

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

Selçuk ÖZGEN

**LİNYİT KÖMÜRLERİNDEN ORGANİK KÜKÜRDÜN
UZAKLAŞTIRILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ADANA, 2014

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**LİNYİT KÖMÜRLERİNDEN ORGANİK KÜKÜRDÜN
UZAKLAŞTIRILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

Selçuk ÖZGEN

DOKTORA TEZİ

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu Tez 11/12/2014 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oybirliği/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.



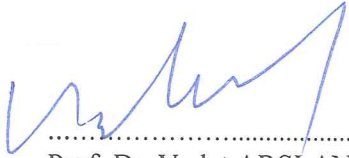
Prof. Dr. Oktay BAYAT
DANIŞMAN



Prof. Dr. E. Sultan GİRAY
ÜYE



Prof. Dr. Bahri ERSOY
ÜYE



Prof. Dr. Vedat ARSLAN
ÜYE



Doç. Dr. Hüseyin VAPUR
ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Maden Mühendisliği Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No:

Prof. Dr. Mustafa GÖK
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma Ç. Ü. Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: MMF2012D16

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ

DOKTORA TEZİ

**LİNYİT KÖMÜRLERİNDEN ORGANİK KÜKÜRDÜN
UZAKLAŞTIRILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

Selçuk ÖZGEN

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

Danışman : Prof. Dr. Oktay BAYAT

Yıl: 2014, Sayfa: 356

Jüri : Prof. Dr. Oktay BAYAT

: Prof. Dr. E. Sultan GİRAY

: Prof. Dr. Bahri ERSOY

: Prof. Dr. Vedat ARSLAN

: Doç. Dr. Hüseyin VAPUR

Bu çalışmada Türkiye'nin değişik bölgelerinden (Çanakkale/Çan, Kütahya/Tavşanlı-Tunçbilek ve Muğla/Milas-Hüsamlar) alınmış yüksek kükürt içerikli (sırasıyla, %4,77 S, %3,89 S ve %4,37 S) linyitlerden organik ve piritik kükürdün uzaklaştırılabilirliği araştırılmıştır. Çalışmalar kapsamında kimyasal liç yöntemleri kullanılmış olup çeşitli asitlerin, bazların ve metal katyonların etkisi araştırılmıştır. Ayrıca kimyasal liç sırasında ısıtma işlemleri klasik ısıtma cihazları ve ultrasonik/mikrodalga reaktör kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

En iyi sonuçlar; ultrasonik/mikrodalga reaktör kullanılarak $\text{HNO}_3 + \text{C}_2\text{Cl}_4$ ortam kombinasyon deneylerinde elde edilmiş olup sırasıyla %4,77, %3,89, %4,37 toplam kükürt içeren ÇLİ, GLİ ve YLİ kömürlerinden sırasıyla %0,49, %0,52 ve %0,51 toplam kükürt içerikli kömürler elde edilmiştir. Ayrıca, %54,98 kül içeriğine sahip ÇLİ kömürlerinin külü %31,33'e, %53,04 kül içeriğine sahip GLİ kömürlerinin külü %30,04'e ve %32,50 kül içeriğine sahip YLİ kömürlerinin külü ise %17,48'e düşürülmüştür. Ayrıca, kömürlerin $1,6 \text{ gr/cm}^3$ yoğunluğundaki ağır ortamda yıkanması (fiziksel proses) sonrası elde edilen temiz (lave) kömürlere kükürt uzaklaştırma prosesi uygulanmış (ultrasonik/mikrodalga reaktör ile $\text{HNO}_3 + \text{C}_2\text{Cl}_4$) ve ÇLİ kömürleri için başlangıçta %54,98 kül ve %4,77 S miktarı, ağır ortamda yıkama işlemi sonrası sırasıyla %30,30 kül ve %4,17 S'e, kimyasal kükürt uzaklaştırma sonrası %26,87 kül ve %0,43 S'e düşürülmüştür. Aynı şekilde GLİ kömürleri için başlangıçta %53,04 kül ve %3,89 S miktarı, yıkama sonrası sırasıyla %28,30 kül ve %3,27 S'e, kimyasal kükürt uzaklaştırma sonrası %25,63 kül ve %0,45 S'e, YLİ kömürleri için başlangıçta %32,50 kül ve %4,37 S miktarı, yıkama sonrası sırasıyla %21,1 kül ve %4,03 S'e, kimyasal kükürt uzaklaştırma sonrası ise %16,78 kül ve %0,43 S'e düşürülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Kükürt, Organik kükürt, Ultrasonik, Mikrodalga, Linyit

ABSTRACT

PhD THESIS

INVESTIGATION OF ORGANIC SULPHUR REMOVABILITY FROM LIGNITE COAL

Selçuk ÖZGEN

ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF MINING ENGINEERING

Supervisor : Prof. Dr. Oktay BAYAT
Year: 2014, Pages: 356
Jury : Prof. Dr. Oktay BAYAT
: Prof. Dr. E. Sultan GİRAY
: Prof. Dr. Bahri ERSOY
: Prof. Dr. Vedat ARSLAN
: Assoc. Prof. Hüseyin VAPUR

In this study, removability of organic and pyritic sulphur from lignite with high sulphur content of different regions of Turkey (Çanakkale/Çan, Kütahya/Tavşanlı-Tuçbilek) has been investigated. Chemical leaching methods were used to find the effect of various types of acids, bases and metallic cations. The heating process was carried out with classical heating instruments and ultrasonic/microwave reactors.

The best results were taken from the $\text{HNO}_3 + \text{C}_2\text{Cl}_4$ media combination with ultrasonic/microwave reactors and the total sulphur contents of respectively 0.49%, 0.52% and 0.51 from the ÇLİ, GLİ, and YLİ coals with respectively 4.77%, 3.89%, and 4.37% total sulphur contents were handled. In addition, the ash content of the ÇLİ coals with 54.98% was reduced to 31.33%, the GLİ coals with 53.04% was reduced to 30.04% and the YLİ coals with 32.50% was reduced to 17.48%. Sulphur removal process ($\text{HNO}_3 + \text{C}_2\text{Cl}_4$ with ultrasonic/microwave reactors) was also been applied to the clean (lave) coals with density of 1.6 gr/cm³ which had been washed in heavy media (physical process) and the contents of ÇLİ coals with initially having 54.98% ash and % 4.77 sulphur were reduced to respectively 30.30% ash and 4.1 % sulphur through washing process in heavy media, and 26.87 % ash and 0.43% sulphur through chemical removal process. The same procedure was applied to GLİ coals initially having 53.04% ash and 3.89% sulphur content and the contents were reduced to 28.30% ash and 3.27 % sulphur through washing process and 25.63% ash and 4.03% sulphur through chemical removal process. The initial contents of YLİ coals having 32.50% ash and 4.37% sulphur were respectively reduced to 21.1% ash and 4.03% sulphur content through washing process and 16.78% ash and 0.43% sulphur content through chemical removal process.

Key Words: Sulphur, Organic sulphur, Ultrasonic, Microwave, Lignite

TEŞEKKÜR

Çalışmamın her aşamasında yardımlarını esirgemeyen ve bana “Linyit Kömürlerinden Organik Kükürdün Uzaklaştırılabilirliğinin Araştırılması” konulu doktora tezini veren yapıcı ve yönlendirici fikirleri ile bana daima yol gösteren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Oktay BAYAT’a sonsuz teşekkürler.

Doktora Tez İzleme Komitesi üyesi Sayın Prof. Dr. E. Sultan GİRAY’a ve Doç. Dr. Hüseyin VAPUR’a çalışmamın tüm aşamalarında yönlendirici ve olumlu katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Doktora çalışmalarım esnasında tüm olanaklarından yararlanmamı sağlayan Türkiye Kömür İşletmeleri Genel Müdürlüğü’ne, maddi destek veren Ç.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi’ne içten teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmalarım sırasında benden desteğini ve sabrını hiç esirgemeyen eşim Ayşe ÖZGEN’e, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen Annem Nuray GEZER ve Babam İbrahim GEZER’e, tez çalışmaları sırasında ihmal ettiğim kızlarım Elif Nur ÖZGEN ve Merve ÖZGEN’e sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ.....	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XXII
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	XXIV
1. GİRİŞ	1
1.1 Kömürün Tanımı ve Oluşumu.....	2
1.2. Kömür Türleri.....	3
1.3. Kömürün Sınıflandırılması.....	6
1.4. Kömürün Petrografik Özellikleri.....	9
1.4.1. Mineraller ve İz Elementler	12
1.4.1.1. Mineraller.....	13
1.4.1.2. İz Elementler	14
1.5. Kömürün Moleküler Yapısı.....	15
1.6. Kömürün İçerdiği Safsızlıklar	18
1.6.1. Nem.....	18
1.6.2. Kül	19
1.6.3. Kükürt	19
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	25
2.1. Yakma Öncesi Kükürt Uzaklaştırma Yöntemleri.....	26
2.1.1. Fiziksel Yöntemler.....	27
2.1.2. Kimyasal Yöntemler	35
2.1.2.1. Kuru Ortamda Gerçekleştirilen Isıl İşlemler	36
2.1.2.2. Yaş Kimyasal İşlemler	40
2.1.3. Biyolojik Yöntemler	50
2.2. Yakma Sırasında Kükürt Uzaklaştırma Yöntemleri.....	54
2.3. Yakma Sonrası Baca Gazındaki Kükürdün Tutulması.....	59

3. MATERYAL VE METOD	63
3.1. Materyal.....	63
3.2. Metod	64
3.2.1. Malzeme Karakterizasyonu	65
3.2.1.1. Tam Kömür Analizi	66
3.2.1.2. Tane Boyut Analizi	67
3.2.1.3. Kimyasal Analiz (XRF)	69
3.2.1.4. Mineralojik Analiz (XRD)	70
3.2.1.5. Petrografik Analiz	71
3.2.1.6. Organik (kömür) Petrografi Analizleri	73
3.2.1.7. Yüzdürme-Batırma (Yıkanabilirlik) Testi	75
3.2.1.7.(1). ÇLİ Kömürlerinin Yüzdürme-Batırma Test	
Sonuçları.....	76
3.2.1.7.(2). GLİ Kömürlerinin Yüzdürme-Batırma Test	
Sonuçları.....	78
3.2.1.7.(3). YLİ Kömürlerinin Yüzdürme-Batırma Test	
Sonuçları.....	80
3.2.2. Ses Ötesi Dalgalar.....	82
3.2.3. Mikrodalgalar	83
3.2.4. İstatistiksel Analiz	87
3.2.4.1. Deney Tasarımı	88
3.2.4.1.(1). Tasarım Teknolojisi.....	89
3.2.4.1.(2). Deneysel Tasarım Yöntemi	89
3.2.4.2. Yanıt Yüzeyi Yöntemi (YYY)	90
3.2.4.3. Varyans Analizi.....	91
3.2.4.4. Kükürt Uzaklaştırma Deneyleri için Deney Tasarımı	93
3.2.4.4.(1). Deneysel Çalışmalar için Box-Behnken	
Deney Tasarımı	94
3.2.5. Numune Hazırlama	96
3.2.6. Kükürt Uzaklaştırma Yöntemleri	97
3.2.6.1. Kimyasal Kükürt Uzaklaştırma.....	97

3.2.6.1.(1). Asidik Ortam Deneyleri.....	99
3.2.6.1.(2). Bazik Ortam Deneyleri.....	101
3.2.6.2. Elektron Transfer Yöntemiyle Kükürt Uzaklaştırma	102
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	105
4.1. Kimyasal Kükürt Uzaklaştırma Yöntemleri.....	105
4.1.1. Asidik Ortam Deneyleri.....	105
4.1.1.1. Klasik Isıtma Yöntemleri Kullanılarak Yapılan Asidik Ortam Deneyleri	106
4.1.1.2. Mikrodalga Isıtma Yöntemleri Kullanılarak Yapılan Asidik Ortam Deneyleri	159
4.1.2. Bazik Ortam Deneyleri.....	205
4.1.2.1. Klasik Isıtma Yöntemleri Kullanılarak Yapılan Bazik Ortam Deneyleri.....	206
4.1.2.2. Mikrodalga Isıtma Yöntemleri Kullanılarak Yapılan Bazik Ortam Deneyleri.....	234
4.2. Elektron Transfer Yöntemleri ile Kükürt Uzaklaştırma	255
4.2.1. Klasik Isıtma Kullanarak Yapılan Kükürt Uzaklaştırma	256
4.2.2. Mikrodalga Isıtma Kullanarak Yapılan Kükürt Uzaklaştırma.....	286
4.3. Temiz Kömürden Kükürdün Uzaklaştırılmasında Optimum Sonuçların Kullanılması	313
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	317
KAYNAKLAR.....	325
ÖZGEÇMİŞ	347
EKLER.....	349

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 1.1.	Bazı doğal yakıtların elementer bileşimi (saf kömür bazında).....	4
Çizelge 1.2.	Nakoman'a göre kömürlerin sınıflandırılması.....	6
Çizelge 1.3.	Uluslararası genel kömür sınıflaması.....	7
Çizelge 1.4.	Çeşitli rantlarda (kömürleşme derecelerinde) kömür özellikleri.....	7
Çizelge 1.5.	Amerikan standardı kömür sınıflaması.....	8
Çizelge 1.6.	Kömürün petrografik içeriği.....	9
Çizelge 1.7.	Kahverengi kömürlerin ve linyitlerin organik yapıcılarını.....	11
Çizelge 1.8.	Kömürde gözlenen minerallerin oluşum evreleri.....	13
Çizelge 1.9.	Kömürlerde az miktarda veya iz olarak bulunan elementler	15
Çizelge 1.10.	Kömürün içerdiği mineraller	15
Çizelge 2.1.	Tane boyutuna göre piritin kömürden fiziksel olarak uzaklaştırılması için kullanılan yöntemler.....	28
Çizelge 3.1.	Numunelere ait tam kömür analizleri	66
Çizelge 3.2.	ÇLİ kömürüne ait boyut analizi ve kül-kükürt-kalori dağılımı.....	68
Çizelge 3.3.	GLİ kömürüne ait boyut analizi ve kül-kükürt-kalori dağılımı.....	68
Çizelge 3.4.	YLİ kömürüne ait boyut analizi ve kül-kükürt-kalori dağılımı.....	68
Çizelge 3.5.	Numunelerin kimyasal bileşimi.....	69
Çizelge 3.6.	Numunelere ait mineral içerikleri.....	70
Çizelge 3.7.	Numunelere ait organik petrografi sonuçları.....	74
Çizelge 3.8.	$\pm 0,1$ yoğunluk değerlerine göre ayırma zorluk derecesi.....	76
Çizelge 3.9.	ÇLİ tüvenan kömürüne ait yoğunluğa bağlı kül ve kükürt değerleri.....	78
Çizelge 3.10.	GLİ tüvenan kömürüne ait yoğunluğa bağlı kül ve kükürt değerleri.....	79
Çizelge 3.11.	YLİ tüvenan kömürüne ait yoğunluğa bağlı kül ve kükürt değerleri.....	81
Çizelge 3.12.	Klasik ve mikrodalga ısıtma ile kükürt uzaklaştırma deneyleri bağımsız değişkenlerinin alt ve üst sınır değerleri	95

Çizelge 3.13. Klasik Isıtma ile kükürt uzaklaştırma deneyleri için deneysel kodlama	95
Çizelge 3.14. Mikrodalga ısıtma ile kükürt uzaklaştırma deneyleri için deneysel kodlama	96
Çizelge 3.15. Asit ortamda gerçekleştirilen deneylerde kullanılan değişken seviyeleri.....	101
Çizelge 3.16. Bazik ortamda gerçekleştirilen deneylerde kullanılan değişken seviyeleri.....	102
Çizelge 4.1. Klasik ısıtma kullanılarak HCl ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.....	108
Çizelge 4.2. Isıtmada HCl ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri	109
Çizelge 4.3. Klasik ısıtma ve HCl ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA)	110
Çizelge 4.4. Klasik ısıtma kullanılarak HNO ₃ ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.....	112
Çizelge 4.5. Klasik Isıtmada HNO ₃ ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri	114
Çizelge 4.6. Klasik ısıtma ve HNO ₃ ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA)	115
Çizelge 4.7. Klasik ısıtma kullanılarak H ₂ SO ₄ ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.....	117
Çizelge 4.8. Klasik Isıtmada H ₂ SO ₄ ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri	119
Çizelge 4.9. Klasik ısıtma ve H ₂ SO ₄ ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA)	120
Çizelge 4.10. Klasik ısıtma kullanılarak HI ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.....	122
Çizelge 4.11. Klasik Isıtmada HI ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri.....	123

Çizelge 4.12. Klasik ısıtma ve HI ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).....	124
Çizelge 4.13. Klasik ısıtma kullanılarak H_3BO_3 ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.....	126
Çizelge 4.14. Klasik Isıtmada H_3BO_3 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri	127
Çizelge 4.15. Klasik ısıtma ve H_3BO_3 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA)	128
Çizelge 4.16. Klasik ısıtma kullanılarak H_2O_2 ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.....	130
Çizelge 4.17. Klasik Isıtmada H_2O_2 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri	132
Çizelge 4.18. Klasik ısıtma ve H_2O_2 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA)	133
Çizelge 4.19. Klasik ısıtma kullanılarak $C_2H_4O_2$ ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.....	135
Çizelge 4.20. Klasik Isıtmada $C_2H_4O_2$ ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri	136
Çizelge 4.21. Klasik ısıtma ve $C_2H_4O_2$ ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA)	137
Çizelge 4.22. Klasik ısıtma kullanılarak PAA ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.....	139
Çizelge 4.23. Klasik Isıtmada PAA ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri	140
Çizelge 4.24. Klasik ısıtma ve PAA ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA)	141
Çizelge 4.25. Klasik ısıtma kullanılarak $Fe_2(SO_4)_3$ ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.....	143
Çizelge 4.26. Klasik Isıtmada $Fe_2(SO_4)_3$ ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri	145

Çizelge 4.27. Klasik ısıtma ve $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).....	147
Çizelge 4.28. Klasik ısıtma kullanılarak CO_2H_2 ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.....	149
Çizelge 4.29. Klasik Isıtmada CO_2H_2 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri	150
Çizelge 4.30. Klasik ısıtma ve CO_2H_2 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA)	151
Çizelge 4.31. Klasik ısıtma kullanılarak C_2Cl_4 ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.....	153
Çizelge 4.32. Klasik ısıtma kullanılarak optimum C_2Cl_4 ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçlarındaki kükürt dağılımı.....	154
Çizelge 4.33. Klasik Isıtmada C_2Cl_4 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri	155
Çizelge 4.34. Klasik ısıtma ve C_2Cl_4 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA)	156
Çizelge 4.35. Klasik ısıtmada ikili kimyasal kombinasyonları ile elde edilen KUO ve KÜL değerleri	157
Çizelge 4.36. Klasik ısıtma kullanılarak optimum $\text{HNO}_3+\text{C}_2\text{Cl}_4$ ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçlarındaki kükürt dağılımı.....	157
Çizelge 4.37. Klasik ısıtma kullanılarak optimum $\text{PAA}+\text{C}_2\text{Cl}_4$ ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçlarındaki kükürt dağılımı.....	158
Çizelge 4.38. Mikrodalga ısıtma kullanılarak HCl ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.....	160
Çizelge 4.39. Mikrodalga Isıtmada HCl ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri	162
Çizelge 4.40. Mikrodalga ısıtma ve HCl ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA)	163
Çizelge 4.41. Mikrodalga ısıtma kullanılarak HNO_3 ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.....	164

Çizelge 4.42. Mikrodalga Isıtmada HNO_3 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri.....	166
Çizelge 4.43. Mikrodalga ısıtma ve HNO_3 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).....	167
Çizelge 4.44. Mikrodalga ısıtma kullanılarak H_2SO_4 ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.....	168
Çizelge 4.45. Mikrodalga Isıtmada H_2SO_4 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri.....	170
Çizelge 4.46. Mikrodalga ısıtma ve H_2SO_4 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).....	171
Çizelge 4.47. Mikrodalga ısıtma kullanılarak HI ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.....	172
Çizelge 4.48. Mikrodalga Isıtmada HI ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri	174
Çizelge 4.49. Mikrodalga ısıtma ve HI ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA)	175
Çizelge 4.50. Mikrodalga ısıtma kullanılarak H_3BO_3 ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.....	176
Çizelge 4.51. Mikrodalga Isıtmada H_3BO_3 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri.....	177
Çizelge 4.52. Mikrodalga ısıtma ve H_3BO_3 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).....	178
Çizelge 4.53. Mikrodalga ısıtma kullanılarak H_2O_2 ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.....	179
Çizelge 4.54. Mikrodalga Isıtmada H_2O_2 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri.....	181

Çizelge 4.55. Mikrodalga ısıtma ve H_2O_2 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).....	182
Çizelge 4.56. Mikrodalga ısıtma kullanılarak $C_2H_4O_2$ ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.....	184
Çizelge 4.57. Mikrodalga Isıtmada $C_2H_4O_2$ ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri.....	185
Çizelge 4.58. Mikrodalga ısıtma ve $C_2H_4O_2$ ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).....	186
Çizelge 4.59. Mikrodalga ısıtma kullanılarak PAA ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.....	188
Çizelge 4.60. Mikrodalga Isıtmada PAA ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri.....	189
Çizelge 4.61. Mikrodalga ısıtma ve PAA ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).....	190
Çizelge 4.62. Mikrodalga ısıtma kullanılarak $Fe_2(SO_4)_3$ ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.....	192
Çizelge 4.63. Mikrodalga Isıtmada $Fe_2(SO_4)_3$ ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri.....	193
Çizelge 4.64. Mikrodalga ısıtma ve $Fe_2(SO_4)_3$ ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).....	194
Çizelge 4.65. Mikrodalga ısıtma kullanılarak CO_2H_2 ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.....	196
Çizelge 4.66. Mikrodalga Isıtmada CO_2H_2 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri.....	197
Çizelge 4.67. Mikrodalga ısıtma ve CO_2H_2 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).....	198

Çizelge 4.68. Mikrodalga ısıtma kullanılarak C_2Cl_4 ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.....	199
Çizelge 4.69. Mikrodalga ısıtma kullanılarak optimum C_2Cl_4 ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçlarındaki kükürt dağılımı.....	200
Çizelge 4.70. Mikrodalga Isıtmada C_2Cl_4 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri.....	202
Çizelge 4.71. Mikrodalga ısıtma ve C_2Cl_4 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).....	203
Çizelge 4.72. Mikrodalga ısıtmada ikili kimyasal kombinasyonları ile elde edilen KUO ve KÜL değerleri.....	204
Çizelge 4.73. Mikrodalga ısıtma kullanılarak optimum $HNO_3+C_2Cl_4$ ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçlarındaki kükürt dağılımı.....	204
Çizelge 4.74. Mikrodalga ısıtma kullanılarak optimum $PAA+C_2Cl_4$ ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçlarındaki kükürt dağılımı.....	205
Çizelge 4.75. Klasik ısıtma kullanılarak $NaOH$ ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.....	209
Çizelge 4.76. Klasik Isıtmada $NaOH$ ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri	210
Çizelge 4.77. Klasik ısıtma ve $NaOH$ ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA)	212
Çizelge 4.78. Klasik ısıtma kullanılarak KOH ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.....	214
Çizelge 4.79. Klasik Isıtmada KOH ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri	216
Çizelge 4.80. Klasik ısıtma ve KOH ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA)	217
Çizelge 4.81. Klasik ısıtma kullanılarak $Ca(OH)_2$ ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.....	219

Çizelge 4.82. Klasik Isıtmada $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri	221
Çizelge 4.83. Klasik ısıtma ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA)	222
Çizelge 4.84. Klasik ısıtma kullanılarak Ethanol ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.....	224
Çizelge 4.85. Klasik Isıtmada Ethanol ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri	226
Çizelge 4.86. Klasik ısıtma ve Ethanol ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA)	227
Çizelge 4.87. Klasik ısıtma kullanılarak Methanol ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.....	228
Çizelge 4.88. Klasik Isıtmada Methanol ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri	230
Çizelge 4.89. Klasik ısıtma ve Methanol ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).....	231
Çizelge 4.90. Klasik ısıtma kullanılarak optimum bazik ortamda yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçlarındaki kükürt dağılımı.....	232
Çizelge 4.91. Klasik ısıtmada NaOH, KOH ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'in optimum kimyasal konsantrasyonu.....	233
Çizelge 4.92. Klasik ısıtmada Ethanol ve Methanol'ün optimum deney koşulları	233
Çizelge 4.93. Klasik ısıtmada ikili kimyasal kombinasyonları ile elde edilen KUO ve KÜL değerleri	234
Çizelge 4.94. Mikrodalga ısıtma kullanılarak NaOH ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.....	235
Çizelge 4.95. Mikrodalga Isıtmada NaOH ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri	237
Çizelge 4.96. Mikrodalga ısıtma ve NaOH ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).....	238

Çizelge 4.97. Mikrodalga ısıtma kullanılarak KOH ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.....	239
Çizelge 4.98. Mikrodalga Isıtmada KOH ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri.....	240
Çizelge 4.99. Mikrodalga ısıtma ve KOH ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).....	241
Çizelge 4.100. Mikrodalga ısıtma kullanılarak $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.....	243
Çizelge 4.101. Mikrodalga Isıtmada $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri.....	244
Çizelge 4.102. Mikrodalga ısıtma ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).....	245
Çizelge 4.103. Mikrodalga ısıtma kullanılarak Ethanol ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.....	246
Çizelge 4.104. Mikrodalga Isıtmada Ethanol ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri.....	248
Çizelge 4.105. Mikrodalga ısıtma ve Ethanol ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).....	249
Çizelge 4.106. Mikrodalga ısıtma kullanılarak Methanol ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.....	250
Çizelge 4.107. Mikrodalga Isıtmada Methanol ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri.....	252
Çizelge 4.108. Mikrodalga ısıtma ve Methanol ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).....	253
Çizelge 4.109. Mikrodalga ısıtma kullanılarak optimum bazık ortamda yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçlarındaki kükürt dağılımı.....	254

Çizelge 4.110. Mikrodalga ısıtmada NaOH, KOH ve Ca(OH) ₂ 'in optimum kimyasal konsantrasyonu.....	254
Çizelge 4.111. Mikrodalga ısıtmada Ethanol ve Methanolün optimum deney koşulları.....	254
Çizelge 4.112. Mikrodalga ısıtmada ikili kimyasal kombinasyonları ile elde edilen KUO ve KÜL değerleri.....	255
Çizelge 4.113. Klasik ısıtma kullanılarak CuCl ₂ ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.....	257
Çizelge 4.114. Klasik Isıtmada CuCl ₂ ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri	259
Çizelge 4.115. Klasik ısıtma ve CuCl ₂ ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA)	260
Çizelge 4.116. Klasik ısıtma kullanılarak NiCl ₂ ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.....	262
Çizelge 4.117. Klasik Isıtmada NiCl ₂ ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri	264
Çizelge 4.118. Klasik ısıtma ve NiCl ₂ ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA)	265
Çizelge 4.119. Klasik ısıtma kullanılarak PdCl ₂ ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.....	266
Çizelge 4.120. Klasik Isıtmada PdCl ₂ ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri	268
Çizelge 4.121. Klasik ısıtma ve PdCl ₂ ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA)	269
Çizelge 4.122. Klasik ısıtma kullanılarak SnCl ₂ ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.....	270
Çizelge 4.123. Klasik Isıtmada SnCl ₂ ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri	272
Çizelge 4.124. Klasik ısıtma ve SnCl ₂ ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA)	273

Çizelge 4.125. Klasik ısıtma kullanılarak CoCl_2 ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.....	274
Çizelge 4.126. Klasik Isıtmada CoCl_2 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri	276
Çizelge 4.127. Klasik ısıtma ve CoCl_2 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA)	277
Çizelge 4.128. Klasik ısıtma kullanılarak SbCl_3 ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.....	278
Çizelge 4.129. Klasik Isıtmada SbCl_3 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri	280
Çizelge 4.130. Klasik ısıtma ve SbCl_3 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA)	281
Çizelge 4.131. Klasik ısıtma kullanılarak HgCl_2 ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.....	282
Çizelge 4.132. Klasik Isıtmada HgCl_2 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri	284
Çizelge 4.133. Klasik ısıtma ve HgCl_2 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA)	285
Çizelge 4.134. Klasik ısıtma kullanılarak optimum elektron transfer ortamında yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçlarındaki kükürt dağılımı.....	286
Çizelge 4.135. Mikrodalga ısıtma kullanılarak CuCl_2 ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.....	287
Çizelge 4.136. Mikrodalga Isıtmada CuCl_2 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri	289
Çizelge 4.137. Mikrodalga ısıtma ve CuCl_2 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).....	290
Çizelge 4.138. Mikrodalga ısıtma kullanılarak NiCl_2 ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.....	291

Çizelge 4.139. Mikrodalga Isıtmada NiCl_2 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri.....	293
Çizelge 4.140. Mikrodalga ısıtma ve NiCl_2 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).....	294
Çizelge 4.141. Mikrodalga ısıtma kullanılarak PdCl_2 ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.....	295
Çizelge 4.142. Mikrodalga Isıtmada PdCl_2 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri.....	296
Çizelge 4.143. Mikrodalga ısıtma ve PdCl_2 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).....	297
Çizelge 4.144. Mikrodalga ısıtma kullanılarak SnCl_2 ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.....	298
Çizelge 4.145. Mikrodalga Isıtmada SnCl_2 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri.....	300
Çizelge 4.146. Mikrodalga ısıtma ve SnCl_2 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).....	301
Çizelge 4.147. Mikrodalga ısıtma kullanılarak CoCl_2 ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.....	302
Çizelge 4.148. Mikrodalga Isıtmada CoCl_2 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri.....	304
Çizelge 4.149. Mikrodalga ısıtma ve CoCl_2 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).....	305
Çizelge 4.150. Mikrodalga ısıtma kullanılarak SbCl_3 ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.....	306
Çizelge 4.151. Mikrodalga Isıtmada SbCl_3 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri.....	307

Çizelge 4.152. Mikrodalga ısıtma ve SbCl_3 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).....	308
Çizelge 4.153. Mikrodalga ısıtma kullanılarak HgCl_2 ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.....	310
Çizelge 4.154. Mikrodalga ısıtmada HgCl_2 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri.....	311
Çizelge 4.155. Mikrodalga ısıtma ve HgCl_2 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).....	312
Çizelge 4.156. Mikrodalga ısıtma kullanılarak optimum elektron transfer ortamında yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçlarındaki kükürt dağılımı.....	313
Çizelge 4.157. Optimum asidik ortam deney şartlarında temiz kömür ile elde edilen deney sonuçları.....	303
Çizelge 4.158. Optimum bazik ortam deney şartlarında temiz kömür ile elde edilen deney sonuçları.....	304

Şekil 1.1. Given tarafından önerilen model yapı.....	16
Şekil 1.2. Wiser tarafından önerilen model yapı.....	17
Şekil 1.3. Shinn tarafından önerilen model yapı	18
Şekil 1.4. Organik ve inorganik kükürt içeren kömürün model yapısı	21
Şekil 1.5. Kömürde bulunan organik kükürt türleri	22
Şekil 3.1. Deneysel numunelerin alındığı yer bulduru haritası	64
Şekil 3.2. Laboratuvara getirilen kömür numuneleri ve numune hazırlama işlemleri	65
Şekil 3.3. Tane boyut analizleri.....	67
Şekil 3.4. ÇLİ kömürlerinin parlak kesit görüntüsü	71
Şekil 3.5. GLİ kömürlerinin parlak kesit görüntüsü.....	72
Şekil 3.6. YLİ kömürlerinin parlak kesit görüntüsü.....	72
Şekil 3.7. Yüzdürme-batırma deneyi akım şeması.....	75
Şekil 3.8. ÇLİ tüvenan kömürüne ait yıkama eğrisi.....	77
Şekil 3.9. GLİ tüvenan kömürüne ait yıkama eğrisi.....	79
Şekil 3.10. YLİ tüvenan kömürüne ait yıkama eğrisi.....	81
Şekil 3.11. Ultrasesin bulunduğu dalgaboyu ve frekansı	83
Şekil 3.12. Elektromanyetik spektrum	84
Şekil 3.13. Gelişigüzel hareket eden polar moleküller (a) ve Elektromanyetik alanla hizaya sokulan moleküller (b)	85
Şekil 3.14. Mikrodalga enerjinin malzeme üzerindeki davranışı	86
Şekil 3.15. Üç faktörlü Box-Behnken Tasarımı için temsili gösterim	89
Şekil 3.16. Deneysel çalışmalarda kullanılan çeneli kırıcı (a) ve çekiçli öğütücü (b)	97
Şekil 3.17. Deneysel çalışmalarda klasik ısıtma için kullanılan manyetik karıştırıcılar	98
Şekil 3.18. Deneysel çalışmalarda mikrodalga ısıtma için kullanılan ultrasonik/mikrodalga reaktörü	99

Şekil 5.1. Üç kömür için önerilen kömür yıkama ve kükürt uzaklaştırma akım şeması.....	323

SİMGELER VE KISALTMALAR

gr	: Gram
Kg	: Kilogram
kcal	: Kilokalori
°C	: Santigrat derece
ÜİD	: Üst ısı değeri
AİD	: Alt ısı değeri
ISO	: Uluslararası Standartlar Örgütü
Btu	: British thermal unit
Lb	: Libre
ASTM	: American Society for Testing and Materials
IR	: Kızılötesi ışınlar
mm	: Milimetre
cm	: Santimetre
km	: Kilometre
DPT	: Devlet Planlama Teşkilatı
pH	: Power of Hydrogen
µm	: Mikrometre
\$	: Amerikan doları
cm ³	: Santimetre küp
MGS	: Multi Gravite Seperatör
HGMS	: Yüksek alan şiddetli manyetik ayırıcı
M	: Molar
C-S	: Karbon-kükürt bağı
MPa	: Megapaskal
TGA	: Thermal Gravimetric Analysis
ÇLİ	: Çanakkale Linyit İşletmesi
GLİ	: Garp Linyit İşletmesi
YLİ	: Yeniköy Linyit İşletmesi
TKİ	: Türkiye Kömür İşletmeleri

XRF	: X-Ray Fluorescence
XRD	: X-ray Diffraction
TSE	: Türk Standartları Enstitüsü
ISO	: Uluslararası Standartlar Teşkilâtı (International Organization for Standardization)
Tx	: Teksinite
Gli	: Gelinite
Py	: Pirit
Spr	: Sporinite
Fpy	: Framboidal pirit
U	: Ulminite
Hz	: Hertz
kHz	: Kilohertz
MHz	: Megahertz
GHz	: Gigahertz
YYY	: Yantı yüzey yöntemi
MS	: Ortalama Kare
W	: Watt
kWh	: Kilowatt saat
d/d	: Devir/dakika
KÜL	: Kül uzaklaştırma oranı
KUO	: Kükürt uzaklaştırma oranı
emu	: Manyetik duyarlılık

1. GİRİŞ

Dünya ile hızlı bir birleşme sürecinde olan Türkiye ekonomisi, hem sanayisini Avrupa Birliği içinde rekabet edebilir düzeye çıkarma, hem de dünya ticaretinde daha fazla pay alabilme gayreti içerisinde. Bu durum özellikle elektrik enerjisi talebinde hızlı bir artışı beraberinde getirmekte ve dolayısıyla sanayinin en önemli girdilerinden biri olan elektrik enerjisinin teminini önemli kılmaktadır. Bu yüzden, artan enerji ihtiyacını karşılamak amacıyla enerji tasarrufuna, yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelirken yerli enerji kaynağımız olan ve yaklaşık 8,3 milyar ton rezervi bulunan linyit kömürlerimizin elektrik santrallerinde değerlendirilmesi ihmal edilmektedir. Yerli linyitlerimizin düşük ısı değeri (%65'i 2000 kcal/kg'ın altında) ve yüksek kükürt içerikli (%1-5 S) olması, hava/çevre kirliliği ve dolayısıyla insan sağlığı açısından düşünüldüğünde termik santrallerde kullanımı zorlaşmaktadır (Ekinci ve ark, 1994; Çift ve Okutan, 2010). Linyitlerimiz ısı değerlerini artırmak için genellikle kömür hazırlama tesislerinde yıkama işlemleri yapılmakta ve içerdiği kömür dışı materyaller fiziksel yöntemlerle uzaklaştırılmaya çalışılmaktadır. Bu sayede düşük kaliteli linyitlerimizin kül içeriği düşürülüp ısı değerleri yükseltilerek termik santrallerde ve ısınma amaçlı olarak konutlarda kullanılabilir hale getirilmektedir. Ancak, linyitlerimizdeki kükürt içeriğinin genellikle yüksek olması bir takım sorunları beraberinde getirmektedir.

Kömürde bulunan kükürt; sülfidler, sülfatlar, organik sülfür ve element sülfür olarak dört gruba ayrılmaktadır. Kömürdeki en önemli sülfür formları sülfidler (piritik) ve organik sülfürlerdir. Sülfidler olarak tanımlanan sülfid mineralleri genellikle pirit (FeS_2) ve markasit (FeS_2) türü minerallerdir. Bu tür kükürt kaynakları makul derecede serbestleşme sağlanarak gravite, manyetik veya fiziko-kimyasal ve kimyasal yöntemlerle kömürden uzaklaştırılabilir (Leonard, 1979; Wills, 1988; Göktepe, 2002). Bu yöntemler ile toplam kükürdün ancak %10-%40 arasındaki kısmı giderilmekle birlikte kalan kısım organik kükürdü oluşturmaktadır. Organik kükürt ise kömürün bir parçası şeklinde moleküler olarak kömüre bağlanmıştır. Organik kükürt genel olarak 3 sınıfta kabul edilir. Bunlar; alifatik sülfür, aromatik sülfür ve tiyofen sülfürdür (Qi ve ark, 2004). Bu tür kükürtleri fiziksel yöntemlerle kömürden

ayrmak oldukça zordur. Bugüne kadar organik kükürdün uzaklaştırılması ile ilgili sınırlı sayıda araştırmalar yapılmıştır. Ancak bu araştırmalarda düşük verim alınmasından, uygulama metodunun zorluğundan ve maliyetinin çok yüksek olmasından dolayı tam anlamıyla başarı sağlanamamıştır. Yapılan bu araştırmaları fiziksel, biyolojik ve kimyasal yöntemler adı altında toplamak mümkündür (Weng ve Wang, 1992; Erşahin ve ark, 1997).

Kömürde bulunan piritik ve organik kükürdün uzaklaştırılmasında yeni bir yöntem olan mikrodalga ısıtma tekniği ile uzaklaştırma yöntemi dünyada birkaç araştırmacı tarafından denenmiş ve kömür karakteristiğine göre değişen farklı sonuçlar elde edilmiştir (Demir, 2011).

Bu çalışmada ülkemizdeki üç farklı kömür sahasından (Çanakkale/Çan, Kütahya/Tuçbilek ve Muğla/Hüsamlar) temin edilmiş yüksek piritik ve organik kükürt içerikli kömürlerden, klasik ısıtma cihazları ve ultrasonik/mikrodalga reaktör ile ısıtma cihazı kullanılarak çeşitli kimyasal çözücüler ile kükürdün uzaklaştırılabilirliği araştırılmıştır. Çalışmanın Türk kömürlerine uygulanacak yeni bir yöntem olmasından dolayı önemi büyüktür. Bu sayede piritik ve organik kükürt içeriği nedeniyle atıl duran ve/veya kullanımında zorluklar yaşanan kömür sahaları ucuz ve etkin yöntemlerle değerlendirilebilecektir.

1.1. Kömürün Tanımı ve Oluşumu

Kömür, uygun ortamlarda, bataklıklarda bozunma ve çürümeden kurtulan, bitkisel kalıntı birikimlerinin, zamanla biyokimyasal ve fiziksel etkilerle değişimi sonucu oluşan, organik ve inorganik bileşenler içeren bir kayaç olmakla birlikte bir enerji hammaddesidir (Özpeker, 1991; Kural, 1991). Kömür başlıca karbon, hidrojen ve oksijen gibi elementlerin bileşiminden oluşmuştur. Ayrıca diğer kaya tabakalarının arasında damar halinde uzunca bir süre (milyonlarca yıl) ısı, basınç ve mikrobiyolojik etkilerin sonucunda meydana gelmiştir (Kural, 1991; İman, 2006; Toprak, 2003; Gitmez, 2005).

Çoğunlukla bitkisel maddeler veya bitki parçaları uygun bataklık ortamlarda birikip, çöker ve jeolojik işlevlerle birlikte yer altına gömülürler. Yerin altında, bu

organik kütleler, gömüldükten sonra, önceleri gömülmenin oluşturduğu basınç şartları, daha sonrada ortamın ısısal şartlarından etkilenirler. Bu etkilenme sonucu bu organik maddenin bünyesinde fiziksel ve kimyasal değişimler meydana gelir. Önceleri turba olarak adlandırılan ve kömürlerin ataları olarak bilinen bu organik maddeler zamanla daha koyu renklere ve daha sert yapıya sahip olurlar. Sıcaklık ve basınç şartlarının bu kütlelere etkilemesi sonucu bu ortamdan, sırasıyla önceleri (turbadan-taşkömürü aşamasına kadar) su ve su buharı, CO₂, O₂ ve en ileri aşamada ise H₂ (antrasit aşamasında) uzaklaşır. Elbette bu süreçte ideal şartlar ve ortamın ısısal şartlarının uzun bir dönem içerisinde (milyonlarca yıl) baskın olması ve artması gerekmektedir. Yer ısısı her 30 metrede 1 °C artmaktadır. Şüphesiz sıcaklık artışı ideal ve normal şartlar için geçerlidir. Bu şartların dışında (volkanik faaliyet, fay hareketleri, radyoaktif elementlerin bulunduğu ortamlarda) yerin ısısı olağan üstü bir şekilde ve normalden çok fazla artmaktadır. Yerin ısısı arttıkça önceleri "turba" olarak adlandırılan ama kömür sayılmayan bu organik madde, önce "linyit" daha sonra "alt bitümlü kömür", sonra "taşkömürü", "antrasit" ve en sonunda şartlar uygun olursa "grafit"e dönüşür. Bu ilerleyen olgunlaşma sürecine "Kömürleşme (Coalification)" denmekte, her seviyeye de "kömürleşme derecesi (Rank)" denmektedir (İman, 2006).

Linyit ve kısmen alt bitümlü kömürler genellikle yumuşak, kırılğan ve mat görünüştedirler. Bu tip kömürlerin ana özelliği göreceli olarak yüksek nem içerirler ve karbon içerikleri düşüktür. Antrasit ve bitümlü kömürler ise genellikle sert ve parlak görünüştedirler. Göreceli olarak nem içerikleri düşük ve karbon oranları yüksektir. Jeolojik olarak kömürlerin yaşları 400 milyon yıl ile 15 milyon yıl arasında değişir. Genellikle yaşlı kömürler daha kalitelidir (İman, 2006).

1.2. Kömür Türleri

Kömürleşme ortamındaki basınç ve sıcaklığın artmasına bağlı olarak bünyedeki su, uçucu maddeler (CO₂, CO, O₂, CH₄, NO_x, SO₂, H₂S, H₂ vs.) azalmakta, karbon oranı, kalori değeri (antrasit seviyesine kadar) artmaktadır. Burada

ideal fiziksel ve kimyasal değişimlere bağlı olarak sırasıyla; turba, linyit, alt bitümlü kömür, bitümlü kömür (taşkömürü), antrasit, grafit kömür türleri oluşmaktadır.

Turbadan grafitte doğru gidildikçe metamorfizma şiddeti (basınç+sıcaklık etkisi) artmakta, karbon yüzdesi ve kalori miktarı artmakta, buna bağlı olarak su ve uçucu maddeler azalmaktadır. Ayrıca kömürün sertliği artmakta ve tozlanma azalmaktadır (Şahinoğlu, 2006; Güldan, 2010). Kömürleşme derecesine bağlı olarak C, H, O, N ve S oranlarındaki ve üst ısı değerlerindeki değişim Çizelge 1.1'de gösterilmektedir.

Çizelge 1.1. Bazı doğal yakıtların elementer bileşimi (saf kömür bazında) (Kemal ve Arslan, 1999).

	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	S (%)	ÜİD (kcal/kg)
Linyin	63	5,5	31,5	-	-	-
Selüloz	44,4	6,2	49,4	-	-	3855
Odun	48-50	5,9-6,3	43-55	0,03-0,3	Eser	4620-5055
Turba	58-60	5,5-6,0	34-35	0,7-3,4	0,1-0,3	5065-5820
Linyit	63-69	4,2-6,5	29-27	0,3-0,6	2,7-2,4	5975-7000
Uzun alevli taşkömürü	83-87	5,8-5,2	10-5	1,0-1,8	0,8-1,2	8260
Yağlı Taşkömürü	87-90	5,2-4,5	5-3	1,0-1,8	0,8-1,2	8730
Antrasit	95-97	2-3	3-2	1,0-1,5	0,7-1,1	8460

Turba: Biyokimyasal kömürleşmeye uğramış en genç kömür türüdür. Renkleri sarı, kahverengi ve siyah olabilen turbaların sertliği azdır. Turbalarda odunumsu yapıyı görmek mümkündür (Kemal ve Arslan, 1999). Turbaların taşıdıkları özellikler, başlangıçtaki bitki türlerine, oluşum koşullarına ve çeşitli bitki kısımlarının çürüme derecelerine bağlı olarak değişiklikler gösterir (Ateşok, 1986; Kural, 1991; Şahinoğlu, 2006; Güldan, 2010).

Linyit: Linyit kömürleri, turbalarla taşkömürleri arasında geniş bir bant oluştururlar. Kömürleşme derecesine göre, değişik oranlarda orijinal nem içerirler.

Az nem içeren linyit türleri biyokimyasal kömürleşme yanında, etkin bir jeokimyasal kömürleşmeye de uğramışlardır. Orijinal nem oranı yükseldikçe, jeokimyasal kömürleşmenin etkisi azalmakta ve yumuşak linyitlerde minimum seviyeye inmektedir.

Linyit kömürleri dış görünüşlerine göre, yumuşak ve sert linyitler diye ikiye ayrılır. Yumuşak linyitler, %35-75 arasında orijinal nem oranına sahip linyitlerdir. Yumuşak linyitler çokaz parça sağlamlığına sahiptir. Ocaktan çıkarılarak depolandıkları takdirde, zamanla tamamıyla toz haline gelirler. Su ile temasa geçtiklerinde önemli ölçüde su alarak şişerler ve dağılırlar. Bu bakımdan yumuşak linyitlerin ocaktan çıkarıldıkları şekilde ev yakıtı olarak kullanılmaları mümkün değildir. Sert linyitler ise yumuşak linyitlerden sonra başlayarak taşkömürü sınırına kadar geniş bir alana yayılan kömür türleridir. Verilen isimden de anlaşıldığı gibi bu tür kömürler yumuşak linyitlere göre daha fazla parça sağlamlığına sahiptir. Orijinal nemi az olan türleri, taşıma ve depolanma esnasında fazla tozlanmaz. Orijinal nem oranı arttıkça hem parça sağlamlığı azalır, hem de tozlanma özelliği artar (Şahinoğlu, 2006; Güldan, 2010).

Taşkömürü: Bu kömürlerin orijinal nem oranları oldukça azdır (%1-2) ve karbon oranları yüksektir. Gerek nem oranlarının az olması ve gerekse de daha sağlam yapıya sahip olmaları nedeni ile taşkömürleri taşıma ve depolamada parça büyüklüklerini büyük ölçüde korurlar. Diğer kömür türlerine nispeten daha yüksek ısı değerine sahip olan taşkömürleri, birçok kullanım alanına sahiptir (Kemal ve Aslan, 1999; Şahinoğlu, 2006; Güldan, 2010).

Antrasit: Bu kömür, Amerika'da sert kömür ve Galler'de kaya kömürü şeklinde anılır. Demir siyahı rengi, yarı metalik parlaklığı ile tanınır. Bitümlü kömürler gibi eli boyamaz, kısa ve sönük mavi alevle yanar, az bir koku çıkarır ve koklaşmaz. Antrasitin ısı değeri taşkömürü kadar fazla değildir. Çünkü yüksek sıcaklıklara hızla çıkamaz. Buna karşın, toz ve is oluşturmadağı ve uzun süreli yandığı için ev yakıtı olarak çok aranır (Şahinoğlu, 2006; Güldan, 2010).

1.3. Kömürün Sınıflandırılması

Kömürleşme süreci ve yataklanma, nem içeriği, kül ve uçucu madde içeriği, sabit karbon miktarı, kükürt ve mineral içeriklerinin yanı sıra jeolojik, petrografik, fiziksel, kimyasal ve termik özellikler yönünden kömürler çok çeşitlilik gösterirler. Bu durum birçok ülkede kömürlerin birbirine benzer özellikler ve yakın değerler temelinde sınıflandırılmasını zorunlu kılmıştır. Bu sınıflandırmalardan birisi de Nakoman tarafından yapılan sınıflamadır. Nakoman'a göre kömürler kimyasal, biyolojik-petrografik ve jenetik olarak sınıflandırılırlar (Bilir, 1993). Nakoman'ın kömür sınıflandırılması Çizelge 1.2'de verilmiştir.

Çizelge 1.2. Nakoman'a göre kömürlerin sınıflandırılması (Bilir, 1993).

Kimyasal Sınıflandırma	Biyolojik-petrografik Sınıflandırma	Jenetik Sınıflandırma
1- Turba	1- Kütin kömürleri	1- Turbalar
2- Linyit	2- Linyo-selülozik kömürler	2- Linyitler
3- Taşkömürü	3- Karışık kömürler	3- Taşkömürleri
4- Antrasit	4- Alg kömürleri	

Kömür üretimi, kullanımı ve teknolojisinde ileri ülkeler öncelikle kendi kömürlerinin özelliklerine göre bir sınıflama yaptıkları gibi uluslararası genel bir sınıflama için ortak standartlar da geliştirmişlerdir. Uluslararası Standartlar Örgütü (ISO) tarafından da desteklenen sınıflamada; ısı değeri, uçucu madde içeriği, sabit karbon miktarı, koklaşma ve kekleşme özellikleri temel alınarak kömürler sert ve kahverengi kömürler olarak iki ayrı sınıfa ayrılmıştır.

- a) **Sert kömürler**; ıslak ve külsüz bazda 5,700 kcal/kg'ın üzerinde kalorifik değerdedir. Uçucu madde içeriği, kalorifik değer ve koklaşma özelliklerine göre alt sınıflara ayrılırlar.
- b) **Kahverengi kömürler**; ıslak ve külsüz bazda 5,700 kcal/kg'ın altında kalorifik değerdedir. Toplam nem içeriği ve kalorifik değere göre alt sınıflara ayrılırlar.

Uluslararası genel kömür sınıflaması Çizelge 1.3’de gösterilmiştir.

Çizelge 1.3. Uluslararası genel kömür sınıflaması (İman, 2006).

Sert Kömürler		Kahverengi Kömürler
1.Koklaşabilir Kömürler (Yüksek fırınlarda kullanıma uygun kok üretimine uygun kalitede)		1.Alt Bitümlü (4.165-5.700 kcal/kg arasında kalorifik değerde olup topaklaşma özelliği yoktur)
2.Koklaşmayan Kömürler	Bitümlü Kömürler	2.Linyit (4.165 kcal/kg’nin altında kalorifik değerde olup topaklaşma özelliği göstermez)
	Antrasit	

Çizelge 1.4. Çeşitli rantlarda (kömürleşme derecelerinde) kömür özellikleri (İman, 2006).

Rank (Kömürleşme Derecesi)	Uçucu madde içeriği % Miktar Islak-Külsüz	Karbon içeriği, % Miktar Islak-Külsüz	Kalorifik değer, Btu/Lb Mineral maddesiz	Nem içeriği, %Ağırlık
1. Linyit	69-44	76-62	8.300-6.300	52-30
2. Alt Bitümlü	52-40	80-71	11.500-8.300	30-12
3. Bitümlü				
a)Yüksek uçuculu-B	50-29	86-76	13.000-10.500	15-2
b)Yüksek Uçuculu-C	49-31	88-78	14.000	5-1
	31-22	91-86	14.000	5-1
c)Yüksek Uçuculu-A	22-14	91-86	14.000	5-1
d)Orta Uçuculu				
e)Düşük Uçuculu				
4. Antrasit	14-2	99-91	14.000	5-1

Uluslararası kömür sınıflamasında kabul edilen diğer bir sınıflama işlemi ise Kömür Rank Sınıflamasıdır (Kömürleşme Derecesi Sınıflaması). Bu sınıflandırmada karbon içeriği temel değişkendir. Yüksek ranklı (kömürleşme derecesi yüksek) kömürlerde uçucu madde içeriği, düşük ranklı (kömürleşme derecesi düşük) kömürlerde ise kalorifik değer baz alınarak sınıflandırılmıştır (Çizelge 1.4) (Kural, 1991; Pişkin, 1998; İman, 2006; Baştürkçü, 2011).

Günümüze kadar yukarıda verilen sınıflandırmalar gibi pek çok sınıflandırmalar yapılmış, ancak en yaygın şekilde kullanılan sınıflandırma ise, uçucu madde ve kalori değeri esas alınarak hazırlanmış Çizelge 1.5'de verilen ASTM (1981) sınıflandırmasıdır.

Çizelge 1.5. Amerikan standardı kömür sınıflaması (ASTM, 1981).

		Sabit karbon sınırları* (%)		Uçucu Mineral Madde sınırları* (%)		Isı değeri (kcal/kg)	
Sınıf	Alt Grup	≥	<	>	≤	≥	<
Antrasit	Meta-antrasit	98			2	7.780	
	Antrasit	92	98	2		7.780	
	Semi-antrasit	86	92	8	14	7.780	
Bitümlü Kömürler	Düşük Uçuculu	78	86	14	22	7.780	
	Orta Uçuculu	69	78	22	31	7.780	
	Yüksek Uçuculu-A		69	31		7.780	
	Yüksek Uçuculu-B		69	31		7.220	7.780
	Yüksek Uçuculu-C		69	31		5.835	7.220
Alt Bitümlü Kömürler	Alt Bitümlü A		69	31		5.835	6.390
	Alt Bitümlü B		69	31		5.275	5.835
	Alt Bitümlü C		69	31		4.610	5.275
Linyit	Linyit A		69	31		3.500	4.610
	Linyit B		69	31			3.500

* Kuru mineral maddesiz bazda

1.4. Kömürün Petrografik Özellikleri

Kömürün petrografik içeriği, koklaştırma, sıvılaştırma ve gazlaştırma alanlarında büyük önem kazanır. Bir taşkömürü numunesine göz ile bakıldığında parlak ve donuk bantlardan oluştuğu gözlenir. Parlak bantlar vitren ve klaren iken, donuk bantlar durain ve füzendir. Bunların hepsine kömür kayacı anlamına gelen litotip denir. Litotipler de maserallerden oluşurlar. Maseraller, kömürleri oluşturan en küçük mikroskobik birimlerdir (Kural, 1999; Baştürkcü, 2011).

Çizelge 1.6'da Stopes-Harleen kömür kayaç ve maseralleri sınıflandırılması verilmiştir. Maseraller bir araya gelip maseral gruplarını oluştururlar. Maseral grupları da gözle değil, sadece mikroskop altında görülebilirler. Vitrinit, inertinit ve eksinit terimleri bu maseral gruplarına verilen adlardır. Dört kömür kayacından sadece vitren ve füzen bir maseral veya maseral grubundan oluşur. Örneğin, vitren tamamen vitrinit ve füzen de tamamen inertinit'dir. Düren ve klarende ise, bir maseral grubu hakimken diğer iki maseral grubu, bu kömür kayaçlarının az bir bölümünü oluştururlar (Baştürkcü, 2011).

Çizelge 1.6. Kömürün petrografik içeriği (İman, 2006).

Makroskobik	Mikroskobik	
Litotipler	Maseral Grupları	Maseraller
Vitren	Vitrinit	Kollinit, tellinit
Klaren	Vitrinit çok, eksinit ve inertinit az bulunur	Kollinit, tellinit, sporonit, kutinit, alganit, resinit, fusinit, mikrinit, skeleronit, semi-fusinit
Düren	İnertinit çok, vitrinit ve eksinit az bulunur	Fusinit, mikrinit, skeleronit, semi-fusinit, kollinit, tellinit, sporonit, kutinit, alganit, resinit
Füzen	İnertinit	Fusinit

Vitren: Bunlar damarda, birkaç milimetreden başlayan bir kalınlığa sahip olarak bantlar veya mercekler halinde bulunurlar. Parlak ve cilalı bir görünüştedir. Ayrıca homojen yapıdadırlar.

Klaren: Oldukça parlak ve ince şerit halindedirler. Vitren gibi üniform bir parlaklığa ve homojenliğe sahip değildir. Ayrıca, konkoidal kırılma da söz konusu olmamaktadır.

Düren: Sert, kompakt ve mat kömüre verilen addır. Hem ince hem de kalın bantlar halinde rastlanmaktadır.

Füzen: Tel tel, gevrek ve mat kömüre bu ad verilir. Rengi genellikle gri siyahtır. Hemen toz haline gelebilmekte ve eli kirletmektedir (Kural, 1991; DPT, 2001; Şahinoğlu, 2006; Güldan, 2010; Horasan, 2010; Şaban, 2008).

Maseraller, biçim ve yapıları ile kömürleşme süresinde korunmuş olan kömürleşmiş bitki kalıntılarıdır. Organik yapıcılar, kendilerini oluşturan bitki kalıntılarının fiziksel ve kimyasal yapılarına göre vitrinit, eksinit (liptinit) ve İnertinit olmak üzere üç ana maseral kümesinde toplanmaktadır. Üç maseral kümesi, farklı bileşimde olduklarından dolayı ışığı yansıtma güçleri ile ayrılmaktadır. Biçimlerine göre bölünmüş basit maseralleri içerirler. Değişik maseral kümelerinin bir araya gelmesinden mikrolitotipler oluşmaktadır (Abakay Temel, 2007).

Vitrinit grubu maseraller: Linyitlerde hüminit olarak adlandırılan bu maseraller, taşkömürlerinin en önemli maseral grubudur. Ayrıca hümik maddelerin kömürleşme ürünüdürler. Vitrinitin özellikleri kömürleşme derecesi ile değişmektedir. Vitrinitler, %77-96 karbon (C), %1-6 hidrojen (H₂), %1-16 oksijen (O) içerir (Abakay Temel, 2007).

İnertinit grubu maseraller: Bu grubun maseralleri, hidrojenca fakir, karbonca zengin olduklarından koklaşma sürecinde reaksiyon göstermezler. Yansıyan ışıktaki beyaz renkte olup üç maseral grubu arasında en yüksek yansıtmaya sahiptirler. Büyük bir kısmı belirgin hücre yapısı gösterir. Vitrinit gibi bitki hücre duvarlarının linyin ve selülozlarından, mantarlardan türetilir. Çökmeden önce oksitlenme ve parçalanma olmaktadır. Daha önce kömürleştiklerinden esas

kömürleşme sürecinde oksijen ve hidrojen kaybederek karbonca zenginleşirler ve yansıtma dereceleri yükselir (Abakay Temel, 2007).

Eksinit (Liptinit) grubu maseraller: Protein, selüloz ve diğer hidrokarbonların bakterilerle bozunması sonucu oluşan, yansıtma derecesi en düşük olan gruptur. Hidrojen içerikleri vitrinit'ten daha yüksektir. Isı artışı ile kimyasal yapılarındaki parçalanmalar çok hızlı olmakta ve özellikle bitümlü kömürlerde ani bir değişiklik göstermektedir (Özpeker, 1988). Kahverengi kömürlerin ve linyitlerin organik yapıları Çizelge 1.7'de verilmiştir (Abakay Temel, 2007).

Çizelge 1.7. Kahverengi kömürlerin ve linyitlerin organik yapıları (Özpeker, 1988).

Maseral Alt Grubu	Maseral	Maseral türü
Humotelinit	Tekstinit Ulminit	Teksoulmit Ö-ulminit
Hüminit Humodentrinit	Antrinit Densinit	
Humokollinit	Jelinit Korpohuminit	Porijelinit Levijelinit Filobafinit Psödo-filobafinit
Liptinit	Sporinit Kutinit Resinit Suberinit Alginit Liptodentrinit Klorofillinit Bitüminit	
İnertinit	Fusinit Semifusinit Makrinit Sklerotinit İnertodetrinit	

1.4.1. Mineraller ve İz Elementler

Kömürün inorganik bileşenleri mineraller ve iz öğeleridir. Kömürün mineral bileşenleri ve iz öğelerin üç kaynağı vardır.

- İlksel öğeler ve mineraller
- Birincil mineraller
- İkincil mineraller

İlksel öğeler ve mineraller, kömürleşecek bitkilerin yapısında bileşen olarak bulunan minerallerdir. Bitkilerin kök, gövde, sap, yaprak, spor gibi organlarında çeşitli öğeler birikmektedir. Bu öğeler turbalaşma ve kömürleşme evrelerinde, biyokimyasal ve kimyasal tepkimelerin etkisiyle bileşiklere çevrilir ve zenginleşir.

Turbalaşma evresinde bitki kalıntıları bataklıklarda birikirken, yağmurlu evrelerde sular ve rüzgârlarla taşınan mineral ve öğeler kömür içinde birincil mineral birliklerini oluştururlar. Bunlar kömürleşme sürecinde değişen koşullarda duraylı olabilen minerallerdir.

İlksel ve birincil evre mineral ve öğelerinden değişen koşullarda duraylı kalamayanlarla, yüzeysel veya hidrotermal kökenli akışkanlara bağlı gelen öğeler, kömür katmanlarının kırık, çatlak ve gözenekleri içinde yeni mineral bileşenleri oluşturabilirler. Bunlar ikincil mineralleşmelerdir.

Kömür katmanlarında izlenen ilksel ve birincil kökenli öğelerin, hangi kökenden, ne oranda beslendikleri konusunda mikroskobik, X-ışınları IR yöntemleriyle (Kızılötesi ısımları) belirli ölçüde yaklaşım yapma imkanı olsa da kesin sonuçlara ulaşmak genelde güçtür. İkincil kökenliler, genellikle çatlak ve kırıkları doldururlar. Birincil kökenlilerden kolaylıkla ayırt edilebilirler. Birincil ve ilksel kökenli mineraller belirli stragrafik katmanlar meydana getirebilirler ve katmanların karşılaştırılmasında kullanılabilirler (Özpeker, 1991; Şahinoğlu, 2006) (Çizelge 1.8).

Çizelge 1.8. Kömürde gözlenen minerallerin oluşum evreleri (Özpeker, 1991).

Mineral kümesi	Eş oluşumlu birincil		Ard oluşumlu ikincil	
	Taşıma	Eş oluşumu	Çatlaklarda	Dönüşüm
Killer	İllit, serizit kaolen, kilaşı montmorillonit			İllit, klorit
Karbonatlar		Siderit, ankerit topları, dolomit, kalsit	Ankerit, kalsit, dolomit	
Sülfürler		Pirit topları, melnikovit, pirit- kalkopirit, sfalerit topları	Pirit, markasit, sfalerit, kalkopirit	
Sığirleri	Kuvars taneleri apatit, rutil, turmalin, ortoz, biyotit	Kalsedon, kuvars, hematit, fosforit, apatit	götit, lepidokrosit, kuvars, klorür, sülfat, nitrat	

1.4.1.1. Mineraller

Kömürler içinde 50-60 tür mineral gözlenmiştir. Bunlardan en önemli mineral grupları; killer, karbonatlar ve demir mineralleridir. Diğerlerinin oranı ise %1'in altındadır.

- a) **Kil mineralleri:** En sık gözlenen mineral grubudur. Genelde minerallerin %60-80'nini oluştururlar. Kömürle ara katmanlıdır. Katmanların kalınlığı 1-2 mm'den birkaç cm'ye bazen 10 cm'ye varabilmektedir. Uygulamada killi kömürler, hacimsel kil kömür oranlarına göre sınıflandırılır. %20'ye kadar kil içeren mikrolitotiplere killi kömürler, %20-60 oranında kil içerenlere ise karbarjilit denir (Kural, 1991; Yavuz, 2010).
- b) **Karbonat mineralleri:** Birincil ve ikincil kökenli olabilirler. Birincil kökenli olanlardan en yaygını siderittir (FeCO_3). Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) çoğunlukla deniz ilerleme süreçlerinde gelişir. %20-60 oranında karbonat içeren kömürlere karbankerit denir (Kural, 1991; Yavuz, 2010).
- c) **Demir mineralleri ve sülfidler:** Demir mineralleri ve sülfidler içinde en yaygın olanı pirittir. Pirit biçimli veya eş merkezli mini yuvarlak

biçiminde gözlenir. Diğer ender demir mineralleri içinde limonit ($\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$) en sık gözlenenidir. İnce uzun lepidokrosit veya yassı götit kristallerinin karışımıdır. Diğer sülfat mineralleri arasında galen (PbS), sfalerit (ZnS) ve kalkopirit (CuFeS_2) sayılabilir. %5-20 oranında pirit (FeS_2) başta olmak üzere kükürt mineralleri içeren kömürlere karbopirit denir (Kural, 1991; Yavuz, 2010).

- d) **Silikatlar ve diğer mineraller:** Büyük miktarda kuvars (SiO_2) şeklinde ortaya çıkmakta ve toplam mineral maddenin %15-20'sini oluşturmaktadır (Şahinoğlu, 2006). Silikatlar içinde killerden sonra en önemlisi kuvarstır. Kuvars genelde fiziksel/mekanik süreçlerde parçalanıp ufalanması sonucunda oluşmuş ise kenarları yuvarlanmış kristaller şeklinde, bataklık suyunda çözünmüş silisin uygun koşullarda çökelişi ile oluşmuşsa mini kristalli veya kalsedon biçiminde gözlenir. Bitkisel kökenli olabilir. Silikoz hastalığını önlemede kuvarsin saptanması önemlidir. Diğer silikat ve mineraller önemsiz oranlarda izlenirler (Kural, 1991; Yavuz, 2010).
- e) **Tuzlar:** Bir çok kömürde klorür, sülfat ve nitrat tuzlarının izlerine rastlanır. Bunlardan en sık gözleneni jipstir ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Genelde ikincil kökenli olup çatlak ve kırıklık dolgusu görünümündedirler (Abakay Temel, 2007; Yavuz, 2010).

1.4.1.2. İz elementler

Kayaç ve kömürlerin %0,1 altında içerdikleri öğelere “iz elementler” denir. İz elementlerde, minerallere benzer kökenlidir. Bitkilerin kendilerinden türeyecekleri gibi kömürleşme sürecinde beslenen malzemeden kaynaklanabilirler veya çatlak, kırık gözeneklerde dolaşan yüzey veya derin kökenli akışkanlara bağlı gelişebilirler. Kömür yapıcılar içinde vitren diğerlerine göre daha çok iz element içerir. İz elementler organik yapıcılara veya minerallere bağlıdır. Sn, Pb, Mn, Zr, Y, Sc, La ve lantanitler daha çok inorganik kökenli olmakta, Ga, In, Sr, B ise organik kökenli ve diğerleri ise her iki kökenden de gelebilmektedir (Özpeker, 1988). Kömürlerde az

miktarda veya iz olarak bulunan elementler ve kömürün içerdiği mineraller Çizelge 1.9-1.10'da verilmiştir (Abakay Temel, 2007: Yavuz, 2010).

Çizelge 1.9. Kömürlerde az miktarda veya eser miktarda (iz) olarak bulunan elementler (Ateşok, 1986).

Azot	Germanyum	Nikel	Altın	Stronsiyum	Molibden
Fosfor	Uranyum	Çinko	Krom	Skandiyum	İndiyum
Flor	Bizmut	Kadmiyum	Platin	Galyum	Kalay
Boron	Berilyum	Kurşun	Lityum	Yitriyum	Talyum
Arsenik	Kobalt	Gümüş	Baryum	Zirkon	

Çizelge 1.10. Kömürün içerdiği mineraller (Beker, 1998).

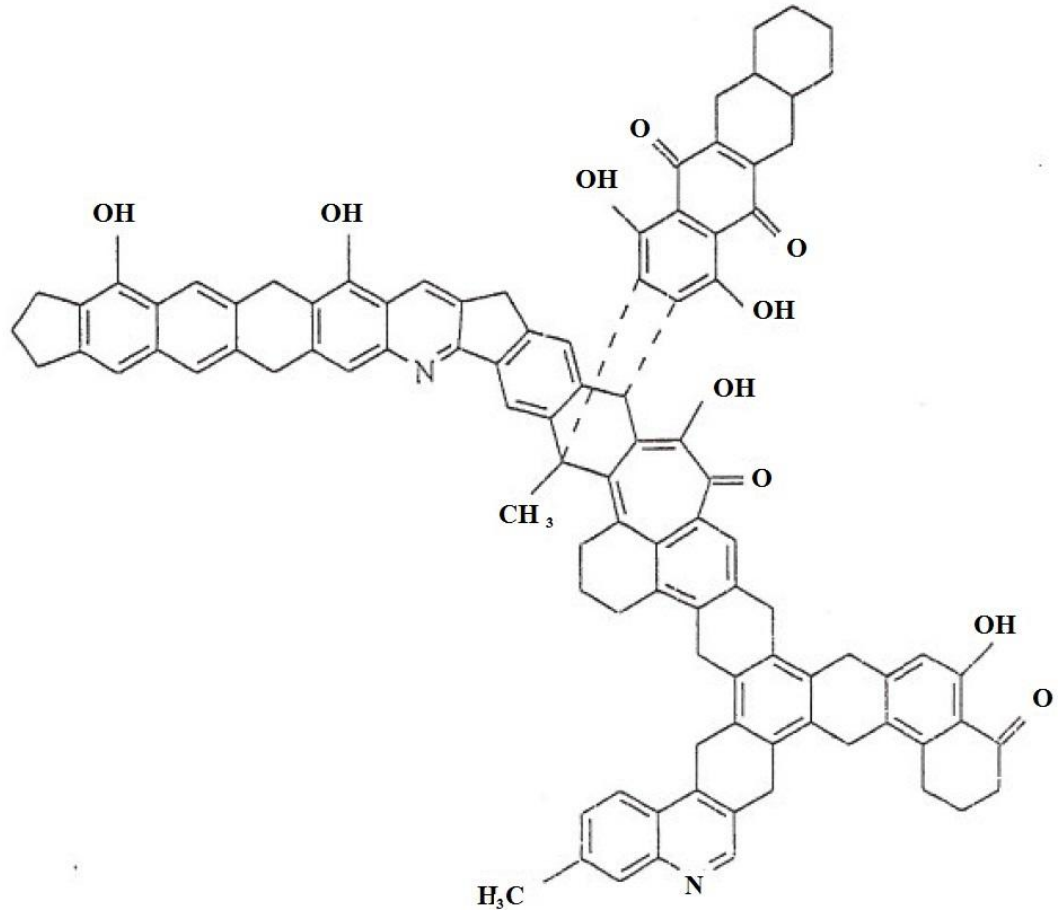
Mineral İsmi	
<u>Kil Mineralleri</u>	<u>Karbonat Mineralleri</u>
Montmorillonit, İllit, Kaolinit, Halloysit	Kalsit, Dolomit, Siderit, Ankerit
<u>Kükürt Mineralleri</u>	<u>Klorür Mineralleri</u>
Pirit, Markasit, Sfalerit, Galen, Kalkopirit, Pirotit ($Fe_{1-x}S$), Arsenopirit ($FeAsS$), Millerit (NiS)	Halit, Silvit, Bisofit
	<u>Silikat Mineralleri</u>
	Kuvars, Biotit, Zirkon, Turmalin, Garnet, Epidot, Ortoklas, Ojit, Topaz
<u>Fosfat Mineralleri</u>	<u>Oksit ve Hidroksit Mineralleri</u>
Florapatit	Hematit, Manyetit, Rutil, Limonit, Götit, Diaspor

1.5. Kömürün Moleküler Yapısı

Kömürün organik kısmı makromoleküllerin bir araya gelerek oluşturdukları bir polimerik karışımdan ibarettir. Kömürün moleküler yapısını tanımlamak için;

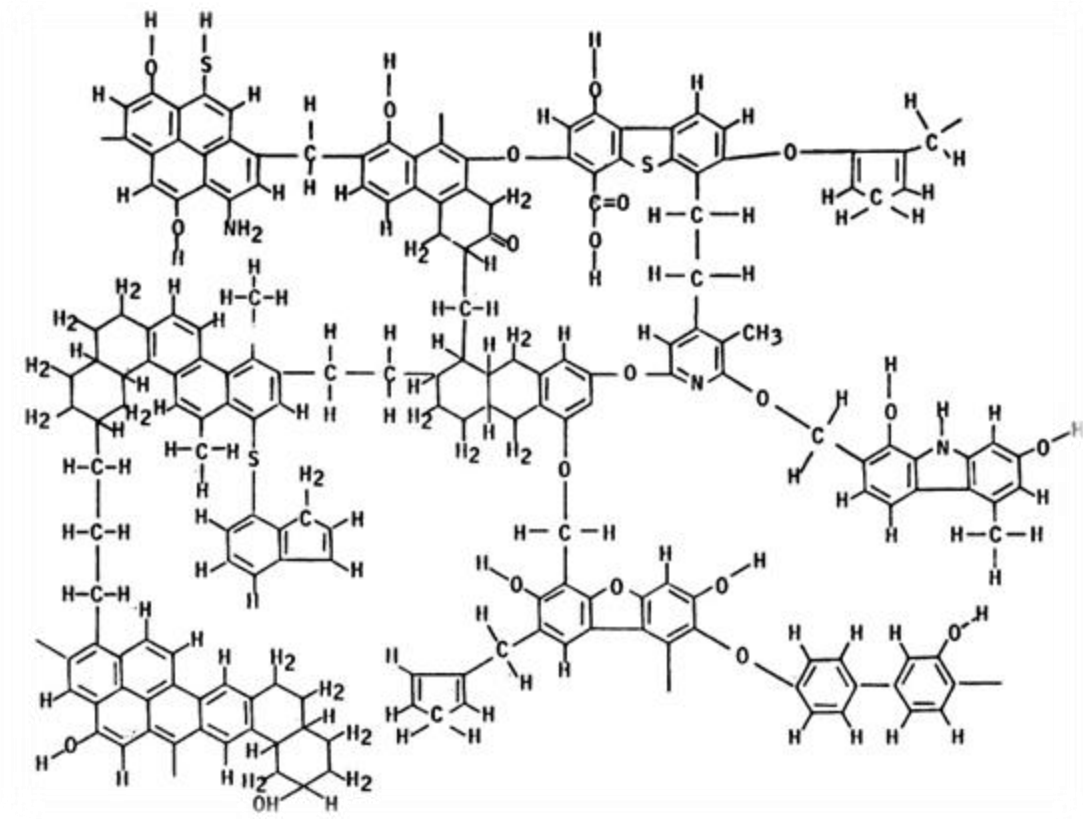
- Fonksiyonel gruplar, heteroatomlar aromatik ve alifatik grupların sayısı, tipi ve dağılımı,
- Aromatik gruplar arasındaki köprülü grupların dağılımı ve
- Makromoleküler yapıdaki çapraz bağlanmalar gibi bilgilere ihtiyaç vardır.

