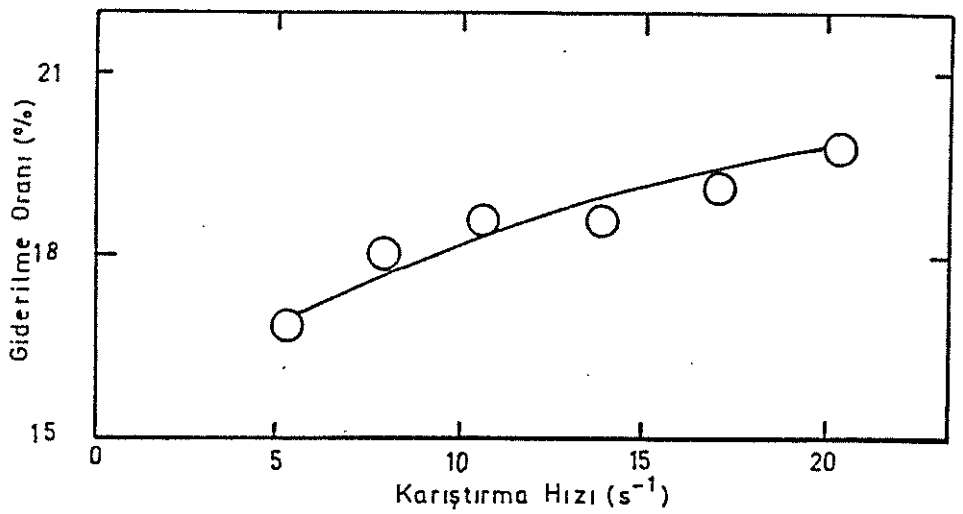
Şekil 3.14.Sulu ortamda organik kükürt gideriminin karıştırma hızı ile değişimi. Süre: 3600 s, Tane boyutu : 250-425 µm, Gaz akış hızı :350 mLdak^{-1}, Katı/sıvı oranı : 1/25. (Dadağı)



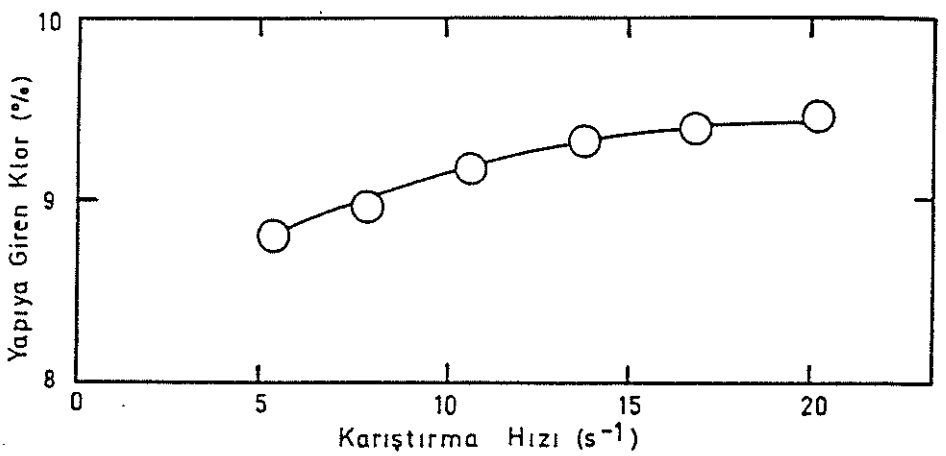
Şekil 3.15.Sulu ortamda klor alımının karıştırma hızı ile değişimi. Süre: 3600 s, Tane boyutu : 250-425 µm, Gaz akış hızı :350 $mLdak^{-1}$, Katı/sıvı oranı: 1/25. (Dadağı)



Şekil 3.16.Sulu ortamda piritik kükürt gideriminin karıştırma hızı ile değişimi. Süre: 3600 s, Tane boyutu : 250-425 µm, Gaz akış hızı :350 $mLdak^{-1}$, Katı/sıvı oranı : 1/25. (Bolu-Mengen)



Şekil 3.17.Sulu ortamda organik kükürt gideriminin karıştırma hızı ile değişimi. Süre: 3600 s, Tane boyutu : 250-425 µm, Gaz akış hızı :350 mLdak^{-1}, Katı/sıvı oranı : 1/25. (Bolu-Mengen)



Şekil 3.18.Sulu ortamda klor alımının karıştırma hızı ile değişimi. Süre: 3600 s, Tane boyutu : 250-425 µm, Gaz akış hızı :350 mL dak^{-1}, Katı/sıvı oranı: 1/25. (Bolu-Mengen)

3.1.4. Gaz Akış Hızının Etkisi

Gaz akış hızının değiştirilmesine bağlı olarak piritik ve organik kükürdün giderimi ile kömüre bağlanan klor miktarının değişimi yalnız Dadağı

kömürü için tane boyutu, süre, sıcaklık, karıştırma hızı ve katı/sıvı oranı sabit tutularak 25°C'ta incelendi. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.7'de verildi ve Şekil 3.19, 3.20 ve 3.21'de grafik olarak gösterildi.

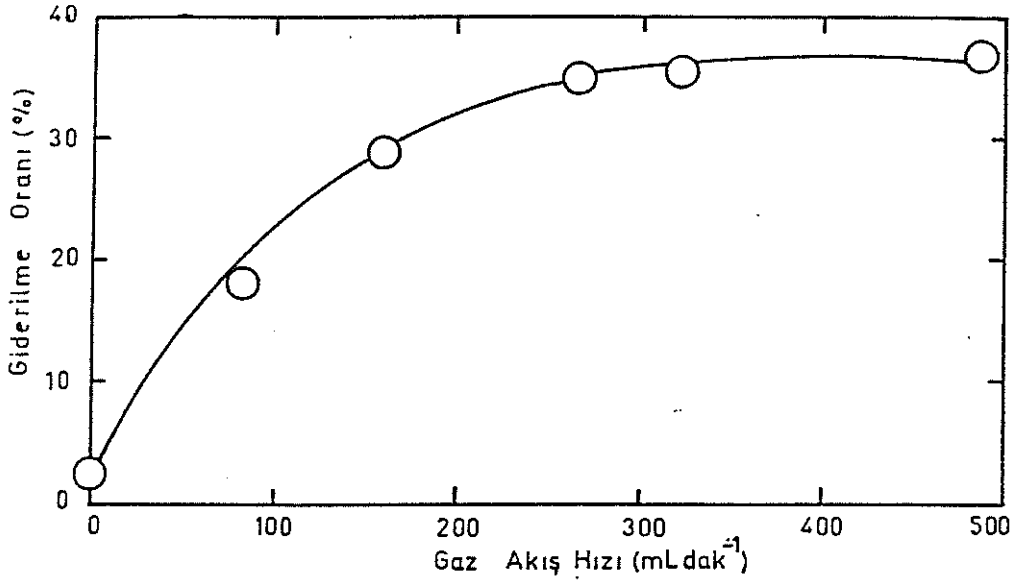
Tablo 3.7. Su ortamında Piritik ve Organik Kükürdün Giderimi ile Yapıya Giren Klor Miktarı Üzerine Gaz Akış Hızının Etkisi (Dadağı)

Süre : 3600 s
Sıcaklık : 25°C
Tane Boyutu : 250-425 μm
Gaz Akış Hızı : 350 $mLdak^{-1}$
Katı / Sıvı Oranı : 1/25

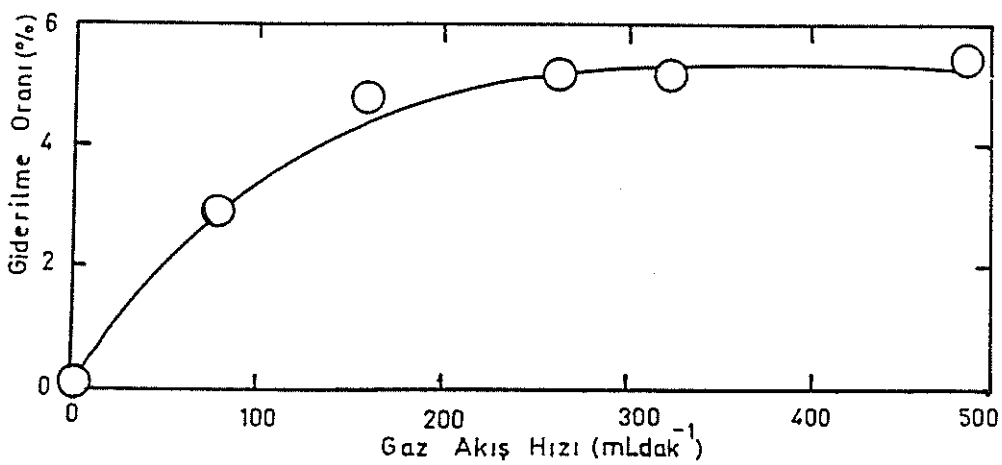
Gaz Akış Hızı ($mldak^{-1}$)	pH	Giderilen Piritik Kükürt (%)	Giderilen Organik Kükürt(%)	Alınan Klor Miktarı (%)
0*	2,48	2,5	0,0	8,7
80	1,82	18,4	2,9	11,4
160	1,79	28,8	4,8	14,5
263	1,75	35,2	5,2	15,8
320	1,73	35,6	5,2	17,0
487,5	1,71	38,0	5,5	17,5

* Bu deneyde sadece klor gazı ile doygun çözelti kullanılıp ayrıca reaksiyon kabına klor gazı gönderilmedi.

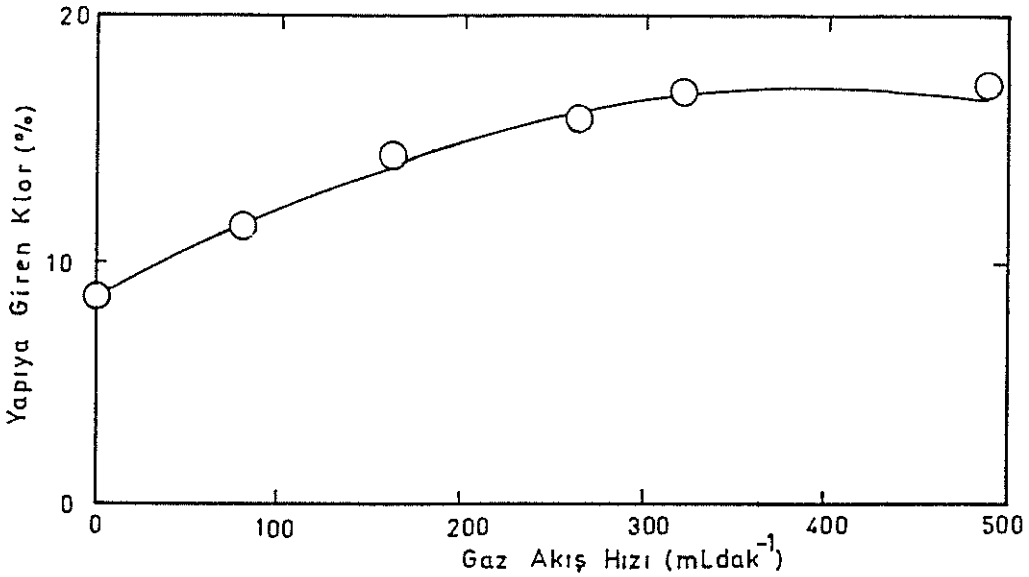
İlgili tablo ve şekillerden, kükürt türlerinin giderimi ve klor alımının, yaklaşık 300 $mLdak^{-1}$ değerindeki gaz akış hızına kadar arttığı ve daha yüksek gaz akış hızlarında ise yaklaşık sabit kaldığı görülmektedir. Bu verilere dayanarak çalışmadaki diğer bütün deneylerde gaz akış hızı 350 $mLdak^{-1}$ değerinde tutulmuştur.



Şekil 3.19.Sulu ortamda piritik kükürt gideriminin gaz akış hızı ile değişimi. Süre: 3600 s, Tane boyutu : 250-425 µm, Karıştırma hızı :13,88 s^{-1}, Katı/sıvı oranı : 1/25, Sıcaklık : 25°C.



Şekil 3.20.Sulu ortamda organik kükürt gideriminin gaz akış hızı ile değişimi. Süre: 3600 s, Tane boyutu : 250-425 µm, Karıştırma hızı :13,88 s^{-1}, Katı/sıvı oranı : 1/25, Sıcaklık : 25°C.



Şekil 3.21. Sulu ortamda klor alımının gaz akış hızı ile değişimi. Süre: 3600 s, Tane boyutu : 250-425 µm, Karıştırma hızı :13,88 s^{-1}, Katı/sıvı oranı : 1/25, Sıcaklık : 25°C.

3.2. Su-CCl_4 Ortamında Yapılan Klorinasyon Deneyleri

3.2.1. Tane Büyüklüğünün Değiştirilmesi

Piritik ve organik kükürdün giderilme oranları ile kömür tarafından bağlanan klor miktarı üzerine tane büyüklüğünün etkisi; sıcaklık, karıştırma hızı, gaz akış hızı ve katı/sıvı oranı sabit tutularak 74-88, 150-180 ve 250-425 µm tane boyutlarıdaki kömür örnekleri ile incelendi. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.8 ve Tablo 3.9'da verildi ve Şekil 3.22, 3.23, 3.24, 3.25, 3.26, 3.27'de grafik halinde gösterildi.

İlgili tablo ve şekillerden görülebileceği gibi, her iki kömür için de piritik ve organik kükürt giderimi ve klor alımı tane boyutunun küçülmesiyle artmaktadır. Bu, daha önce de belirtildiği gibi, tane boyutunun küçülmesiyle yüzey alanının artışına bağlanabilir.

Tablo 3.8. Su -CCl_4 (5ml su + 145ml CCl_4) Ortamında Piritik ve Organik Kükürdün Giderimi ile Yapıya Giren Klor Miktarı Üzerine Tane Boyutunun Etkisi (Dadağı)

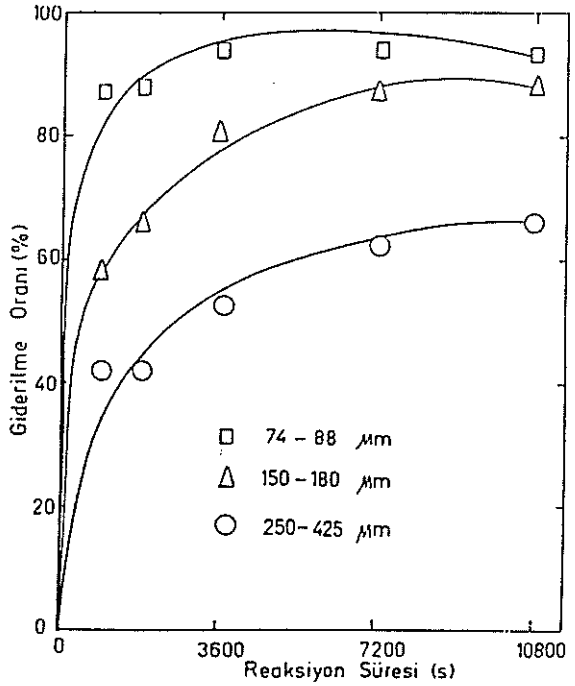
Sıcaklık : 40°C
Karıştırma Hızı : 13,88s^{-1}
Gaz Akış Hızı : 350 $mLdak^{-1}$
Katı / Sıvı Oranı : 1/25

Tane Boyutu (µm)	Süre (s)	Giderilen Piritik Kükürt (%)	Giderilen Organik Kükürt(%)	Alınan Klor Miktarı (%)
	900	42,0	7.2	7,0
	1800	42,7	11,1	10.6
250-425	3600	53,8	17,7	12,5
	7200	62,8	22,5	14,5
	10800	66,3	24,2	15,5
	900	58,4	8,9	10,3
	1800	66,4	14,0	12,6
150-180	3600	81,1	20,5	15,7
	72002	87,7	26,0	18,0
	10800	87,7	28,1	18,0
	900	86,9	12,5	13,8
	1800	88,4	17,0	16,4
74-88	3600	93,6	22,5	21,1
	7200	94,1	30,0	23,4
	10800	93,5	32,5	24,2

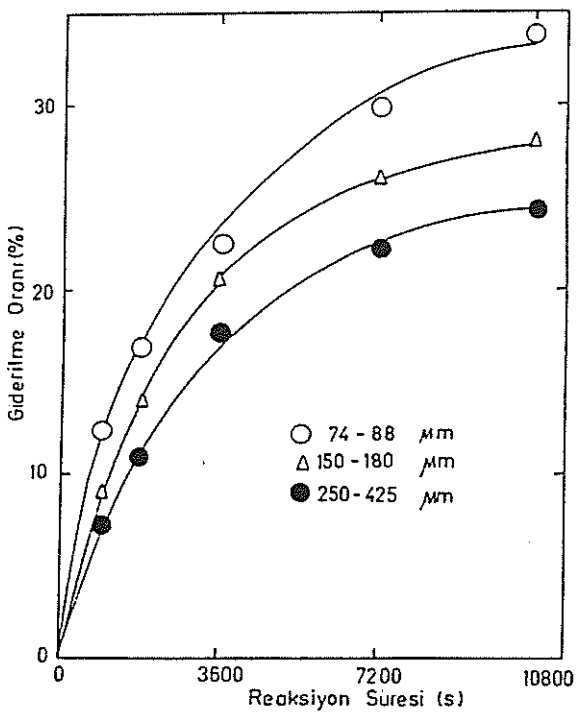
Tablo 3.9. Su -CCl_4 (10 ml su + 140 ml CCl_4) Ortamında Piritik ve Organik Kükürt Giderimi ile Yapıya Giren Klor Miktarı Üzerine Tane Boyutunun Etkisi (Bolu-Mengen)