Kömür makro moleküllerinin karakterizasyonu ve ayırımı oldukça zordur. Kömürün organik yapısını açıklamak için birçok model önerilmiştir. 1960'da Given tarafından önerilen model, bir veya iki üyeli halkalar, piridin tipi halkalar, kinonlar, hidroksil ve karbonil gruplarını içermektedir. Given (1960) tarafından önerilen model, Şekil 1.1'de verilmiştir (Eker, 2007).



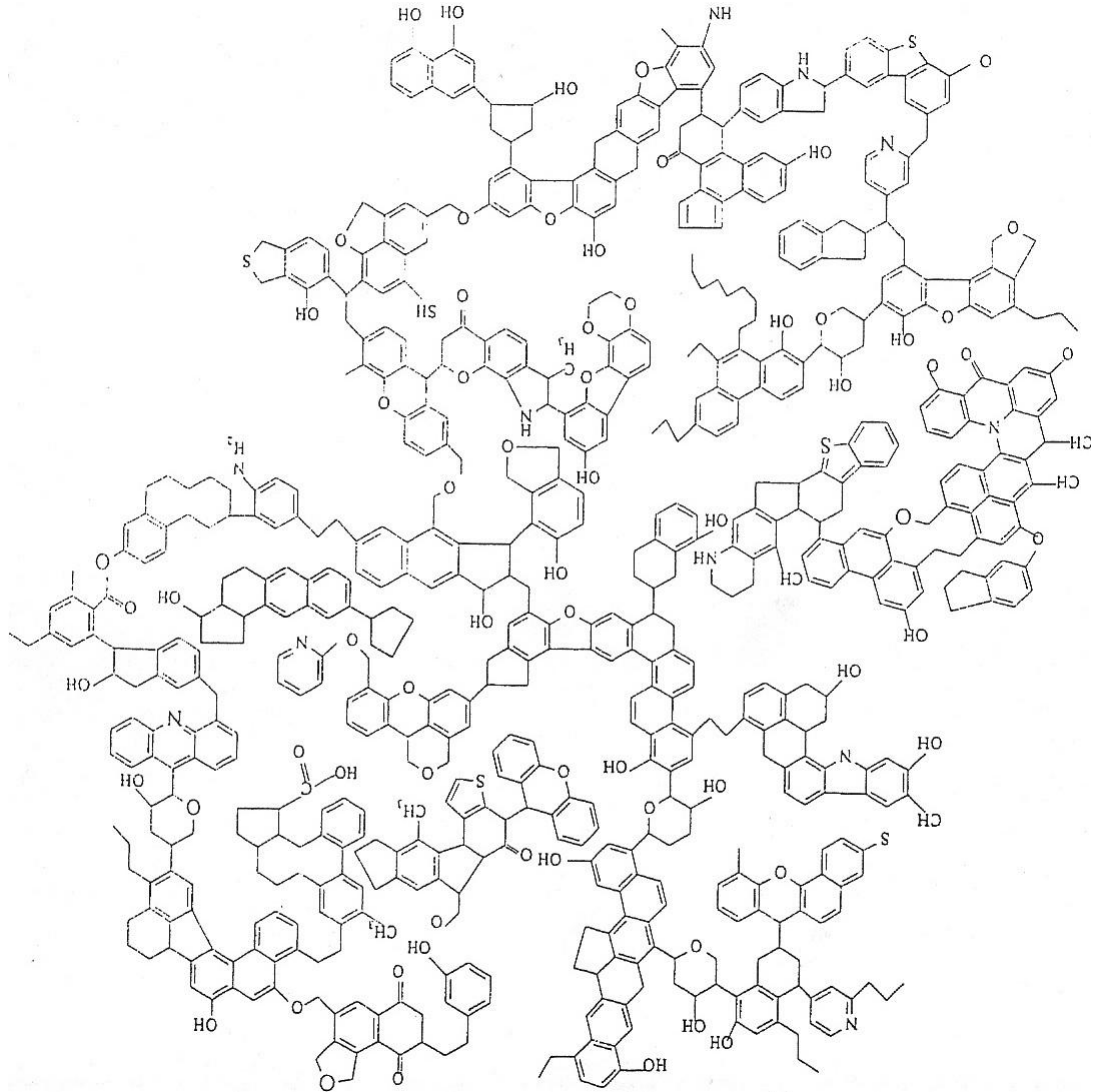
Şekil 1.1. Given tarafından önerilen model yapı (Given, 1960).

Wiser tarafından öne sürülen model ise kondense olmuş küçük aromatik yapılar birbirine metilen ve eterik bağlarla bağlanmıştır. Ayrıca azot ve kükürt gibi heteroatomlar bulunmaktadır (Eker, 2007). Bu model de Şekil 1.2'de verilmiştir.



Şekil 1.2. Wisner tarafından önerilen model yapı (Wisner, 1973).

1984'de Shinn, kömür sıvılaştırma işlemlerinden elde ettiği bilgilerden yararlanarak kömürdeki fonksiyonel grupları, aromatik ve alifatik grupların dağılımını gösteren bir çalışma yapmıştır (Eker, 2007). Bu model ise Şekil 1.3'de verilmiştir.



Şekil 1.3. Shinn tarafından önerilen model yapı (Shinn, 1984).

1.6. Kömürün İçerdiği Safsızlıklar

Kömürün içerdiği, kullanımı ve yıklanmasında öneme sahip olan belli başlı safsızlıklar vardır. Bunlar; nem, kül ve kükürttür.

1.6.1. Nem

Kömürde bünye (hidroskopik) ve yüzey (kaba) nemi olmak üzere iki tür nem bulunur. Bünye nemi kömürün yapısında yer alır. Kömür etrafında adsorbe edilmiş

olan ve inorganik maddelere bağlı bulunan sudan meydana gelmektedir. Yüzey nemi ise kömürde serbest halde bulunan sudan oluşmaktadır. Kömürün 105 °C'de ısıtılması ile uzaklaştırılan nem ise toplam nemi ifade etmektedir (Abakay Temel, 2001).

1.6.2. Kül

Yanma esnasında, kömürün içinde bulunan inorganik maddeler, oksitlenme, kalsinasyon ve kavrulma reaksiyonlarına uğrayarak geride oksitlerden oluşan bir artık bırakmaktadır. Geride kalan bu artığa "kül" denir (Kemal ve Arslan, 1999; Yavuz, 2010). Külün büyük bir kısmı kimyasal bileşim olarak silisyum, alüminyum ve demir oksitlerden ibarettir. Kömürlerde iki türlü kül bulunur: Bünye külü ve harici kül (üretim külü). Bünye külü, kömürü oluşturan bitkilerden gelen inorganik maddelerdir ve kömürlerdeki toplam külün %2-3'ünü oluştururlar. Harici kül ise kömürü oluşturan bitkilerin dışında kömüre dışarıdan karışan yabancı maddelerdir. Bu maddeler; kömüre, kömürleşme esnasında karışabileceği gibi kömürleşmeden sonra da kömür damarları içindeki çatlak ve kırıklar boyunca girebilir. Bu yabancı maddeler; kil, şist, kumtaşı, kireçtaşı vb. olabilir. Bunlar, kömür içinde mikroskobik parçalar halinde bulunabileceği gibi damarlar ve/veya tabakalar halinde de bulunabilir. Yabancı maddeler, tüvanan kömüre, üretim esnasında tavan ve taban yan taşlarından da karışabilir. Bunların hepsi harici külü oluştururlar. Bünye külü, kömürlerden, geleneksel fiziksel yıkama yöntemleriyle uzaklaştırılmaz iken, harici kül ise kömür yıkama yöntemleriyle belli bir oranda azaltılabilir (DPT, 2001; İman, 2006; Güldan, 2010).

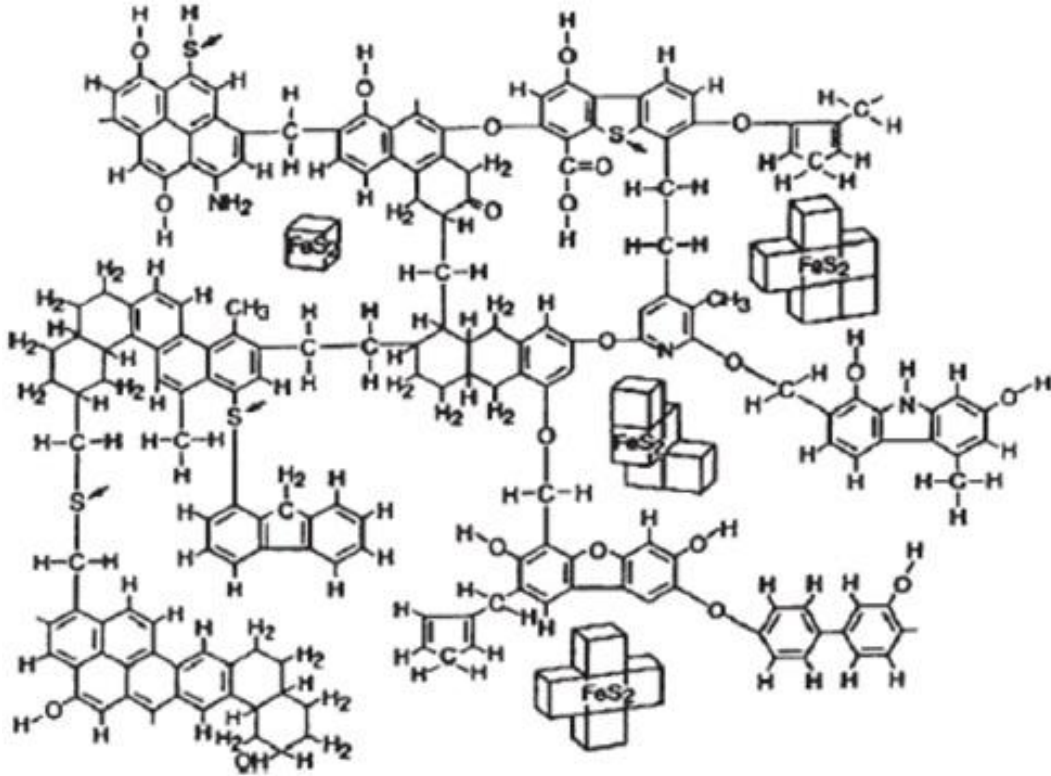
1.6.3. Kükürt

Kömürlerde bulunan kükürt iki formda olabilir. Bunlar; organik ve inorganik kükürtlerdir. İnorganik kükürtler ise sülfürler ve sülfatlar şeklinde bulunabilirler. Bunlara ek olarak kömürlerde nadir miktarlarda da olsa elementer kükürde rastlamak mümkündür. Elementer kükürtler, genellikle diğer kükürt formlarına göre daha az

bulundukları için önemsiz kabul edilirler. İkincil değişimler sonucu oluştuğu sanılmaktadır (Özbayoğlu, 1982). Piritin oluşumu esnasında, onun çok yakınında, birkaç moleküler mesafede meydana çıkmaktadır (Şahinoğlu, 2006).

Kömürde bulunan inorganik kükürt türlerinden olan sülfat mineralleri barit (BaSO_4), jips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), anhidrit (CaSO_4) ve demir sülfatlardır. Bu sülfat kükürtleri gevşek kristaller halindedir. Kömürün içerdiği sülfat kükürdü miktarı oldukça azdır. Fakat hava ile temas ettikçe yüzeysel bozunumlar artar. Sülfat kükürdü suda çözündüğünden kömürün kükürdünün uzaklaştırılmasında önemli bir sorun yaratmamaktadır.

Kömürün içerdiği bir diğer inorganik kükürt ise sülfid mineralleridir. Bunlar; pirit (FeS), sfalerit (ZnS), galen (PbS), arsenopirit (FeAsS) şeklinde görülebilir. Pirit kömür bünyesinde bulunan en yaygın inorganik kükürt türüdür. FeS , kömürde, pirit ve markazit olarak iki şekilde bulunur. Piritin kristal yapısı kübik olmakla birlikte, markazitinki ise ortorombiktir. Kömürde markazit az, pirit ise daha çok bulunduğundan genellikle piritik kükürt ismi kömürün toplam pirit ve markazit içeriği için kullanılır (Kawatra ve Eisele, 2001; Atar ve Corcoran, 1977; Calkins, 1994; Gryglewicz ve ark, 1996; Gryglewicz, 1996; Huang ve Rowson, 2001; Demir, 2011). Pirit kömür kristal yapısı içerisinde rastgele iri ve ince parçacıklar halinde dağılmıştır. Ancak yapı ile bağ kurmamışlardır. Şekil 1.4'de piritin kömür kristal yapısı içerisindeki dağılımı görülmektedir. Kömür bünyesindeki iri taneli piritler; damarlar, mercekler, yumrular ve küreler şeklinde bulunurken, ince taneli mikroskobik piritler ise bitkisel madde ile yer değiştirmiştir. Hücre dokusu şeklinde kömür bünyesinde kürecikler, damarcıklar ve toz halinde bulunabilmektedirler. İri taneli piritler fiziksel kükürt uzaklaştırma yöntemleri ile büyük oranda uzaklaştırılabilirken, ince boyutlu piritlerin bu yöntemler ile uzaklaştırılabilme oranları daha düşüktür (Kawatra ve Eisele, 2001).



Şekil 1.4. Organik ve inorganik kükürt içeren kömürün model yapısı (Wise, 1981; Prayuenyong, 2002; Demir, 2011).

Kömürdeki hidrokarbon yapıya bağlı olarak bulunan tüm kükürde organik kükürt denir. Organik kükürt bileşikler, kömürde asıl yapının bir parçası olarak düzgün dağılmış halde bulunurlar. Bu tür kükürdün kökeni, kömürü oluşturan bitkisel maddelerin proteinlerinin içerdiği amino asitlerdir. Organik kükürt bünyeye kuvvetli bir bağ ile bağlandığı için çok karmaşık bir yapıya sahiptir. Organik kükürdün fiziksel ve kimyasal yöntemler ile bünyeden uzaklaştırılması çok zordur. Kömür içerisindeki organik kükürt hem alifatik ve aromatik hem de heterosiklik formlarda bulunur (Kawatra ve Eisele, 2001; Bozdemir ve Durusoy, 1999; Atar ve Corcoran, 1977; Demir, 2011).

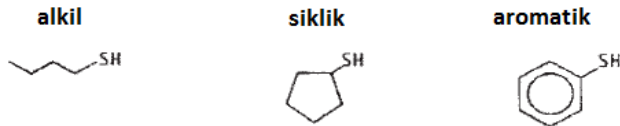
Organik kükürt aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir (Şekil 1.5);

1. Alifatik ve aromatik tiyoller (merkaptanlar ve tiyofenoller): $R-SH$ veya $Ar-S-$ genel formülü ile gösterilirler. Tiyoller zayıf asidik özellik gösteren kararsız bileşiklerdir. Tiyollerin kömürleşme sürecinde önce kükürtlere ve

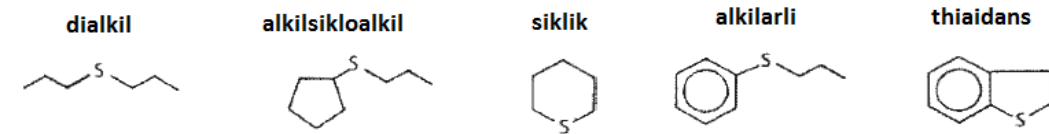
daha sonrada tiyofenlere dönüştüğünü gösteren bazı belirtilere rastlanmıştır. Nitekim bitümlü kömürlerde tiyoller çok az miktarda bulunmaktadır.

2. Alifatik, aromatik ve karışık sülfidler (tiyoeterler): $R-S-R$, $Ar-S-Ar$ ve $R-S-Ar$, genel formülleri ile gösterilirler. Kükürdün aromatik halkaya bağlı olduğunu ve halka rezonansında yer aldığı aromatik kükürtler çok kararlıdır. Alifatik kükürtler daha kararsızdır. Uygun koşullarda hidrojene, doymamış bileşiklere ve hidrojen sülfüre indirgenirler. Halkalı kükürtler kararlılık açısından alifatik kükürtler ile aromatik kükürtler arasında yer alır.
3. Alifatik, aromatik veya karışık disülfidler (ditiyoeterler): $R-S-S-R$, $Ar-S-S-Ar$ ve $R-S-S-Ar$ genel formülleri ile gösterilirler. Kararlılıkları ve verdiği tepkimeler açısından tiyollere benzerler. Ditiyoeterler de tiyoller gibi bitümlü kömürlerde çok az bulunurlar.
4. Tiyofen tipindeki halkalı bileşikler (dibenzotiyofenler)

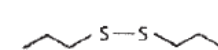
Alifatik ve aromatik tiyoller (merkaptanlar ve tiyofenoller)



Alifatik, aromatik ve karışık sülfidler (Tiyoeterler)



Alifatik, aromatik ve karışık disülfidler (Ditiyoeterler)



Heterosiklik bileşenler ve tiyofen tipleri (dibenzotiyofenler)



Şekil 1.5. Kömürde bulunan organik kükürt türleri (Kawatra ve Eisele, 2001; Prayuenyong, 2002; Shennan, 1996).

Organik kükürt, kömürün molekül yapısına bağlı olarak bulunduğundan, molekülleri bir arada tutan kimyasal bağlar kırılmadıkça, kömürden uzaklaştırmak mümkün değildir (Özbayoğlu, 1982). Kömürün yakılması sırasında, organik kükürdün büyük bir kısmı, kükürt dioksit (SO_2) dönüşmektedir (Ateşok, 1986). Kömürden uzaklaştırılması en zor olan organik kükürt türü olarak tiyofenler gösterilmektedir (Demir, 2011).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Artan nüfus, endüstrileşme ve yaşam kalitesindeki artış, enerjiye olan ihtiyacın her geçen gün daha da artmasına neden olmaktadır. Türkiye’de elde olan veriler ışığında, 2009-2018 yılları arasında yüksek talep olduğunda %4,5-7,5, düşük talep olduğunda ise %4,5-6,7 oranında yıllık elektrik talep artışı olacağı tahmin edilmektedir (Anonymous, 2010). Ülkemizde üretilen elektrik enerjisinin büyük bir bölümü fosil yakıtlardan, fosil yakıtlar içerisinde de kömürlerden karşılanmaktadır. Bunun dışında fosil yakıt olan kömür, konutlarda ısınma amacıyla da ciddi miktarlarda kullanılmaktadır.

Kömür, bünyesinde çeşitli organik ve inorganik mineraller bulundurmakta, bu mineraller kömürün yanması sırasında çeşitli olumsuz etkiler göstermektedir. Daha önceden de belirtildiği gibi kömürde bulunan kükürt türleri yanma sırasında oksijen ile birleşerek SO_x gazlarını oluşturmaktadırlar. Bu gazlar atmosfere yayıldığında, havadaki su buharı ile birleşip asit yağmurlarının oluşmasına neden olurlar. Asit yağmurları düştükleri bölgelerde toprağın ve suyun pH değerlerini değiştirerek canlı yaşamını olumsuz yönde etkilemektedir. Ayrıca kömürün içerdiği kükürt, sadece hava kirliliğine değil, aynı zamanda cüruf oluşumuna, kazan borularının tıkanmasına ve yakma sırasında kullanılan makine/teçhizat üzerinde de korozyona neden olmaktadır (Ali ve ark, 1992: Li ve Guo, 1996: Çubuk, 1999: Demirbaş, 1999: Bozdemir ve Durusoy, 1999: Das ve Sharma, 2001: Kawatra ve Eisele, 2001: Mukherjee ve ark, 2001: Karaca, 2003: Mukherjee ve Borthakur, 2003a: Mukherjee ve Borthakur, 2003b: Cara ve ark, 2003: Cordero ve ark, 2004: Park ve ark, 2005: Pandey ve ark, 2005: Demirbaş, 2006: Orjani ve ark, 2006: Gürü, 2007: Levent ve ark, 2007: Demirbaş, 2007: Mi ve ark, 2007: JJie ve ark, 2008: Demir, 2011). Ayrıca termik santrallerde yakılan kömürlerin kükürt içeriğinin belirli bir sınır altında olması da düşük kükürtlü kömürlerin kullanımını gerektirmektedir.

Bu amaçla, düşük kükürtlü kömür kaynaklarının az olmasından dolayı mevcut kömürlerin içerdikleri kükürtlerin çevresel etkilere neden olmadan azaltılarak kullanılmasını amaçlayan teknolojiler geliştirilmiştir. Bunlar;

1. Yakılma öncesi kükürt uzaklaştırma,
2. Yakma sırasında kükürt uzaklaştırma ve
3. Yakma sonrası baca gazındaki kükürdün tutulmasıdır.

Kömür yakma öncesi kükürt uzaklaştırma işlemleri fiziksel, kimyasal ve biyolojik prosesler ile yapılabilmekte, kömür yakma sırasında ise kömüre kireç ilave edilerek yanma esnasında oluşacak kükürt dioksit kimyasal olarak küle bağlanmakta ve atmosfere karışması engellenmektedir. Kömür yanma sonrasında ise baca gazlarından geçmekte olan kükürt dioksit bileşikleri çeşitli absorbanlar yardımıyla tutulmakta ve atmosfere karışması engellenmektedir. Yanma sırasında ve yanma sonrasında kullanılan yöntemlerle yüksek kükürt uzaklaştırma başarıları elde edilirken yatırım maliyetlerinin toplam yatırım maliyetinin %40'larına varmasından dolayı pek tercih edilmemektedir. Bu yüzden en sık kullanılan yöntemlerin başında yakma öncesi kükürt uzaklaştırma yöntemleri gelmektedir.

2.1. Yakma Öncesi Kükürt Uzaklaştırma Yöntemleri

Kükürtdioksidin (SO_2) çevreye yayılarak zararlı hale gelmesini önlemek için kullanılan en yaygın yöntem yakma öncesi kömürdeki kükürdün uzaklaştırılması prosesleridir. Yakma öncesi uygulanan kükürt uzaklaştırma yöntemleri fiziksel, kimyasal ve biyolojik olmak üzere 3 sınıfa ayrılmaktadır (Weng ve Wang, 1992: Erşahin ve ark, 1997: Çubuk, 1999: Sütçü, 2004: Nam ve Park, 2004: Demirbaş ve Balat, 2004: Uzun ve Özdoğan, 2006: Demir, 2011). Fiziksel yöntemlerle kükürt uzaklaştırma işlemlerinde genel olarak kömür belirli bir tane boyutunun altına indirilerek kükürt kaynağına neden olan minerallerin serbestleşmesi sağlanır ve daha sonrasında yoğunluk farkından yararlanarak kükürt kaynağı mineral kömürden uzaklaştırılır. Bu yöntem ile kömürdeki inorganik kökenli kükürtlerin %90-95'lik kısmı toplam kükürdün %20-30'luk kısmı uzaklaştırılabilir. Ancak, ince boyutlarda ($-100\mu m$) bulunan inorganik kükürt ile kömüre moleküler olarak bağlı bulunan organik kükürdün uzaklaştırılması mümkün değildir. Bu durum birçok kimyasal kükürt uzaklaştırma yönteminin gelişmesine neden olmuştur (Mukherjee ve

Borthakur, 2003b; Demirbaş ve Balat, 2004; Demir, 2011). Daha sonrasında ise kimyasal yöntemlerin bazı zararlı yan ürünler oluşturmalarına ve kalorifik değerleri düşürmelerine karşı olarak kükürt uzaklaştırma proseslerinde bakterilerin kullanıldığı biyolojik yöntemler geliştirilmiştir (Prayuenyong, 2002).

2.1.1. Fiziksel Yöntemler

Fiziksel yöntemler ile kömürden kükürt uzaklaştırılması, içerdiği organik ve inorganik kısımların birbirlerinden farklı fiziksel özellik sergilemeleri ve bu özellikler kullanılarak kükürdün uzaklaştırılması prensibine dayanmaktadır. Bu fiziksel özellikler; yoğunluk, manyetik özellik ve yüzey özellikleridir. Bu özellikler kullanılarak kömürde bulunan inorganik kükürt uzaklaştırılabilirken organik kükürt kömüre moleküler olarak bağlı olduğu için uzaklaştırılamamaktadır. Ayrıca kömürde bulunan sülfat kökenli kükürtler ise kömür yıkama işlemleri sırasında çözünmekte ve suya geçmekte, bu sayede çevreye herhangi bir olumsuz etkileri olmamaktadır.

Fiziksel yöntemlerle kükürt uzaklaştırma işlemlerinde;

- İnorganik (piritik) kükürdün organik kükürde göre fazla olması,
- İnorganik kükürdün neredeyse tamamını oluşturan pirit mineralinin tane boyutunun büyük olması,
- Fiziksel yöntemler ile kükürt uzaklaştırma öncesi pirit mineralinin ya tamamı yada çok büyük kısmının serbest halde olması gerekmektedir.

Bu koşulların oluşması durumunda fiziksel yöntemlerin kullanılması ekonomik olabilmekte, aksi takdirde hem ekonomik olmamakta hem de inorganik kükürtlerin büyük bir kısmı kömürden uzaklaştırılamamaktadır.

İnorganik kükürdün uzaklaştırılmasında piritin serbestleşme boyutuna bağlı olarak kullanılan fiziksel yöntemler Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Tane boyutuna göre piritin kömürden fiziksel olarak uzaklaştırılması için kullanılan yöntemler (Vonhane, 1975: Yıldırım, 1993: Boyatan, 1994: Asmatülü, 1995: Kılıbık, 1997: Sevinç, 1997: Kural, 1999: Horasan, 2010: Demir, 2011).

Yöntem	Makine	Tane Boyutu (mm)
Yaş	Jigler	10-0,5
	Oluklar	10-1,5
	Sallantılı Masa	6-0,06
	Flotasyon	0,05-0,75
	Hidrosiklon	6-0,06
	Ağır ortam siklonu	25-0,5
	Yüksek alan şiddetli yaş manyetik ayırıcı	<1
Kuru	Yoğunluğa göre toz atımı	<10
	Elektrostatik ayırıcı	<1,5
	Yüksek alan şiddetli manyetik ayırıcı	<1,5
	Kuru akım ayırımı	3-0,06

Jigler: Çeşitli jigler ile kömürden kükürdün uzaklaştırılmasıyla ilgili çalışmalar yapılmış ancak pek başarılı olamamışlardır. Kömür yıkama tesislerinin %35-40'ında jigler kullanılmaktadır. Genellikle Baum tipi jigler kullanılırken son zamanlarda üretilen Batac ve feldspat jigleri, -10 mm boyutlarındaki kömür kazanma verimini ve kapasiteyi artırmıştır. Homer City (ABD) kömür hazırlama tesisinde iri kömürlerin (150-200 mm) yıkamasında kullanılan Batac jigleri ile düşük küllü ve düşük kükürtlü ürünler üretilmiştir (Burger, 1986). Son yıllarda geliştirilen çift tahrikli titreşimli jigler ile -2 mm'lik kömürlerden kükürt uzaklaştırma işlemlerinde başarılı sonuçlar elde edilmiştir (Breuer ve Jungmann, 1986). Daha ince tane boyutlarında jiglerin ayırma verimi düşmekte, üretilen temiz kömürdeki pirit miktarı artırmaktadır (Doğu ve ark, 1988: Çubuk, 1999: Uslu, 2002: Eker, 2007: Horasan, 2010).

Sallantılı Masa: Sallantılı masalar -10+0,06 mm'lik ince taneli kömürlerden piritik kükürdün uzaklaştırılmasında en etkin yöntemlerden birisi olarak son 20 yıla kadar kabul edilmekteydi. Rusya'daki uygulamalarda, yüksek kükürtlü Donbas Havzası kömürleri sınıflandırdıktan sonra fraksiyonlar sallantılı masada ayrı ayrı kükürt uzaklaştırma işlemine tabi tutulmakta, bu yöntem ile %95'e varan pirit uzaklaştırma sağlandığı, buna karşın toplam kükürt oranında yalnızca %24'lük bir düşüş elde edilebildiği belirtilmektedir (Demir, 2011). Sallantılı masaların Concenco

77 denilen çift katlı masalar, havalı sarsıntılı masalar ve SYL-18 santrifüj masaları gibi çeşitleri vardır. Concenco 77 türü kullanılarak toplam kükürdün %40'ı, piritik kükürdün %57'si kömürden uzaklaştırılabilir. Santrifüj masaları ile çok ince boyutlarda bile piritik kükürt uzaklaştırılabilir ve piritik kükürt içeriğinde %55-77 arasında azalma sağlanabilir (Kural, 1991; Horasan, 2010; Çubuk, 1999).

Flotasyon: Uzun yıllardır endüstriyel ölçekte uygulanmakta olan flotasyon yönteminde, ince boyutta bulunan doğal hidrofobik (su sevmez) kömür taneciklerinin hava kabarcıkları ile yüzdürülerek pirit ve diğer minerallerden ayrılması sağlanmaktadır. Hidrofilik olan diğer mineraller ise süspansiyonda kalmaktadır (Çubuk, 1999; Eker, 2007). Flotasyon yöntemi daha çok doğal hidrofobik bulunan taşkömürlerine uygulanan bir yöntemdir. Linyitlerin doğal hidrofobik özellikleri düşük olmalarından dolayı zorluklar yaşanmaktadır.

Tsai (1985) ve Xiu-Xianga ve arkadaşlarının (2009) ayrı ayrı yaptıkları çalışmalarda flotasyon yöntemiyle kömürden mineral maddelerin uzaklaştırılması araştırmışlardır. Benzer olarak her iki araştırmacıda tane boyutu küçüldükçe temiz kömüre mineral madde karışımının arttığını ve işlemin güçleştiğini belirlemişlerdir. Daha temiz kömür elde edebilmek için serbestleşmenin artırılması gerektiği, bunun içinde daha ince boyutlara öğütme gerektiğini ifade etmişlerdir. Bu durumun hem maliyeti artıracığını hem de teknik olarak yapılacak mineral madde uzaklaştırma işini zorlaştıracağını belirtmişlerdir.

Stonestreet ve Fransidiz (1988; 1989; 1992) tarafından yapılan bir diğer çalışmada kömürün içerdiği mineral madde ve piritin uzaklaştırılmasında düz ve ters flotasyon teknikleri kullanmışlardır. Araştırmacılar, çalışmalarında temiz kömüre kuvars karıştırarak flotasyon başarısını belirlemeye çalışmışlar ve kömürün kül içeriğinin düz flotasyonda daha düşük olduğunu belirlemişlerdir. Kawatra ve Eisele (1997) kömürden piritik kükürdün uzaklaştırılmasında flotasyon yönteminin kullanımını araştırmış ve çalışmalarında farklı pirit bastırıcılarının etkinliğini test etmişlerdir. Sonuç olarak yeni öğütülmüş pirit yüzeyinin hidrofilitesinin yüksek olduğunu ve yüksek pH değerlerinde daha kolay bastırılabilirliğini belirlemişlerdir.

Vamvuka ve Agridiotis (2001) Yunanistan kömürleri ile yapmış oldukları çalışmalarında düşük ısı değere sahip linyit kömürlerinden kükürdün

uzaklaştırılmasında flotasyon yöntemini kullanmışlardır. Çalışmalarında pH, tane boyutu ve çözelti yoğunluğu gibi parametrelerin etkisini araştırmışlardır. Yapmış oldukları deneysel çalışmalar, düşük ranklı kömürlerin hidrofilik fonksiyonel yapıları nedeni ile düşük akış gücüne sahip olmalarının zenginleştirme işlemini zorlaştırdığını ortaya koymuştur.

Demirbaş (2002a) yaptığı flotasyon çalışmalarında 6 farklı yüksek kükürt içerikli ve 3 farklı düşük kükürt içerikli linyit kömürlerini kullanarak mineral madde ve kükürt uzaklaştırılmasını araştırmışlardır. Çalışmalarında yüksek kükürt içeren kömürlere düz ve ters flotasyon testleri uygulamışlar ve elde ettikleri bu ürünlere liç (bazık ve otoklav) işlemi uygulayarak toplam kükürdün %33,5'ini uzaklaştırabilmişlerdir.

İman (2006) flotasyon ile yaptığı çalışmada yüksek kükürt içeren Artvin Yusufeli Müzret Bölgesi'nin bitümlü kömürlerinden kükürt uzaklaştırmaya çalışmıştır. Yaptığı mikroflotasyon ve mekanik flotasyon çalışmalarında kömürün kükürt içeriğini %1,5'un altına indirememiş ve kömürün flotasyon ile temizlenmeye uygun olmadığına karar vermiştir.

Zhu ve arkadaşları (2003) dört farklı Çin kömüründen kükürdün flotasyonda elektrolitik indirgeme yöntemi kullanılarak uzaklaştırılabilirliğini araştırmışlardır. Bu çalışmalarında piritik kükürdün %89'unu uzaklaştırmayı başarmışlardır. Ayrıca, çalışmalarında taze yüzeylere sahip piritlerin, hidrofilitesinin daha yüksek olduğunu ve zamanla yüzeylerinde meydana gelen oksitlenme ile hidrofilitesinin azalarak hidrofobitesinin arttığı, böylece kömür ile beraber yüzdüklerini belirlemişlerdir. Abdollahy ve arkadaşları (2006), İran Tabas Mezino kömürlerinden kükürt uzaklaştırmak için flotasyon ve kimyasal yöntemleri birlikte uygulamışlardır. Toplam %2,36 kükürt içeren kömürden bu iki yöntemin beraber kullanıldığı çalışmalar ile %85,5 kükürt ve %82,34 oranında külün uzaklaştırılabildiğini ifade etmişlerdir.

Flotasyonla birlikte ultrasonik dalgaların uygulandığı bir başka çalışmada %3,82 kükürt içeren Çin Xiazhuang kömürlerinden mineral madde ve kükürt uzaklaştırmaya çalışılmıştır. Deneysel çalışmalarda flotasyon öncesi ultrasonik ses dalgaları uygulayarak kömür numunelerinde taze yüzeylerin oluşması sağlanmıştır.

Bu yöntem kullanılarak flotasyon veriminde %19'luk bir artış sağlanırken, külde %1,24, kükürtte ise %0,64'lük bir azalma sağlanmıştır (Kang ve ark, 2007 ve 2008).

Saydut (1999) Güneydoğu Anadolu bölgesi asfaltit ve linyitlerinden flotasyon ve ağırortam yöntemlerini kullanarak kükürt uzaklaştırmaya çalışmıştır. Flotasyon yöntemiyle piritik kükürdün %80'i uzaklaştırılabilmektedir.

Yağ Aglomerasyonu: Seçimli yağ aglomerasyonu yönteminde kömür taneciklerinin sudaki süspansiyonuna az miktarda yağ ilave edilerek hidrofilik taneciklerin yüzeyinin seçimli olarak kaplanması sağlanmaktadır. Yağ ile kaplanmış taneciklerin birbirine yapışması ile büyük topaklar ve aglomerantlar oluşmaktadır. Bu topaklar, aglomere olmamış hidrofobik kömür taneciklerinden eleme yoluyla ayrılmaktadır. Bu yöntem, birkaç mikrondan milimetre mertebelerine değişen boyuttaki kömürlere uygulanabilmektedir. Piritin uzaklaştırılmasını kolaylaştırmak için bazı ön işlemler uygulanabilmektedir. Bu ön işlemler; demiri oksitleyen bakterilerin veya sıcak alkali çözeltilerin kömüre uygulanması veya sodyum metafosfat'ın ilave edilmesi sonucunda pirit yüzeyinin daha hidrofilik hale getirilmesi sayılabilir (Çinpolat, 1998; Eker, 2007; Vamvuka ve Agridiotis, 2001; Özel, 2006).

1980'lerde geliştirilen Otisca-T prosesi ile 15 mikronun altına öğütülmüş kömürlerden piritlerin %90 başarı oranı ile uzaklaştırılabildiği, proseste gerekli olan öğütme ve aglomerasyon masraflarının 19-22 \$/ton olduğu belirlenmiştir (Mishra, 1993; Uslu, 2002)

Sırnak asfaltitlerinin kullanıldığı bir çalışmada, seçimli yağ aglomerasyonu ile mineral madde ve kükürt uzaklaştırmaya çalışılmıştır. Bu çalışmalarda %97,3 yanabilir verim ile %36,8 kül içeren ürün elde etmişlerdir. Ayrıca araştırmacılar göl ve deniz suyunun aglomerasyon tekniğinde uygulanabilirliğini incelemiş ve sonuçların yeteri kadar olumlu etkiler göstermediğini belirtmişlerdir (Abakay ve ark, 2004). Şahinoğlu ve Uslu (2008) ise yüksek oranda piritik kükürt içeren (%8,45 toplam S, %5,17 piritik kükürt ve %2,22 organik S) Yusufeli Muzret kömürlerinden mineral madde ve kükürt uzaklaştırılmasında yağ aglomerasyonunun kullanımını araştırmışlar, bu yöntem ile piritik kükürtte %85,17 oranında, külde ise %59,98 oranında uzaklaştırma sağladıklarını belirtmişlerdir.

Yavuz (2010), kömürün yağ aglomerasyonu yöntemiyle temizlenmesinde atık motor yağlarının kullanılabilirliği incelemiştir. Çalışmalarında Müzret (Yusufeli-Artvin) kömürü, atık motor yağı ile aglomera etmiş, kömür oranı, atık motor yağı oranı, aglomerasyon süresi, kömür tane boyutu, karıştırma hızı, pülp pH'ı, yıkama suyu miktarı ve aglomerat kazanım eleği boyutunun aglomerasyonun performansı üzerine etkilerini incelenmiştir. Çalışmalarında, kül ayırma etkinliği dikkate alındığında en başarılı sonuç %99,65 organik madde verimiyle külün %27,62'sinin ve piritik kükürtün %16,40'ının uzaklaştırıldığı deneyde elde etmiştir.

Hidrosiklon: -0,5 mm kömürlerin temizlenmesinde en etkin yöntem olan flotasyona alternatif olarak gösterilen hidrosiklonlarda verim, flotasyona göre düşük olmasına rağmen, düşük yatırım masrafları, onları uygulamada çekici yapmaktadır (Kural, 1991: Horasan, 2010). Martinez ve arkadaşları (2003) İspanyol kömürleri üzerine yaptıkları çalışmalarında %2,4 kükürt içeren kömürlerden hidrosiklon, flotasyon ve biyolojik yöntemleri kullanarak kül ve kükürt uzaklaştırmaya çalışmışlardır. Sadece hidrosiklon kullandıkları çalışmalarında külde %22, kükürtte ise %21'lik uzaklaştırma sağlamışlardır.

Ağır Ortam Ekipmanları: Küçük tane boyutlarında bulunan piritin ağır ortam ekipmanları kullanılarak uzaklaştırılması bazı araştırmacılar tarafından denenmiştir. Çalışmalarında ağır ortam hazırlamak için özgül ağırlığı $1,48 \text{ gr/cm}^3$ olan Freon-11 (trichlorofluoromethane) kullanımını tercih etmişlerdir. Freon-11'in kullanılması ile 77 μm boyutuna kadar olan kömürün bile pirit içeriği düşürmeyi başarmışlardır (Yaman, 1996: Eker, 2007). Bunun yanında ağır ortam siklonları ince kömürlerin temizlenmesinde dünyada en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntemin tek sakıncası, ince tanelerde ortamın akışkanlığının ayırım verimini olumsuz yönde etkilemesidir. Ağır ortam siklonlarının uygulama alanları 12 mm'nin altındaki kömürlerdir. Piritin serbest halde bulunduğu ince tane boyutlarında ağır ortam siklonları ile kesin ayırım yapılabilir. Ağır ortam ayırıcılarından Vorsyl, Larcodems, Dynawhirpool ve Tri-Flo sistemleri de siklonlar gibi merkezkaç kuvvetiyle ayırım yapsalar da bu ekipmanlar ancak iri boyutlardaki kömürlere uygulanabilmektedirler (Demir, 2011).

Knelson Konsantratör: Literatürde, kömürden piritik kükürdün uzaklaştırılmasıyla ilgili olarak, Byron Knelson tarafından 1970 yılında icat edilen, Knelson konsantratörünün kullanıldığı çalışmalar da bulunmaktadır. Knelson konsantratörü, santrifüj kuvvet ve akışkan bir tabakadan yararlanarak tanecikler arasında bulunan yoğunluk farkını baz alarak ayırma gerçekleştirmektedir (Knelson, 1992: Klein ve ark, 2010: Demir, 2011). Rubiera ve arkadaşları (1997), ince boyuttaki İngiliz kömürlerinin zenginleştirilmesiyle ilgili yapmış oldukları çalışmalarında, Multi Gravite Seperator (MGS), Knelson konsantratör ve hidrosiklonu kullanmışlar ve sonuçları karşılaştırmışlardır. Yaptıkları deneylerde her üç cihazında kömür zenginleştirmede etkili olduğunu, MGS ve Knelson konsantratörün küçük tane boyutlarında daha etkili oldukları belirlenmiştir. Ayrıca araştırmalarında, hidrosiklonların diğer iki cihaza göre daha iyi ayırma sağladığı belirtilmiştir.

Falcon Konsantratör: Kökkılıç (2011) yaptığı doktora tez çalışmasında Falcon konsantratörün kömür zenginleştirmesini modellemiştir. Yaptığı çalışmalarda kül ve kükürt uzaklaştırmaları modellemiştir. Çalışmada %7,21 kükürt içeren kömürü zenginleştirerek %2,15 kükürtlü kömür üretmeyi başarmıştır. Bu sayede falcon konsantratör ile toplam kükürtün %75,18'ini uzaklaştırmıştır. Baştürkçü (2011) ise benzer olarak falcon konsantratör kullanarak Tunçbilek kömürlerinden piritik kükürdü uzaklaştırmaya çalışmıştır. Çalışmaları sonucunda piritik kükürdün %50-60'ını uzaklaştırabilmiştir.

Manyetik Ayırıcılar: Kömürün diyamanyetik, piritin ise paramanyetik olmasından doğan manyetik özellik farklılığı, piritin kömürden uzaklaştırılmasında manyetik ayırma yönteminin uygulanabileceğini göstermektedir (Kural, 1991: Horasan, 2010). Ancak kömürden piritin ayrılması için klasik manyetik ayırma yöntemlerinin yetersiz kaldığı bilinmekte, ayırma performansını arttırmak için piritin manyetik duyarlılığının artırılmasının gerekli olduğu ifade edilmektedir. Klasik ısıtma uygulandığında, pirit ile beraber kömürün organik kısmı da ısınmakta, bu durum kömürün ısı değeri üzerinde olumsuz etkiler göstermektedir. Isıtma işleminin selektif olarak gerçekleştirildiği, doğrudan piritin ısıtılabilirdiği mikrodalda enerji ile çeşitli denemeler gerçekleştirilmiş, denemeler sonucunda olumlu sonuçlar elde

edilebilmiştir (Çubuk, 1999: Toroman ve Depçi, 2007: Batar, 2004: Demir, 2011). Çelik ve Somasundaran (1994), Kömüre 170 °C'de demir pentakarbonilin uygulanması sonucunda, pirit taneciklerinin yüzeyinde yüksek manyetik özellik gösteren pirohit oluştuğunu ve manyetik ayırıcılar ile piritin kömürden uzaklaştırılabildiğini belirtmişlerdir.

Uslu ve Atalay (2003), %3,9 toplam kükürt içeren Aşkale linyit kömürlerinden kükürdün uzaklaştırılması için manyetik ayırma yöntemini uygulamışlar ve bu işlem öncesinde piritin manyetik duyarlılığını arttırmak için mikrodalga enerjiden yararlanmışlardır. Bu işlem sırasında piritin manyetik duyarlılığını arttırmak için ortama iyi bir mikrodalga absorblayıcısı olan manyetit ilave etmişlerdir. Bu çalışma ile külde %21,57'lik, piritik kükürtte ise %55,11'lik bir uzaklaştırmanın sağlandığını rapor etmişlerdir.

Yüksek Alan Şiddetli Manyetik Ayırıcılar: Yüksek alan şiddetli manyetik ayırıcı (HGMS) kullanılan teknikte, ince flamanlar halindeki bir ferromanyetik malzeme bir elektromanyetik alana bırakılır. Bu işlem, mikrometre boyutunda bulunan ve zayıf özellik gösteren tanecikleri bile manyetik yolla ayırabileceği ölçüde manyetik hale getirebilen çok güçlü manyetik alanlı bölgeler oluşturur. Manyetik alan şiddeti her noktada aynı olmaktadır. Belirli manyetik şiddete sahip olan alandan geçen bir taneciğin, hangi ölçüde manyetik hale geçeceği taneciğin hacmine bağlı olduğundan, HGMS tekniğini uygulayarak kömürden kükürt giderilmesinin etkinliği taneciğin boyutunun küçültülmesi ile artmaktadır. HGMS tekniği, zayıf manyetik özellik gösteren pirit ve diğer minerallerin, diyamanyetik özellik gösteren kömürün organik kısmından ayrılabilmesinde laboratuvar ölçeğinde uygulanabilmektedir (Yaman, 1996: Eker, 2007).

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

belirlemişlerdir. Bir diğer araştırmacı olan Ateşok ve arkadaşları (1999), İstanbul-Yeniköy linyit kömürlerinden kükürdün uzaklaştırılması için, yüksek alan şiddetli manyetik ayırıcı kullanmışlardır. Çalışmalarında piritin manyetik duyarlılığını arttırmak için ısı işlem uygulamışlar ve %3,19 olan toplam kükürt içeriği %1,40'a düşürülmüştür. Benzer olarak Renda ve arkadaşları (2001) tarafından yapılan çalışmada, Tunçbilek linyitlerine ısı işlem uygulayarak, piritin manyetik duyarlılığı arttırılmaya çalışılmış ve yüksek alan şiddetli manyetik ayırıcı ile %3,98 olan kükürt içeriği %1,27'ye, %39,37 olan kül içeriği %22,08'e düşürülmüştür.

2.1.2. Kimyasal Yöntemler

Kömürün bünyesinde bulunan organik ve inorganik kükürdün fiziksel yöntemler ile uzaklaştırılamaması, kükürt ile seçimli olarak tepkimeye girme özelliğine sahip kimyasal maddelerin kullanıldığı yöntemlerin geliştirilmesine neden olmuştur. Bu yöntemlerin uygulanması sonucunda kömürde bulunan kükürt ya doğrudan kömürden ayrılmakta ya da kömürden kolayca uzaklaştırılabilen bir yapıya dönüştürülmektedir (Çubuk, 1999: Özel, 2006: Eker, 2007: Khoushnahad, 2009: Horasan, 2010: Demir, 2011). Kimyasal yöntemleri iki grupta ele almak mümkündür.

- Kuru ortamda gerçekleştirilen ısı işlemler ile kükürt uzaklaştırma
- Yaş kimyasal yöntemler ile kükürt uzaklaştırma

Kimyasal kükürt giderme işlemlerinde genel olarak kömür bir kimyasal çözeltisi ile muamele edilmekte, öncesinde veya sonrasında bir ısı işleme maruz kalmakta, bazı durumlarda işlemler basınçlı ortamlarda yapılmakta ve kömür kurutularak çözeltiden arındırılmaktadır.

2.1.2.1. Kuru Ortamda Gerçekleştirilen Isıl İşlemler

Kuru ortamda gerçekleştirilen ısı işlemlerde, kömür bir ısıtıcıda açık hava koşullarında kuru olarak ısıtılmakta, kükürdün H_2S formuna dönüşerek ortamdan uzaklaştırılması sağlanmaktadır. Bu tekniklerde ortamdan uzaklaşan kükürt tutulmakta ve farklı formlarda kazanılmaktadır. Ayrıca kuru ısıtma işlemleri sırasında ortama farklı gazlar vererek kükürdün davranışını değiştirmek ve işlemde elde edilen kükürt uzaklaştırma verimini artırmak mümkündür. Bu sayede organik ve inorganik kükürdün bir kısmı uzaklaştırılabilmektedir.

Kömürden kükürdün kuru ortamda ısı işlemleri ile uzaklaştırılmasında klasik ısıtma (konvansiyonel) yöntemleri uygulanırken (Sütçü, 2004: Jorjani ve ark, 2006: Uzun ve Özdoğan, 2006: Karaca, 2003: Koca ve ark, 2007: Nam ve Park, 2004: Ateşok ve ark, 1999: Renda ve ark, 2001: Elsamak ve ark, 2003: Demir, 2011), mikrodalga enerji yardımı ile ısı işlemin uygulandığı çalışmalar da mevcuttur (Rowson ve Rice, 1990: Batar, 2004: Toraman ve Depçi, 2007: Elsamak ve ark, 2003: Demir, 2011).

Klasik Isıtma: Kömürdeki kükürt türleri ısı işlem sırasında farklı davranışlar sergilerler, inorganik kükürt içerikleri daha düşük sıcaklıklarda (350-600 °C) bozulmaya başlarken, organik kükürt türleri daha yüksek sıcaklıklarda (600-1000 °C) değişim gösterirler. Piritik kükürt 350 °C'de protite dönüşmeye başlar, 400 °C'de piritin büyük çoğunluğu protite dönüşmüş olmakta, 500 °C'de pirit bütünüyle protite, protitinde bir kısmı trolite dönüşmeye başlamaktadır. 700 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda ise protit bütünüyle trolite dönüşmektedir. Organik kükürt yapılarından tiyofen ve tiyoeter grupları ısı işleme direnç göstermektedirler, bu nedenle yüksek sıcaklıklara kadar yapılarını muhafaza etmektedirler. Yapılan pek çok koklaştırma işlemlerinde, düşük sıcaklıklarda piritik kükürt bütünüyle bozunduğu için, kok daha çok organik kükürt içermektedir (Gryglewicz ve Jasienko, 1988: Gryglewicz ve ark, 1996: Gryglewicz, 1996: Demir, 2011).

Asmatulu ve arkadaşları (1997) tarafından düşük kükürt içerikli kömürlerden kükürt uzaklaştırmak amacıyla düşük sıcaklıklarda ısı işlemleri uygulanmıştır. 650 °C ve 50 dakika işlem sonucunda %1,86 kükürt içeren İstanbul Bölgesi kömürlerinde

%63 kükürt uzaklaştırma oranında başarı elde etmişlerdir. Benzer olarak bir başka çalışmada %2,27 kükürt içeren Baykara kömürleri ile %10,80 kükürt içeren Mengen kömürleri kullanılmıştır. 750 °C'de ısıtma işlemde gerçekleştirilen bu çalışmada Baykara kömürleri için %42,2, Mengen kömürleri için %57 oranında kükürt uzaklaştırma sağlandığı rapor edilmiştir (Erşahin ve ark, 1997)

Horasan (2010) yaptığı çalışmada, farklı bölgelerden (Kütahya-Seyitömer, Kütahya-Tunçbilek, Kütahya-Gediz, Manisa-Soma ve Tekirdağ-Malkara) farklı kömürleşme derecelerine sahip kömürlerin düşük sıcaklık koklaştırması ve manyetik zenginleştirme işlemleri ile kalitelerinin artırılarak temiz kömür üretimi amaçlamıştır. Çalışmalarında tüm kömürleri -1 mm altına kırıldıktan sonra -1+0,125 mm boyut grubunda sınıflandırılıp bu boyutta farklı sıcaklık (500, 550 ve 600 °C) ve sürelerde (15, 30 ve 60 dakika) düşük sıcaklık koklaştırması yapılarak kömürlerden uçucu madde ve kükürt uzaklaştırılabilirliği araştırılmıştır. Gediz kömürü hariç tüm kömürlerde önemli başarı yakalamıştır. Kömürlerin sahip oldukları toplam kükürt miktarları yapılan düşük sıcaklık koklaştırmasıyla Soma, Seyitömer, Tunçbilek, Tekirdağ ve Gediz sıralamasında sırasıyla %74, %56, %49, %31 ve %15 oranında uzaklaştırılmıştır. Düşük sıcaklık koklaştırmasını takiben yapılan manyetik ayırma ile ise yine Gediz kömürü hariç tüm kömürlerde %1'in altında kükürt içeriğine sahip düşük kül içerikli temiz kömürler elde etmiştir.

Renda ve arkadaşları (2001) %3,98 kükürt içeren Tunçbilek linyitlerine farklı sıcaklıklarda ısıtma işlem uygulayarak piritik kükürdün manyetik duyarlılığını arttırıp, manyetik ayırma ile kükürdü uzaklaştırmaya çalışmışlardır. Çalışmalar sonucunda toplam kükürt içeriği %1,27'ye düşürülmüş ve %39,37 olan kül içeriği %22,08'e düşürülmüştür. Xu ve arkadaşları (2003) önceki çalışmalardan farklı olarak kömürden kükürt uzaklaştırmak amacıyla ortama çeşitli organik katkılar (etanol ve aseton) ilave ederek ısıtma işlem uygulamışlardır. Kullandıkları bu organik katkıların organik kükürdün davranışını pozitif yönde etkilediğini belirlemişler, artan katkıyla kükürt uzaklaştırmada artış kaydetmişlerdir.

Nam ve Park (2004) düşük kükürt içeriğine sahip Avustralya %0,63, Güney Afrika %0,63, Dogye %1,43 ve Jangseang %0,74 kömürlerinden ısıtma işlem ve kimyasal yöntemle kükürt uzaklaştırmaya çalışmışlardır. Yaptıkları çalışmalar

sonucunda Jangseang %0,1, Degyede %0,5, Avustralya %0,23 ve Güney Afrika kömüründe %0,25 kükürt içeriği elde etmişlerdir.

Uzun ve Özdoğan (2006) altı farklı kömür türünden ısıtma işlemi ile kükürt uzaklaştırmaya çalışmış ve kömürün içerdiği çeşitli mineral maddelerin ısıtma işlemi sırasında çeşitli etkilere neden olduğunu ve kükürt uzaklaştırmayı olumsuz yönde etkilediklerini belirlemişlerdir.

Bir başka çalışmada, biri yüksek küllü ve %3,8 piritik kükürde sahip, diğeri %6,41 organik kükürde sahip iki farklı Çin kömürünü 400-700 °C’de nitrojen ve hidrojen basınçları altında ısıtma işlemi tabi tutulmuştur. Isıtma işlemi sırasında 600 °C’nin altında H₂ gazı, yüzeydeki kükürt ile kolayca reaksiyona girerek H₂S oluşmakta, 600 °C üzerinde H₂ serbest radikaller ile eşleşmemektedir. Böylece yüzeye yakın kükürt içerikleri ısıtma işlemi sırasında ilk olarak etkilendikleri ifade edilmektedir (Lui ve ark, 2008).

Koca ve ark (2007), %2,5 kükürt içerikli Seyitömer linyit kömürlerinden kükürdün ve uçucu maddenin uzaklaştırılması için ısıtma işlemi ve ardından kömür içerisindeki piritik kükürdü uzaklaştırmak için yüksek alan şiddetli kuru manyetik ayırma işlemi uygulamışlardır. Sadece ısıtma yapılarak yavaş ısıtma ile %58,15, hızlı ısıtma ile %60,24 ve flaş ısıtma ile %62,31 oranında kükürt uzaklaştırma elde edildiğini belirtirken, ısıtma işlemi sonrası manyetik ayırma uygulayarak sırası ile %82,68, %84,40 ve %86,55 oranında kükürt uzaklaştırma sağlayabilmişlerdir.

Mikrodalga Isıtma: Mikrodalga enerji ile ısıtma klasik ısıtmadan yapısal olarak farklıdır. Klasik ısıtmada malzeme, ortam ısıdıktan sonra dıştan içe doğru kademeli olarak ısınırken, mikrodalga ısıtmada, malzemenin derinliklerine nüfuz edebilen elektromanyetik enerji sayesinde çok daha hızlı ve daha az enerji sarfıyatı ile içten dışa doğru bir ısıtma sağlanabilmektedir (Huang ve Rowson, 2001: Uslu ve Atalay, 2003: Yağmur ve ark, 2005: Uslu ve ark, 2003: Kingman ve ark, 2000: Eskıbalcı, 2007: Özbayoğlu ve ark, 2009: Demir, 2011).

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

dostu olması diğer avantajlarıdır (Toraman ve Depçi, 2007: Kingman ve ark, 2000: Eskibalcı, 2007: Demir, 2011).

Mikrodalga enerji birçok alanda uygulama alanı bulabildiği gibi aynı zamanda kömürden kükürdün uzaklaştırılmasında da kullanılmış, fakat oluşum mekanizması hakkında yeteri kadar bilgi elde edilememiştir. Mikrodalga enerji kömür ve mineral madde üzerinde farklı etkiler göstermektedir. Derinlemesine ve seçimli olarak etkiyen mikrodalga enerji, kömürde bulunan kükürdün bir kısmının H_2S ve SO_2 şeklinde ortamdan uzaklaştırılmasını sağlamaktadır. Geriye kalan kükürdün ana kaynağı olarak gösterilen piritin mikrodalga enerji ile kömürden 9 kat daha hızlı ısındığı bilinmektedir. Kömür (-0,4 emu/gr) ile pirit (-0,8 emu/gr) arasında azda olsa bir manyetik duyarlılık farkının olduğu, ısı işlem uygulanarak piritin protite (331,45-2800 emu/gr) dönüştürülmesi ile manyetik duyarlılığının önemli oranda arttırılabildiği bilinmektedir. Böylece düşük alan şiddetli manyetik ayırıcılar ile kömürden piritik kükürt uzaklaştırılabilmektedir (Mi ve ark, 2007: Elsamak ve ark, 2003: Uslu ve Atalay, 2003: Uslu ve ark, 2003: Özbayoğlu ve ark, 2009: Demir, 2011). Mikrodalga enerji altında kömürde bulunan pirit ve markazitin bozunma hızlarını karşılaştırmak için yapılan çalışmada, markazitin, piritten daha düşük sıcaklıklarda bozunduğunu, mikrodalga enerji altında daha hızlı ısındığı belirlenmiş ve tane boyutunun küçülmesi ve mikrodalga enerji güç seviyesinin artması ile uzaklaştırılan kükürt miktarını arttırdığı belirlenmiştir (Huang ve Rowson, 2001).

Uslu (2002), Aşkale kömürlerinden mikrodalga ısıtma sonrası manyetik ayırma ile kükürt uzaklaştırmayı araştırmıştır. Sadece pirit örnekleriyle yaptığı deneylerde, mikrodalga ile ısıtılan pirit numunelerinin %98'inin manyetik ayırıcı ile uzaklaştırılabildiğini belirlemiştir. Çeşitli boyutlardaki ön temizlenmiş kömür mikrodalga fırında farklı sürelerde ısıtılmış ve ısıtılan numuneler manyetik ayırmaya tabi tutulmuştur. Bu sayede toplam kükürt ve piritik kükürt içerikleri sırasıyla %32,82 ve %37,86 azaltılmıştır. Kömür içindeki piritin mikrodalga ısınma özelliğini arttırmak için ön temizlenmiş kömüre mükemmel bir mikrodalga emici mineral olan manyetit ilave edilmiştir. %7,5 manyetit ilavesiyle yapılan çalışmalarda toplam kükürt %52,05, piritik kükürt %58,20 uzaklaştırılabilmektedir.

2.1.2.2. Yaş Kimyasal İşlemler

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

- Kimyasalın kömür bünyesinde bulunan piritik ve organik kükürde seçici olarak etki etmesi,
- Kimyasalın kömürün diğer kısımlarını önemli ölçüde etkilememesi,
- Kimyasalın geri kazanılabilmesi,
- Kimyasalın kömürden ayrılabilmesi için tepkimeye girmeden ve girdikten sonra ya kolay çözünebilir ya da kolay uçurulabilir olması,
- Kimyasalın ucuz olması,
- Kimyasalın kullanılmasının yeni bir çevre kirliliği kaynağı oluşturmaması gerekir (Demir, 2011)

Kömürün kükürdünün giderilmesine yönelik olarak kullanılan kimyasal maddeleri, metaller, metal tuzları, asitler, bazlar, çözücüler, indirgeyici veya yükseltgeyiciler vs. olmak üzere gruplandırmak mümkündür (Karaca ve ark, 2003: Levent, ve ark, 2007: Alam ve ark, 2008: Demir 2011). Yaş kimyasal yöntemler kullanılarak kömürden kükürt uzaklaştırılan bazı çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Karaca ve Ceylan (1997) ekibi, Beypazarı ve Tunçbilek bölgelerindeki kömürlerden mineral madde ve kükürt uzaklaştırmak için H_2O_2 ve H_2SO_4 kullanmışlardır. Çalışmalarının sonucunda %70 mineral madde, %95 piritik olmak üzere %58 oranında toplam kükürt uzaklaştırmayı başarmışlardır. H_2O_2 ve H_2SO_4 'ün birlikte kullanıldığı çalışmalarda elde edilen kükürt uzaklaştırma oranının, H_2O_2 'nin tek başına kullanıldığında elde edilen sonuçlardan daha yüksek olduğunu belirlemişlerdir. Bir başka çalışmada ise kükürt uzaklaştırmak için nitrik asit kullanılmıştır. Bu çalışmada, nitrik asidin piritik kükürt üzerinde oldukça etkili olduğunu, aynı zamanda organik kükürdün de uzaklaştırılmasında olumlu etkiler gösterdiğini belirlemişlerdir. Ayrıca bu çalışmada, farklı organik kükürt türlerinin

sıcaklık artışı ile bozulmaya başladığını, böylece organik kükürdün bünyeden uzaklaştırılabildiğini belirlemişlerdir (Van Aelst ve ark, 2000).

Palmer ve ark (1995), oksidasyon yöntemiyle kömürden organik sülfürü uzaklaştırmaya çalışmışlardır. Bunun için kömür ile bir oksitleyici olan hidrojen peroksit (H_2O_2), perasedik asit ($C_2H_4O_3$), potasyum permanganat ($KMnO_4$) ve sodyum dikromatı ($Na_2Cr_2O_7$) kullanarak muamele etmişler ve daha sonra metanol (CH_4O) türü çözücüde organik kükürdü uzaklaştırmışlardır. Bu sayede organik ve inorganik sülfürün bir kısmını uzaklaştırmışlardır. Zhao ve arkadaşları (2002b), asetik asit ($C_2H_4O_2$) ve hidrojen peroksit (H_2O_2) karışımlarını kullanarak kömürden organik kükürdü oksitleyerek uzaklaştırmaya çalışmışlardır. En iyi sonucu -0,23mm tane boyutunda, 104 °C reaksiyon sıcaklığında 1 saat liç yaparak elde etmişlerdir. Bu şartlarda organik kükürdün %60,8'ini uzaklaştırmışlardır.

Benzer olarak Karaca ve arkadaşları da (2003) Aşkale linyitlerinden piritik kükürdün uzaklaştırılması amacıyla nitrik asit kullanmışlardır. Kömürde bulunan piritik kükürdün neredeyse tamamı, %25 HNO_3 konsantrasyonunda ve çözeltinin kaynama sıcaklığında (≈ 103 °C) uzaklaştırılabildiğini ifade etmişlerdir. Ayrıca, artan sıcaklık ve konsantrasyonun kükürt uzaklaştırmaya olumlu yönde etkilediğini belirlemişlerdir. Nitrik asidin kullanıldığı bir başka çalışmada %5,2 ve %7,7 kükürt içerikli İspanyol kömürlerinden piritik ve sülfat kükürdü uzaklaştırılmaya çalışılmıştır. Çalışmalar sonucunda İnorganik kükürdün neredeyse tamamı uzaklaştırılırken toplam kükürdünde %53'ü uzaklaştırılmıştır (Alvarez ve ark, 2003). Pietrzak ve Wachowska (2006), yaptıkları çalışmalarında nitrik asit ile oksitlenmiş yüksek kükürt içeren İspanyol Mequinenza (%4,4 S) ve Hırvatistan Labin (%4,5 S) kömürlerinden piritik kükürt uzaklaştırılmaya çalışılmıştır. Genel olarak nitrik asit ile oksitlenmiş kömürlerin yüzeylerindeki piritik kükürt tamamıyla uzaklaştırılırken, okside olmuş organik kükürt kalıntılarının bulunduğu belirtilmiştir. Gürü (2007), yüksek oranda kükürt içeren Aşkale linyitlerinden yanabilir kükürdü, nitrik asit kullanarak yanmayan kükürt formuna dönüştürmeye çalışmış, daha sonra yanmayan kükürt içeriğini tekrar nitrik asit kullanarak kimyasal işleme tabi tutmuştur. Nitrik asit konsantrasyonu ve ortam sıcaklığının etkili parametreler olduğunu ifade ederek, %38,7'lik kükürt uzaklaştırma sağlandığını belirtmiştir. Alam ve ark (2008), İran

Mezino kömürlerinden kül ve kükürt uzaklaştırmak amacıyla flotasyon ve yaş kimyasal yöntemleri beraber kullanmıştır. Kimyasal kükürt uzaklaştırma aşamasında hidroklorik ve nitrik asidi beraber kullanmıştır. İki kademe olarak yapılan bu çalışma ile toplam kükürtte %75,4'lük, külde ise %53,2'lik bir azalmanın sağlandığı belirtilmiştir. Rodriguez ve Clemente (1995), kömürden organik ve inorganik kükürdün uzaklaştırılması için nitrik asit (HNO_3) kullanmışlar ve inorganik kükürt ile organik kükürdün bir kısmını uzaklaştırabilmişlerdir.

Bir başka çalışmada ise farklı kimyasal (H_2SO_4 , HNO_3 ve HCl) kullanılarak %4,3 kükürt içeren Boragolia/Hindistan ve Ledo/Hindistan kömürlerinden mineral madde ve kükürt uzaklaştırılmaya çalışılmıştır. Yapılan deneysel çalışmada en etkili kimyasalın nitrik asit olduğu belirlenmiştir (Mukherjee ve Borthakur, 2003b). Levent ve ark (2007), Artvin-Yusufeli yüksek kükürt içeren linyit kömürlerinden kükürdün uzaklaştırılması amacıyla H_2O_2 ve H_2SO_4 kullanmışlardır. Çalışmalarında Taguchi deney tasarımını kullanarak en uygun çalışma şartlarını belirlemeye çalışmışlardır. Yaptıkları çalışmada, piritik kükürtte %97,85, toplam kükürtte %56,54, organik kükürtte %21,33 ve kül oranında %61,52 oranında azalmaların olduğu ifade edilmişlerdir. Gürü ve arkadaşları (2008a), H_2O_2 kullanarak yaptıkları çalışmalarında Tufanbeyli linyitlerini kullanmışlardır. Çalışmalarında yanabilir kükürdün oksidasyon ile yanmayan kükürt formuna dönüştürülmesi araştırmışlar ve bünyede bulunan kükürdün %74'ünü başarılı bir şekilde uzaklaştırmışlardır. Gürü ve arkadaşları (2008b), yaptıkları başka bir çalışmada Çayırhan linyitlerinden kükürdün uzaklaştırılması için permanganat (KMnO_4) kullanarak oksidasyon yöntemini uygulamışlardır. Bu çalışmalarında ise %46,37 kükürt uzaklaştırma başarısına ulaşmışlardır. Sarıöz (2005) yaptığı çalışmasında H_2O_2 ile Tufanbeyli linyitlerinden kükürt gidermeyi amaçlamıştır. Bu amaçla yaptığı çalışmalarda maksimum desülfürizasyonu, ortalama 0,25 mm partikül boyutunda, 12 saatlik reaksiyon süresinde ve %15'lik hidrojen peroksit konsantrasyonunda havada sabit tartıma getirilmiş kömürdeki yanabilir kükürt için %79 verimle ulaştırabilmiştir.

Özel (2006) yaptığı tez çalışmasında Afşin-Elbistan linyitlerini kullanarak HCl , HNO_3 , NaOH , KOH , H_2SO_4 ve HF ile kükürt uzaklaştırmaya çalışmıştır. Linyitlerin farklı konsantrasyonlardaki baz ve asit çözeltileri ile yıkanması

sonucunda sırası ile 3 M HCl ve 1 M NaOH çözeltilerinin kükürt giderilmesinde en etkili yıkama çözeltileri olduğunu belirlemiştir.