Sıcaklık : 40°C
Karıştırma Hızı : 13,88s^{-1}
Gaz Akış Hızı : 350 mLdak^{-1}
Katı / Sıvı Oranı : 1/25

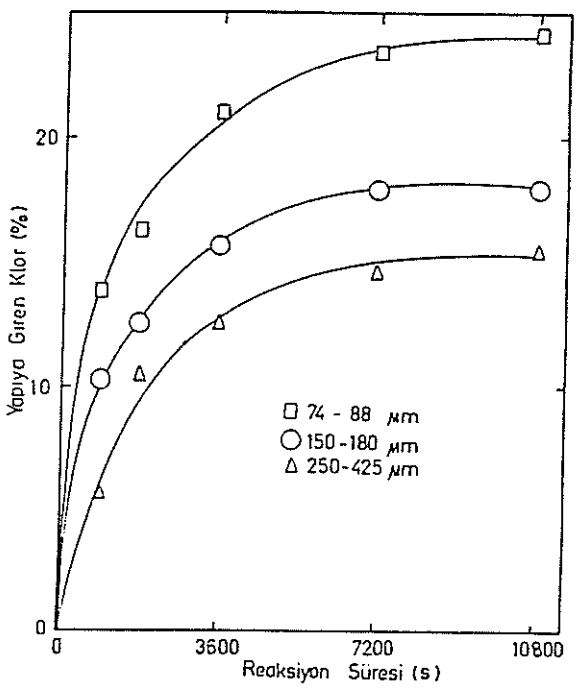
Tane Boyutu (µm)	Süre (s)	Giderilen Piritik Kükürt (%)	Giderilen Organik Kükürt(%)	Alınan Klor Miktarı (%)
250-425	900	25,5	8,9	2,8
	1800	43,0	9,5	5,2
	3600	52,0	17,2	12,0
	7200	65,5	19,8	18,0
	10800	69,5	21,1	19,2
150-180	900	60,6	16,3	8,8
	1800	67,5	18,2	14,0
	3600	79,1	19,5	20,8
	7200	83,5	21,9	24,0
	10800	87,0	22,1	25,2
74-88	900	81,0	19,1	18,8
	1800	85,0	20,9	22,0
	3600	86,5	23,1	29,2
	7200	90,0	24,0	32,8
	10800	93,0	24,0	33,2



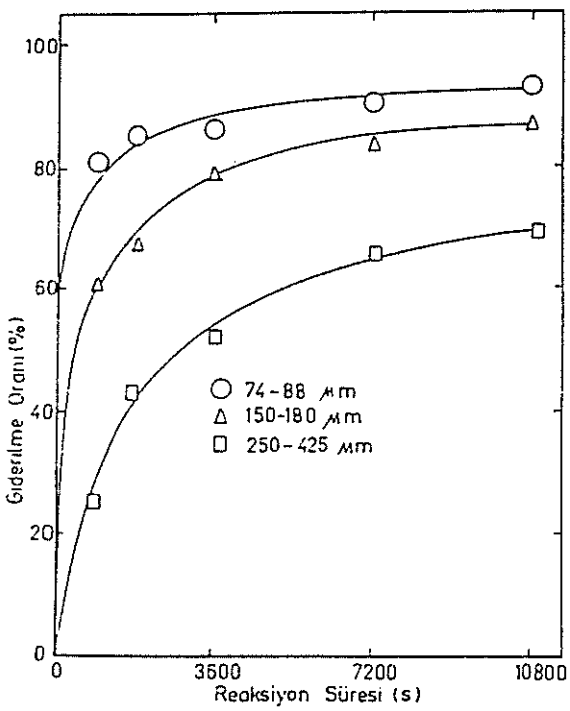
Şekil 3.22.Su-CCl_4 ortamında piritik kükürt gideriminin tane boyutu ile değişimi. Sıcaklık: 40°C, Karıştırma hızı : 13,88s^{-1}, Gaz akış hızı: 350 mLdak^{-1}, Katı/sıvı oranı : 1/25. (Dadağı)



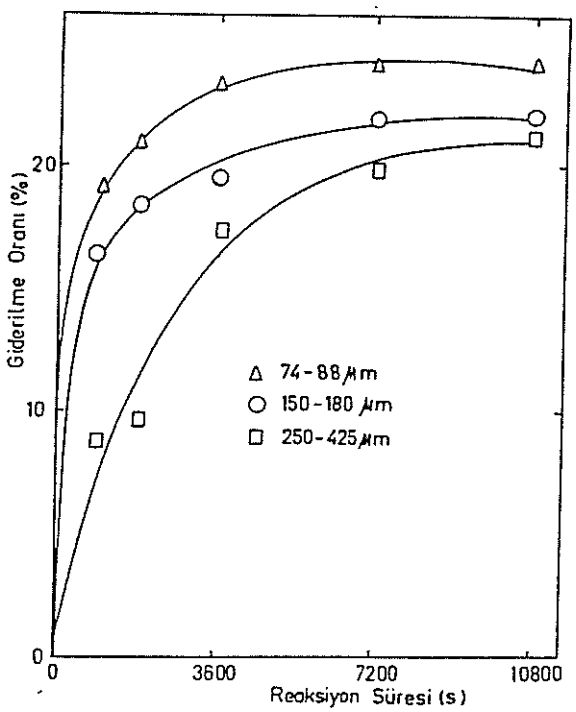
Şekil 3.23. Su-CCl_4 ortamında organik kükürt gideriminin tane boyutu ile değişimi. Sıcaklık 40°C, Karıştırma hızı : 13,88 $^{-1}$, Gaz akış hızı: 350 mLdak^{-1}, Katı/sıvı oranı : 1/25. (Dadağı)



Şekil 3.24. Su-CCl_4 ortamında klor alımının tane boyutu ile değişimi. Sıcaklık: 40°C, Karıştırma hızı : 13,88s^{-1}, Gaz akış hızı: 350 $mLdak^{-1}$, Katı/sıvı oranı : 1/25. (Dadağı)



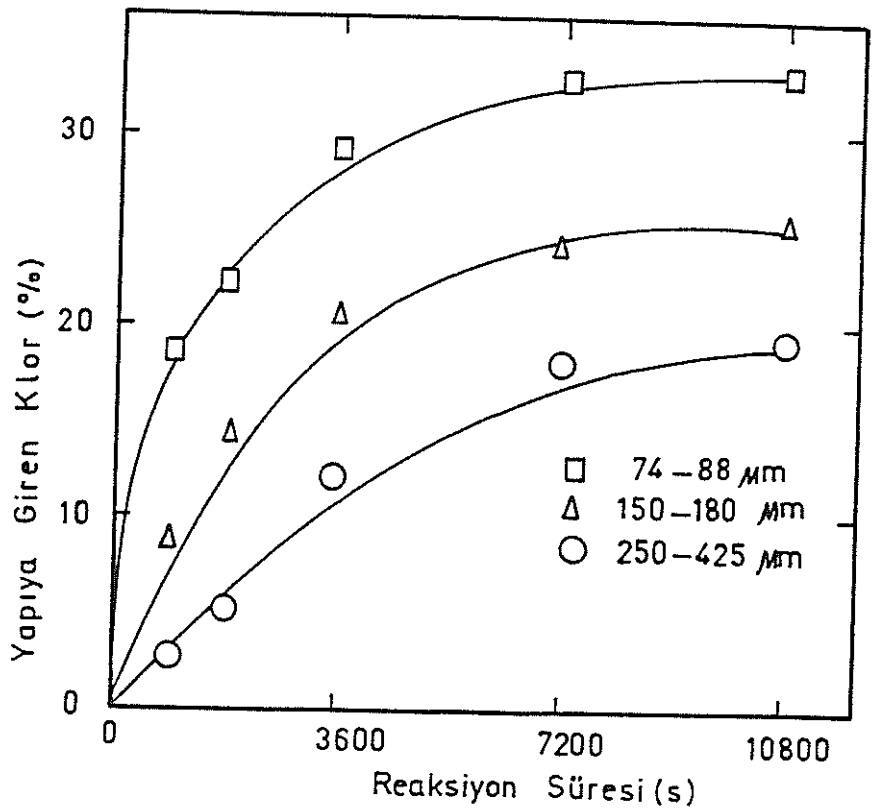
Şekil 3.25. Su-CCl_4 ortamında piritik kükürt gideriminin tane boyutu ile değişimi. Sıcaklık: 40°C, Karıştırma hızı : 13,88s^{-1}, Gaz akış hızı: 350 $mLdak^{-1}$, Katı/sıvı oranı : 1/25. (Bolu-Mengen)



Şekil 3.26. Su-CCl_4 ortamında organik kükürt gideriminin tane boyutu ile değişimi. Sıcaklık: 40°C, Karıştırma hızı : 13,88s^{-1}, Gaz akış hızı: 350 mLdak^{-1}, Katı/sıvı oranı : 1/25. (Bolu-Mengen)

3.2.2. Sıcaklığın Değiştirilmesi

Su-CCl_4 ortamında kükürt türlerinin giderilme oranları ve klor alımı üzerine sıcaklığın etkisi; çeşitli sürelerde, tane boyutu, karıştırma hızı, gaz akış hızı ve katı/sıvı oranı sabit tutularak, Dadağı kömürü için 13,25,40 ve 70°C sıcaklıklarda; Bolu-Mengen kömürü için ise 13,25 ve 40°C sıcaklıklarda yapıldı. Bulunan sonuçlar Tablo 3.10 ve Tablo 3.11.'de verildi ve Şekil 3.28, 3.29, 3.30, 3.31, 3.32. ve 3.33'de grafik halinde gösterildi.



Şekil 3.27. Su-CCl_4 ortamında klor alımının tane boyutu ile değişimi. Sıcaklık: 40°C, Karıştırma hızı : 13,88s^{-1}, Gaz akış hızı: 350 mLdak^{-1}, Katı/sıvı oranı : 1/25. (Bolu-Mengen)

Şekil 3.28'den görüleceği üzere Dadağı kömürü ile yapılan deneylerde piritik kükürt giderimi sıcaklığa bağlı olarak artmaktadır.

Organik kükürt giderimi Şekil 3.29'dan görüleceği gibi artan sıcaklıkla belirgin bir artış gösterirken, 40°C'tan sonra belirgin bir artış görülmemektedir.

Tablo 3.10. Su -CCl_4 (5 ml su + 145 ml CCl_4) Ortamında Piritik ve Organik Kükürt Giderimi ile Yapıya Giren Klor Miktarı Üzerine Sıcaklığın Etkisi (Dadağı)

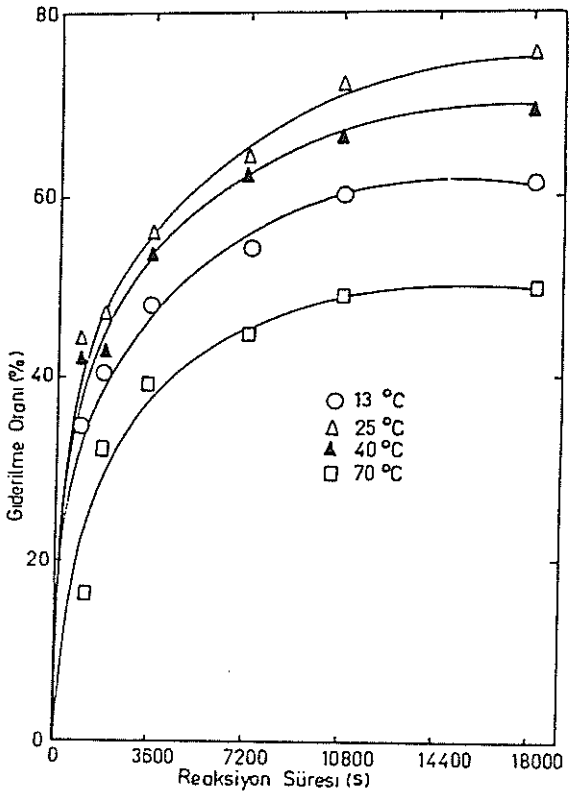
Tane Boyutu : 250-425 µm
Karıştırma Hızı : 13,88s^{-1}
Gaz Akış Hızı : 350 mLdak^{-1}
Katı / Sıvı Oranı : 1/25

Sıcaklık (°C)	Süre (s)	Giderilen Piritik Kükürt (%)	Giderilen Organik Kükürt(%)	Alınan Klor Miktarı (%)
13	900	34,4	3,1	5,9
	1800	40,2	6,9	8,1
	3600	47,4	10,0	10,3
	7200	54,4	13,9	13,0
	10800	60,3	15,1	14,4
	18000	61,4	15,5	14,2
25	900	44,0	5,1	6,4
	1800	47,0	9,5	9,3
	3600	55,9	14,0	12,0
	7200	64,1	17,0	13,8
	10800	72,1	18,6	14,9
	18000	75,6	18,4	15,0
40	900	42,0	7,2	7,0
	1800	42,7	11,1	10,6
	3600	53,8	17,7	12,5
	72002	62,8	22,5	14,5
	10800	66,3	24,2	15,5
	18000	69,0	25,0	15,4
70	900	16,4	10,0	3,8
	1800	32,0	14,0	7,1
	3600	39,0	18,8	8,8
	7200	44,6	22,0	11,2
	10800	49,4	23,5	13,0
	18000	49,7	24,0	13,0

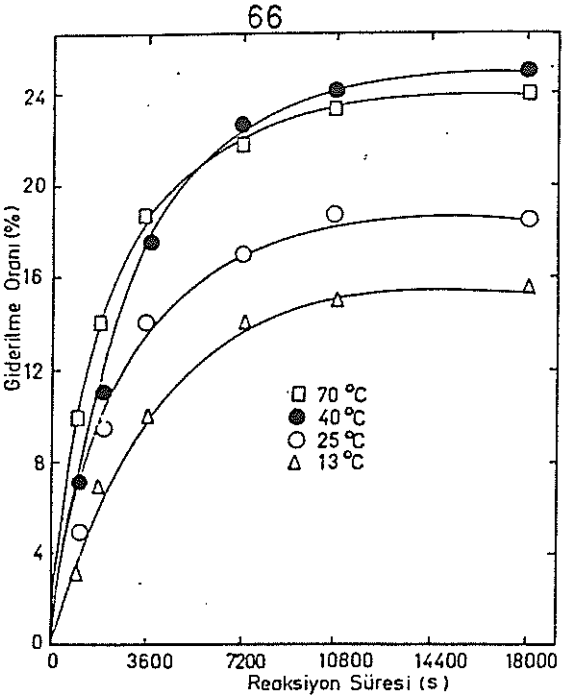
Tablo 3.11. Su -CCl_4 (10 ml su + 140 ml CCl_4) Ortamında Piritik ve Organik Kükürt Giderimi ile Yapıya Giren Klor Miktarı Üzerine Sıcaklığın Etkisi (Dadağı)

Tane Boyutu : 250-425 µm
Karıştırma Hızı : 13,88s^{-1}
Gaz Akış Hızı : 350 mLdak^{-1}
Katı / Sıvı Oranı : 1/25

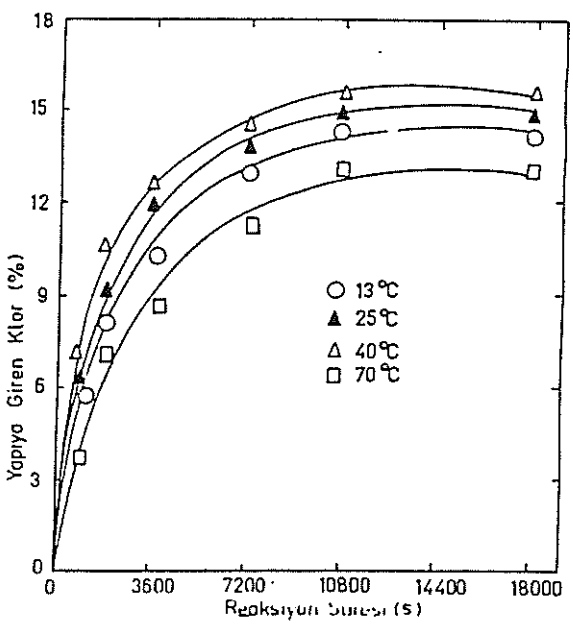
Sıcaklık (°C))	Süre (s)	Giderilen Piritik Kükürt (%)	Giderilen Organik Kükürt(%)	Alınan Klor Miktarı (%)
13	900	8,4	12,0	1,8
	1800	22,8	15,0	3,5
	3600	35,6	16,7	6,2
	7200	47,6	18,7	9,4
	10800	58,4	19,9	10,0
	18000	60,0	19,5	10,0
25	900	19,2	14,3	2,5
	1800	28,8	15,7	4,5
	3600	41,6	17,8	9,0
	7200	62,0	19,2	12,2
	10800	66,0	20,5	15,5
	18000	67,2	20,1	16,0
40	900	25,5	8,9	2,8
	1800	43,0	9,5	5.2
	3600	52,0	17,2	12,0
	7200	65,5	19,8	18,0
	10800	69,5	21,1	19,2
	18000	71,6	21,1	19,5



Şekil 3.28. Su-CCl_4 ortamında piritik kükürt gideriminin sıcaklığa bağlı olarak değişimi. Tane boyutu: 250-425 μm, Karıştırma hızı: 13,88 s^{-1}, Gaz akış hızı: 350 $mLdak^{-1}$, Katı/sıvı oranı: 1/25. (Dadağı)



Şekil 3.29. Su-CCl_4 ortamında organik kükürt gideriminin sıcaklığa bağlı olarak değişimi. Tane boyutu: 250-425 µm, Karıştırma hızı: 13,88 s^{-1}, Gaz akış hızı: 350 $mLdak^{-1}$, Katı/sıvı oranı: 1/25. (Dadağı)

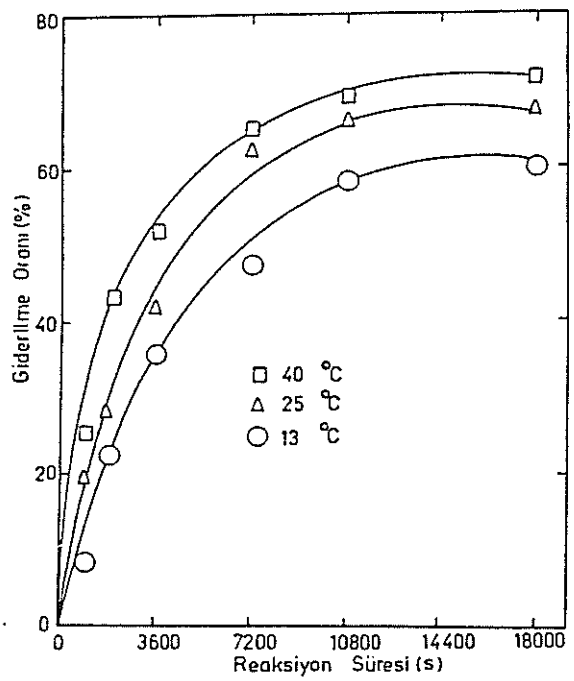


Şekil 3.30. Su-CCl_4 ortamında klor alımının sıcaklığa bağlı olarak değişimi. Tane boyutu: 250-425 µm, Karıştırma hızı: 13,88 s^{-1}, Gaz akış hızı: 350 $mLdak^{-1}$, Katı/sıvı oranı: 1/25. (Dadağı)

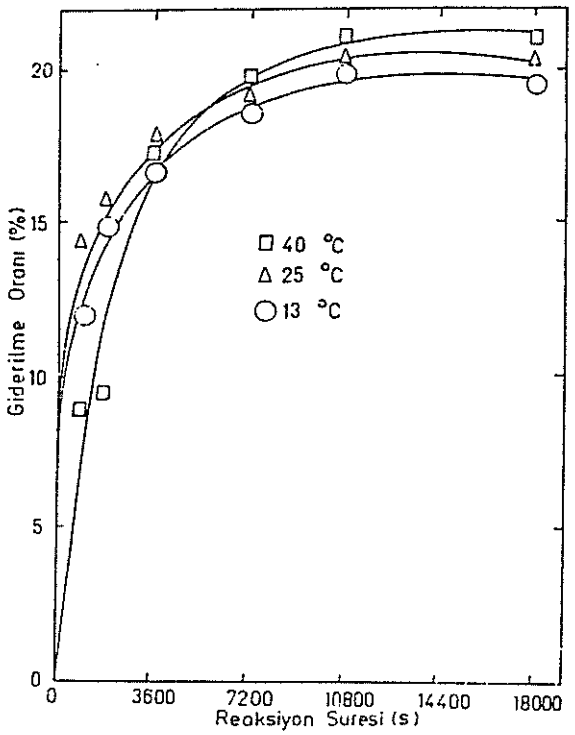
Su-CCl_4 ortamında yapılan deneylerde, kömür tarafından alınan klor miktarının sıcaklığa bağlı olarak arttığı, ancak sıcaklığın 70°C'a çıkarılmasıyla bu miktarın düştüğü Şekil 3.30'dan görülmektedir. Bu, klor gazının çözünürlüğünün sıcaklıkla azalmasından olabilir.

Bolu-Mengen kömürü ile yapılan deneylerde Şekil 3.31. ve 3.33.'den görüldüğü gibi, piritik kükürt giderimi ve klor alımı sıcaklığa bağlı olarak artmaktadır.

Organik kükürt gideriminde ise sıcaklığa bağlı olarak fazla bir artışın olmadığı Şekil 3.32'den görülmektedir.



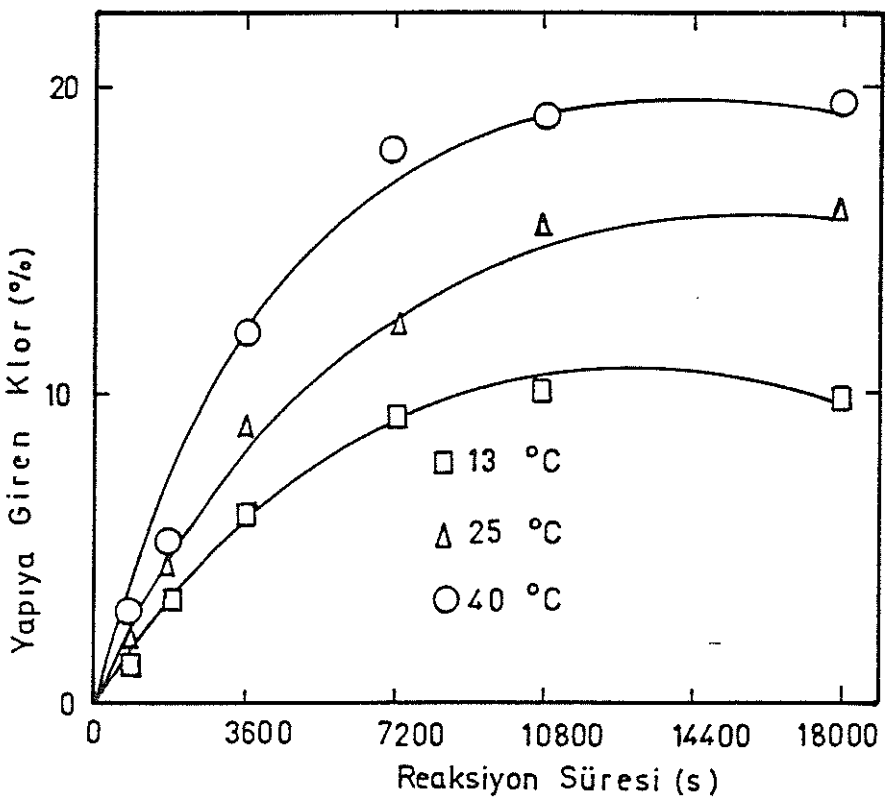
Şekil 3.31. Su-CCl_4 ortamında piritik kükürt gideriminin sıcaklığa bağlı olarak değişimi. Tane boyutu: 250-425 μm, Karıştırma hızı: 13,88 s^{-1}, Gaz akış hızı: 350 $mLdak^{-1}$, Katı/sıvı oranı: 1/25. (Bolu-Mengen)



Şekil 3.32. Su-CCl_4 ortamında organik kükürt gideriminin sıcaklığa bağlı olarak değişimi. Tane boyutu: 250-425 μm, Karıştırma hızı: 13,88 s^{-1}, Gaz akış hızı: 350 $mLdak^{-1}$, Katı/sıvı oranı: 1/25. (Bolu-Mengen)

3.2.3. Karıştırma Hızının Değiştirilmesi

Su-CCl_4 ortamında Dadağı ve Mengen kömüründeki kükürt türlerinin giderimi ve klor alımı üzerine karıştırma hızının etkisi, 40°C sıcaklıkta süre, tane boyutu, gaz akış hızı ve katı/sıvı oranı sabit tutularak incelendi. Deney sonuçları Tablo 3.12 ve Tablo 3.13'te verildi. Şekil 3.34, 3.35, 3.36, 3.37, 3.38, ve 3.39'da grafik halinde gösterildi.



Şekil 3.33. Su-CCl_4 ortamında klor alımının sıcaklığa bağlı olarak değişimi.Tane boyutu: 250-425 µm, Karıştırma hızı: 13,88 s^{-1}, Gaz akış hızı: 350 $mLdak^{-1}$, Katı/sıvı oranı: 1/25. (Bolu-Mengen)

Tablo 3.12. Su -CCl_4 (5 mLsu + 145 mL CCl_4) Ortamında Piritik ve Organik Kükürt Giderimi ile Kömür Tarafından Yapıya Giren Klor Miktarı Üzerine Karıştırma Hızının Etkisi (Dadağı)

Tane Boyutu : 250-425 μm
Sıcaklık : 40°C
Süre : 3600 s
Gaz Akış Hızı : 350 mLdak^{-1}
Katı / Sıvı Oranı : 1/25

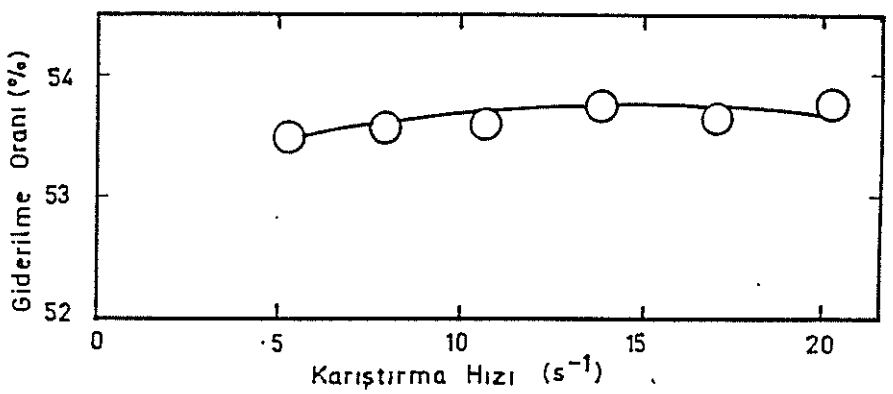
Karıştırma Hızı (s^{-1})	Giderilen Piritik Kükürt (%)	Giderilen Organik Kükürt(%)	Alınan Klor Miktarı (%)
5,35	53,5	17,4	10,1
7,78	53,6	17,5	10,2
10,80	53,6	17,7	10,4
13,88	53,8	17,7	10,5
16,95	53,7	17,7	10,6
20,28	53,7	17,8	10,6

Tablo 3.13. Su -CCl_4 (10 mLsu + 140 mL CCl_4) Ortamında Piritik ve Organik Kükürt Giderimi ile Alınan Klor Miktarı Üzerine Karıştırma Hızının Etkisi (Bolu-Mengen)

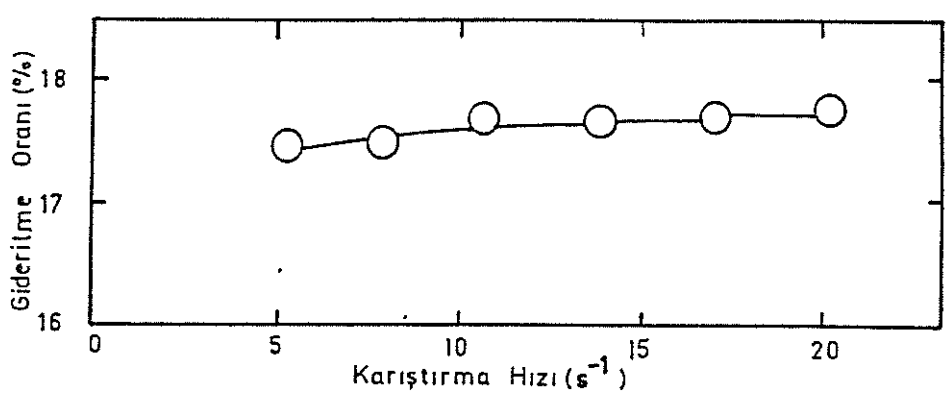
Sıcaklık : 40°C
Süre : 3600 s
Tane Boyutu : 250-425 μm
Gaz Akış Hızı : 350 mLdak^{-1}
Katı / Sıvı Oranı : 1/25

Karıştırma Hızı (s^{-1})	Giderilen Piritik Kükürt (%)	Giderilen Organik Kükürt(%)	Alınan Klor Miktarı (%)
5,35	48,5	2,6	11,7
7,78	53,0	14,4	12,0
10,80	52,3	15,3	11,9
13,88	52,0	17,2	12,0
16,95	53,7	16,9	12,0
20,28	53,8	17,0	12,1

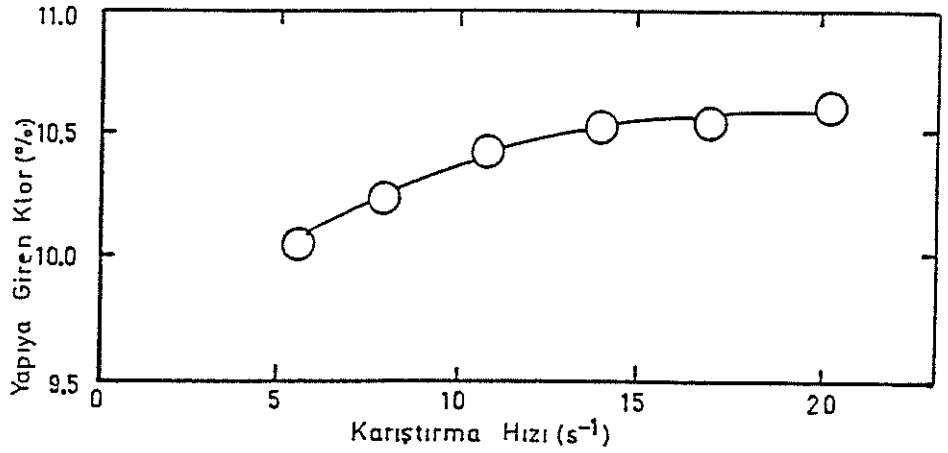
Dadağı kömürü ile yapılan deneylerde piritik ve organik kükürt gideriminin, karıştırma hızından ihmal edilecek derecede etkilendiği görüldü. Klor alımının ise karıştırma hızı ile arttığı görüldü.