Kimyasal yöntemlerde ısıtma işlemin kullanıldığı bir başka çalışmada %5,3 toplam kükürt içeren Çayırhan linyitlerinden kükürt uzaklaştırmak amacıyla klasik ısıtma ve mikrodalga ısıtma kullanmıştır. Isıtma işlemleri uygulanarak kükürt türlerinde istenilen değişimlerin meydana gelmesinden sonra Hidroiyodik asit (HI) ile kimyasal işlem uygulanarak kükürt uzaklaştırmaya çalışılmıştır. Sonuç olarak mikrodalga ısıtma ile kısa sürelerde daha yüksek kükürt uzaklaştırma oranlarının elde edildiği ifade edilmiştir (Elsamak ve ark, 2003). Ayrıca bu araştırmacılar, HI asit kullanarak kömürden sülfür uzaklaştırma çalışmışlardır. Çalışmalarında pulverize kömürü 20 dakika boyunca hidroiyodik asit (HI) ile normal atmosfer şartlarında bekletmişler ve inorganik kükürdün tamamını, organik kükürdün ise %70'ini uzaklaştırmayı başarmışlardır. Ancak çalışmalarında maliyetin çok yüksek olduğunu rapor etmişlerdir. Jorjani ve arkadaşları (2004b), %1,44 toplam kükürt içeren İran Tabas kömürlerinden piritik ve organik kükürdün uzaklaştırılmasında mikrodalga enerji ve peroksiasetik asiti (PAA) kullanmışlardır. Mikrodalga enerji süresi ve kimyasal konsantrasyonunun artışı ile bünyeden uzaklaştırılan kükürt miktarında arttığını belirlemişlerdir. Yapılan çalışmalar neticesinde piritik kükürdün büyük çoğunluğunun, toplam kükürdün ise %61,89'unun uzaklaştırılabildiğini belirlemişlerdir. Aynı araştırmacılar yaptıkları bir başka çalışmada aynı kömürleri kullanarak farklı oksidasyon yöntemleri (açık havada ve PAA ile oksidasyon) ve sodyum batoksitin etkileri araştırmışlardır. Bu çalışmalarında ise piritik kükürtte %84, organik kükürtte %49 ve toplam kükürtte %67 oranında uzaklaştırma sağladıklarını ifade etmişlerdir (Jorjani ve ark, 2004a). Yaptıkları bu çalışmanın devamında Jorjani ve arkadaşları (2008), Tabas/İran kömürlerinden organik kükürt uzaklaştırılmasını sodyum butoksit (C_4H_9ONa) ile yaptıkları çalışmanın deney parametrelerini yapay sinir ağları ile modellemişlerdir. Bu çalışmalarında sodyum butoksit konsantrasyonunu, liç zamanını ve sıcaklığını, ön işlem zamanını değişken parametre olarak kullanmışlar ve optimum sonuçlarda organik kükürdün %49'unu, inorganik kükürdün %84'ünü uzaklaştırmışlardır. Yine başka araştırmacıların sodyum butoksit ile yaptıkları çalışmada ise organik kükürdün %33'ü

uzaklaştırılabilmiştir (Prasassarakich ve Thaweesri, 1996). Benzer olarak Sönmez ve Giray (2001)'da yüksek oranda kükürt içeren Çayırhan (%5,2) ve Gediz yöresi (%7,6) kömürlerinden kükürdün uzaklaştırılması amacıyla peroksiasetik asit (PAA) kullanılmışlardır. Seçimli olarak kükürdü oksitleyebilen peroksiasetik asidin kullanılması ile yapılan bu çalışma ile Çayırhan linyitlerinden %80, Gediz yöresi linyitlerinden ise %40 oranında toplam kükürt uzaklaştırılabilmiştir.

Alkali reaktiflerin kullanıldığı çalışmalarda, Li ve Guo (1996), yüksek kaliteli fakat yüksek oranda kükürt içeren Çin kömürlerinden kükürdün uzaklaştırılmasına çalışmışlardır. Bu amaçla alkol/su ve alkol/KOH karışımlarını kullanmış ve %95 alkol içeren çözeltinin en yüksek kükürt uzaklaştırmayı sağladığını belirlemişlerdir. Ağacın yandıktan sonra kalan külünü alkali ortam oluşturmak için kullanan Demirbaş (1999), farklı yörelerden aldığı kömürlerden kükürt uzaklaştırmaya çalışmıştır. Diğer kimyasal yöntemlerde olduğu gibi ortam sıcaklığı ve kimyasal konsantrasyonun, uzaklaştırılan kükürt miktarını arttırdığını belirlemiş ve toplam kükürtte %73,2'ye, piritik kükürtte %88,9'a ve organik kükürtte %25,2'ye varan uzaklaştırmalar sağlamıştır. Demirbaş (2002b) bir başka çalışmasında bazık ortam oluşturmak için yanmış ağaçtan elde edilen kül ve katı atığın yanında çay artıklarını kullanmıştır. Çalışmasında organik yapılı atıkların kükürt uzaklaştırmada etkili olduğunu ve toplam kükürtte %37,2, piritik kükürtte %60,7 ve organik kükürtte ise %22,1 oranında uzaklaştırma sağladığını rapor etmiştir. Lolja (1999), %3,69 kükürt içeren Arnavutluk Memaliaj kömürlerinden kükürdün uzaklaştırılmak amacıyla, önce ağır ortam uygulayarak kömürün mineral madde içeriğini uzaklaştırmaya çalışmış, daha sonra KOH ile kimyasal işleme almıştır. Kimyasal işleminin ilk 30 dakikasnda toplam kükürdün %38,6'sı uzaklaştırılabilirken 120 dakika sonunda uzaklaştırılan kükürt miktarının %50'ye ulaştığını ifade etmiştir. Sugawara ve arkadaşları (1995), çeşitli bölgelerden elde ettikleri kömürlerden organik sülfürü uzaklaştırmak için potasyum hidroksit (KOH) çözeltisinde liç işlemine tabi tutmuşlardır. Bu sayede organik kükürdün yaklaşık %60'ını uzaklaştırmışlardır.

Ratanakandilok ve arkadaşları (2001) yaptıkları çalışmalarında methanol/su ve methanol/KOH karışımları ile farklı deney parametrelerinde liç işlemleri yapmışlardır. Bu çalışmaları sonucunda toplam kömür içeriğinin %58'ini

uzaklaştırırken bu değerin önemli bir kısmının inorganik kükürt olduğunu, kayda değer miktarda da organik kükürt uzaklaştırdığını hesaplamışlardır. Bunun dışında kömürün kül içeriğinde de %24 oranında artış meydana geldiğini belirlemişlerdir.

Mukherjee ve Borthakur (2001) yüksek kükürt içerikli Hindistan kömürlerinden kükürdün uzaklaştırılması için NaOH kullanmıştır. Bazik kimyasal ortamda işleme tabi tutulan kömür numunelerine, asidik ortamda (HCl) tekrar kimyasal işlem uygulanmış ve daha yüksek oranda kükürdün uzaklaştırılabildiği rapor edilmiştir. Çalışma sonucunda inorganik kükürdün %50'si, organik kükürdün ise %10'u uzaklaştırılabilmektedir. Ratanakandilok ve arkadaşları (2001), yüksek kükürt içerikli Tayland kömürlerinden mineral madde ve kükürdün uzaklaştırılması amacıyla Metanol/su ve Metanol/KOH karışımlarını kullanmışlardır. Yapılan bu çalışma ile piritik kükürdün %74'ünü, organik kükürdün %42'sini ve toplam kükürdün de %62'sini uzaklaştırmayı başarmışlardır. Benzer bir uygulama Charutawai ve arkadaşları (2003) tarafından yapılmış ve çalışmada düşük kaliteli Tayland kömürleri kullanılmıştır. Kükürt uzaklaştırma işlemlerinde Etanol/KOH karışımının kullanıldığı bu çalışmada, artan ortam sıcaklığı ve sürenin kükürt uzaklaştırmada olumlu etkiler sağladığı belirlenmiştir. KOH konsantrasyonundaki artışla uzaklaştırılan kükürt miktarında belirgin artışların sağlandığı ve %48 oranında toplam kükürdün uzaklaştırılabildiği ifade edilmiştir. Lee ve arkadaşları (1989) de %3,3 kükürt içeren Ohio kömürlerinden organik ve inorganik kükürdün uzaklaştırılmasında Metanol/su karışımını kullanarak %37-44 oranında kükürt uzaklaştırmayı başarmışlardır. Meffe ve arkadaşlarının (1996) methanol ile organik sülfür uzaklaştırma çalışmalarında organik sülfürünün %53'ünü uzaklaştırmışlardır.

Mukherjee ve Borthakur (2003a ve 2003c), yüksek kükürt içerikli Hindistan kömürleri üzerinde yaptıkları kükürt giderme çalışmalarında KOH ve NaOH'de ilave olarak ikinci aşamada HCl kullanmışlardır. KOH ve HCl'in kullanıldığı iki kademe kükürt uzaklaştırma işlemde piritik kükürdün tamamı uzaklaştırılırken, organik kükürdün %35-37'si uzaklaştırılmış, NaOH ile yapılan iki kademeli çalışmada ise inorganik kükürdün %74,2'sinin uzaklaştırılabilmektedir. Benzer olarak Lui ve arkadaşları da (2008) iki kademe kükürt uzaklaştırma çalışmaları yapmıştır. Birinci kademedede NaOH, ikinci kademedede ise HCl kullanılmıştır. Yapılan çalışmalarda

sadece bazık ortamda organik kükürdün %66'ı, sülfat kükürdünün %44'ü ve piritik kükürdün %15 uzaklaştırılabilirken, ikinci kademe olarak HCl ile yapılan işlemde organik kükürdün %73'ü, sülfat kükürdünün %83'ü ve piritik kükürdün %84'ü uzaklaştırılabilmıştır.

Ahmed ve Rahim (1995), ethanol (C_2H_6O), dimetilbenzen (C_8H_{10}), benzen (C_6H_6) ve piridin (C_5H_5N) gibi organik çözücüler ile Na_2CO_3 , KOH, Methanol (CH_4O), NaOH, Na_2SO_3 gibi inorganik çözücüler organik kükürdün uzaklaştırılmasında kullanmışlardır. En iyi organik çözücü Etil alkol ve dimetilbenzenin 1:1 oranlarında karışımıyla elde etmişler ve kömürdeki organik kükürdün %67,20'sini uzaklaştırmışlardır. En iyi inorganik çözücü olarak ta NaOH'li belirlemişler ve organik kükürdün %67,20'sini uzaklaştırmışlardır.

Zhao ve arkadaşları (2002a), tetrachloroethylene (C_2Cl_4) ile 0,074 mm boyutundaki sülfürlü kömürleri liç işlemine tabi tutmuşlar ve organik sülfürün %50,2'sini uzaklaştırmışlardır. Longjun ve arkadaşları (2006), 1-phrpyl alcohol (C_3H_8O) kullanarak kömürdeki organik kükürdün %42,29-60,70'ini uzaklaştırmışlardır. Çalışmalarında farklı tane boyutu, sıcaklıklar, katı oranı ve zamanı değişken olarak kullanmışlardır. Longjun ve Caixi (2007) benzer olarak nitrik asitle (HNO_3) ön işlemden geçirdikleri kömürden 1-phrpyl alcohol (C_3H_8O) kullanarak organik kükürdün %52,29'unu uzaklaştırmışlardır.

Yaş kimyasal işlemlerde kükürt uzaklaştırmak için kullanılan bir başka yöntemde elektron transfer yöntemidir. Demirbaş (2006), kömür bünyesinde bulunan organik kükürdün uzaklaştırılması için inorganik kükürdü tamamen uzaklaştırılan kömürler kullanarak yaptığı çalışmasında elektron transfer yöntemini uygulamıştır. Çalışmasında elektron transfer reaktifi olarak da ferrosiyanit iyonlarını kullanmıştır. Yaptığı çalışmada, organik kükürdün %30'undan fazlasının uzaklaştırılabildiği belirtmiştir. Borah ve Baruah (2000), hem tüvenan hem de civa ile muamele edilen yüksek kükürt içerikli Hindistan Meghalaya kömürlerine, farklı sıcaklıklarda yapılan oksidasyon işleminden sonra, elektron transfer yöntemi uygulamışlardır. En yüksek oranda kükürt uzaklaştırma tüvenan kömürde naftalin varlığında %19,17 olarak elde edilirken, civa ile muamele edilmiş kömürlerde ise %17,78 olarak gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem uygulanarak tüvenan kömürde organik kükürdün

%27,38'i uzaklaştırılabilirken, civa ile muamele edilmiş kömürde bu oran %28,45 olarak tespit edilmiştir. Borah ve arkadaşları (2001) başka bir çalışmada aynı yöre kömürünü kullanarak civanın kükürt uzaklaştırmaya olan etkisini incelemiştir. Çalışmalarında, civanın hem oksitlemeyi hızlandırdığı hem de kükürt uzaklaştırmada etkili bir madde olduğunu belirlemişlerdir. Kükürde yüksek afiniteye sahip olduğu belirtilen civa, C-S arasındaki bağları zayıflattığı ve kükürt uzaklaştırma verimini arttırdığını ifade etmişlerdir. Borah ve Baruah (1999), metal iyonları (Cu^+ , Co^{+2} , Ni^{+2} , Sn^{+2} ve Sb^{+3}) kullanarak C-S bağlarının ayrılarak çözünabilir metal-organik sülfür bağlarının oluşmasını araştırmışlardır. Araştırmalarının sonucunda Sb^{+3} ile toplam organik sülfürün %9,4'ünü uzaklaştırabilmişlerdir. Benzer yöntemleri kullanarak Borah (2005)'da yaptıkları çalışmada farklı metal iyonlarının (Cu^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Sn^{+2} ve Sb^{+3}) organik kükürdün bünyeden uzaklaştırılmasını incelemiştir. Borah ve arkadaşları (2005) benzer olarak kömürden sülfür uzaklaştırmak için metal iyonların varlığında perasedik asit ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$) kullanarak liç yapmışlardır. Bu işlemler sırasında Cu^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} , Sn^{+2} , Pd^{+2} , Sb^{+3} metal iyonlarını kullanmışlardır. En yüksek sülfür uzaklaştırmını Pd^{+2} iyonu ile elde etmişlerdir. 4 saat yapılan liç işlemi sonucunda organik sülfürün %32,32'sini uzaklaştırmışlardır. Türk kömürlerine uygulanan benzer bir çalışmada, elektron transfer yöntemi yerli kömürlere uygulanmış, elektron transfer reaktifi olarak ferrosiyanın kullanıldığı bu çalışmada, olumlu kükürt uzaklaştırma sonuçlarının elde edildiği ifade edilmiştir (Demirbaş, 2006).

Srivastava (2003), 12 farklı Hindistan kömüründen mineral madde ve kükürt uzaklaştırmak amacıyla demir sülfat ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) kullanmıştır. Yapılan çalışmalarda piritin %90'ından fazlasının uzaklaştırılabildiğini belirlemiştir. Ayrıca demir tuzlarının kullanıldığı bir başka çalışmada asfaltitten kükürt uzaklaştırmaya çalışılmıştır. Sonuç olarak önemli ölçüde kükürdün uzaklaştırılabildiği belirlenmiştir (Hamamcı ve ark, 1997). Jagtap ve arkadaşları (1995) tarafından farklı kömürlerden kükürt uzaklaştırmak amacıyla FeCl_3 ve NaCl kullanılmış ve yüksek oranlarda kükürdün uzaklaştırılabileceği ifade edilmiştir. Bir başka çalışmada Demirbaş (2007) üç farklı kömür numunesinden organik kükürdün uzaklaştırılması için ferrik heksasyanoferrit $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (FH) kullanmıştır. En etkili çalışma parametresi

olarak kimyasal konsantrasyonu ve sıcaklığın olduğunu ifade etmiş ve organik kükürdün uzaklaştırılması amaçlanan bu çalışmada %23,6'lık bir uzaklaştırma sağlanmıştır.

Hüyükpınar (2010), yüksek kül ve kükürt içeren Tunçbilek, Soma, Çan ve Çayırhan kömürlerini iki defa iyonize edilmiş su ile ekstraksiyonunu gerçekleştirmiş ve daha sonra 3 organik asit (Formik asit, okzalik asit ve asetik asit) ve BF_3 asit ile (subKSu ve subKritik asit çözeltileri) ekstrakte ederek kül ve kükürt miktarlarını azaltmaya çalışmıştır. Yaptığı çalışmalar sonucunda BF_3 asit ile %75 kül uzaklaştırırken %25 oranında da desülfürizasyon sağlamıştır.

Bu çalışmalardan farklı olarak bazı araştırmalarda organik sülfür uzaklaştırmada ultrasonik dalga ve mikrodalga enerjisinden faydalanılmıştır.

Zhao ve arkadaşları (2011) kömürden mikrodalga enerjisini kullanarak kükürt uzaklaştırmaya çalışmışlardır. Çalışmalarında HNO_3 ile ön yıkama yaptıkları kömürlerden mikrodalga ile sülfür uzaklaştırmışlar ve toplam sülfürün %47,1'lik bir bölümünde giderim sağlamışlardır. Andres ve arkadaşları (1995), HI ile muamele ettikleri yüksek sülfür içerikli kömürleri mikrodalgada 10 dakika inert argon gazına maruz bırakmışlardır. Bu sayede inorganik kükürdün %99'unu organik kükürdün %64,7'sini uzaklaştırmışlardır. Jie ve Jiankang (1994) yapılan bir çalışmada HCl asit ile muamele ettikleri sülfür içerikli kömürleri mikrodalgada enerjisi ile ısıtmışlar ve toplam kükürdün %73'nü uzaklaştırmışlardır. Ancak bu sülfür uzaklaşma, H^+ ile meydana gelen sülfür gazları (HS) ile olmaktadır. Hayashi ve arkadaşları (1990), NaOH ve KOH eriyik karışımlarını mikrodalgada kömürle muamele etmiş ve sülfür uzaklaştırmaya çalışmışlardır. 300 °C'de 15 dakika reaksiyona soktuğu kömürlerin toplam kükürdünü %90 oranında azaltmıştır.

Sönmez ve Giray (2001) oksidasyon yöntemiyle Çayırhan ve Gediz kömürlerinden sülfür uzaklaştırmaya çalışmışlardır. Bunun için perasetik asit (peroxyacetic acid) ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$) ile kömürleri liç işlemine tabi tutmuşlardır. Reaksiyon işlemini hızlandırmak için ultrasonik dalga verici kullanmışlar ve bu sayede uzaklaşan kükürt miktarının arttığını görmüşlerdir. Bu işlemler neticesinde her iki kömürde de toplam sülfür miktarında %45'in üzerinde azalma belirlemişlerdir. Chelgani ve Jorjani (2011)'de perasetik asit ile sülfür uzaklaştırılmasını yapay sınır

ağları ile modellemişlerdir. Bu araştırmacılar çalışmalarında Sönmez ve Giray (2001)'dan farklı olarak mikrodalga ile ısıtmayı kullanmışlardır. Mikrodalga gücü ve zamanı, tane boyutu, liç sıcaklığı ve zamanını değişken parametre olarak kullanmışlar ve inorganik sülfürün %92,76'sını uzaklaştırırken organik sülfürün %51,21'ini uzaklaştırmışlardır. Jorjani ve arkadaşları (2004b) yaptığı başka bir çalışmada ise perasetik asit ile mikrodalgada kömürden sülfür uzaklaştırmaya çalışmışlar ve -0,3 mm tane boyutunda inorganik kükürdün maksimum %86,6'sını organik kükürdün %35'ini uzaklaştırmışlardır.

Mi ve arkadaşları (2007) tetrachloroethylene (C_2Cl_4) kullanarak kömürlerden kükürt uzaklaştırılmasını mikrodalga enerji ve ultrasonik dalga vererek araştırmışlardır. -0,1 mm tane boyutundaki kömürü 70 dakika ultrasonik dalga vererek ve 30 dakika 280 W mikrodalgada ısıtarak %51,6 sülfür uzaklaştırma sağlamışlardır. Mi ve Wei (2011) yine ultrasonik ve mikrodalga enerjisi altında tetrachloroethylene kullanarak sülfür uzaklaştırmaya çalışmışlardır. Çalışmalarından önce kullanacakları kömürü HNO_3 ile muamele ederek inorganik kükürdün tamamını uzaklaştırmışlardır. İnorganik kükürdü uzaklaştırarak kullandıkları %0,94 organik sülfür içerikli kömürün 30 dakika boyunca yapılan liç işlem sonucunda %45 organik sülfür uzaklaşmıştır.

Ultrasonik ses dalgaları ve mikrodalga ısıtmanın kullanıldığı bir başka çalışmada Jie ve arkadaşları (2008) Çin kömür numunelerindeki kömürü oluşturan maseral grupları ayrı ayrı belirlemiş ve her bir maseralin içerdiği kükürt türleri (organik, piritik, sülfat) belirlenmeye çalışılmıştır. Daha sonra peroksiasetik asit (PAA) ile ultrasonik ses dalgaları ve mikrodalga enerji yardımı ile kükürt uzaklaştırma çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışma ile maseral grupları ve içerdikleri kükürdün uzaklaştırılma olanakları incelenmiş ve en kolay mineral madde inertinitten, en zor vitrinitten kükürt uzaklaştırılabildiği belirlenmiştir. Bu çalışma ile %53,1 oranında kükürdün bünyeden uzaklaştırılabildiğini saptamışlardır.

Eker (2007) yaptığı çalışmada piritik kükürt içeriği yüksek olan Balıkesir-Dursunbey ve Çorum-İskilip Linyitlerini kullanmıştır. Klasik ve mikrodalga ısıtma yöntemlerini kullandığı çalışmalarında trona çözeltisini de kömürden kükürt giderme amacıyla kullanmıştır. Klasik ısıtma deneylerinin sonucunda Dursunbey ve İskilip

linyitlerinin toplam kükürt içerikleri sırasıyla %41 ve %38 oranında; piritik kükürt içerikleri ise sırası ile %41 ve %31 oranında azaltılmıştır. Mikrodalga ortamında yapılan deneylerin sonucunda Dursunbey ve İskilip linyitlerinin toplam kükürt içerikleri sırasıyla %38 ve %32 oranında azaltılırken, piritik kükürt içerikleri ise sırasıyla %48 ve %38 oranında giderilmiştir.

2.1.3. Biyolojik Yöntemler

Son yıllarda yapılan araştırmalarda bazı bakterilerin, kömürdeki kükürdün giderilmesinde oldukça etkili oldukları saptanmıştır (Çubuk, 1999). Kömürden kükürt giderme konusunda uygulanan biyolojik teknikler kömürdeki kükürt bileşiklerinin mikroorganizmalar tarafından oksidasyonuna ve yıkımına dayanmaktadır. Söz konusu bu yöntemler düşük maliyetleri, kolay deneysel koşulları ve düşük enerji kayıpları nedeniyle geleneksel fiziksel ve kimyasal süreçlerden daha avantajlıdır (Gonsalvesh et al., 2008). Ancak kapasite olarak düşünüldüğünde biyolojik yöntemler çok düşük kalmaktadır.

Bazı bakteriler yaşamları için gerekli olan enerjiyi kükürtlü bileşiklerini oksitleyerek sağlarlar. Böylece oksitlenen kükürtlü bileşikleri suda çözünen sülfatlara dönüşür. Bu özelliği taşıyan bakterilere örnek olarak *Thiobacillus ferrooxidans*, *Thiobacillus thiooxidans* (Silverman, 1967), *Rhodococcus rhodochrous*, *Brevibacterium*, *Sulfolobus acidocaldarius* (Kargi ve Robinson, 1982), *Ferrobacillus ferrooxidans*, *Acidianus brierleyi* (Larsson ve ark, 1990: Olsson ve ark, 1993), *Pseudomonas aeruginosa* verilebilir. *Thiobacillus thiooxidans*; kömür biyodesülfürizasyonunda en yaygın kullanılan mikroorganizmadır. Bu organizma piritin indirgenmiş demir ve kükürt bileşenlerinin oksidasyonundan metabolik enerjisini karşılayan aerobik karakterde kemototrofik bir bakteridir (Malik ve ark, 2001). Kömürden kükürdün biyolojik yolla uzaklaştırılmasında *Thiobacillus* türleri dışında daha başka cinsdeki mikroorganizmaların da gösterilmesi ilgi çekmiştir. Peeples ve Kelly'in (1993) yaptığı çalışmada termoasidofil bir tür olan *Metallosphaera sedula* kullanılmıştır. Bu bakteri metal sülfürleri çözünürleştirme

yeteneğindedir. Bu açıdan desülfürizasyon amaçlı kullanımlarda iyi bir biyokatalitik seçenektir.

Sulfobacillus-alicyclobacillus, *sulfolobus*, *acidianus*, *metallophaera* ve *sulfurococcus* türü bakteriler kullanılarak yapılan bir çalışmada, organik sülfürün yaklaşık %40'ı uzaklaştırılmıştır (Karavaiko ve Lobyreva, 1994). Diğer bir çalışmada ise *thiobacillus ferrooxidans* türü bakteri kullanılarak %5,25 toplam sülfür içerikli kömürden toplam sülfür içeriği %2,81 olan temiz kömür elde edilmiştir. Bu işlemlerde inorganik kükürt içeriği %60 uzaklaştırılırken, organik kükürt içeriği %5 azaltılabilmektedir (Tabatabae ve ark, 1996).

Eligwe (1988) yaptığı bir araştırmada *Thiobacillus thiooxidans* ve *Thiobacillus ferrooxidans* bakterilerini kullanarak pH 2,0-2,5 ve 30-40 °C'de, substrat yüzey alanının ve organik bileşiklerin kömürden kükürt giderimi üzerine etkilerini incelemiştir. Kükürt uzaklaştırma hızının, kömürün tane boyutu azaldıkça üstel olarak arttığını ve organik maddelerin kömürün kükürttan uzaklaştırılmasında sınırlayıcı etki yaptığını belirlemiştir. *Thiobacillus ferrooxidans* mikroorganizmalarının kullanıldığı bir başka çalışmada Gökçay ve Yurteri (1983), pH 3,0'de ve 50 °C sıcaklıkta organik kükürdün %50'sini, piritik kükürdün %90'ını ve toplam kükürdün %58'ini uzaklaştırmayı başarmıştır. *Thiobacillus thiooxidans* ve *Thiobacillus ferrooxidans* mikroorganizmalarının kullanıldığı bir başka çalışmada Hoffmann ve arkadaşları (1981) tarafından yapılmıştır. Araştırmacılar 9 farklı kömür örneği kullandıkları çalışmalarında pH 2-3,5 arasında incelemelerde bulunmuşlar ve en uygun pH değerinin 2,5 olduğunu belirlemişlerdir. Çalışma sıcaklığı 30,5 °C, tanecik büyüklüğü 43-74 mikron arasında tutularak %90-98 oranında piritik kükürt uzaklaştırmışlardır. Çubuk (1999) yaptığı tez çalışmasında *Thiobacillus ferrooxidans* ve *Thiobacillus thiooxidans* bakterilerini birlikte kullanmış ve %78,2'lik kükürt uzaklaştırma verimlerine ulaşmıştır.

İsveçli bilim adamları Olsson ve arkadaşları, (1989) tarafından yapılan çalışmada *Sulfolobus* sınıfında ait üç tür mikroorganizma kullanılmıştır. pH değeri, sıcaklık ve süzülme süresi gibi belirli süzme koşullarının, kömürden süzülen bileşiklerin konsantrasyonu açısından önem taşıdığı anlaşılmıştır. Bazı durumlarda, kömürden süzülen bileşiklerin mikroorganizmaların büyümesini arttırabildiği

görülmüştür. Kargı ve Robinson (1982) tarafından yapılan çalışmada kükürt oksitleyen termofilik mikroorganizmalardan *Sulfolobus acidocaldarius* mikroorganizması kullanılmıştır. Başlangıçta toplam kükürt içeriği %4 olan kömür örneğinden, %5'lik bir çözeltide %96 oranında inorganik kükürt, %50 oranında organik kükürt uzaklaştırılmıştır. Beyer ve arkadaşları (1987) yaptıkları çalışmada pH 1,8-2,6 aralığında *Thiobacillus ferrooxidans* mikroorganizmaları ile yaptıkları çalışmada toplam kükürdün %35-40'ını uzaklaştırmışlardır. Özbaş ve arkadaşlarının (1992) Beypazarı kömürlerinden *Sulfolobus sulfataricus* mikroorganizması kullanarak kükürt uzaklaştırmaya çalışmışlar ve toplam kükürdün %57,79'unu, organik kükürdün %47,81'ini ve piritik kükürdün %71,43'ünü uzaklaştırmışlardır. Cara ve arkadaşları (2003), yüksek oranda kükürt içeriğine sahip İspanyol kömürlerinden kükürt uzaklaştırmak *Thiobacillus ferrooxidans* ve *Leptospirillum ferrooxidans* mikroorganizmalarını kullanılmışlardır. Yaptıkları çalışmalarda birinci kolonda %13, ikinci kolonda %30 ve üçüncü kolonda ise %23 kükürt uzaklaştırma oranları elde etmişlerdir. Aynı yazarlar yaptıkları bir başka çalışmada, yığın biyolojinin uygulanabilirliğini araştırmışlar ve üç kademe halinde gerçekleştirilen çalışmalar, pilot çaplı kurulan bir deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmaların her kademesinde temsili numuneler alınarak kükürtte oluşan değişimler incelenmiş, %3,78 olan toplam kükürt 18. günde %3,76'ya, 70. günde %3,72'ye, 161. Günde %3,62'ye düştüğü ifade edilmiştir (Cara ve ark, 2005).

Thiobacillus ferrooxidans ve *Thiobacillus thiooxidans* türü bakteriler kullanarak yapılan bir diğer çalışmada yüksek oranda kükürt içeren (%2,8 piritik, %3,90 toplam kükürt) Hindistan kömürlerinden piritik kükürdün uzaklaştırılması için biyolojik kükürt uzaklaştırma çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda %3,90 olan toplam kükürt %0,78'e, %2,8 olan piritik kükürt %0,59'a, %0,21 olan organik kükürt ise %0,19'a düşürülmüştür (Pandey ve ark 2005). Gürü ve arkadaşları (2006) tarafından Çayırhan linyitlerinden kükürdün uzaklaştırılması amacıyla *Thiobacillus thiooxidans* ve *Thiobacillus ferrooxidans* türü bakteriler kullanılmıştır. Yapılan bu çalışmalarda kükürt uzaklaştırmaya etkili olan çeşitli çalışma parametreleri denenmiş ve yanabilir kükürdün %78,2'si uzaklaştırılabilmektedir. Aydoğan (1994) yaptığı çalışmasında *Sulfataricus* ve

ferrooksidans bakterileri ve kostik liç tekniklerini kullanmıştır. %6,45 kükürt içeren Gemerek yöresi kömürlerinin kullanıldığı çalışmalarında *Solfataricus* bakterisi ile %23,10, *ferrooksidans* bakterisi ile %15,97, kostik liç ile %37,43'lük bir kükürt uzaklaştırma elde etmiştir.

Erinci ve arkadaşları (1998), *Rhodococcus Rhodochrous* isimli mikroorganizmaları kullanarak Gediz, Mengen, Elbistan ve Tunçbilek linyitlerinden kükürt uzaklaştırmaya çalışmıştır. Çalışmalarında en yüksek toplam kükürt uzaklaştırma oranını %25,3 ile Gediz kömürlerinde, organik kükürt uzaklaştırma ise %21,4 ile Mengen kömürlerinden elde edilmiştir. Ayrıca, tane boyutunun küçülmesi ile kükürt uzaklaştırma oranında önemli artışlar elde etmişlerdir.

Bhatnagar ve arkadaşları (1998) tarafından Hindistan kömürleri üzerinde iki aşamalı kükürt uzaklaştırma çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada mikroorganizmalar kullanarak kömür içerisindeki piritin yüzey özellikleri modifiye edilmiş, ikinci aşamada ise yağ aglomerasyonu yöntemi kullanılmıştır. Yapılan bu iki aşamalı deneysel çalışmada külde %80-85 oranında uzaklaştırma sağlanırken, piritik kükürte %90-97 oranında uzaklaştırma sağlamışlardır.

Jorjani ve arkadaşları (2007), İran Tabas kömürlerden kükürdün uzaklaştırılmasında için mikroorganizmaları kullanmış ve piritik kükürdün uzaklaştırılması için *Acidithiobacillus Ferrooksidans* ve *Leptospirillum ferrooksidans* kullanırken, organik kükürdü uzaklaştırmak için *Rhodococcus P31C1* türü mikroorganizmalardan yararlanmıştır. Çalışmaları sonucunda %1,44 toplam kükürt içeren kömürlerden, piritik kükürdün %91,84'ünü, organik kükürdün ise %35,78'inin uzaklaştırılabilmışlerdir. 2008'de Bulgaristan kömürlerine yapılan bir başka araştırmada *Trametes Versicolor*, *Phanerochaeta Chrysosporium* ve *Pleurotus Sajor-Caju* bakterileri ile birlikte karma kültür (ATCC No. 39327) kullanılmıştır. Sonuç olarak inorganik kükürdün %79'u, organik kükürdün %13'ü uzaklaştırılmıştır (Gonsalvesh ve ark, 2008).

Khoushnahad (2009) yaptığı tez çalışmasında beyaz çürükçül fungus örneklerinin Türkiye'de değişik kaynaklardan (örneğin Tunçbilek/Kütahya ve Çan/Çanakkale gibi) sağlanacak düşük kaliteli linyitlerin çözünürleştirilmesindeki etkinlikleri ve buna bağlı desülfürizasyon potansiyellerini araştırmıştır.

Çalışmalarında Çan ve Tunçbilek kömürlerini araştırmış olan çalışmacı, kükürt uzaklaştırmada büyük başarılar yakalayamamıştır. *Beyaz çürükçül funguslarla* yapılmış bir başka çalışmada biyokütleden kükürt giderimi araştırılmış ve %40'lara ulaşan kükürt giderimi sağlamışlardır (Aytar, 2007).

Demir (2011) yaptığı tez çalışmasında fiziksel ve kimyasal yöntemleri ayrı ayrı ve birlikte kullanmış, bu çalışmalarında Gediz yöresi kömürlerini kullanmıştır. Fiziksel yöntem olarak manyetik ayırma, Knelson konsantratör, flotasyon yöntemleri, kimyasal yöntemler olarak asidik ve bazik kimyasal ortam, ısıl işlem, otoklav yöntemi, elektron transfer yöntemleri uygulanmıştır. Ayrıca bu yöntemlerin kombinasyonları şeklinde de deneyler yapmıştır. NaOH, KOH, Etanol-NaOH, Etanol-KOH, Metanol-NaOH ve Metanol-KOH kullanılarak yapılan deneyler de %9-12 arasında kükürt uzaklaştırma, yüksek sıcaklık ve basınçla yapılan otoklav deneylerinden %40 kükürt uzaklaştırma, farklı asidik kimyasallar (Hidroklorik asit (HCl), Nitrik asit (HNO₃), Hidrojen peroksit (H₂O₂), Sülfürik asit (H₂SO₄), Hidrojen florür (HF), Demir sülfat (Fe₂(SO₄)₃), Peroksiasetik asit (PAA), Asetik asit (CH₃COOH), formik asit (HCOOH), performik asit (H₂O₂-HCOOH), borik asit (H₃BO₃) kullanmıştır. Asidik kimyasal ortamın, yöre kömürlerinden kükürt uzaklaştırmada daha etkili olduklarını tespit etmiş, HCl+HNO₃ kullanılarak %66,95, H₂O₂ ile %40,38, H₂SO₄ ile %8,81, HF ile %7,52, Fe₂(SO₄)₃ ile %20,39, PAA ile %55,64, CH₃COOH ile %9,60, H₂O₂-HCOOH ile %11,73 oranında kükürdü bünyeden başarılı bir şekilde uzaklaştırmıştır. Bazı metal tuzları kullanarak yaptığı kükürt uzaklaştırma çalışmalarında %9-20 oranında kükürt uzaklaştırırken, aynı çalışmalara mikrodalga ile tekrarladığında %12-22 oranlarına ulaşmıştır. Kombine yaptığı çalışmalarda ise önce mikrodalga ile ısıl işlem sonrasında KOH ile kimyasal işlem, sonrasında HCl-HNO₃ kullanarak asidik ortamda kimyasal işlem uygulayarak %79,05 oranında kükürt uzaklaştırmıştır.

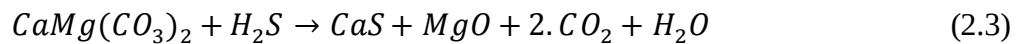
2.2. Yakma Sırasında Kükürt Uzaklaştırma Yöntemleri

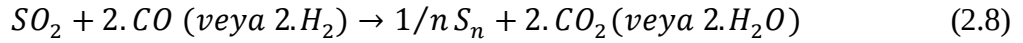
Kimyasal olarak çok karmaşık olan yanma sırasında kükürt uzaklaştırma yöntemleri, yaygın olarak dünyanın birçok yerinde uygulanmaktadır. Bu yöntemler

ile kömürdeki hem piritik hem de organik kükürdün uzaklaştırılmasında oldukça etkilidir. Uygulanan ısı işlem sırasında kömürdeki kükürdün çoğu gaz ve sıvı ürün olarak bünyeden uzaklaşırken, geriye katı bir atık kalmaktadır.

Uygulanan ısı işlem sırasında kömürdeki kükürt bileşikleri sıcaklık, toplam kükürt içeriği ve kükürt türüne bağlı olarak farklı davranışlar sergilerler. Genellikle ısı işlem sıcaklığı 600 °C'den fazla olduğundan, kömürün gözenek yapısı ve matriksinde değişimler meydana gelmektedir. Bünyede bulunan kükürt gaz şeklinde ortamı terk etmektedir. Bu gaz formu genellikle H₂S şeklinde olmaktadır. Genelde alifatik merkaptanlar, sülfidler ve disülfidler göreceli olarak düşük sıcaklıklarda H₂S ve SO₂ şeklinde bozunarak yayılırlar. Açığa çıkan bu kükürtlü gaz bileşikleri önceki bölümlerde belirtildiği gibi insanlar ve çevre üzerinde çeşitli olumsuz etkiler gösterirler, bu nedenle çeşitli kalsiyum bazlı (kireç, kireçtaşı, dolomit vs.) sorbentler tarafından atmosfere yayılmadan yakalanmaktadırlar. Ucuz olmaları nedeniyle kalsiyum bazlı sorbentler tercih edilmelerine rağmen literatürde Zn, Mn, Cu ve Fe metal bileşikleri, kalsiyum asetat, V₂O₅, TiO₂, etrinjit (kalsiyum sulfoaluminat hidrat) ve aktif karbonun kullanımları hakkında araştırmalarda yer almaktadır (Osuwan ve ark, 1988; Zhang ve ark, 2003; Alvarez ve Clemente, 2008; Montagnaro ve ark, 2003; Lu ve ark, 2003; Sütçü, 2004; Zhao ve ark, 2009; Davini, 2003; Park ve ark, 2005). Sorbent tipi ve kömür tane boyutu kükürt yakalama verimini önemli ölçüde etkilemektedir (Zhang ve ark, 2003, Demir, 2011).

Kalsiyum bazlı sorbentler ve metal bileşikleri ile kükürt bileşikleri arasında oluşan reaksiyonlar Denklem 2.1-2.8'de belirtilmiştir:





Yanma sırasında kömürden kükürt uzaklaştırmada termal koşullar oldukça etkilidir. Sorbentin kömüre belirli oranda karıştırılması veya yanma odasına püskürtülerek verilmesi ile kükürt uzaklaştırma verimliliği %26,6 ile 56,7 arasında değişirken, iki yöntem kombine bir şekilde uygulanması durumunda oran %75 seviyelerine kadar çıkmaktadır. İdeal olarak varsayılan Ca/S oranı 2'dir. Sorbentin tane boyutu da uzaklaştırılan kükürt miktarını önemli ölçüde etkilemektedir, 1-3 mm tane boyutundaki sorbent ile %24 oranında kükürt uzaklaştırılabilirken, tane boyutu biraz daha küçültüldüğünde bu oran %30 seviyelerine, 75-0,1 mikron tane boyutundaki sorbent ile işlem gerçekleştirildiğinde bu oran %36-40 seviyelerine kadar çıkabilmektedir (Demir, 2011).

Osuwan ve arkadaşları (1988) yaptıkları çalışmalarında, Beypazarı-Çayırhan linyitlerinin yanması sırasında oluşan SO_2 'yi kireç ilave ederek, jibs şekline dönüşmesi sağlanmış ve kükürdün %70'i kireç tarafından tutulabilmektedir. Ayrıca, kömür ile kireç briket şeklinde bir araya getirilerek yapılan kükürt uzaklaştırma işlemlerinde kömür tanecikleri ile sorbentler daha uzun süre temas halinde olacaklarından SO_2 yakalama etkisinin daha yüksek olduğunu belirlemişlerdir.

Tosun (2007) temiz yakıt üretimine yönelik magnezya bağlı kömür briketi üzerine çalışmalar yapmış ve Tunçbilek linyitini soğuk ve sıcak briketleme yöntemleri ile briketlemiştir. İnce kömürden üretilen soğuk bağlayıcı briketler çevresel olarak zararsızdır ancak bu briketlerin kül içerikleri belirli bir derecede yükselir, ısı içerikleri ise belirli bir ölçüde düşer. Manyezit bağlayıcı ilavesi briketlere %9 magnezya sağlamıştır ve bu briketlerde %83 kükürt tutma verimi elde etmiştir. Aynı oranda alçıtaşı ilavesi ile kükürt tutma veriminin %11'lerde kaldığını

görmüştür. Sülfid likörü-manyezit karışımı bağlayıcının, briket %4,5 magnezya sağladığını; sülfid likör-kireç karışımı bağlayıcının, briket %3,5 kireç sağladığını belirlemiştir. Ayrıca, manyezit-sülfid likörü karışımı bağlayıcı briket, yüksek ısı değerlerinde kükürt tutmaya elverişli, özellikle düşük dereceli ve yüksek kükürtlü linyitlerin briketlenmesinde avantajlı olduğunu söylemiştir.

Bir başka araştırmada Kim (1997), kömür briketinin yanması esnasında kükürt uzaklaştırma ve bunun çevreye olan etkisini incelemiştir. Bunun yanında kireç taşı ve söndürülmüş kireç ilavesinin etkilerini belirtmişlerdir. Deneyler sonucunda kireçtaşı ve söndürülmüş kireç ilaveli briketlerin yanması sonucu %70 ve %80 kükürt giderme verimi elde etmişlerdir. Kömürün içindeki kükürdün çoğunun CaSO_4 'e dönüştüğünü belirtmişlerdir.

Zhang ve arkadaşları (2001) linyit briketinin hazırlanmasında kullanılan biyokütle bağlayıcısı üzerine yapılan değişik uygulamaların etkilerini araştırmışlardır. Pirinç kamışı ile sodyum hidroksit, kireç ve sülfirik asidin muamele edilerek linyit briketleme çalışmasında bağlayıcı olarak kullanımını incelemişler ve linyit olarak Pingzhuang kömürünü kullanmışlardır. Sülfirik asit haricindeki iki kimyasalın kullanılabileceğini söylemişler, aynı zamanda briketlerin dayanıklılığını artırmak için, içine bentonit, kömür katranı ve/veya polipropilen amid katmışlardır. Bu maddeler briketlere hidrofobik (suyu iten) bir özellik kazandırmıştır. Elde edilen briketlerin dayanıklı olduğunu ve endüstriyel kazanlarda kullanılabileceğini belirtmişlerdir.

Lu ve arkadaşları (2003) yanma sırasında kömürden kükürdün uzaklaştırılması amacıyla kireçtaşı, vermikülit ve bentonit kullanmışlar ve SO_2 uzaklaştırmada etkili olan çalışma parametrelerini araştırmışlardır. Vermikülit'in CaCO_3 ile SO_2 arasındaki etkileşimi arttırdığı, bentonitinde kuru direnci arttırdığı için kullanmışlardır. 2 gr vermikülit 950 °C de Ca/S oranı 2,55 olacak şekilde karıştırıldığında maksimum SO_2 uzaklaştırma oranı olan %97,9 olarak elde etmişlerdir.

Chen ve arkadaşları (1997) kömür briketinde bulunan kükürdün kireç taşı ile tutulması için bir modelleme yapmışlardır. Kükürt tutmaya etkisi olan ısıtma hızı, briket boyutu, kalsiyumun kükürde oranı (Ca/S) ve kömürün uçucu maddesini

tahmin etmeye çalışmışlardır. Piritik kükürdün yükselmesi ile külde kalan kükürdün artış gösterdiğini bulmuşlar ve külde kalan kükürtte Ca/S oranının 2'den yüksek olduğu ve hızlı yanmanın olduğu zamanlarda %90'dan yüksek tutulma verimi elde etmişlerdir. Briketin yanması esnasında kükürdün tutulması için yüksek dereceli ve düşük organik kükürt içeren kömürlerin modelleme için daha uygun olduğunu belirlemişlerdir.

Beker (1997 ve 1998) düşük kaliteli Afşin-Elbistan linyitinin, yüksek kalitedeki Sibiry bitümlü kömürüyle karıştırarak optimum briketleme koşullarında, bağlayıcı ve bağlayıcı olarak briketlenmesi üzerine çalışmalar yapmışlardır. %30, 40 ve 50 bitümlü kömür içeren linyit-bitümlü kömür karışımını, 566 MPa ve 708 MPa basınçlarında briketlemişlerdir. Ayrıca bu briketlere dayanıklılığı artırmak amacıyla ayçiçeği kabuğu, talaş ve melas gibi katkı maddeleri ilave etmişlerdir. Bitümlü kömür ilavesinin, briketlerin dayanıklılığına negatif bir etki yarattığını görmüşlerdir. Ancak bitümlü kömürle birlikte katkı maddelerinin de eklenmesi, briketlerin kükürt ve kül oranlarında düşüş, kalorifik (ısı) değerlerinde artış gösterdiğini belirtmişlerdir. %15 neme, %3,7 kükürde ve %27,4 küle sahip olan Afşin-Elbistan linyitini, bitümlü kömür ve katkı maddeleri ilavesiyle briketlendikten sonra, %0,63 kükürt, %5,6 kül içeriklerine indirmeyi başarmışlardır.

Sütçü (2004), yüksek oranda organik kükürt içeren (%12 toplam kükürt, %10,87 organik kükürt) Bolu-Mengen linyitlerini, Ca^{+2} bazlı sorbentler ile ısı işleme tabi tutmuş ve kükürt uzaklaştırmaya olan etkilerini araştırmıştır. Yaptığı çalışma ile en yüksek kükürt uzaklaştırmayı kireçtaşı kullanılarak CO_2 atmosferi altında sağlanmış, toplam kükürdün %84,97'sini tutabilmiştir.

Parlak (2010), Tunçbilek linyitlerini farklı oranlarda dolomit ve şlam kullanılarak briketlemiş ve bu oranların külde kükürt tutulma verimleri üzerine etkilerini incelemiştir. Briket yapımında 100 kg kapasiteli pilot ölçekli bir ekipman kullanmıştır. Briketler TGA cihazında ve sobada yakılarak alınan küllerinin kükürt analizleri sonucu elde edilen külde kükürt tutulma verimleri sırasıyla %74,59 ve %60,18 olmuştur.

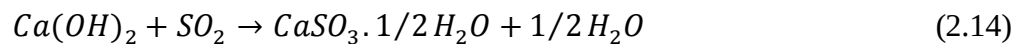
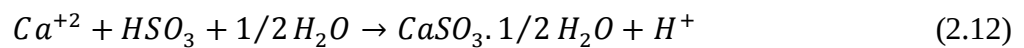
Zhao ve arkadaşları (2009) tarafından yanma sırasında kükürdün uzaklaştırılmasında nano boyuttaki TiO_2 ve CaO beraber kullanılmıştır. Kükürt

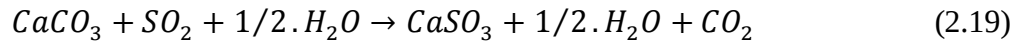
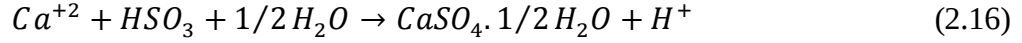
uzaklaştırmada etkili olan sorbent miktarı, Ca/S oranı ve yanma sıcaklığının etkilerini incelemişler, %6 TiO₂, Ca/S oranı 2 ve 850 °C sıcaklıkta %87,7 verim ile kükürt uzaklaştırılabilmektedir. Bu oranın TiO₂ kullanılmadan uzaklaştırılan kükürt veriminden %16,8 daha yüksek olduğunu ifade etmişlerdir.

2.3. Yakma Sonrası Baca Gazındaki Kükürdün Tutulması

Yanma işlemi sonrası baca gazından kükürt tutma prosesi, yanma sırasında oluşan zararlı gazların (kükürt oksit, azot oksit, vb.) kimyasal sorbentler kullanılarak tutulması ve atmosfere karışmasının önlenmesi şeklinde yapılmaktadır. Bu süreçte genellikle iki yaklaşım bulunmaktadır. Bunlardan birincisinde oluşan gazların bir gaz temizleyici sistemden geçerek temizlenmesi, diğeri ise kullanılacak kimyasal sorbentin doğrudan kömür ile yanma odasına verilmesidir (Demir, 2011).

Baca gazından kükürt tutma proseslerinde en yaygın olarak kullanılan kimyasal sorbentler ucuz ve kolay temin edilebilir olmalarından dolayı kireçtaşı, kireç ve dolomittir (Uchida ve Ariga, 1985; Suyadal ve ark, 2005; Bravo ve ark, 2002; Miller ve ark, 1997; Miller ve ark, 2000; Han ve ark, 2001; Kawatra ve Eisele, 2001). Kireç ve kireçtaşının SO₂ ile gerçekleştirdikleri reaksiyonlar Denklem 2.9-2.19'da verilmiştir (Demir, 2011).





Yakma sonrası baca gazından kükürt uzaklaştırmak için Hill ve Zank (2000) tarafından kuru sprej absorpsiyon tekniğini uygulanmıştır. Araştırmacıları yaptıkları çalışmalar sonucunda kükürt uzaklaştırma veriminde $Ca(OH)_2$ 'in kuruma koşullarının etkili olduğu belirlenmiştir. Kuru sprej yönteminde, $Ca(OH)_2$ ve su karışımı baca gazı içerisine püskürtülmekte, ortam sıcaklığının etkisi ile su buharlaşmakta ve CaO oluşarak baca gazı içerisindeki SO_2 ile reaksiyona girmekte, bu esnada katı fazda $CaSO_4$ oluşturmaktadır. Daha sonra oluşan bu bileşikler, filtreler veya elektrostatik yöntemler uygulanarak baca gazından ayrılıp atılmak üzere depolanmaktadır. Davini (2003), baca gazından kükürdün uzaklaştırılması amacıyla, tekstil atıklarından oluşturulan aktif karbonun kullanılabilirliğini araştırmış ve aktif karbonun avantajlarını ortaya koymuştur. Ayrıca aktif karbonda desorpsiyon yeteneğinin de yüksek olmasının defalarca kullanılabilmesine olanak sağladığını belirlemiştir. Benzer olarak Li ve arkadaşları (2007), Ca/S oranı 2 olacak şekilde CaO/uçucu kül karışımını hidrate ederek %95 oranında SO_2 tutabildiklerini belirlemişlerdir.

Görkem ve Oğuz (2006), baca gazından kükürt uzaklaştırma için kuru yöntemi tercih etmiş, sorbent olarak kireçtaşı ile birlikte uçucu kül ve jips kullanmışlardır. Bilindiği üzere sorbent ile uçucu kül ısıtma işlemine tabi tutulduğunda çok daha yüksek yüzey alanı ve gözenek hacmine sahip olmakta, bu durumda uzaklaştırılan SO_2 miktarını arttırmaktadır. Araştırmacılar, termik santrallerin

oluşturduğu büyük miktarlardaki artıkların, SO₂ tutma konusunda kullanılmasının oldukça faydalı olacağını ifade etmişlerdir.

Çift (2008) yaptığı çalışmada, kömür kullanılan termik santrallerde oluşan baca gazı içerisindeki kükürt dioksit (SO₂) yayınının en aza indirilerek SO₂'nin çevre ve insan sağlığına olumsuz etkilerini ortadan kaldıracak/azaltacak belli başlı baca gazı desülfürizasyon yöntemlerinin ekonomik ve teknik açıdan değerlendirilmesi amaçlamıştır. Çalışmalarında, ıslak yöntem için iki (kireçtaşı ve trona), püskürtmeli kurutma yöntemi için iki (kireç ve trona) ve kuru enjeksiyon için üç (kireçtaşı, kireç ve trona) farklı sorbent için yatırım ve işletme maliyeti hesaplamıştır. Proseslerin yatırım maliyetlerinin, kapasite ve kullanılan kömürün kükürt yüzdesine bağlı olarak üç boyutlu grafikte gösterimini yapmış ve bu değişkenlerin bir fonksiyonu olarak maliyet modeli geliştirmiştir.

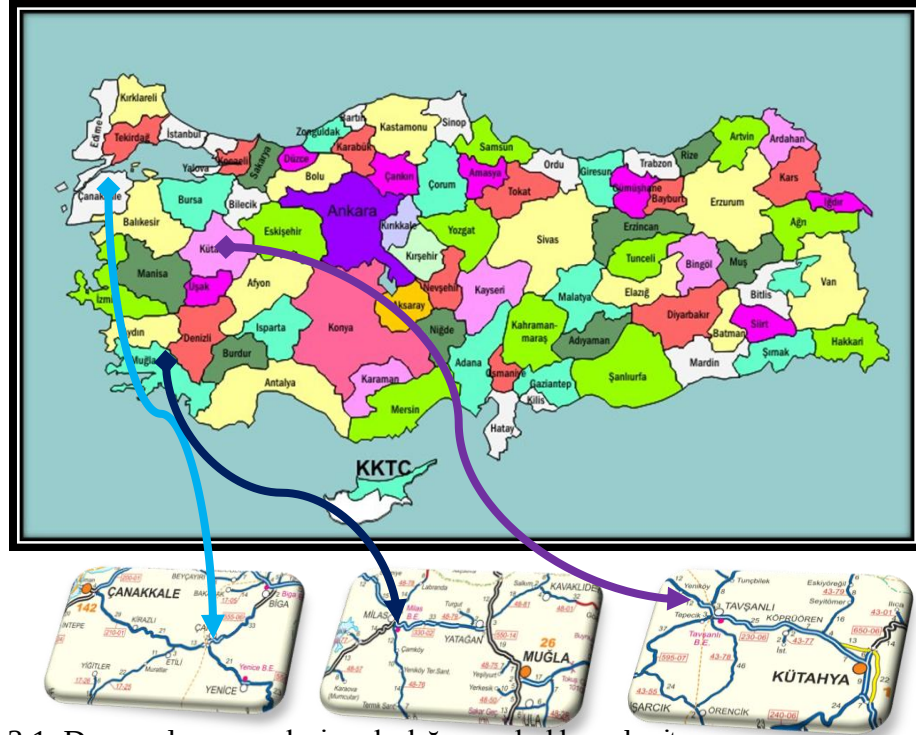
Montagnaro ve arkadaşları (2003), akışkan yataklı yakma sistemlerinde kükürdün uzaklaştırılması için etrinjit ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) kullanmışlardır. Etrinjitin yüksek gözenek hacmi ve yüzey alanı ile kireç ihtiva etmesi nedeniyle kükürt yakalama kabiliyetinin yüksek olduğunu, yaygın olarak kullanılan kireçtaşından daha reaktif olduğu belirtmişlerdir. Yaptıkları çalışmalar sonucu etrinjitin kireç ve kireçtaşından çok daha yüksek oranlarda (10-100 kat) kükürt oksit tutma kapasitesine sahip, iyi bir sorbent olduğu belirlemişlerdir.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

Deneyisel çalışmalarda kullanılacak yüksek kükürt içerikli kömür numuneleri TKİ'ye ait 3 farklı müessesede bulunan açık ve kapalı üretim yapan 3 farklı kömür ocağından alınmıştır. Bunlar; Çanakkale Linyit İşletmesi yeraltı kömür ocağı (ÇLİ), Garp Linyit İşletmesi 48 pano açık ocağı (GLİ), Yeniköy Linyit İşletmesi Hüsamlar açık ocağıdır (YLİ).

Kömür ocakları; Çanakkale iline 71 km mesafede bulunan Çan ilçesinde, Muğla iline 66 km mesafede bulunan Milas ilçesi Hüsamlar köyü ve Kütahya iline 51 km mesafede bulunan Tavşanlı ilçesi Tunçbilek mevkiindedir. Bu ocaklardan üretilen kömürler açık stok sahasında depolanmakta ve Çanakkale ve Muğla bölgelerinde kriblaja, Kütahya bölgesinde ise kömür yıkama tesisine beslenmektedir. Kömür numuneleri ise açık stok sahalardan numune alma standartlarına uyularak temsili şekilde temin edilmiş ve yaklaşık her kömür ocağından 200'er kg temsili tüvenan kömür numunesi TKİ Genel Müdürlüğü'nün Gazi Üniversitesi Teknoparkında bulunan laboratuvarlara getirilmiştir. Şekil 3.1'de numunelerin temin edildiği bölgelere ait yer bulduru haritaları verilmiştir



Şekil 3.1. Deneysel numunelerin alındığı yer bulduru haritası.

3.2. Metod

Bu doktora tezi kapsamında, TKİ'ye bağlı 3 farklı ocaktan alınan yüksek kükürtlü tüvenan linyit kömürlerinden kükürdün uzaklaştırılabilmesi amacıyla çeşitli kimyasal uzaklaştırma yöntemleri araştırılmıştır. Çalışmalarda kimyasal kükürt uzaklaştırma yöntemleri ile kömüre bağlı bulunan hem çok ince boyutlu piritik kükürt hem de kömürün yapısında bulunan organik kükürdün uzaklaştırılması hedeflenmiştir. Bu amaçla asidik ve bazik liç yöntemleri, ısı işlemler ve aynı zamanda ultrasonik/mikrodalganın birlikte etkileri araştırılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda kükürt ve kül uzaklaştırma oranları Denklem 3.1-3.2'deki şekilde hesaplanarak deney parametreleri karşılaştırılmıştır. Hesaplamalar, liç sonrası kütle kaybı dikkate alınarak yapılmıştır.

$$\text{Kükürt uzaklaştırma oranı (\%)} = \frac{S_F - S_C}{S_F} \times 100 \quad (3.1)$$

Burada; S_F : Besleme kükürt miktarı (%), S_C : deney sonrası kalan kömürdeki kükürt miktarı (%)

$$\text{Kül uzaklaştırma oranı (\%)} = \frac{K_F - K_C}{K_F} \times 100 \quad (3.2)$$

Burada; K_F : Besleme kül miktarı (%), K_C : deney sonrası kalan kömürdeki kül miktarı (%)

3.2.1. Malzeme Karakterizasyonu

3 farklı bölgeden alınarak laboratuvara getirilen yaklaşık 200'er kg kömür örnekleri öncelikle homojen şekilde karıştırılmış ve konileme/dörtleme metodu ile temsili numuneler alınmış, geriye kalan kısımlar ise şahit numune (arşiv) olarak poşetlenmiş ve ağızları kapatılarak depolanmıştır (Şekil 3.2). Alınan bu temsili numuneler, analizler ve deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere öncelikle çeneli kırıcı ve çekiçli öğütücülü değirmende boyut küçültme işlemine tabi tutulmuş ve her bir analiz için temsili numuneler hazırlanarak poşetlenmiştir. Malzeme karakterizasyonunda numunelerin tam kömür analizi (Nem, kül, kükürt, sabit karbon, uçucu madde, ısıl değer, C, H, N, O), tane boyutu ve buna bağlı kül/kükürt/ısıl değer dağılımları, kimyasal (XRF) ve mineralojik (XRD) analizleri ve petrografik analizleri ile yüzme karakteristiklerinin belirlenmesi için yüzdürme-batırma testleri yapılmıştır.



Şekil 3.2. Laboratuvara getirilen kömür numuneleri ve numune hazırlama işlemleri.

3.2.1.1. Tam Kömür Analizi

Kömür numunelerine ait kömür tam analizleri (Nem, kül, uçucu madde, toplam kükürt, alt ısı değeri, C, H, N, O, Organik/piritik/sülfat kükürtleri) *havada kuru* olarak, TKİ Ege Linyit İşletmeleri Müessesesinde bulunan Akredite kömür laboratuvarında yapılmış ve analiz sonuçları Çizelge 3.1'de verilmiştir. Kömürlerin Kül ve uçucu madde analizlerinde ASTM D 3174, kükürt analizlerinde ASTM D 4239, Nem analizlerinde TSE 690, farklı bazlarda analizlerin hesaplanmasında ise ISO 1170 ve ISO 1988 kullanılmıştır. Ayrıca organik kükürt hesaplamaları TS 329 ISO 157 standardına uygun olarak gerçekleştirilmiş olup toplam kükürt değerinden sülfat ve piritik kükürdün çıkarılması ile bulunmuştur.

Çizelge 3.1. Numunelere ait tam kömür analizleri.

Kömür Analizi	Birimi	Kömür Sahaları		
		ÇLİ	GLİ	YLİ
Toplam Nem	%	2,28	1,60	4,28
Kül	%	54,98	53,04	32,50
Uçucu Madde	%	28,59	25,84	51,66
Sabit Karbon	%	14,16	19,52	11,56
Toplam Kükürt	%	4,77	3,89	4,37
Alt Isıl Değer	Kcal/kg	2101	3115	2743
Elementel Analiz				
Karbon	%	24,29	30,33	26,29
Hidrojen	%	2,43	2,58	2,02
Azot	%	0,31	0,92	0,84
Oksijen	%	10,33	6,07	13,46
Organik kükürt	%	3,67	3,05	3,33
Piritik kükürt	%	0,41	0,29	0,35
Sülfat kükürdü	%	0,69	0,55	0,69

Çizelge 3.1 incelendiğinde kömür numunelerinin alt ısı değerlerinin 2000-3200 kcal/kg arasında değiştiği görülmektedir. ÇLİ/Çan ve YLİ/Hüsamlar'da kriblaj ile diğer sahada ise konvansiyonel kömür yıkama prosesi ile bu kömürler temizlenmekte ve ısı değerleri 4.000 kcal/kg'ın üzerine çıkarılarak teshin amaçlı torbalanmakta ve ara ürünler termik santrallere gönderilmektedir. Çalışmanın asıl konusunu oluşturan kükürt değerleri incelendiğinde numunelerin %3,89-%4,77

aralığında toplam kükürt içerdikleri, tam kömür analiz sonuçlarına göre ise kömürlerin kükürt içeriğinin büyük bir bölümünün organik kükürttten (%3,05-%3,67) oluştuğu görülmektedir.

3.2.1.2. Tane Boyut Analizi

Tüvenan kömür numuneleri 64, 16, 8, 4, 2 ve 1 mm göz açıklığına sahip laboratuvar elekleri kullanılarak Şekil 3.3'deki gibi kuru ortamda tane boyu analizine tabi tutularak tane boyutuna bağlı kül, kükürt ve ısıl değer değişimleri ölçülmüş olup sonuçlar Çizelge 3.2-3.4'de verilmiştir. Çizelgeler incelendiğinde YLİ kömürü hariç diğerlerinde +64 mm boyutunda kükürt değerlerinin düşük olduğu, diğer boyutlarda ise kayda değer bir değişimin olmadığı, kül değerlerinin ise ince boyuta doğru arttığı, buna bağlı olarak ısıl değerlerin azaldığı görülmektedir. Isıl değer azalmasının en önemli nedeni ince boyutlu killerin alt fraksiyonlarda birikmesidir. İnce boyuta doğru kükürt içeriğinin artmasının nedeni ise kükürt minerallerinin ince boyutlarda bulunmasıdır.



Şekil 3.3. Tane boyut analizleri.

Çizelge 3.2. ÇLİ kömürüne ait boyut analizi ve kül-kükürt-kalori dağılımı.

Tane boyutu (mm)	Ağırlık (%)	Kül (%)	Σ E.Ü. Kül (%)	Toplam Kükürt (%)	Σ E.Ü. Kükürt (%)	Alt Isıl Değer (Kcal/kg)	Σ E.Ü. Alt Isıl Değer (Kcal/kg)
+64	35.43	53,89	53,89	2,92	2,92	2056,72	2056,72
-64+16	30.83	56,81	55,25	5,30	4,03	1968,36	2015,61
-16+8	10.12	51,16	54,70	5,61	4,24	2239,08	2045,22
-8+4	7.36	58,28	55,02	5,65	4,36	1904,44	2032,85
-4+2	5.98	53,91	54,94	6,13	4,48	2106,54	2037,76
-2+1	4.14	52,91	54,85	6,16	4,55	2181,74	2044,11
-1	6.13	54,80	54,85	6,55	4,68	2018,18	2042,52
Toplam	100.00	54,85		4,68		2042,52	

Çizelge 3.3. GLİ kömürüne ait boyut analizi ve kül-kükürt-kalori dağılımı.

Tane boyutu (mm)	Ağırlık (%)	Kül (%)	Σ E.Ü. Kül (%)	Toplam Kükürt (%)	Σ E.Ü. Kükürt (%)	Alt Isıl Değer (Kcal/kg)	Σ E.Ü. Alt Isıl Değer (Kcal/kg)
+64	18.86	61.91	61.91	1,64	1,64	2269,38	2269,38
-64+16	41.25	56.05	57.89	3,65	3,02	2931,01	2723,44
-16+8	14.14	43.94	55.23	5,52	3,50	4070,06	2979,94
-8+4	8.75	46.06	54.26	4,68	3,62	3809,55	3067,44
-4+2	6.40	49.65	53.93	4,56	3,69	3459,66	3095,51
-2+1	3.87	54.51	53.96	4,74	3,73	3087,97	3095,20
-1	6.73	58.93	54.29	3,84	3,74	2486,29	3054,19
Toplam	100.00	54.29		3,74		3054,19	

Çizelge 3.4. YLİ kömürüne ait boyut analizi ve kül-kükürt-kalori dağılımı.

Tane boyutu (mm)	Ağırlık (%)	Kül (%)	Σ E.Ü. Kül (%)	Toplam Kükürt (%)	Σ E.Ü. Kükürt (%)	Alt Isıl Değer (Kcal/kg)	Σ E.Ü. Alt Isıl Değer (Kcal/kg)
+64	28.53	26,46	26,46	5,58	5,58	3174,40	3174,40
-64+16	32.99	31,85	29,35	3,44	4,43	2465,28	2794,15
-16+8	10.40	32,01	29,73	4,10	4,38	2627,84	2770,09
-8+4	7.88	35,18	30,27	3,93	4,34	2481,92	2741,65
-4+2	6.39	35,80	30,68	4,08	4,32	2447,36	2719,83
-2+1	4.61	40,20	31,16	3,55	4,28	2178,56	2692,37
-1	9.21	46,94	32,62	3,31	4,19	1740,80	2604,71
Toplam	100.00	32,62		4,19		2604,71	

3.2.1.3. Kimyasal Analiz (XRF)

Kömür numunelerinin kimyasal analizleri TKİ Ege Linyit İşletmeleri Müessesesi Akredite kömür laboratuvarında bulunan Spectro XEPOS marka Spektrofotometre cihazı ile ASTM D 4326-04 “Kömür ve Kok Analiz Numunesindeki Major ve Minor Elementlerin Tayini için Standart Test Metodu” dikkate alınarak yapılmıştır. 100 µm altına öğütülen orijinal kömür numuneleri, önce yakılarak kül analizleri yapılmış, geri kalan küller ise belirli bir basınç altında preslenmiş ve tablet haline getirilmiştir. Tablet haline getirilen kül numunelerinin kimyasal analizleri standarda uygun şekilde XRF cihazı ile gerçekleştirilmiş ve sonuçları Çizelge 3.5'de verilmiştir.

Çizelge 3.5. Numunelerin kimyasal bileşimi.

Bileşik Adı (%)	Kömür Sahaları		
	ÇLİ	GLİ	YLİ
SiO ₂	22,43	32,39	9,23
Al ₂ O ₃	14,13	7,89	5,96
Fe ₂ O ₃	3,34	4,10	4,31
CaO	0,65	3,91	24,61
MgO	0,15	1,88	0,90
Na ₂ O	0,20	0,10	0,15
K ₂ O	0,29	0,69	0,55
TiO ₂	0,48	0,32	0,22
SO ₃	0,89	2,89	14,70
Kızdırma Kaybı	57,45	45,82	39,36
Toplam	100,00	100,00	100,00

Çizelgeden de anlaşıldığı gibi kömürlerin tamamında silisyum oksit ve alüminyum oksit görülmüştür. Bu durum kuvars ve kil içerikli minerallerin varlığını göstermektedir. YLİ kömürlerinde SiO₂ ve Al₂O₃ oranının azlığı kuvars ve killerin diğer kömürlere göre daha düşük olduğuna işaret etmektedir. Bu durum kül oranının düşük çıkmasından da görülmektedir. Aynı zamanda demir içerikleri pirit mineralinin bulunmasına, yüksek SO₃ varlığı da kükürt içeriğine işaret etmektedir. Ayrıca YLİ kömürlerinde diğerlerinden daha fazla CaO içeriği görülmüştür. Bu

durum kömürlerde kalsit yada kabuklu deniz canlılarının olabileceğini işaret etmektedir.

3.2.1.4. Minerolojik Analiz (XRD)

TKİ kömür sahalarından alınan kömür numunelerinin minerolojik analizleri Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü Mineraloji ve Petrografi Laboratuvarı'nda bulunan Panalytical X'Pert Powder marka XRD spektroskopisi cihazı kullanılarak 2-70 derece arasında analiz edilmiş, elde edilen X-ışın difraktogramları ASTM standartlarına göre yorumlanmıştır. XRF analizinde olduğu gibi örneklerden temsili olarak alınan yaklaşık 100 gr numune önce 100 µm altına öğütülmüş, daha sonra ise öğütülen bu malzemedan 1 gr alınarak preslenmiş ve tabletler oluşturulmuştur. Oluşturulan bu tabletlerden XRD cihazı ile minerolojik analizleri yapılmış ve mineral piklerini içeren paternler elde edilmiş ve paternler Ek 1-3'de verilmiş, mineral içerikleri ise Çizelge 3.6'da verilmiştir.

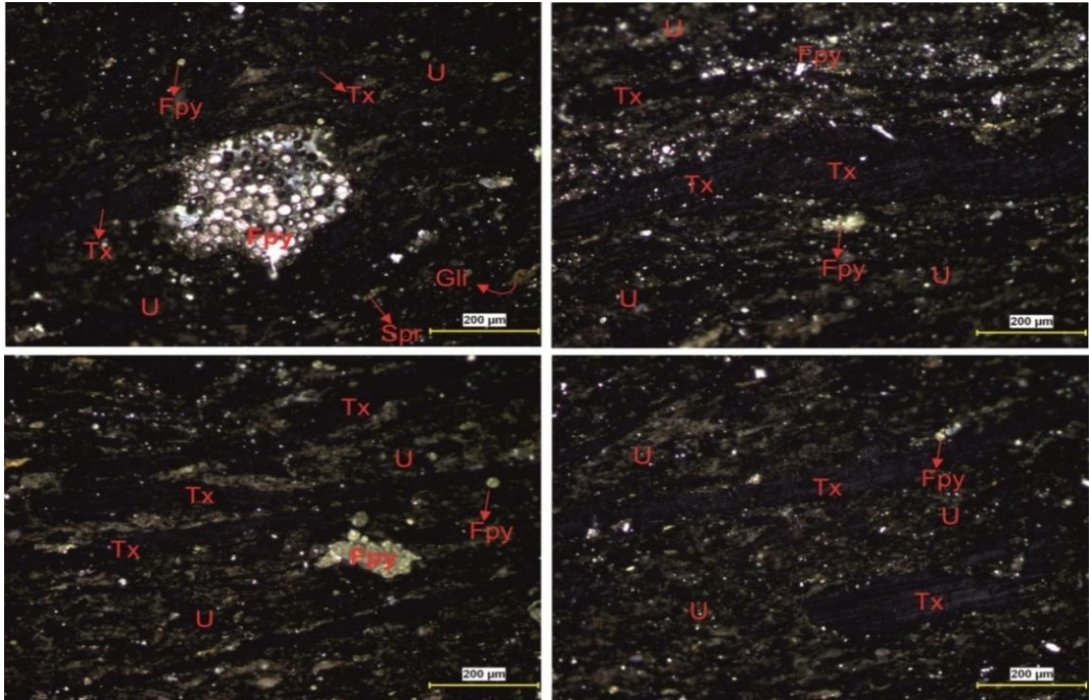
Çizelge 3.6. Numunelere ait mineral içerikleri.