Şekil 3.34. Su-CCl_4 ortamında piritik kükürt gideriminin karıştırma hızı ile değişimi. Sıcaklık: 40°C, Tane boyutu : 250-425 µm, Süre : 3600 s, Gaz akış hızı: 350 mLdak^{-1}, Katı/sıvı oranı: 1/25. (Dadağı)

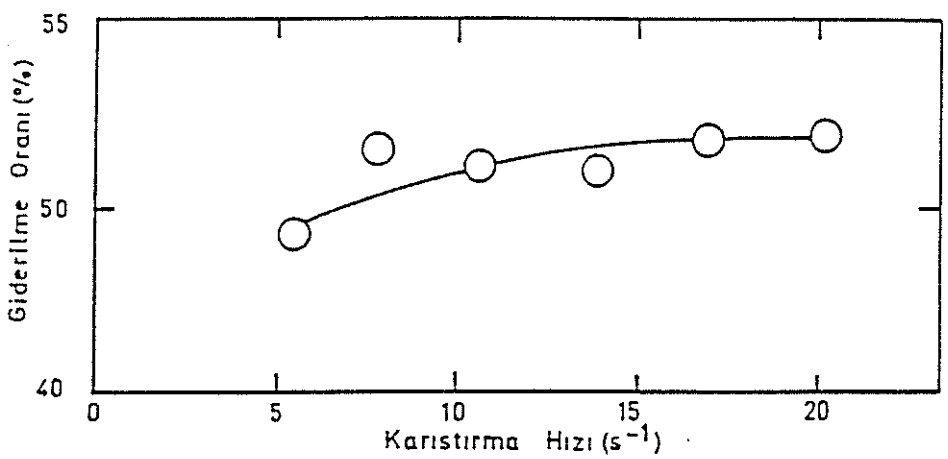


Şekil 3.35. Su-CCl_4 ortamında organik kükürt gideriminin karıştırma hızı ile değişimi. Sıcaklık: 40°C, Tane boyutu : 250-425 µm, Süre : 3600 s, Gaz akış hızı: 350 mLdak^{-1}, Katı/sıvı oranı: 1/25. (Dadağı)

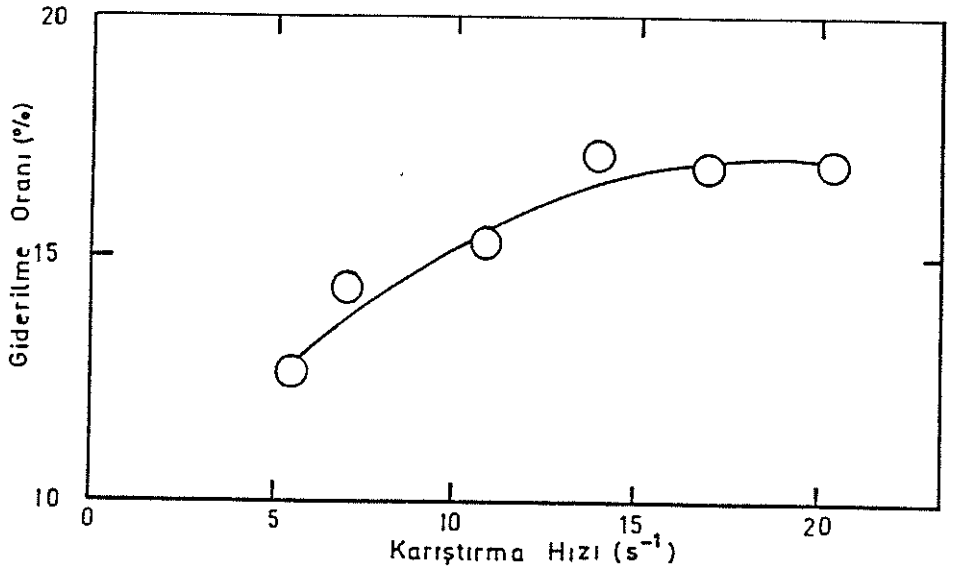


Şekil 3.36. Su-CCl_4 ortamında klor alımının karıştırma hızı ile değişimi. Sıcaklık: 40°C, Tane boyutu : 250-425 µm, Süre : 3600 s, Gaz akış hızı: 350 mLdak^{-1}, Katı/sıvı oranı: 1/25. (Dadağı)

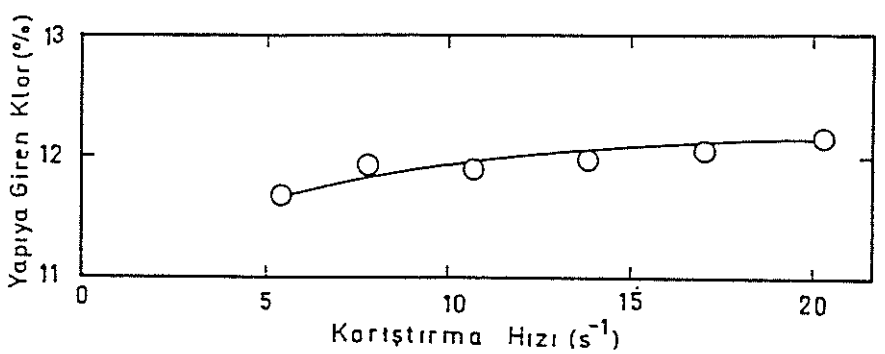
Bolu-Mengen kömürü ile yapılan deneylerde, kükürt giderimi ve klor alımının karıştırma hızına bağlı olarak arttığı görüldü.



Şekil 3.37. Su-CCl_4 ortamında piritik kükürt gideriminin karıştırma hızı ile değişimi. Sıcaklık: 40°C, Tane boyutu : 250-425 µm, Süre: 3600 s, Gaz akış hızı: 350 mLdak^{-1}, Katı/sıvı oranı: 1/25. (Bolu-Mengen)



Şekil 3.38. Su-CCl_4 ortamında organik kükürt gideriminin karıştırma hızı ile değişimi. Sıcaklık: 40°C, Tane boyutu : 250-425 µm, Süre : 3600 s, Gaz akış hızı: 350 $mLdak^{-1}$, Katı/sıvı oranı : 1/25. (Bolu-Mengen)



Şekil 3.39. Su-CCl_4 ortamında klor alımının karıştırma hızı ile değişimi. Sıcaklık: 40°C, Tane boyutu : 250-425 µm, Süre : 3600 s, Gaz akış hızı: 350 $mLdak^{-1}$, Katı/sıvı oranı: 1/25. (Bolu-Mengen)

3.2.4. Su/CCl_4 Oranının Değiştirilmesi

25°C'ta tane boyutu, süre, karıştırma hızı, gaz akış hızı ve katı/sıvı oranı sabit tutularak su/CCl_4 oranının piritik ve organik kükürt giderimi üzerine etkisi incelendi. Deney sonuçları Tablo 3.14 ve Tablo 3.15'de verildi. Bu sonuçlar Şekil 3.40, 3.41, 3.42, 3.43'de grafik halinde gösterildi.

Tablo 3.14 : Çözücü Ortamına Su İlavesine Bağlı Olarak Piritik ve Organik Kükürt Gideriminin Değişimi (Dadağı)

Sıcaklık : 25°C
Tane Boyutu : 250-425 μm
Karıştırma Hızı : 13,88 s^{-1}
Gaz Akış Hızı : 350 $mLdak^{-1}$
Katı/Sıvı Oranı : 1/25

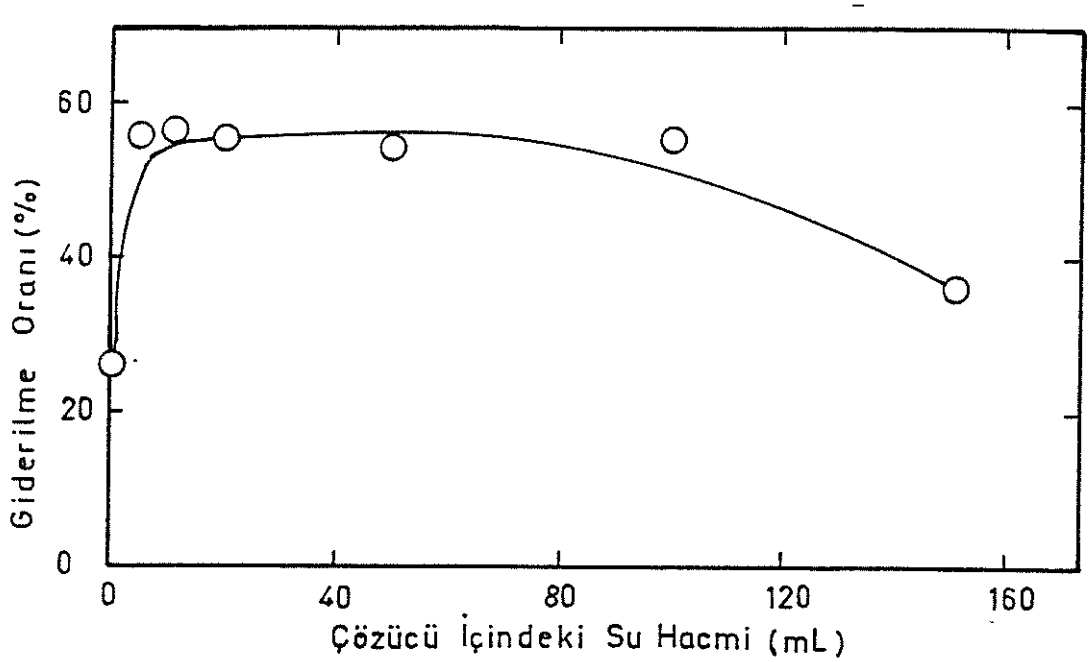
İlave Edilen Suyun Hacmi (mL)	Giderilen Piritik Kükürt (%)	Giderilen Organik Kükürt (%)
0	16,0	0,3
5	55,9	-
10	56,0	13,8
20	55,0	12,7
50	54,8	13,8
100	55,0	11,7
150	36,0	5,2

İlgili tablo ve grafiklerden görüldüğü gibi her iki kömür için de kükürt türlerinin giderimi çözücü ortamına su ilavesi ile önce artmakta daha sonra sabitleşmekte ve yalnız suyun kullanıldığı durumda tekrar düşmektedir.

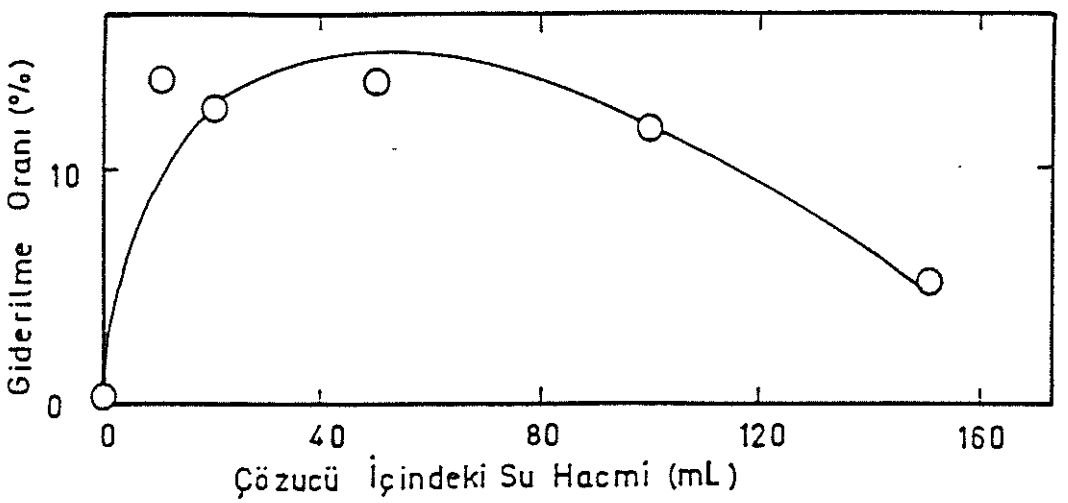
Tablo 3.15 : Çözücü Ortamına Su İlavesine Bağlı Olarak Piritik ve Organik Kükürt Gideriminin Değişimi (Bolu-Mengen)

Sıcaklık : 25°C
Tane Boyutu : 250-425 µm
Karıştırma Hızı : 13,88 s^{-1}
Gaz Akış Hızı : 350 $mLdak^{-1}$
Katı/Sıvı Oranı : 1/25

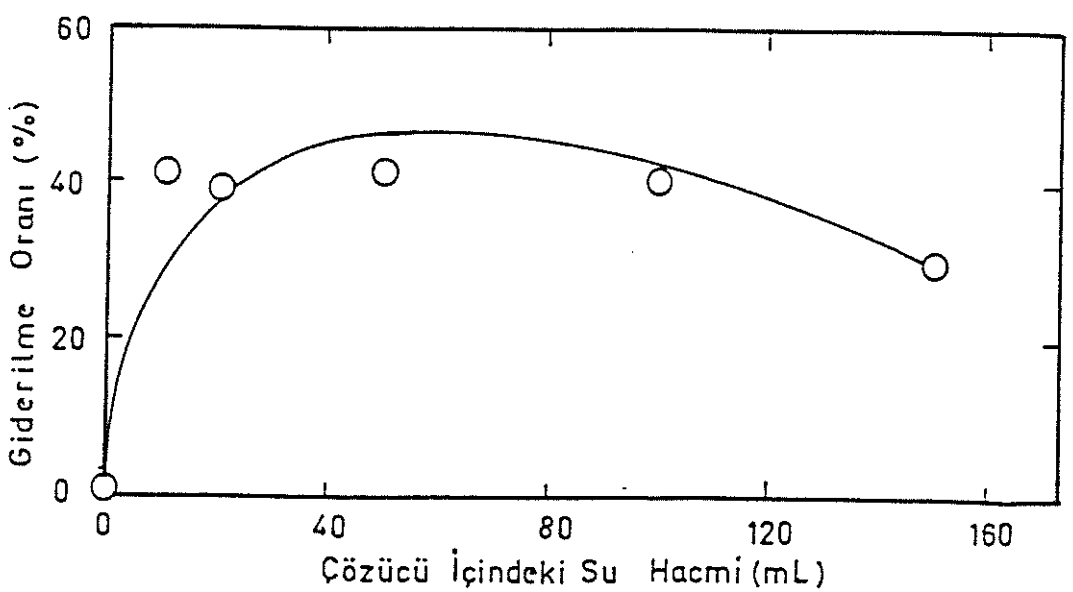
İlave Edilen Suyun Hacmi (mL)	Giderilen Piritik Kükürt (%)	Giderilen Organik Kükürt (%)
0	0,1	10,1
10	41,6	17,5
20	39,7	16,5
50	41,9	18,0
100	41,2	17,5
150	30,0	11,3



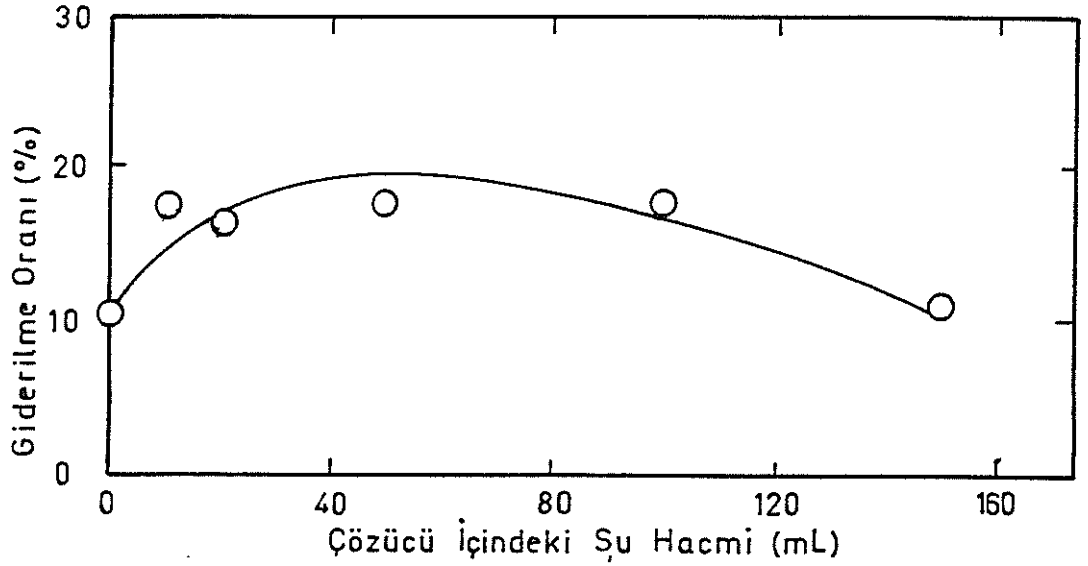
Şekil 3.40. Çözücü içindeki suyun hacmine bağlı olarak piritik kükürt gideriminin değişimi. Süre : 3600 s, Sıcaklık: 25°C, Tane boyutu : 250-425 µm, Karıştırma hızı 13,88 s^{-1}, Gaz akış hızı : 350 $mLdak^{-1}$, Katı/sıvı oranı : 1/25 (Dadağı)



Şekil 3.41. Çözücü içindeki suyun hacmine bağlı olarak organik kükürt gideriminin değişimi. Süre : 3600 s, Sıcaklık: 25°C, Tane boyutu : 250-425 µm, Karıştırma hızı 13,88 s^{-1}, Gaz akış hızı: 350 mLdak^{-1}, Katı/sıvı oranı : 1/25 (Dadağı)



Şekil 3.42. Çözücü içindeki suyun hacmine bağlı olarak piritik kükürt gideriminin değişimi. Süre : 3600 s, Sıcaklık: 25°C, Tane boyutu : 250-425 µm, Karıştırma hızı 13,88 s^{-1}, Gaz akış hızı: 350 mLdak^{-1}, Katı/sıvı oranı : 1/25 (Bolu-Mengen)



Şekil 3.43. Çözücü içindeki suyun hacmine bağlı olarak organik kükürt gideriminin değişimi. Süre : 3600 s, Sıcaklık: 25°C, Tane boyutu : 250-425 µm, Karıştırma hızı 13,88 s^{-1}, Gaz akış hızı: 350 $mLdak^{-1}$, Katı/sıvı oranı : 1/25 (Bolu-Mengen)

3.3. Deklorinasyon Deneyleri

3.3.1. Sıcaklığın Etkisi

Deklorinasyon üzerine sıcaklığın etkisini incelemek için; farklı sürelerde gaz akış hızı sabit tutularak çeşitli sıcaklıklarda azot ve azot+%60 subuharı atmosferlerinde deneyler yapıldı. Deneylerden elde edilen klor giderim sonuçları Tablo 3.16a ve 3.16b'de verildi ve Şekil 3.44 ve 3.45'de grafik edildi.

Tablo 3.16a. Azot Atmosferinde Klor Giderimi Üzerine Sıcaklığın Etkisi (Dadağı Kömürü)

Gaz Akış Hızı : 2225 $mLdak^{-1}$
Tane Boyutu : 250-425 µm (klorlanmadan önce)

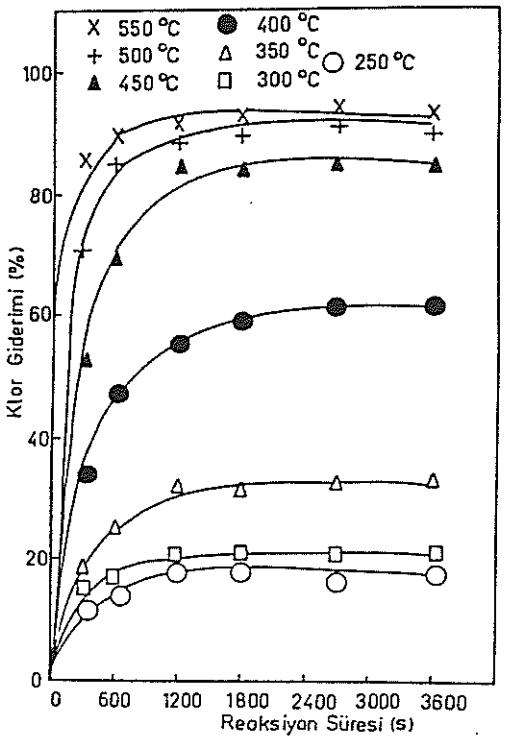
Süre (S)	Sıcaklık (°C)	Klor Giderimi (%)	Sıcaklık (°C)	Klor Giderimi (%)
300		12,2		53,0
600		15,2		68,8
1200	250	18,8	450	84,5
1800		18,5		83,8
2700		17,5		84,5
3600		17,5		84,0
300		15,2		70,8
600		16,5		85,0
1200	300	20,0	500	88,0
1800		20,5		90,0
2700		20,5		91,5
3600		21,4		89,5
300		17,1		85,0
600		25,5		89,5
1200	350	31,8	550	91,5
1800		30,0		92,0
2700		32,2		93,2
3600		33,2		92,5
300		33,8		
600		47,0		
1200	400	55,0		
1800		59,0		
2700		61,2		
3600		61,0		

Tablo 3.16b. Azot + Su Buharı (%60 Su buharı) Atmosferinde Klor Giderimi Üzerine Sıcaklığın Etkisi (Dadağı Kömürü)

Gaz Akış Hızı : 2225 $mLdak^{-1}$
Tane Boyutu : 250-425 µm (klorlanmadan önce)

Süre (S)	Sıcaklık (°C)	Klor Giderimi (%)	Sıcaklık (°C)	Klor Giderimi (%)
120		82,8		90,3
300		83,2		92,8
600	300	85,3	450	94,7
1200		86,7		95,6
1800		89,8		96,7
120		84,7		93,2
300		86,8		96,3
600	350	88,9	500	98,5
1200		91,6		98,7
1800		91,8		98,5
120		83,5		92,3
300		89,3		95,7
600	400	89,8	550	98,9
1200		92,5		99,5
1800		92,5		99,8

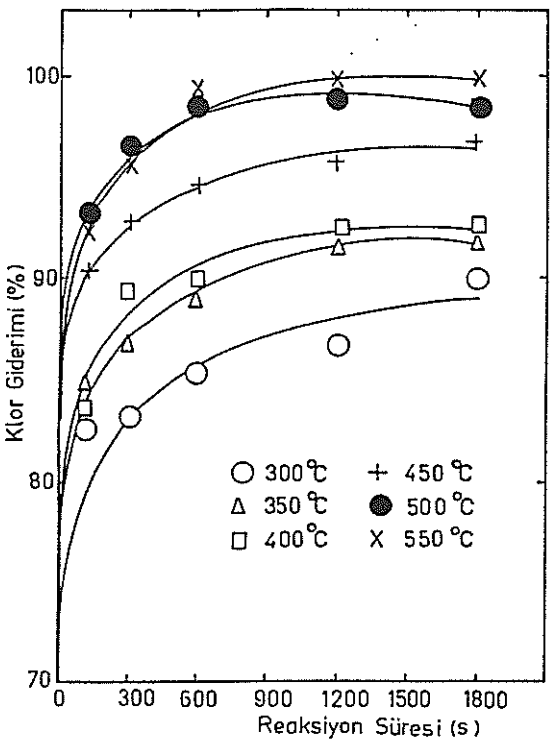
Tablo ve şekillerden görüleceği üzere, sıcaklığın artırılması her iki ortamda da klor giderimini artırmaktadır.



Şekil 3.44. Azot atmosferinde klor giderimi üzerine sıcaklığın etkisi. Gaz akış hızı : 2225 mLdak^{-1}.

3.3.2. Gaz Akış Hızının Değiştirilmesi

Klor giderimi üzerine gaz akış hızının etkisi, 400°C'ta, 10 dak'lık süre içinde, değişen akış hızlarında azot gazı gönderilerek incelendi. Sonuçlar Tablo 3.17'de verildi ve Şekil 3.46'da grafik halinde gösterildi.



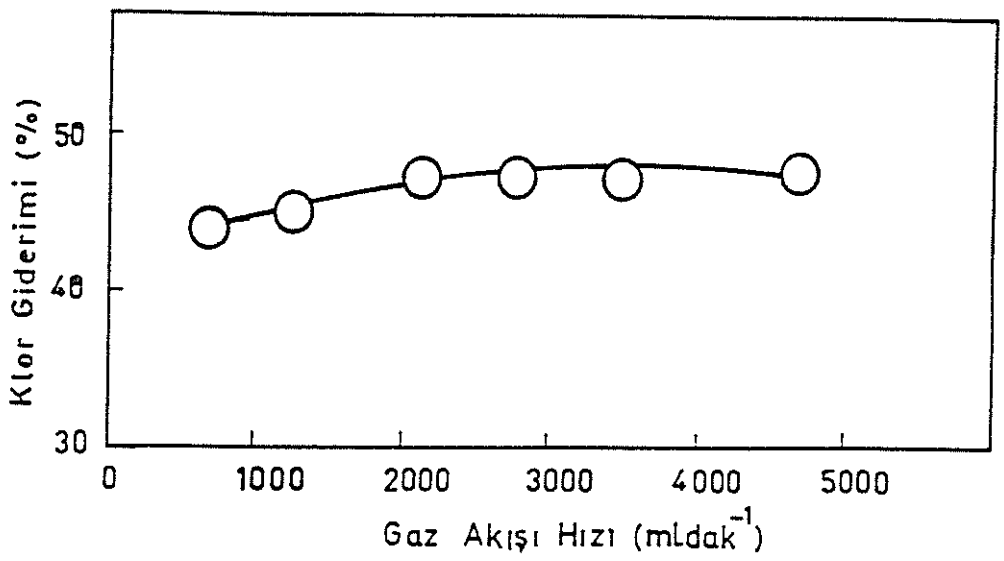
Şekil 3.45. Azot +%60 Su buharı atmosferinde klor giderimi üzerine sıcaklığın etkisi. Gaz akış hızı : 2225 mLdak^{-1}.

Tablo 3.17. Azot Atmosferinde Deklorinasyon Üzerine Gaz Akış Hızının Etkisi (Dadağı Kömürü)

Sıcaklık : 400°C
Süre : 600 s
Tane Boyutu : 250-425 µm (Klorlanmadan önce)

Gaz Akış Hızı (mLdak^{-1})	Giderilen Klor Miktarı (%)
710	44,0
1250	45,0
2115	47,0
2800	47,4
3450	47,5
4700	47,6

İlgili tablo ve şekilden görüleceği üzere klor giderimi gaz akış hızından ihmal edilecek derecede az etkilenmektedir.



Şekil 3.46. Gaz akış hızına bağlı olarak klor gideriminin değişimi. Sıcaklık : 400°C, Süre : 10 dak.

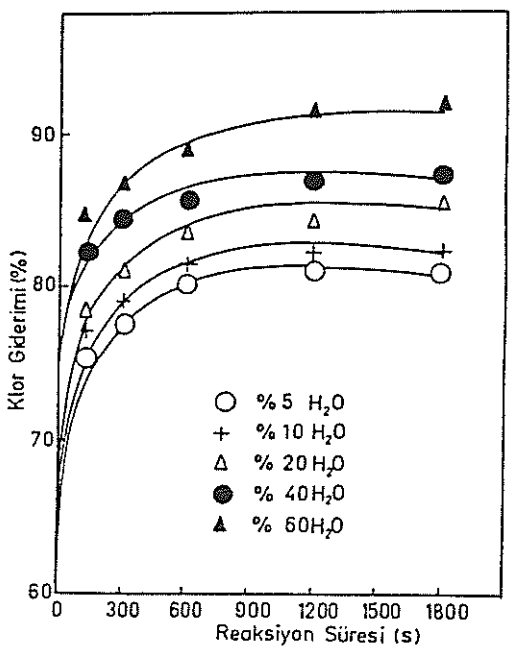
3.3.3. Gaz Bileşiminin Etkisi

Gaz bileşiminin etkisi 350°C sıcaklıkta, 2225 mLdak^{-1}'lık gaz akış hızında ve çeşitli sürelerde, %5, %10, %20, %40 ve %60 su buharı ihtiva eden azot atmosferlerinde incelendi. Sonuçlar Tablo 3.18'de verildi ve Şekil 3.47'de grafik halinde gösterildi.

Tablo 3.18. Azot+Su Buharı (N_2+H_2O) Atmosferinde Klor Giderimi ve Üzerine Su Buharı Oranın Etkisi.

Gaz Akış Hızı : 2225 $mLdak^{-1}$
Sıcaklık : 350°C
Tane Boyutu : 250-425 µm (Klorlanmadan önceki)

Su Buharı Oranı (%)	Süre (s)	Giderilen Klor Miktarı (%)
5	120	75,6
	300	78,0
	600	80,4
	1200	81,0
	1800	81,0
10	120	77,4
	300	79,0
	600	81,4
	1200	82,2
	1800	85,5
20	120	78,4
	300	80,8
	600	83,2
	1200	84,2
	1800	85,6
40	120	82,4
	300	84,5
	600	85,6
	1200	86,8
	1800	87,3
60	120	84,7
	300	86,8
	600	88,9
	1200	91,6
	1800	91,8



Şekil 3.47. Buhar oranına bağlı olarak klor gideriminin değişimi. Sıcaklık: 350°C, Gaz akış hızı: 2225 mLdak^{-1}.

4. TARTIŞMA

Tane Boyutunun Etkisi:

Genel olarak kömürlerin poroz yapıda oldukları bilinmektedir (6). Larsen ve grubu (88), kömürlerin poroz yapıları ile reaksiyonları arası ilişkiyi polimer yapısını model alarak açıklamağa çalışmaktadır. Bu yazarlara göre kömürün reaksiyonlarında, kömür yapısında reaksiyona giren herhangi bir fonksiyonel grup, kömür taneciğinin dış yüzeyinde, por iç yüzeyinde veya katı örgü içerisinde, yani kömür matriksi ile sarılı halde , bulunmakta olabilir. Bu şekilde değişik konumlarda bulunan kömür yapısındaki reaktif fonksiyonel grupla reaksiyona girecek maddelerin kömür yapısına difüzyon derecesi ve difüzyon hızı farklı olacaktır.

Kömür taneciğinin dış yüzeyinde ve porların iç yüzeyinde bulunmayıp, katı matriks içerisinde bulunan reaktif fonksiyonel grup, kömürün katı örgüye nüfuz edemeyen bir reaktifle muamelesinde reaksiyon veremez. Reaksiyon verebilmesi için bu bileşenin yüzeye çıkarılması gerekir. Reaktif grubun katı kömür içerisinde farklı pozisyonlarda bulunduğu durumlarda kinetik çok karmaşık olmaktadır. Kömür taneciğinin dış yüzeyindeki reaktif bileşen, çözeltide bulunan bir molekül üzerindeki fonksiyonel grupta olduğu gibi hızlı bir şekilde reaksiyona girecektir. Por iç yüzeyinde bulunan reaktif grubun reaksiyonu daha yavaş gerçekleşir veya hiç gerçekleşmeyebilir. Bu durumda reaksiyonun olabilmesi için, kömürdeki reaktif bileşenle reaksiyona girecek maddenin por içerisine nüfuz etmesi gerekir. Eğer dış ortamdaki reaktif madde büyük olup por küçükse proses aktif bir proses olacaktır. Gerçekte reaksiyona girecek madde pora girmiyorsa bu durumda kömür yapısı maddenin pora girebileceği şekle dönüştürülmediği sürece reaksiyon olmaz. Kömür

yapısında katı matriks içerisinde bulunun reaktif bileşene erişilmesi son derece yavaş olabilir. Bu reaktif bileşene dıştaki reaktantın ulaşması iki yolla mümkündür. Bunlardan biri fonksiyonel grubu yüzeye çıkarmak için kömürün tane boyutunun küçültülmesi, diğeri ise reaktantın fonksiyonel gruba katı kömür içinden difüzyonunun sağlanması. Bu prosesin çok yavaş olduğu daha önce de belirtilmişti. Buna göre katı kömürde porlar içinde ve katı matriks içerisinde olmak üzere iki tür difüzyon meydana gelmektedir. Katı içerisindeki difüzyonda, birbiriyle temasta olan iki atomun difüze olan molekül tarafından birbirinden ayrılması gerekir. Eğer difüze olan moleküller kömür içerisindeki atomların pozisyonunu değiştirmeksizin açık bir uzay içerisinde hareket edebiliyorsa bu proses por difüzyonu olarak bilinir.

Yukarıdaki verilen bilgilerden kömür reaksiyonlarında por yapısının ve difüzyon olayının reaksiyon hızını ve ulaşılabilen maksimum dönüşüm oranını etkileyen önemli faktörler olduğu anlaşılmaktadır.

Sulu ortamda kükürt türlerinin giderilme oranları ve kömür tarafından bağlanan klor miktarı üzerine tane boyutunun etkisini gösteren veriler Bölüm 3.1.1'de yer almaktadır. Bu verilerden tane boyutunun küçülmesiyle piritik ve organik kükürt gideriminin ve kömür yapısına giren klorun arttığı görülmektedir. Bu durum, tane boyutunun küçülmesi sonucu yüzey alanında meydana gelen artıştan kaynaklanmaktadır. Tane boyutunun belirgin şekilde görülen bu etkisi, incelenen akışkan-katı reaksiyon sisteminin homojen modelden ziyade, yüzey reaksiyonu modeline göre yürüdüğünü ima etmektedir. Çünkü homojen reaksiyon modeline göre, tane boyutunun reaksiyon hızı üzerine etkisinin olmadığı literatürde bildirilmektedir (43). Tane boyutunun küçülmesiyle kükürt türlerinin hem giderilme hızları hem de maksimum giderilebilen miktarları artmaktadır. Yapıya giren klor miktarında da aynı durum

gözlenmektedir. Pritik kükürdün giderilmesinde özellikle büyük tane boyutlarında %100 giderime erişilemeden reaksiyonun durması yani giderimin sabitleşmesi, kütle aktarım engeliyle ilişkilendirilebilir. Organik kükürdün giderilmesinde kütle aktarım engeline ilaveten bir de termodinamik sınırlamalar bulunmaktadır. Kömürde, tezin giriş kısmında da belirtildiği gibi, çok farklı türlerde organik kükürt bulunmaktadır.Bu organik kükürt türlerinin klora karşı reaktiviteleri de farklıdır. Örneğin, tiyofenik kükürdün klorinasyonla giderilmediği literatürde yer almaktadır (71). Buna göre, organik kükürt gideriminin termodinamik özelliklerle belirlenen bir üst sınırı bulunmaktadır.

Her iki kömür için de organik kükürt giderimiyle klor alımının tane boyutundan farklı şekilde etkilenmeleri kömür matriksinde organik kükürtle olan substitusyondan başka, klorun yapıdaki diğer organik bileşenlerle de reaksiyona girmesine dayandırılabilir.

Bölüm 3.2.1'de su-CCl_4 ortamında her iki kömür için kükürt türlerinin giderimi ve klor alımı üzerine tane boyutunun etkisini gösteren tablo ve grafikler bulunmaktadır. Ayrıca çözücü ortamında diğer bütün şartlar sabit tutularak su-CCl_4 oranının değiştirilmesi ile yapılan deneylere ait veriler Bölüm 3.2.4'de verilmiştir. Organik ortam, suya göre klorun çözünürlüğünü artırmakta ve ayrıca özellikle hidrofobisitesi yüksek olan kömürlerde kömür yapısını gevşetici bir etki yapabilmektedir. Bu yönüyle bakıldığında, klor taşınımını kolaylaştırıcı rolünden dolayı, organik ortamın reaksiyon hızını ve maksimum dönüşüm oranını artırıcı bir etki yapması beklenebilir. Fakat, diğer taraftan da organik ortamda anorganik reaksiyon ürünlerinin çözünmemesi, reaksiyon ürünlerinin katı örgüsünden uzaklaşmasını zorlaştıracağından, organik ortamın reaksiyon hızını ve erişilebilen maksimum dönüşümü azaltıcı bir etki yapması da beklenir. Buna ilaveten susuz organik ortamda, literatürde

yer alan reaksiyonlardan, klorun organik kükürdü uzaklaştırıcı hiçbir etkisi olmaması yanında, piritle reaksiyon sonucu meydana gelen S_2Cl_2 tekrar organik matriksle reaksiyona girerek organik kükürt türlerine dönüşebilmektedir (70,71). Diğer yandan ortamda belli ölçüde suyun mevcut olması, organik ve piritik kükürdün reaksiyonlarının (16-25 reaksiyonları) yürüyebilmesini sağlayacaktır. Bununla birlikte su ortamı , CCl_4 ortamının klor gazını fazla çözme ve kömür yapısını gevşetme gibi avantajlarına sahip değildir. Buna göre, su ve CCl_4 ortamlarının birbirlerine göre reaksiyon hızını hem artırıcı hem de azaltıcı etkilerinin olduğu söylenebilir. Bu etkilerin hangilerinin daha baskın olacağı, kömür yapısına ve şartlara bağlı olarak değişebilir.