Kömür Sahaları		
ÇLİ	GLİ	YLİ
Kuars Pirit Kil grubu mineraller Amorf malzeme	Kuars Mika/illit Kil grubu mineraller Pirit Jips	Kuars Kalsit Mika/illit Kil grubu mineraller Pirit Jips

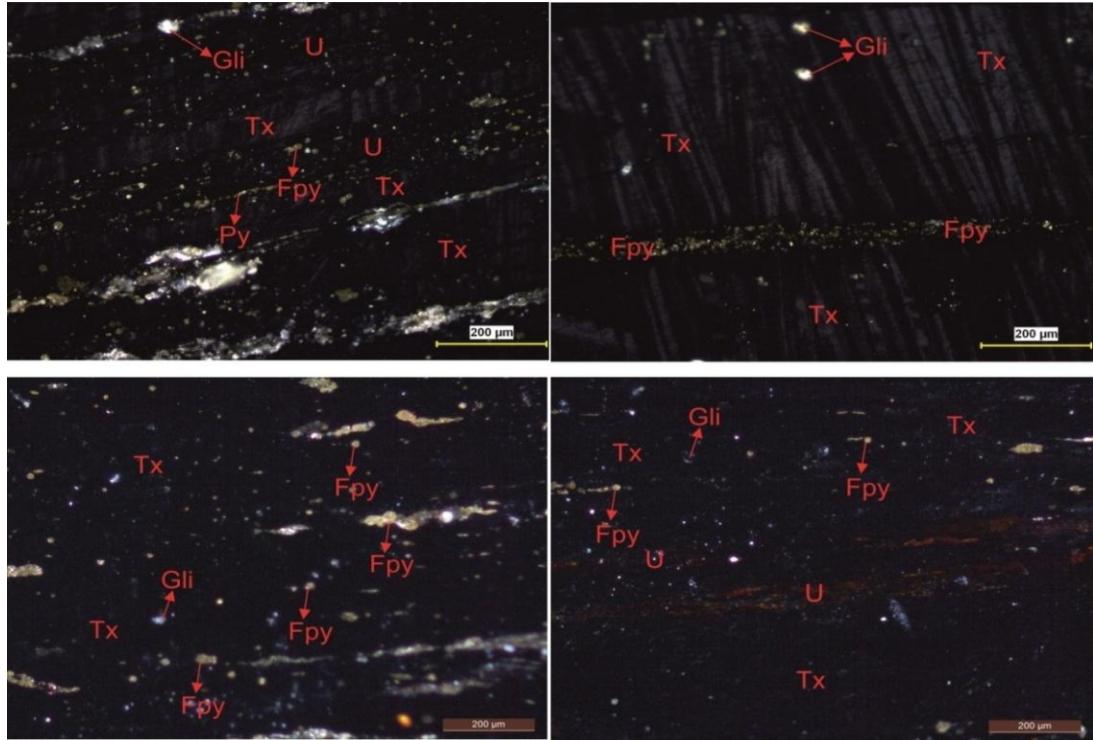
Çizelgeden de görüldüğü gibi her üç kömürde de kuvars ve kil mineralleri bulunurken YLİ-Hüsamlar kömüründe karbonat kökenli kalsit mineraline rastlanmıştır. İnorganik kükürt kaynağı olarak ta pirit üç kömürde de görülmüştür. GLİ ve YLİ kömürlerinde jips mineraline rastlanmıştır. ÇLİ kömürlerinde ise magmatik kökenli amorf-camsı malzemelere rastlanmıştır.

3.2.1.5. Petrografik Analiz

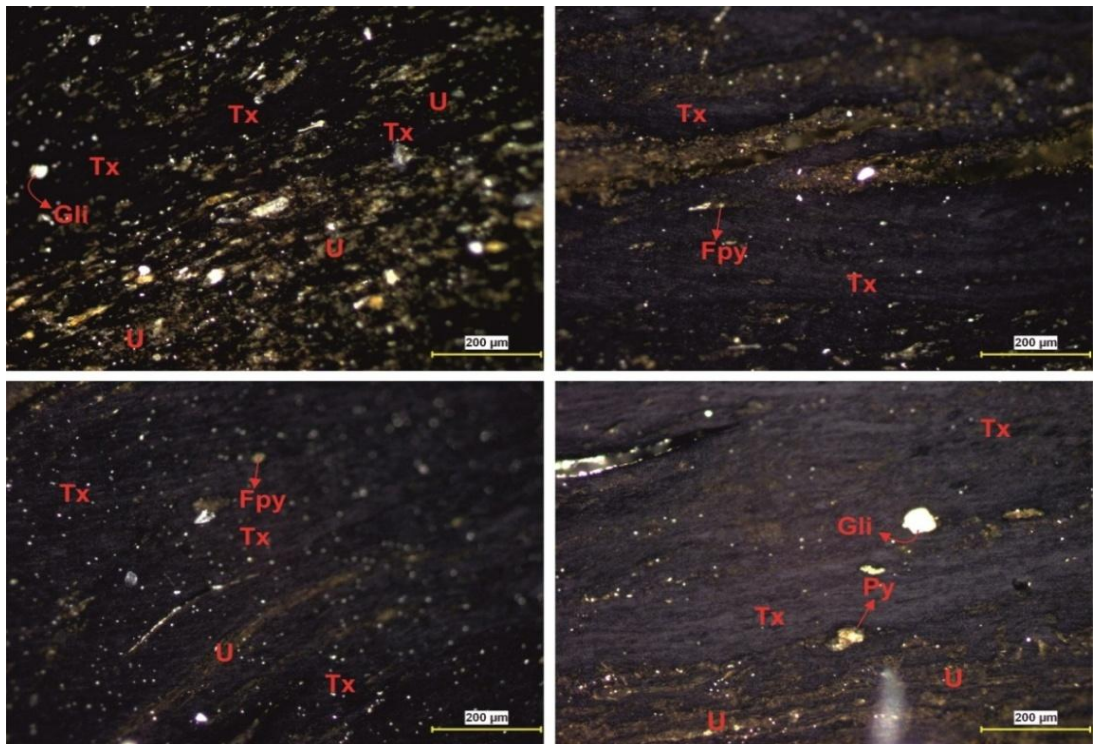
TKİ kömürlerinin içerdiği minerallerin (özellikle kükürt içerikli piritlerin) tane boyutlarının belirlenmesi ve daha iyi analiz edilebilmesi için sahalardan temsili olarak alınan 3 farklı kömür örneğinin petrografik analizleri Afyon Kocatepe Üniversitesi Maden Mühendisliği Laboratuvarında bulunan Nikon LV100POL marka polarizan mikroskobu ile yapılmıştır. Petrografik analizlerin yapılabilmesi için kömürlerden 2x2x2 cm boyutlarında parlak kesitler oluşturulmuştur. Mikroskop altında petrografik analizleri yapılan örneklere ait resimler Şekil 3.4-3.6'da verilmiştir.



Tx: Teksinite, Gli: Gelinite, Fpy: Framboidal pirit, U: ulminite, Spr: Sporinite, Py: Pirit
Şekil 3.4. ÇLİ kömürlerinin parlak kesit görüntüsü.



Tx: Tektinite, Gli: Gelinite, Fpy: Framboidal pirit, U: ulminite, Spr: Sporinite, Py: Pirit
Şekil 3.5. GLİ kömürlerinin parlak kesit görüntüsü.



Tx: Tektinite, Gli: Gelinite, Fpy: Framboidal pirit, U: ulminite, Spr: Sporinite, Py: Pirit
Şekil 3.6. YLI kömürlerinin parlak kesit görüntüsü.

İncelenen kömür örneklerinde, kömür harici mineral madde olarak oldukça yaygın pirit mineralleri görülmektedir. Piritler özellikle framboidal formda oldukça yaygın olarak bulunmaktadır. ÇLİ kömürlerinde daha büyük pirit parçacıklarına rastlanırken diğer iki kömür örneğinde görülen piritlerin boyu 50 mikronu geçmemektedir. Bunun dışında piritler kömür bünyesi içerisinde kenetlenmiş halde bulunmakta, bazı örneklerde ise kırıklar boyunca yerleşmiş sıvımlar şeklinde gözlenmiştir. Piritlerin büyük bölümü küresel şekilli olarak görülmekte, bunun dışında yarı öz şekilli tanelerde az miktarda yer almaktadır. ÇLİ kömürlerinde ise serbest halde pirit tanelerine rastlanmıştır. Pirit taneleri kömür üzerine genellikle heterojen olarak dağılmış, bazı piritler birleşerek topluluklar oluşturmuştur. Diğer mineraller ışık mikroskobu yöntemiyle tam olarak tanımlanamamış, tanımlama için XRD analizi kullanılmıştır.

Bunlardan farklı olarak yapılan makroskobik incelemelerde kömürlerinin renginin kahverenginden siyaha kadar değişik tonlarda olduğu, ÇLİ kömürleri sert ve kırılgan bir yapı sergilerken, GLİ ve YLİ kömürlerinin daha yumuşak ve kolay ufalanabilir oldukları görülmüştür.

3.2.1.6. Organik (Kömür) Petrografisi Analizleri

ÇLİ, GLİ ve YLİ kömürlerinin organik yapısını oluşturan maseral grupların ve mineral maddelerin belirlenmesi için Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü (MTA) Mineraloji ve Petrografi Laboratuvarı'nda kömürlerin organik petrografisi analizleri yapılmıştır. 100 µm altına öğütülmüş her bir numuneden yaklaşık 250 gr örnek alınarak gerçekleştirilen analizlere ait sonuçlar Çizelge 3.7'de verilmiştir.

Çizelge 3.7. Numunelere ait organik petrografi sonuçları.

Kömür Sahası	Maseral Grubu	İçeriği (%)	Dağılımı (%)	Mineral Madde (%)
ÇLİ	Hüminit	30	Tekstinit (5), Densinit (16), Attrinit (4), Gelinit (5)	50
	Liptinit	5	Sporinit (4), Rezinit (1)	
	İnertinit	6	Makrinit (4), Semifüzinit (2)	
GLİ	Hüminit	38	Tekstinit (5), Ülminit (1), Densinit (6), Attrinit (9), Gelinit (17)	29
	Liptinit	12	Sporinit (9), Kütinit (3)	
	İnertinit	3	Makrinit (3)	
YLİ	Hüminit	43	Tekstinit (7), Densinit (7), Attrinit (24), Gelinit (4), Korpohüminit (1)	39
	Liptinit	11	Sporinit (8), Kütinit (2), Süberinit (1)	
	İnertinit	1	Makrinit (1)	

Hüminit (Taşkömürlerinde vitrinit) kömürleşme derecesinin bir göstergesidir. Artan kömürleşme derecesi kömürlerde yansıtma özelliğini ve hüminit içeriğini artırır, buda fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değişmesine neden olur. Hüminit miktarının artması aynı zamanda kömürdeki mineral madde miktarı ve uçucu maddenin artmasının bir göstergesidir. Ayrıca incelenen kömür örneklerinde yaygın olarak hüminit görülmüştür. Bu kömürlerde az miktarda diğer maseral gruplarından liptinit ve inertinitte gözlenmiştir. En yüksek hüminit içeren kömür olan YLİ kömürlerinde en yüksek uçucu madde elde edilmiştir. Liptinit maseral grubu ise, hüminite göre yüksek oranda hidrojen, uçucu madde ve alifatik içerir. Yansıtma derecesi en düşük olan gruptur. Yansıyan ışıktaki sarı-kahverengi-siyah renkler gösterir. İncelenen kömürlerin Liptinit grubunda yer alan Sporinitspor ve polenlerin varlığını, rezinit reçineler ve mumları, kütinitkütikalları, süberinit ise mantar dokularının varlığını işaret etmektedir.

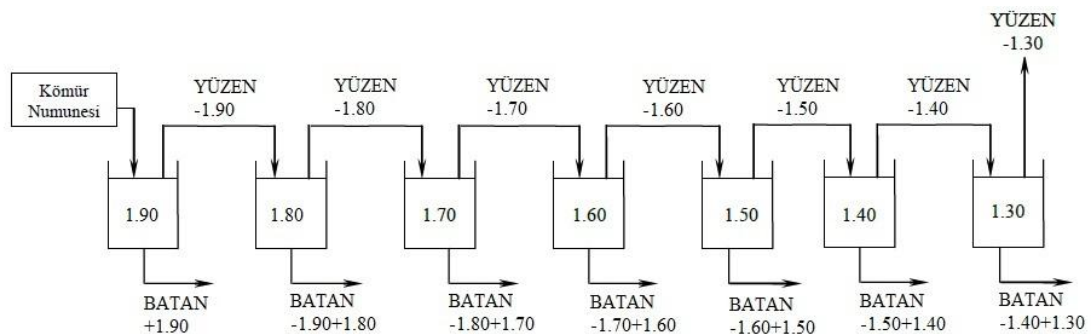
İnertinit maseral grubu ise, hidrojen ve uçucu maddece fakir, karbon ve aromatik maddece zengindir. Yansıtma derecesi en yüksek olan gruptur. Yansıyan ışıktaki sarımsı beyaz veya beyaz renkler gösterir. İncelenen kömürlerde bulunan makrinit jelleşmiş bitkisel malzemelerin oksidasyonu ile oluşmakta, semifüzinit ise

ağaç dokularından oluşmaktadır. En fazla inertit içeriği ise ÇLİ kömürlerinden elde edilmiştir. Bu durum oluşum esnasında bu bölgenin diğer bölgelere göre daha ağaçlık olduğunun bir göstergesidir.

3.2.1.7. Yüzdürme-Batırma (Yıkanabilirlik) Testi

Kömürün yızdürme-batırma testleri, kömür içerisindeki mineral madde dağılımı görmek için yapılan testlerdir. Kömürün yıkanabilme özelliğine bakılarak, o kömür hakkında hangi kül oranında yıkanabileceği ve yıkama için hangi metodun uygun olacağı ve hatta yıkama sonucunda külünün ve kükürdünün ne kadar olacağı konusunda fikir yürütmek mümkündür. Bu bakımdan da kömürün yızdürme-batırma testleri kömür çalışmalarının ilk kademesini oluşturmaktadır.

Çalışma kapsamında ÇLİ, GLİ ve YLİ ocaklarından temin edilen kömür numunelerine yıkanabilme karakteristiklerini ortaya koymak için TKİ Genel Müdürlüğü'nün Gazi Üniversitesi Teknoparkında bulunan laboratuvarlarda Yüzdürme-Batırma testleri yapılmıştır. Bunun için tüvenan kömür örnekleri, su ve çinko klorürden ($ZnCl_2$) oluşan ağır ortamda ($1,3-1,9 \text{ gr/cm}^3$) yüzdürme-batırma işlemine tabi tutulmuştur (Şekil 3.7). Yüzen ve batan ürünlerin miktar, kül ve kükürt içerikleri belirlenerek yüzdürme-batırma eğrileri (Henry-Rheinhard eğrileri) çizilmiş ve yıkanabilme karakteristiği saptanmıştır.



Şekil 3.7. Yüzdürme-batırma deneyi akım şeması.

Henry-Rheinhard'a göre çizilen kömür yıkanabilirlik eğrileri, kömürün yıkanma özelliğini ve kömürün hangi yöntemle zenginleştirilmesi gerektiği konusunda önemli bilgiler vermektedir. Diğer taraftan, zenginleştirme ünitelerinin

verimli çalışıp çalışmadıkları da kömür yıkanabilirlik eğrileriyle kontrol edilebilmektedir. Kömürlerin yıkanabilme özelliğini en iyi karakterize eden “parça kül” karakteristik eğrisidir. Bu eğri, kömür içindeki mineral madde dağılımının nasıl olduğunu gösterir. Kömür parçacıklarının kül içerikleri yüzdürüldükleri ağır ortam yoğunluk artışına paralel olarak artmaktadır. Kolay yıkanabilir kömürlerde parça kül karakteristik eğrileri, yukarıdan aşağıya doğru dik bir şekilde inmekte belli bir noktadan sonra yine yataya dik bir şekilde geçmektedir (Kemal ve Arslan, 1999: Demir, 2011).

Yine kömürün yıkanabilirliğini belirlemek için “yüzen” ve “batan” ürün eğrileri önemli ipuçları verebilmektedir. Kolay yıkanabilen kömürlerin yüzen ve batan ürün eğrilerinin yukarıdan aşağıya dike yakın bir eğimle indikleri bilinmektedir (Kemal ve Arslan, 1999: Demir, 2011). Ayrıca yüzdürme-batırma sonuçlarından çizilebilen “yoğunluk” eğrisinin yatay kısmı ile dikey kısmı arasındaki açının artışı ile yıkanabilirliğin kolaylaştığı literatürde belirtilmektedir.

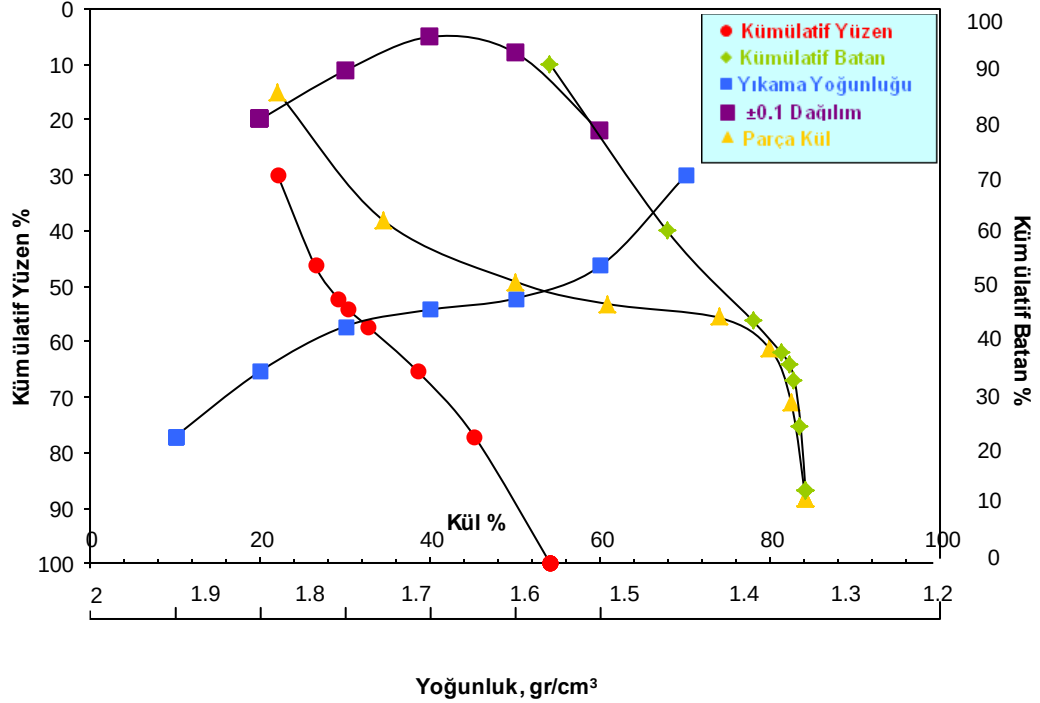
Yüzdürme-batırma sonuçlarından elde edilerek çizilebilen bir diğer eğri olan $\pm 0,1$ dağılım eğrisi ise, yoğunluğun $\pm 0,1 \text{ g/cm}^3$ değişimi ile yüzen kömür miktarında ve yapısında olabilecek değişimleri göstermektedir. $\pm 0,1$ yoğunluk değerleri yükseldikçe, kömürün tesislerde istenilen verim ve kül oranlarında zenginleştirilmesi zorlaşmaktadır. Genel olarak $\pm 0,1$ yoğunluk değerleri ile ilgili yorum yapılırken aşağıdaki tablodan faydalanılır (Çizelge 3.8).

Çizelge 3.8. $\pm 0,1$ yoğunluk değerlerine göre ayırma zorluk derecesi.

+ 0,1 yoğunluktaki malzeme miktarı (%)	0-7	7-10	10-15	15-20	>20
Ayrmanın zorluk derecesi	Çok kolay	Kolay	Orta	Zor	Çok zor

3.2.1.7.(1). ÇLİ Kömürlerinin Yüzdürme-Batırma Test Sonuçları

Tüvenan kömür ile yapılan yüzdürme-batırma test sonuçları Şekil 3.8 ve kül-kükürt değerleri Çizelge 3.9'da, şekillere ait sayısal değerler ise Ek 4'de verilmiştir.



Şekil 3.8. ÇLİ tüvenan kömürüne ait yüzdürme-batırma (Y-B) eğrisi.

ÇLİ kömürleri ile yapılan yüzdürme-batırma testleri parça kül karakteristik eğrisine bakıldığında, eğrinin çok dik inmediği, yatayla bir açı yaparak indiği, daha sonra yatay olarak ilerlediği görülmektedir. Bu durum kömür yıkamanın çok kolay olmayacağını orta zorlukta olacağını göstergesidir.

Aynı şekilde kümülatif yüzen ve batan eğrileri incelendiğinde dik olmayan ve belirli bir açı ile indikleri görülmektedir. Bu durumda kömürün kolay olmayacak bir yıkama özelliği gösterdiğini işaret etmektedir. Yıkama eğrisi incelendiğinde yine yıkamanın orta zorlukta olacağı söylenebilir.

$\pm 0,1$ yoğunluk eğrisi incelendiğinde $1,5-1,7 \text{ gr/cm}^3$ aralığında $\pm 0,1$ yoğunluk değerinin 10 ve altında olmasından dolayı bu yoğunluk aralıklarında ayırmanın kolay diğer yoğunluklarda ise daha zor olacağı görülmektedir. En kolay ayırma $1,6 \text{ gr/cm}^3$ yoğunluğunda yapılacağı belirlenmiştir. Bu yoğunlukta bir yıkama yapıldığında beslemenin %54,2'sinin yüzeceği, yüzen kömürün külünün %30,3 olacağı ve aynı yoğunlukta batan kömürün külünün ise %82,3 olacağı görülmektedir.

Çizelge 3.9. ÇLİ tüvenan kömürüne ait yoğunluğa bağlı kül ve kükürt değerleri.

Yoğunluk, gr/cm ³	Miktar, %	Kül, %	Kükürt, %	ΣE.Ü. Kül, %	ΣE.Ü. Kükürt, %
<1,3 Yüzen	30,05	22,02	4,16	22,0	4,16
1,3-1,4	16,25	34,48	4,06	26,4	4,12
1,4-1,5	5,89	50,14	4,42	29,1	4,16
1,5-1,6	2,02	60,85	4,48	30,3	4,17
1,6-1,7	2,98	74,01	4,63	32,5	4,19
1,7-1,8	8,08	79,88	4,92	38,4	4,28
1,8-1,9	11,78	82,45	5,22	45,1	4,43
>1,9 Batan	22,95	84,12	5,45	54,1	4,66
Toplam	100,00	54,08	4,66	-	-

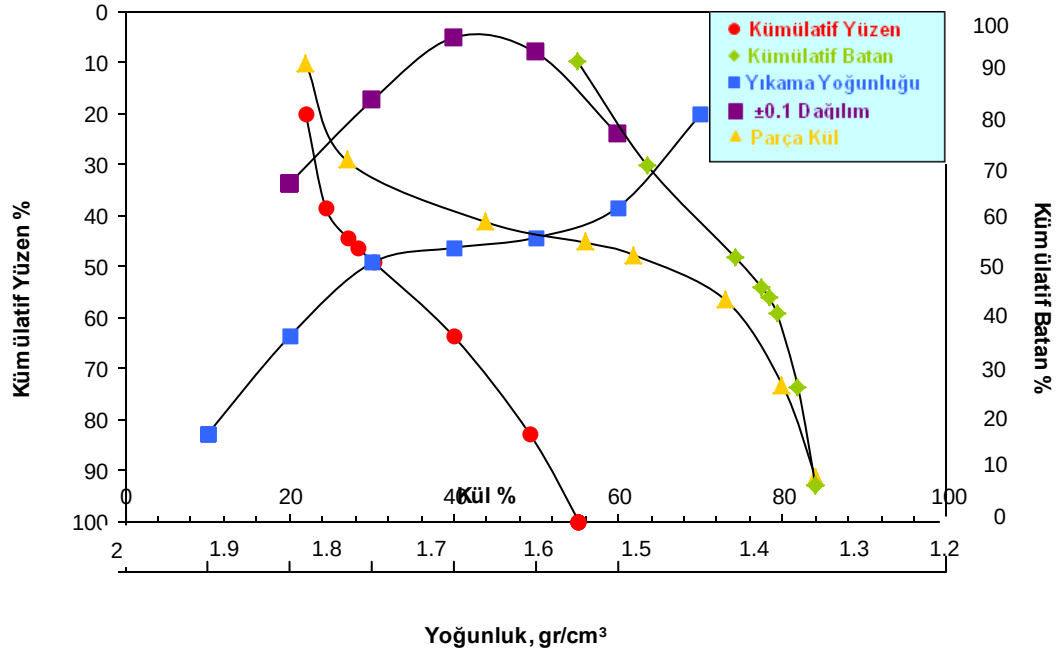
ÇLİ kömürlerine yapılan yüzdürme-batırma testlerinden yaklaşık %54 kül içeren kömürden tüvenan kömürün 1,6 gr/cm³ yoğunlukta yıkanması ile %30 küllü kömür elde edilebileceği belirlenmiş ve yıkama işlemin sadece kül uzaklaştırmada faydalı olduğu görülmüştür.

Çizelge 3.9'da görüldüğü gibi kükürt değerlerinin yıkama işleminde kayda değer ölçüde değişmediği görülmüş, 1,6 gr/cm³ yoğunlukta yıkama sonucunda yüzen kömürün %4,17 toplam kükürt ihtiva edeceği belirlenmiştir. Bunun en önemli nedeni Çan kömürlerinin kükürt kaynağının büyük bölümünün organik kükürt olması ve içeriğinde piritin ise çok ince boyutlarda dağılmış halde bulunmasıdır. Bu yüzden serbest olmayan pirit taneleri hem yüzen hem de batan kısma gidebilmektedir.

3.2.1.7.(2). GLİ Panosu Kömürlerinin Yüzdürme-Batırma Test Sonuçları

Tüvenan kömür ile yapılan yüzdürme-batırma test sonuçları Şekil 3.9 ve kül-kükürt değerleri Çizelge 3.10'da, şekillere ait sayısal değerler ise Ek 5'de verilmiştir.

GLİ kömürleri ile yapılan yüzdürme-batırma testleri parça kül karakteristik eğrisine bakıldığında, ÇLİ kömürlerinde olduğu gibi eğrinin çok dik inmediği, yatayla bir açı yaparak indiği, daha sonra yatay olarak ilerlediği görülmektedir. Bu durum kömür yıkamanın çok kolay olmayacağını orta zorlukta olacağını göstergesidir. Ancak ÇLİ kömürleri ile kıyaslandığında Çan kömürlerinden biraz daha kolay olacağı söylenebilir.



Şekil 3.9. GLİ tüvenan kömürüne ait yüzdürme-batırma (Y-B) eğrisi.

Çizelge 3.10. GLİ tüvenan kömürüne ait yoğunluğa bağlı kül ve kükürt değerleri.

Yoğunluk, gr/cm ³	Miktar, %	Kül, %	Kükürt, %	ΣE.Ü. Kül, %	ΣE.Ü. Kükürt, %
<1,3 Yüzen	20,18	21,25	3,29	21,3	3,29
1,3-1,4	18,15	26,18	3,21	23,6	3,25
1,4-1,5	5,98	44,02	3,38	26,3	3,27
1,5-1,6	2,01	56,42	3,18	27,6	3,27
1,6-1,7	2,98	62,05	3,65	29,7	3,29
1,7-1,8	14,45	73,16	4,28	39,6	3,51
1,8-1,9	19,25	79,88	4,29	48,9	3,69
>1,9 Batan	17,00	84,09	4,38	54,9	3,81
Toplam	100,00	54,90	3,81		

Aynı şekilde kümülatif yüzen ve batan eğrileri incelendiğinde dik olmayan ve belirli bir açı ile indikleri görülmektedir. Bu durumda kömürün kolay olmayacak bir yıkama özelliği gösterdiğini işaret etmektedir. Yıkama eğrisi incelendiğinde yine yıkamanın orta zorlukta olacağı söylenebilir.

±0,1 yoğunluk eğrisi incelendiğinde 1,5 ve 1,6 gr/cm³ aralığında ±0,1 yoğunluk değerinin sırasıyla 8 ve 5 olduğu belirlenmiş, bu yoğunluklarda ayırmanın

çok kolay olacağı görülmüştür. En kolay ayırma olan $1,6 \text{ gr/cm}^3$ yoğunluğunda bir yıkama yapıldığında beslemenin %46,3'ünün yüzeceği, yüzen kömürün külünün %28,3 olacağı ve aynı yoğunlukta batan kömürün külünün ise %78,4 olacağı görülmektedir.

GLİ pano kömürlerine yapılan yüzdürme-batırma testlerinden yaklaşık %55 kül içeren kömürün $1,6 \text{ gr/cm}^3$ yoğunlukta yıkanması ile ÇLİ kömürleri ile benzer olarak %28 küllü kömür elde edilebileceği belirlenmiş ve yıkama işlemin sadece kül uzaklaştırmada faydalı olduğu görülmüştür.

Çizelge 3.10'da görüldüğü gibi kükürt değerlerinin %14 oranında azaldığı görülmüş, $1,6 \text{ gr/cm}^3$ yoğunlukta yıkama sonucunda yüzen kömürün %3,27 toplam kükürt ihtiva edeceği belirlenmiştir. ÇLİ kömürlerinde olduğu gibi GLİ kömürlerinin kükürt kaynağının büyük bölümünün organik kükürt olması ve içeriğinde piritin ise çok ince boyutlarda dağılmış halde bulunma, kükürdün yoğunluk ile zenginleştirme prensibine dayalı çalışan cihazlar ile uzaklaştırılmasını zorlaştırmaktadır. Yıkama işlemlerinde uzaklaştırılabilecek %15-20'lik kükürt kaynağının ise serbest haldeki piritlerden oluştuğu tahmin edilmektedir. Serbest olmayan pirit taneleri ise hem yüzen hem de batan kısma gidebilmektedir.

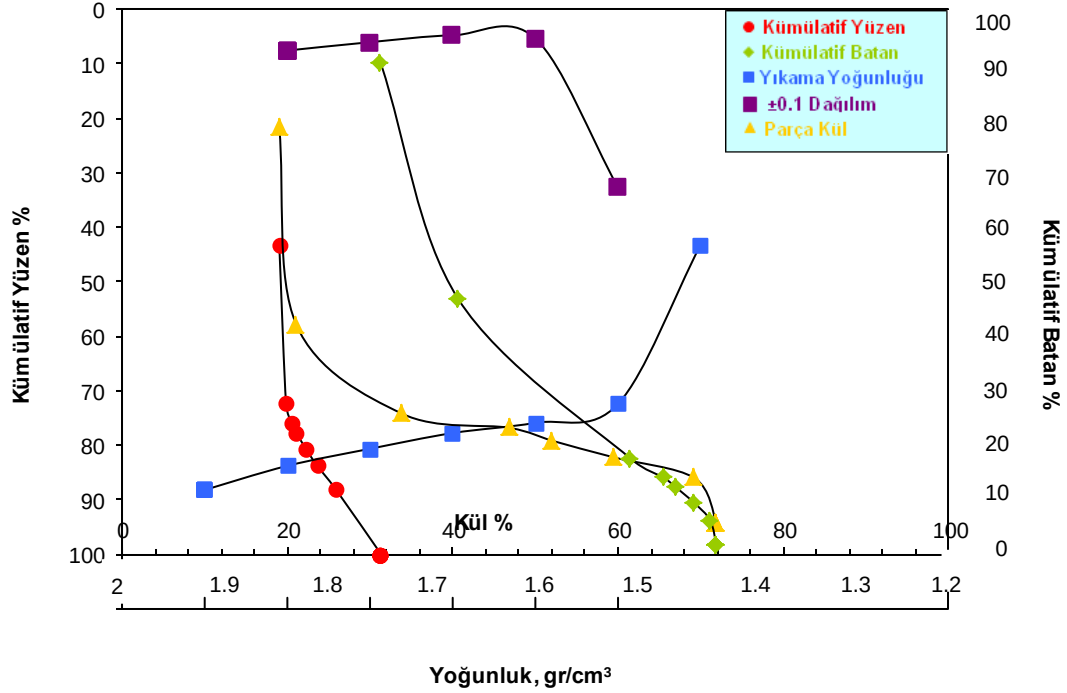
3.2.1.7.(3). YLİ-Hüsamlar Kömürlerinin Yüzdürme-Batırma Test Sonuçları

Tüvenan kömür ile yapılan yüzdürme-batırma test sonuçları Şekil 3.10'da ve kül-kükürt değerleri Çizelge 3.11'de, şekillere ait sayısal değerler ise Ek 6'da verilmiştir.

YLİ kömürleri ile yapılan yüzdürme-batırma testleri parça kül karakteristik eğrisine bakıldığında, ÇLİ ve GLİ kömürlerinden farklı olarak daha dik indiği görülmektedir. Bu durum bu kömürlerin diğer iki kömürden daha kolay yıkanabileceğinin önemli bir işaretidir.

Aynı şekilde kümülatif yüzen ve batan eğrileri de diğer iki kömürün eğrilerinden daha dik konumda olduğu görülmekte ve bu durum kömürün daha kolay yıkama yapılabileceğini göstermektedir. Kömür yıkama eğrisi ise önce dik inmekte

ve daha sonra yataya yakın gitmektedir. Bu durumda yıkamanın bazı yoğunluk değerlerinde kolay olacağını göstermektedir.



Şekil 3.10. YLİ tüvenan kömürüne ait yüzdürme-batırma (Y-B) eğrisi.

Çizelge 3.11. YLİ tüvenan kömürüne ait yoğunluğa bağlı kül ve kükürt değerleri.

Yoğunluk, gr/cm ³	Miktar, %	Kül, %	Kükürt, %	ΣE.Ü. Kül, %	ΣE.Ü. Kükürt, %
<1,3 Yüzme	43,18	19,02	3,98	19,0	3,98
1,3-1,4	29,24	21,06	4,08	19,8	4,02
1,4-1,5	3,47	33,78	4,18	20,5	4,03
1,5-1,6	1,88	46,93	4,11	21,1	4,03
1,6-1,7	2,89	52,11	4,21	22,2	4,04
1,7-1,8	3,13	59,46	4,38	23,6	4,05
1,8-1,9	4,43	69,22	4,45	25,9	4,07
>1,9 Batan	11,78	71,88	4,42	31,3	4,11
Toplam	100	31,30	4,11		

±0,1 yoğunluk eğrisi incelendiğinde 1,5; 1,6; 1,7 ve 1,8 gr/cm³ yoğunluklarında ±0,1 yoğunluk değerinin sırasıyla 5, 4, 6 ve 7 olduğu belirlenmiş ve bu yoğunluklarda ayırmanın çok kolay olacağı görülmüştür. En kolay ayırma olan

1,6 gr/cm³ yoğunluğunda bir yıkama yapıldığında beslemenin %77,8'inin yüzeceği, yüzen kömürün külünün %21,1 olacağı ve aynı yoğunlukta batan kömürün külünün ise %67,0 olacağı görülmektedir.

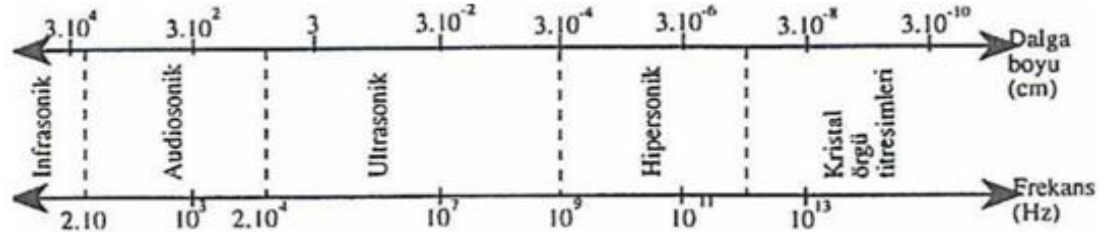
YLİ Hüsamlar kömürlerine yapılan yüzdürme-batırma testlerinden yaklaşık %32 kül içeren kömürün 1,6 gr/cm³ yoğunlukta yıkanması ile %21 küllü kömür elde edilebileceği belirlenmiş ve yıkama işleminin sadece kül uzaklaştırmada faydalı olduğu görülmüştür.

Çizelge 3.11'de görüldüğü gibi kükürt değerlerinin %2 oranında azaldığı görülmüş, 1,6 gr/cm³ yoğunlukta yıkama sonucunda yüzen kömürün %4,03 toplam kükürt ihtiva edeceği belirlenmiştir.

Her üç kömür için genel olarak değerlendirildiğinde kömür yıkama işleminin kömürdeki kül içeriğini ciddi ölçüde düşürdüğü ancak kükürt içeriğinin ÇLİ kömürlerinde %10, GLİ kömürlerinde %14, YLİ kömürlerinde %2 oranında azalttığı belirlenmiştir. Genel olarak bu durumun daha öncede bahsedildiği gibi kömürlerinin içerdiği kükürtlerin büyük bölümünün organik kükürt olması, inorganik kükürdü oluşturan piritin ise çok küçük boyutlarda ve kömüre yada yan kayaca bağlı olması nedeniyle yıkama işlemleriyle kömürden uzaklaştırılamamasıdır.

3.2.2. Ses Ötesi Dalgalar

Ses maddesel ortamın titreşim hareketi olarak tanımlanmaktadır. Ses yalnızca maddesel ortamda vardır. Boşlukta ses veya ultrases oluşamaz. Ultrases insan kulağı tarafından işitilmeyen ses demektir. İnsan kulağı 16 Hz ile 20 kHz arasındaki frekanslara duyarlıdır. Kulak bu frekansların dışında kalan frekansları algılayamaz. Sesötesi (ultrases), aynen ses gibi bir titreşim hareketidir. Titreşim hareketi olarak doğar, titreşim hareketi olarak yayılır ve titreşim hareketi olarak algılanır. Ses, atomların veya moleküllerin denge konumları etrafında titreşimidir (Ak, 2011). Şekil 3.11'de ultrasesin bulunduğu dalga boyu ve frekans görülmektedir



Şekil 3.11. Ultrasesin bulunduğu dalga boyu ve frekansı (Ak, 2011).

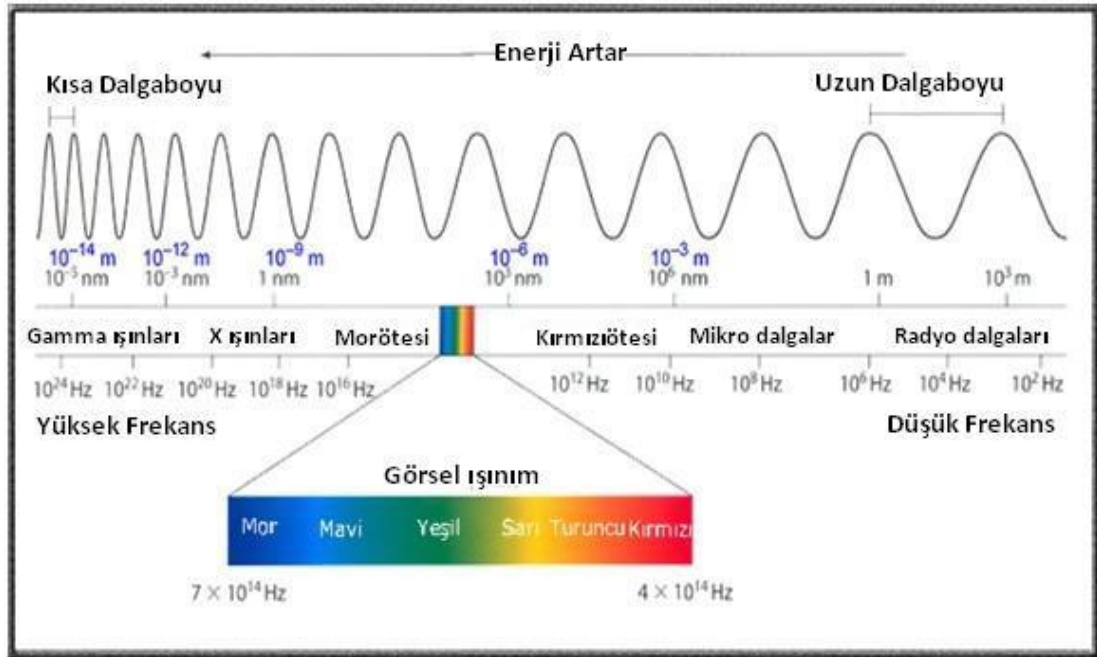
Ses ötesi dalgalar, ilaçtan mühendislik endüstrisine kadar yaygın olarak kullanılmaktadır. Madencilik sektöründe de kendine yer bulmuş olan ses ötesi dalgalar, kil uzaklaştırmada, elek tıkanmalarını önlemek için, bor zenginleştirmede, vb. uygulamalarda çeşitli çalışmalar yapılmıştır.

Ses ötesi dalgalar diğer adıyla ultrases yada ultrasonik dalgalar bu tez çalışmasında gerekli karıştırmayı sağlamak, kömür taneciklerinin dağılmasını sağlamak için mikrodalga enerjisi ile birlikte ultrasonik/mikrodalga reaktöründe kullanılmıştır (Ak, 2011).

3.2.3. Mikrodalga

Elektromanyetik yelpaze içinde değişik isimlerle incelenen ışınlar temelde dalgalar halinde yayılan ışınlardır. Mikrodalga enerji, 300 MHz ile 300 GHz frekans aralığında, 1 mm ile 300 mm arasında dalga boyuna sahip iyonize olmamış elektromanyetik dalgalardır (Şekil 3.12). Mikrodalga enerji, radyo frekansı ile infrared frekans aralığında bulunmakta ve 2.45 MHz frekansta yaygın olarak kullanılmaktadır (Demir, 2011).

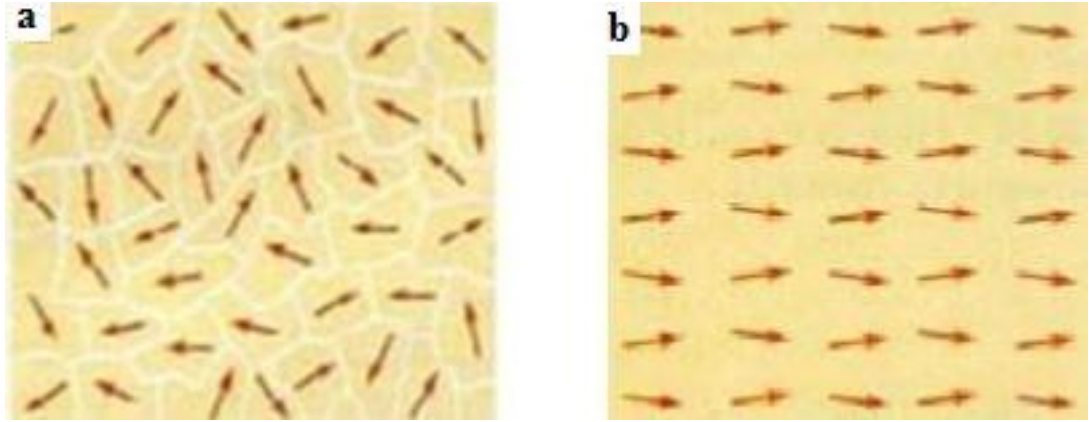
Metalik bir levha benzeri aynadan yansıyan mikrodalgalar, dielektrik ara yüzeyinde kırılır ve parabolik yansıtıcı ile odaklanır. Mikrodalga enerji belirli bir frekansta yüzdelik bir dönüşüm verimiyle elektrik enerjisinden elde edilir. Mikrodalgalar, görünür, ultraviyole gibi elektromanyetik enerji şekillerinden daha yüksek dalga boylarına ve daha düşük enerji miktarına sahiptirler.



Şekil 3.12. Elektromanyetik spektrum (Ak, 2011)

Mikrodalga enerji ile ısıtma iyonik parçacıkların hareketi veya dipolar parçacıkların rotasyonu ile moleküler bir hareketin oluşması sonucu meydana gelmektedir. Mikrodalga enerji ile ısıtma klasik ısıtmadan yapısal olarak farklıdır. Klasik ısıtmada malzeme, ortam ısıdıktan sonra dıştan içe doğru kademeli olarak ısınırken, mikrodalga ısıtmada, malzemenin derinliklerine nüfuz edebilen elektromanyetik enerji sayesinde çok daha hızlı ve daha az enerji sarfiyatı ile içten dışa doğru bir ısıtma sağlanabilmektedir (Huang ve Rowson, 2001: Uslu ve Atalay, 2003: Yağmur ve ark, 2005: Uslu ve ark, 2003: Waters ve ark, 2007: Kingman ve Rowson, 1998: Kingman ve ark, 2000: Eskıbalcı, 2007: Özbayoğlu ve ark, 2009: Demir, 2011).

Mikrodalgalar, iyonik parçacıkların göçü ve/veya dipolar parçacıkların rotasyonu ile moleküler bir harekete sebep olurlar. Dolayısıyla, iyonik iletim ve dipolar rotasyon mikrodalga enerjisi kaybının (malzemedeki enerji dağılımı) iki önemli mekanizmasını oluşturmaktadır (Kingston ve Jassie, 1985). İyonik iletim uygulanan elektromanyetik alandaki çözünen veya titreşen iyonların göç etmesini, dipolrotasyon ise polarize olmuş moleküllerin bir düzene sokulmasını (Şekil 3.13) ifade etmektedir (Artan, 1997: Ak, 2011).

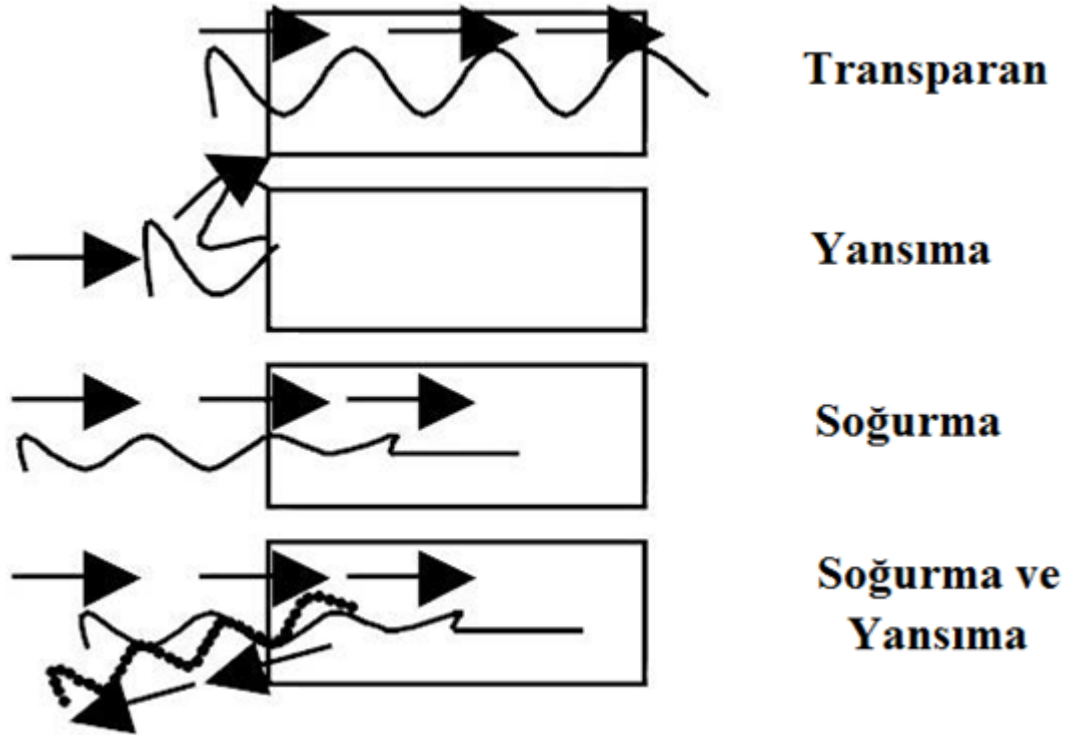


Şekil 3.13. Gelişigüzel hareket eden polar moleküller (a) ve Elektromanyetik alanla hizaya sokulan moleküller (b) (Ak, 2011).

Malzemeler, mikrodalga enerji karşılaştığında, malzemenin özelliklerine bağlı olarak üç farklı yol izler;

1. Mikrodalga enerji, malzemenin özelliğine bağlı olarak herhangi bir kayba uğramadan malzemenin içinden geçip yoluna devam eder. Buna “transparan” etki denir ve malzemede herhangi bir ısınma meydana gelmez.
2. Mikrodalganın izlediği diğer bir yol malzemenin iletkenlik özelliğinden yararlanarak içerisinden herhangi bir enerji kaybı olmadan “iletilmesi” dir. Bu durumda malzemede çok az ısınma meydana gelmekte veya ısınma meydana gelmemektedir.
3. Son durum ise malzemenin üzerine gelen mikrodalga enerjiiyi “soğurması”dır. Bu durumda malzemede kısa sürede yüksek derecede ısınmalar meydana gelir (Uslu ve Atalay, 2003: Uslu ve ark, 2003: Waters ve ark, 2007: Kingman ve ark, 2000: Eskibalcı, 2007: Batar, 2004: Jorjani ve ark, 2004b: Demir, 2011: Ak, 2011).

İstisnai olarak, metaller iletkenler ve üzerine gelen mikrodalga enerjiiyi yansıtırlar, ısınma meydana gelmez (Şekil 3.14).



Şekil 3.14. Mikrodalga enerjinin malzeme üzerindeki davranışı (Ak, 2011).

Mikrodalga enerjisi ile ısıtmanın, işlem sıcaklığına hızlı ısıtma, üniform sıcaklık dağılımı sağlaması, düşük enerji maliyeti, çevre dostu olması, daha kaliteli son ürünler elde edilmesi, hızlı proses ve yüksek kontrol sağlaması gibi avantajları vardır. Bunun yanında bazı dezavantajları; mikrodalga ısıtma ile bazı ürünler zarar görebilir (derin ısı uygun dağıtılmazsa), ani ısıtma sonucu oluşan basınçla üründe patlama, kabarma ve dağılmalar olabilir, giriş voltajındaki değişimler cihazda ve üründe problem yaratabilir, kurutma işlemlerinde %50'den fazla su içeren sistemler için uygun olmayabilir, sabit yatırım 2500-3000 \$/kWh kadardır, gıda ve kurutma sanayi dışındaki uygulaması yaygınlaşmamıştır (Ak, 2011).

Mikrodalga fırınlarda ısıtma sistemi 4 temel kısımdan oluşmaktadır. Bunlar; bir güç kaynağı, mikrodalgayı üreten vakum tüpü (Magnetron veya klystron), dalga kılavuzu ve rezonans boşluktur. Alternatif akımdan doğru akıma enerji sağlayan güç kaynağından gelen elektrik enerjisi, magnetron sayesinde mikrodalga enerjiye dönüştürülmekte, dalga kılavuzu ile mikrodalga enerji rezonans boşluk (fırın) içerisine yönlendirilerek malzemenin ısıtılması sağlanmaktadır (Demir, 2011: Ak, 2011).

Mikrodalga enerjisi günümüzde birçok alanda yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Bunlardan bir kısmı şöyledir.

- Gıda endüstrisinde; pişirme, kurutma, haşlama-pastörizasyon, sterilizasyon, buz çözme gibi işlemlerde,
- Metalürji endüstrisinde; kavurma, ergitme, asit ile mineralin ekstraksiyonu, oksit minerallerin karbotermik indirgenmesi, minerallerin öğütülmesi, minerallerin safsızlıklarından ayrılması ve hidrat suyu içeren bileşiklerin susuzlaştırılması işlemlerinde,
- Çevre mühendisliğinde; kirletilmiş katıların temizlenmesi, hastane, nükleer ve fabrika atıklarının işlenmesi, minerallerin işlenmesi ve aktif karbonun rejenerasyonu gibi işlemlerde,
- Seramik endüstrisinde; indirgen kraking, termal gerilim, kirliliklerin giderilmesi, sinterleşme ve kurutma işlemlerinde kullanılmaktadır.
- Kâğıt sanayinde; kurutma amaçlı,
- Tekstil endüstrisinde; kurutma, ağartma ve boyama amaçlı,
- Maden mühendisliğinde; kurutma, cevher hazırlama ve zenginleştirme işlemlerinde,
- Çimento sanayinde ise; çimentonun iyileştirilmesinde, beton ve kayaların kırılmasında kullanılmaktadır (Ak, 2011)

Mikrodalga enerji yukarıda da sayıldığı gibi birçok alanda uygulama bulabildiği gibi aynı zamanda kömürden kükürdün uzaklaştırılmasında da kullanılmış, fakat oluşum mekanizması hakkında yeteri kadar bilgi elde edilememiştir.

3.2.4. İstatistiksel Analiz

İstatistiksel yöntemler, gözlemlerden bilgi edinmek ve temsil eden sayılardan doğru anlamlar çıkarmak amacıyla, bir araya getirilen verilerin analizinde kullanılır. İstatistiksel deney tasarımının amacı minimum zaman, kaynak ve harcama ile

maksimum anlamlı verileri elde etmektir. Bundan dolayı deney tasarımı geleneksel yöntemlerden uzak ve araştırmalara yeni bir yaklaşım getirmektedir. Geleneksel deney tasarım yöntemlerinde yüksek malzeme maliyeti, uzun zaman alması ve en önemlisi fazla sayıda analiz ile yüksek maliyetler oluşturmaktadır. Geleneksel yöntemlerde her bir parametrenin deney üzerindeki etkisini araştırmak için diğer bütün parametreler sabit tutulmakta ve her seferinde farklı bir parametre denenmektedir. Bu şekilde hem deney sayısı artmakta hem de parametreler arası iç etkileşim gözardı edilmektedir. Bu yüzden geleneksel yöntemlerle yapılacak çalışmalarda parametreler ve seviyeleri sınırlı sayıda tutulmakta ve sonuca ulaşmak zorlaşmaktadır.

Günümüzde hemen hemen her bilim dalında kullanılan istatistiksel analiz yöntemleri, bu doktora tezi kapsamında yapılacak olan linyit kömürlerinden kükürdün uzaklaştırılması çalışmalarında da kullanılmıştır.

3.2.4.1 Deney Tasarımı

Deneysel tasarım, istatistiksel analizde ilk ve en önemli adımdır. Deneysel tasarım, prosesi etkileyen faktörlerin belirlenmesi, tanımlanması ve prosesin deneyel modelinin geliştirilmesi amacıyla kullanılır. Kullanılan deneyel tasarım tekniği, minimum deney sayısı ile maksimum bilgiyi sağlayarak, araştırmacının prosesin davranışını belirlemesini sağlar. Prosesin davranışında etkili olacağı düşünülen faktörler yapılan tasarım çerçevesinde değiştirilerek, proses hakkında bilgi sağlanmasının yanı sıra, proseste yapılması gereken değişiklikler de belirlenir. Deneyel tasarımlarda başlangıç noktası, daha sonraki çalışmalara temel oluşturacak verilerin önceki gözlemlerden sağlanmasıdır (Cochran ve Cox, 1957: Açıklan, 2010).

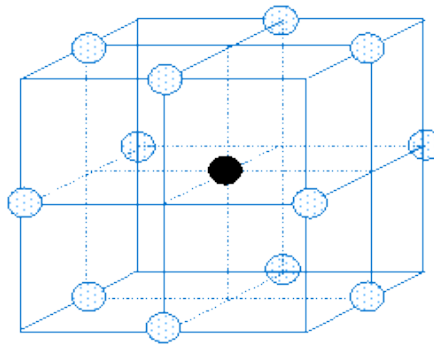
3.2.4.1.(1). Tasarım Teknolojisi

Deneyisel tasarımda, deneyin sonucunu etkileyen ve birbirlerinden bağımsız olarak değiştirilebilen değişkenlere *faktör (bağımsız değişken)* denir. Sıcaklık gibi metrik ölçekli faktörler kantitatif faktör, farklı tür ve sınıflandırmaları belirten faktörler ise kalitatif faktör olarak adlandırılır. Her bir faktörü oluşturan bölümlere *seviye*, deneylerden elde edilen sonuçların ölçümlerine ise *yanıt* denilir (Lundstedt ve ark, 1998: Kuehl, 2000). Bir faktörün seviyesinin değiştirilmesiyle yanıt üzerinde meydana gelen değişikliğe, o faktörün *etkisi* denir (Kuehl, 2000: Açıklan, 2010).

3.2.4.1.(2). Deneyisel Tasarım Yöntemi

Literatürde birçok deney tasarım yöntemi bulunmakla beraber kükürt uzaklaştırma deneylerinde Box-Behnken tasarımı kullanılmıştır.

Box-Behnken tasarım yöntemi üç seviyeli tamamlanmamış faktöryel tasarım üzerinden oluşturulmuş ikinci dereceden çok değişkenli bir tasarım yöntemidir. Bu yöntem cevap yüzeylerinin maksimum yada minimum noktalarının belirlenmesinde çok yaygın olarak kullanılmaktadır (Khajeh, 2009: Tripathi ve ark, 2009: Açıklan, 2010). Üç faktörlü Box-Behnken tasarımı için temsili gösterim Şekil 3.15'de verilmiştir. Yapılması gereken deneyler, küpün her bir kenarının ortasında ve merkezde yapılan tekrar deneylerinden oluşmaktadır.



Şekil 3.15. Üç faktörlü Box-Behnken Tasarımı için temsili gösterim (Açıklan, 2010).

Box-Behnken tasarımı üç seviyeli bir tasarımıdır ve kodlama -1, 0 ve +1 olarak yapılır. -1 değeri minimum seviyeyi, 0 değeri orta seviyeyi ve +1 değeri ise maksimum seviyeyi temsil eder. Tasarım için gerekli olan deney sayısı (N), k faktör sayısı ve n_0 merkezde yekrarlanan deney sayısı olmak üzere Denklem 3.1 yardımıyla hesaplanır.

$$N = 2k(k - 1) + n_0 \quad (3.1)$$

3.2.4.2. Yanıt Yüzeyi Yöntemi (YYY)

Yanıt yüzey yöntemi, deneylerin tasarlanmasında, modellerin türetilmesinde, faktör etkilerinin belirlenmesinde kullanılan istatistiksel ve matematiksel bir yöntemdir (Yi ve ark, 2010). Bu metodun amacı proses faktörlerinden etkilenen yanıt yüzeyini optimize etmektir. Bu amaçla, kontrol edilebilen ve değiştirilebilen girdi parametreleri ile elde edilen yanıt yüzeyleri arasındaki ilişkiler nicel olarak tanımlanır (Aslan, 2008; Özgen ve Yıldız, 2010; Açıkalin, 2010).

Klasik yöntemler bir sistemin tanımlanması amacıyla çok sayıda deneyin yapılmasını gerektirirken YYY, az sayıda deneyden fazla miktarda bilginin çıkarılmasına olanak sağlar ve dolayısıyla daha ekonomik olur. Ayrıca, tek değişkenli yöntemde bağımsız parametreler arasındaki iç etkileşimler incelenmezken, YYY'nde bağımsız parametreler arasındaki iç etkileşimin cevap üzerindeki etkisini görmek mümkündür (Özgen ve Yıldız 2010; Açıkalin, 2010).

YYY sıralı işlemlerden oluşan ve aşağıda belirtilen şekilde özetlenebilen bir yöntemdir (Aslan, 2007; Özgen ve Yıldız 2010; Açıkalin, 2010).

1. İlgilenilen yanıtın yeterli ve güvenilir sonuçlarını elde etmek amacıyla seçilen deneysel tasarım ışığında deneyler yapılır.
2. Deneysel çalışma sonucu elde edilen sayısal veriler çoklu regresyon analizine tabi tutulur ve yanıtı en doğru şekilde tanımlayan matematiksel model geliştirilir.

3. Yanıtın maksimum veya minimum değerinde olduğu optimal deneysel şartlar belirlenir.
4. İki ve/veya üç boyutlu çizimler kullanılarak, proses parametrelerinin yanıt üzerindeki doğrudan veya etkileşimli etkileri gösterilir.

YYY'nde optimum şartlara ulaşmak amacıyla genellikle kullanılan tasarımlar Merkezi bileşik, Box-Behnken ve Üç seviyeli faktöryel tasarımıdır. Bu tasarımlardan ikinci dereceden terimler içeren modeller hesaplanabilmektedir.

Birçok yanıt yüzeyi probleminde yanıt ile bağımsız değişkenler arasındaki ilişkinin matematiksel yapısı bilinmez. Bu sebeple ilk hedef bağımsız değişkenler ile yanıt arasındaki gerçek fonksiyonel ilişkiye en yakın yaklaşımın bulunmasıdır. Eğer yanıt, bağımsız değişkenlerin doğrusal fonksiyonu olarak modellenabiliyorsa yaklaşım fonksiyonu birinci dereceden bir modeldir. Eğer sistemde kavislenme varsa, ikinci dereceden veya daha yüksek dereceli bir polinomal yaklaşım kullanılmalıdır. İki faktör için yanıt yüzeyi eşitliği, birinci dereceden bir polinom ile Denklem 3.2, ikinci dereceden bir polinom ile Denklem 3.3 gösterilmiştir (Özgen ve Yıldız, 2010; Açıkalm, 2010).

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \varepsilon \quad (3.2)$$

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \varepsilon \quad (3.3)$$

Burada, y yanıtı, x_1 ve x_2 faktörleri, β_0 , β_1 , β_2 , β_{11} , β_{22} ve β_{12} bilinmeyen katsayıları ve ε artanı belirtmektedir.

3.2.4.3. Varyans Analizi

Varyans analizi, nicel ölçümleri kapsayan deneysel verilerin analizi ve elde edilen model hakkında karar vermek için geliştirilmiş bir tekniktir. Varyans analizinin oluşturulması şu şekilde özetlenebilir (Sahai ve Ageel, 2000; Wang ve Jain, 2003; Açıkalm, 2010).

1. n adet gözlem için elde edilen yanıtlar y_i ve gözlemlerde elde edilen yanıtların ortalama değeri $\bar{y}$ olmak üzere, Toplam karelerin toplamı SS_T , Denklem 3.4 yardımıyla hesaplanır.

$$SS_T = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 \quad (3.4)$$

2. Daha sonra Toplam Karelerin Toplamı, faktörlere göre Karelerin Toplamı olarak adlandırılan varyans parçalarına ayrılır. Örneğin Q adet faktör için:

$$SS_T = SS_A + SS_B + \dots + SS_Q = SS_{model} + SS_{kalan} \quad (3.5)$$

3. Her bir karelerin toplamı kendisi ile ilgili serbestlik derecesine bölünerek karşılaştırılabilir hale getirilir. serbestlik derecesine bölünerek elde edilen yeni değerler, Ortalama Kare (MS) olarak isimlendirilir. Ortalama kare değerleri, hipotez testi yada nokta ve aralık tarama temellerinde istatistiksel çıkarımların yapılmasına olanak sağlar.
4. Modelin Ortalama Kare (MS_{model}) değeri, Kalan Ortalama Kare (MS_{kalan}) değerine bölünerek, F oranı hesaplanır.
5. Önem seviyesi %95 (%5 anlamlılık düzeyi)'dir. %5 anlamlılık düzeyinin seçilmesi, kabul edilmesi gereken bir modelin %5 olasılıkla reddedilebileceğini; diğer bir deyişle, doğru bir kararın %95 güvenle verilmiş olmasından emin olunabileceği anlamını taşır.

F dağılım tablolarından, seçilen önem seviyesi için model ve kalanların serbestlik dereceleri göz önüne alınarak, $F_{çizelge}$ (F_{kritik}) değeri saptanır. Modelin geçerli olabilmesi için $F_{hesaplanan} > F_{çizelge}$ olması gerekir. Eğer bu koşul sağlanıyorsa, türetilen model denkleminin sistemi tanımlamaya uygun olduğu düşünülür. $F_{hesaplanan} < F_{çizelge}$ ise, anlamlılık düzeyi değiştirilir veya model denklemindeki bazı parametrelerin modelden çıkarılmasıyla $F_{hesaplanan}$ 'ın değeri arttırılabilir. $F_{hesaplanan} > F_{çizelge}$ şartı sağlanmıyor ise, model denklemi değiştirilir (Karaca, 2000: Açıklan, 2010).

F testi, F oranının yanısıra ANOVA çizelgelerinde gösterilen p-değeri ile de gerçekleştirilebilir. Eğer test p-değeri ile gerçekleştirilecek ise anlamlılık düzeyi (α) ile p-değeri kıyaslanır. Modelin uygunluğunun doğrulanması için $p\text{-değeri} < \alpha$ olmalıdır (Wang ve Jain, 2003; Açıkalin, 2010).

3.2.4.4. Kükürt Uzaklaştırma Deneyleri için Deney Tasarımı

Bu doktora tez çalışmasında, üç farklı linyit yatağından çeşitli asitler, bazlar ve metal katyonlar yardımıyla kükürt uzaklaştırılmaya çalışılmıştır. Deneysel çalışmalar istatistiksel deney tasarım yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deney tasarımı, merkezi kompozit tasarımı ile yapılmıştır. Deneyler sonucu elde edilen verilerle kükürt uzaklaştırmayı tanımlayan modeller üretilmiştir. Bu modeller yanıt yüzeyi yöntemleri kullanılarak analiz edilmiş ve optimizasyonu yanıt yüzeyi ile yapılmıştır. Oluşturulan modellerin deneysel verileri ne ölçüde karşıladığı varyans analizi (ANOVA) ile belirlenmiştir. Bu yöntemle her bir faktörün yanıtlar üzerindeki istatistiksel önemlilikleri %95 güvenlik seviyesinde Fischer (F) testi uygulanarak bulunmuştur. Model sistemin gerçek cevaba uygun bir yaklaşım olup olmadığına uyum eksikliğinden kaynaklanan hatanın önemsiz ve regresyondan kaynaklanan varyasyonun %95 güvenlik seviyesinde önemli olması koşulu ile karar verilmiştir.

Kükürt uzaklaştırma çalışmalarında klasik ısıtmanın kullanıldığı deneyler için bağımsız değişken olarak kimyasal konsantrasyonu, sıcaklık, liç süresi, karıştırma hızı ve katı oranı seçilmiştir. Ultrasonik/mikrodalga ısıtmanın kullanıldığı deneyler için kimyasal konsantrasyonu, liç süresi, mikrodalga gücü ve katı oranı seçilmiştir. Mikrodalga ile yapılan ön çalışmalarda, ultrasonik kullanılmayan deneylerde aşırı miktarda katı çökmesi görülmüş, bütün mikrodalga deneylerinde karıştırma etkisi yapması amacıyla ultrasonik dalga açık bırakılmıştır. Deneysel çıktı olarak gözlenen yanıt değişkenleri ise, kükürt uzaklaştırma oranı ve kül uzaklaştırma oranıdır.

Yanıt ve bağımsız değişkenlerin analizleri ANOVA testi, katsayıların anlamlılık testi, regresyon katsayıları, normalite varsayımı ve kalıntıların testleri ile gerçekleştirilmiştir. En etkili iki bağımsız değişken belirlenmiştir. Deney tasarımı,

yanıtların analizi, modelleme ve grafiklerin çizimi Minitab® 16 bilgisayar programı ile yapılmıştır.

3.2.4.4.(1). Deneysel Çalışmalar için Box-Behnken Deney Tasarımı

Linyit kömürlerinden kükürdün uzaklaştırılması çalışmalarında istatistiksel deney tasarım yöntemlerinden yanıt yüzeyi yöntemleri kullanılmış ve deneyler Box-Behnken tasarım tekniği kullanılarak hazırlanan deney programına uygun yapılmıştır. Deney tasarımı ve istatistiksel analizler Minitab 16 istatistiksel deney tasarım programı kullanılarak yapılmıştır.

Bağımsız değişkenlerin belirlenmesinde gerek literatür gerekse kişisel gözlemler önemli rol oynamış ve zenginleştirme için en uygun olduğuna inanılan parametreler seçilmiştir. Bunlar; klasik ısıtma yöntemleri ile yapılan deneyler için beş (5) adet bağımsız değişken (kimyasal konsantrasyonu, sıcaklık, süre, karıştırma hızı ve katı oranı), mikrodalga ısıtma yöntemleri ile yapılan deneyler için dört (4) adet bağımsız değişkendir (kimyasal konsantrasyonu, süre, mikrodalga gücü ve katı oranı). Seçilen bağımsız değişkenlerin alt ve üst limitleri Çizelge 3.12'de gösterilmektedir. Ayrıca yanıt değişkenleri ise zenginleştirme sonrası elde edilen ürünlerin kükürt uzaklaştırma oranı ve kül uzaklaştırma oranı olarak seçilmiştir.

Seçilen bağımsız parametreler ve seviyeler ile klasik ısıtmada toplam 46 adet (6 adet merkez nokta), mikrodalga ısıtmada toplam 27 adet (3 adet merkez nokta) deney belirlenmiştir. Çizelge 3.12'de gösterilen bağımsız değişkenler ile hazırlanan Box-Behnken deney seti Çizelge 3.13-3.14'de verilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan değişkenlerin alt ve üst sınırları, kullanılan asit, baz ve metal tuzlarına göre değişiklik göstermekte ve bu veriler ilgili bölümlerde verilmiştir.

Çizelge 3.12. Klasik ve mikrodalga ısıtma ile kükürt uzaklaştırma deneyleri bağımsız değişkenlerinin alt ve üst sınır değerleri.

Deney Türü	Bağımsız Değişken	Sembol	Alt Sınır	Üst Sınır
Klasik Isıtma	Kimyasal Konsantrasyonu (M veya %)	KK	-1	+1
	Sıcaklık (°C)	S	-1	+1
	Süre (dk)	Z	-1	+1
	Karıştırma Hızı (d/d)	KH	-1	+1
	Katı Oranı (%)	KO	-1	+1
Mikrodalga Isıtma	Kimyasal Konsantrasyonu (M veya %)	KK	-1	+1
	Süre (dk)	Z	-1	+1
	Mikrodalga gücü (W)	MG	-1	+1
	Katı oranı (%)	KO	-1	+1

Çizelge 3.13. Klasik Isıtma ile kükürt uzaklaştırma deneyleri için deneysel kodlama.

Deney No	Bağımsız Değişkenler					Deney No	Bağımsız Değişkenler				
	KK	S	Z	KH	KO		KK	S	Z	KH	KO
1	0	0	0	0	0	24	0	0	0	0	0
2	0	1	0	1	0	25	0	0	0	0	0
3	0	-1	0	0	1	26	1	0	0	-1	0
4	0	-1	0	0	-1	27	0	0	0	0	0
5	1	0	1	0	0	28	-1	0	0	-1	0
6	0	1	1	0	0	29	0	0	0	0	0
7	0	-1	0	-1	0	30	1	0	0	0	-1
8	0	0	0	-1	1	31	0	0	1	0	-1
9	0	0	1	1	0	32	-1	0	0	1	0
10	0	-1	1	0	0	33	0	0	1	-1	0
11	-1	1	0	0	0	34	-1	0	1	0	0
12	0	1	0	-1	0	35	0	0	-1	-1	0
13	1	0	-1	0	0	36	0	0	0	1	-1
14	0	0	0	1	1	37	0	0	0	-1	-1
15	0	0	1	0	1	38	-1	-1	0	0	0
16	1	1	0	0	0	39	0	-1	-1	0	0
17	0	0	-1	1	0	40	-1	0	0	0	1
18	0	0	-1	0	-1	41	0	1	-1	0	0
19	0	1	0	0	1	42	1	0	0	1	0
20	0	-1	0	1	0	43	-1	0	0	0	-1
21	0	0	-1	0	1	44	0	0	0	0	0
22	0	1	0	0	-1	45	1	-1	0	0	0
23	1	0	0	0	1	46	-1	0	-1	0	0

Çizelge 3.14. Mikrodalga ısıtma ile kükürt uzaklaştırma deneyleri için deneysel kodlama

Deney No	Bağımsız Değişkenler			
	KK	Z	MG	KO
1	0	1	-1	0
2	-1	0	0	1
3	-1	0	1	0
4	1	1	0	0
5	0	0	0	0
6	1	-1	0	0
7	0	0	1	-1
8	0	-1	-1	0
9	1	0	0	1
10	0	0	0	0
11	0	-1	1	0
12	0	0	0	0
13	0	0	-1	-1
14	1	0	0	-1
15	-1	0	-1	0
16	-1	1	0	0
17	-1	-1	0	0
18	0	0	1	1
19	1	0	-1	0
20	-1	0	0	-1
21	0	1	1	0
22	1	0	1	0
23	0	-1	0	-1
24	0	1	0	1
25	0	0	-1	1
26	0	1	0	-1
27	0	-1	0	1

3.2.5. Numune Hazırlama

Linyit sahalarından alınan üç farklı kömürün içeriğindeki kükürtlerin uzaklaştırılması öncesi kömür örnekleri önce çeneli kırıcıda (Şekil 3.16a) 1 cm altına kırılmış ve daha sonra çekiçli öğütücüde (Şekil 3.16b) 500 μ m altına öğütülmüştür.



Şekil 3.16. Deneysel çalışmalarda kullanılan çeneli kırıcı (a) ve çekicili öğütücü (b).

3.2.6. Kükürt Uzaklaştırma Yöntemleri

3.2.6.1. Kimyasal Kükürt Uzaklaştırma

Türkiye Kömür İşletmeleri Genel Müdürlüğü uhdesinde bulunan üç farklı kömür sahasındaki linyitlerden kükürt uzaklaştırma amacıyla çeşitli asitler, bazlar ve metal katyonları kullanılarak kimyasal liç yöntemleri denenmiştir. Ayrıca kimyasal liç sırasında ısıtma işlemi, klasik ısıtma ekipmanları ve ultrasonik/mikrodalga ısıtma yöntemleri kullanılarak yapılmıştır. Kimyasal yöntemlerle kükürt uzaklaştırma çalışmalarında çeşitli asitler ve bazlar kullanılmış ve elde edilen kömürdeki kükürt miktarları belirlenerek kükürt uzaklaştırma oranları hesaplanmıştır. Benzer olarak ultrasonik/mikrodalganın etkisini görebilmek için aynı deneyler ultrasonik/mikrodalga reaktöründe de tekrarlanmış ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalarda istatistiksel deney tasarım yöntemleri kullanılmış ve elde edilen kükürt ve kül uzaklaştırma oranlarına göre optimum sonuçlar hesaplanmıştır.

Deneyisel çalışmalarda klasik ısıtma amacıyla Şekil 3.17'deki Wist Wisestir marka MSH-20D model manyetik ısıtıcı sistemi kullanılmıştır. Bu sistemde sıcaklık, süre ve karıştırma hızı değişken parametre olarak ayarlanmıştır.



Şekil 3.17. Deneyisel çalışmalarda klasik ısıtma için kullanılan manyetik karıştırıcılar.

Ultrasonik/mikrodalga reaktörü ile yapılan deneylerde ise Şekil 3.18'de Lab-Kits marka MW-ER-02 model ultrasonik/mikrodalga reaktör düzeneği kullanılmış ve bu deneylerde mikrodalga gücü ve süre değişken parametre olarak kullanılmıştır. Deneyisel çalışmalarda, ultrasonik dalgalar karıştırma amacıyla verildiği için bütün deneylerde kullanılmıştır.



Şekil 3.18. Deneysel çalışmalarda mikrodalga ısıtma için kullanılan ultrasonik/mikrodalga reaktörü.

3.2.6.1.(1). Asidik Ortam Deneyleri

Asidik ortam deneyleri, ÇLİ, GLİ ve YLİ bölgelerinde bulunan yüksek kükürt içerikli linyitlerden kükürdün uzaklaştırılması amacıyla birçok araştırmacı tarafından uygulanan ve başarılı sonuçların elde edildiği belirtilen çeşitli asitler kullanılarak hazırlanan ortamlarda gerçekleştirilmiştir. Bunlar; hidroklorik asit (HCl), nitrik asit (HNO₃), sülfirik asit (H₂SO₄), iyodik asit (HI), borik asit (H₃BO₃), hidrojen peroksit (H₂O₂), asetik asit (C₂H₄O₂), peroksiasetik asit (PAA), ferrik sülfat (Fe₂(SO₄)₃), formik asit (CO₂H₂) ve tetrachloroethylene (C₂Cl₄)'dir. Ayrıca, nitrik asit+tetrachloroethylene (HNO₃+C₂Cl₄) ve peroksiasetik asit+ tetrachloroethylene (PAA+C₂Cl₄) karışımları da çalışmalarda kullanılmıştır.

Asidik ortam deneylerinde klasik ısıtma yöntemi kullanılarak, kimyasal çeşidi, kimyasal konsantrasyonu (%), katı oranı (%), sıcaklık (°C), karıştırma hızı (d/d), ve liç süresi (dakika) değişken parametreleri kullanılarak sistematik deneyler yapılmıştır. Deneyler, belirlenen katı oranına göre alınan temsili kömür numunesi saf su ve kimyasaldan oluşan çözelti ile önceden belirlenen şartlarda, sıcaklık ve devir hızı ayarlanabilen Şekil 3.17'deki manyetik karıştırıcılar kullanılarak 500 cc hacimli beherler ve/veya iki boyunlu balon jojeler içerisinde gerçekleştirilmiştir. Deney sonunda kömür ve çözeltinin birbirinden ayrılması amacıyla ince filtre kağıtları kullanılarak süzme işlemi yapılmış, kömür sıcak saf su ile üç defa yıkanarak çözeltinin bütünüyle kömürden uzaklaştırılması sağlanmıştır. Süzülen kömür numunesi etüvde kurutularak standartlara uygun olarak kükürt ve kül değerlerine bakılmış ve optimum kükürt uzaklaştırma şartları istatistiksel olarak belirlenmiştir. Çalışmalarda kullanılan kimyasallar ve değişken parametrelerin seviyeleri Çizelge 3.15'de verilmiştir.

Bu çalışmalara ilave olarak ultrasonik/mikrodalga reaktöründe de benzer çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda ise, kimyasal çeşidi, kimyasal konsantrasyonu, katı oranı, mikrodalga gücü ve süre değişken parametre olarak kullanılmıştır. Deneylerde klasik ısıtmada kullanılan kimyasal konsantrasyonları kullanılmıştır. Diğer değişkenlerin minimum ve maksimum seviyeleri; mikrodalga gücü 400-1200 W, süre 5-20 dakika ve katı oranı %5-20 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 3.15. Asit ortamda gerçekleştirilen deneylerde kullanılan değişken seviyeleri.

Kimyasal	Seviye	Kim. Kons. (%)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Karıştırma Hızı (d/d)	Katı Oranı (%)
HCl	Min.	10	20	30	600	5
	Maks.	30	80	120	1350	20
HNO ₃	Min.	10	20	30	600	5
	Maks.	30	80	120	1350	20
H ₂ SO ₄	Min.	5	30	30	600	5
	Maks.	20	90	120	1350	20
HI	Min.	5	20	30	600	5
	Maks.	20	80	120	1350	20
H ₃ BO ₃	Min.	5	20	30	600	5
	Maks.	20	80	120	1350	20
H ₂ O ₂	Min.	5	30	30	600	5
	Maks.	20	90	120	1350	20
C ₂ H ₄ O ₂	Min.	5	20	30	600	5
	Maks.	20	80	120	1350	20
PAA	Min.	5	20	30	600	5
	Maks.	20	50	120	1350	20
Fe ₂ (SO ₄) ₃	Min.	5	20	30	600	5
	Maks.	20	80	120	1350	20
CO ₂ H ₂	Min.	5	20	30	600	5
	Maks.	20	80	120	1350	20
C ₂ Cl ₄	Min.	10	30	30	600	5
	Maks.	40	90	120	1350	20

3.2.6.1.(2). Bazık Ortam Deneyleri

Asit ortam deneylerine ilave olarak ÇLİ, GLİ ve YLİ bölgelerinde bulunan yüksek kükürt içerikli linyitlerden kükürdün uzaklaştırılmasında çeşitli bazlarda kullanılmıştır. Bunlar; sodyum hidroksit (NaOH), potasyum hidroksit (KOH), kalsiyum hidroksit (Ca(OH)₂), ethanol (C₂H₆O) ve methanol (CH₄O) kullanılmış ve ethanol+sodyum hidroksit, ethanol+potasyum hidroksit, ethanol+kalsiyum hidroksit, methanol+sodyum hidroksit, methanol+potasyum hidroksit, methanol+kalsiyum hidroksit karışımlarının kükürt uzaklaştırmaya etkisi incelenmiştir.

Bazık ortam deneylerinde klasik ısıtma yöntemi kullanılarak, kimyasal çeşidi, kimyasal konsantrasyonu (%), katı oranı (%), sıcaklık (°C), karıştırma hızı (d/d), ve liç süresi (dakika) değişken parametreleri ile sistematik deneyler yapılmıştır.

Deneyler, asit ortam deneylerinde anlatılan prosedüre uygun olarak gerçekleştirilmiş, elde edilen katıların kükürt ve kül değerlerine bakılmış ve optimum kükürt uzaklaştırma şartları istatistiksel olarak belirlenmiştir. Çalışmalarda kullanılan değişken parametrelerin seviyeleri bütün bazlar için aynı tutulmuş ve seviyeler Çizelge 16'da verilmiştir.

Çizelge 3.16. Bazık ortamda gerçekleştirilen deneylerde kullanılan değişken seviyeleri.

Seviye	Kim. Kons. (M veya %)*	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Karıştırma Hızı (d/d)	Katı Oranı (%)
Min.	0,5	30	30	600	5
Maks.	2,0	90	120	1350	20

* NaOH, KOH ve Ca(OH)₂ konsantrasyonları M, Ethanol ve Methanol konsantrasyonları % olarak hesaplanmıştır.

Bu çalışmalara ilave olarak ultrasonik/mikrodalga reaktöründe de benzer çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda ise, kimyasal çeşidi, kimyasal konsantrasyonu, katı oranı, mikrodalga gücü ve süre değişken parametre olarak kullanılmıştır. Bu çalışmalarda, asit ortam deneylerinde olduğu gibi klasik ısıtmada kullanılan kimyasal konsantrasyonları kullanılmıştır. Diğer değişkenlerin minimum ve maksimum seviyeleri; mikrodalga gücü 400-1200 W, süre 5-20 dakika ve katı oranı %5-20 olarak belirlenmiştir.

3.2.6.2. Elektron Transfer Yöntemiyle Kükürt Uzaklaştırma

Bir diğer linyitlerimizden kükürt uzaklaştırma yöntemi ise elektron transfer yöntemidir. Kömürde hem organik hem de inorganik yapıya bağlı olarak bulunan kükürt, Cu⁺², Ni⁺², Pd⁺², Sn⁺², Hg⁺², Co⁺² ve Sb⁺³ gibi çeşitli metaller ile bağ kurma afinitesine sahiptir (Demir, 2011).

Uygun şartlar sağlanarak organik ve inorganik yapı ile bağ kurmuş olan kükürdün mevcut bağları kırılarak ortama ilave edilen metal tuzları ile yeniden bağ kurmaları sağlanarak bünyeden uzaklaştırılabildiği çeşitli araştırmacılar tarafından ifade edilmektedir (Demirbas, 2006: Borah ve Baruah, 2000: Borah, 2005: Borah ve Baruah, 1999: Borah ve ark, 2001: Demir, 2011). Kükürt ile bağ kuran metal tuzları

sulu ortamda çözünme kabiliyetine sahip olduklarından kolayca kömürden ayrılabilirler. Daha önceden yapılmış çalışmalarda farklı metal tuzlarının, farklı yöre kömürlerinde daha etkili oldukları belirtilmektedir.

Elektron transfer yöntemi ile yapılan çalışmalar incelendiğinde çalışmaların büyük kısmının klasik ısıtma yöntemleri ile gerçekleştirildiği, Demir (2011) tarafından yapılan ve mikrodalga enerjisinin kullanıldığı çalışmada ise sınırlı sayıda metal tuzu kullanılmış ve çalışmalar yüksek sıcaklıklarda (150-300 °C) gerçekleştirilmiştir. TKİ sahalarına ait üç farklı linyit kömüründen kükürdün uzaklaştırılması amacıyla elektron transfer yöntemi hem klasik hem de mikrodalga enerjisi ısıtma yöntemleri kullanılmış ve elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Deneysel çalışmalarda 100 ml hacminde pülp ve CuCl_2 , NiCl_2 , PdCl_2 , SnCl_2 , HgCl_2 , CoCl_2 ve SbCl_3 metal tuzları kullanılmıştır. Metal tuzlarının minimum-maksimum noktaları, çözelti içerisindeki konsantrasyonu için 0,1-0,3 M, sıcaklık için 30-90 °C, süre için 30-120 dakika, karıştırma hızı için 600-1350 d/d, katı oranı için %5-20 olarak ayarlanmıştır. Ultrasonik/mikrodalga ısıtma yönteminde ise, mikrodalga gücü 400-1200 W ve mikrodalga süresinin 5-20 dakika olarak ayarlanarak bu parametrelerin, kömürden kükürt uzaklaştırmaya etkileri incelenmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Doktora tezi kapsamında temin edilen üç farklı linyit kömürü yatağından kükürdün uzaklaştırılması amacıyla kimyasal yöntemler kullanılmış ve bu kapsamda asidik ortam, bazik ortam ve metal katyonların kömürden kükürt uzaklaştırmaya etkisi araştırılmıştır.

4.1. Kimyasal Kükürt Uzaklaştırma Yöntemleri

ÇLİ, GLİ ve YLİ bölgelerinde bulunan yüksek kükürt içerikli linyitlerden kükürdün uzaklaştırılmasında çeşitli asitler ve bazlar kullanılarak kimyasal liç deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda; yapılan kimyasal liç işlemlerinde ortam sıcaklığı 2 farklı şekilde ayarlanmıştır. Bunlardan birincisi; klasik ısıtmadır (zeminden). Bunun için çalışmalarda ısıtıcı manyetik karıştırıcılar kullanılmıştır. İkinci ısıtma yöntemi ise mikrodalga ısıtmanın liç işlemine etkisini görmek için ultrasonik/mikrodalga ısıtma cihazları kullanılarak yapılan ısıtma yöntemidir.

4.1.1. Asidik Ortam Deneyleri

Üç farklı sahadaki linyitlerden kükürdün uzaklaştırılması amacıyla, birçok araştırmacı tarafından test edilen ve başarılı sonuçlar elde edilen çeşitli asitler kullanılarak oluşturulan ortamlarda kükürt uzaklaştırma çalışmaları yapılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan asitler; HCl (hidroklorik asit), HNO₃ (nitrik asit), H₂SO₄ (sülfirik asit), HI (hidroiyodik asit), H₃BO₃ (borik asit), H₂O₂ (hidrojen peroksit), C₂H₄O₂ (asetik asit), PAA (peroksiasetik asit veya perasetik asit), Fe₂(SO₄)₃ (ferrik sülfat), CO₂H₂ (formik asit) ve C₂Cl₄ (tetrachloroethylene)'dir. Çalışmalarda ilave olarak HNO₃+C₂Cl₄ ve PAA+C₂Cl₄ karışımları da kullanılmıştır.

Asidik kimyasal ortamda gerçekleştirilen deneylerde kimyasal konsantrasyonu, ortam sıcaklığı, liç süresi, karıştırma hızı, katı oranı gibi çalışma parametrelerinin kükürt ve kül uzaklaştırmaya olan etkileri incelenmiştir. Çalışmalar

hem klasik ısıtma yöntemleri kullanılarak hem de ultrasonik/mikrodalga reaktör ile ısıtma kullanılarak yapılmış ve mikrodalga ısıtmanın etkisi belirlenmiştir.

4.1.1.1. Klasik Isıtma Yöntemleri Kullanarak Yapılan Asidik Ortam Deneyleri

Kimyasal liç sırasında gerekli olan ortam ısının klasik ısıtma yöntemleri ile ayarlandığı bu çalışmada, her üç kömür yatağından da (ÇLİ, GLİ ve YLİ) kükürt uzaklaştırma çalışmaları yapılmıştır. Organik ve piritik kükürdün uzaklaştırılmasının hedeflendiği çalışmalarda Çizelge 3.15'de verilen değişken parametreler ve seviyeleri kullanılmıştır. Ayrıca Çizelge 3.13'de verilen deney programı dikkate alınmıştır. Aynı deneyler üç kömür yatağında da tekrarlanmıştır. Yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar asit türüne göre aşağıda verilmiştir.

Hidroklorik asit (HCl) ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneyleri:

Hidroklorik asit (HCl), kömür bünyesinden kükürt ve mineral maddelerin uzaklaştırılmasında etkili olan bir asittir. Kömürlerin desülfürizasyon araştırmalarında hidroklorik asit kullanılarak bazı çalışmalar yapılmış ve piritik kükürdün bir kısmının uzaklaştırılabildiği belirlenmiş ve organik kükürdün uzaklaştırılmasında çok büyük etkisinin olmadığı ortaya konmuştur. Hidroklorik asit ile piritik kükürt arasında meydana gelen kimyasal reaksiyon Denklem 4.1'de verilmiştir.



Hidroklorik asidin kullanıldığı bu çalışmada, üç bölgeye ait kömürlerden organik ve piritik kükürdün uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Deneyler sonucunda elde edilen ürünlerin hesaplanmasıyla bulunan kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) ve kül uzaklaştırma oranı (KÜL) Çizelge 4.1'de verilmiştir. Bu sonuçlardan yola çıkarak, YYY ile modelleme çalışmaları yapılmış, bağımsız değişkenlerin beşli kombinasyonları için ikinci dereceden regresyon modelleri kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) için Çizelge 4.2'de verilmiştir. Ayrıca bu modellerin hassasiyetini,

uygunluğunu ve yeterliliğini belirlemek amacı ile yapılan varyans analizleri (ANOVA) Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Elde edilen sonuçlarla ilgili genel bir değerlendirme yapacak olursak, optimum kükürt uzaklaştırma oranı her üç kömürde de Deney 16'da (*Kimyasal kons.=%30; Sıcaklık=80 °C; Süre=75 dk; Karıştırma hızı=975 d/d; Katı oranı=%12,5*) elde edilmiştir. ÇLİ, GLİ ve YLİ kömürlerinde kükürt uzaklaştırma oranı sırasıyla **%16,30**, **%14,17** ve **%17,86** olarak bulunmuştur. Aynı şekilde kül uzaklaştırma oranları ise sırasıyla %8,84, %12,41 ve %16,12 olarak hesaplanmıştır. Sonuçlardan da görüldüğü gibi HCl asidin kükürt ve kül uzaklaştırmada çok büyük etkisi bulunmamaktadır. Daha önce HCl asit ile yapılan çalışmalarda, kükürt uzaklaştırmaya etkisinin çok düşük olduğu, mineral madde uzaklaştırmada daha etkin bir asit olduğu, bunun nedeninin ise düşük molekül yoğunluğu ve viskoziteye sahip olmasından dolayı kömür tanecikleri ve gözenekleri arasına girme kabiliyetinin yüksek olmasının neden olduğu rapor edilmiştir.

Çizelge 4.2'den kömürlere ait regresyon model katsayıları incelendiğinde ise her üç kömürde de kükürt uzaklaştırma oranını belirleyen formülde en büyük katsayının katı oranı olduğu ve katı oranının kükürt uzaklaştırma oranına pozitif etkisinin bulunduğu görülmektedir. Bunun yanında aynı çizelgelerde bulunan bağımsız değişkenlere göre üretilmiş kükürt uzaklaştırma oranı modellerinin R^2 'leri incelendiğinde, üç kömür için de %80'in üzerinde olduğu belirlenmiş ve üç kömür içinde üretilen modellerin güvenilir olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.1. Klasik ısıtma kullanılarak HCl ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.

Sıra No	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	KUO	KÜL	KUO	KÜL	KUO	KÜL
1	11,94	5,73	11,74	11,15	13,86	11,58
2	13,32	6,94	12,98	10,86	17,61	14,87
3	8,89	3,43	8,13	8,59	11,25	10,24
4	10,63	5,62	8,93	9,24	10,05	13,13
5	13,07	6,27	13,57	15,47	17,00	16,39
6	13,89	5,41	13,55	13,68	16,69	13,36
7	10,56	4,52	8,09	10,44	12,90	17,29
8	9,90	2,63	12,25	9,35	11,75	13,75
9	12,89	6,21	8,41	8,92	15,09	15,85
10	11,01	4,01	10,53	10,211	11,56	14,56
11	12,76	4,87	10,30	8,36	14,91	16,55
12	14,90	7,93	12,49	10,91	15,09	11,08
13	12,05	6,33	9,14	11,87	16,69	15,63
14	10,79	5,64	5,56	8,31	13,43	16,53
15	8,67	5,11	5,51	6,12	15,06	12,01
16	16,30	8,84	14,17	12,41	17,86	16,12
17	10,45	7,27	8,36	10,32	12,28	13,09
18	10,12	6,36	8,71	9,17	11,63	14,15
19	14,74	8,84	10,20	10,06	13,75	13,03
20	11,92	6,53	6,03	5,39	10,40	11,07
21	10,82	5,17	5,91	6,53	10,85	14,26
22	14,96	8,03	13,38	11,71	16,17	11,92
23	12,92	5,71	12,08	11,84	15,98	16,07
24	11,94	5,73	11,74	11,15	13,86	11,58
25	11,94	5,73	11,74	11,15	13,86	11,58
26	13,60	6,81	12,34	12,69	13,44	17,12
27	11,94	5,73	11,74	11,15	13,86	11,58
28	7,46	3,66	9,00	6,65	12,77	10,26
29	11,94	5,73	11,74	11,15	13,86	11,58
30	11,71	5,90	13,12	12,49	16,39	17,96
31	9,62	3,30	10,29	10,77	15,76	14,91
32	8,34	4,67	7,57	6,61	15,59	17,05
33	10,66	8,19	10,83	10,97	14,97	15,03
34	9,90	5,13	7,10	5,43	11,28	8,53
35	11,51	6,26	7,75	6,37	9,64	10,32
36	12,01	4,86	12,62	11,95	14,27	13,42
37	12,13	5,82	10,64	8,99	13,48	13,63
38	8,42	4,46	8,68	5,89	11,23	9,75
39	8,02	4,06	6,09	8,62	11,32	14,08
40	10,72	4,57	6,20	6,81	12,39	12,21
41	14,71	6,47	12,45	11,08	15,33	15,61
42	14,94	8,81	13,46	13,64	17,33	18,92
43	11,95	5,76	8,48	8,45	14,14	12,09
44	11,94	5,73	11,74	11,15	13,86	11,58
45	11,63	5,62	10,30	11,93	12,88	16,62
46	10,32	4,19	7,99	6,83	11,85	10,77

Çizelge 4.2. Klasik ısıtmada HCl ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri.

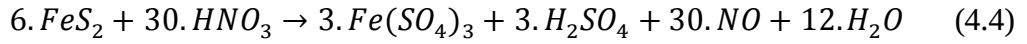
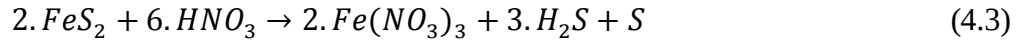
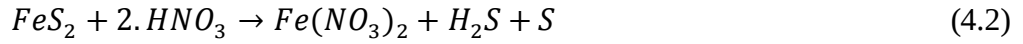
Kömür Cinsi	Regresyon Modeli	R ²
ÇLi	$0,1763+0,0282 \times \mathbf{KK} +0,07913 \times \mathbf{S} +0,026844 \times \mathbf{Z} +2,8 \times 10^{-3} \times \mathbf{KH}+0,2699 \times \mathbf{KO} -9,46 \times 10^{-4} \times \mathbf{KK}^2+7,15 \times 10^{-4} \times \mathbf{S}^2-3,7 \times 10^{-4} \times \mathbf{Z}^2-2,75 \times 10^{-6} \times \mathbf{KH}^2-6,5 \times 10^{-3} \times \mathbf{KO}^2-8,58 \times 10^{-4} \times \mathbf{KK} \times \mathbf{S}+1,12 \times 10^{-3} \times \mathbf{KK} \times \mathbf{Z}+6,7 \times 10^{-7} \times \mathbf{KK} \times \mathbf{KH}+6,67 \times 10^{-3} \times \mathbf{KK} \times \mathbf{KO}-6,28 \times 10^{-4} \times \mathbf{S} \times \mathbf{Z}-3,33 \times 10^{-5} \times \mathbf{S} \times \mathbf{KH}-1,11 \times 10^{-5} \times \mathbf{S} \times \mathbf{KO}+7,41 \times 10^{-5} \times \mathbf{Z} \times \mathbf{KH}-2,42 \times 10^{-3} \times \mathbf{Z} \times \mathbf{KO}-8,89 \times 10^{-5} \times \mathbf{KH} \times \mathbf{KO}$	80,75
GLi	$-9,8016-0,2961 \times \mathbf{KK}+0,08156 \times \mathbf{S}+0,1355 \times \mathbf{Z}+9,41 \times 10^{-3} \times \mathbf{KH}+1,0087 \times \mathbf{KO}-1,825 \times 10^{-3} \times \mathbf{KK}^2-4,259 \times 10^{-5} \times \mathbf{S}^2-7,3827 \times 10^{-4} \times \mathbf{Z}^2-2,939 \times 10^{-6} \times \mathbf{KH}^2-0,0158 \times \mathbf{KO}^2+2,9 \times 10^{-3} \times \mathbf{KK} \times \mathbf{S}+1,66 \times 10^{-3} \times \mathbf{KK} \times \mathbf{Z}+1,33 \times 10^{-4} \times \mathbf{KK} \times \mathbf{KH}+2,43 \times 10^{-3} \times \mathbf{KK} \times \mathbf{KO}-7,43 \times 10^{-4} \times \mathbf{S} \times \mathbf{Z}-4,4 \times 10^{-7} \times \mathbf{S} \times \mathbf{KH}-2,22 \times 10^{-3} \times \mathbf{S} \times \mathbf{KO}+1,5 \times 10^{-7} \times \mathbf{Z} \times \mathbf{KH}-7,4 \times 10^{-4} \times \mathbf{Z} \times \mathbf{KO}-6,22 \times 10^{-4} \times \mathbf{KH} \times \mathbf{KO}$	83,49
YLi	$3,7613-0,49 \times \mathbf{KK}+0,03545 \times \mathbf{S}+0,0716 \times \mathbf{Z}+3,93 \times 10^{-3} \times \mathbf{KH}+0,3435 \times \mathbf{KO}+3,55 \times 10^{-3} \times \mathbf{KK}^2-4,433 \times 10^{-4} \times \mathbf{S}^2-3,04 \times 10^{-4} \times \mathbf{Z}^2-3,83 \times 10^{-6} \times \mathbf{KH}^2-1,244 \times 10^{-2} \times \mathbf{KO}^2+3,06 \times 10^{-3} \times \mathbf{KK} \times \mathbf{S}-2,9 \times 10^{-18} \times \mathbf{KK} \times \mathbf{Z}+2 \times 10^{-4} \times \mathbf{KK} \times \mathbf{KH}+6,67 \times 10^{-3} \times \mathbf{KK} \times \mathbf{KO}+3,7 \times 10^{-4} \times \mathbf{S} \times \mathbf{Z}+6,56 \times 10^{-5} \times \mathbf{S} \times \mathbf{KH}-5,56 \times 10^{-3} \times \mathbf{S} \times \mathbf{KO}-2,96 \times 10^{-5} \times \mathbf{Z} \times \mathbf{KH}+7,3 \times 10^{-4} \times \mathbf{Z} \times \mathbf{KO}+1,8 \times 10^{-19} \times \mathbf{KH} \times \mathbf{KO}$	83,91

Çizelge 4.3. Klasik ısıtma ve HCl ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).

Değişim Kaynağı	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	F	Prob>F	F	Prob>F	F	Prob>F
Regresyon	5,24	0,000	6,32	0,000	6,52	0,000
KK	1,34	0,258	1,65	0,210	0,02	0,890
S	7,25	0,012	0,01	0,904	0,05	0,820
Z	1,25	0,275	1,68	0,206	1,49	0,233
KH	0,00	0,964	2,54	0,123	0,32	0,578
KO	1,55	0,225	2,08	0,162	2,89	0,101
KK²	0,09	0,769	0,33	0,573	0,97	0,333
S²	4,08	0,054	0,01	0,905	1,23	0,278
Z²	5,53	0,027	21,90	0,000	2,93	0,099
KH²	1,47	0,237	1,67	0,208	2,23	0,148
KO²	1,33	0,260	7,73	0,010	3,78	0,063
KK*S	0,30	0,589	3,40	0,077	2,98	0,097
KK*Z	1,14	0,296	2,51	0,126	0,00	1,000
KK*KH	0,00	0,996	1,12	0,299	1,99	0,171
KK*KO	1,13	0,298	0,15	0,702	0,88	0,356
S*Z	3,24	0,084	4,51	0,044	0,88	0,356
S*KH	0,63	0,433	0,00	0,992	1,92	0,178
S*KO	0,00	0,996	1,12	0,299	5,52	0,027
Z*KH	7,05	0,014	0,00	0,996	0,88	0,356
Z*KO	3,01	0,095	0,28	0,601	0,22	0,646
KH*KO	0,28	0,600	13,75	0,001	0,00	1,000

Çizelge 4.3'de verilen varyans analizlerinde modellerin geçerliliğini test etmek için 0,05 anlamlılık düzeyi (%95 güven aralığı) seçilmiştir. Görüldüğü gibi, model F değerleri sırasıyla 5,24; 6,32; 6,52 olarak bulunmuştur ve Ek 7'den 2,075 olarak okunan $F_{0,05(20,25)}$ değerinden büyük çıkmışlardır. $F_{\text{hesaplanan}} > F_{\text{çizelge}}$ şartı sağlandığından dolayı kullanılan regresyon modelinin sistemi matematiksel olarak ifade ettiği kabul edilmiştir. Ayrıca seçilen anlamlılık düzeyi gereğince model için hesaplanan Prob>F değeri 0,05'ten küçük ($P < 0,05$) olmalıdır. Bu şartlarda modeli oluşturan her parametre de uygulanarak, incelenen parametrelerden hangisinin ayırmada daha etkin olduğu belirlenmiştir. Buna göre Çizelge 4.3'de $P < 0,05$ koşulunu sağlayarak kükürt uzaklaştırma oranı üzerinde etkin olan en önemli iki parametrenin ÇLİ için S ve KO, GLİ için KH ve KO, YLİ için S ve KO olduğu görülmektedir. Görüldüğü gibi her üç kömürde de KO (katı oranı) önemli bir parametre olarak karşımıza çıkmaktadır.

Nitrik Asit (HNO_3) ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneyleri: Nitrik asit (HNO_3), önemli bir oksitleyici asit olup kükürt (özellikle piritik kükürt ve sülfat kükürdü) ve mineral maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Yapılan çeşitli araştırmalarda piritik kükürt ile tepkimeye girdiği ve çözülebilir sülfat formuna dönüştürdüğü bildirilmiştir. Ayrıca, nitrik asidin piritik ve sülfat kükürdünün tamamına yakını, organik kükürdün ise çok az bir kısmını uzaklaştırabildiği belirlenmiştir. Nitrik asit ile piritik kükürt arasında meydana gelen kimyasal reaksiyonlar Denklem 4.2-4.4'de verilmiştir.



Nitrik asidin kullanıldığı bu kısımda, üç bölgeye ait kömürlerden organik ve piritik kükürdün uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Elde edilen kükürt uzaklaştırma oranları (KUO) ve kül uzaklaştırma oranları (KÜL) Çizelge 4.4'de verilmiştir. Elde edilen bu sonuçlar kullanılarak YYY ile modelleme çalışmaları yapılmış ve bağımsız değişkenlerin beşli kombinasyonları için ikinci dereceden regresyon modelleri kükürt uzaklaştırma oranı için Çizelge 4.5'de verilmiştir. Ayrıca bu modellerin varyans analizleri (ANOVA) Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.4. Klasik ısıtma kullanılarak HNO_3 ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.

Sıra No	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	KUO	KÜL	KUO	KÜL	KUO	KÜL
1	32,77	19,05	26,69	21,19	37,05	22,51
2	34,65	17,86	27,91	22,68	38,84	30,05
3	27,59	15,86	25,43	20,18	31,27	18,83
4	25,35	14,04	23,54	18,32	30,03	20,34
5	32,87	18,75	33,75	25,42	35,85	30,44
6	31,84	14,47	29,71	22,00	36,22	30,27
7	28,75	17,24	26,33	21,71	27,87	15,95
8	28,69	13,26	28,57	20,58	32,64	20,16
9	28,60	15,08	26,72	21,91	36,91	22,94
10	28,56	16,27	23,69	18,42	29,68	20,41
11	31,70	15,55	22,01	18,77	27,81	18,34
12	31,58	17,44	29,22	22,29	31,69	22,84
13	29,73	18,33	35,02	24,39	34,55	22,79
14	29,90	15,67	21,91	20,96	30,40	22,37
15	30,15	18,28	22,39	21,29	34,39	28,59
16	35,64	18,75	36,41	26,05	41,43	33,87
17	32,06	17,44	27,10	20,87	33,77	23,31
18	28,73	16,82	26,98	22,10	37,15	25,44
19	29,96	17,06	28,01	24,06	37,73	33,69
20	27,75	18,66	22,30	20,09	33,38	23,19
21	30,08	16,64	22,30	19,25	32,40	25,94
22	37,05	21,21	27,80	23,91	37,65	28,21
23	34,85	18,91	34,29	24,48	40,29	33,86
24	32,77	19,05	26,69	21,19	37,05	22,51
25	32,77	19,05	26,69	21,19	37,05	22,51
26	34,03	19,94	33,81	22,72	38,93	27,01
27	32,77	19,05	26,69	21,19	37,05	22,51
28	28,92	16,74	20,35	20,29	27,36	20,81
29	32,77	19,05	26,69	21,19	37,05	22,51
30	35,88	18,74	35,28	27,33	36,64	28,37
31	34,70	17,46	27,48	23,13	30,80	20,09
32	32,90	17,16	23,93	17,68	32,12	25,02
33	34,44	18,66	28,46	22,52	34,53	24,73
34	30,96	16,77	20,35	19,01	30,52	23,24
35	30,31	18,02	29,26	24,48	32,33	25,08
36	27,59	19,85	26,14	22,81	36,32	26,87
37	27,23	17,43	27,45	24,43	35,80	28,66
38	21,97	14,35	17,19	16,19	21,01	18,48
39	25,72	16,63	26,81	17,39	28,57	17,76
40	28,19	16,36	20,86	18,06	25,74	18,66
41	32,69	15,83	31,36	23,97	35,35	25,67
42	30,20	12,36	33,31	25,11	38,29	28,22
43	28,29	13,54	20,21	18,91	33,88	24,17
44	24,72	19,05	26,69	21,19	37,05	22,51
45	30,40	18,55	32,19	21,61	38,30	24,68
46	27,31	13,13	20,29	18,97	25,30	22,59

Elde edilen sonuçlarla incelendiğinde, optimum kükürt uzaklaştırma oranı ÇLİ kömürlerinde Deney 22'de (*Kimyasal kons.*=%20; *Sıcaklık*=80 °C; *Süre*=75 dk; *Karıştırma hızı*=975 d/d; *Katı oranı*=%5), GLİ ve YLİ kömürlerinde de Deney 16'da (*Kimyasal kons.*=%30; *Sıcaklık*=80 °C; *Süre*=75 dk; *Karıştırma hızı*=975 d/d; *Katı oranı*=%12,5) elde edilmiştir. Kükürt uzaklaştırma oranları sırasıyla **%37,05**, **%36,41** ve **%41,43** olarak, kül uzaklaştırma oranları ise sırasıyla %21,21, %26,05 ve %33,87 olarak hesaplanmıştır. Sonuçlardan da görüldüğü gibi HNO₃ asidin kükürt ve kül uzaklaştırmaya ortalama %40 etkisi bulunmaktadır. Çizelge 3.1'den de görüldüğü gibi her üç kömürde de yaklaşık olarak %20-25 oranında piritik ve sülfat kükürdü içerdiğinden, HNO₃'ün her üç kömürde de piritik ve sülfat kükürdü uzaklaştırdığı, organik kükürdün ise çok az kısmını uzaklaştırdığı söylenebilir.

Ayrıca, organik kükürdün uzaklaştırılmasında kimyasal türü kadar organik kükürt türü de önemli olmakta, düşük kaliteli kömürlerden uzaklaştırılması daha kolay organik kükürt türü olan tiyoller daha çok bulunurken, daha kaliteli kömürlerde uzaklaştırılması daha güç organik kükürt türü olan tiyofenler daha çok bulunmaktadır. Bu yüzden üç kömürün içerdiği organik kükürt türlerinde farklılıklar bulunabildiğinden kükürt uzaklaştırma oranlarında yaklaşık %5'lik değişimler gözlenmiştir.

Çizelge 4.5. Klasik ısıtmada HNO_3 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri.

Kömür Cinsi	Regresyon Modeli	R^2
ÇLİ	$-9,78071+0,35225 \times \text{KK} +0,286519 \times \text{S} +0,19829 \times \text{Z} +0,00964622 \times \text{KH}+0,834096 \times \text{KO} +$ $0,00676458 \times \text{KK}^2-6,1875 \times 10^{-4} \times \text{S}^2+7,97325 \times 10^{-5} \times \text{Z}^2-8,311 \times 10^{-7} \times \text{KH}^2-0,00592963 \times \text{KO}^2-$ $0,0035667 \times \text{KK} \times \text{S}+0,000556 \times \text{KK} \times \text{Z}-0,0003333 \times \text{KK} \times \text{KH}+0,0006667 \times \text{KK} \times \text{KO}-6,7037 \times 10^{-4} \times$ $\text{S} \times \text{Z}+1,1133 \times 10^{-4} \times \text{S} \times \text{KH}-8,433 \times 10^{-3} \times \text{S} \times \text{KO}-1,03704 \times 10^{-4} \times \text{Z} \times \text{KH}-5,18519 \times 10^{-3} \times \text{Z} \times \text{KO}+8,9778 \times$ $10^{-5} \times \text{KH} \times \text{KO}$	65,47
GLİ	$-10,5295+0,852604 \times \text{KK}-0,0354718 \times \text{S}-$ $0,00572994 \times \text{Z}+0,0139634 \times \text{KH}+1,28724 \times \text{KO}+0,00984583 \times \text{KK}^2+0,000349537 \times \text{S}^2+8,04527 \times 10^{-5} \times \text{Z}^2-$ $3,85185 \times 10^{-8} \times \text{KH}^2-0,0222741 \times \text{KO}^2-9,75 \times 10^{-4} \times \text{KK} \times \text{S}-0,00111 \times \text{KK} \times \text{Z}-4,66667 \times 10^{-4} \times \text{KK} \times \text{KH}-$ $0,003333 \times \text{KK} \times \text{KO}+5,5556 \times 10^{-4} \times \text{S} \times \text{Z}+4,5111 \times 10^{-5} \times \text{S} \times \text{KH}-0,001122 \times \text{S} \times \text{KO}-1,48148 \times 10^{-5} \times \text{Z} \times \text{KH}-$ $7,48148 \times 10^{-4} \times \text{Z} \times \text{KO}-6,2222 \times 10^{-4} \times \text{KH} \times \text{KO}$	91,05
YLİ	$29,7403+2,00621 \times \text{KK}+0,467999 \times \text{S}+0,20116 \times \text{Z}+0,0305411 \times \text{KH}+0,0558981 \times \text{KO}-0,0286 \times \text{KK}^2-$ $0,00287685 \times \text{S}^2-1,31811 \times 10^{-3} \times \text{Z}^2-1,02815 \times 10^{-5} \times \text{KH}^2-0,0286815 \times \text{KO}^2-0,00500833 \times \text{KK} \times \text{S}-$ $0,0033111 \times \text{KK} \times \text{Z}-3,3400 \times 10^{-4} \times \text{KK} \times \text{KH}+0,033 \times \text{KK} \times \text{KO}-1,2963 \times 10^{-4} \times \text{S} \times \text{Z}+4,4222 \times 10^{-5} \times \text{S} \times \text{KH}-$ $0,003333 \times \text{S} \times \text{KO}+1,48148 \times 10^{-5} \times \text{Z} \times \text{KH}+0,00518519 \times \text{Z} \times \text{KO}-3,5556 \times 10^{-4} \times \text{KH} \times \text{KO}$	87,53

Çizelge 4.5'den kömürlere ait regresyon model katsayıları incelendiğinde ise ÇLİ ve GLİ kömürlerinde en büyük katsayının katı oranı olduğu, YLİ kömüründe ise kimyasal konsantrasyonu olduğu ve kükürt uzaklaştırma oranına pozitif etkilerinin bulunduğu görülmektedir. Bunun yanında aynı çizelgelerde bulunan bağımsız değişkenlere göre üretilmiş kükürt uzaklaştırma oranı modellerinin R^2 'leri incelendiğinde, GLİ ve YLİ kömürleri için %85'in üzerinde olduğu belirlenmiş ve üretilen modellerin güvenilir olduğu görülmüştür. ÇLİ kömüründe ise %65 olarak elde edilmiş ve güvenilirliğinin diğer modellere göre daha düşük olduğu belirlenmiştir.

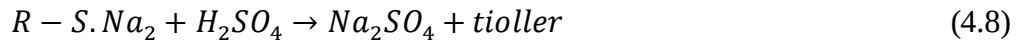
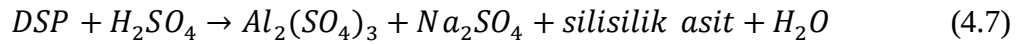
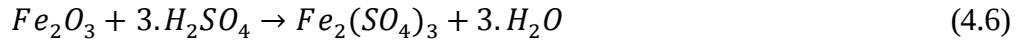
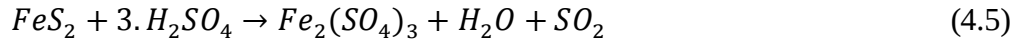
Çizelge 4.6. Klasik ısıtma ve HNO_3 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).

Değişim Kaynağı	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	F	Prob>F	F	Prob>F	F	Prob>F
Regresyon	2,37	0,021	12,72	0,000	8,77	0,000
KK	0,14	0,716	1,17	0,290	35,65	0,000
S	3,76	0,064	1,87	0,183	2,96	0,098
Z	0,01	0,931	0,15	0,699	2,91	0,100
KH	1,36	0,255	2,57	0,121	3,56	0,071
KO	0,14	0,716	0,00	0,986	9,76	0,004
KK²	0,64	0,431	2,96	0,098	19,87	0,000
S²	0,43	0,516	0,30	0,588	16,28	0,000
Z²	0,04	0,850	0,08	0,778	17,30	0,000
KH²	0,02	0,891	0,00	0,993	5,08	0,033
KO²	0,16	0,696	4,79	0,038	6,32	0,019
KK*S	0,73	0,399	0,12	0,732	2,51	0,125
KK*Z	0,04	0,843	0,35	0,560	2,47	0,129
KK*KH	1,00	0,326	4,28	0,049	1,75	0,198
KK*KO	0,00	0,968	0,09	0,770	6,94	0,014
S*Z	0,53	0,475	0,79	0,384	0,03	0,855
S*KH	1,01	0,325	0,36	0,554	0,28	0,604
S*KO	2,31	0,141	0,09	0,768	0,63	0,436
Z*KH	1,97	0,173	0,09	0,770	0,07	0,794
Z*KO	1,97	0,173	0,09	0,768	3,41	0,077
KH*KO	0,04	0,841	4,28	0,049	1,11	0,301

Çizelge 4.6'da verilen varyans analizlerinde modellerin geçerliliğini test etmek için 0,05 anlamlılık düzeyi (%95 güven aralığı) seçilmiştir. Görüldüğü gibi, model F değerleri sırasıyla 2,37; 12,72; 8,77 olarak bulunmuştur ve Ek 7'den 2,075

olarak okunan $F_{0,05(20,25)}$ değerinden büyük çıkmışlardır. $F_{hesaplanan} > F_{çizelge}$ şartı sağlandığından dolayı kullanılan regresyon modelinin sistemi matematiksel olarak ifade ettiği kabul edilmiştir. Ayrıca HCl asit çalışmasında bahsedildiği gibi, Çizelge 4.6'da $P < 0,05$ koşulunu sağlayarak kükürt uzaklaştırma oranı üzerinde etkin olan en önemli iki parametrenin ÇLİ ve GLİ için S ve KH ve YLİ için KK ve KO olduğu görülmektedir.

Sülfürik asit (H_2SO_4) ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneyleri: Sülfürik asit (H_2SO_4), daha önce kullanılan asitlerde olduğu gibi mineral maddelerin uzaklaştırılma da kullanılmaktadır. Piritik kükürt ile girdiği reaksiyon sonucunda ise demir sülfür oluşmaktadır. Kükürt uzaklaştırma amacıyla yapılan çeşitli araştırmalarda, sülfürik asit bazen yalnız başına kullanılmakta bazen de farklı asitler ile kombine edilerek kullanılmaktadır. Sülfürik asit ile mineral madde ve piritik kükürt arasında meydana gelen kimyasal reaksiyonlar Denklem 4.5-4.8'de verilmiştir.



Her üç bölgeye ait kömürlerden organik ve piritik kükürdün uzaklaştırılması amacıyla H_2SO_4 kullanılmış ve elde edilen kükürt uzaklaştırma oranları (KUO) ve kül uzaklaştırma oranları (KÜL) Çizelge 4.7'de, ikinci dereceden regresyon modelleri kükürt uzaklaştırma oranı için Çizelge 4.8'de, varyans analizleri (ANOVA) Çizelge 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.7. Klasik ısıtma kullanılarak H_2SO_4 ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.

Sıra No	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	KUO	KÜL	KUO	KÜL	KUO	KÜL
1	1,77	8,34	-1,01	11,91	-7,46	11,37
2	0,05	10,72	-5,06	10,46	-7,68	7,44
3	5,14	16,49	-5,57	10,17	-9,23	14,09
4	-0,14	12,92	-4,86	13,65	-9,80	14,97
5	-6,82	14,21	-11,52	16,75	-23,40	12,11
6	0,93	10,46	-10,41	8,47	-15,89	8,93
7	5,07	16,95	-3,18	12,36	-3,41	15,29
8	8,58	10,73	-0,59	11,62	-3,88	11,69
9	-4,15	10,58	-14,25	9,02	-12,33	9,34
10	0,13	14,19	-6,72	14,47	-14,33	12,27
11	12,16	8,59	10,24	6,62	4,83	4,19
12	9,46	11,22	1,16	8,36	-10,23	12,96
13	-6,01	13,23	-8,08	12,64	-10,66	19,65
14	-3,20	10,57	-5,68	10,72	-6,84	12,17
15	-1,80	9,61	-12,89	8,73	-15,89	8,66
16	-2,69	14,35	4,19	14,22	-1,76	12,22
17	1,89	13,61	4,00	16,9	-4,65	13,88
18	9,05	14,07	3,34	12,09	-3,08	11,08
19	2,43	9,75	-3,69	10,17	-9,76	10,76
20	0,79	18,46	-2,42	16,46	-8,02	13,77
21	11,45	17,63	1,25	12,61	-1,78	12,2
22	5,42	14,19	-3,09	8,65	-9,53	8,64
23	-3,52	16,51	4,61	14,61	-19,75	14,94
24	1,77	8,34	-1,01	11,91	-7,46	11,37
25	1,77	8,34	-1,01	11,91	-7,46	11,37
26	-3,31	12,97	9,29	13,64	-18,10	15,14
27	1,77	8,34	-1,01	11,91	-7,46	11,37
28	14,69	8,12	11,33	8,07	8,46	7,11
29	1,77	8,34	-1,01	11,91	-7,46	11,37
30	-6,83	11,94	-14,14	11,93	6,97	14,82
31	-3,61	12,04	-9,82	8,21	-15,68	6,54
32	8,92	8,72	-5,02	12,17	6,71	8,59
33	2,28	9,07	-7,58	10,91	-6,19	14,86
34	8,33	7,45	-0,39	6,18	-0,89	9,08
35	11,95	12,11	2,15	8,81	-2,73	10,4
36	-2,16	8,31	-4,32	12,21	-9,13	11,05
37	7,60	9,81	-0,53	14,09	-6,85	16,57
38	13,77	10,33	7,93	9,62	8,70	9,52
39	6,17	14,22	3,15	16,35	-4,87	11,18
40	12,33	7,74	8,66	6,88	-9,37	8,91
41	10,98	12,48	3,14	11,35	-3,45	10,47
42	-8,94	12,47	-1,86	10,75	-17,84	11,62
43	13,55	9,18	6,45	3,36	4,51	5,79
44	3,29	9,34	-1,01	11,91	-7,46	11,37
45	-5,82	14,09	-14,31	14,2	-1,40	12,55
46	16,14	10,98	11,79	9,74	12,39	12,18

Elde edilen sonuçlarla ilgili genel bir değerlendirme yapılırsa, optimum kükürt uzaklaştırma oranı her üç kömürde de Deney 46'da (*Kimyasal kons.*=%5; *Sıcaklık*=60 °C; *Süre*=30 dk; *Karıştırma hızı*=975 d/d; *Katı oranı*=%12,5) elde edilmiştir. Kükürt uzaklaştırma oranları ÇLİ için %16,14, GLİ için %11,79, YLİ için %12,39 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen ürünlerin kül oranları ise sırasıyla, %10,98, %9,74 ve %12,18 olarak bulunmuştur. Yapılan 46 deney sonucu incelendiğinde en iyi sonucun en düşük H₂SO₄ konsantrasyonunda ve en kısa liç süresinde elde edildiği, konsantrasyon ve liç süresi artırıldığında kükürt uzaklaştırma oranının hızla düştüğü, hatta yüksek konsantrasyonlarda katı fazda kükürt artışı olarak negatif değerlerin elde edildiği dikkat çekmektedir. Bu durumun, sülfürik asidin çeşitli tepkimeler sonucunda kömür bünyesine katılmasından kaynaklandığı söylenebilir. Kömürlere ait regresyon model katsayıları incelendiğinde ise her üç kömürde de kükürt uzaklaştırmayı etkileyen en önemli bağımsız değişken kimyasal konsantrasyonunun olduğu görülmektedir. Ayrıca kimyasal konsantrasyonunun artmasının, KUO'na negatif etki yaptığı açıkça görülmektedir. Bunun yanında aynı çizelgelerde bulunan bağımsız değişkenlere göre üretilmiş kükürt uzaklaştırma oranı modellerinin R²'leri incelendiğinde, ÇLİ ve GLİ kömürleri için sırasıyla %79 ve %97 olarak oldukça iyi bir seviyede olduğu söylenebilirken, YLİ kömürlerinde ise %68 olarak elde edilmiştir.

Çizelge 4.8. Klasik ısıtmada H_2SO_4 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri.

Kömür Cinsi	Regresyon Modeli	R^2
ÇLİ	$22,0354-2,18227 \times KK+0,2548 \times S-0,152187 \times Z-0,001405 \times KH+0,51992 \times KO+0,002607 \times KK^2-5,21296 \times 10^{-4} \times S^2-1,69547 \times 10^{-4} \times Z^2-3,3422 \times 10^{-6} \times KH^2-0,00672593 \times KO^2+0,004433 \times KK \times S+0,00354815 \times KK \times Z+5,777 \times 10^{-5} \times KK \times KH+0,00444 \times KK \times KO-5,5556 \times 10^{-4} \times S \times Z-8,8667 \times 10^{-5} \times S \times KH-4,44 \times 10^{-3} \times S \times KO+5,911 \times 10^{-5} \times Z \times KH+2,18519 \times 10^{-3} \times Z \times KO-2,7022 \times 10^{-4} \times KH \times KO$	97,10
GLİ	$32,5846-5,89214 \times KK+0,186194 \times S+0,122677 \times Z-0,00365 \times KH-0,022485 \times KO+0,0727889 \times KK^2-8,97917 \times 10^{-4} \times S^2-1,33529 \times 10^{-3} \times Z^2-1,3259 \times 10^{-6} \times KH^2-0,017537 \times KO^2+0,01778 \times KK \times S+0,003133 \times KK \times Z+8,3556 \times 10^{-4} \times KK \times KH+0,08 \times KK \times KO-5,556 \times 10^{-4} \times S \times Z-1,333 \times 10^{-4} \times S \times KH-0,00333 \times S \times KO-4,444 \times 10^{-5} \times Z \times KH-7,4074 \times 10^{-4} \times Z \times KO-1,7422 \times 10^{-4} \times KH \times KO$	79,29
YLİ	$29,2816-3,2533 \times KK-0,301825 \times S+0,0276636 \times Z-0,0137199 \times KH+1,4028 \times KO+0,0861296 \times KK^2+0,00110255 \times S^2-7,24794 \times 10^{-4} \times Z^2-6,074 \times 10^{-8} \times KH^2-0,0196926 \times KO^2+0,002233 \times KK \times S+0,001844 \times KK \times Z+3,5556 \times 10^{-4} \times KK \times KH-0,056933 \times KK \times KO-3,7037 \times 10^{-4} \times S \times Z+1,99778 \times 10^{-4} \times S \times KH-0,00222 \times S \times KO-1,48148 \times 10^{-5} \times Z \times KH-0,0014889 \times Z \times KO-2,6667 \times 10^{-4} \times KH \times KO$	68,11

Çizelge 4.9'da verilen varyans analizlerinde modellerin geçerliliğini test etmek için 0,05 anlamlılık düzeyi (%95 güven aralığı) seçilmiş ve model F değerleri sırasıyla 41,81; 4,79; 2,67 olarak bulunmuştur. Elde edilen bu F değerleri, Ek 7'den 2,075 olarak okunan $F_{0,05(20,25)}$ değeri ile karşılaştırılmış ve büyük çıkmışlardır. $F_{\text{hesaplanan}} > F_{\text{çizelge}}$ şartı sağlandığından dolayı kullanılan regresyon modelinin sistemi matematiksel olarak ifade ettiği kabul edilmiştir. Ayrıca daha önceki asit ortam deneylerinde bahsedildiği gibi, Çizelge 4.9'da $P < 0,05$ koşulunu sağlayarak kükürt uzaklaştırma oranı üzerinde etkin olan en önemli iki parametrenin üç kömür içinde kimyasal konsantrasyonu (KK) ve liç süresi (Z) olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.9. Klasik ısıtma ve H_2SO_4 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).

Değişim Kaynağı	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	F	Prob>F	F	Prob>F	F	Prob>F
Regresyon	41,81	0,000	4,79	0,000	2,67	0,011
KK	39,43	0,000	15,50	0,001	12,35	0,002
S	0,09	0,762	0,82	0,374	0,03	0,872
Z	15,65	0,001	3,70	0,066	1,43	0,244
KH	10,79	0,003	3,53	0,072	0,19	0,668
KO	0,00	0,962	2,49	0,127	0,25	0,624
KK²	0,06	0,806	6,55	0,017	5,02	0,034
S²	0,63	0,436	0,26	0,618	0,21	0,650
Z²	0,34	0,567	2,86	0,103	0,46	0,504
KH²	0,63	0,435	0,01	0,908	0,00	0,997
KO²	0,41	0,529	0,38	0,543	0,26	0,613
KK*S	1,30	0,265	2,87	0,103	0,02	0,876
KK*Z	1,87	0,183	0,20	0,658	0,04	0,847
KK*KH	0,03	0,854	0,99	0,329	0,10	0,757
KK*KO	0,08	0,777	3,63	0,068	1,01	0,326
S*Z	0,74	0,399	0,10	0,754	0,02	0,877
S*KH	1,30	0,265	0,40	0,531	0,50	0,488
S*KO	1,31	0,264	0,10	0,754	0,02	0,877
Z*KH	1,30	0,265	0,10	0,754	0,01	0,938
Z*KO	0,71	0,407	0,01	0,917	0,02	0,876
KH*KO	0,75	0,393	0,04	0,837	0,06	0,816

Hidroiyodik asit (HI) ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneyleri:

Hidroiyodik asidin (HI) kömürden kükürt uzaklaştırmaya olan etkilerini görebilmek için her üç kömürde de hidroiyodik asit ortam deneyleri yapılmıştır. Çalışmalar

sonucunda elde edilen kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) ve kül uzaklaştırma oranı (KÜL) Çizelge 4.10'da, değişkenlerin beşli kombinasyonları için ikinci dereceden regresyon modelleri kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) için Çizelge 4.11'de verilmiştir. Ayrıca bu modellere ait varyans analizleri de (ANOVA) Çizelge 4.12'de verilmiştir.

Sonuçlar incelendiğinde, optimum kükürt uzaklaştırma oranı her üç kömürde de Deney 16'da (*Kimyasal kons.=%20; Sıcaklık=80 °C; Süre=75 dk; Karıştırma hızı=975 d/d; Katı oranı=%12,5*), ÇLİ kömürleri için **%36,04**, GLİ kömürleri için **%25,35** ve YLİ için **%28,01** olarak elde edilmiştir. Aynı şekilde kül uzaklaştırma oranları ise sırasıyla %18,08, %16,12 ve %21,32 olarak hesaplanmıştır. Görüldüğü gibi en yüksek kükürt uzaklaştırma oranı en yüksek asit konsantrasyonunda ve liç sıcaklığında elde edilmiştir. Kömürlere ait regresyon model katsayıları incelendiğinde ise ÇLİ ve YLİ kömürlerinde kükürt uzaklaştırmayı etkileyen en önemli bağımsız değişkenin katı oranı (KO), GLİ kömürlerinde ise kimyasal konsantrasyonu (KK) olduğu görülmüştür. Bağımsız değişkenlere göre üretilmiş kükürt uzaklaştırma oranı modellerinin R^2 'leri incelendiğinde, ÇLİ kömürlerinde %67 olarak oldukça düşük bir değer elde edilmiş ve diğer iki kömürde %80'in üzerinde güvenilir bölgede bulunmuştur.

Çizelge 4.10. Klasik ısıtma kullanılarak HI ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.

Sıra No	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	KUO	KÜL	KUO	KÜL	KUO	KÜL
1	28,57	15,98	19,51	16,08	18,43	16,14
2	34,63	17,26	23,01	13,63	23,61	15,57
3	27,91	16,97	15,05	11,04	17,67	14,91
4	34,73	15,33	14,60	16,57	11,07	17,85
5	35,73	20,28	24,46	18,95	27,49	22,72
6	34,63	16,69	24,62	16,43	23,35	18,68
7	21,12	17,71	12,79	14,53	14,63	11,71
8	30,93	15,32	16,84	14,04	17,39	16,99
9	29,48	18,34	22,44	16,43	19,90	16,61
10	27,94	17,06	17,64	16,88	17,94	15,17
11	31,28	11,39	17,77	12,55	18,63	11,09
12	30,00	10,33	18,93	14,08	20,00	18,21
13	30,82	16,51	18,09	15,81	20,42	18,14
14	33,04	18,24	20,48	11,59	20,86	17,34
15	33,52	19,67	19,81	12,38	16,80	13,46
16	36,04	18,08	25,35	16,12	28,01	21,32
17	26,67	15,56	13,61	11,29	17,01	14,03
18	22,41	14,03	14,07	12,78	22,98	15,82
19	34,94	17,59	22,66	13,59	23,51	16,42
20	19,61	12,63	18,15	15,87	13,06	11,06
21	22,15	11,89	19,81	12,24	17,78	17,88
22	29,27	15	16,50	13,12	22,65	16,36
23	33,31	14,19	19,79	11,12	26,51	15,87
24	28,57	15,98	19,51	16,08	18,43	16,14
25	28,57	15,98	19,51	16,08	18,43	16,14
26	25,01	13,93	17,06	17,61	21,13	21,25
27	28,57	15,98	19,51	16,08	18,43	16,14
28	18,43	12,12	13,79	13	13,28	14,66
29	28,57	15,98	19,51	16,08	18,43	16,14
30	25,40	18,59	21,03	18,65	20,80	15,41
31	26,33	17,08	21,52	16,92	18,50	22,41
32	18,39	12,04	13,74	14,55	20,46	18,02
33	25,51	13,41	15,24	16,88	19,54	17,25
34	29,02	17,47	13,63	16,35	16,39	14,13
35	21,22	15,62	15,13	12,73	16,93	15,67
36	26,24	16,63	18,95	15,12	16,51	18,28
37	21,70	12,73	15,80	14,57	13,95	20,93
38	23,30	14,77	20,42	14,01	12,89	13,59
39	22,80	15,28	14,41	15,74	10,85	14,59
40	27,76	12,37	15,18	11,51	16,80	12,87
41	20,98	8,91	18,19	12,29	22,14	15,11
42	34,87	17,85	24,65	18,16	26,67	22,61
43	19,37	15,78	14,62	13,05	13,29	16,81
44	28,57	15,98	19,51	16,08	18,43	16,14
45	19,82	18,58	19,86	16,61	19,00	17,18
46	22,06	13,69	11,71	12,21	9,92	12,55

Çizelge 4.11. Klasik ısıtmada HI ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri.

Kömür Cinsi	Regresyon Modeli	R ²
ÇLİ	$7,57714-0,288559 \times \text{KK}-0,350987 \times \text{S}+0,107603 \times \text{Z}+0,02719 \times \text{KH}-0,749744 \times \text{KO}-$ $0,018963 \times \text{KK}^2+8,2037 \times 10^{-4} \times \text{S}^2-5,58436 \times 10^{-4} \times \text{Z}^2-1,4157 \times 10^{-5} \times \text{KH}^2+0,008 \times \text{KO}^2+0,00901 \times \text{KK} \times \text{S}-$ $0,00148148 \times \text{KK} \times \text{Z}+0,000799 \times \text{KK} \times \text{KH}-8,889 \times 10^{-5} \times \text{KK} \times \text{KO}+1,1759 \times 10^{-3} \times \text{S} \times \text{Z}+2,2 \times 10^{-5} \times$ $\text{S} \times \text{KH}+1,47667 \times 10^{-2} \times \text{S} \times \text{KO}-5,925 \times 10^{-5} \times \text{Z} \times \text{KH}+4,4296 \times 10^{-3} \times \text{Z} \times \text{KO}-1,78667 \times 10^{-4} \times \text{KH} \times \text{KO}$	67,48
GLİ	$13,4303-1,05643 \times \text{KK}-0,152685 \times \text{S}-0,0416944 \times \text{Z}+3,4033 \times 10^{-4} \times \text{KH}+0,14569 \times \text{KO}-$ $0,00865556 \times \text{KK}^2+0,00064977 \times \text{S}^2-4,651 \times 10^{-4} \times \text{Z}^2-8,4933 \times 10^{-6} \times \text{KH}^2+0,000159259 \times \text{KO}^2+0,0093 \times$ $\text{KK} \times \text{S}+0,00414815 \times \text{KK} \times \text{Z}+7,982 \times 10^{-4} \times \text{KK} \times \text{KH}+0,0044889 \times \text{KK} \times \text{KO}+3,722 \times 10^{-4} \times \text{S} \times \text{Z}-1,11 \times 10^{-5} \times$ $\text{S} \times \text{KH}-0,00333 \times \text{S} \times \text{KO}+1,3333 \times 10^{-4} \times \text{Z} \times \text{KH}-4,4667 \times 10^{-3} \times \text{Z} \times \text{KO}+1,76889 \times 10^{-4} \times \text{KH} \times \text{KO}$	84,46
YLİ	$-4,92885-$ $0,0405926 \times \text{KK}+0,126674 \times \text{S}+0,029713 \times \text{Z}+0,00503289 \times \text{KH}+0,285157 \times \text{KO}+0,0191926 \times \text{KK}^2+$ $0,0004597 \times \text{S}^2-2,90123 \times 10^{-5} \times \text{Z}^2-3,4163 \times 10^{-6} \times \text{KH}^2-0,00556296 \times \text{KO}^2+0,001911 \times \text{KK} \times \text{S}+2,0117 \times 10^{-}$ $17 \times \text{KK} \times \text{Z}-8,8889 \times 10^{-5} \times \text{KK} \times \text{KH}+0,004444 \times \text{KK} \times \text{KO}-0,001294 \times 10^{-4} \times \text{S} \times \text{Z}+1,333 \times 10^{-4} \times \text{S} \times \text{KH}-$ $0,007778 \times \text{S} \times \text{KO}-4,20558 \times 10^{-20} \times \text{Z} \times \text{KH}+0,0051779 \times \text{Z} \times \text{KO}+6,85664 \times 10^{-20} \times \text{KH} \times \text{KO}$	82,31

Çizelge 4.12'de verilen varyans analizlerinde modellerin geçerliliğini test etmek için 0,05 anlamlılık düzeyi (%95 güven aralığı) seçilmiştir. Görüldüğü gibi, model F değerleri sırasıyla 2,59; 6,79; 5,82 olarak bulunmuştur ve Ek 7'den 2,075 olarak okunan $F_{0,05(20,25)}$ değerinden büyük çıkmışlardır. $F_{hesaplanan} > F_{çizelge}$ şartı sağlandığından dolayı kullanılan regresyon modellerinin, sistemi matematiksel olarak ifade ettiği kabul edilmiştir. Çizelge 4.12'de $P < 0,05$ koşulunu sağlayarak kükürt uzaklaştırma oranı üzerinde etkin olan en önemli iki parametre, ÇLİ için KK ve Z, GLİ için KK ve KO, YLİ için S ve KH olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.12. Klasik ısıtma ve HI ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).

Değişim Kaynağı	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	F	Prob>F	F	Prob>F	F	Prob>F
Regresyon	2,59	0,013	6,79	0,000	5,82	0,000
KK	2,38	0,136	5,78	0,024	0,08	0,786
S	0,23	0,634	0,01	0,932	3,49	0,073
Z	1,57	0,221	0,09	0,770	0,09	0,770
KH	0,31	0,585	0,86	0,363	1,54	0,226
KO	1,31	0,263	0,94	0,341	0,08	0,774
KK²	0,62	0,439	0,61	0,442	1,85	0,185
S²	0,30	0,591	0,88	0,357	0,27	0,606
Z²	0,70	0,412	2,28	0,143	0,01	0,942
KH²	2,16	0,154	3,67	0,067	0,37	0,550
KO²	0,11	0,743	0,00	0,989	0,16	0,696
KK*S	1,03	0,321	5,16	0,032	0,13	0,717
KK*Z	0,06	0,805	2,31	0,141	0,00	1,000
KK*KH	1,26	0,272	5,94	0,022	0,05	0,833
KK*KO	0,00	0,998	0,08	0,786	0,05	0,833
S*Z	0,63	0,435	0,30	0,590	2,23	0,148
S*KH	0,02	0,903	0,02	0,893	1,64	0,212
S*KO	2,75	0,109	0,66	0,423	2,23	0,148
Z*KH	0,25	0,622	5,97	0,022	0,00	1,000
Z*KO	0,56	0,462	2,68	0,114	2,23	0,148
KH*KO	0,06	0,804	0,29	0,594	0,00	1,000

Borik asidin (H_3BO_3) ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneyleri: Literatür araştırmalarında borik asidin (H_3BO_3), kükürt uzaklaştırmada kömürlerin organik yapılarına göre değişen etkisinin olduğundan bahsedilmektedir. Bu yüzden borik asidin kömürden kükürt uzaklaştırmaya olan etkilerini görebilmek için her üç

kömürde de borik asit ortam deneyleri yapılmıştır. Borik asit ortam deneylerinden elde edilen kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) ve kül uzaklaştırma oranı (KÜL) Çizelge 4.13'de verilmiştir. Ayrıca bağımsız değişkenlerin beşli kombinasyonları ile hesaplanan ikinci dereceden regresyon modelleri, kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) için hesaplanmış ve Çizelge 4.14'de verilmiştir. Ayrıca bu modellere ait varyans analizleri de (ANOVA) Çizelge 4.15'de verilmiştir.

Çizelgelerde verilen sonuçlardan yola çıkarak, optimum kükürt uzaklaştırma oranı ÇLİ kömürleri için Deney 16'da (*Kimyasal kons.*=%20; *Sıcaklık*=80 °C; *Süre*=75 dk; *Karıştırma hızı*=975 d/d; *Katı oranı*=%12,5), GLİ kömürleri için Deney 6'da (*Kimyasal kons.*=%12,5; *Sıcaklık*=80 °C; *Süre*=120 dk; *Karıştırma hızı*=975 d/d; *Katı oranı*=%12,5) ve YLİ kömürleri için Deney 5'de (*Kimyasal kons.*=%20; *Sıcaklık*=50 °C; *Süre*=120 dk; *Karıştırma hızı*=975 d/d; *Katı oranı*=%12,5) elde edilmiştir. Kükürt uzaklaştırma oranları sırasıyla, **%13,20**, **%10,17** ve **%8,47**'dir. Elde edilen kül uzaklaştırma oranları ise sırasıyla %10,00, %8,87 ve %7,24 olarak hesaplanmıştır. Görüldüğü gibi kükürt uzaklaştırma oranı maksimum %8, kül uzaklaştırma oranı ise maksimum %10 elde edilmiş ve borik asidin kükürt ve kül uzaklaştırmaya çok büyük etkisinin olmadığı görülmüştür. Kömürlere ait regresyon model katsayıları incelendiğinde ise her üç kömürde de kükürt uzaklaştırmayı etkileyen en önemli bağımsız değişkenin katı oranı (KO) olduğu görülmüştür. Ayrıca, katı oranı ÇLİ/Çan kömürlerinde pozitif etki yaparken, GLİ ve YLİ kömürlerinde negatif etki yapmaktadır. Bağımsız değişkenlere göre üretilmiş kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) modellerinin R²'leri incelendiğinde, üç kömürde de %70-80 arasında elde edilmiştir.

Çizelge 4.13. Klasik ısıtma kullanılarak H_3BO_3 ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.