Bölüm 3.2.4'de verilen grafiklerden çözücü ortamında (toplam hacim 150 mL) 10 ila 40 mL arasında su bulunması halinde, kükürt gideriminin en iyi olduğu görülmektedir. Ayrıca, reaksiyonlar için yeterli suyun bulunduğu su ve su-CCl_4 ortamlarında, farklı tane boyutlu kömürlerle yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar arasında çok belirgin farkların olmadığı ilgili verilerden anlaşılmaktadır.

Sıcaklığın Etkisi :

Sulu ortamda kükürt türlerinin giderimi ve kömür tarafından alınan klor miktarı üzerine sıcaklığın etkisine ait veriler Bölüm 3.1.2'de verilmiştir.

Sıcaklığın artırılması, genel olarak bilinen reaksiyon hızını artırıcı etkisi yanında bu deneylerde ortamda reaktif madde olan klor konsantrasyonunu azaltıcı etki de yapmaktadır. Yani, artan sıcaklıkla reaksiyon hızını artırıcı ve azaltıcı olmak üzere yarışma halinde iki etki doğmaktadır (89). Mengen kömüründe piritik kükürt giderimi üzerine sıcaklığın belirgin bir etkisinin olmadığı, Dadağı kömüründe ise, az da

olsa artan sıcaklıkla pritik kükürt gideriminin arttığı ilgili grafiklerde görülmektedir. Bu durum yukarıda belirtilen yarışan etkilere bağlanabilir. Sıcaklığın, pritin klor ile olan reaksiyon hızı üzerine fazla etkili olmaması, olayın fiziksel kontrollü mekanizma ağırlıklı yürüdüğünü de ima etmektedir (90-92).

Organik kükürdün giderilmesinde sıcaklığın etkisi daha belirgin gözükmektedir.Sıcaklığın görülen bu fazla etkisi organik kükürt türleri ile klor arasındaki reaksiyonda kimyasal kontrollü mekanizmanın etkin olduğu sonucunu doğurmaktadır. Artan sıcaklıkla, klorun çözünürlüğünün azalmasına rağmen her iki kömürde de bağlanan klor miktarları artmaktadır.

Su-CCl_4 ortamlarında sıcaklığın kükürt türlerinin giderilmesi ve klor alımı üzerine etkisine ait veriler Bölüm 3.2.2'de verilmiştir. Bu deneylerde, pritik kükürdün giderimi üzerine sıcaklığın etkisinin daha belirgin olması, yüksek sıcaklıklarda da çözücü ortamında suya göre daha fazla çözünmüş klorun bulunması ile ilişkilendirilebilir. Organik kükürt giderimi ise özellikle düşük sıcaklıklarda sulu ortama göre sıcaklıktan daha fazla etkilenmektedir.

Su-CCl_4 ortamlarında klor alımlarında görülen düzensizlikler sıcaklığın reaksiyon hızını artırıcı ve klor konsantrasyonunu azaltıcı etkilerinin yarışma halinde olmasından kaynaklanabilir.

Ayrıca artan sıcaklık etkisiyle kükürt türlerinin giderimi ve klor alımlarında görülen bu düşüş ve yükselişler; sıcaklık etkisi ile kömürün kendi yapısında ve reaksiyonların kinetik veya mekanizmalarında meydana gelebilecek değişmelerle de ilişkilendirilebilir (49). Örneğin, kömürün klorinasyonu esnasında deneysel şartların, klorlanmış kömürün yüzey

alanına etkisinin araştırıldığı bir çalışmada; çözücü türünün, sıcaklığın ve reaksiyon süresinin yüzey alanını önemli ölçüde değiştirdiği rapor edilmektedir (93).

Karıştırma Hızının Etkisi :

Sulu ortamlarda yapılan deneylerde her iki kömür örneğinde de kükürt türlerinin giderilme oranları ve kömür tarafından bağlanan klor miktarı üzerine karıştırma hızının etkisine ait veriler Bölüm 3.1.3'de yer almaktadır.

Genel olarak akışkan-katı reaksiyonlarında akışkanın akma hızının veya karıştırma hızının, başka bir ifade ile katı ve akışkanın birbirlerine göre rölatif hızlarının, görünür reaksiyon hızını etkileyebildiği literatürden bilinmektedir (91).

Bir sıvıyla temasta olan katı, Nernst sınır tabakası olarak bilinen 0,03 mm kalınlığındaki durgun bir sıvı filmiyle örtülmektedir. Bu tabakanın mevcudiyeti, bir sıvının boru içerisinde laminer akışında gözlenmiştir. Sıvının akma hızının borunun merkezinde maksimum olduğu, boru cidarlarına doğru azalarak cidarlarda sıfıra düştüğü ortaya konmuştur. Bu kavram, önce katıların çözünmesini açıklamada kullanıldı ve daha sonra katı-gaz ve sıvı-sıvı reaksiyonları gibi diğer heterojen reaksiyonlara genişletildi. Karıştırma hızının artmasıyla katı tanecikleri saran durgun akışkan filmi incelmektedir. Bu da durgun filmden reaktant geçişini kolaylaştırıcı bir etki yapmaktadır (90).

İlgili verilerden her iki kömür için de pritik ve organik kükürdün giderilmesinde ve klor alımında, karıştırma hızının belirgin bir etkiye sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara göre, akışkan fazdaki kütle

aktarım etkilerinin yaklaşık 13 s^{-1} değerindeki karıştırma hızlarına kadar önemli olduğu söylenebilir.

Su-CCl_4 ortamındaki karıştırma hızının etkisine ait veriler Bölüm 3.2.3'de verilmektedir. Bu verilere göre, incelenen aralıkta karıştırma hızının sulu ortama göre daha az bir etkiye sahip olduğu anlaşılmaktadır. Bu durum, klorun su-CCl_4 ortamında, su ortamına göre daha yüksek bir çözünürlüğe sahip olmasına bağlanabilir.

Gaz Akış Hızının Etkisi :

Gaz akış hızının etkisinin araştırıldığı deneyler sadece Dadağı kömürüyle ve sulu ortamda yapıldı. Elde edilen veriler Bölüm 3.1.4'de yer almaktadır. Bu verilere göre, klorinasyon reaktörüne gönderilen klor gazının hacimsel akış hızı yaklaşık 300 $mLdak^{-1}$ değerine erişinceye kadar kükürt türlerinin giderimi ve klor alımı artmaktadır.

300 $mLdak^{-1}$'lık gaz akış hızı değerine kadar, reaksiyon kabına verilen gaz habbeciklerinden çözünerek çözücü içine geçen klor miktarının, reaksiyon için gerekli olan miktardan daha düşük olduğu söylenebilir. Bu akış hızının üzerindeki akış hızlarında artık reaksiyonların etkilenmemesi, reaksiyonlar için gerekli olan klorun karşılanmakta olduğunu göstermektedir.

Deklorinasyon:

Deklorinasyon üzerine, sıcaklık, su buharı ve gaz akış hızının etkisini gösteren tablo ve grafikler Bölüm 3.3'de verilmiştir. Gaz akış hızının klor giderimine olan etkisinin verildiği Şekil 3.46'daki grafikten gaz akış hızının klor giderimine çok belirgin bir etkisinin olmadığı görülmektedir.

Bu durum, gaz filmi kütle aktarım direncinin burada çalışılan aralıkta ihmal edilebilir bir düzeyde olduğunu ima etmektedir (91). Gaz akış hızının reaksiyona olan etkisi, sıvı-katı reaksiyonlarında karıştırma hızının etkisine benzer olduğundan ve karıştırma hızının etkisi daha önce tartışıldığından burada ayrıca üzerinde durulmayacaktır. Deklorinasyon deneyleri yapılırken, fırına sürülen kayıkçık içerisindeki kömür örneği yaklaşık tek tabaka oluşturacak şekilde kayıkçık içerisine yayılmış olduğundan, bütün taneciklerin aynı şartlara maruz kaldığını kabul edebiliriz.

Azot atmosferinde sıcaklığın deklorinasyona olan etkisinin araştırıldığı deneylere ait Şekil 3.44'den hem klor giderim hızının, hem de erişilebilen maksimum giderilme oranının arttığı görülmektedir. Ancak 500 ve 550°C sıcaklıktaki klor giderilme oranları arasında fazla bir farklılık görülmemektedir. Sıcaklığın en belirgin etkisi, 300-500°C sıcaklık ortaya çıkmaktadır. Bu eğilim literatür sonuçlarıyla da uyuşmaktadır (72).

Toplam gaz akış hızı sabit tutularak gaz ortamına çeşitli oranlarda su buharı eklenmesinin klor giderimine olan etkisi Şekil 3.47'de grafik halinde görülmektedir. Gaz karışımındaki su buharının artmasıyla hem klor giderim hızı, hem de maksimum giderilebilen klor oranı artmaktadır. 350°C sıcaklıkta sadece azot ortamında yapılan deneylerde maksimum giderim yaklaşık %30 civarında gerçekleşirken, aynı sıcaklıkta %5 su buharıyla yapılan deneylerde %80 oranında klor giderimi gerçekleşmektedir. Bu sonuç da su buharının klor giderimini büyük ölçüde etkilediğini göstermektedir. Reaksiyon 28'de görüldüğü gibi deklorinasyonda su kömür yapısındaki klorla substitusyon reaksiyonu vererek klorun HCl şeklinde ayrılmasını sağlamaktadır. Başka bir ifade ile su buharı bir reaktant olarak görev yapmaktadır. Su buharı mevcudiyetinde de inert gaz atmosferindeki deklorinasyon reaksiyonun

(27 nolu reaksiyon) ayrıca gerçekleşmesi mümkündür. Buna göre su buharı atmosferindeki deklorinasyonda, klor giderimi için iki paralel reaksiyondan söz edilebilir. Bunlardan başka su buharanın kömürdeki poroziteyi artırıcı etkisi de kütle aktarımını kolaşlaştıracağından reaksiyon hızını artırıcı bir faktör olarak düşünülebilir.

Minkova ve grubu (67), piroliz esnasında su buharının elde edilen semikokun yüzey alanı ve porozitesine etkisini inceledikleri bir çalışmalarında, su buharıyla yapılan pirolizde azot atmosferinde yapılan pirolize göre daha büyük yüzey alanı ve poroziteye sahip olan bir semikok elde ettiklerini rapor etmektedirler. Yazarlar, su buharının bu porozite artırıcı etkisini, kömürde porlar içerisinde bulunan düşük molekül ağırlıklı bileşiklerin krakink'e uğramasının su buharı tarafından engellenerek açık halde tutulmasına bağlamaktadırlar.

Hava ve su buharı karışımı kulllanarak kömür desülfürizasyonunu inceleyen Tsai (46)'de su buharının desülfürizasyonu iyileştirici etkisi olduğunu rapor etmekte ve bu sonucu su buharının kömür porozitesini artırıcı rolüne bağlamaktadır. Ayrıca sıcaklığın etkisi, %60 su buharı ihtiva eden gaz atmosferinde değişik sıcaklıklarda yapılan deneylerle de incelenmiştir (Şekil 3.45). Bu sonuçlar sadece azot atmosferinde yapılan deneylerin sonuçlarıyla kıyaslandığında, %60 su buharlı ortamda reaksiyonların hem daha hızlı olduğu hem de erişilen maksimum klor giderimlerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. En fazla klor gideriminin gerçekleştiği %60 su buharlı gaz atmosferinde 550°C sıcaklıkta deklorine edilmiş kömürde %0,045 değerinde klor kaldığı bulunmuştur. Orijinal kümürde %0,12 oranında klor olduğu düşünülürse, deklorinasyon işlemiyle klorinasyon işleminde yapıya giren klorun uzaklaştırılmasına ilaveten orijinal kömür yapısında bulunan klorun da bir kısmının giderildiği anlaşılmaktadır. Bulunan sonuçlara göre, çalışılan

şartlarda kömürden klor giderimi tam sağlanmakta ve bir problem olmamaktadır. Aynı miktarda klor gideriminin su buharlı ortamda, azot ortamına göre daha kısa sürede ve daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi ekonomik yönden de bir avantaj olarak düşünülebilir.

Su ve su-CCl_4 ortamlarında yapılan klorinasyon deneylerinde en iyi kükürt gideriminin gerçekleştiği örneklerde kül, ısı değeri ve uçucu madde tayinleri yapıldı. Kül miktarının Dadağı kömürü için su ve su-CCl_4 ortamlarının her ikisinde de %21'den % 11'e düştüğü, Mengen kömürü için ise ; sulu ortamda kül içeriğinin % 25'ten %9'a su-CCl_4 ortamında ise %15'e düştüğü görüldü.

Uçucu madde miktarının her iki kömür için de düştüğü ısı değerinin ise bir miktar arttığı bulundu. Sonuçta elde edilen kömürün kekleşmeyen özellikte olduğu belirlendi.

Desülfürizasyon Reaksiyonları İçin Model Seçimi :

Akışkan-katı reaksiyonların yürüyüşünü, hız belirleyici basamağı ve reaksiyona ait kinetik parametreleri elde edebilmek için değişik heterojen reaksiyon modelleri ortaya konmuştur. Bu modelleri reaksiyon sırasında por yapısındaki değişiklikleri göz önünde bulunduran ve bulundurmayan modeller olmak üzere iki grupta toplamak mümkündür. İleri sürülen modellerin pek çoğunda katının por yapısındaki değişikliklerin etkileri ihmal edilmektedir. Bu modellerin belli başlıları ; büzülen çekirdek modeli, homojen reaksiyon modeli ve bölge reaksiyon modelidir (94).

Bu çalışmada elde edilen deneysel veriler sadece büzülen çekirdek modeline göre analiz edildiğinden bu modelin dayandığı esaslar kısaca özetlenecektir. Yüzey reaksiyon modeli adı da velilen büzülen çekirdek

modelinde reaksiyon yürüyüşünde aşağıdaki adımlar dikkate alınmaktadır (95-97):

1. Akışkan reaktantın katıyı saran akışkan filmini geçmesi,
2. Akışkan reaktantın poroz katı tabaka içinden difüzyonu,
3. Katı reaktant yüzeyinde akışkan reaktantın adsorbsiyonu ,
4. Katı yüzey ile kimyasal reaksiyon,
5. Katı reaksiyon yüzeyinden akışkan ürünlerin desorbsiyonu,
6. Poroz katı ortam ve katıyı saran akışkan film içerisinden ürünün geri difüzyonu.

Bu adımlar seri halde yürüdüklerinden en yavaş yürüyen adım hız belirleyici adım olmaktadır. Bu çalışmadaki sistemde olduğu gibi çamur faz reaksiyonlarında büzülen çekirdek modeli için aşağıdaki kabuller yapılmaktadır.

1. Sıcaklık ve sıvı fazdaki maddelerin konsantrasyonu sabittir. Proses, ürünlere göre sıfırıncı derecedendir. Böylece gözlenen hız değişimleri sadece katının dönüşümü ile ilişkili olmaktadır.
2. Katının bileşimi tane boyutundan bağımsızdır. Bütün katı reaktifdir veya inert fakat poroz olan bir matriks içerisine uniform olarak dağılmış reaktif materyal bulunmaktadır.
3. Reaksiyon dünüşümsüz olup, reaksiyon kinetiği bir deney esnasında değişmeden kalmaktadır.
4. Katı reaksiyon ürünü poroz olup porozitesi sabittir.
5. Reaksiyon bir partikülün reaksiyona girmemiş çekirdeğinin sadece dış yüzeyinde dar bir bölgede meydana gelmektedir (98).

Desülfürizasyon deneylerinden elde edilen sonuçlar, büzülen çekirdek modeline ait akışkan filminden difüzyon kontrollü, kül filminden difüzyon

kontrollü ve yüzey reaksiyon kontrollü mekanizmaların dönüşüm-zaman ilişkilerine uygulandı. Desülfürizasyon sonuçlarından Dadağı kömürü için sulu ortamda, Mengen kömürü için ise su-CCl_4 ortamında pirit minerali ile klor arasındaki reaksiyonun kül filminden difüzyon kontrollü hale ait aşağıdaki dönüşüm-zaman ilişkisi ile oldukça iyi uyum sağladığı bulundu:

$$t/t^* = 1\text{-}3\,(1\text{-}X_B)^{2/3} + 2\,(1\text{-}X_B) \qquad (29)$$

Burada ;

t : Reaksiyon süresi (s),
t^* : Tam dönüşüm için geçen süre (s),
X_B : Katı reaktantın dönüşüm kesridir.

$$\text{Ayrıca, } t^* = \frac{\rho_B R^2}{6\ bCD_e} \qquad (30)$$

ifadesi verilmektedir.