Sıra No	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	KUO	KÜL	KUO	KÜL	KUO	KÜL
1	8,79	7,47	6,61	6,31	4,25	5,56
2	10,49	6,93	7,91	8,21	3,85	6,51
3	7,97	8,11	5,33	4,84	4,83	5,04
4	5,90	6,94	5,97	6,8	5,86	5,37
5	11,18	7,85	9,51	8,34	8,47	7,24
6	9,72	6,24	10,17	8,87	7,46	4,71
7	6,99	6,01	4,93	5,37	4,66	4,62
8	7,09	8,54	5,02	5,33	5,33	5,81
9	10,16	6,82	7,87	5,81	7,21	7,93
10	7,95	6,36	5,84	4,91	7,27	8,99
11	4,82	4,86	6,58	5,38	2,67	5,92
12	7,41	6,98	6,05	7,41	6,02	10,34
13	9,11	8,19	6,84	9,65	7,90	11,78
14	9,74	9,57	6,34	6,73	7,05	4,98
15	8,98	8,88	8,72	7,43	6,69	6,18
16	13,20	10,00	9,33	8,23	6,24	7,92
17	8,60	8,16	4,75	5,62	4,26	6,37
18	8,15	7,05	4,53	4,21	3,82	5,95
19	9,21	7,00	6,50	4,82	4,61	5,76
20	5,84	7,05	8,21	7,22	5,66	10,79
21	7,23	6,22	5,33	8,23	4,39	8,62
22	11,59	8,83	8,28	7,79	5,64	6,09
23	9,65	6,61	9,46	9,75	7,43	9,41
24	8,79	7,47	6,61	6,31	4,25	5,56
25	8,79	7,47	6,61	6,31	4,25	5,56
26	9,30	7,51	9,46	11,33	7,27	8,98
27	8,79	7,47	6,61	6,31	4,25	5,56
28	4,52	4,41	5,07	4,49	4,07	4,98
29	8,79	7,47	6,61	6,31	4,25	5,56
30	9,61	7,44	7,57	6,72	7,79	10,73
31	8,77	5,71	9,79	10,38	8,33	8,51
32	5,18	3,43	5,36	6,26	5,09	8,15
33	8,97	6,78	7,85	6,01	4,88	6,76
34	6,43	4,74	6,12	4,98	4,41	8,34
35	5,29	4,12	4,50	6,82	2,08	4,21
36	8,06	5,41	5,52	7,71	4,52	8,31
37	6,42	6,37	5,85	6,89	3,82	6,14
38	5,09	6,97	2,90	4,42	3,56	4,21
39	5,85	6,71	5,38	6,73	3,69	5,42
40	3,35	2,51	6,00	4,91	3,50	3,10
41	9,03	5,58	6,41	6,71	2,65	3,14
42	9,97	6,54	9,80	10,14	6,73	7,15
43	6,34	5,33	5,16	4,87	3,65	3,73
44	8,79	7,47	6,61	6,31	4,25	5,56
45	6,76	6,08	7,55	8,24	5,49	7,21
46	4,23	3,08	3,13	3,8	3,09	5,78

Çizelge 4.14. Klasik ısıtmada H_3BO_3 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri.

Kömür Cinsi	Regresyon Modeli	R^2
ÇLi	$0,259811+0,0291981xKK +0,07627xS+0,0305664xZ+0,00279878xKH+0,292xKO-0,00168148xKK^2+7,15278x10^{-4}xS^2-3,7016x10^{-4}xZ^2-2,74667x10^{-6}xKH^2-0,0065259xKO^2-0,001144xKKxS+0,0014889xKKxZ+8,889x10^{-7}xKKxKH+0,008889xKKxKO-6,2778x10^{-4}xSxZ-3,333x10^{-5}xSxKH-1,111x10^{-5}xSxKO+7,4074x10^{-5}xZxKH-2,422x10^{-3}xZxKO+8,889x10^{-5}xKHxKO$	80,75
GLi	$-3,49076+0,048024xKK+0,0453171xS+0,01239xZ+0,00504178xKH-0,064463xKO+0,00212593xKK^2+7,1759x10^{-5}xS^2-5,0823x10^{-5}xZ^2-2,4385x10^{-6}xKH^2-0,0031037xKO^2-0,001556xKKxS+0,0008xKKxZ+5,6889x10^{-5}xKKxKH-0,0020889xKKxKO+2,48148x10^{-4}xSxZ-2x10^{-5}xSxKH-7,444x10^{-4}xSxKO-1,1556x10^{-5}xZxKH+1,31852x10^{-5}xZxKO+1,2444x10^{-4}xKHxKO$	79,86
YLi	$8,48556-0,2102xKK-0,0694375xS-0,03707xZ-0,00282767xKH-0,4188xKO+0,0070667xKK^2+0,00012778xS^2+2,255x10^{-4}xZ^2+3,31852x10^{-7}xKH^2+0,0120296xKO^2+0,002222xKKxS+0,0011185xKKxZ+8,8889x10^{-7}xKKxKH+1,90688x10^{-17}xKKxKO+3,4259x10^{-4}xSxZ+3,16988x10^{-20}xSxKH-6,5948x10^{-19}xSxKO+7,4074x10^{-6}xZxKH-4,8148x10^{-4}xZxKO+1,7778x10^{-4}xKHxKO$	72,91

Çizelge 4.15'de verilen varyans analizlerinde modellerin geçerliliğini test etmek için 0,05 anlamlılık düzeyi (%95 güven aralığı) seçilmiştir. Üç kömür (ÇLİ, GLİ ve YLİ) için üretilen model F değerleri sırasıyla 5,24; 4,96; 3,36 olarak bulunmuştur ve Ek 7'den 2,075 olarak okunan $F_{0,05(20,25)}$ değerinden büyük çıkmışlardır. $F_{hesaplanan} > F_{çizelge}$ şartı sağlandığından dolayı kullanılan regresyon modellerinin, sistemi matematiksel olarak ifade ettiği kabul edilmiştir. Çizelge 4.15'de $P < 0,05$ koşulunu sağlayarak kükürt uzaklaştırma oranı üzerinde etkin olan en önemli iki parametre, ÇLİ için KK ve S, GLİ ve YLİ için S ve Z olduğu görülmektedir.

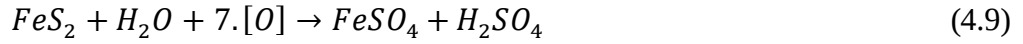
Çizelge 4.15. Klasik ısıtma ve H_3BO_3 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).

Değişim Kaynağı	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	F	Prob>F	F	Prob>F	F	Prob>F
Regresyon	5,24	0,000	4,96	0,000	3,36	0,002
KK	1,83	0,188	0,20	0,655	0,04	0,852
S	9,84	0,004	3,89	0,060	0,96	0,338
Z	1,24	0,276	3,48	0,074	1,34	0,257
KH	0,00	0,957	0,01	0,927	0,08	0,774
KO	1,62	0,215	0,14	0,716	0,03	0,855
KK²	0,09	0,769	0,21	0,651	1,51	0,231
S²	4,08	0,054	0,06	0,807	0,13	0,726
Z²	5,53	0,027	0,15	0,697	1,99	0,171
KH²	1,47	0,237	1,72	0,202	0,02	0,887
KO²	1,33	0,260	0,45	0,511	4,36	0,047
KK*S	0,30	0,589	0,82	0,374	1,09	0,306
KK*Z	1,14	0,296	0,49	0,491	0,62	0,437
KK*KH	0,00	0,996	0,17	0,682	0,00	0,996
KK*KO	1,13	0,298	0,09	0,764	0,00	1,000
S*Z	3,24	0,084	0,75	0,394	0,93	0,343
S*KH	0,63	0,433	0,34	0,566	0,00	1,000
S*KO	0,00	0,996	0,19	0,668	0,00	1,000
Z*KH	7,05	0,014	0,25	0,618	0,07	0,796
Z*KO	3,01	0,095	1,33	0,260	0,12	0,737
KH*KO	0,28	0,600	0,82	0,374	1,09	0,306

Hidrojen peroksit (H_2O_2) ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneyleri:

Hidrojen peroksit (H_2O_2), önemli bir oksitleyici kimyasal olup oksidasyon potansiyeli oldukça yüksektir. Oksidasyon, kömürde bulunan hem organik hem de

piritik kükürdün sülfat formuna dönüştürülerek kolayca bünyeden uzaklaştırılmasını sağlayan bir yöntemdir. Bu yöntem kömürün organik yapısı üzerinde olumsuz etkiler göstermeden selektif olarak kükürdü oksitlemekte ve bünyeden uzaklaştırılmasını sağlamaktadır (Demir, 2011). Yalnız bu yöntem organik kükürt uzaklaştırmada sınırlı seviyelerde kalmaktadır. Çünkü, kömürün bünyesinde bulunan bazı organik kükürt türleri (dibenzotiyofenler gibi) oksidasyona karşı dirençlidir. Diğer taraftan düşük kaliteli kömürlerde daha çok bulunan tioller, sülfidler ve disülfidler gibi organik kükürt türleri daha kolay oksitlenerek bünyeden uzaklaştırılabilirler. Hidrojen peroksitte bulunan atomik oksijen ile piritik kükürt arasında meydana gelen kimyasal reaksiyon Denklem 4.9'da verilmiştir.



Deneyler, yöntem kısmında belirtildiği şekilde tasarlanan deney programına uygun olarak gerçekleştirilmiş ve elde edilen kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) ve kül uzaklaştırma oranı (KÜL) Çizelge 4.16'da verilmiştir. Bu sonuçlardan yola çıkarak, YYY ile modelleme çalışmaları yapılmış, bağımsız değişkenlerin beşli kombinasyonları için ikinci dereceden regresyon modelleri kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) için Çizelge 4.17'de, bu modellerin hassasiyetini, uygunluğunu ve yeterliliğini belirlemek amacı ile yapılan varyans analizleri (ANOVA) Çizelge 4.18'de verilmiştir.

Çizelge 4.16. Klasik ısıtma kullanılarak H₂O₂ ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.

Sıra No	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	KUO	KÜL	KUO	KÜL	KUO	KÜL
1	31,84	28,09	33,91	28,84	32,77	21,39
2	27,75	24,85	30,87	25,98	29,83	21,05
3	40,10	36,67	37,57	33,41	33,63	23,62
4	35,59	28,12	39,45	35,89	38,46	26,82
5	34,07	25,37	36,07	34,02	36,29	23,57
6	29,77	28,09	30,53	27,09	24,86	19,35
7	35,43	32,33	38,94	32,71	32,27	26,73
8	29,90	26,31	36,29	28,66	24,61	21,30
9	33,78	33,45	35,31	35,85	34,16	22,67
10	39,30	38,69	41,10	33,72	38,49	25,01
11	29,85	24,45	25,19	22,91	21,89	16,17
12	33,03	22,73	26,92	21,08	26,40	11,07
13	39,31	34,13	36,28	30,89	37,47	25,95
14	34,18	34,43	35,93	27,55	30,52	26,28
15	31,98	33,67	29,18	25,67	28,81	22,58
16	34,00	32,14	37,25	27,15	31,98	21,95
17	33,32	26,85	37,52	33,72	31,44	24,08
18	31,94	28,51	35,17	32,01	32,58	22,19
19	30,64	28,07	29,84	25,79	22,00	13,96
20	31,48	21,45	40,58	34,61	36,86	26,71
21	31,42	27,07	31,10	28,54	29,30	21,99
22	28,89	24,51	28,84	27,27	28,76	19,16
23	34,29	31,71	38,71	32,72	36,59	20,28
24	31,84	28,09	33,91	28,84	32,77	21,39
25	31,84	28,09	33,91	28,84	32,77	21,39
26	37,03	31,37	39,26	32,01	37,27	20,29
27	31,84	28,09	33,91	28,84	32,77	21,39
28	16,35	21,68	26,16	24,78	24,89	16,51
29	31,84	28,09	33,91	28,84	32,77	21,39
30	37,71	36,16	41,02	34,21	37,46	26,38
31	31,70	35,12	30,34	28,14	32,31	23,78
32	30,88	26,91	26,62	23,67	28,99	21,49
33	27,31	26,33	29,76	22,96	32,28	22,69
34	27,15	25,05	27,61	25,79	30,58	19,79
35	33,41	28,73	33,39	25,83	28,39	23,10
36	35,50	33,88	33,64	32,02	33,51	25,48
37	29,96	26,76	30,21	28,16	30,69	21,51
38	31,45	28,06	31,90	25,53	28,70	23,83
39	37,06	32,09	38,97	28,59	39,02	20,42
40	30,19	26,02	22,91	21,49	37,80	22,41
41	24,87	19,49	25,55	25,97	27,40	11,76
42	38,62	31,50	42,47	35,91	40,69	27,48
43	20,69	24,47	27,23	26,96	31,11	23,60
44	31,84	28,09	33,91	28,84	32,77	21,39
45	42,74	38,74	45,21	35,24	42,32	28,87
46	28,56	26,44	23,86	23,66	26,84	17,20

Çizelgeler incelendiğinde, optimum kükürt uzaklaştırma oranı her üç kömürde de Deney 45'da (*Kimyasal kons.*=%20; *Sıcaklık*=30 °C; *Süre*=75 dk; *Karıştırma hızı*=975 d/d; *Katı oranı*=%12,5) elde edilmiş ve ÇLİ/Çan, GLİ/48 ve YLİ/Hüsamlar kömürlerinde kükürt uzaklaştırma oranı sırasıyla **%42,74**, **%45,21** ve **%42,32** olarak bulunmuştur. Aynı şekilde kül uzaklaştırma oranları ise sırasıyla %38,74, %35,24 ve %28,87 olarak hesaplanmıştır. Sonuçlar incelendiğinde, kömür numunelerinin %20-25 oranında piritik ve sülfat kükürdü ihtiva ettiği düşünüldüğünde bir miktar organik kükürt uzaklaştırılması da sağlanmıştır. Farklı bölgelere ait bu üç kömürde de kalite farkı olduğundan dolayı uzaklaştırılan organik kükürt miktarlarında farklılıklar meydana gelmiştir.

Çizelge 4.17'den kömürlere ait regresyon model katsayıları incelendiğinde ise her üç kömürde de kükürt uzaklaştırma oranını belirleyen formülde en büyük katsayının kimyasal konsantrasyonuna ait olduğu ve kükürt uzaklaştırma oranına pozitif etkisinin bulunduğu görülmektedir. Bunun yanında aynı çizelgelerde bulunan bağımsız değişkenlere göre üretilmiş kükürt uzaklaştırma oranı modellerinin R²'leri incelendiğinde, üç kömür için de %73'ün üzerinde olduğu belirlenmiş ve üç kömür içinde üretilen modellerin güvenilir olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.17. Klasik ısıtmada H_2O_2 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri.

Kömür Cinsi	Regresyon Modeli	R^2
ÇLİ	$-18,9788+2,90457xKK-0,0514375xS-0,0635772xZ+0,0280726xKH+1,33497xKO-0,00342963xKK^2+1,979x10^{-3}xS^2-1,65226x10^{-4}xZ^2-1,0933x10^{-6}xKH^2-0,016xKO^2-0,00822xKKxS-7,48148x10^{-4}xKKxZ-0,0010667xKKxKH-0,0533778xKKxKO+3,2778x10^{-4}xSxZ-1,778x10^{-4}xSxKH-1,11x10^{-3}xSxKO+4,444x10^{-5}xZxKH+7,7037x10^{-4}xZxKO-1,85778x10^{-4}xKHxKO$	78,32
GLİ	$23,5222+1,1585xKK-0,436049xS+0,08355xZ-0,005396xKH+0,375056xKO-0,009833xKK^2+0,001337xS^2-7,47634x10^{-4}xZ^2+4,06074x10^{-6}xKH^2-0,020989xKO^2+5,222x10^{-4}xKKxS-0,0037037xKKxZ+8,888x10^{-5}xKKxKH-3,5317xKKxKO-9,2592x10^{-4}xSxZ+2,222x10^{-5}xSxKH+0,00333xSxKO-1,48148x10^{-5}xZxKH+2,22x10^{-3}xZxKO-1,777x10^{-4}xKHxKO$	88,01
YLİ	$-5,79468+1,00538xKK+0,18886xS+0,124452xZ+0,02757xKH+0,492139xKO+0,021537xKK^2-9,6412x10^{-4}xS^2-2,3714x10^{-4}xZ^2-9,98074x10^{-6}xKH^2-0,017544xKO^2-0,004933xKKxS-0,002962xKKxZ-8,8889x10^{-5}xKKxKH-0,0310667xKKxKO-5,64815x10^{-4}xSxZ-8,8889x10^{-5}xSxKH-0,001411xSxKO-1,4963x10^{-5}xZxKH+7,4074x10^{-6}xZxKO+2,6667x10^{-4}xKHxKO$	73,82

Çizelge 4.18'de verilen varyans analizlerinde daha önceki asit ortam çalışmalarında olduğu gibi modellerin geçerliliğini test etmek için 0,05 anlamlılık düzeyi (%95 güven aralığı) seçilmiştir. Görüldüğü gibi, model F değerleri sırasıyla 4,52; 9,17; 3,52 olarak bulunmuştur ve Ek 7'den 2,075 olarak okunan $F_{0,05(20,25)}$ değerinden büyük çıkmışlardır. $F_{\text{hesaplanan}} > F_{\text{çizelge}}$ şartı sağlandığından dolayı kullanılan regresyon modelinin sistemi matematiksel olarak ifade ettiği kabul edilmiştir. Ayrıca seçilen anlamlılık düzeyi gereğince model için hesaplanan $\text{Prob} > F$ değeri 0,05'ten küçük ($P < 0,05$) olmalıdır. Bu şartlarda modeli oluşturan her parametre de uygulanarak, incelenen parametrelerden hangisinin ayırmada daha etkin olduğu belirlenmiştir. Buna göre Çizelge 4.18'de $P < 0,05$ koşulunu sağlayarak kükürt uzaklaştırma oranı üzerinde etkin olan en önemli iki parametrenin ÇLİ için KH ve KO, GLİ için KK ve S, YLİ için KH ve S olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.18. Klasik ısıtma ve H_2O_2 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).

Değişim Kaynağı	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	F	Prob>F	F	Prob>F	F	Prob>F
Regresyon	4,52	0,000	9,17	0,000	3,52	0,002
KK	3,29	0,082	10,25	0,004	0,02	0,880
S	0,04	0,845	6,17	0,020	0,95	0,339
Z	0,14	0,711	0,87	0,361	0,46	0,506
KH	7,88	0,010	0,02	0,892	0,56	0,463
KO	6,47	0,018	0,04	0,851	0,34	0,565
KK²	0,05	0,823	0,56	0,461	1,33	0,260
S²	4,34	0,048	2,63	0,117	0,68	0,416
Z²	0,15	0,699	4,20	0,051	0,21	0,651
KH²	0,03	0,859	0,60	0,447	1,79	0,193
KO²	1,11	0,302	2,55	0,123	0,88	0,356
KK*S	2,14	0,156	0,01	0,915	0,51	0,481
KK*Z	0,04	0,843	1,31	0,263	0,42	0,525
KK*KH	5,64	0,026	0,05	0,821	0,03	0,873
KK*KO	5,65	0,025	0,00	1,000	1,27	0,271
S*Z	0,12	0,729	1,31	0,263	0,24	0,627
S*KH	2,51	0,126	0,05	0,821	0,42	0,525
S*KO	0,04	0,845	0,47	0,498	0,04	0,839
Z*KH	0,35	0,558	0,05	0,821	0,03	0,872
Z*KO	0,04	0,839	0,47	0,498	0,00	0,999
KH*KO	0,17	0,683	0,21	0,651	0,23	0,633

Asetik asit ($C_2H_4O_2$) ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneyleri: Asetik asit ($C_2H_4O_2$), bazı araştırmacılar tarafından kömürden kükürt uzaklaştırmak amacıyla kullanılmış ve bu asit türünün kömürden kükürt uzaklaştırmaya çok az etkisinin bulunduğu rapor edilmiştir (Hüyükpınar, 2010). Bu yüzden asetik asidin kömürden kükürt uzaklaştırmaya olan etkilerini görebilmek için her üç kömürde de asetik asit ile hazırlanmış ortam deneyleri yapılmıştır. Asetik asit ortam deneyleri, yöntem kısmında belirtildiği şekilde tasarlanan deney programına uygun olarak gerçekleştirilmiş ve elde edilen kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) ve kül uzaklaştırma oranı (KÜL) Çizelge 4.19'da verilmiştir. Ayrıca bağımsız değişkenlerin beşli kombinasyonları ile hesaplanan ikinci dereceden regresyon modelleri, kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) için hesaplanmış ve Çizelge 4.20'de, bu modellere ait varyans analizleri de (ANOVA) Çizelge 4.21'de verilmiştir.

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, optimum kükürt uzaklaştırma oranı ÇLİ ve GLİ kömürleri için Deney 45'de (*Kimyasal kons.= %20; Sıcaklık=20 °C; Süre=75 dk; Karıştırma hızı=975 d/d; Katı oranı= %12,5*) ve YLİ kömürleri için Deney 5'de (*Kimyasal kons.= %20; Sıcaklık=50 °C; Süre=120 dk; Karıştırma hızı=975 d/d; Katı oranı= %12,5*) elde edilmiş ve kükürt uzaklaştırma oranları sırasıyla, **%0,72**, **%1,43** ve **%3,95**'dir. Elde edilen kül uzaklaştırma oranları ise sırasıyla %-8,09, %-4,74 ve %-1,84 olarak hesaplanmıştır. Görüldüğü gibi kükürt uzaklaştırma oranı maksimum %4 olarak bulunmuştur. Kül miktarında ise yeni oluşan çözünemeyen bileşikler nedeniyle artışlar meydana gelmiştir. Kömürlere ait regresyon model katsayıları incelendiğinde ise kükürt uzaklaştırmayı etkileyen en önemli bağımsız değişkenin ÇLİ ve YLİ/ kömürlerinde kimyasal konsantrasyonu (KK), GLİ kömürlerinde ise sıcaklık (S) olduğu görülmüş ve bu değişkenlerin kükürt uzaklaştırma oranına negatif katkı yaptıkları belirlenmiştir. Bağımsız değişkenlere göre üretilmiş kükürt uzaklaştırma oranı modellerinin R^2 'leri incelendiğinde, üç kömürde de %60-80 arasında elde edilmiştir.

Çizelge 4.19. Klasik ısıtma kullanılarak $C_2H_4O_2$ ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.

Sıra No	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	KUO	KÜL	KUO	KÜL	KUO	KÜL
1	-2,67	-8,74	-0,62	-4,76	1,84	-0,93
2	-3,55	-9,02	1,11	-4,57	0,89	-2,46
3	-1,57	-8,44	0,61	-3,67	2,27	-1,89
4	-3,04	-10,86	0,33	-4,94	1,04	-0,24
5	-0,79	-8,31	-0,36	-5,74	3,95	-1,84
6	-4,85	-11,71	-1,50	-6,55	0,12	-4,15
7	-0,20	-7,45	0,89	-4,94	1,98	0,56
8	-3,14	-8,32	-0,17	-5,76	2,20	-1,96
9	-3,03	-8,83	-0,70	-5,16	1,58	-4,36
10	-3,19	-8,54	-0,48	-5,84	2,56	-2,15
11	-3,67	-9,14	-1,94	-5,29	1,40	-1,74
12	-2,89	-10,62	-1,63	-5,35	1,71	-0,57
13	-2,73	-11,52	-0,36	-5,36	2,59	-0,95
14	-3,31	-11,72	-1,23	-5,98	1,41	-2,96
15	-3,01	-11,41	-0,77	-6,36	1,63	-4,29
16	-1,71	-10,50	-2,15	-6,45	1,78	-3,58
17	-2,44	-8,04	-1,07	-5,08	1,63	-1,37
18	-1,79	-7,05	-0,66	-4,35	2,45	1,65
19	-3,51	-9,61	-1,41	-5,28	2,03	-0,71
20	-1,93	-7,85	0,09	-4,96	3,07	0,35
21	-2,02	-8,63	-1,23	-4,88	1,82	-1,66
22	-1,86	-8,03	0,41	-5,34	0,15	-3,74
23	-0,94	-10,20	-0,67	-7,07	2,42	-4,89
24	-2,67	-8,74	-0,62	-4,76	1,84	-0,93
25	-2,67	-8,74	-0,62	-4,76	1,84	-0,93
26	-1,34	-9,21	-0,38	-5,36	1,51	-3,07
27	-2,67	-8,74	-0,62	-4,76	1,84	-0,93
28	-2,72	-5,85	-0,73	-4,45	1,55	-1,24
29	-2,67	-8,74	-0,62	-4,76	1,84	-0,93
30	-1,39	-8,63	-0,31	-5,33	1,19	-5,98
31	-0,80	-6,84	-0,76	-5,43	2,23	-2,21
32	-2,50	-6,26	-0,85	-4,17	0,55	-1,78
33	-1,83	-9,42	-0,38	-6,44	3,02	-1,48
34	-2,07	-6,95	-0,71	-3,85	2,45	-1,33
35	-1,25	-8,64	0,19	-3,36	3,04	2,15
36	-2,69	-8,15	-1,46	-5,75	1,76	1,25
37	-2,01	-7,74	-0,53	-4,83	1,78	0,98
38	0,05	-6,00	0,65	-3,96	3,49	1,71
39	-1,58	-9,76	0,79	-3,56	1,80	1,15
40	-3,98	-10,84	-0,30	-4,18	0,94	-2,95
41	-2,80	-8,93	1,01	-4,37	0,87	-2,34
42	-1,51	-10,62	-0,86	-6,36	2,36	-1,61
43	-2,77	-6,27	-0,97	-4,44	2,73	3,40
44	-2,67	-8,74	-0,62	-4,76	1,84	-0,93
45	0,72	-8,09	1,43	-4,74	3,47	-1,48
46	-2,01	-7,16	-0,09	-3,07	3,11	-1,30

Çizelge 4.20. Klasik ısıtmada $C_2H_4O_2$ ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri.

Kömür Cinsi	Regresyon Modeli	R ²
ÇLi	$8,04161-0,129715xKK-0,07984xS-0,0323735xZ-0,00317478xKH-0,125487xKO+0,0084148xKK^2+4,1667x10^{-4}xS^2+9,9588x10^{-5}xZ^2+1,0074x10^{-7}xKH^2+0,00197xKO^2+9,333x10^{-4}xKKxS+2,8148x10^{-4}xKKxZ+1,0667x10^{-5}xKKxKH+1,3885x10^{-18}xKKxKO-3,01852x10^{-4}xSxZ+1,49128x10^{-20}xSxKH-1,033x10^{-3}xSxKO-4,55094x10^{-20}xZxKH-2,74074x10^{-4}xZxKO+1,78667x10^{-4}xKHxKO$	74,45
GLi	$5,61995+0,0712778xKK-0,0912662xS+0,00574691xZ-0,00499278xKH+0,0413037xKO-4,333x10^{-4}xKK^2+5,905x10^{-4}xS^2+4,06379x10^{-5}xZ^2+1,14815x10^{-6}xKH^2+0,00164xKO^2-8,556x10^{-4}xKKxS+2,96296x10^{-4}xKKxZ+2,6667x10^{-5}xKKxKH+4,444x10^{-5}xKKxKO-2,31481x10^{-4}xSxZ+6,778x10^{-5}xSxKH-1,6x10^{-3}xSxKO-8,8889x10^{-6}xZxKH+5,5556x10^{-4}xZxKO-4,2667x10^{-5}xKHxKO$	62,30
YLi	$1,07387-0,466419xKK+0,0743801xS-0,0208398xZ+0,00243778xKH+0,148978xKO-0,010896xKK^2-1,60648x10^{-4}xS^2+2,2407x10^{-4}xZ^2-9,037x10^{-7}xKH^2-0,00122xKO^2-2,222x10^{-5}xKKxS+0,0016889xKKxZ+1,0844x10^{-4}xKKxKH+0,002844xKKxKO-3,6667x10^{-4}xSxZ-3,0444x10^{-5}xSxKH-9,333x10^{-4}xSxKO-3,4074x10^{-6}xZxKH-2,8148x10^{-4}xZxKO-3,2x10^{-5}xKHxKO$	78,94

Çizelge 4.21'de verilen varyans analizlerinde modellerin geçerliliğini test etmek için 0,05 anlamlılık düzeyi (%95 güven aralığı) seçilmiştir. Üç kömür (ÇLİ, GLİ ve YLİ) için üretilen model F değerleri sırasıyla 3,64; 2,07; 4,69 olarak bulunmuştur. ÇLİ ve YLİ kömürleri, Ek 7'den 2,075 olarak okunan $F_{0,05(20,25)}$ değerinden büyük çıkmışlardır. $F_{\text{hesaplanan}} > F_{\text{çizelge}}$ şartı sağlandığından dolayı kullanılan regresyon modellerinin, sistemi matematiksel olarak ifade ettiği kabul edilmiştir. Çizelge 4.21'de $P < 0,05$ koşulunu sağlayarak kükürt uzaklaştırma oranı üzerinde etkin olan en önemli iki parametre, ÇLİ için KH ve S, YLİ için KK ve Z olduğu görülmektedir. GLİ kömürlerinde ise $F_{\text{hesaplanan}} > F_{\text{çizelge}}$ şartı sağlanmadığından dolayı kullanılan regresyon modelinin, sistemi matematiksel olarak ifade ettiği söylenememektedir.

Çizelge 4.21. Klasik ısıtma ve $C_2H_4O_2$ ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).

Değişim Kaynağı	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	F	Prob>F	F	Prob>F	F	Prob>F
Regresyon	3,64	0,001	2,07	0,044	4,69	0,000
KK	0,05	0,898	0,68	0,418	6,41	0,018
S	1,04	0,826	0,21	0,648	1,09	0,308
Z	0,04	0,316	0,11	0,744	2,60	0,120
KH	0,25	0,845	0,01	0,907	2,58	0,121
KO	0,04	0,620	0,05	0,826	0,07	0,795
KK²	4,27	0,834	0,02	0,901	14,08	0,001
S²	2,68	0,049	7,52	0,011	0,78	0,385
Z²	0,77	0,114	0,18	0,675	7,72	0,010
KH²	0,00	0,387	0,69	0,413	0,61	0,444
KO²	0,23	0,951	0,23	0,438	0,18	0,677
KK*S	0,39	0,633	0,45	0,507	0,00	0,984
KK*Z	0,08	0,540	0,12	0,730	5,58	0,026
KK*KH	0,01	0,781	0,07	0,795	1,60	0,218
KK*KO	0,00	0,930	0,00	0,993	0,44	0,513
S*Z	1,45	1,000	1,19	0,285	4,21	0,051
S*KH	0,00	0,240	7,10	0,013	2,01	0,168
S*KO	0,47	0,498	1,58	0,220	0,76	0,392
Z*KH	0,00	1,000	0,27	0,605	0,06	0,814
Z*KO	0,07	0,787	0,43	0,518	0,16	0,697
KH*KO	2,21	0,150	0,18	0,679	0,14	0,712

Peroksiasetik asit PAA ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneyleri: Kısaca PAA olarak isimlendirilen peroksiasetik asit ($\text{CH}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{O}_2$), asetik asit ile hidrojen peroksidin belirli oranlarda karıştırılması ile elde edilen bir asit türüdür. Peroksiasetik asit, kömür bünyesindeki kükürt türlerinin oksitlenmesini sağlayıp çözülebilen yapılara dönüştürerek kömürden kükürt ve çeşitli kül yapıcı maddelerin uzaklaştırılması amacıyla kullanılan bir kimyasaldır. Peroksiasetik asidin organik kükürt türlerini selektif olarak oksitlemesi, bünyeden organik kükürdün uzaklaştırılmasında etkili olmakta, ancak uzaklaştırılan organik kükürt miktarı sınırlı seviyelerde (%10-25) kalmaktadır. Deneysel çalışmalarda PAA tek başına kullanılmış ve elde edilen kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) ve kül uzaklaştırma oranı (KÜL) Çizelge 4.22'de verilmiştir. Bu sonuçlardan yola çıkarak, YYY ile modelleme çalışmaları yapılmış, bağımsız değişkenlerin beşli kombinasyonları için ikinci dereceden regresyon modelleri kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) için Çizelge 4.23'de, varyans analizleri (ANOVA) ise Çizelge 4.24'de verilmiştir.

Çizelgeler incelendiğinde, optimum kükürt uzaklaştırma oranı her üç kömürde de Deney 45'de (*Kimyasal kons.*=%20; *Sıcaklık*=20 °C; *Süre*=75 dk; *Karıştırma hızı*=975 d/d; *Katı oranı*=%12,5) elde edilmiş ve ÇLİ, GLİ ve YLİ kömürlerinde kükürt uzaklaştırma oranı sırasıyla %56,01, %45,92 ve %62,70 olarak bulunmuştur. Aynı şekilde kül uzaklaştırma oranları ise sırasıyla %36,25, %32,12 ve %42,39 olarak hesaplanmıştır. Sonuçlar incelendiğinde, PAA ile yapılan çalışmalarda numunelerin içerdiği pirit miktarı düşünüldüğünde bir miktarda organik kükürt uzaklaştırdığı, kömür yatakları arasında gözlenen KUO farklılıkları da kömürlerin yapısal (yüzey alanı, gözenekliliği, gözenek çapı, vb.) farklılıklarından meydana geldiği söylenebilir.

Çizelge 4.22. Klasik ısıtma kullanılarak PAA ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.

Sıra No	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	KUO	KÜL	KUO	KÜL	KUO	KÜL
1	44,21	28,31	33,83	28,10	45,35	41,18
2	30,90	18,82	28,37	23,36	37,14	37,87
3	51,06	28,29	36,05	25,74	51,28	45,28
4	53,07	32,01	39,49	25,81	51,04	47,74
5	40,68	29,55	43,00	29,94	58,07	43,18
6	29,62	24,66	31,66	27,43	45,02	42,48
7	53,50	33,71	35,82	28,83	50,03	44,96
8	37,54	22,06	32,44	26,12	54,37	35,94
9	35,42	25,88	34,82	26,05	47,92	41,82
10	52,40	33,36	39,23	30,78	50,22	42,13
11	28,84	23,41	26,07	22,58	30,69	46,48
12	34,87	20,08	29,84	25,48	43,73	39,85
13	36,36	28,11	41,14	26,93	54,78	36,93
14	33,96	25,81	32,69	28,01	34,25	36,94
15	40,00	26,65	32,54	26,07	54,67	38,58
16	34,15	23,48	37,58	29,26	48,81	32,23
17	43,10	24,45	35,36	25,03	33,05	43,56
18	41,82	25,94	36,13	24,12	42,65	45,78
19	25,41	14,59	29,12	24,39	33,87	33,63
20	53,86	34,52	36,92	28,72	41,55	41,52
21	42,28	22,22	31,76	26,06	44,36	38,32
22	33,21	20,31	32,17	23,45	36,17	38,93
23	43,32	24,47	42,27	28,91	60,26	37,32
24	44,21	28,31	33,83	28,10	45,35	41,18
25	44,21	28,31	33,83	28,10	45,35	41,18
26	43,75	25,96	42,19	27,99	58,79	35,54
27	44,21	28,31	33,83	28,10	45,35	41,18
28	43,55	27,89	25,52	23,31	46,81	41,81
29	44,21	28,31	33,83	28,10	45,35	41,18
30	38,66	28,19	42,02	25,97	54,52	43,78
31	40,12	29,37	37,43	23,14	48,38	50,04
32	42,47	24,65	27,18	28,21	33,37	46,82
33	41,90	25,14	39,99	29,16	53,68	44,81
34	36,52	23,48	29,54	24,26	35,61	51,44
35	37,90	24,71	34,31	23,15	40,13	36,54
36	47,17	29,53	34,78	29,07	39,54	41,42
37	44,41	26,78	32,43	26,19	43,76	43,41
38	51,15	30,11	32,21	23,93	45,64	46,43
39	54,35	32,93	39,37	28,76	46,30	42,88
40	35,92	23,41	29,60	23,23	38,45	41,58
41	32,53	22,23	31,37	22,41	35,78	35,23
42	46,04	29,71	43,66	28,88	51,84	36,56
43	42,91	26,12	29,14	24,29	37,85	42,04
44	44,21	28,31	33,83	28,10	45,35	41,18
45	56,01	36,25	45,92	32,12	62,70	42,39
46	46,43	28,04	26,35	28,51	35,76	42,18

Çizelge 4.23. Klasik ısıtmada PAA ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri.

Kömür Cinsi	Regresyon Modeli	R ²
ÇLİ	$32,6751-1,25044 \times \mathbf{KK} -0,43294 \times \mathbf{S} +0,258595 \times \mathbf{Z} +0,0330137 \times \mathbf{KH} +0,936222 \times \mathbf{KO} -$ $0,0216259 \times \mathbf{KK}^2 +5,56481 \times 10^{-4} \times \mathbf{S}^2 -1,24187 \times 10^{-3} \times \mathbf{Z}^2 -2,4637 \times 10^{-6} \times \mathbf{KH}^2 -$ $0,031122 \times \mathbf{KO}^2 +0,0054667 \times \mathbf{KK} \times \mathbf{S} +0,0103704 \times \mathbf{KK} \times \mathbf{Z} +8,88 \times 10^{-5} \times \mathbf{KK} \times \mathbf{KH} +0,0621778 \times \mathbf{KK} \times \mathbf{KO} -$ $7,4074 \times 10^{-4} \times \mathbf{S} \times \mathbf{Z} -1,7778 \times 10^{-4} \times \mathbf{S} \times \mathbf{KH} -1,08667 \times 10^{-2} \times \mathbf{S} \times \mathbf{KO} -2,07259 \times 10^{-4} \times \mathbf{Z} \times \mathbf{KH} -7,4047 \times 10^{-4} \times \mathbf{Z} \times \mathbf{KO} -$ $7,111 \times 10^{-4} \times \mathbf{KH} \times \mathbf{KO}$	91,93
GLİ	$16,6473+0,673315 \times \mathbf{KK} -0,229065 \times \mathbf{S} +0,0214188 \times \mathbf{Z} +0,0101697 \times \mathbf{KH} -$ $0,23287 \times \mathbf{KO} +0,0277519 \times \mathbf{KK}^2 +0,0025 \times \mathbf{S}^2 -8,81584 \times 10^{-4} \times \mathbf{Z}^2 -9,58519 \times 10^{-7} \times \mathbf{KH}^2 +0,0154259 \times \mathbf{KO}^2 -$ $0,005244 \times \mathbf{KK} \times \mathbf{S} -0,003703 \times \mathbf{KK} \times \mathbf{Z} +1,7778 \times 10^{-4} \times \mathbf{KK} \times \mathbf{KH} -0,008889 \times \mathbf{KK} \times \mathbf{KO} -3,7037 \times 10^{-4} \times \mathbf{S} \times \mathbf{Z} -$ $8,889 \times 10^{-5} \times \mathbf{S} \times \mathbf{KH} -2,89764 \times 10^{-17} \times \mathbf{S} \times \mathbf{KO} -7,39259 \times 10^{-5} \times \mathbf{Z} \times \mathbf{KH} -7,5556 \times 10^{-4} \times \mathbf{Z} \times \mathbf{KO} -1,7778 \times 10^{-4} \times$ $\mathbf{KH} \times \mathbf{KO}$	90,80
YLİ	$41,0294-1,3619 \times \mathbf{KK} -0,191336 \times \mathbf{S} -0,115116 \times \mathbf{Z} +0,0067122 \times \mathbf{KH} +1,28053 \times \mathbf{KO} +0,044263 \times \mathbf{KK}^2 -$ $0,00615278 \times \mathbf{S}^2 -1,00926 \times 10^{-4} \times \mathbf{Z}^2 -9,0444 \times 10^{-6} \times$ $\mathbf{KH}^2 +0,00109259 \times \mathbf{KO}^2 +0,00822 \times \mathbf{KK} \times \mathbf{S} +0,004074 \times \mathbf{KK} \times \mathbf{Z} +7,9822 \times 10^{-4} \times$ $\mathbf{KK} \times \mathbf{KH} +0,03111 \times \mathbf{KK} \times \mathbf{KO} +1,4889 \times 10^{-3} \times \mathbf{S} \times \mathbf{Z} +8,9333 \times 10^{-5} \times \mathbf{S} \times \mathbf{KH} -0,00444 \times \mathbf{S} \times \mathbf{KO} +5,92593 \times 10^{-5} \times$ $\mathbf{Z} \times \mathbf{KH} +0,00445185 \times \mathbf{Z} \times \mathbf{KO} -1,6595 \times 10^{-3} \times \mathbf{KH} \times \mathbf{KO}$	91,00

Çizelge 4.23'den kömürlere ait regresyon model katsayıları incelendiğinde ise her üç kömür yatağında da kükürt uzaklaştırma oranını belirleyen formülde en büyük katsayının kimyasal konsantrasyonuna ait olduğu ve kükürt uzaklaştırma oranına ÇLİ ve YLİ kömürlerinde negatif, GLİ kömürlerinde pozitif etkisinin bulunduğu görülmektedir. Bunun yanında aynı çizelgelerde bulunan bağımsız değişkenlere göre üretilmiş kükürt uzaklaştırma oranı modellerinin R^2 'leri incelendiğinde, üç kömür için de %90'ın üzerinde olduğu belirlenmiş ve üç kömür içinde üretilen modellerin oldukça güvenilir olduğu söylenebilir.

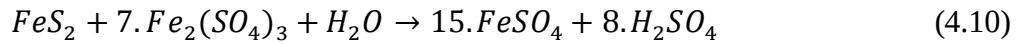
Çizelge 4.24. Klasik ısıtma ve PAA ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).

Değişim Kaynağı	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	F	Prob>F	F	Prob>F	F	Prob>F
Regresyon	14,23	0,000	12,34	0,000	12,64	0,000
KK	1,93	0,177	0,31	0,585	1,14	0,296
S	8,62	0,007	0,06	0,803	5,07	0,033
Z	6,19	0,020	0,68	0,418	0,66	0,426
KH	0,68	0,418	0,48	0,494	3,29	0,082
KO	8,02	0,009	0,07	0,791	0,13	0,726
KK²	1,79	0,193	4,59	0,042	3,84	0,061
S²	0,02	0,892	0,60	0,447	1,19	0,286
Z²	7,65	0,011	6,00	0,022	0,03	0,874
KH²	0,15	0,706	0,03	0,855	1,00	0,326
KO²	3,71	0,066	1,42	0,245	0,00	0,962
KK*S	0,21	0,651	0,30	0,588	0,24	0,626
KK*Z	6,79	0,015	1,35	0,256	0,54	0,471
KK*KH	0,03	0,854	0,22	0,646	1,43	0,243
KK*KO	6,78	0,015	0,22	0,646	0,87	0,360
S*Z	0,14	0,713	0,05	0,818	0,29	0,597
S*KH	0,55	0,463	0,22	0,646	0,07	0,791
S*KO	0,83	0,371	0,00	1,000	0,07	0,792
Z*KH	6,78	0,015	1,34	0,257	0,28	0,599
Z*KO	0,03	0,854	0,06	0,815	0,64	0,431
KH*KO	2,22	0,149	0,22	0,646	6,18	0,020

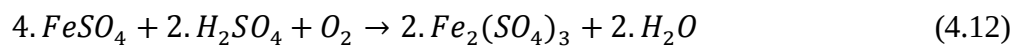
Çizelge 4.24'de verilen varyans analizlerinde daha önceki asit ortam çalışmalarında olduğu gibi modellerin geçerliliğini test etmek için 0,05 anlamlılık düzeyi (%95 güven aralığı) seçilmiştir. Görüldüğü gibi, model F değerleri sırasıyla 14,23; 12,34; 12,64 olarak bulunmuştur ve Ek 7'den 2,075 olarak okunan $F_{0,05(20,25)}$

değerinden büyük çıkmışlardır. $F_{\text{hesaplanan}} > F_{\text{çizelge}}$ şartı sağlandığından dolayı kullanılan regresyon modelinin sistemi matematiksel olarak ifade ettiği kabul edilmiştir. Ayrıca seçilen anlamlılık düzeyi gereğince model için hesaplanan $\text{Prob} > F$ değeri 0,05'ten küçük ($P < 0,05$) olmalıdır. Bu şartlarda modeli oluşturan her parametre de uygulanarak, incelenen parametrelerden hangisinin ayırmada daha etkin olduğu belirlenmiştir. Buna göre Çizelge 4.24'de $P < 0,05$ koşulunu sağlayarak kükürt uzaklaştırma oranı üzerinde etkin olan en önemli iki parametrenin ÇLİ için KO ve S, GLİ için KH ve Z, YLİ için KH ve S olduğu görülmektedir.

Demir sülfat ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneyleri: Demir sülfat ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), birçok araştırmacı tarafından kömürlerin desülfürizasyon işlemlerinde kullanılmış ve özellikle piritik kükürdün bu yolla uzaklaştırıldığı belirlenmiştir (Mayers, 1971; Mayer ve ark, 1972; Srivastava, 2003; Demir, 2011). Kömür desülfürizasyon işlemlerinde kullanılan kimyasalların maliyetli olmaları tekrar kullanılabilir olmalarını ön plana çıkarmakla birlikte, demir sülfatın liç sonrası kolaylıkla geri kazanılması bu kimyasalla ilgili çalışmalara önem kazandırmıştır. Demir sülfat ile piritik kükürt arasında meydana gelen kimyasal reaksiyon Denklem 4.10-4.11'de verilmiştir.



Kömür desülfürizasyonu sonrası oluşan ferrus sülfat (FeSO_4), sülfürik asitle Denklem 4.12'de gösterilen şekilde tepkimeye sokularak demir sülfatın tekrar kazanılarak kullanılması sağlanmaktadır.



Çizelge 4.25. Klasik ısıtma kullanılarak $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.

Sıra No	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	KUO	KÜL	KUO	KÜL	KUO	KÜL
1	15,67	1,49	17,87	6,01	10,51	3,72
2	16,12	2,07	18,65	6,48	12,72	4,82
3	16,67	3,79	15,03	4,69	8,63	2,13
4	16,62	3,09	20,26	6,95	7,12	1,63
5	20,22	2,45	17,79	3,28	11,25	4,14
6	17,36	2,17	16,19	3,53	13,30	5,29
7	19,38	1,90	17,73	2,54	10,08	2,02
8	17,91	1,30	16,28	1,60	8,21	3,11
9	14,24	0,66	17,64	5,62	13,04	5,31
10	15,46	2,07	14,45	4,15	9,95	4,60
11	15,24	2,21	15,06	5,25	13,71	8,87
12	17,32	2,00	14,70	2,91	11,07	4,70
13	24,01	4,19	21,76	8,35	6,32	2,69
14	17,44	2,37	18,20	6,16	12,31	4,83
15	17,36	4,47	16,33	6,21	10,36	6,69
16	20,44	1,86	17,31	5,14	7,86	3,26
17	19,04	4,39	21,02	7,96	10,00	6,83
18	18,73	4,50	19,82	5,81	10,85	4,75
19	15,14	2,88	17,41	5,07	12,69	2,81
20	12,01	2,97	20,07	8,10	11,51	4,74
21	17,77	3,20	17,46	7,55	11,05	4,25
22	20,91	4,19	17,93	6,33	9,51	2,31
23	18,98	3,16	16,86	4,82	10,53	3,66
24	15,67	1,49	17,87	6,01	10,51	3,72
25	15,67	1,49	17,87	6,01	10,51	3,72
26	22,49	5,27	18,04	3,67	10,00	3,55
27	15,67	1,49	17,87	6,01	10,51	3,72
28	11,07	4,63	17,20	4,78	13,59	8,17
29	15,67	1,49	17,87	6,01	10,51	3,72
30	23,64	6,46	20,58	6,08	6,38	4,17
31	15,83	4,77	17,79	5,47	9,87	6,21
32	9,18	4,70	17,26	9,35	11,71	2,89
33	17,10	2,58	18,01	4,06	10,32	1,58
34	12,08	2,80	12,07	4,40	13,82	5,27
35	21,83	6,31	19,62	5,41	9,25	3,14
36	18,72	6,67	20,03	8,42	12,39	6,33
37	13,89	0,60	18,02	3,86	12,65	2,61
38	13,83	3,11	19,04	9,88	12,44	7,18
39	19,71	6,80	18,70	5,49	7,61	5,16
40	13,32	4,51	14,58	6,94	12,16	8,28
41	15,35	1,90	18,45	5,87	9,08	2,84
42	16,25	4,35	19,15	5,23	8,57	3,27
43	15,69	4,81	17,48	6,21	11,37	6,78
44	15,67	1,49	17,87	6,01	10,51	3,72
45	20,88	4,76	19,39	3,76	6,76	3,57
46	13,52	5,53	17,58	6,74	12,19	6,34

Demir sülfatın ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) kullanıldığı bu aşamada, yöntem kısmında belirtildiği şekilde tasarlanan ve gerçekleştirilen deneylerden elde edilen kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) ve kül uzaklaştırma oranı (KÜL) Çizelge 4.25'de verilmiştir. Bu sonuçlardan yola çıkarak, YYY ile modelleme çalışmaları yapılmış, bağımsız değişkenlerin beşli kombinasyonları için ikinci dereceden regresyon modelleri kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) için Çizelge 4.26'da, bu modellere ait varyans analizleri (ANOVA) ise Çizelge 4.27'de verilmiştir.

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, optimum kükürt uzaklaştırma oranı ÇLİ ve GLİ kömürlerinde Deney 13'de (*Kimyasal kons.= %20; Sıcaklık=50 °C; Süre=30 dk; Karıştırma hızı=975 d/d; Katı oranı= %12,5*), YLİ kömürlerinde Deney 34'de (*Kimyasal kons.= %5; Sıcaklık=50 °C; Süre=120 dk; Karıştırma hızı=975 d/d; Katı oranı= %12,5*) elde edilmiş ve kükürt uzaklaştırma oranları sırasıyla **%24,01**, **%21,76** ve **%13,82** olarak bulunmuştur. Aynı şekilde kül uzaklaştırma oranları ise sırasıyla %4,19, %8,35 ve %5,27 olarak hesaplanmıştır. Sonuçlar incelendiğinde, üç kömürde de %20 civarında olan pirit içeriği kadar bir kükürt uzaklaştırma elde edilmiş ve çok az miktarda kül uzaklaştırılması sağlanmıştır.

Çizelge 4.26. Klasik ısıtmada $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri.

Kömür Cinsi	Regresyon Modeli	R^2
ÇLİ	$11,2633 + 1,28649 \times \text{KK} - 0,160884 \times \text{S} - 0,1003 \times \text{Z} + 0,00231633 \times \text{KH} + 0,19067 \times \text{KO} -$ $0,0050407 \times \text{KK}^2 + 5,8865 \times 10^{-4} \times \text{S}^2 + 3,501 \times 10^{-4} \times \text{Z}^2 - 2,751 \times 10^{-6} \times \text{KH}^2 + 0,009685 \times \text{KO}^2 - 0,00111 \times \text{KK} \times \text{S} -$ $0,0022148 \times \text{KK} \times \text{Z} - 3,5556 \times 10^{-4} \times \text{KK} \times \text{KH} - 0,0044 \times \text{KK} \times \text{KO} + 7,4074 \times 10^{-4} \times \text{S} \times \text{Z} + 1,4955 \times 10^{-4} \times \text{S} \times \text{KH} -$ $5,5556 \times 10^{-3} \times \text{S} \times \text{KO} - 3,0803 \times 10^{-20} \times \text{Z} \times \text{KH} + 1,548 \times 10^{-3} \times \text{Z} \times \text{KO} - 2,6667 \times 10^{-4} \times \text{KH} \times \text{KO}$	80,63
GLİ	$31,5315 + 0,0757 \times \text{KK} - 0,135088 \times \text{S} - 0,0703574 \times \text{Z} - 0,0150957 \times \text{KH} - 0,429019 \times \text{KO} - 0,0071889 \times \text{KK}^2 -$ $1,8171 \times 10^{-4} \times \text{S}^2 + 3,24074 \times 10^{-5} \times \text{Z}^2 + 5,67556 \times 10^{-6} \times \text{KH}^2 - 0,00147037 \times \text{KO}^2 - 9,222 \times 10^{-4} \times$ $\text{KK} \times \text{S} + 0,002037 \times \text{KK} \times \text{Z} + 2,25778 \times 10^{-4} \times \text{KK} \times \text{KH} + 4,444 \times 10^{-4} \times \text{KK} \times \text{KO} + 4,62963 \times 10^{-4} \times \text{S} \times \text{Z} + 5,6 \times$ $10^{-5} \times \text{S} \times \text{KH} + 0,004889 \times \text{S} \times \text{KO} - 2,05926 \times 10^{-5} \times \text{Z} \times \text{KH} + 1,037 \times 10^{-3} \times \text{Z} \times \text{KO} + 8,8889 \times 10^{-6} \times \text{KH} \times \text{KO}$	84,14
YLİ	$23,7291 - 0,3633 \times \text{KK} + 0,0402778 \times \text{S} - 0,025148 \times \text{Z} - 0,017287 \times \text{KH} - 0,574578 \times \text{KO} - 0,0062259 \times \text{KK}^2 -$ $3,7708 \times 10^{-4} \times \text{S}^2 - 1,0833 \times 10^{-4} \times \text{Z}^2 + 5,237 \times 10^{-6} \times \text{KH}^2 - 0,005144 \times \text{KO}^2 + 4,444 \times 10^{-4} \times$ $\text{KK} \times \text{S} + 0,0019037 \times \text{KK} \times \text{Z} - 8,8889 \times 10^{-5} \times \text{KK} \times \text{KH} + 0,017778 \times \text{KK} \times \text{KO} + 1,85185 \times 10^{-4} \times \text{S} \times \text{Z} + 2,222 \times 10^{-5} \times$ $\text{S} \times \text{KH} + 0,001889 \times \text{S} \times \text{KO} + 2,96296 \times 10^{-5} \times \text{Z} \times \text{KH} + 7,4074 \times 10^{-6} \times \text{Z} \times \text{KO} - 4,43556 \times$ $10^{-4} \times \text{KH} \times \text{KO}$	69,91

Çizelge 4.26'dan kömürlere ait regresyon model katsayıları incelendiğinde ise kükürt uzaklaştırma oranını belirleyen formülde en büyük katsayının ÇLİ kömürlerinde kimyasal konsantrasyonu, GLİ ve YLİ kömürlerinde ise katı orana ait olduğu ve kükürt uzaklaştırma oranına kimyasal konsantrasyonunun pozitif, katı oranının ise negatif etkisinin bulunduğu görülmektedir. Bunun yanında aynı çizelgelerde bulunan bağımsız değişkenlere göre üretilmiş kükürt uzaklaştırma oranı modellerinin R^2 'leri incelendiğinde, üç kömür için de %70-85'in aralığında olduğu belirlenmiş ve üç kömür içinde üretilen modellerin güvenilir olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.27'de verilen varyans analizlerinde daha önceki asit ortam çalışmalarında olduğu gibi modellerin geçerliliğini test etmek için 0,05 anlamlılık düzeyi (%95 güven aralığı) seçilmiş ve model F değerleri sırasıyla 5,20; 6,63; 2,90 olarak bulunmuştur ve Ek 7'den 2,075 olarak okunan $F_{0,05(20,25)}$ değerinden büyük çıkmışlardır. $F_{\text{hesaplanan}} > F_{\text{çizelge}}$ şartı sağlandığından dolayı kullanılan regresyon modelinin sistemi matematiksel olarak ifade ettiği kabul edilmiştir. Ayrıca seçilen anlamlılık düzeyi gereğince model için hesaplanan $\text{Prob} > F$ değeri 0,05'ten küçük ($P < 0,05$) olmalıdır. Bu şartlarda modeli oluşturan her parametre de uygulanarak, incelenen parametrelerden hangisinin ayırmada daha etkin olduğu belirlenmiştir. Buna göre Çizelge 4.27'de $P < 0,05$ koşulunu sağlayarak kükürt uzaklaştırma oranı üzerinde etkin olan en önemli iki parametrenin ÇLİ için KK ve S, GLİ için KK ve Z, YLİ için KH ve KO olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.27. Klasik ısıtma ve $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).

Değişim Kaynağı	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	F	Prob>F	F	Prob>F	F	Prob>F
Regresyon	5,20	0,000	6,63	0,000	2,90	0,006
KK	6,14	0,020	8,73	0,007	0,16	0,691
S	0,65	0,428	0,09	0,763	0,27	0,609
Z	0,16	0,690	6,66	0,016	0,00	0,964
KH	0,30	0,590	1,08	0,309	0,46	0,502
KO	0,06	0,802	1,09	0,306	0,92	0,347
KK²	0,21	0,650	1,71	0,203	0,63	0,435
S²	0,73	0,400	0,28	0,601	0,59	0,449
Z²	1,31	0,262	0,05	0,834	0,25	0,623
KH²	0,39	0,537	6,67	0,016	2,79	0,107
KO²	0,78	0,387	0,07	0,791	0,43	0,518
KK*S	0,07	0,787	0,21	0,653	0,02	0,879
KK*Z	0,67	0,421	2,27	0,145	0,97	0,334
KK*KH	1,20	0,284	1,94	0,176	0,15	0,704
KK*KO	0,07	0,787	0,00	0,957	2,36	0,137
S*Z	1,20	0,284	1,88	0,183	0,15	0,704
S*KH	3,39	0,077	1,91	0,180	0,15	0,704
S*KO	1,87	0,183	5,81	0,024	0,43	0,520
Z*KH	0,00	1,000	0,58	0,454	0,59	0,450
Z*KO	0,33	0,572	0,59	0,450	0,00	0,997
KH*KO	0,67	0,419	0,00	0,957	3,67	0,067

Formik asit (CO_2H_2) ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneyleri: Formik asit (CO_2H_2), bazı araştırmacılar tarafından kömürden kükürt uzaklaştırmak amacıyla asit liç deneylerinde tek başlarına kullanılmış ve kükürt uzaklaştırmadaki etkisinin düşük olduğunu bildirmişlerdir (Hüyükpınar, 2010). Deneysel çalışmalarda kullanılan ÇLİ, GLİ ve YLİ yörelerine ait üç farklı kömür yatağında da etkisini görebilmek için formik asit ile hazırlanmış ortam deneyleri yapılmıştır. Formik asit ortam deneyleri, yöntem kısmında belirtildiği şekilde tasarlanan deney programına uygun olarak yapılmış ve elde edilen kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) ve kül uzaklaştırma oranı (KÜL) Çizelge 4.28'de verilmiştir. Ayrıca bağımsız değişkenlerin beşli kombinasyonları ile hesaplanan ikinci dereceden regresyon modelleri, kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) için hesaplanmış ve Çizelge 4.29'da, bu modellere ait varyans analizleri de (ANOVA) Çizelge 4.30'da verilmiştir.

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, optimum kükürt uzaklaştırma oranı ÇLİ kömürleri için Deney 5'de (*Kimyasal kons.=%20; Sıcaklık=50 °C; Süre=120 dk; Karıştırma hızı=975 d/d; Katı oranı=%12,5*), GLİ kömürleri için Deney 23'de (*Kimyasal kons.=%20; Sıcaklık=50 °C; Süre=75 dk; Karıştırma hızı=975 d/d; Katı oranı=%20*) ve YLİ kömürleri için Deney 26'da (*Kimyasal kons.=%20; Sıcaklık=50 °C; Süre=75 dk; Karıştırma hızı=600 d/d; Katı oranı=%12,5*) elde edilmiş ve kükürt uzaklaştırma oranları sırasıyla, **%14,64**, **%12,06** ve **%14,46**'dır. Elde edilen kül uzaklaştırma oranları ise sırasıyla %11,98, %10,35 ve %8,13 olarak hesaplanmıştır. Her üç kömürde de en iyi sonuçlar farklı deneylerde elde edilmiş gibi gözükse de deney parametreleri incelendiğinde aynı kimyasal konsantrasyon (%20) ve liç sıcaklığında (50 °C) elde edildiği göze çarpmaktadır. Görüldüğü gibi kullanılan üç farklı kömürde de KUO diğer araştırmacıların elde ettiği gibi sınırlı kalmıştır.

Kömürlere ait regresyon model katsayıları incelendiğinde ise kükürt uzaklaştırmayı etkileyen en önemli bağımsız değişkenin ÇLİ ve GLİ kömürlerinde katı oranı (KO), YLİ kömürlerinde ise kimyasal konsantrasyonu (KK) olduğu görülmüş ve bu değişkenlerin kükürt uzaklaştırma oranına ÇLİ kömürlerinde pozitif, diğer iki kömürde ise negatif katkı yaptıkları belirlenmiştir. Bağımsız değişkenlere göre üretilmiş kükürt uzaklaştırma oranı modellerinin R^2 'leri incelendiğinde, üç kömürde de %70-90 arasında elde edilmiştir.

Çizelge 4.28. Klasik ısıtma kullanılarak CO₂H₂ ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.

Sıra No	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	KUO	KÜL	KUO	KÜL	KUO	KÜL
1	10,94	10,62	9,83	10,39	11,81	8,52
2	13,54	11,12	10,50	9,99	10,54	8,28
3	13,11	11,50	11,76	13,58	11,44	11,11
4	13,31	12,51	8,68	9,35	10,45	6,59
5	14,64	11,98	11,43	11,30	14,25	9,91
6	10,09	11,35	10,65	10,53	11,87	5,21
7	10,95	11,56	10,52	11,78	11,11	11,87
8	12,00	12,67	10,40	11,82	10,28	9,69
9	12,25	12,18	10,57	11,31	11,28	10,63
10	12,87	13,13	9,37	9,70	11,29	9,86
11	11,27	13,69	9,08	10,62	8,47	10,43
12	9,82	11,78	9,88	9,92	10,28	9,11
13	14,12	11,03	10,36	9,84	14,27	10,27
14	8,60	13,56	10,15	10,19	12,78	9,87
15	12,19	10,24	10,36	10,53	12,74	8,80
16	13,88	10,77	11,71	10,48	14,22	9,96
17	12,47	13,94	11,30	11,84	11,27	7,59
18	8,88	13,00	9,95	11,04	11,28	6,24
19	10,24	13,73	10,35	9,42	10,65	8,46
20	12,26	13,45	10,82	12,15	10,67	11,93
21	11,47	11,99	9,86	9,57	11,29	10,76
22	9,26	10,73	9,20	9,58	9,88	7,94
23	13,72	12,66	12,06	10,35	13,73	9,55
24	10,94	10,62	9,83	10,39	11,81	8,52
25	10,94	10,62	9,83	10,39	11,81	8,52
26	10,94	9,71	11,29	10,68	14,46	8,13
27	10,94	10,62	9,83	10,39	11,81	8,52
28	8,25	10,63	7,67	9,02	13,24	7,66
29	10,94	10,62	9,83	10,39	11,81	8,52
30	13,82	11,66	10,61	10,65	14,14	9,03
31	11,86	10,24	9,23	9,50	10,32	9,28
32	12,50	14,52	9,39	12,39	9,69	8,84
33	9,74	13,29	8,72	9,93	11,09	8,45
34	12,11	15,20	9,49	10,93	8,71	8,77
35	12,62	13,05	11,17	12,47	12,27	9,41
36	11,84	10,56	11,51	12,95	11,63	10,35
37	9,59	8,68	9,69	10,58	11,53	6,17
38	10,95	12,47	9,10	11,78	10,07	6,08
39	11,47	12,89	10,57	12,24	13,71	11,83
40	10,03	11,58	9,73	11,82	10,76	9,01
41	11,67	12,10	10,49	11,07	11,30	10,18
42	14,12	11,60	11,84	10,75	14,41	11,38
43	8,07	10,31	9,04	10,59	8,72	7,49
44	10,94	10,62	9,83	10,39	11,81	8,52
45	14,28	11,55	11,91	13,15	14,41	10,61
46	8,38	12,95	8,77	9,07	13,44	7,73

Çizelge 4.29. Klasik ısıtmada CO₂H₂ ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri.

Kömür Cinsi	Regresyon Modeli	R ²
ÇLİ	$-6,8571+0,329107xKK-0,079229xS+0,0434367xZ+0,00404589xKH+0,974539xKO+0,00848148xKK^2+2,18056x10^{-4}xS^2-9,7325x10^{-5}xZ^2-2,6933x10^{-6}xKH^2-0,006733xKO^2+3,6667x10^{-4}xKKxS-1,99259x10^{-3}xKKxZ-8,8889x10^{-7}xKKxKH-0,008933xKKxKO-4,8889x10^{-4}xSxZ+8,8889x10^{-5}xSxKH-1,11x10^{-3}xSxKO+5,9259x10^{-5}xZxKH-0,0022x10^{-3}xZxKO-4,90667x10^{-4}xKHxKO$	72,51
GLİ	$6,52242-0,0795148xKK-0,0273912xS-0,0275562xZ-0,00211144xKH-0,095111xKO+0,00149259xKK^2+1,07176x10^{-4}xS^2+4,6399x10^{-5}xZ^2+4,4889x10^{-7}xKH^2-1,611x10^{-3}xKO^2+6,5556x10^{-4}xKKxS+4,444x10^{-4}xKKxZ+4,9778x10^{-5}xKKxKH+0,007244xKKxKO+6,6667x10^{-5}xSxZ+1,111x10^{-5}xSxKH+3,3333x10^{-4}xSxKO+1,0963x10^{-5}xZxKH-2,96296x10^{-5}xZxKO-4,4444x10^{-6}xKHxKO$	89,88
YLİ	$23,5041-0,68407xKK-0,04692xS-0,142998xZ-0,00516756xKH-0,246481xKO+0,0128333xKK^2-9,2106x10^{-4}xS^2+7,33539x10^{-5}xZ^2-2,114x10^{-6}xKH^2-0,00866xKO^2+0,00333xKKxS+0,0039037xKKxZ+2,64889x10^{-4}xKKxKH-9,7778x10^{-3}xKKxKO+7,4074x10^{-4}xSxZ+2,222x10^{-5}xSxKH+0,00111xSxKO+3,31x10^{-20}xZxKH+0,00296296xZxKO+3,2889x10^{-4}xKHxKO$	80,84

Diğer asit türlerinde olduğu gibi Çizelge 4.30'da verilen varyans analizlerinde de modellerin geçerliliğini test etmek için 0,05 anlamlılık düzeyi (%95 güven aralığı) seçilmiştir. Üç kömür (ÇLİ, GLİ ve YLİ) için üretilen model F değerleri sırasıyla 3,30; 11,10; 5,27 olarak bulunmuştur. Her üç kömürde de F değerleri, Ek 7'den 2,075 olarak okunan $F_{0,05(20,25)}$ değerinden büyük çıkmışlardır. $F_{hesaplanan} > F_{\text{Çizelge}}$ şartı sağlandığından dolayı kullanılan regresyon modellerinin, sistemi matematiksel olarak ifade ettiği kabul edilmiştir. Çizelge 4.30'da $P < 0,05$ koşulunu sağlayarak kükürt uzaklaştırma oranı üzerinde etkin olan en önemli iki parametre, ÇLİ için KH ve Z, GLİ için KK ve Z, YLİ için S ve Z olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.30. Klasik ısıtma ve CO_2H_2 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).

Değişim Kaynağı	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	F	Prob>F	F	Prob>F	F	Prob>F
Regresyon	3,30	0,003	11,10	0,000	5,27	0,000
KK	0,33	0,570	6,81	0,015	0,03	0,865
S	0,20	0,662	0,39	0,540	5,68	0,025
Z	1,23	0,279	0,75	0,396	7,13	0,013
KH	0,69	0,413	0,11	0,747	2,94	0,099
KO	0,32	0,574	0,66	0,424	1,71	0,202
KK²	1,08	0,309	0,45	0,508	5,02	0,034
S²	0,18	0,673	0,60	0,447	6,62	0,016
Z²	0,18	0,672	0,57	0,459	0,21	0,649
KH²	0,68	0,418	0,26	0,618	0,85	0,365
KO²	0,68	0,418	0,53	0,475	2,29	0,143
KK*S	0,01	0,904	0,64	0,432	2,48	0,128
KK*Z	0,98	0,332	0,66	0,424	7,66	0,010
KK*KH	0,00	0,997	0,58	0,455	2,45	0,130
KK*KO	0,55	0,466	4,88	0,037	1,34	0,259
S*Z	0,94	0,340	0,24	0,630	4,41	0,046
S*KH	2,17	0,153	0,46	0,504	0,28	0,604
S*KO	0,14	0,716	0,17	0,688	0,28	0,604
Z*KH	2,17	0,153	1,00	0,326	0,00	1,000
Z*KO	1,22	0,280	0,00	0,957	4,41	0,046
KH*KO	4,13	0,053	0,00	0,947	3,78	0,063

Tetrachloroethylene (C₂Cl₄) ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneyleri:

Tetrachloroethylene (C₂Cl₄), kömürden özellikle organik kükürt uzaklaştırılmasında kullanılmış ve bu yolla organik kükürdün %50'ye yakını uzaklaştırılmış, ayrıca bir miktarda kül uzaklaştırdığı rapor edilmiştir (Zhao ve ark, 2002a; Mi ve ark, 2007). Bu nedenle ÇLİ, GLİ ve YLİ yörelerine ait üç farklı kömürde de Tetrachloroethylene'nin etkisini görebilmek için deneysel çalışmalar yapılmıştır. Tetrachloroethylene ortam deneyleri, deney programına uygun olarak yapılmış ve elde edilen kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) ve kül uzaklaştırma oranı (KÜL) Çizelge 4.31'de verilmiştir. Deney sonuçlarından istatistiksel deney programı kullanılarak hesaplanan, bağımsız değişkenlerin beşli kombinasyonları ile ikinci dereceden regresyon modelleri, kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) için Çizelge 4.33'de, bu modellere ait varyans analizleri de (ANOVA) Çizelge 4.34'de verilmiştir.

Sonuçlara bakıldığında, optimum kükürt uzaklaştırma oranı her üç kömürde de Deney 16'da (*Kimyasal kons.=%40; Sıcaklık=90 °C; Süre=75 dk; Karıştırma hızı=975 d/d; Katı oranı=%12,5*) elde edilmiş ve kükürt uzaklaştırma oranları sırasıyla, **%71,08**, **%73,74** ve **%58,08** olarak bulunmuştur. Elde edilen kül uzaklaştırma oranları ise sırasıyla %42,42, %32,92 ve %33,40 olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak, tetrachloroethylene'nin her üç kömürde de ciddi oranda kükürt uzaklaştırdığı (%50-70), ayrıca kül uzaklaştırmada da oldukça etkili olduğu görülmüştür.

Üç kömür yatağına ait regresyon model katsayıları incelendiğinde ise kükürt uzaklaştırmayı etkileyen en önemli bağımsız değişkenin ÇLİ ve YLİ kömürlerinde katı oranı (KO), GLİ kömürlerinde ise kimyasal konsantrasyonu (KK) olduğu görülmüş ve bu değişkenlerin kükürt uzaklaştırma oranına ÇLİ ve GLİ kömürlerinde negatif, diğer YLİ kömüründe ise pozitif katkı yaptıkları belirlenmiştir. Bağımsız değişkenlere göre üretilmiş kükürt uzaklaştırma oranı modellerinin R²'leri incelendiğinde, üç kömürde de %76-86 arasında elde edilmiştir.

Çizelge 4.31. Klasik ısıtma kullanılarak C_2Cl_4 ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.

Sıra No	CLİ		GLİ		YLİ	
	KUO	KÜL	KUO	KÜL	KUO	KÜL
1	55,53	30,83	56,11	29,54	46,94	25,97
2	59,63	34,69	60,06	30,44	51,60	24,61
3	42,48	27,30	47,31	24,51	42,14	25,41
4	54,67	29,35	49,72	23,93	39,66	20,09
5	63,78	35,82	69,45	33,46	51,92	28,33
6	64,71	38,55	60,49	34,35	52,17	20,13
7	39,53	22,98	52,67	27,62	42,96	21,33
8	56,95	30,47	55,88	28,22	45,78	28,21
9	56,89	30,38	61,85	28,64	47,75	18,33
10	50,74	28,53	53,34	29,73	43,01	19,69
11	51,76	28,56	51,06	26,39	47,66	20,77
12	63,20	35,01	62,40	32,24	52,42	23,78
13	64,57	35,41	68,89	33,47	45,70	28,44
14	66,23	32,15	57,67	29,42	43,09	24,03
15	57,50	33,01	57,33	33,33	48,94	23,56
16	71,08	42,42	73,74	32,92	58,08	33,40
17	50,83	31,97	55,59	28,62	43,68	25,43
18	53,40	33,66	58,85	27,73	36,60	23,37
19	62,90	35,32	64,53	31,13	48,20	24,84
20	54,07	28,67	50,26	28,82	41,23	22,16
21	53,76	25,60	54,21	26,31	43,57	23,68
22	64,17	38,37	63,88	35,55	47,70	24,53
23	64,81	37,59	66,77	34,27	53,16	26,04
24	55,53	30,83	56,11	29,54	46,94	25,97
25	55,53	30,83	56,11	29,54	46,94	25,97
26	62,72	37,27	71,73	38,38	49,83	28,98
27	55,53	30,83	56,11	29,54	46,94	25,97
28	48,58	25,71	46,64	24,48	42,15	18,14
29	55,53	30,83	56,11	29,54	46,94	25,97
30	66,58	39,64	69,09	33,69	48,27	26,73
31	53,85	30,07	60,45	32,75	39,27	19,26
32	50,24	26,40	39,31	21,68	35,04	15,96
33	54,98	28,70	55,25	31,44	50,39	22,50
34	45,45	24,66	61,51	24,59	35,57	16,49
35	53,27	28,29	53,49	26,42	41,52	23,61
36	52,97	30,20	53,85	27,98	43,91	25,73
37	53,13	32,52	57,07	32,64	43,92	20,91
38	46,48	24,54	66,39	21,74	48,42	18,33
39	43,10	28,12	50,67	24,71	38,22	22,81
40	51,08	24,03	44,24	25,37	42,92	16,21
41	62,40	32,14	62,31	36,33	48,58	25,24
42	69,35	35,96	69,17	34,58	49,04	24,81
43	50,22	25,08	43,15	24,79	37,37	18,89
44	55,53	30,83	56,11	29,54	46,94	25,97
45	64,60	35,10	65,75	31,67	46,23	26,17
46	48,20	24,85	44,32	23,57	52,17	18,61

Asit türleri içerisinde en iyi sonuçların elde edildiği asit türü olan C_2Cl_4 deneylerinden optimum sonuçların elde edildiği numunelerdeki kükürt dağılımı Çizelge 4.32'de verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi ÇLİ kömürlerinin organik kükürt içeriği %3,67'den %0,62'ye, GLİ kömürlerinin organik kükürt içeriği %3,05'den %0,53'e, YLİ kömürlerinin organik kükürt içeriği %3,33'den %1,03'e düşürülmüştür. C_2Cl_4 asit türü kullanılarak organik kükürdün büyük bölümü uzaklaştırılmıştır.