Burada;

ρ_B : Piritin molar yoğunluğu (41,7 kmol m^{-3}),

R : Katı taneciklerin başlangıç ortalama geometrik yarı çapı ($1{,}63 \cdot 10^{-4}$m),

b : Stokiyometrik katsayı olup, aşağıdaki reaksiyona göre,

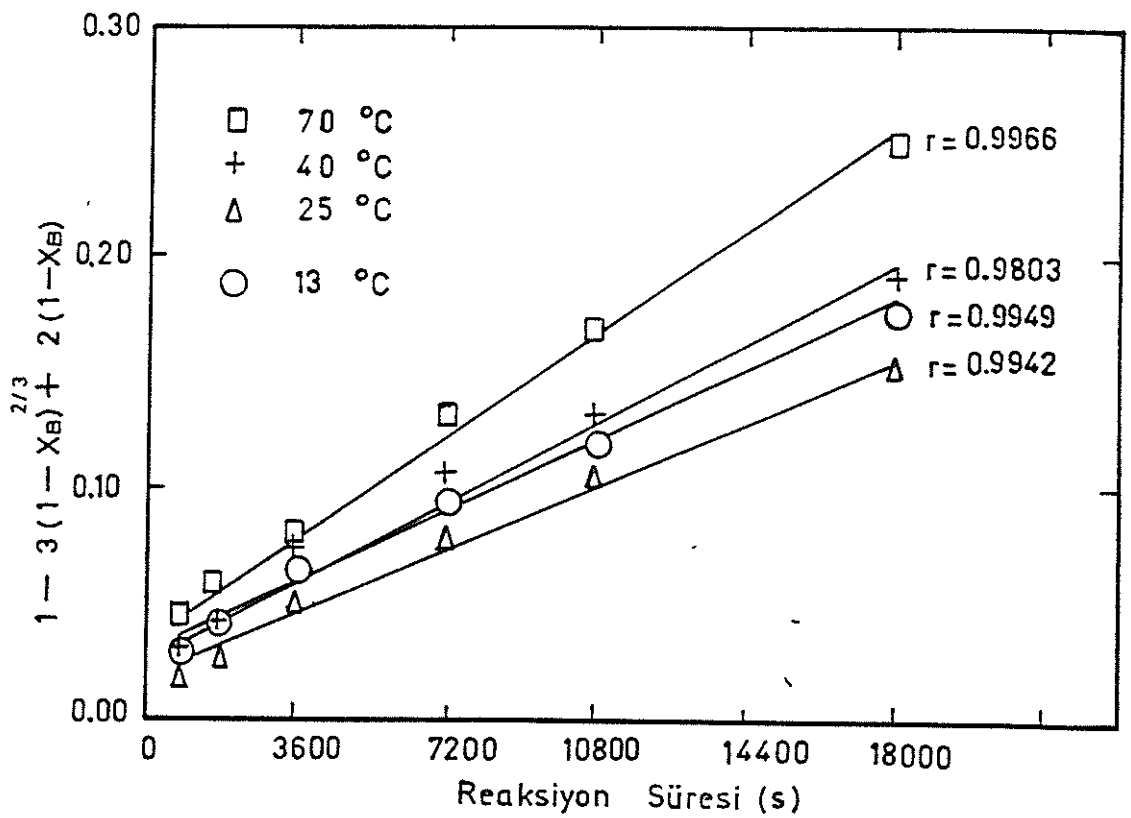
$$2\,FeS_2 + 15\,Cl_2 + 16\,H_2O \rightarrow 2\,FeCl_3 + 4\,H_2SO_4 + 24HCl \qquad (31)$$

2/15 = 0,133 olarak hesaplandı.

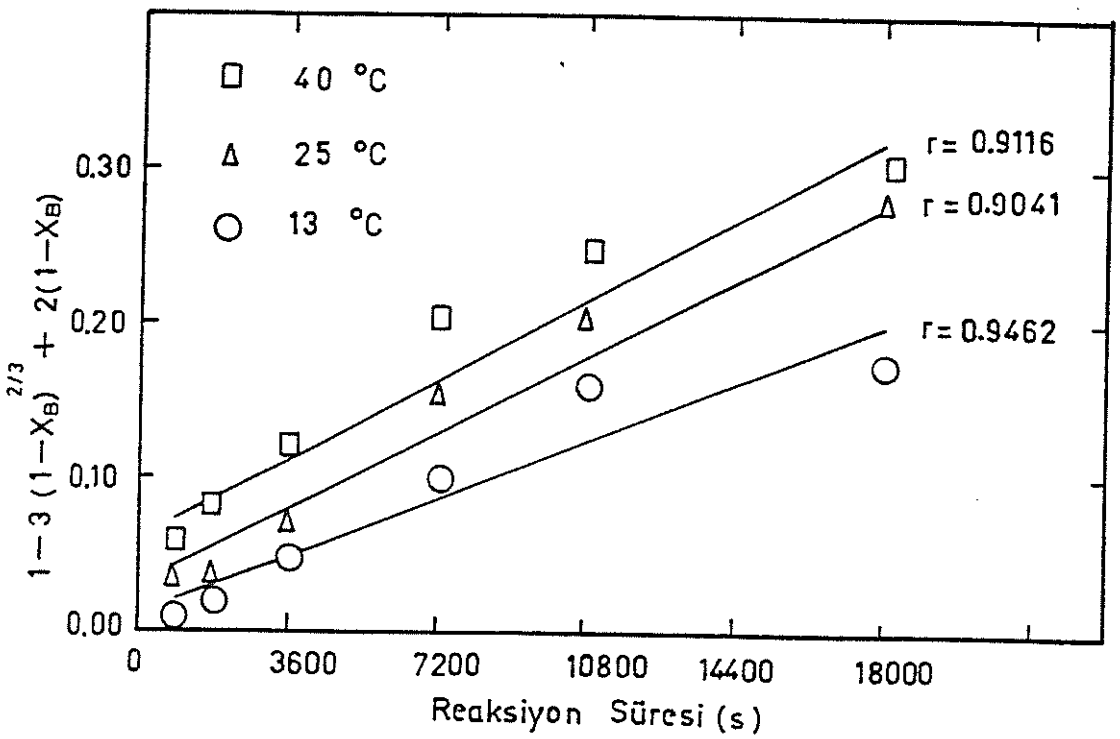
C : Akışkan reaktantın (klor gazının) çalışılan sıcaklıkta çözücü ortamındaki konsantrasyonu (kmol m^{-3}),

D_e : Etkin difüzyon kat sayısı ($m^2\,s^{-1}$)' dır.

Kül filminden difüzyon kontrollü hale iyi uyum gösteren Dadağı ve Mengen kömürüne ait Şekil 3.7 ve 3.31'deki verilerin 29 ifadesine uygulanmasıyla elde edilen grafikler aşağıda görülmektedir. (Şekil 4.1 ve Şekil 4.2)



Şekil 4.1. Reaksiyon süresinin fonksiyonu olarak 1-3 $(1-X_B)^{2/3}+2\,(1-X_B)$ değerlerinin çizimi. (Dadağı)



Şekil 4.2. Reaksiyon süresinin fonksiyonu olarak 1-3 $(1-X_B)^{2/3}$ + 2 $(1-X_B)$ değerlerinin çizimi. (Mengen)

Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de görülen doğruların eğimlerinden değişik sıcaklıklar için D_e değerleri hesaplandı. Bu değerler Arrhenius ilişkisine göre Şekil 4.3 ve 4.4'de grafik edildi. Bu şekillerdeki doğruların eğimlerinden kömürlerdeki pirit ile klor arasındaki reaksiyonlara ait

aktivasyon enerjileri ve frekans sabitleri hesaplandı. Elde edilen değeler Tablo 4.1'de verildi.

Tablo 4.1. Kül Filminden Difüzyon Kontrollü Olaya Ait Hesaplanan Aktivasyon Enerjileri, Arrhenius Sabitleri ve Korelasyon Katsayıları.

Kömür Türü	Aktivasyon Enerjisi (kJ mol^{-1})	Arrhenius Sabiti (m^2s^{-1})	Korelasyon Katsayısı (r^2)
Dadağı (Su)	25,1	$3,15.10^{-6}$	0,9667
Mengen (Su-CCl_4)	25,0	$8,05.10^{-8}$	0,9748

Bulunan aktivasyon enerjilerinin küçük değerler alması da kütle aktarım kontrollü mekanizmayı desteklemektedir (90).

Klorinasyon deneylerinde karıştırma hızı akışkan filmi direncinin ihmal edilebildiği aralıkta olduğundan olayın akışkan filminden difüzyon kontrollü mekanizmaya uymaması beklenen bir sonuçtur.

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

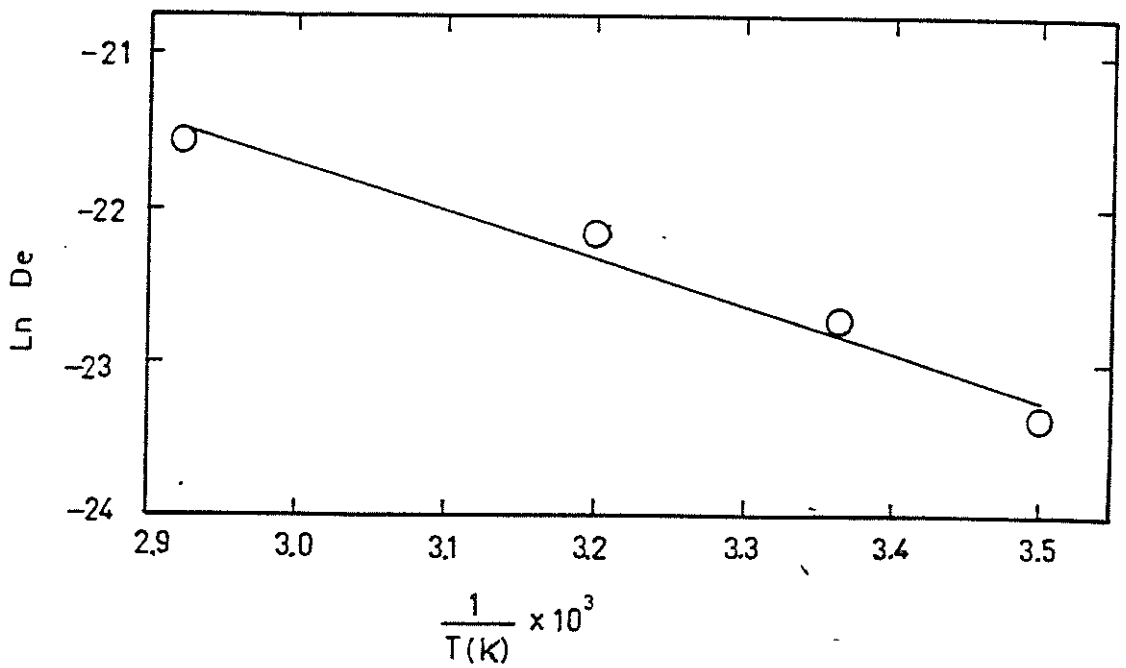
1. Dadağı kömürü için % 96, Mengen Kömürü için ise % 98'e varan oranlarda piritik kükürt giderildi.
2. Organik kükürt giderimi Dadağı Kömürü için % 39 ve Mengen kömürü için % 32 oranlarında gerçekleşti.
3. Desülfürizasyon sonucunda elde edilen kömür örneklerinin en fazla % 30'a varan oranlarda klor ihtiva ettiği belirlendi.

4. Çalışılan her iki kömür için de su ve su-CCl_4 ortamlarından, desülfürizasyon açısından, çok belirgin bir fark olmamakla birlikte sulu ortamın biraz daha etkili olduğu söylenebilir.

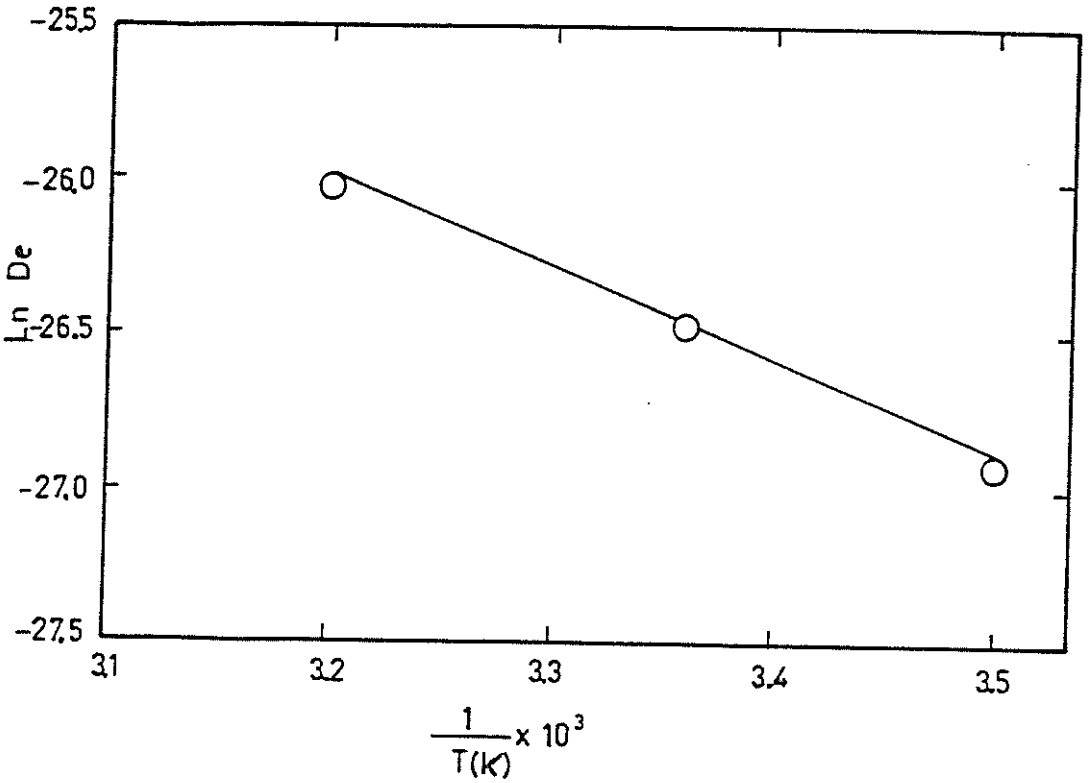
5. Tane boyutu, sıcaklık, karıştırma hızı ve gaz akış hızı gibi parametrelerin çoğunlukla desülfürizasyon açısından etkili olduğu belirlendi.

6. Deklorinasyon işlemlerinde su buharlı atmosferin inert atmosfere göre çok daha etkin olup, deklorinasyonu önemli ölçüde artırdığı gözlendi.

7. Kinetik parametrelerin eldesi için desülfürizasyona ait deneysel sonuçlar büzülen çekirdek modeline göre analiz edildi. Dadağı kömürü için sulu ortamda ve Mengen kömürü için ise su-CCl_4 ortamında pirit ile klor arasındaki reaksiyonun kül filminden difüzyon kontrollü mekanizmaya oldukça iyi uyum sağladığı bulundu.



Şekil 4.3. Kül filminden difüzyon kontrollü olay için Arrhenius eğrisi (Dadağı, su ortamı)



Şekil 4.4. Kül filminden difüzyon kontrollü olay için Arrhenius eğirisi.
(Mengen, su-CCl_4 ortamı)

KAYNAKLAR

1. Attar, A. and Hendrickson, G.G., 1982, "Coal Structure", Edited by Robert A. Meyers, Academic Press, New York, p. 132-198.

2. Tsai, S.C., 1982, "Fundamentals of Coal Beneficiation and Utilization", Elsevier, New York.

3. Gaines , A.F., 1986, Towards an Organic Chemistry of the Hydrogenation of Coal, Pure Appl. Chem., 58, 833.

4. Schobert, H., 1989, The Geochemistry of Coal, J.Chem. Educ. 66, 242.

5. Gonzales de Andres, A.I., Moinelo, S.R. and Bermejo, J., 1990, Influence of Coal Chlorination Conditions on Aliphatic/Aromatic Selectivity, Fuel, 69, 867.

6. Mahajan, O.P., 1982, "Coal Structure", Edited by Robert A.Meyers, Academic Press, New York,p.51-86.

7. Whitehurst, D.D., 1978, "Organic Chemistry of Coal", Edited by John W. Larsen, ACS Symposium Series, No.71, Washington D.C., p.29.

8. Damberger, H.H., Harvey, R.D., Ruch, R.R. and Thomas, J., JR., 1984, "The Science and Technology of Coal and Coal Utilization", Chapter 2, Edited by Bernard R.Cooper and William A. Ellingson, Plenum Press, New York, p. 7-44.