Çizelge 4.32.Klasik ısıtma kullanılarak optimum C_2Cl_4 ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçlarındaki kükürt dağılımı.

Kükürt Türü	Kömür Yatağı		
	ÇLİ	GLİ	YLİ
Organik Kükürt Oranı (%)	0,62	0,53	1,03
Diğer Kükürt Oranı (%)	0,75	0,49	0,80
Toplam Kükürt Oranı (%)	1,37	1,02	1,83

Kükürt türlerinin oransal olarak uzaklaştırılmaları hesaplanırsa ÇLİ kömürlerindeki organik kükürdün %83,1'i, piritik ve sülfat kükürdünün %31,8'si, GLİ kömürlerinde organik kükürdün %82,6'sı, piritik ve sülfat kükürdünün %41,6'sı, YLİ kömürlerinde organik kükürdün %69,0'u, piritik ve sülfat kükürdünün %23,0'u uzaklaştırılmıştır.

Çizelge 4.34'de verilen varyans analizlerinde, modellerin geçerliliğini test etmek için 0,05 anlamlılık düzeyi (%95 güven aralığı) seçilmiştir. Üç kömür (ÇLİ, GLİ ve YLİ) için üretilen model F değerleri sırasıyla 7,80; 4,21; 4,02 olarak bulunmuştur. Her üç kömürde de F değerleri, Ek 7'den 2,075 olarak okunan $F_{0,05(20,25)}$ değerinden büyük çıkmışlardır. $F_{\text{hesaplanan}} > F_{\text{çizelge}}$ şartı sağlandığından dolayı kullanılan regresyon modellerinin, sistemi matematiksel olarak ifade ettiği kabul edilmiş ve Çizelge 4.34'de $P < 0,05$ koşulunu sağlayarak kükürt uzaklaştırma oranı üzerinde etkin olan en önemli iki parametre, ÇLİ için S ve KO, GLİ için S ve Z, YLİ için KH ve Z olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.33. Klasik ısıtmada C_2Cl_4 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri.

Kömür Cinsi	Regresyon Modeli	R^2
ÇLİ	$21,977-0,364091 \times KK + 0,54284 \times S + 0,120599 \times Z + 0,00454878 \times KH - 1,83367 \times KO + 0,0117204 \times KK^2 - 3,00926 \times 10^{-5} \times S^2 - 7,3559 \times 10^{-4} \times Z^2 + 6,8148 \times 10^{-8} \times KH^2 + 0,015 \times KO^2 + 0,0008388 \times KK \times S + 0,0007407 \times KK \times Z + 0,000311556 \times KK \times KH - 0,006667 \times KK \times KO - 1,48 \times 10^{-3} \times S \times Z - 4,222 \times 10^{-4} \times S \times KH + 1,44 \times 10^{-2} \times S \times KO + 8,889 \times 10^{-5} \times Z \times KH + 7,399 \times 10^{-19} \times Z \times KO + 8,889 \times 10^{-4} \times KH \times KO$	86,19
GLİ	$64,0375 - 0,7599 \times KK - 0,582679 \times S + 0,044867 \times Z - 0,005644 \times KH - 0,156796 \times KO + 0,0182176 \times KK^2 + 0,00221273 \times S^2 + 6,13477 \times 10^{-4} \times Z^2 - 7,33778 \times 10^{-6} \times KH^2 - 0,016848 \times KO^2 + 0,01571 \times KK \times S - 0,00692593 \times KK \times Z + 2,222 \times 10^{-4} \times KK \times KH - 0,008889 \times KK \times KO - 5,5556 \times 10^{-4} \times S \times Z + 2,2 \times 10^{-5} \times S \times KH + 0,00556 \times S \times KO + 1,037 \times 10^{-4} \times Z \times KH + 7,4074 \times 10^{-4} \times Z \times KO + 3,5556 \times 10^{-6} \times KH \times KO$	77,11
YLİ	$46,8767 - 1,39823 \times KK - 0,207292 \times S - 0,0516985 \times Z + 0,00549567 \times KH + 1,53079 \times KO + 4,5537 \times 10^{-3} \times KK^2 + 1,4134 \times 10^{-3} \times S^2 - 5,6646 \times 10^{-4} \times Z^2 - 5,78667 \times 10^{-6} \times KH^2 - 0,04706 \times KO^2 + 7,2389 \times 10^{-3} \times KK \times S + 8,9037 \times 10^{-3} \times KK \times Z + 3,111 \times 10^{-4} \times KK \times KH - 2,222 \times 10^{-3} \times KK \times KO - 1,87037 \times 10^{-4} \times S \times Z + 2,222 \times 10^{-5} \times S \times KH - 0,00111 \times S \times KO - 5,911 \times 10^{-5} \times Z \times KH + 0,001489 \times Z \times KO - 8,8889 \times 10^{-5} \times KH \times KO$	76,26

Çizelge 4.34. Klasik ısıtma ve C₂Cl₄ ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).

Değişim Kaynağı	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	F	Prob>F	F	Prob>F	F	Prob>F
Regresyon	7,80	0,000	4,21	0,000	4,02	0,001
KK	0,00	0,976	0,21	0,648	0,00	0,970
S	3,69	0,066	2,69	0,113	0,15	0,706
Z	0,02	0,897	4,14	0,053	8,34	0,008
KH	0,09	0,766	0,26	0,617	1,73	0,200
KO	0,42	0,524	0,06	0,811	0,72	0,404
KK²	4,37	0,047	4,91	0,036	0,84	0,368
S²	0,00	0,983	1,16	0,292	1,30	0,265
Z²	1,40	0,249	0,45	0,508	1,06	0,314
KH²	0,00	0,994	0,31	0,582	0,53	0,473
KO²	0,45	0,510	0,26	0,613	5,62	0,026
KK*S	0,04	0,841	6,69	0,016	3,90	0,059
KK*Z	0,07	0,791	2,93	0,100	13,28	0,001
KK*KH	0,89	0,356	0,21	0,651	1,13	0,299
KK*KO	0,16	0,691	0,13	0,718	0,02	0,881
S*Z	1,15	0,293	0,08	0,786	0,02	0,800
S*KH	6,51	0,017	0,01	0,929	0,02	0,881
S*KO	3,05	0,093	0,21	0,651	0,02	0,881
Z*KH	0,65	0,428	0,41	0,528	0,37	0,551
Z*KO	0,00	1,000	0,01	0,928	0,09	0,763
KH*KO	1,80	0,192	0,13	0,718	0,02	0,881

Optimum şartlarda ikili kombinasyonlar ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneyleri: İki asit ortam kombinasyonu ile gerçekleştirilen bu çalışmalarda, HNO₃+C₂Cl₄ ve PAA+C₂Cl₄ asit karışımları denenmiştir. HNO₃+C₂Cl₄ asit kombinasyonlarında deneyler HNO₃'ün optimum şartlarında gerçekleştirilmiş ve C₂Cl₄ deneylerinin optimum sonuçlarında elde edilen kimyasal konsantrasyonu ilave edilmiştir. Buna göre; ÇLİ kömürlerinde HNO₃ kimyasal konsantrasyonu %20, sıcaklık 80 °C, liç süresi 75 dakika, karıştırma hızı 975 d/d ve katı oranı %5 olarak ayarlanmış ve %40 oranında C₂Cl₄ sisteme ilave edilmiştir. GLİ ve YLİ kömürlerinde ise HNO₃ kimyasal konsantrasyonu %30, sıcaklık 80 °C, liç süresi 75 dakika, karıştırma hızı 975 d/d ve katı oranı %12,5 olarak ayarlanmış, %40 oranında C₂Cl₄ sisteme ilave edilerek deneyler gerçekleştirilmiştir.

PAA+C₂Cl₄ deneyleri ise önceki çalışmaya benzer olarak PAA'nın optimum şartlarında gerçekleştirilmiş, C₂Cl₄ deneylerinin optimum sonuçlarında elde edilen

kimyasal konsantrasyonu ilave edilmiştir. Buna göre; her üç kömürde de PAA kimyasal konsantrasyonu %20, sıcaklık 20 °C, liç süresi 75 dakika, karıştırma hızı 975 d/d ve katı oranı %12,5 olarak ayarlanmış ve %40 oranında C₂Cl₄ sisteme ilave edilerek deneyler gerçekleştirilmiştir.

Bu şartlarda gerçekleştirilen deneylerden elde edilen kükürt uzaklaştırma oranları (KUO) ve kül uzaklaştırma oranları (KÜL) Çizelge 4.35'de verilmiştir.

Çizelge 4.35. Klasik ısıtmada ikili kimyasal kombinasyonları ile elde edilen KUO ve KÜL değerleri.

Kombinasyon Türü	Kömür Cinsi					
	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	KUO (%)	KÜL (%)	KUO (%)	KÜL (%)	KUO (%)	KÜL (%)
HNO ₃ +C ₂ Cl ₄	86,17	36,17	88,34	42,32	80,93	37,08
PAA+C ₂ Cl ₄	74,92	42,18	77,85	41,86	64,95	43,69

Çizelge 4.35'de de görüldüğü gibi HNO₃'ün tek başına kullanımında ÇLİ, GLİ ve YLİ kömürlerinden sırasıyla %37, %36 ve %41 oranlarında, C₂Cl₄'ün tek başına kullanımında sırasıyla %71, %73 ve %58 oranlarında kükürt uzaklaştırılıyorken, bu iki asidin birlikte kullanılmasıyla bu oranlar sırasıyla %86,17, %88,34 ve %80,93'ye yükselmiştir. Bu ciddi anlamda meydana gelen değişimin en önemli nedeni, HNO₃'ün piritik kömürde etki ediyor olması, C₂Cl₄'ün ise organik kömürün üzerinde etkili olmasıdır. Bu iki asit birlikte kullanılarak hem piritik hem de organik kömürün büyük bir kısmı uzaklaştırılmıştır. Bu durum Çizelge 4.36 da verilen kükürt dağılımlarında da görülmektedir.

Çizelge 4.36. Klasik ısıtma kullanılarak optimum HNO₃+C₂Cl₄ ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçlarındaki kükürt dağılımı.

Kükürt Türü	Kömür Yatağı		
	ÇLİ	GLİ	YLİ
Organik Kükürt Oranı (%)	0,31	0,23	0,53
Diğer Kükürt Oranı (%)	0,44	0,32	0,40
Toplam Kükürt Oranı (%)	0,75	0,55	0,93

Kükürt türlerinin oransal olarak uzaklaştırılmaları hesaplanırsa ÇLİ kömürlerindeki organik kükürdün %91,5'i, piritik ve sülfat kükürdünün %60,0'ı, GLİ kömürlerinde organik kükürdün %92,4'ü, piritik ve sülfat kükürdünün %61,9'u, YLİ kömürlerinde organik kükürdün %84,1'i, piritik ve sülfat kükürdünün %61,5'i uzaklaştırılmıştır.

Diğer taraftan PAA'nın tek başına kullanımında ÇLİ, GLİ ve YLİ kömürlerinde sırasıyla %56, %45 ve %62 oranlarında kükürt uzaklaştırılıyorken, sisteme Cl_2Cl_4 ilave edilmesiyle bu oranlar %74,92, %77,85 ve %64,95'e yükselmiştir. Sonuçlar Cl_2Cl_4 'ün tek başına kullanımıyla elde edilen değerler ile karşılaştırılırsa %3-7'lik bir artış olduğu görülmüştür. Bunun ana nedeninin iki kimyasalında organik kükürt uzaklaştırmada etkili olması, piritik kükürt üzerine çok büyük etkilerinin olmamasıdır. Bu durum Çizelge 4.37 de verilen kükürt dağılımlarında da görülmektedir.

Çizelge 4.37. Klasik ısıtma kullanılarak optimum PAA+ C_2Cl_4 ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçlarındaki kükürt dağılımı.

Kükürt Türü	Kömür Yatağı		
	ÇLİ	GLİ	YLİ
Organik Kükürt Oranı (%)	0,42	0,36	0,73
Diğer Kükürt Oranı (%)	0,77	0,50	0,80
Toplam Kükürt Oranı (%)	1,19	0,86	1,53

Kükürt türlerinin oransal olarak uzaklaştırılmaları hesaplanırsa ÇLİ kömürlerindeki organik kükürdün %88,5'i, piritik ve sülfat kükürdünün %30,0'u, GLİ kömürlerinde organik kükürdün %88,1'i, piritik ve sülfat kükürdünün %40,5'i, YLİ kömürlerinde organik kükürdün %78,0'i, piritik ve sülfat kükürdünün %23,1'i uzaklaştırılmıştır.

4.1.1.2. Mikrodalga Isıtma Yöntemleri Kullanarak Yapılan Asidik Ortam Deneyleri

Kimyasal liç sırasında gerekli olan ortam ısısının ultrasonik/mikrodalga ısıtma yöntemleri ile ayarlandığı bu kısımda, her üç kömürden de (ÇLİ, GLİ ve YLİ) kükürt uzaklaştırma çalışmaları yapılmıştır. Organik ve piritik kükürdün uzaklaştırılmasının hedeflendiği çalışmalarda klasik ısıtmada kullanılan kimyasallar ve bunlara ait konsantrasyonlar kullanılmıştır. Çizelge 3.15'de verilen değişken parametreler ve seviyeleri kullanılmıştır. Diğer değişkenlerin minimum ve maksimum seviyeleri; mikrodalga gücü 400-1200 W, liç süresi 5-20 dk ve katı oranı ise %5-20 olarak belirlenmiştir. Deneyler, yöntem kısmında belirtildiği şekilde tasarlanan Çizelge 3.14'de verilen deney programına uygun olarak yapılmış ve üç kömürde de tekrarlanmış, yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar asit türüne göre aşağıda verilmiştir.

Hidroklorik asit (HCl) ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneyleri:

Mikrodalga ısıtma tekniklerinin etkisini görebilmek için hidroklorik asit (HCl) ortam deneyleri ultrasonik/mikrodalga reaktör kullanılarak tekrarlanmıştır. Deney programına uygun olarak yapılan deneylerden elde edilen kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) ve kül uzaklaştırma oranı (KÜL) Çizelge 4.38'de verilmiştir. Deney sonuçlarından istatistiksel deney programı kullanılarak hesaplanan, bağımsız değişkenlerin beşli kombinasyonları ile ikinci dereceden regresyon modelleri, kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) için Çizelge 4.39'da, bu modellere ait varyans analizleri de (ANOVA) Çizelge 4.40'da verilmiştir.

Çizelge 4.38. Mikrodalga ısıtma kullanılarak HCl ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.

Sıra No	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	KUO	KÜL	KUO	KÜL	KUO	KÜL
1	14,79	8,16	14,56	12,98	16,15	15,86
2	8,65	4,48	15,43	11,04	14,52	13,31
3	12,22	9,89	11,00	11,68	18,41	12,71
4	17,53	9,57	12,98	12,68	18,16	19,80
5	14,81	7,23	14,56	13,00	17,09	15,10
6	16,04	6,64	19,96	18,34	18,30	15,73
7	17,73	9,65	21,01	18,96	18,80	13,59
8	16,68	10,23	17,78	14,63	13,93	16,79
9	14,26	11,24	16,94	11,07	19,21	13,55
10	14,81	7,23	14,56	13,00	17,09	15,10
11	11,97	8,30	10,26	10,02	19,52	16,34
12	14,81	7,23	14,56	13,00	17,09	15,10
13	15,23	6,56	18,50	16,25	14,69	16,05
14	16,48	8,98	18,32	14,95	19,25	18,99
15	13,96	5,82	13,26	9,29	14,97	14,16
16	11,73	9,82	14,35	14,66	14,04	11,46
17	10,51	8,89	8,97	8,36	15,04	10,40
18	16,31	7,91	17,63	14,75	17,29	13,15
19	16,03	7,57	16,66	11,32	17,94	18,49
20	11,67	9,22	15,94	14,93	15,80	12,92
21	12,99	8,26	14,22	15,36	20,14	16,41
22	15,73	9,32	17,19	11,70	21,62	18,05
23	17,65	10,63	13,94	16,27	17,80	16,29
24	12,89	5,83	16,68	12,73	17,59	14,91
25	11,50	9,83	14,91	17,36	14,79	14,60
26	8,52	5,57	19,05	18,62	17,86	14,35
27	15,27	8,89	15,69	15,39	17,17	18,85

Sonuçlara bakıldığında, optimum kükürt uzaklaştırma oranı ÇLİ ve GLİ kömürlerinde Deney 7'de (Kimyasal kons.=%20; Süre=12,5 dk; Mikrodalga gücü=1200 W; Katı oranı=%5), YLİ kömürlerinde ise Deney 22'de (Kimyasal kons.=%30; Süre=12,5 dk; Mikrodalga gücü=1200 W; Katı oranı=%12,5), elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre kükürt uzaklaştırma oranları sırasıyla, **%17,73**, **%21,01** ve **%21,62**'dir. Elde edilen kül uzaklaştırma oranları ise sırasıyla %9,65, %18,96 ve %18,05 olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak, HCl ortam ile mikrodalga ısıtma kullanılarak yapılan çalışmalarda, klasik ısıtmaya göre yaklaşık %4'lük bir

artış sağlanmıştır. Ayrıca, klasik ısıtma deneylerinde en iyi sonuçlar ÇLİ ve GLİ kömürlerinde %30 kimyasal konsantrasyonunda elde ediliyorken mikrodalga ısıtmada %20 kimyasal konsantrasyonunda elde edilmiş ve kimyasal sarfiyatında %33'lük bir avantaj sağlamıştır. Benzer olarak üç kömürde de optimum süre klasik ısıtmada 75 dakika olarak bulunuyorken, mikrodalga ısıtmada 12,5 dakika olarak hesaplanmıştır. Buda işlem süresinin 6 kat daha kısaltmaktadır.

Üç kömüre ait regresyon model katsayıları incelendiğinde ise kükürt uzaklaştırmayı etkileyen en önemli bağımsız değişkenin ÇLİ kömürlerinde kimyasal konsantrasyonu (KK), GLİ ve YLİ kömürlerinde ise liç süresi (Z) olduğu görülmüştür. Bu değişkenlerin kükürt uzaklaştırma oranına pozitif katkı yaptıkları belirlenmiştir. Bağımsız değişkenlere göre üretilmiş kükürt uzaklaştırma oranı modellerinin R^2 'leri incelendiğinde, üç kömürde de %60-86 arasında elde edilmiştir.

Klasik ısıtma tekniklerinde olduğu gibi mikrodalga ısıtmada da Çizelge 4.40'da verilen varyans analizlerinde, modellerin geçerliliğini test etmek için 0,05 anlamlılık düzeyi (%95 güven aralığı) seçilmiştir. Üç kömür (ÇLİ, GLİ ve YLİ) için üretilen model F değerleri sırasıyla 1,34; 1,50; 5,38 olarak bulunmuştur. Ek 7'den 2,53 olarak okunan $F_{0,05(14,12)}$ değerinden, sadece YLİ kömürü için üretilen model F değeri büyük çıkmıştır. $F_{\text{hesaplanan}} > F_{\text{çizelge}}$ şartı sadece YLİ kömürü için sağlanmış ve YLİ için kullanılan regresyon modelinin, sistemi matematiksel olarak ifade ettiği kabul edilmiştir. Diğer iki kömürde ise $F_{\text{hesaplanan}} > F_{\text{çizelge}}$ şartı sağlanamamıştır. Çizelge 4.40'da $P < 0,05$ koşulunu sağlayarak kükürt uzaklaştırma oranı üzerinde etkin olan en önemli iki parametre YLİ için KO ve Z olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.39. Mikrodalga ısıtmada HCl ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri.

Kömür Cinsi	Regresyon Modeli	R ²
ÇLİ	$10,161+0,714 \times \text{KK}-0,0867 \times \text{Z}-2,585 \times 10^{-1} \times \text{MG}-0,183 \times \text{KO}-0,012 \times \text{KK}^2-0,0164 \times \text{Z}^2+3,406 \times 10^{-4} \times \text{MG}^2-0,015 \times \text{KO}^2-0,0023 \times \text{KK} \times \text{Z}+3,438 \times 10^{-3} \times \text{KK} \times \text{MG}-9,733 \times 10^{-3} \times \text{KK} \times \text{KO}+3,35 \times 10^{-3} \times \text{Z} \times \text{MG}+2,667 \times 10^{-2} \times \text{Z} \times \text{KO}+8,35 \times 10^{-3} \times \text{MG} \times \text{KO}$	60,92
GLİ	$12,449+0,076 \times \text{KK}+0,8275 \times \text{Z}-0,3502 \times \text{MG}-0,723 \times \text{KO}+5,467 \times 10^{-3} \times \text{KK}^2-0,01937 \times \text{Z}^2+1,051 \times 10^{-3} \times \text{MG}^2+0,02727 \times \text{KO}^2-0,0233 \times \text{KK} \times \text{Z}+5,01 \times 10^{-3} \times \text{KK} \times \text{MG}-3,3 \times 10^{-3} \times \text{KK} \times \text{KO}+6,683 \times 10^{-3} \times \text{Z} \times \text{MG}-8,53 \times 10^{-3} \times \text{Z} \times \text{KO}+4,983 \times 10^{-3} \times \text{MG} \times \text{KO}$	63,59
YLİ	$6,9258-0,124 \times \text{KK}+0,204 \times \text{Z}+0,16 \times \text{MG}-0,113 \times \text{KO}+2,867 \times 10^{-3} \times \text{KK}^2-3,77 \times 10^{-3} \times \text{Z}^2+4,01 \times 10^{-4} \times \text{MG}^2-1,57 \times 10^{-3} \times \text{KO}^2-3,33 \times 10^{-5} \times \text{KK} \times \text{Z}+3,75 \times 10^{-5} \times \text{KK} \times \text{MG}+0,01 \times \text{KK} \times \text{KO}-3,3 \times 10^{-3} \times \text{Z} \times \text{MG}+4,44 \times 10^{-3} \times \text{Z} \times \text{KO}-3,33 \times 10^{-3} \times \text{MG} \times \text{KO}$	86,25

Çizelge 4.40. Mikrodalga ısıtma ve HCl ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).

Değişim Kaynağı	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	F	Prob>F	F	Prob>F	F	Prob>F
Regresyon	1,34	0,311	1,50	0,245	5,38	0,003
KK	0,55	0,471	0,93	0,354	0,00	0,985
Z	0,18	0,676	1,14	0,306	0,91	0,360
MG	0,01	0,911	0,19	0,668	0,18	0,681
KO	1,21	0,294	0,55	0,474	1,10	0,316
KK²	1,47	0,249	0,38	0,549	0,41	0,535
Z²	0,85	0,375	1,51	0,243	0,22	0,645
MG²	0,02	0,894	0,22	0,644	0,13	0,727
KO²	0,71	0,417	2,99	0,109	0,04	0,847
KK*Z	0,02	0,884	2,92	0,113	0,00	0,996
KK*MG	0,35	0,563	0,96	0,347	0,00	0,989
KK*KO	0,40	0,540	0,06	0,813	2,10	0,173
Z*MG	0,19	0,672	0,96	0,347	0,93	0,354
Z*KO	1,68	0,219	0,22	0,648	0,23	0,638
MG*KO	1,17	0,300	0,53	0,479	0,93	0,354

Nitrik asit (HNO_3) ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneyleri: Mikrodalga ısıtma tekniklerinin etkisini görebilmek için nitrik asit (HNO_3) ortam deneyleri ultrasonik/mikrodalga reaktör kullanılarak tekrarlanmıştır. Nitrik asit ortam deneyleri, yöntem kısmında belirtildiği şekilde tasarlanan deney programına uygun olarak yapılmış ve deney sonucunda elde edilen kömür numunelerinin analizleri yapılarak kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) ve kül uzaklaştırma oranı (KÜL) Çizelge 4.41'de verilmiştir. Deney sonuçlarından hesaplanan, bağımsız değişkenlerin kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) için beşli kombinasyonları ile ikinci dereceden regresyon modelleri Çizelge 4.42'de, varyans analizleri de (ANOVA) Çizelge 4.43'de verilmiştir.

Çizelge 4.41. Mikrodalga ısıtma kullanılarak HNO₃ ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.

Sıra No	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	KUO	KÜL	KUO	KÜL	KUO	KÜL
1	36,19	25,06	37,51	24,47	35,83	25,19
2	40,39	28,94	20,77	18,35	35,17	26,82
3	32,95	24,79	37,55	28,73	33,01	33,11
4	40,45	16,71	42,56	22,68	46,51	35,00
5	37,31	19,50	35,64	24,94	39,71	27,33
6	32,96	25,64	41,21	25,62	46,77	32,68
7	38,38	28,26	34,94	29,35	42,37	31,62
8	26,62	22,01	27,34	28,40	33,08	25,88
9	34,07	28,27	41,82	21,74	32,65	29,84
10	37,31	19,50	35,64	24,94	39,71	27,33
11	43,29	28,94	29,03	26,42	44,83	31,46
12	37,31	19,50	35,64	24,94	39,71	27,33
13	41,64	23,43	38,49	25,36	36,75	25,04
14	41,27	26,06	43,85	24,56	47,78	36,84
15	26,52	25,87	30,34	27,74	29,77	29,53
16	25,91	18,36	26,97	23,26	30,69	29,97
17	29,04	22,31	28,92	25,21	24,06	22,66
18	39,92	24,57	36,86	21,52	41,81	25,62
19	29,05	22,21	42,58	26,15	44,34	23,55
20	34,18	18,73	30,76	28,51	27,86	32,82
21	42,60	25,99	40,28	29,47	44,26	27,78
22	43,46	23,14	46,53	30,15	48,06	35,14
23	31,24	19,87	45,04	32,58	42,57	32,17
24	33,87	24,13	35,91	25,06	44,49	37,48
25	34,79	22,64	36,25	24,53	36,77	22,04
26	41,91	25,92	38,44	28,88	42,89	28,49
27	38,65	24,08	37,53	24,15	44,36	28,82

Sonuçlar incelendiğinde, optimum kükürt uzaklaştırma oranı her üç kömürde de Deney 22'de (Kimyasal kons.=%30; Süre=12,5 dk; Mikrodalga gücü=1200 W; Katı oranı=%12,5) elde edilmiş ve ÇLİ, GLİ ve YLİ kömürlerine ait kükürt uzaklaştırma oranları sırasıyla, **%43,46**, **%46,53** ve **%48,06** olarak bulunmuştur. Elde edilen kül uzaklaştırma oranları ise sırasıyla %23,14, %30,15 ve %35,14 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bu sonuçlar klasik ısıtma sonuçlarıyla karşılaştırılırsa yaklaşık %5-10'luk bir artışın meydana geldiği ve mikrodalga ısıtmanın, nitrik asidin organik kükürt üzerindeki etkisini artırdığı görülmektedir. Bu durumum, mikrodalga

enerjinin kömür ve içerdiği kükürdün atomik yapısı üzerinde çeşitli etkileşimler yaparak nitrik asidin mevcut C-S ve S-S yapılarını daha rahat kırmasından kaynaklandığı düşünülebilir. Bunun yanında mikrodalga ısıtmanın kül uzaklaştırmada da %4'lük bir artış sağlandığı belirlenmiştir. Deney şartları incelendiğinde, üç kömürde de klasik ısıtma şartlarında 75 dakikada elde edilen optimum KUO, mikrodalga ısıtma ile 12,5 dakikada elde edilmiştir. Bunun yanında klasik ısıtmada optimum KUO %20 kimyasal konsantrasyonunda elde edilirken mikrodalga ısıtmada %30 kimyasal konsantrasyonunda elde edilmiştir.

Üç kömüre ait regresyon model katsayıları incelendiğinde ise kükürt uzaklaştırmayı etkileyen en önemli bağımsız değişkenin ÇLİ kömürlerinde liç süresi (Z), GLİ kömürlerinde katı oranı (KO) ve YLİ kömürlerinde ise kimyasal konsantrasyonu (KK) olduğu görülmüştür. Bu değişkenlerin ÇLİ ve YLİ kömürlerinde kükürt uzaklaştırma oranına pozitif, GLİ kömürlerinde ise negatif katkı yaptıkları görülmüştür. Bağımsız değişkenlere göre üretilmiş kükürt uzaklaştırma oranı modellerinin R^2 'leri incelendiğinde, üç kömürde de %70-90 arasında oldukça iyi bir seviyede elde edilmiştir.

Çizelge 4.43'de verilen varyans analizlerinde, modellerin geçerliliğini test etmek için 0,05 anlamlılık düzeyi (%95 güven aralığı) seçilmiştir. Üç kömür (ÇLİ, GLİ ve YLİ) için üretilen model F değerleri sırasıyla 2,89; 2,31; 5,84 olarak bulunmuştur. Ek 7'den 2,53 olarak okunan $F_{0,05(14,12)}$ değerinden, ÇLİ ve YLİ kömürleri için üretilen model F değeri büyük çıkmıştır. $F_{hesaplanan} > F_{çizelge}$ şartı ÇLİ ve YLİ kömürü için sağlanmış, bu kömürler için kullanılan regresyon modelinin, sistemi matematiksel olarak ifade ettiği kabul edilmiştir. Diğer kömürde ise $F_{hesaplanan} > F_{çizelge}$ şartı sağlanamamıştır. Çizelge 4.43'de $P < 0,05$ koşulunu sağlayarak kükürt uzaklaştırma oranı üzerinde etkin olan en önemli iki parametre ÇLİ için KK ve KO, YLİ için KK ve Z olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.42. Mikrodalga ısıtmada HNO_3 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri.

Kömür Cinsi	Regresyon Modeli	R^2
ÇLİ	$-12,2166+1,5254 \times \text{KK}+1,794 \times \text{Z}+0,2597 \times \text{MG}+0,4396 \times \text{KO}-0,0429 \times \text{KK}^2-0,0408 \times \text{Z}^2-3,858 \times 10^{-3} \times \text{MG}^2+0,0126 \times \text{KO}^2+0,0467 \times \text{KK} \times \text{Z}+0,01 \times \text{KK} \times \text{MG}-4 \times 10^{-2} \times \text{KK} \times \text{KO}-1,5 \times 10^{-2} \times \text{Z} \times \text{MG}-6,658 \times 10^{-2} \times \text{Z} \times \text{KO}+1,83 \times 10^{-2} \times \text{MG} \times \text{KO}$	77,14
GLİ	$19,2129+0,509 \times \text{KK}+0,2217 \times \text{Z}+0,08717 \times \text{MG}-1,776 \times \text{KO}-4,175 \times 10^{-3} \times \text{KK}^2-0,01487 \times \text{Z}^2-5,219 \times 10^{-4} \times \text{MG}^2+0,023 \times \text{KO}^2+0,0133 \times \text{KK} \times \text{Z}-0,00623 \times \text{KK} \times \text{MG}+0,0166 \times \text{KK} \times \text{KO}-3,32 \times 10^{-3} \times \text{Z} \times \text{MG}+0,0177 \times \text{Z} \times \text{KO}+1,33 \times 10^{-2} \times \text{MG} \times \text{KO}$	72,97
YLİ	$-30,57+3,695 \times \text{KK}+0,402 \times \text{Z}+0,177 \times \text{MG}+1,703 \times \text{KO}-0,0399 \times \text{KK}^2+0,0177 \times \text{Z}^2+6,27 \times 10^{-4} \times \text{MG}^2+0,0448 \times \text{KO}^2-0,02 \times \text{KK} \times \text{Z}-1,24 \times 10^{-3} \times \text{KK} \times \text{MG}-0,0833 \times \text{KK} \times \text{KO}-5 \times 10^{-3} \times \text{Z} \times \text{MG}-1,338 \times 10^{-2} \times \text{Z} \times \text{KO}-1,667 \times 10^{-5} \times \text{MG} \times \text{KO}$	87,21

Çizelge 4.43. Mikrodalga ısıtma ve HNO_3 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).

Değişim Kaynağı	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	F	Prob>F	F	Prob>F	F	Prob>F
Regresyon	2,89	0,036	2,31	0,076	5,84	0,002
KK	1,45	0,251	0,17	0,687	0,04	0,853
Z	1,31	0,275	0,04	0,849	0,13	0,723
MG	0,74	0,406	0,01	0,942	0,03	0,855
KO	1,91	0,192	0,54	0,475	0,03	0,869
KK²	5,75	0,034	0,03	0,856	6,45	0,026
Z²	1,64	0,224	0,14	0,717	0,40	0,537
MG²	0,74	0,406	0,01	0,928	0,03	0,876
KO²	0,16	0,698	0,33	0,576	0,03	0,875
KK*Z	2,87	0,116	0,15	0,708	0,68	0,425
KK*MG	0,94	0,352	0,23	0,640	0,02	0,894
KK*KO	2,11	0,172	0,23	0,640	11,81	0,005
Z*MG	1,18	0,298	0,04	0,851	0,17	0,687
Z*KO	3,28	0,095	0,15	0,708	0,17	0,686
MG*KO	1,76	0,209	0,59	0,456	0,00	0,999

Sülfürik asit (H_2SO_4) ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneyleri: Mikrodalga ısıtma yöntemi kullanılarak yapılan sülfürik asit (H_2SO_4) ortam deneyleri daha önce belirtilen deney programına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Deney sonucunda elde edilen kömür numunelerinin analizleri yapılarak kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) ve kül uzaklaştırma oranı (KÜL) Çizelge 4.44'de, bağımsız değişkenlerin beşli kombinasyonları ile ikinci dereceden regresyon modelleri kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) için Çizelge 4.45'de, varyans analizleri de Çizelge 4.46'da verilmiştir.

Sonuçlar incelendiğinde, optimum kükürt uzaklaştırma oranı ÇLİ ve GLİ kömürleri için Deney 3'de (Kimyasal kons.=%5; Süre=12,5 dk; Mikrodalga gücü=1200 W; Katı oranı=%12,5), YLİ kömürleri için Deney 20'de (Kimyasal kons.=%5; Süre=12,5 dk; Mikrodalga gücü=800 W; Katı oranı=%5) elde edilmiştir. ÇLİ, GLİ ve YLİ kömürlerine ait kükürt uzaklaştırma oranları ise sırasıyla, **%18,29**, **%13,41** ve **%13,59**, kül uzaklaştırma oranları ise sırasıyla %11,32, %14,41 ve %15,05 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar klasik ısıtma sonuçlarıyla karşılaştırılırsa çok büyük bir değişimin olmadığı, sadece ÇLİ kömürlerinde ilave %2'lik bir artış meydana geldiği görülmektedir. Deney şartları incelendiğinde ise, klasik ısıtmada olduğu gibi optimum kükürt uzaklaştırma oranı

minimum kimyasal konsantrasyonda elde edilmiş ve daha önceki deneylerde olduğu gibi mikrodalga'nın, liç süresinden büyük kazanç sağladığı görülmüştür.

Çizelge 4.44. Mikrodalga ısıtma kullanılarak H_2SO_4 ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.

Sıra No	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	KUO	KÜL	KUO	KÜL	KUO	KÜL
1	18,07	15,05	2,82	18,92	12,84	20,08
2	6,59	18,93	12,29	15,35	11,58	18,77
3	18,29	11,32	13,41	14,41	12,73	20,73
4	-0,55	12,51	5,92	15,26	3,99	26,68
5	15,84	15,11	5,34	18,38	-0,42	15,69
6	1,44	22,97	12,35	14,82	6,31	28,25
7	17,39	18,49	11,92	13,43	-4,12	19,65
8	-0,41	13,53	3,61	17,48	-8,51	11,65
9	15,50	18,19	12,83	15,66	3,37	29,32
10	15,84	15,11	12,06	12,38	-0,42	15,69
11	5,55	24,17	6,02	24,84	-2,52	28,31
12	15,84	15,11	5,34	18,38	-0,42	15,69
13	-5,07	11,84	3,64	12,08	9,72	18,01
14	-1,44	7,29	5,51	14,41	3,87	24,61
15	0,53	8,60	11,56	14,05	12,64	23,09
16	14,84	15,25	10,37	15,94	10,44	19,12
17	17,39	10,72	9,02	24,51	13,14	15,71
18	17,87	18,39	12,77	18,68	13,02	21,37
19	4,47	18,91	6,56	22,36	1,20	15,64
20	16,84	15,04	12,18	12,11	13,59	15,05
21	13,27	12,71	8,64	23,28	-5,63	24,72
22	-8,79	8,57	10,32	24,71	4,02	24,29
23	9,97	6,91	5,95	22,54	2,07	23,92
24	15,01	12,32	10,28	24,23	-8,77	22,76
25	14,95	18,73	12,09	15,33	0,29	24,72
26	15,44	12,43	5,37	17,98	12,88	28,04
27	8,56	6,79	10,58	13,78	-8,62	18,33

Regresyon model katsayıları incelendiğinde ise kükürt uzaklaştırmayı etkileyen en önemli bağımsız değişkenin ÇLİ kömürlerinde mikrodalga gücü (MG), GLİ kömürlerinde liç süresi (Z) ve YLİ kömürlerinde ise kimyasal konsantrasyonu (KK) olduğu görülmüş ve bu değişkenlerin ÇLİ ve GLİ kömürlerinde kükürt uzaklaştırma oranına pozitif, YLİ kömürlerinde ise negatif katkı yaptıkları

belirlenmiştir. Bağımsız değişkenlere göre üretilmiş kükürt uzaklaştırma oranı modellerinin R^2 'leri incelendiğinde, üç kömürde de %68-78 arasında elde edilmiştir.

Çizelge 4.46'da verilen varyans analizlerinde, modellerin geçerliliğini test etmek için 0,05 anlamlılık düzeyi (%95 güven aralığı) seçilmiştir. Üç kömür (ÇLİ, GLİ ve YLİ) için üretilen model F değerleri sırasıyla 2,45; 1,86; 2,96 olarak bulunmuştur. Ek 7'den 2,53 olarak okunan $F_{0,05(14,12)}$ değerinden, sadece YLİ kömürü için üretilen model F değeri büyük çıkmıştır. $F_{\text{hesaplanan}} > F_{\text{çizelge}}$ şartı sadece YLİ kömürü için sağlanmış ve YLİ için kullanılan regresyon modelinin, sistemi matematiksel olarak ifade ettiği kabul edilmiştir. Diğer iki kömürde ise $F_{\text{hesaplanan}} > F_{\text{çizelge}}$ şartı sağlanamamıştır. Çizelge 4.46'da $P < 0,05$ koşulunu sağlayarak kükürt uzaklaştırma oranı üzerinde etkin olan en önemli iki parametre YLİ için KO ve Z olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.45. Mikrodalga ısıtmada H_2SO_4 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri.

Kömür Cinsi	Regresyon Modeli	R^2
ÇLİ	$-52,2017+1,72544xKK+0,918xZ+2,214xMG-0,2473xKO-0,1143xKK^2-0,03356xZ^2-1,435x10^{-2}xMG^2+0,00304xKO^2+0,044xKKxZ-4,14x10^{-2}xKKxMG+1,128x10^{-1}xKKxKO-5,8167x10^{-3}xZxMG+4,4x10^{-3}xZxKO-2,83x10^{-2}xMGxKO$	74,07
GLİ	$-11,5133-1,393xKK+2,397xZ+0,258xMG-0,3429xKO+0,054xKK^2-0,06226xZ^2-1,88x10^{-3}xMG^2+0,04818xKO^2-0,06178xKKxZ+1,667x10^{-3}xKKxMG+0,0394xKKxKO+9,65x10^{-3}xZxMG-0,0386xZxKO-1,543x10^{-2}xMGxKO$	68,41
YLİ	$26,809-4,034xKK+3,277xZ-0,4033xMG-2,01xKO+0,127xKK^2-0,042xZ^2+1,897x10^{-3}xMG^2+0,01084xKO^2+0,00889xKKxZ-1,667x10^{-3}xKKxMG+4,4x10^{-3}xKKxKO-3,58x10^{-2}xZxMG-5,467x10^{-2}xZxKO+5,05x10^{-2}xMGxKO$	77,54

Çizelge 4.46. Mikrodalga ısıtma ve H_2SO_4 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).

Değişim Kaynağı	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	F	Prob>F	F	Prob>F	F	Prob>F
Regresyon	2,45	0,064	1,86	0,145	2,96	0,033
KK	3,20	0,099	0,00	0,985	0,12	0,740
Z	0,07	0,792	0,57	0,464	3,55	0,084
MG	3,89	0,072	0,17	0,688	0,09	0,768
KO	1,86	0,198	1,27	0,282	6,97	0,022
KK²	5,15	0,042	2,83	0,118	8,50	0,013
Z²	0,44	0,518	3,76	0,076	0,93	0,355
MG²	4,11	0,066	0,17	0,684	0,10	0,763
KO²	0,00	0,953	2,25	0,159	0,06	0,808
KK*Z	0,58	0,459	2,77	0,122	0,03	0,863
KK*MG	3,60	0,082	0,01	0,907	0,01	0,931
KK*KO	3,77	0,076	1,13	0,309	0,01	0,932
Z*MG	0,07	0,794	0,48	0,501	3,59	0,083
Z*KO	0,01	0,941	1,08	0,318	1,18	0,299
MG*KO	1,69	0,219	1,23	0,289	7,13	0,020

Hidroiyodik asit (HI) ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneyleri:

Hidroiyodik asit (HI) ortam deneyleri, mikrodalga ısıtma yöntemi kullanılarak deney programına uygun olarak gerçekleştirilmiş, elde edilen kömür numunelerinin analizleri yapılarak kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) ve kül uzaklaştırma oranı (KÜL) Çizelge 4.47'de, bağımsız değişkenlerin beşli kombinasyonları ile ikinci dereceden regresyon modelleri kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) için Çizelge 4.48'de, varyans analizleri de (ANOVA) Çizelge 4.49'da verilmiştir.

Çizelge 4.47. Mikrodalga ısıtma kullanılarak HI ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.

Sıra No	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	KUO	KÜL	KUO	KÜL	KUO	KÜL
1	29,89	25,64	25,72	22,54	20,79	21,85
2	33,36	18,85	27,33	17,77	23,31	16,42
3	33,72	16,99	31,56	18,41	20,02	15,98
4	33,22	25,45	33,22	23,42	28,75	26,42
5	30,58	18,43	26,32	19,51	21,89	20,58
6	35,21	22,65	29,29	24,58	26,03	24,93
7	35,74	19,57	31,73	23,14	27,31	21,15
8	37,79	24,75	25,78	16,69	23,33	19,36
9	37,62	23,19	35,63	23,75	29,03	24,15
10	30,58	18,43	26,32	19,51	21,89	20,58
11	26,37	22,21	29,81	18,48	19,64	17,32
12	30,58	18,43	26,32	19,51	21,89	20,58
13	32,74	19,10	30,56	23,36	24,05	18,21
14	35,22	23,00	30,85	25,86	26,07	24,76
15	34,21	18,53	29,33	24,62	22,82	22,02
16	33,06	16,21	21,91	17,43	19,01	24,24
17	33,58	18,31	22,38	18,59	18,63	14,75
18	38,99	21,87	34,71	24,65	28,73	28,97
19	31,95	19,86	27,45	18,61	21,91	25,18
20	26,41	16,67	28,29	17,26	24,59	22,59
21	34,61	22,22	27,99	14,32	23,66	19,81
22	38,37	22,33	36,35	24,25	30,35	25,77
23	34,50	15,89	25,91	24,33	19,24	15,93
24	34,99	23,67	32,01	22,68	23,05	16,23
25	36,32	24,29	28,34	24,87	19,65	18,01
26	30,60	18,78	29,80	25,17	21,18	24,42
27	34,79	15,08	30,73	21,84	25,32	26,75

Deney sonuçları incelendiğinde, optimum kükürt uzaklaştırma oranı ÇLİ kömürleri için Deney 18'de (*Kimyasal kons.=%12,5; Süre=12,5 dk; Mikrodalga gücü=1200 W; Katı oranı=%20*), GLİ ve YLİ kömürleri için Deney 22'de (*Kimyasal kons.=%20; Süre=12,5 dk; Mikrodalga gücü=1200 W; Katı oranı=%12,5*) elde edilmiştir. ÇLİ, GLİ ve YLİ kömürlerine ait kükürt uzaklaştırma oranları ise sırasıyla, **%38,99**, **%36,35** ve **%30,35**, kül uzaklaştırma oranları ise sırasıyla %21,87, %24,25 ve %25,77 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar klasik ısıtma sonuçlarıyla karşılaştırılırsa ÇLİ ve YLİ kömürlerinde çok büyük bir değişimin

olmadığı, GLİ kömürlerinde %8'lik bir artış meydana geldiği görülmektedir. Bununla birlikte kül uzaklaştırma oranlarında ise %4-8'lik artışlar kaydedilmiştir. Deney şartları incelendiğinde ise, ÇLİ kömürlerinde klasik ısıtmada %20 olan kimyasal konsantrasyonu, mikrodalga ısıtma yöntemlerinde %12,5 olarak elde edilmiş ve kimyasal sarfiyatında %37,5'lik bir avantaj sağlamıştır. Aynı şekilde, üç kömürde de optimum liç süresi 12,5 dakika olarak elde edilmiş ve klasik ısıtmada optimum KUO'nun elde edildiği 75 dakikadan 6 kat daha avantajlı olmuştur.

Kömürler için hazırlanan regresyon model katsayıları incelendiğinde ise kükürt uzaklaştırmayı etkileyen en önemli bağımsız değişkenin ÇLİ kömürlerinde liç süresi (Z), GLİ/48 kömürlerinde katı oranı (KO) ve YLİ/Hüsamlar kömürlerinde ise kimyasal konsantrasyonu (KK) olduğu görülmüş ve bu değişkenlerin kömürlerden kükürt uzaklaştırma oranına negatif yönde katkı yaptıkları belirlenmiştir. Bağımsız değişkenlere göre üretilmiş kükürt uzaklaştırma oranı modellerinin R^2 'leri incelendiğinde, üç kömürde de %63-82 arasında elde edilmiştir.

Çizelge 4.49'da verilen varyans analizlerinde, modellerin geçerliliğini test etmek için 0,05 anlamlılık düzeyi (%95 güven aralığı) seçilmiştir. Üç kömür (ÇLİ, GLİ ve YLİ) için üretilen model F değerleri sırasıyla 1,50; 3,95; 3,59 olarak bulunmuştur. Ek 7'den 2,53 olarak okunan $F_{0,05(14,12)}$ değerinden, sadece GLİ ve YLİ kömürleri için üretilen model F değeri büyük çıkmıştır. $F_{hesaplanan} > F_{çizelge}$ şartı GLİ ve YLİ kömürleri için sağlanmış ve bu kömürler için kullanılan regresyon modelinin, sistemi matematiksel olarak ifade ettiği kabul edilmiştir. Diğer kömür olan ÇLİ kömüründe ise $F_{hesaplanan} > F_{çizelge}$ şartı sağlanamamıştır. Çizelge 4.49'da $P < 0,05$ koşulunu sağlayarak kükürt uzaklaştırma oranı üzerinde etkin olan en önemli iki parametre GLİ kömürleri için MG ve KO, YLİ için KK ve Z olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.48. Mikrodalga ısıtmada HI ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri.

Kömür Cinsi	Regresyon Modeli	R ²
ÇLİ	$53,8903 - 0,6 \times \text{KK} - 1,276 \times \text{Z} - 0,7715 \times \text{MG} - 0,858 \times \text{KO} + 0,028 \times \text{KK}^2 - 7,185 \times 10^{-4} \times \text{Z}^2 + 3,34 \times 10^{-3} \times \text{MG}^2 + 0,0437 \times \text{KO}^2 - 0,0178 \times \text{KK} \times \text{Z} + 9,98 \times 10^{-3} \times \text{KK} \times \text{MG} - 1,78 \times 10^{-2} \times \text{KK} \times \text{KO} + 3,16 \times 10^{-2} \times \text{Z} \times \text{MG} + 8,84 \times 10^{-3} \times \text{Z} \times \text{KO} + 1,667 \times 10^{-3} \times \text{MG} \times \text{KO}$	63,58
GLİ	$38,9767 - 1,276 \times \text{KK} + 0,177 \times \text{Z} - 0,565 \times \text{MG} - 1,41 \times \text{KO} + 0,0278 \times \text{KK}^2 - 0,0159 \times \text{Z}^2 + 5,9 \times 10^{-3} \times \text{MG}^2 + 0,0365 \times \text{KO}^2 + 0,222 \times \text{KK} \times \text{Z} + 0,00335 \times \text{KK} \times \text{MG} + 0,0346 \times \text{KK} \times \text{KO} + 4,72 \times 10^{-3} \times \text{Z} \times \text{MG} - 0,0133 \times \text{Z} \times \text{KO} + 10^{-2} \times \text{MG} \times \text{KO}$	82,16
YLİ	$44,656 - 1,71 \times \text{KK} - 0,318 \times \text{Z} - 0,5796 \times \text{MG} - 1,318 \times \text{KO} + 0,0295 \times \text{KK}^2 - 0,019 \times \text{Z}^2 + 2,28 \times 10^{-3} \times \text{MG}^2 + 0,0342 \times \text{KO}^2 + 0,0222 \times \text{KK} \times \text{Z} + 1,98 \times 10^{-2} \times \text{KK} \times \text{MG} + 0,0178 \times \text{KK} \times \text{KO} + 1,167 \times 10^{-2} \times \text{Z} \times \text{MG} - 4,44 \times 10^{-3} \times \text{Z} \times \text{KO} - 6,67 \times 10^{-3} \times \text{MG} \times \text{KO}$	80,73

Çizelge 4.49. Mikrodalga ısıtma ve HI ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).

Değişim Kaynağı	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	F	Prob>F	F	Prob>F	F	Prob>F
Regresyon	1,50	0,245	3,95	0,011	3,59	0,016
KK	0,80	0,388	0,16	0,698	7,72	0,017
Z	9,51	0,009	0,39	0,546	2,65	0,129
MG	0,97	0,344	6,47	0,026	0,93	0,353
KO	0,04	0,836	1,81	0,204	0,87	0,368
KK²	1,40	0,260	2,77	0,122	3,37	0,091
Z²	0,00	0,976	0,91	0,359	1,42	0,257
MG²	1,00	0,337	6,34	0,027	1,01	0,334
KO²	3,39	0,091	4,79	0,049	4,53	0,055
KK*Z	0,42	0,528	1,33	0,271	1,43	0,254
KK*MG	0,94	0,350	0,22	0,651	8,12	0,015
KK*KO	0,42	0,529	3,23	0,098	0,92	0,357
Z*MG	9,48	0,010	0,43	0,526	2,81	0,120
Z*KO	0,10	0,752	0,48	0,502	0,06	0,815
MG*KO	0,03	0,874	1,92	0,191	0,92	0,357

Borik asit (H_3BO_3) ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneyleri: Borik asit (H_3BO_3) ortam deneyleri, deney programına uygun olarak gerçekleştirilmiş ve çalışmanın bu kısmında mikrodalga ısıtma yöntemleri kullanılmıştır. Deney sonucunda elde edilen kükürt uzaklaştırma oranları (KUO) ve kül uzaklaştırma oranları (KÜL) Çizelge 4.50'de, bağımsız değişkenlerin beşli kombinasyonları ile ikinci dereceden regresyon modelleri kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) için Çizelge 4.51'de, varyans analizleri de (ANOVA) Çizelge 4.52'de verilmiştir.

Deney sonuçları incelendiğinde, optimum kükürt uzaklaştırma oranı ÇLİ ve GLİ kömürleri için Deney 22'de (Kimyasal kons.=%20; Süre=12,5 dk; Mikrodalga gücü=1200 W; Katı oranı=%12,5), YLİ kömürleri için Deney 4'de (Kimyasal kons.=%20; Süre=20 dk; Mikrodalga gücü=800 W; Katı oranı=%12,5) elde edilmiştir. ÇLİ, GLİ ve YLİ kömürlerine ait kükürt uzaklaştırma oranları ise sırasıyla, **%9,28**, **%9,87** ve **%11,12**, kül uzaklaştırma oranları ise sırasıyla %5,95, %4,35 ve %9,26 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar klasik ısıtma sonuçlarıyla karşılaştırılırsa kükürt ve kül uzaklaştırma oranlarında ciddi sayılamayacak kadar küçük değişimlerin meydana geldiği görülmüştür. Ancak klasik ısıtma deneylerinde ÇLİ için 75 dakika, GLİ ve YLİ için 120 dakika olan

optimum kükürt uzaklaştırma oranı, mikrodalga ısıtmanın etkisiyle ÇLİ ve GLİ kömürlerinde 12,5 dakikaya, YLİ kömürlerinde ise 20 dakikaya inmiştir. Bu durum gerçekleşmesi gereken kimyasal reaksiyonların mikrodalga enerjisi ile daha hızlı gerçekleştirildiğini göstermektedir.

Çizelge 4.50. Mikrodalga ısıtma kullanılarak H_3BO_3 ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.

Sıra No	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	KUO	KÜL	KUO	KÜL	KUO	KÜL
1	6,18	5,19	3,07	2,85	6,32	8,00
2	5,63	5,02	2,45	3,79	6,40	5,62
3	7,80	3,18	7,04	4,07	2,98	2,98
4	9,01	5,87	8,58	5,18	11,12	9,26
5	7,34	4,97	4,86	3,02	6,11	6,93
6	5,19	3,84	7,91	3,13	7,71	6,73
7	8,76	5,44	5,19	3,33	4,99	5,31
8	4,32	4,87	4,45	4,82	7,60	6,91
9	8,54	6,78	8,09	5,06	8,69	8,41
10	7,34	4,97	4,86	3,02	6,11	6,93
11	8,25	4,05	4,73	5,18	6,87	5,78
12	7,34	4,97	4,86	3,02	6,11	6,93
13	4,66	2,96	5,36	1,94	2,80	3,42
14	8,29	5,30	8,44	5,26	8,15	6,25
15	4,67	4,45	5,81	2,71	6,94	8,11
16	7,88	4,89	5,74	2,91	6,74	9,13
17	5,72	3,08	3,85	2,86	3,69	3,95
18	9,05	6,99	8,28	4,11	5,87	8,45
19	7,99	5,95	8,12	4,98	9,57	8,88
20	8,18	5,17	6,57	2,99	4,30	3,48
21	8,97	6,08	7,33	5,23	8,85	7,96
22	9,28	5,95	9,87	4,35	9,52	6,76
23	7,02	4,04	5,22	4,11	7,16	4,27
24	7,52	4,91	6,99	2,95	3,20	3,59
25	7,59	5,82	2,82	3,74	6,01	4,57
26	9,26	6,06	5,37	3,15	4,95	2,45
27	7,38	3,89	8,31	4,91	9,27	8,42

Çizelge 4.51. Mikrodalga ısıtmada H_3BO_3 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri.

Kömür Cinsi	Regresyon Modeli	R^2
ÇLİ	$-3,1917+0,02267xKK+0,2166xZ+0,2417xMG-0,0416xKO-1,11x10^{-4}xKK^2-2,667x10^{-4}xZ^2-4,75x10^{-4}xMG^2+4,867x10^{-3}xKO^2+7,067x10^{-3}xKKxZ-4,25x10^{-3}xKKxMG+8,889x10^{-3}xKKxKO-3,45x10^{-3}xZxMG-7,24x10^{-3}xZxKO-3,317x10^{-3}xMGxKO$	81,61
GLİ	$14,185-0,6814xKK+0,0146xZ-0,20108xMG-0,7735xKO+0,0253xKK^2+4,44x10^{-4}xZ^2+2,281x10^{-4}xMG^2+6,2x10^{-3}xKO^2-0,01xKKxZ+0,0026xKKxMG+0,01938xKKxKO+5,017x10^{-3}xZxMG-4,4x10^{-3}xZxKO+1,05x10^{-2}xMGxKO$	71,60
YLİ	$5,724-0,3835xKK-0,4766xZ-7,775x10^{-2}xMG+0,589xKO+0,017xKK^2+0,0138xZ^2-2,229x10^{-4}xMG^2-4,15x10^{-3}xKO^2+5,6x10^{-3}xKKxZ+5x10^{-3}xKKxMG-7,02x10^{-3}xKKxKO+5x10^{-3}xZxMG-1,333x10^{-2}xZxKO-4,98x10^{-3}xMGxKO$	69,16

Üç farklı kömür için hazırlanan regresyon model katsayıları incelendiğinde ise kükürt uzaklaştırmayı etkileyen en önemli bağımsız değişkenin ÇLİ kömürlerinde mikrodalga gücü (MG), GLİ ve YLİ kömürlerinde ise katı oranı (KO) olduğu görülmüş ve bu değişkenlerin kükürt uzaklaştırma oranına ÇLİ ve YLİ kömürlerine pozitif, GLİ kömürlerinde ise negatif yönde katkı yaptıkları belirlenmiştir. Bağımsız değişkenlere göre üretilmiş kükürt uzaklaştırma oranı modellerinin R^2 'leri incelendiğinde, üç kömür için %69-81 arasında elde edilmiştir.

Çizelge 4.52'de verilen varyans analizlerinde, modellerin geçerliliğini test etmek için 0,05 anlamlılık düzeyi (%95 güven aralığı) seçilmiştir. Üç kömür (ÇLİ, GLİ ve YLİ) için üretilen model F değerleri sırasıyla 3,80; 2,16; 1,92 olarak bulunmuştur. Ek 7'den 2,53 olarak okunan $F_{0,05(14,12)}$ değerinden, sadece ÇLİ kömürleri için üretilen model F değeri büyük çıkmıştır. $F_{hesaplanan} > F_{çizelge}$ şartı sadece ÇLİ kömürleri için sağlanmış ve bu kömürler için kullanılan regresyon modelinin, sistemi matematiksel olarak ifade ettiği kabul edilmiştir. Diğer kömür olan GLİ ve YLİ kömürlerinde ise $F_{hesaplanan} > F_{çizelge}$ şartı sağlanamamıştır. Çizelge 4.52'de $P < 0,05$ koşulunu sağlayarak kükürt uzaklaştırma oranı üzerinde etkin olan en önemli iki parametre GLİ kömürleri için KK ve KO olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.52. Mikrodalga ısıtma ve H_3BO_3 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).

Değişim Kaynağı	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	F	Prob>F	F	Prob>F	F	Prob>F
Regresyon	3,80	0,013	2,16	0,094	1,92	0,132
KK	2,50	0,140	0,19	0,672	1,02	0,332
Z	1,72	0,214	1,19	0,296	1,06	0,323
MG	0,22	0,649	0,02	0,881	0,01	0,905
KO	1,75	0,211	4,52	0,055	1,04	0,327
KK²	0,00	0,986	5,27	0,041	2,42	0,146
Z²	0,00	0,966	0,00	0,969	1,60	0,229
MG²	0,31	0,589	0,02	0,886	0,02	0,887
KO²	0,64	0,440	0,32	0,583	0,14	0,711
KK*Z	1,01	0,335	0,62	0,448	0,20	0,665
KK*MG	2,60	0,133	0,30	0,596	1,12	0,311
KK*KO	1,60	0,230	2,32	0,154	0,31	0,588
Z*MG	1,71	0,215	1,10	0,314	1,12	0,311
Z*KO	1,06	0,323	0,12	0,733	1,12	0,311
MG*KO	1,58	0,233	4,80	0,049	1,11	0,313

Hidrojen peroksit (H₂O₂) ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneyleri:

Mikrodalga ısıtma yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen hidrojen peroksit (H₂O₂) ortam deneyleri sonucunda elde edilen kömür numunelerinin analizleri yapılmış, hesaplanan kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) ve kül uzaklaştırma oranı (KÜL) Çizelge 4.53'de, bağımsız değişkenlerin beşli kombinasyonları ile ikinci dereceden regresyon modelleri kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) için Çizelge 4.54'de, varyans analizleri de (ANOVA) Çizelge 4.55'de verilmiştir.

Çizelge 4.53. Mikrodalga ısıtma kullanılarak H₂O₂ ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.

Sıra No	ÇLİ		GLİ		YLI	
	KUO	KÜL	KUO	KÜL	KUO	KÜL
1	38,87	35,21	50,27	35,12	40,23	35,74
2	39,79	36,16	43,06	28,97	42,19	38,81
3	44,71	37,95	39,72	28,89	39,74	26,48
4	44,39	32,05	40,61	36,02	43,46	26,82
5	41,48	35,21	40,93	30,65	39,42	28,90
6	35,45	29,46	44,53	25,93	42,50	35,48
7	42,03	33,99	48,06	36,56	40,63	33,56
8	48,85	41,62	46,51	38,03	34,78	35,41
9	46,36	35,26	44,89	35,63	34,49	25,30
10	41,48	35,21	40,93	30,65	39,42	28,90
11	31,25	26,21	38,67	32,17	40,16	29,05
12	41,48	35,21	40,93	30,65	39,42	28,90
13	37,75	27,41	35,44	31,42	43,24	35,92
14	34,55	29,25	48,99	30,32	45,93	32,99
15	43,67	26,36	47,95	35,75	41,66	33,83
16	37,86	22,95	39,41	29,36	40,91	22,32
17	43,47	38,36	37,29	36,27	40,42	28,98
18	45,15	43,01	38,62	26,88	40,86	33,88
19	49,97	42,46	52,04	37,42	44,75	35,32
20	46,17	39,15	43,68	32,66	41,42	27,49
21	42,73	36,79	46,89	32,26	33,23	22,41
22	42,94	32,05	43,28	28,55	35,70	29,67
23	42,37	38,41	37,78	33,95	41,56	33,06
24	38,24	38,01	37,30	33,35	39,08	24,73
25	39,39	28,43	44,58	31,73	33,83	25,23
26	32,69	25,99	39,74	35,03	40,20	26,41
27	34,53	28,42	45,04	29,26	36,89	23,39

Sonuçlar incelendiğinde, optimum kükürt uzaklaştırma oranı ÇLİ ve GLİ kömürleri için Deney 19'da (*Kimyasal kons.=%20; Süre=12,5 dk; Mikrodalga gücü=400 W; Katı oranı=%12,5*), YLİ kömürleri için Deney 14'de (*Kimyasal kons.=%20; Süre=12,5 dk; Mikrodalga gücü=800 W; Katı oranı=%5*) elde edilmiştir. ÇLİ, GLİ ve YLİ kömürlerine ait kükürt uzaklaştırma oranları ise sırasıyla, **%49,97**, **%52,04** ve **%45,93**, kül uzaklaştırma oranları ise sırasıyla %42,46, %37,42 ve %32,99 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar klasik ısıtma sonuçlarıyla karşılaştırılırsa, yaklaşık %5-10'luk bir değişimin olduğu, uygulanan mikrodalga enerjinin oksitlenmeyi artırarak daha fazla kükürt çözülmesi sağladığı görülmüştür. Deney şartları incelendiğinde ise, klasik ısıtmada olduğu gibi optimum kükürt uzaklaştırma oranı her üç kömürde de %20 kimyasal konsantrasyonunda elde edilirken, optimum liç süresi 75 dakikadan 12,5 dakikaya düşürülmüştür.

Regresyon model katsayıları incelendiğinde ise kükürt uzaklaştırmayı etkileyen en önemli bağımsız değişkenin ÇLİ kömürleri için kimyasal konsantrasyonu (KK), GLİ kömürleri için katı oranı (KO), YLİ kömürleri için liç süresi (Z) olduğu görülmüştür. Bu değişkenlerden kimyasal konsantrasyonun kükürt uzaklaştırma oranına negatif, diğer iki değişkenin ise pozitif katkı yaptığı belirlenmiştir. Bağımsız değişkenlere göre üretilmiş kükürt uzaklaştırma oranı modellerinin R^2 'leri incelendiğinde, ÇLİ ve YLİ kömürlerinin %84 ve %77 olarak oldukça iyi bir seviyede, diğer kömür olan GLİ kömürlerinde ise %59 olarak düşük bir seviyede elde edilmiştir.

Çizelge 4.54. Mikrodalga ısıtmada H_2O_2 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri.

Kömür Cinsi	Regresyon Modeli	R^2
ÇLİ	$69,0022 - 2,7911 \times KK - 0,8327 \times Z - 8 \times 10^{-1} \times MG - 0,292 \times KO + 0,051 \times KK^2 - 0,044 \times Z^2 + 5,008 \times 10^{-3} \times MG^2 - 0,0333 \times KO^2 + 0,04 \times KK \times Z - 1,667 \times 10^{-5} \times KK \times MG + 8 \times 10^{-2} \times KK \times KO + 3 \times 10^{-2} \times Z \times MG + 2,21 \times 10^{-2} \times Z \times KO - 3,33 \times 10^{-3} \times MG \times KO$	84,95
GLİ	$3,78014 + 0,524 \times KK + 1,9915 \times Z - 0,3747 \times MG + 2,598 \times KO + 0,0423 \times KK^2 - 0,0266 \times Z^2 + 7,517 \times 10^{-3} \times MG^2 - 6,607 \times 10^{-3} \times KO^2 - 0,0666 \times KK \times Z - 6,667 \times 10^{-5} \times KK \times MG - 0,0356 \times KK \times KO + 6,65 \times 10^{-3} \times Z \times MG - 0,0577 \times Z \times KO - 2,998 \times 10^{-2} \times MG \times KO$	59,70
YLİ	$20,934 + 0,086 \times KK + 0,777 \times Z + 0,5905 \times MG - 0,57 \times KO + 0,0362 \times KK^2 - 2,474 \times 10^{-3} \times Z^2 - 4,298 \times 10^{-3} \times MG^2 + 6,39 \times 10^{-3} \times KO^2 + 4,44 \times 10^{-3} \times KK \times Z - 1,39 \times 10^{-2} \times KK \times MG - 0,04 \times KK \times KO - 0,02 \times Z \times MG + 8,89 \times 10^{-3} \times Z \times KO + 1,33 \times 10^{-2} \times MG \times KO$	77,40

Çizelge 4.55'de verilen varyans analizlerinde, modellerin geçerliliğini test etmek için 0,05 anlamlılık düzeyi (%95 güven aralığı) seçilmiştir. Üç kömür (ÇLİ, GLİ ve YLİ) için üretilen model F değerleri sırasıyla 4,84; 1,27; 2,93 olarak bulunmuştur. Ek 7'den 2,53 olarak okunan $F_{0,05(14,12)}$ değerinden, ÇLİ ve YLİ kömürleri için üretilen model F değeri büyük çıkmıştır. $F_{hesaplanan} > F_{çizelge}$ şartı ÇLİ ve YLİ kömürleri için sağlanmış ve bu kömürler için kullanılan regresyon modelinin, sistemi matematiksel olarak ifade ettiği kabul edilmiştir. Diğer kömür olan GLİ kömürlerinde ise $F_{hesaplanan} > F_{çizelge}$ şartı sağlanamamıştır. Çizelge 4.55'de $P < 0,05$ koşulunu sağlayarak kükürt uzaklaştırma oranı üzerinde etkin olan en önemli iki parametre ÇLİ kömürleri için Z ve MG, YLİ kömürleri için KK ve Z olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.55. Mikrodalga ısıtma ve H_2O_2 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).

Değişim Kaynağı	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	F	Prob>F	F	Prob>F	F	Prob>F
Regresyon	4,84	0,005	1,27	0,343	2,93	0,035
KK	0,04	0,850	0,00	0,955	4,12	0,065
Z	13,64	0,003	0,23	0,638	7,31	0,019
MG	3,67	0,080	2,09	0,174	3,07	0,105
KO	0,32	0,584	3,40	0,090	3,38	0,091
KK²	7,69	0,017	1,32	0,272	4,50	0,055
Z²	5,81	0,033	0,53	0,482	0,02	0,887
MG²	3,74	0,077	2,11	0,172	3,21	0,098
KO²	3,27	0,096	0,03	0,860	0,14	0,714
KK*Z	3,54	0,085	2,46	0,143	0,05	0,825
KK*MG	0,00	0,998	0,00	0,997	3,56	0,083
KK*KO	14,14	0,003	0,70	0,418	4,13	0,065
Z*MG	14,17	0,003	0,17	0,684	7,35	0,019
Z*KO	1,08	0,319	1,85	0,199	0,20	0,660
MG*KO	0,17	0,683	3,55	0,084	3,26	0,096

Asetik asit ($C_2H_4O_2$) ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneyleri: Klasik ısıtma yöntemleri kullanılarak kömürden kükürdün uzaklaştırılmasında çok büyük etkisinin olmadığı belirlenen Asetik asit ($C_2H_4O_2$) ortam deneyleri, mikrodalga ısıtma yöntemi kullanılarak tekrarlanmıştır. Deney sonucunda elde edilen kömür numunelerinin analizleri yapılarak kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) ve kül

uzaklaştırma oranı (KÜL) Çizelge 4.56'da, bağımsız değişkenlerin beşli kombinasyonları ile ikinci dereceden regresyon modelleri kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) için Çizelge 4.57'de, varyans analizleri de (ANOVA) Çizelge 4.58'de verilmiştir.

Deney sonuçları incelendiğinde, optimum kükürt uzaklaştırma oranı ÇLİ kömürleri için Deney 19'da (*Kimyasal kons.=%20; Süre=12,5 dk; Mikrodalga gücü=400 W; Katı oranı=%12,5*), GLİ kömürleri için Deney 14'de (*Kimyasal kons.=%20; Süre=12,5 dk; Mikrodalga gücü=800 W; Katı oranı=%5*), YLİ kömürleri için Deney 9'da (*Kimyasal kons.=%20; Süre=12,5 dk; Mikrodalga gücü=800 W; Katı oranı=%20*) elde edilmiştir. ÇLİ, GLİ ve YLİ kömürlerine ait kükürt uzaklaştırma oranları ise sırasıyla, **%2,13**, **%2,58** ve **%4,36**, kül uzaklaştırma oranları ise sırasıyla %-6,12, %-3,89 ve %-2,45 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar klasik ısıtma sonuçlarıyla karşılaştırılırsa, kükürt uzaklaştırma ve kül uzaklaştırma oranlarında çok büyük değişimler meydana gelmemiştir. Deney şartları incelendiğinde ise, klasik ısıtmada olduğu gibi optimum kükürt uzaklaştırma oranı her üç kömürde de %20 kimyasal konsantrasyonunda elde edilirken, optimum liç süresi ÇLİ ve GLİ kömürlerinde 75, YLİ kömürlerinde ise 120 dakikayken, mikrodalga işlemlerinde optimum liç süresi her üç kömürde de 12,5 dakika olarak bulunmuştur. Kükürt uzaklaştırmada her ne kadar da asetik asidin etkisinin olmadığı belirlenmiş olsa da mikrodalga enerjinin kimyasal reaksiyonları hızlandığı, optimum sonuçlara daha kısa sürede ulaşıldığı bir kez daha görülmüştür.