9. Montano, P.A., Granoff, B. and Padrick, T.D., 1984, "The Science and Technology of Coal and Coal Utilization", Chapter 4, Edited by Bernard R. Cooper and William A. Ellingson, Plenum Press, New York, p. 125-160.

10. Gürses , A., Bayrakçeken, S. and Gülaboğlu, Ş., 1992, Adsorption of O-Cresol from Aqueous Solution on Coal, Colloids Surfaces, 64, 7.

11. Hüttinger, K.J., 1987, Transport and Other Effects In Coal Gasification: New Trends in Coal Science, Datça-Muğla.

12. Allardice, D.J. and Evans, D.G., 1978, "Analytical Methods for Coal and Coal Products", Chapter 11, Edited by Clarence Karr, JR., Academic Press, New York, p.349-375.

13. Ode, W.H., 1963, "Chemistry of Coal Utilization", Chapter 5. Edited by H.H. Lowry, Wiley, New York, p.202.

14. Attar, A. and Corcoran, W.H., 1977, Sulfur Compounds in Coal, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 16, 2, 168.

15. Özdemir, M., Bayrakçeken, S., Gürses, A., and Gülaboğlu, Ş., 1990, Desul- furization of two Turkish Lignites by Chlorinolysis, Fuel Proc. Technol., 26, 15.

16. Attar, A., 1978, Chemistry, Thermodynamics and Kinetics of Reactions of Sulphur in Coal-Gas Reactions, Fuel, 57, 4, 201.

17. Greer, R.T., 1977, "Coal Desulfurization Chemical and Physical Methods", Edited by T.D.Wheelock, ACS Symposium Series, No. 64, Washington D.C., p. 1-15.

18. Attar, A. and Dupuis, F., 1979., "Coal Structure", Edited by Martin L.Gorbaty and K.Ouchi, Advances in Chemistry Series, No 192, Washington D.C., p. 239-256.

19. Sinninghe Damste, J.S. and de Leeuw, J.W., 1992, Organically Bound Sulphur in Coal : A Molecular Approach. Fuel Proc. Technol., 30, 109.

20. Seinfeld, J.H., 1975, "Air Pollution Physical and Chemical Fundamentals", Mc Graw-Hill, New York.

21. Georgh, H.W., 1969, The Effects of Air Pollution on Urban Climates, Bull. World Health Organ, New York, 40, 624.

22. Landsberg, H.E., 1970, Man-made Climatic Change, Science, 170, 1265.

23. Karpuzcu, M., 1984, Çevre Mühendisliğine Giriş, İTÜ İnşaat Fak,Matb., İstanbul, s.160.

24.Jaffe, L.S., 1967, The Effects of Photochemical, Oxidants on Materials, J. Air Poll. Control Assoc., 17: 6,375.

25. Lave, L.B. and Seskin, E.P., 1970, Air Pollution and Human Health, Science, 169,723.

26. T.C. Başbakanlık Çevre Genel Müdürlüğü, 1986, Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliği, 19269 sayılı Resmi Gazete, Ankara, s.7.

27. Cavallaro, J.A. and Deurbrouck, A.W., 1977, "Coal Desulfurization Chemical and Physical Methods", Edited by T.D. Wheelock, ACS Symposium Series, No. 64, Wash. D.C., p.35.

28. Leonard, J.W., 1979, "Coal Preparation", AIM, New York, (fourth edition).

29. Johansen, K.D. and Ostergard, K., 1991, Hıgh Temperature Reaction Between Sulphurdioxide and Limestone-I. Comparison of Limestones in two Laboratory Reactors and a Pilot Plant, Chem. Eng. Sci,, 46, 827.

30. Podolski, W.F., 1984, "The Science and Technology of Coal and Coal Utilization" Chapter 7, Edited by Bernard R. Cooper and William A.Ellingson, Plenum Press, New York, p. 263-305.

31. Wheelock, T.D., 1977, "Coal Desulfurization Chemical and Physical Methods", ACS Symposium Series, No.64, Washington D.C.

32. Aplan, F.F., 1977, "Coal Desulfurization Chemical and Physical Methods", Edited by T.D. Wheelock, ACS Symosium Series, No.64, Washington D.C., p.70-82.

33. Bayrakçeken, S., Gürses, A., Gülaboğlu, Ş. and Gaines, A.F., 1989, Erzurum-Aşkale Linyit Kömürünün Flotasyonunda Çeşitli Köpük Yapıcı ve Elektrolit Maddelerin Etkilerinin İncelenmesi, Doğa, Tr. J. Eng. and Env.Sci,13, 379.

34. Wheelock, T.D. and Markuszewski, R., 1984, "The Science and Technology of Coal and Coal Utilization", Chapter 3, Edited by Bernard R. Cooper and William A.Ellingson, Plenum Press, New York, p.47-123.

35. Gökçay, C.F. and Yurteri, R.N., 1983, Microbial Desulphurization of Lignites by a Thermophilic Bacterium, Fuel, 62, 1223.

36. Kargı, F., 1992, Biotechnological Methods, in Environmental Engineering, Doğa-Tr. J. Eng. and Env. Sci., 16, 147.

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

38. Hamersma, J.W., Kraft, M.L. and Meyers, R.A., 1977, "Coal Desulfurization; Chemical and Physical Methods", Edited by T.D. Wheelock, ACS Symposium Series, No. 64, Wash. D.C. p. 143.

39. Onganer, Y., Kocakerim, M.M. and Alkan, M., 1989, A Kinetic Study of Meyers Desulphurization of Asphaltite, Fuel, 68, 1043.

40. Oğuz, M. and Olcay, A., 1992, Desulphurization of Bolu-Göynük Lignite Using Cupric Chloride, Fuel, 71, 199.

41. Lompa, L., Kryzmien, 1982, Complete Removal of Sulphur From Coal Using Solutions Containing Cupric Ions, Fuel, 61, 871.

42. Friedman, S., Lacount, R.B. and Warzınski, R.P., 1977, " Coal Desulfurization Chemical and Physical Methods", Edited by T.D. Wheelock, ACS Symposium Series, No. 64, Washington D.C., p.164.

43. Slagle, D., Shah, Y.T. and Joshi, J.B., 1980, Kinetics of Oxydesulphurization of Upper Freeport Coal, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 19, 294.

44. Joshi, J.B., Shah Y.T., Ruether, J.A. and Ritz, H.J., 1983, Particle Size Effects on Oxidation of Pyrite in Air/Water Chemical Coal Cleaning. Fuel Proc. Technol., 7, 173.

45. Joshi, J.B. and Shah, Y.T., 1981, Kinetics of Organic Sulphur Removal from Coal by Oxydesulphurization, Fuel, 60, 612.

46. Tsai, S., 1988, Chemical Desulfurization of West Kentucky Coal Using Air and Steam. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 25, 126.

47. Sareen, S.S., 1977, "Coal Desulfurization Chemical and Physical Methods", Edited by T.D.Wheelock, ACS Symposium Series, No.64, Washington D.C. p. 173.

48. Tai, C.Y. and Graves, G.U., 1977, "Coal Desulfurization Chemical and Physical Methods", Edited by T.D. Wheelock, ACS Symposium Series, No. 64, Washington D.C., p. 182.

49. Chuang, K.C., Markuszewski, R. and Wheelock, T.D., 1983, Desulfurization of Coal by Oxidation in Alkaline Solutions. Fuel Proc. Technol., 7, 43.

50. Alper, E., Calimli, A., Seven, F. and Duzgoren, M.K., 1989, Oxydesulphurization of Turkish Lignites in Acidic and Basic Slurries, Fuel, 68, 1081.

51. Kara, H. and Ceylan, R., 1988, Removal of Sulphur from Four Central Anatolien Lignites by NaOH, Fuel, 67, 170.

52. Venier, C.G., Singh, M.M., Aida, T. and Squires, T.G., 1987, Oxydesulfurization of Coal. Further Studies of Oxy-Alkalinolysis, Amer. Chem. Soc. Div. Fuel Chem., Vol 32, 120.

53. Boron, D.J. and Taylor, S.R., 1985, Mild Oxidations of Coal, 1. Hydrogen Peroxide Oxidation, Fuel, 64, 209.

54. Ali, A., Srivastava, S.K. and Haque, R., 1992, Chemical Desulphurization of High Sulphur Coals, Fuel, 71, 835.

55. Ahnonkitponit, E. and Prasassarakich, P., 1989, Coal Desulphurization in Aqueous Hydrogen Peroxide, Fuel, 68, 819.

56. Vasilakos, N.P. and Clinton, C.S., 1984, Chemical Beneficiation of Coal With Aqueous Hydrogen Peroxide/Sulphuric Acid Solutions, Fuel, 63, 1561.

57. Boron, D.J., Dietz, A.G., Jr. and Taylor, S.R., 1981, Sulphur Removal from Coal via Hyrogen Peroxide Oxidation, Fuel, 60, 991.

58. Gürses, A., 1986, Erzurum Bölgesi Kömürlerinin Hidrojen Peroksit ile Kükürtten Arıtılmasının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, (yayınlanmamış).

59. Mazumder, B., Saika, P.C., Sain, B., Baruah, B.P. and Bordoloi, C.S., 1989, Desulphurization of High- Sulphur Coals of North-East Indian Coalfields by Organometallic Compounds, Fuel, 68, 610.

60. Ogunsola, O. M. and Asare, K.O., 1986, The Electrochemical Behaviour of Coal Pyrite 1. Effects of Mineral Source and Composition, Fuel, 65, 811.

61. Gülaboğlu, M.Ş., Tunç, M. and Bayrakçeken, S., 1990, Piroliz Esnasında Aşkale Linyitindeki Piritin Bozunma Kinetiğinin İncelenmesi, Doğa-Tr. J.of Chemistry, 14, 89.

62. Kor, G.J.W., 1977, "Coal Desulfurization Chemical and Physical Methods", Edited by T.D. Wheelock, ACS Symposium Series, No. 64, Washington D.C., p. 222.

63. Huang, E.T.K. and Pulsifer, H.A., 1977, "Coal Desulfurization Chemical and Physical Methods", Edited by T.D. Wheelock, ACS Symposium Series, No.64, Washington D.C., p.290.

64. Küçükbayrak, S. and Kadıoğlu, E., 1988, Desulphurization of Some Turkish Lignites by Pyrolysis, Fuel, 67, 867.

65. Boodman, N.S., Johnson. J.F. and Krupinski, K.C. 1977, "Coal Desulfurization, Chemical and Physical Methods", Edited by T.D. Wheelock, ACS Symposium Series. No. 64, Washington D.C., p. 264.

66. Ceylan, K. and Olcay, A., 1989, Low Temperature Carbonization of Tunçbilek Lignite. Effectiveness of Carbonization for Desulphurization, Fuel Proc. Technol., 21, 39.

67. Minkova, V., Razvigorova. M., Gergova, K., Goranova, L.L. and Angelova, G., 1992, Effect of Vapour on Pyrolysis of Solid Fuels 2. Effect of Water Vapour During the Pyrolsis of Solid Fuels on the Formation of the Porous Structure of Semicoke, Fuel, 71, 263.

68. Sanıgök, Ü., April 1981, Desulphurization of Beypazarı and Afşin Lignites by Low Temperature Carbonization in the Presence of Steam, Chem. Acta Turcica, 9, 317.

69. Sanıgök, Ü., September 1981, Behaviour of Forms of Sulfur in Beypazarı and Afşin Lignites During Desulfurization by Low Temperature Carbonization in the Presence of Steam, Chem. Acta Turcica, 9, 439.

70. Hsu, G.C., Kalvinskas, J.J., Ganguli, P.S. and Gavalas, G.R., 1977, "Coal Desulfurization, Chemical and Physical Methods", Edited by T.D. Wheelock, ACS Symposium Series, Chapter 4, No 64, Washington D.C., p. 206.

71. Vasilakos, N.P. and Corcoran, W.H., 1983, Solvent Effects in Coal Desulphurization by Chlorinolysis Near Ambient Temperature, Fuel, 62, 1111.

72. Macrae, J.C. and Oxtoby, R., 1965, The Halogenation of Coal II-Pyrolsis of Halogenated Coals, Fuel, 44, 409.

73. Pinchin, F.J., 1958, The Chlorination of a Medium Rank Coal at Various Temperatures, Fuel, 37, 293.

74. Pinchin, F.J., 1959, The Chlorination of Low Rank Coals with a Sulphuryl Chloride, and b) Hydrogen Peroxide-Hydrochloric Acid, Fuel, 38, 147.

75. Macrae, J.C. and Oxtoby, R., 1965, The Halogenation of Coal 1-Kinetics and Products of Controlled Reactions in Liquid Media, Fuel, 44, 395.

76. Oxtoby, R., 1966, The Halogenation of Coal III-Carbonization and Graphitization of Chlorinated Coals, Fuel, 45, 457.

77. Ball, D.R. and Mitchell, S.C., 1978, Preparation and Characterization of a Chlorinated Low-Rank Bitumious Coal, Fuel, 57, 365.

78. Gonzales de Andres, A.I., Bermejo, J., Alanso, A.M., Moinelo, S.R. and Tascan, M.D., 1990, Reactions of Coal Mineral Matter During Coal Chlorination, Fuel, 69, 873.

79. Aida, T., Venier, C. G. and Squires, T.G., 1987 The Chemical Basis for Removal of Organic Sulfur From Coal via JPL Chlorinolysis, Amer. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prepr., 32, 486.

80. Montgomery, W.J., 1978, "Anlytical Methods for Coal and Coal Products", Chapter 6, Edited by Clarence Karr, JR., Academic Press, New York, vol I, p.192-196.

81. Chakrabarti, J.N., 1978, "Analytical Methods for Coal and Coal Products", Chapter 9, Edited by Clarence Karr, JR., Academic Press, New York, vol I, p.280-321.

82. Attar , A., 1978, "Analytical Methods for Coal and Coal Products", Chapter 56, Edited by Clarence Karr, JR., Academic Press, New York, vol III, p.191-246.

83. Skoog, D.A., and West, D.M. 1982, "Fundementals of Analytical Chemistry", Holt- Sounders International Editions, New York, p.734.

84. Gülensoy, H., 1977, "Kompleksometrinin Esasları ve Kompleksometrik Titrasyonlar", İstanbul Üniv. Yayını, İstanbul, s.116.

85. Alpar, S.R., Hakdiyen, İ. ve Bigat, T., 1982, "Sınai Kimya Analiz Metodları", Birsen Kitabevi Yayınları, İstanbul, (altıncı baskı), s. 28.

86. Chakrabarti, J.N., 1978, " Analytical Methods for Coal and Coal Products", Chapter 10, Edited by Clarence Karr, JR., Academic Press, New York, vol I, p. 323-345.

87. Türk Standartları Enstitüsü, Temmuz 1968, Kömür ve Kokta Eschka Karışımı Kullanarak Klor Tayini, Türk Standartları, (birinci baskı), TS 644, Ankara, 1-3.

88. Larsen, J.W., Green, T.K., Choudhury, G.P. and Kuemmerle, E.W., 1981, "Coal Structure", Edited by Martin L. Gorbaty, Advances in Chemistry Series, No. 192, Washington D.C., p.277-291.

89. Bayrakçeken, S., Yaşar, Y. and Çolak, S., 1990, Kinetics of the Chlorination of Pyrite in Aqueous Suspension, Hydrometallurgy, 25, 27.

90. Habashi, F., 1991,Exploiting the Boundary Layer, Educ. Chem., 28, 52.

91. Szekely, J., Ewans, J.W. and Sohn, H.Y., 1976, "Gas-Solid Reactions" Chap. 6, Academic Press, New York, p. 205-247.

92. Dayı, T., Gülaboğlu, M.Ş., Bayrakçeken, S., Gürses, A., ve Gürgey, İ., 1992, Sabit Yataklı Akış Reaktöründe Sulu Ortamda Piritin Klor ile Reaksiyonunun İncelenmesi, VIII. Kimya ve Kimya Mühendisliği Sempozyumu, İstanbul, vol III, s.55.

93. Vasilakos, N.P. and Corcoran, W.H., 1983, Surface Area Reduction of Coal During Slurry Phase Chlorinolysis, Fuel, 62, 795.

94. Doğu, T., 1979, Gözenekli Kireç Taşı ve Kükürt Dioksit Arasındaki Heterojen Reaksiyon, Doçentlik Tezi, O.D.T.Ü., Ankara, 1-107 (yayınlanmamış).

95. Wen, C.Y., 1968, Noncatalytic Heterogenous Solid Fluid Reaction Models, Ind. Eng. Chem., 60,34.

96. Smith, J.M., 1981, Chemical Engineering Kinetics, (third edition) McGraw-Hill, London, p. 636-663.

97. Levenspiel, O., 1972, "Chemical Reaction Engineering", John Wiley and Sons, New York, (2nd ed.), p.349-408.

98. Bronikowski, T., 1984, Model Selection for Aqueous Slurry Coal Desulphurization, Fuel, 63,116.