Çizelge 4.56. Mikrodalga ısıtma kullanılarak $C_2H_4O_2$ ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.

Sıra No	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	KUO	KÜL	KUO	KÜL	KUO	KÜL
1	0,04	-5,20	2,11	-2,21	3,81	2,81
2	1,35	-5,38	1,45	-4,79	3,56	1,14
3	0,33	-4,08	-0,66	-5,88	3,92	2,63
4	0,97	-7,48	2,26	-4,13	2,84	-2,13
5	0,45	-5,60	2,01	-3,34	3,74	0,98
6	0,51	-6,45	1,94	-3,93	2,80	-1,51
7	-0,56	-4,29	0,46	-3,42	4,78	1,46
8	0,32	-4,22	3,06	-2,00	4,45	2,44
9	1,94	-6,13	0,94	-5,18	4,36	-2,45
10	0,45	-5,60	2,01	-3,34	3,74	0,98
11	-0,64	-4,93	0,01	-3,47	2,54	-1,15
12	0,45	-5,60	2,01	-3,34	3,74	0,98
13	0,14	-4,58	2,19	-1,95	2,97	2,75
14	1,09	-6,81	2,58	-3,89	2,92	0,81
15	-0,47	-3,37	1,11	-2,41	5,07	3,92
16	0,89	-5,74	-0,04	-3,74	4,36	2,46
17	2,00	-3,71	1,02	-3,54	4,33	3,09
18	-1,34	-8,61	1,85	-2,72	3,16	-1,97
19	2,13	-6,12	3,14	-1,81	3,19	1,32
20	-1,58	-6,06	1,57	-2,49	3,80	3,31
21	-0,20	-5,97	1,38	-3,67	2,71	-1,47
22	0,90	-6,82	1,70	-4,27	3,09	-2,95
23	1,22	-4,92	2,11	-3,06	4,47	2,82
24	0,26	-6,77	1,94	-3,59	1,65	-1,96
25	0,43	-6,90	2,38	-3,65	4,99	1,49
26	-1,04	-5,95	1,53	-4,29	4,54	2,29
27	1,41	-6,24	2,49	-2,38	3,54	-1,60

Regresyon model katsayıları incelendiğinde ise kükürt uzaklaştırmayı etkileyen en önemli bağımsız değişkenin ÇLİ kömürleri için liç süresi (Z), GLİ ve YLİ kömürleri için kimyasal konsantrasyonu (KK) olduğu görülmüştür. Bu değişkenlerden liç süresinin kükürt uzaklaştırma oranına negatif, kimyasal konsantrasyonun GLİ kömürlerinde pozitif, YLİ kömürlerinde negatif katkı yaptığı belirlenmiştir. Bağımsız değişkenlere göre üretilmiş kükürt uzaklaştırma oranı modellerinin R^2 'leri incelendiğinde, ÇLİ ve GLİ kömürlerinin sırasıyla %80 ve %83 olarak oldukça iyi bir seviyede, diğer kömür yatağı olan YLİ kömürlerinde ise %64 olarak düşük bir seviyede elde edilmiştir.

Çizelge 4.57. Mikrodalga ısıtmada $C_2H_4O_2$ ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri.

Kömür Cinsi	Regresyon Modeli	R^2
ÇLİ	$-0,814+0,04xKK-0,174xZ+0,1562xMG+0,1247xKO+0,0107xKK^2+8,15x10^{-4}xZ^2-1,71x10^{-3}xMG^2+1,39x10^{-3}xKO^2+4,44x10^{-3}xKKxZ-3,33x10^{-3}xKKxMG-8,89x10^{-3}xKKxKO+1,2x10^{-3}xZxMG+3,64x10^{-3}xZxKO+3,16x10^{-17}xMGxKO$	80,17
GLİ	$1,6939+0,206xKK-0,143xZ+3,467x10^{-2}xMG+8,98x10^{-2}xKO-2,659x10^{-3}xKK^2-3,3x10^{-3}xZ^2-1,19x10^{-3}xMG^2+1,87x10^{-3}xKO^2+6x10^{-3}xKKxZ-3,33x10^{-4}xKKxMG-8,89x10^{-3}xKKxKO+3,8x10^{-3}xZxMG+4,4x10^{-5}xZxKO-3,33x10^{-5}xMGxKO$	83,99
YLİ	$2,7367-0,23xKK+0,0808xZ+5,58x10^{-3}xMG+0,183xKO+5,18x10^{-5}xKK^2-2,28x10^{-3}xZ^2-8,33x10^{-6}xMG^2+2,27x10^{-3}xKO^2+4,44x10^{-5}xKKxZ+3,33x10^{-3}xKKxMG+8,93x10^{-3}xKKxKO+1,73x10^{-3}xZxMG-8,89x10^{-3}xZxKO-4,98x10^{-3}xMGxKO$	64,50

Çizelge 4.58'de verilen varyans analizlerinde, modellerin geçerliliğini test etmek için 0,05 anlamlılık düzeyi (%95 güven aralığı) seçilmiştir. Üç kömür (ÇLİ, GLİ ve YLİ) için üretilen model F değerleri sırasıyla 3,47; 4,50; 1,56 olarak bulunmuştur. Ek 7'den 2,53 olarak okunan $F_{0,05(14,12)}$ değerinden, ÇLİ ve GLİ kömürleri için üretilen model F değeri büyük çıkmıştır. $F_{hesaplanan} > F_{çizelge}$ şartı ÇLİ ve GLİ kömürleri için sağlanmış ve bu kömürler için kullanılan regresyon modelinin, sistemi matematiksel olarak ifade ettiği kabul edilmiştir. Diğer kömür olan YLİ kömürlerinde ise $F_{hesaplanan} > F_{çizelge}$ şartı sağlanamamıştır. Çizelge 4.58'de $P < 0,05$ koşulunu sağlayarak kükürt uzaklaştırma oranı üzerinde etkin olan en önemli iki parametre ÇLİ kömürleri için KK ve MG, YLİ kömürleri için Z ve MG olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.58. Mikrodalga ısıtma ve $C_2H_4O_2$ ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).

Değişim Kaynağı	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	F	Prob>F	F	Prob>F	F	Prob>F
Regresyon	3,47	0,019	4,50	0,006	1,56	0,224
KK	2,11	0,172	0,01	0,928	2,94	0,112
Z	0,22	0,647	6,51	0,025	0,77	0,399
MG	4,70	0,051	6,50	0,025	0,00	0,964
KO	0,01	0,917	0,01	0,930	6,71	0,024
KK²	3,75	0,077	0,63	0,444	0,00	0,991
Z²	0,02	0,886	0,97	0,345	0,26	0,622
MG²	4,82	0,049	6,41	0,026	0,00	0,990
KO²	0,06	0,806	0,31	0,587	0,25	0,623
KK*Z	0,48	0,501	2,39	0,148	0,00	0,993
KK*MG	1,93	0,190	0,05	0,823	2,91	0,114
KK*KO	1,93	0,190	5,25	0,041	2,94	0,112
Z*MG	0,25	0,626	6,82	0,023	0,79	0,392
Z*KO	0,32	0,579	0,00	0,991	2,91	0,114
MG*KO	0,00	1,000	0,00	0,982	6,51	0,025

Peroksiasetik asit (PAA) ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneyleri: Klasik ısıtma yöntemleri kullanılarak peroksiasetik asit ($CH_3COOH-H_2O_2$) ortamında %56'lara varan bir kükürt uzaklaştırma oranına ulaşılmış ve mikrodalga ısıtma yöntemi kullanılarak bu deneyler tekrarlanmıştır. Deney sonucunda elde edilen kömür numunelerinin analizleri yapılarak kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) ve kül

uzaklaştırma oranı (KÜL) Çizelge 4.59'da, bağımsız değişkenlerin beşli kombinasyonları ile ikinci dereceden regresyon modelleri kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) için Çizelge 4.60'da, varyans analizleri de (ANOVA) Çizelge 4.61'de verilmiştir.

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, optimum kükürt uzaklaştırma oranı ÇLİ kömürleri için Deney 13'de (*Kimyasal kons.=%12,5; Süre=12,5 dk; Mikrodalga gücü=400 W; Katı oranı=%5*), GLİ ve YLİ kömürleri için Deney 19'da (*Kimyasal kons.=%20; Süre=12,5 dk; Mikrodalga gücü=400 W; Katı oranı=%12,5*) elde edilmiştir. ÇLİ, GLİ ve YLİ kömürlerine ait kükürt uzaklaştırma oranları ise sırasıyla, **%62,97**, **%50,17** ve **%69,20**, kül uzaklaştırma oranları ise sırasıyla %38,65, %35,95 ve %43,12 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar klasik ısıtma sonuçlarıyla karşılaştırılırsa, yaklaşık %5-10'luk bir değişimin olduğu, hidrojen peroksit deneylerinde olduğu gibi mikrodalga enerjinin oksitlenmeyi artırarak daha fazla kükürt çözülmesi sağladığı görülmüştür. Deney şartları incelendiğinde ise, klasik ısıtma ile yapılan PAA ortam deneylerinde optimum kükürt uzaklaştırma oranı ÇLİ kömürlerinde %20 kimyasal konsantrasyonda elde edilirken mikrodalga ısıtmada %12,5 kimyasal konsantrasyonunda elde edilmiş, diğer iki kömürde kimyasal konsantrasyonlarda bir değişiklik olmamıştır. Bunun yanında daha önceki deney sonuçlarında olduğu gibi bu çalışmada da liç süresinden büyük avantaj sağlanmaktadır. Klasik ısıtmada optimum kükürt uzaklaştırma oranı her üç kömürde de 75 dakikada elde edilirken, mikrodalga enerji ile bu süre 12,5 dakikaya düşürülmüştür.

Çizelge 4.59. Mikrodalga ısıtma kullanılarak PAA ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.

Sıra No	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	KUO	KÜL	KUO	KÜL	KUO	KÜL
1	56,55	35,55	42,62	28,79	55,58	44,72
2	41,50	26,93	29,44	24,33	44,32	36,71
3	32,46	22,17	28,44	29,31	31,83	26,99
4	40,45	23,92	41,01	33,59	50,20	28,75
5	45,13	27,47	37,26	31,13	46,32	35,93
6	50,26	25,79	36,01	23,28	50,39	23,09
7	37,95	28,72	40,30	25,11	43,96	35,22
8	59,94	31,32	28,74	28,49	42,74	22,05
9	41,90	28,60	45,38	35,94	56,55	24,69
10	45,13	27,47	37,26	31,13	46,32	35,93
11	33,96	26,39	40,07	28,46	49,87	35,15
12	45,13	27,47	37,26	31,13	46,32	35,93
13	62,97	38,65	42,08	21,14	49,54	37,11
14	40,85	25,01	44,89	26,93	39,73	28,15
15	56,83	28,12	37,12	26,34	45,79	37,89
16	38,89	30,25	47,78	32,98	44,32	43,77
17	43,96	29,02	25,19	19,67	26,84	48,11
18	49,48	21,32	40,83	22,12	41,50	35,75
19	36,59	32,77	50,17	35,95	69,20	43,12
20	47,57	26,34	38,21	26,32	45,88	36,17
21	34,93	21,62	42,23	33,77	39,86	26,81
22	30,35	19,84	39,24	34,20	43,47	25,97
23	45,75	31,57	38,20	32,47	43,78	46,33
24	48,18	26,38	37,39	23,79	53,32	43,53
25	59,38	35,23	46,03	28,14	59,71	27,65
26	46,06	33,79	36,43	33,78	47,31	43,99
27	47,97	29,16	29,63	26,48	50,63	36,87

Regresyon model katsayıları incelendiğinde ise kükürt uzaklaştırmayı etkileyen en önemli bağımsız değişkenin ÇLİ kömürleri için katı oranı (KO), GLİ ve YLİ kömürleri için liç süresi (Z) olduğu görülmüştür. Bu değişkenlerden katı oranının kükürt uzaklaştırma oranına negatif, liç süresinin ise pozitif katkı yaptığı belirlenmiştir. Bağımsız değişkenlere göre üretilmiş kükürt uzaklaştırma oranı modellerinin R^2 'leri incelendiğinde, ÇLİ ve YLİ kömürlerinin %77 ve %84 olarak oldukça iyi bir seviyede, diğer kömür olan GLİ kömürlerinde ise %65 olarak düşük bir seviyede elde edilmiştir.

Çizelge 4.60. Mikrodalga ısıtmada PAA ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri.

Kömür Cinsi	Regresyon Modeli	R ²
ÇLİ	$106,492 + 0,206519 \times \text{KK} - 0,8067 \times \text{Z} - 9,269 \times 10^{-2} \times \text{MG} - 3,11 \times \text{KO} - 0,09125 \times \text{KK}^2 + 0,004392 \times \text{Z}^2 - 8,69 \times 10^{-6} \times \text{MG}^2 + 0,05815 \times \text{KO}^2 - 0,01773 \times \text{KK} \times \text{Z} + 2,084 \times 10^{-3} \times \text{KK} \times \text{MG} + 3,11 \times 10^{-2} \times \text{KK} \times \text{KO} + 7,5167 \times 10^{-4} \times \text{Z} \times \text{MG} + 8,756 \times 10^{-3} \times \text{Z} \times \text{KO} + 1,65167 \times 10^{-3} \times \text{MG} \times \text{KO}$	77,07
GLİ	$23,65 + 0,827 \times \text{KK} + 2,554 \times \text{Z} - 0,02084 \times \text{MG} - 2,47 \times \text{KO} + 0,0185 \times \text{KK}^2 - 0,026 \times \text{Z}^2 - 2,136 \times 10^{-5} \times \text{MG}^2 + 0,0519 \times \text{KO}^2 - 0,0844 \times \text{KK} \times \text{Z} - 8,4167 \times 10^{-5} \times \text{KK} \times \text{MG} + 0,0267 \times \text{KK} \times \text{KO} - 1,334 \times 10^{-3} \times \text{Z} \times \text{MG} + 0,0578 \times \text{Z} \times \text{KO} + 4,167 \times 10^{-6} \times \text{MG} \times \text{KO}$	65,16
YLİ	$-6,62653 + 2,5764 \times \text{KK} + 3,69 \times \text{Z} + 0,008 \times \text{MG} - 0,2703 \times \text{KO} - 0,0223 \times \text{KK}^2 - 0,0268 \times \text{Z}^2 + 1,644 \times 10^{-5} \times \text{MG}^2 + 0,0334 \times \text{KO}^2 - 0,1026 \times \text{KK} \times \text{Z} - 1,08 \times 10^{-3} \times \text{KK} \times \text{MG} + 0,0933 \times \text{KK} \times \text{KO} - 1,58 \times 10^{-3} \times \text{Z} \times \text{MG} - 1,33 \times 10^{-2} \times \text{Z} \times \text{KO} - 1,335 \times 10^{-3} \times \text{MG} \times \text{KO}$	84,71

Çizelge 4.61'de verilen varyans analizlerinde, modellerin geçerliliğini test etmek için 0,05 anlamlılık düzeyi (%95 güven aralığı) seçilmiştir. Üç kömür (ÇLİ, GLİ ve YLİ) için üretilen model F değerleri sırasıyla 2,88; 1,60; 4,75 olarak bulunmuştur. Ek 7'den 2,53 olarak okunan $F_{0,05(14,12)}$ değerinden, ÇLİ ve YLİ kömürleri için üretilen model F değeri büyük çıkmıştır. $F_{hesaplanan} > F_{çizelge}$ şartı ÇLİ ve YLİ kömürleri için sağlanmış ve bu kömürler için kullanılan regresyon modelinin, sistemi matematiksel olarak ifade ettiği kabul edilmiştir. Diğer kömür olan GLİ kömürlerinde ise $F_{hesaplanan} > F_{çizelge}$ şartı sağlanamamıştır. Çizelge 4.61'de $P < 0,05$ koşulunu sağlayarak kükürt uzaklaştırma oranı üzerinde etkin olan en önemli iki parametre ÇLİ kömürleri için KK ve MG, YLİ kömürleri için KK ve Z olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.61. Mikrodalga ısıtma ve PAA ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).

Değişim Kaynağı	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	F	Prob>F	F	Prob>F	F	Prob>F
Regresyon	2,88	0,037	1,60	0,209	4,75	0,005
KK	2,51	0,139	0,01	0,935	2,52	0,138
Z	0,00	0,991	5,64	0,035	6,23	0,028
MG	12,67	0,004	0,09	0,773	0,10	0,753
KO	0,07	0,792	0,46	0,512	0,90	0,362
KK²	3,38	0,091	0,18	0,681	0,28	0,604
Z²	0,01	0,931	0,35	0,565	0,41	0,535
MG²	0,25	0,628	1,91	0,192	1,24	0,287
KO²	1,37	0,264	1,39	0,261	0,63	0,442
KK*Z	0,10	0,762	2,77	0,122	4,48	0,056
KK*MG	3,76	0,076	0,01	0,931	1,42	0,256
KK*KO	0,29	0,597	0,28	0,608	3,70	0,078
Z*MG	0,49	0,498	1,96	0,186	3,04	0,107
Z*KO	0,02	0,881	1,30	0,277	0,08	0,789
MG*KO	2,36	0,150	0,00	0,997	2,16	0,168

Demir Sülfat ($Fe_2(SO_4)_3$) ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneyleri: Önceki çalışmalarda kömürden kükürdün uzaklaştırılmasında çok büyük etkisinin olmadığı belirlenen demir sülfat ($Fe_2(SO_4)_3$) deneyleri, deney programı dikkate alınarak mikrodalga ısıtma yöntemiyle deneyler tekrarlanmıştır. Deney sonucunda elde edilen kömür numunelerinin analizleri yapılarak kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) ve kül

uzaklaştırma oranı (KÜL) Çizelge Ek 62'de, bağımsız değişkenlerin beşli kombinasyonları ile ikinci dereceden regresyon modelleri kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) için Çizelge Ek 63'de, varyans analizleri de (ANOVA) Çizelge Ek 64'de verilmiştir.

Sonuçlar incelendiğinde, optimum kükürt uzaklaştırma oranı ÇLİ ve GLİ kömürleri için Deney 14'de (*Kimyasal kons.=%20; Süre=12,5 dk; Mikrodalga gücü=800 W; Katı oranı=%5*), YLİ kömürleri için Deney 3'de (*Kimyasal kons.=%5; Süre=12,5 dk; Mikrodalga gücü=1200 W; Katı oranı=%12,5*) elde edilmiştir. ÇLİ, GLİ ve YLİ kömürlerine ait kükürt uzaklaştırma oranları ise sırasıyla, **%26,80**, **%12,81** ve **%16,82**, kül uzaklaştırma oranları ise sırasıyla %6,87, %9,32 ve %8,74 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar klasik ısıtma sonuçlarıyla karşılaştırılırsa, ÇLİ ve YLİ kömürlerinde kükürt uzaklaştırma ve kül uzaklaştırma oranlarında çok büyük değişimler meydana gelmemiş, GLİ kömürlerinde ise kükürt uzaklaştırma oranında %10 azalma meydana gelmiştir. Deney şartları incelendiğinde ise, klasik ısıtmada olduğu gibi mikrodalga ısıtmada da optimum kükürt uzaklaştırma oranı aynı kimyasal konsantrasyonlarında elde edilmiş ve optimum liç süreleri her üç kömürde de azalarak 12,5 dakikada olarak elde edilmiştir.

Çizelge 4.62. Mikrodalga ısıtma kullanılarak $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.

Sıra No	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	KUO	KÜL	KUO	KÜL	KUO	KÜL
1	21,17	8,39	11,10	9,97	10,99	6,91
2	17,87	4,33	13,10	12,53	15,92	8,57
3	14,82	6,59	10,90	8,77	16,82	8,74
4	25,46	4,93	12,78	9,54	8,12	5,76
5	21,62	6,10	11,98	9,92	12,64	6,10
6	18,87	6,81	12,33	11,01	9,66	4,67
7	21,05	5,36	9,52	8,15	13,13	8,25
8	18,34	7,79	11,93	9,44	9,89	6,81
9	23,05	4,36	12,39	10,25	8,86	4,81
10	21,62	6,10	11,98	9,92	12,64	6,10
11	22,97	5,81	10,96	9,87	14,28	5,29
12	21,62	6,10	11,98	9,92	12,64	6,10
13	24,63	6,34	10,55	9,73	12,19	4,76
14	26,80	6,87	12,81	9,32	6,52	4,22
15	17,00	6,57	11,60	9,34	14,79	8,24
16	18,30	6,88	12,63	11,82	13,35	6,53
17	17,63	6,82	12,52	11,29	14,20	6,44
18	18,59	5,86	10,58	10,11	9,18	7,43
19	24,03	6,61	12,35	9,06	6,05	5,47
20	22,14	7,83	12,08	11,58	15,28	10,39
21	21,73	5,91	12,02	10,39	12,73	6,39
22	23,63	5,62	10,89	8,49	9,07	5,93
23	20,20	6,05	12,86	10,68	11,76	6,96
24	21,11	6,15	11,09	9,15	13,79	6,24
25	22,63	7,84	10,55	7,68	10,75	5,95
26	22,08	6,65	11,51	8,21	11,89	7,06
27	21,60	6,54	12,46	11,63	13,38	5,14

Çizelge 4.63. Mikrodalga ısıtmada $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri.

Kömür Cinsi	Regresyon Modeli	R^2
ÇLİ	$11,1356 + 0,1554 \times \text{KK} + 0,5243 \times \text{Z} + 0,1848 \times \text{MG} - 0,427 \times \text{KO} - 0,01143 \times \text{KK}^2 - 0,0165 \times \text{Z}^2 - 1,93 \times 10^{-3} \times \text{MG}^2 + 0,0168 \times \text{KO}^2 + 3,11 \times 10^{-2} \times \text{KK} \times \text{Z} + 3,82 \times 10^{-3} \times \text{KK} \times \text{MG} + 1,05 \times 10^{-16} \times \text{KK} \times \text{KO} - 6,67 \times 10^{-3} \times \text{Z} \times \text{MG} - 8,89 \times 10^{-3} \times \text{Z} \times \text{KO} - 1,667 \times 10^{-5} \times \text{MG} \times \text{KO}$	76,11
GLİ	$4,9836 - 4,33 \times 10^{-2} \times \text{KK} - 0,233 \times \text{Z} + 0,1078 \times \text{MG} + 0,27 \times \text{KO} + 6,22 \times 10^{-3} \times \text{KK}^2 + 1,11 \times 10^{-3} \times \text{Z}^2 - 1,59 \times 10^{-3} \times \text{MG}^2 - 5,3 \times 10^{-3} \times \text{KO}^2 + 6,22 \times 10^{-3} \times \text{KK} \times \text{Z} - 1,33 \times 10^{-3} \times \text{KK} \times \text{MG} - 6,7 \times 10^{-3} \times \text{KK} \times \text{KO} + 3,33 \times 10^{-3} \times \text{Z} \times \text{MG} - 4,4 \times 10^{-5} \times \text{Z} \times \text{KO} - 1,65 \times 10^{-3} \times \text{MG} \times \text{KO}$	76,25
YLİ	$4,8439 - 9,48 \times 10^{-2} \times \text{KK} + 0,2185 \times \text{Z} + 0,2737 \times \text{MG} + 0,269 \times \text{KO} - 0,0156 \times \text{KK}^2 - 2,96 \times 10^{-5} \times \text{Z}^2 - 1,879 \times 10^{-3} \times \text{MG}^2 - 6,718 \times 10^{-3} \times \text{KO}^2 - 4,44 \times 10^{-3} \times \text{KK} \times \text{Z} + 1,65 \times 10^{-3} \times \text{KK} \times \text{MG} + 4,44 \times 10^{-3} \times \text{KK} \times \text{KO} - 5 \times 10^{-3} \times \text{Z} \times \text{MG} - 1,45 \times 10^{-16} \times \text{Z} \times \text{KO} - 3,32 \times 10^{-3} \times \text{MG} \times \text{KO}$	79,95

Regresyon model katsayıları incelendiğinde ise kükürt uzaklaştırmayı etkileyen en önemli bağımsız değişkenin ÇLİ kömürleri için liç süresi (Z), GLİ kömürleri için katı oranı (KO) ve YLİ kömürleri için mikrodalga gücü (MG) olduğu görülmüş ve bu değişkenlerin kükürt uzaklaştırma oranına pozitif katkı yaptığı belirlenmiştir. Bağımsız değişkenlere göre üretilmiş kükürt uzaklaştırma oranı modellerinin R^2 'leri incelendiğinde %75-80 arasında oldukça iyi bir seviyede elde edilmiştir.

Çizelge 4.64'de verilen varyans analizlerinde, modellerin geçerliliğini test etmek için 0,05 anlamlılık düzeyi (%95 güven aralığı) seçilmiştir. Üç kömür (ÇLİ, GLİ ve YLİ) için üretilen model F değerleri sırasıyla 2,73; 2,75; 3,42 olarak bulunmuştur. Ek 7'den 2,53 olarak okunan $F_{0,05(14,12)}$ değerinden, üç kömür için de üretilen model F değerleri büyük çıkmıştır. $F_{hesaplanan} > F_{çizelge}$ şartı üç farklı kömür için de sağlanmış ve bu kömürler için kullanılan regresyon modelinin, sistemi matematiksel olarak ifade ettiği kabul edilmiştir. Çizelge 4.64'de $P < 0,05$ koşulunu sağlayarak kükürt uzaklaştırma oranı üzerinde etkin olan en önemli iki parametre her üç kömür için de Z ve MG olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.64. Mikrodalga ısıtma ve $Fe_2(SO_4)_3$ ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).

Değişim Kaynağı	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	F	Prob>F	F	Prob>F	F	Prob>F
Regresyon	2,73	0,044	2,75	0,043	3,42	0,020
KK	0,44	0,520	0,71	0,416	0,08	0,787
Z	0,97	0,344	3,59	0,083	0,78	0,395
MG	0,73	0,310	8,20	0,014	1,03	0,329
KO	0,00	0,981	0,83	0,379	0,35	0,564
KK²	0,49	0,497	2,47	0,142	1,42	0,256
Z²	1,02	0,323	0,08	0,784	0,00	0,998
MG²	0,71	0,417	8,20	0,014	1,05	0,326
KO²	1,06	0,323	1,79	0,206	0,27	0,616
KK*Z	2,72	0,125	1,85	0,198	0,09	0,773
KK*MG	0,29	0,599	0,61	0,452	0,09	0,775
KK*KO	0,00	1,000	2,16	0,168	0,09	0,773
Z*MG	0,89	0,364	3,78	0,076	0,78	0,393
Z*KO	0,22	0,646	0,00	0,992	0,00	1,000
MG*KO	0,00	0,998	0,93	0,355	0,35	0,568

Formik asit (CO_2H_2) ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneyleri: Klasik ısıtma çalışmalarında ortalama %10-12 oranında kükürt uzaklaştırmayı sağlayan Formik asit (CO_2H_2) ortam deneyleri, mikrodalga ısıtma yöntemleri kullanılarak tekrarlanmıştır. Deney sonucunda elde edilen kömür numunelerinin analizleri yapılarak kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) ve kül uzaklaştırma oranı (KÜL) Çizelge 4.65'de, bağımsız değişkenlerin beşli kombinasyonları ile ikinci dereceden regresyon modelleri kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) için Çizelge 4.66'da, varyans analizleri de (ANOVA) Çizelge 4.67'de verilmiştir.

Sonuçlar incelendiğinde, optimum kükürt uzaklaştırma oranı ÇLİ/Çan kömürleri için Deney 4'de (*Kimyasal kons.=%20; Süre=20 dk; Mikrodalga gücü=800 W; Katı oranı=%12,5*), GLİ/48 kömürleri için Deney 22'de (*Kimyasal kons.=%20; Süre=12,5 dk; Mikrodalga gücü=1200 W; Katı oranı=%12,5*), YLİ/Hüsamlar kömürleri için Deney 9'da (*Kimyasal kons.=%20; Süre=12,5 dk; Mikrodalga gücü=800 W; Katı oranı=%20*) elde edilmiştir. ÇLİ, GLİ ve YLİ kömürlerine ait kükürt uzaklaştırma oranları ise sırasıyla, **%17,52**, **%20,17** ve **%17,17**, kül uzaklaştırma oranları ise sırasıyla %11,17, %17,61 ve %14,36 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar, klasik ısıtma sonuçlarıyla karşılaştırılırsa, kükürt uzaklaştırma oranlarında ortalama %4-8'lik bir artış meydana gelmiş ve kül uzaklaştırma oranlarında da benzer artışlar görülmüştür. Bu artışların asıl nedeni, daha önceki asit türlerinde de değinildiği gibi mikrodalga enerjinin atomlar arası etkileşimi hızlandığı ve daha çok kükürt çözünmesi sağlamasıdır. Bu durum aynı zamanda liç süresinde de çok büyük avantajlar sağlamaktadır. Klasik ısıtmada ÇLİ kömürlerinde optimum liç süresi 120 dakika, GLİ ve YLİ kömürlerinde 75 dakika olarak bulunurken, mikrodalga ısıtmada ÇLİ kömürlerinde 20 dakika, GLİ ve YLİ kömürlerinde 12,5 dakika olarak bulunmuştur. Bu durum her üç kömürde de 6 kat liç süresinden avantaj sağlamaktadır.

Çizelge 4.65. Mikrodalga ısıtma kullanılarak CO₂H₂ ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.

Sıra No	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	KUO	KÜL	KUO	KÜL	KUO	KÜL
1	16,03	15,98	14,44	15,73	14,18	12,43
2	12,00	16,17	13,48	16,08	14,91	14,99
3	16,29	20,03	14,27	18,06	12,59	11,20
4	17,52	11,17	18,17	14,26	17,36	15,05
5	16,71	16,76	17,35	17,07	15,23	12,95
6	16,92	12,26	19,26	18,43	16,38	11,19
7	16,96	12,62	18,53	18,05	11,57	11,15
8	16,50	19,09	18,22	15,89	11,50	12,57
9	16,86	12,08	15,28	14,62	17,77	14,36
10	16,71	16,76	17,35	17,07	15,23	12,95
11	16,49	17,53	17,45	16,41	11,55	10,45
12	16,71	16,76	17,35	17,07	15,23	12,95
13	14,67	15,16	18,07	18,53	16,31	13,27
14	14,96	15,36	17,01	13,07	16,13	12,89
15	16,27	12,57	16,34	16,54	14,45	13,32
16	16,10	13,25	18,68	18,72	13,09	12,69
17	10,86	12,35	15,11	16,88	14,25	12,83
18	14,91	14,35	19,52	17,61	14,73	14,61
19	17,18	13,40	18,16	15,08	15,64	13,68
20	15,92	16,43	12,81	13,53	10,79	11,53
21	14,47	18,44	17,34	16,25	15,79	12,31
22	15,91	12,94	20,17	17,61	15,72	11,56
23	17,27	17,94	17,15	17,88	10,71	10,78
24	16,02	11,58	17,55	16,27	15,02	12,10
25	16,16	12,91	19,00	20,09	15,33	15,73
26	13,69	15,84	16,06	15,71	15,63	11,64
27	15,15	17,60	17,67	16,43	15,21	12,24

Regresyon model katsayıları incelendiğinde ise kükürt uzaklaştırmayı etkileyen en önemli bağımsız değişkenin ÇLİ ve YLİ kömürleri için liç süresi (Z), GLİ kömürleri için kimyasal konsantrasyonu (KK) olduğu görülmüş ve bu değişkenlerin kükürt uzaklaştırma oranına pozitif katkı yaptığı belirlenmiştir. Bağımsız değişkenlere göre üretilmiş kükürt uzaklaştırma oranı modellerinin R²'leri incelendiğinde, ÇLİ ve YLİ kömürlerinin %75 olarak oldukça iyi bir seviyede, diğer kömür olan GLİ kömürlerinde ise %68 olarak düşük bir seviyede elde edilmiştir.

Çizelge 4.66. Mikrodalga ısıtmada CO₂H₂ ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri.

Kömür Cinsi	Regresyon Modeli	R ²
ÇLİ	$5,64-0,3565xKK+0,452xZ+0,1037xMG-0,2288xKO+7,99x10^{-3}xKK^2-9,76x10^{-3}xZ^2+2,2x10^{-4}xMG^2-7,3x10^{-3}xKO^2-0,022xKKxZ+5x10^{-3}xKKxMG+3,55x10^{-2}xKKxKO-6,65x10^{-3}xZxMG+3,12x10^{-2}xZxKO+9,98x10^{-3}xMGxKO$	75,11
GLİ	$10,6569+0,4131xKK-0,283xZ-0,2664xMG+0,19xKO-8,267x10^{-3}xKK^2+5,02x10^{-3}xZ^2+1,07x10^{-3}xMG^2-5,73x10^{-3}xKO^2-8,89x10^{-3}xKKxZ+6,67x10^{-3}xKKxMG-8,93x10^{-3}xKKxKO+6,667x10^{-3}xZxMG-4,44x10^{-5}xZxKO+1,88x10^{-3}xMGxKO$	68,79
YLİ	$3,277+9,67x10^{-3}xKK+0,48xZ+1,98x10^{-2}xMG+0,38xKO+4,73x10^{-3}xKK^2-8,71x10^{-3}xZ^2-2,22x10^{-3}xMG^2-6,76x10^{-3}xKO^2+4,71x10^{-3}xKKxZ+3,33x10^{-3}xKKxMG-8,67x10^{-3}xKKxKO+1,667x10^{-3}xZxMG-2,22x10^{-2}xZxKO+6,68x10^{-3}xMGxKO$	75,76

Çizelge 4.67'de verilen varyans analizlerinde, modellerin geçerliliğini test etmek için 0,05 anlamlılık düzeyi (%95 güven aralığı) seçilmiştir. Üç kömür (ÇLİ, GLİ ve YLİ) için üretilen model F değerleri sırasıyla 2,59; 1,89; 2,68 olarak bulunmuştur. Ek 7'den 2,53 olarak okunan $F_{0,05(14,12)}$ değerinden, ÇLİ ve YLİ kömürleri için üretilen model F değeri büyük çıkmıştır. $F_{hesaplanan} > F_{çizelge}$ şartı ÇLİ ve YLİ kömürleri için sağlanmış ve bu kömürler için kullanılan regresyon modelinin, sistemi matematiksel olarak ifade ettiği kabul edilmiştir. Diğer kömür olan GLİ kömürlerinde ise $F_{hesaplanan} > F_{çizelge}$ şartı sağlanamamıştır. Çizelge 4.67'de $P < 0,05$ koşulunu sağlayarak kükürt uzaklaştırma oranı üzerinde etkin olan en önemli iki parametre ÇLİ kömürleri için KO ve Z, YLİ kömürleri için KO ve MG olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.67. Mikrodalga ısıtma ve CO_2H_2 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).

Değişim Kaynağı	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	F	Prob>F	F	Prob>F	F	Prob>F
Regresyon	2,59	0,053	1,89	0,138	2,68	0,047
KK	0,90	0,360	2,15	0,168	0,62	0,446
Z	1,39	0,261	1,90	0,193	0,16	0,698
MG	0,01	0,924	0,41	0,534	2,48	0,141
KO	3,91	0,071	0,17	0,688	2,49	0,141
KK²	0,43	0,526	0,53	0,481	0,22	0,649
Z²	0,64	0,440	0,19	0,667	0,74	0,407
MG²	0,02	0,900	0,45	0,517	2,41	0,146
KO²	0,36	0,562	0,25	0,623	0,44	0,518
KK*Z	2,38	0,149	0,46	0,511	0,16	0,694
KK*MG	0,89	0,364	1,83	0,201	0,58	0,462
KK*KO	6,33	0,027	0,46	0,509	0,55	0,473
Z*MG	1,58	0,233	1,83	0,201	0,14	0,711
Z*KO	4,87	0,048	0,00	0,997	3,60	0,082
MG*KO	3,56	0,084	0,15	0,709	2,32	0,154

Tetrachloroethylene (C₂Cl₄) ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneyleri:

Klasik ısıtma çalışmalarında oldukça güzel sonuçlar elde edilen Tetrachloroethylene (C₂Cl₄) ortam deneyleri, mikrodalga ısıtma yöntemleri kullanılarak tekrarlanmıştır. Deney sonucunda elde edilen kömür numunelerinin analizleri yapılarak kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) ve kül uzaklaştırma oranı (KÜL) Çizelge 4.68'de,

bağımsız değişkenlerin beşli kombinasyonları ile ikinci dereceden regresyon modelleri kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) için Çizelge 4.70'de, varyans analizleri de (ANOVA) Çizelge 4.71'de verilmiştir.

Çizelge 4.68. Mikrodalga ısıtma kullanılarak C_2Cl_4 ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.

Sıra No	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	KUO	KÜL	KUO	KÜL	KUO	KÜL
1	55,76	33,82	60,83	32,89	53,60	32,62
2	49,85	28,52	56,25	28,45	50,15	28,23
3	58,97	35,59	64,84	29,28	44,41	29,03
4	71,71	31,10	76,33	39,24	66,98	39,91
5	61,72	33,76	56,88	30,96	48,40	30,68
6	71,20	42,86	76,91	36,74	64,46	33,38
7	59,67	33,83	71,17	31,79	66,96	31,48
8	52,01	38,58	45,41	30,79	45,90	33,10
9	72,23	29,96	71,84	36,49	49,77	31,16
10	61,72	33,76	56,88	30,96	48,40	30,68
11	56,26	33,69	68,15	25,04	68,59	29,73
12	61,72	33,76	56,88	30,96	48,40	30,68
13	61,87	36,72	44,00	24,11	59,65	29,84
14	72,67	42,00	74,64	37,47	67,09	32,13
15	57,37	33,48	67,64	28,60	51,54	22,40
16	50,98	23,65	57,06	28,21	46,93	25,98
17	54,49	22,42	60,88	25,68	49,11	26,45
18	66,32	36,89	61,12	38,81	60,68	32,51
19	71,32	32,92	67,19	39,64	67,42	31,32
20	57,77	27,55	46,46	31,43	55,72	28,20
21	65,64	36,93	67,69	23,57	64,31	33,26
22	75,94	44,05	76,05	39,32	71,72	38,98
23	69,73	38,65	71,70	33,19	49,10	34,90
24	71,23	34,86	50,93	25,74	66,54	33,46
25	67,82	33,68	47,76	38,13	45,07	29,87
26	63,15	38,90	74,91	33,72	60,15	31,43
27	65,06	34,61	49,07	35,21	57,06	33,93

Mikrodalga deney sonuçları incelendiğinde, optimum kükürt uzaklaştırma oranı ÇLİ ve YLİ kömürleri için Deney 22'de (*Kimyasal kons.= %40; Süre=12,5 dk; Mikrodalga gücü=1200 W; Katı oranı= %12,5*) ve GLİ kömürleri için Deney 6'da (*Kimyasal kons.= %40; Süre=5 dk; Mikrodalga gücü=800 W; Katı oranı= %12,5*)

elde edilmiştir. ÇLİ, GLİ ve YLİ kömürlerine ait kükürt uzaklaştırma oranları ise sırasıyla, **%75,94**, **%76,91** ve **%71,72**, kül uzaklaştırma oranları ise sırasıyla **%44,05**, **%36,74** ve **%38,98** olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, klasik ısıtma sonuçlarıyla karşılaştırılırsa, ÇLİ ve GLİ kömürlerindeki kükürt uzaklaştırma oranlarında ortalama %3-6'lık, YLİ kömürlerinde %13'lik bir artış meydana gelmiştir. Kül uzaklaştırma oranlarında ise daha önceki çalışmalarda elde edildiği gibi %3-6 oranında bir artış görülmüştür. Klasik ısıtma deney şartları karşılaştırılırsa, kimyasal konsantrasyonlarında bir değişimin olmadığı görülmeye rağmen, liç süresinde büyük avantajlar elde edildiği görülmüştür.

Asit türleri içerisinde en iyi sonuçların elde edildiği asit türü olan C_2Cl_4 deneylerinden optimum sonuçların elde edildiği numunelerdeki kükürt dağılımı Çizelge 4.69 da verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi ÇLİ kömürlerinin organik kükürt içeriği %3,67'den %0,51'e, GLİ kömürlerinin organik kükürt içeriği %3,05'den %0,49'a, YLİ kömürlerinin organik kükürt içeriği %3,33'den %0,71'e düşürülmüştür. C_2Cl_4 asit türü kullanılarak organik kükürdün büyük bölümü bu yolla uzaklaştırılmıştır.

Çizelge 4.69. Mikrodalga ısıtma kullanılarak optimum C_2Cl_4 ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçlarındaki kükürt dağılımı.

Kükürt Türü	Kömür Yatağı		
	ÇLİ	GLİ	YLİ
Organik Kükürt Oranı (%)	0,51	0,49	0,71
Diğer Kükürt Oranı (%)	0,63	0,41	0,52
Toplam Kükürt Oranı (%)	1,14	0,90	1,23

Kükürt türlerinin oransal olarak uzaklaştırılmaları hesaplanırsa ÇLİ kömürlerindeki organik kükürdün %86'sı, piritik ve sülfat kükürdünün %42,7'si, GLİ kömürlerinde organik kükürdün %83,9'u, piritik ve sülfat kükürdünün %51,2'si, YLİ kömürlerinde organik kükürdün %78,7'si, piritik ve sülfat kükürdünün %50,0'si uzaklaştırılmıştır.

Regresyon model katsayıları incelendiğinde ise kükürt uzaklaştırmayı etkileyen en önemli bağımsız değişkenin ÇLİ ve YLİ kömürleri için katı oranı (KO), GLİ kömürleri için kimyasal konsantrasyonu (KK) olduğu görülmüştür. Bu değişkenlerin kükürt uzaklaştırma oranına negatif katkı yaptığı belirlenmiştir. Bağımsız değişkenlere göre üretilmiş kükürt uzaklaştırma oranı modellerinin R^2 'leri incelendiğinde, ÇLİ, GLİ ve YLİ kömürlerinin sırasıyla, %78, %71 ve %67 olarak elde edilmiştir.

Çizelge 4.71'de verilen varyans analizlerinde, modellerin geçerliliğini test etmek için 0,05 anlamlılık düzeyi (%95 güven aralığı) seçilmiştir. Üç kömür (ÇLİ, GLİ ve YLİ) için üretilen model F değerleri sırasıyla 3,13; 2,12; 1,77 olarak bulunmuştur. Ek 7'den 2,53 olarak okunan $F_{0,05(14,12)}$ değerinden, sadece ÇLİ kömürleri için üretilen model F değeri büyük çıkmıştır. $F_{hesaplanan} > F_{çizelge}$ şartı sadece ÇLİ kömürleri için sağlanmış ve bu kömürler için kullanılan regresyon modelinin, sistemi matematiksel olarak ifade ettiği kabul edilmiştir. Diğer kömürler olan GLİ ve YLİ kömürlerinde ise $F_{hesaplanan} > F_{çizelge}$ şartı sağlanamamıştır. Çizelge 4.67'de $P < 0,05$ koşulunu sağlayarak kükürt uzaklaştırma oranı üzerinde etkin olan en önemli iki parametre ÇLİ kömürleri için Z ve MG olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.70. Mikrodalga ısıtmada C_2Cl_4 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri.

Kömür Cinsi	Regresyon Modeli	R^2
ÇLİ	$67,7494 - 0,5768 \times KK - 1,039 \times Z + 2,72 \times 10^{-1} \times MG - 2,88 \times KO + 1,17 \times 10^{-2} \times KK^2 - 1,56 \times 10^{-2} \times Z^2 - 3,75 \times 10^{-3} \times MG^2 + 0,0622 \times KO^2 + 0,0178 \times KK \times Z + 1,692 \times 10^{-3} \times KK \times MG + 2,667 \times 10^{-2} \times KK \times KO + 6,68 \times 10^{-3} \times Z \times MG + 7,11 \times 10^{-2} \times Z \times KO - 1,667 \times 10^{-3} \times MG \times KO$	78,53
GLİ	$45,17 - 3,464 \times KK - 1,054 \times Z + 0,0206 \times MG + 1,87 \times KO + 0,168 \times KK^2 + 8,6 \times 10^{-2} \times Z^2 - 9,78 \times 10^{-6} \times MG^2 - 3,6 \times 10^{-2} \times KO^2 + 1,77 \times 10^{-2} \times KK \times Z + 1,23 \times 10^{-3} \times KK \times MG - 7,1 \times 10^{-2} \times KK \times KO - 1,5 \times 10^{-3} \times Z \times MG + 8,8 \times 10^{-3} \times Z \times KO - 1,08 \times 10^{-3} \times MG \times KO$	71,17
YLİ	$84,48 - 1,377 \times KK - 1,098 \times Z - 5,9 \times 10^{-2} \times MG - 2,123 \times KO + 8,07 \times 10^{-2} \times KK^2 + 8,88 \times 10^{-2} \times Z^2 + 3,942 \times 10^{-5} \times MG^2 + 8,04 \times 10^{-2} \times KO^2 + 1,87 \times 10^{-2} \times KK \times Z + 1,08 \times 10^{-3} \times KK \times MG - 5,78 \times 10^{-2} \times KK \times KO - 1,16 \times 10^{-3} \times Z \times MG - 1,027 \times 10^{-2} \times Z \times KO + 7,5 \times 10^{-4} \times MG \times KO$	67,37

Çizelge 4.71. Mikrodalga ısıtma ve C_2Cl_4 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).

Değişim Kaynağı	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	F	Prob>F	F	Prob>F	F	Prob>F
Regresyon	3,13	0,027	2,12	0,100	1,77	0,164
KK	0,04	0,854	2,54	0,137	0,32	0,584
Z	0,11	0,743	0,00	0,976	0,01	0,920
MG	0,37	0,556	0,08	0,781	0,00	0,987
KO	0,01	0,906	0,01	0,905	0,11	0,742
KK²	1,14	0,307	5,12	0,043	1,73	0,213
Z²	0,13	0,727	1,35	0,268	2,09	0,173
MG²	0,37	0,554	0,14	0,714	3,33	0,093
KO²	2,02	0,181	0,24	0,636	1,71	0,215
KK*Z	0,50	0,495	0,04	0,839	0,07	0,796
KK*MG	0,03	0,861	0,59	0,458	0,66	0,431
KK*KO	1,11	0,312	0,69	0,423	0,66	0,431
Z*MG	0,12	0,730	0,87	0,369	0,77	0,399
Z*KO	1,98	0,185	0,01	0,919	0,02	0,887
MG*KO	0,01	0,931	0,46	0,512	0,32	0,583

Optimum şartlarda ikili kombinasyonlar ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneyleri: Ultrasonik/mikrodalga ısıtma yöntemlerinin kullanıldığı bu kısımda, klasik ısıtma yöntemlerinde olduğu gibi ikili asit ortam kombinasyonu ile deneyler gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında, $HNO_3+C_2Cl_4$ ve $PAA+C_2Cl_4$ ortam karışımları denenmiştir. $HNO_3+C_2Cl_4$ asit kombinasyonlarında deneyler HNO_3 'ün optimum şartlarında gerçekleştirilmiş ve C_2Cl_4 deneylerinin optimum sonuçlarında elde edilen kimyasal konsantrasyonu ilave edilmiştir. Buna göre; her üç kömür için de HNO_3 kimyasal konsantrasyonu %30, liç süresi 12,5 dakika, mikrodalga gücü 1200 W ve katı oranı %12,5 olarak ayarlanmış ve %40 oranında C_2Cl_4 sisteme ilave edilmiştir.

$PAA+C_2Cl_4$ deneyleri ise PAA'nın optimum şartlarında gerçekleştirilmiş ve C_2Cl_4 deneylerinin optimum sonuçlarında elde edilen kimyasal konsantrasyonu ilave edilmiştir. Buna göre; ÇLİ kömürlerinde PAA kimyasal konsantrasyonu %12,5, liç süresi 12,5 dakika, mikrodalga gücü 400 W ve katı oranı %5 olarak, GLİ ve YLİ kömürlerinde PAA kimyasal konsantrasyonu %20, liç süresi 12,5 dakika, mikrodalga gücü 400 W ve katı oranı %12,5 olarak ayarlanmış ve sisteme %40 oranında C_2Cl_4 ilave edilerek deneyler gerçekleştirilmiştir.

Bu şartlarda gerçekleştirilen deneylerden elde edilen kükürt uzaklaştırma oranları (KUO) ve kül uzaklaştırma oranları (KÜL) Çizelge 4.72'de verilmiştir.

Çizelge 4.72. Mikrodalga ıstımda ikili kimyasal kombinasyonları ile elde edilen KUO ve KÜL değerleri.

Kombinasyon Türü	Kömür Cinsi					
	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	KUO (%)	KÜL (%)	KUO (%)	KÜL (%)	KUO (%)	KÜL (%)
HNO₃+C₂Cl₄	92,17	43,01	89,77	43,36	90,03	46,22
PAA+C₂Cl₄	76,31	44,86	80,46	44,47	72,52	42,16

Çizelge 4.68'den de görüldüğü gibi HNO₃'ün tek başına kullanımında ÇLİ, GLİ ve YLİ kömürlerinden sırasıyla %43, %46 ve %48 oranlarında, C₂Cl₄'ün tek başına kullanımında sırasıyla %75, %76 ve %71 oranlarında kükürt uzaklaştırılıyorken, bu iki asidin birlikte kullanılmasıyla bu oranlar sırasıyla %92,17, %89,77 ve %90,03'e yükselmiştir. Bu artışın ana nedenini organik ve piritik kükürdün uzaklaştırılmasında kullanılan asitlerin birlikte kullanılıyor olması klasik ısıtma çalışmalarında açıklanmıştır. Bu durum Çizelge 4.73 de verilen kükürt dağılımlarında da görülmektedir. Bunun dışında klasik ısıtmaya göre mikrodalga ısıtma ile kükürt uzaklaştırma oranlarında %10'luk artışlarda görülmüştür.

Çizelge 4.73. Mikrodalga ısıtma kullanılarak optimum HNO₃+C₂Cl₄ ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçlarındaki kükürt dağılımı.

Kükürt Türü	Kömür Yatağı		
	ÇLİ	GLİ	YLİ
Organik Kükürt Oranı (%)	0,11	0,13	0,13
Diğer Kükürt Oranı (%)	0,36	0,37	0,35
Toplam Kükürt Oranı (%)	0,47	0,49	0,48

Kükürt türlerinin oransal olarak uzaklaştırılmaları hesaplanırsa ÇLİ kömürlerindeki organik kükürdün %97'si, piritik ve sülfat kükürdünün %67,3'ü, GLİ kömürlerinde organik kükürdün %95'i, piritik ve sülfat kükürdünün %55,9'ü, YLİ

kömürlerinde organik kükürdün %96'sı, piritik ve sülfat kükürdünün %66,4'ü uzaklaştırılmıştır.

Diğer taraftan PAA'nın tek başına kullanımında ÇLİ, GLİ ve YLİ kömürlerinde sırasıyla %62, %50 ve %69 oranlarında kükürt uzaklaştırılıyorken, sisteme Cl_2Cl_4 ilave edilmesiyle bu oranlar %76,31, %80,46 ve %72,52'ye yükselmiştir. Sonuçlar Cl_2Cl_4 'ün tek başına kullanımıyla elde edilen değerler ile karşılaştırılırsa çok büyük değişimlerin olmadığı görülmüştür. Bu durumun iki kimyasal türünün de organik kükürt türleri üzerinde etkili olmasından kaynaklandığı söylenebilir. Bu durum Çizelge 4.74 de verilen kükürt dağılımlarında da görülmektedir. Ayrıca ultrasonik/mikrodalga ısıtma teknolojisinin kullanımıyla kükürt uzaklaştırma oranında %10'a yakın bir artış olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.74. Mikrodalga ısıtma kullanılarak optimum $\text{PAA}+\text{C}_2\text{Cl}_4$ ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçlarındaki kükürt dağılımı.

Kükürt Türü	Kömür Yatağı		
	ÇLİ	GLİ	YLİ
Organik Kükürt Oranı (%)	0,42	0,36	0,53
Diğer Kükürt Oranı (%)	0,71	0,40	0,67
Toplam Kükürt Oranı (%)	1,13	0,76	1,20

Kükürt türlerinin oransal olarak uzaklaştırılmaları hesaplanırsa ÇLİ kömürlerindeki organik kükürdün %88,5'i, piritik ve sülfat kükürdünün %35,5'i, GLİ kömürlerinde organik kükürdün %88,2'si, piritik ve sülfat kükürdünün %52,3'ü, YLİ kömürlerinde organik kükürdün %84'ü, piritik ve sülfat kükürdünün %35,6'sı uzaklaştırılmıştır.

4.1.2. Bazı Ortam Deneyleri

Bu yöntemde, bazı ortamda bulunan Na^+ , K^+ , OH^- iyonları kömürün bünyesinde bulunan organik ve/veya inorganik bileşikler ile reaksiyona girmekte ve kömür yapısının bir bölümünü çözerek uzaklaştırmaktadır. NaOH , KOH gibi

bazıklar kullanarak oluşturulan bazık çözeltilerle kömürden kükürdün uzaklaştırılması bazı araştırmacılar tarafından denenmiştir. Bu yolla piritik ve sülfatik kükürdün önemli bir kısmı, organik kükürdün ise %40-50 oranlarında uzaklaştırıldığı belirlenmiştir. Ayrıca bazık ortamda kükürt uzaklaştırma oranının kömürün yatağına ve yapısına göre değişiklik gösterdiği çeşitli araştırmacılar tarafından ifade edilmiştir (Araya ve ark, 1987: Kara ve Ceylan, 1988: Lee ve Shon, 1997: Bolat ve ark, 1998: Lolja, 1999: Mukherjee ve ark, 2001: Mukherjee ve ark, 2003a: Mukherjee ve Borthakur: 2003c: Lui ve ark, 2008: Demir, 2011). Bunun dışında kömür bünyesinde bulunan mineral maddelerden bazıları da oluşturulan bazık ortam ile reaksiyona girerek yeni çözülebilir silikatlar ve alüminatlar oluşturmakta, buda kömürün külünde artışa neden olabilmektedir. Oluşan bu yeni yapıların uzaklaştırılması için seyreltik asit çözeltilerinin kullanılması tavsiye edilmektedir (Yang ve ark, 1985: Sharma ve Gihar, 1991: Mukherjee ve Borthakur, 2003c: Demir, 2011).

ÇLİ/Çan, GLİ/48 ve YLİ/Hüsamlar bölge kömürleri ile yapılan çalışmalarda NaOH, KOH, Ca(OH)₂, Ethanol (C₂H₆O), Methanol (CH₄O) ve bunlara ilave olarak NaOH+Ethanol, KOH+Ethanol, Ca(OH)₂+Ethanol, NaOH+Methanol, KOH+Methanol ve Ca(OH)₂+Methanol karışımları da kullanılmıştır.

Bazık kimyasal ortamda gerçekleştirilen deneylerde kimyasal konsantrasyonu, ortam sıcaklığı, liç süresi, karıştırma hızı, katı oranı gibi çalışma parametrelerinin kükürt ve kül uzaklaştırmaya olan etkileri incelenmiştir. Çalışmalar hem klasik ısıtma yöntemleri kullanılarak hem de ultrasonik/mikrodalga reaktör ile ısıtma yöntemi kullanılarak yapılmış ve mikrodalga enerjinin kükürt ve kül uzaklaştırmadaki etkisi belirlenmiştir.

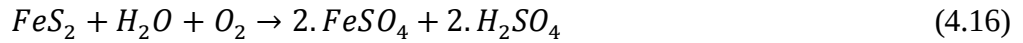
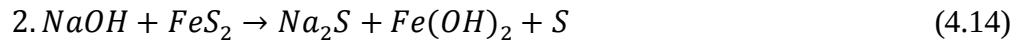
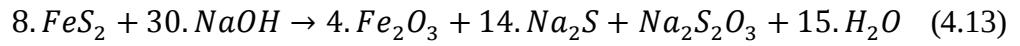
4.1.2.1. Klasik Isıtma Yöntemleri Kullanılarak Yapılan Bazık Ortam Deneyleri

Kimyasal liç sırasında gerekli olan ortam ısısının klasik ısıtma yöntemleri ile ayarlandığı bu kısımda, her üç kömürden de (ÇLİ, GLİ ve YLİ) kükürt uzaklaştırma çalışmaları yapılmıştır. Organik ve piritik kükürdün uzaklaştırılmasının hedeflendiği çalışmalarda Çizelge 3.16'da verilen değişken seviyeleri kullanılmış ve Çizelge

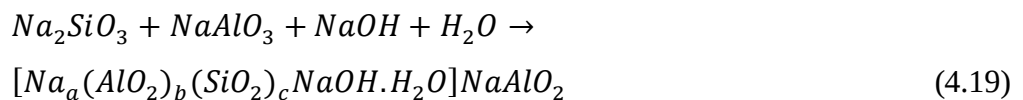
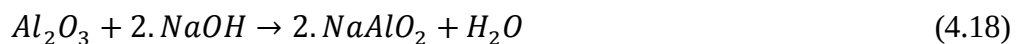
3.13'de verilen deney programı dikkate alınmıştır. Aynı deneyler üç kömürde de tekrarlanmıştır. Yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar baz türüne göre aşağıda verilmiştir.

Sodyum hidroksit (NaOH) ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneyleri:

Sodyum hidroksit (NaOH), piritik kükürdün ve organik kükürdün bir kısmını uzaklaştırmada kullanıldığı daha önceki çalışmalarda görülmüştür. Bunun yanında çözülebilen farklı bileşikler de oluşmaktadır. Sodyum hidroksit ile piritik kükürt arasında meydana gelen reaksiyonlar Denklem 4.13-4.16'da verilmiştir.



Çeşitli araştırmacılar tarafından verilen kimyasal reaksiyonlara göre demir sülfatlar, demir oksitler, demir hidroksiller, sodyum sülfürler ve kükürt elementi açığa çıkmaktadır. Kömür yapısında bulunan silikatlar ve alüminatlar ile sodyum hidroksit arasında aşağıda verilen kimyasal tepkimeler meydana gelerek yeni çözülebilir silikat ve alüminatlar oluşmaktadır. Bu bileşiklerin çözelti içerisinde artan konsantrasyonları ile yeni çözünemeyen bileşikler oluşmakta ve ortamda çökerek kül artışına neden olmaktadır (Denklem 4.17-4.19).



Sodyum hidroksitin (NaOH) kullanıldığı bu çalışmada, üç bölgeye ait kömürlerden organik ve piritik kükürdün uzaklaştırılması amaçlanmıştır. NaOH ile gerçekleştirilen kükürt uzaklaştırma çalışmaları yöntem kısmında belirtildiği şekilde tasarlanan deney programına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar sonucunda elde edilen kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) ve kül uzaklaştırma oranı (KÜL) Çizelge 4.75'de verilmiştir. Elde edilen bu sonuçlardan yola çıkarak, YYY ile modelleme çalışmaları yapılmış, bağımsız değişkenlerin beşli kombinasyonları için ikinci dereceden regresyon modelleri kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) için Çizelge 4.76'da verilmiştir. Ayrıca bu modellerin hassasiyetini, uygunluğunu ve yeterliliğini belirlemek amacı ile yapılan varyans analizleri (ANOVA) Çizelge 4.77'de verilmiştir.

Elde edilen sonuçlarla ilgili genel bir değerlendirme yapacak olursak, optimum kükürt uzaklaştırma oranı ÇLİ kömürlerinde Deney 36'da (*Kimyasal kons.=1,25 M; Sıcaklık=60 °C; Süre=75 dk; Karıştırma hızı=1350 d/d; Katı oranı=%5*) % **22,39**, GLİ kömürlerinde Deney 32'de (*Kimyasal kons.=0,5 M; Sıcaklık=60 °C; Süre=75 dk; Karıştırma hızı=1350 d/d; Katı oranı=%12,5*) %**22,56** ve YLİ kömürlerinde Deney 2'de (*Kimyasal kons.=1,25 M; Sıcaklık=90 °C; Süre=75 dk; Karıştırma hızı=1350 d/d; Katı oranı=%12,5*) %**27,97** olarak elde edilmiştir. Kül uzaklaştırma oranları sırasıyla, %-5,45, %-10,25, %-25,15 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre kükürt NaOH ile piritik kükürdün büyük bir bölümünün uzaklaştırıldığı, organik kükürdün ise küçük bir kısmının uzaklaştığı, kömürlerin yapısına göre kükürt uzaklaştırma oranının değiştiği söylenebilir.

Çizelge 4.75. Klasik ısıtma kullanılarak NaOH ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.

Sıra No	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	KUO	KÜL	KUO	KÜL	KUO	KÜL
1	11,28	-6,02	11,92	-18,47	15,62	-26,12
2	14,70	-8,84	18,23	-20,18	27,97	-28,15
3	7,86	-8,91	10,30	-14,69	10,35	-21,45
4	13,71	-5,52	13,18	-13,18	14,48	-23,87
5	9,20	-13,84	8,33	-22,61	15,87	-29,14
6	8,24	-9,65	14,40	-17,45	23,23	-2,96
7	9,21	-6,21	4,77	-16,24	5,27	-24,87
8	4,42	-10,52	4,34	-18,14	5,64	-27,75
9	13,32	-8,12	18,26	-14,65	23,56	-21,02
10	13,01	-8,69	13,94	-10,12	11,66	-18,15
11	12,82	-2,90	14,80	-15,25	21,18	-22,15
12	5,79	-8,96	6,88	-22,32	12,29	-29,12
13	7,19	-9,98	10,24	-26,17	20,78	-35,41
14	11,91	-10,65	16,73	-17,98	19,62	-24,15
15	7,56	-11,29	9,82	-14,15	10,83	-22,78
16	8,21	-12,96	11,09	-28,42	20,60	-37,42
17	14,55	-6,85	18,16	-19,87	27,72	-28,62
18	12,42	-4,10	12,63	-22,05	19,51	-29,05
19	8,44	-9,85	9,76	-21,89	18,06	-29,12
20	15,32	-6,85	18,95	-13,52	20,17	-22,18
21	5,72	-9,98	10,33	-21,28	16,01	-28,47
22	16,35	-5,85	14,93	-22,15	22,49	-30,35
23	5,41	-12,18	6,37	-25,45	13,70	-32,18
24	11,28	-6,02	11,92	-18,47	15,62	-26,12
25	11,28	-6,02	11,92	-18,47	15,62	-26,12
26	7,00	-11,98	-0,33	-26,84	8,46	-33,89
27	11,28	-6,02	11,92	-18,47	15,62	-26,12
28	9,61	-3,45	8,46	-11,15	8,72	-19,87
29	11,28	-6,02	11,92	-18,47	15,62	-26,12
30	14,20	-9,88	11,76	-26,35	20,42	-33,12
31	17,63	-5,75	15,12	-15,95	17,51	-23,95
32	14,01	-4,48	22,56	-10,25	24,88	-18,42
33	7,05	-8,84	6,33	-16,55	6,55	-23,28
34	14,76	-4,44	15,24	-7,48	14,17	-15,15
35	11,94	-5,98	5,23	-22,85	10,17	-30,32
36	22,39	-5,45	19,09	-18,86	26,54	-26,74
37	13,75	-5,94	7,21	-20,89	11,55	-27,26
38	10,94	-3,65	14,97	-8,52	12,92	-14,68
39	9,90	-6,44	12,65	-16,65	14,97	-25,25
40	10,21	-6,87	13,03	-8,96	12,99	-18,23
41	13,05	-7,45	12,15	-24,23	23,11	-32,14
42	14,01	-12,11	16,99	-23,87	25,22	-32,98
43	17,30	-2,05	16,58	-12,42	20,27	-19,32
44	11,28	-6,02	11,92	-18,47	15,62	-26,12
45	9,16	-12,25	8,28	-22,74	14,03	-30,06
46	12,87	-3,85	15,94	-14,25	19,82	-21,16

Çizelge 4.76. Klasik ısıtmada NaOH ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri.

Kömür Cinsi	Regresyon Modeli	R ²
ÇLİ	$14,0856+0,0683889 \times \text{KK}+0,11286 \times \text{S}+0,0648133 \times \text{Z}-0,0125754 \times \text{KH}-0,324219 \times \text{KO}+0,168889 \times \text{KK}^2+1,11111 \times 10^{-5} \times \text{S}^2+8,31276 \times 10^{-5} \times \text{Z}^2+7,14667 \times 10^{-6} \times \text{KH}^2+0,0186519 \times \text{KO}^2-0,023 \times \text{KK} \times \text{S}+0,011037 \times \text{KK} \times \text{Z}+0,00163556 \times \text{KK} \times \text{KH}-0,112444 \times \text{KK} \times \text{KO}-0,00140926 \times \text{S} \times \text{Z}+5,02222 \times 10^{-5} \times \text{S} \times \text{KH}-0,00192222 \times \text{S} \times \text{KO}+4,07407 \times 10^{-5} \times \text{Z} \times \text{KH}-0,00256296 \times \text{Z} \times \text{KO}-9,24444 \times 10^{-5} \times \text{KH} \times \text{KO}$	86,18
GLİ	$4,55902-2,46243 \times \text{KK}+0,0733611 \times \text{S}-0,0153784 \times \text{Z}+0,0166428 \times \text{KH}+0,0658 \times \text{KO}+0,0148148 \times \text{KK}^2+0,000287963 \times \text{S}^2+9,67078 \times 10^{-5} \times \text{Z}^2-2,37037 \times 10^{-7} \times \text{KH}^2-0,00226667 \times \text{KO}^2+0,0228889 \times \text{KK} \times \text{S}+0,00259259 \times \text{KK} \times \text{Z}+1,04 \times 10^{-3} \times \text{KK} \times \text{KH}-0,0137778 \times \text{KK} \times \text{KO}+1,7037 \times 10^{-4} \times \text{S} \times \text{Z}-5,88889 \times 10^{-5} \times \text{S} \times \text{KH}-0,00294444 \times \text{S} \times \text{KO}-3,40741 \times 10^{-6} \times \text{Z} \times \text{KH}-0,00241481 \times \text{Z} \times \text{KO}+1,12 \times 10^{-4} \times \text{KH} \times \text{KO}$	97,78
YLİ	$4,67076-2,8982 \times \text{KK}+0,157117 \times \text{S}-0,0106111 \times \text{Z}+0,0129426 \times \text{KH}-0,253507 \times \text{KO}+1,71593 \times \text{KK}^2+0,000275231 \times \text{S}^2+0,000370062 \times \text{Z}^2+2,3363 \times 10^{-6} \times \text{KH}^2+0,00286296 \times \text{KO}^2-0,0296667 \times \text{KK} \times \text{S}+0,0153333 \times \text{KK} \times \text{Z}+5,3333 \times 10^{-5} \times \text{KK} \times \text{KH}+0,120444 \times \text{KK} \times \text{KO}-8,71074 \times 10^{-4} \times \text{S} \times \text{Z}+7,2444 \times 10^{-5} \times \text{S} \times \text{KH}-0,00141111 \times \text{S} \times \text{KO}-4,07407 \times 10^{-5} \times \text{Z} \times \text{KH}-0,00234074 \times \text{Z} \times \text{KO}-4,62222 \times 10^{-5} \times \text{KH} \times \text{KO}$	98,00

Sodyum hidroksit ortam deneylerinde, çözülebilir silikatlar ve alüminatlar oluşmakta, bunların artan konsantrasyonları ile çözünemeyen yeni bileşikler meydana gelerek, kül miktarlarında artışlara neden olmaktadır. Artan kül miktarları dikkatlice incelendiğinde üç kömürde de farklı oranlarda çıktığı, bu durumun kömürlerin içerdiği SiO_2 ve Al_2O_3 gibi safsızlıklardan meydana geldiği görülmüştür. ÇLİ, GLİ ve YLİ kömürleri için daha önce belirlenen $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ içerikleri sırasıyla %3,78, %5,01 ve %7,96'dır (Çizelge 3.5).

Kömürlere ait regresyon model katsayıları incelendiğinde ise ÇLİ kömüründe NaOH ile kükürt uzaklaştırmayı etkileyen en önemli bağımsız değişken katı oranı iken, GLİ ve YLİ kömürlerinde kimyasal konsantrasyonu olmaktadır. Ayrıca bu değişkenlerin artması kükürt uzaklaştırma oranına negatif etki yaptığı ve kükürt uzaklaştırma oranını düşürdüğü görülmektedir. Bunun yanında aynı çizelgelerde bulunan bağımsız değişkenlere göre üretilmiş kükürt uzaklaştırma oranı modellerinin R^2 'leri incelendiğinde, üç kömür için de %85'in üzerinde ve elde edilen modelin güvenilir olduğu görülmüştür.

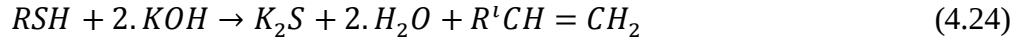
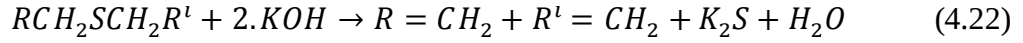
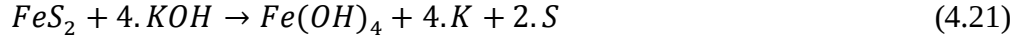
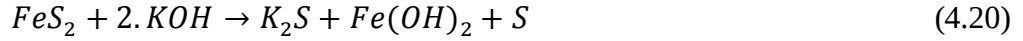
Çizelge 4.77'de verilen varyans analizlerinde modellerin geçerliliği test etmek için 0,05 anlamlılık düzeyi (%95 güven aralığı) seçilmiştir. Görüldüğü gibi, model F değerleri sırasıyla 61,33; 7,80; 54,94 olarak bulunmuştur ve Ek 7'den 2,075 olarak okunan $F_{0,05(20,25)}$ değerinden büyük çıkmışlardır. $F_{\text{hesaplanan}} > F_{\text{çizelge}}$ şartı sağlandığından dolayı kullanılan regresyon modelinin sistemi matematiksel olarak ifade ettiği kabul edilmiştir. Seçilen anlamlılık düzeyi gereğince model için hesaplanan Prob>F değeri 0,05'ten küçük ($P < 0,05$) olmalıdır. Bu şartlarda modeli oluşturan her parametre de uygulanarak, incelenen parametrelerden hangisinin ayırmada daha etkin olduğu belirlenmiştir. Buna göre Çizelge 4.77'de $P < 0,05$ koşulunu sağlayarak kükürt uzaklaştırma oranı üzerinde etkili olan en önemli iki parametrenin GLİ ve ÇLİ kömürleri için KH ve KO, YLİ kömürleri için KH ve S olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.77. Klasik ısıtma ve NaOH ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).

Değişim Kaynağı	YLI		GLİ		ÇLİ	
	F	Prob>F	F	Prob>F	F	Prob>F
Regresyon	61,33	0,00	7,80	0,000	54,94	0,000
KK	44,93	0,00	0,07	0,800	0,00	0,951
S	263,83	0,00	0,14	0,709	75,11	0,000
Z	98,94	0,00	2,94	0,099	24,37	0,000
KH	697,69	0,00	69,96	0,000	880,99	0,000
KO	94,68	0,00	63,48	0,000	101,93	0,000
KK²	7,55	0,011	0,04	0,852	0,00	0,975
S²	0,50	0,487	0,00	0,984	1,01	0,325
Z²	4,55	0,043	0,11	0,742	0,58	0,455
KH²	0,87	0,359	3,96	0,058	0,02	0,898
KO²	0,21	0,651	4,32	0,048	0,24	0,626
KK*S	1,65	0,210	0,48	0,494	1,82	0,189
KK*Z	0,99	0,328	0,25	0,622	0,05	0,820
KK*KH	0,00	0,977	0,38	0,543	0,59	0,450
KK*KO	1,70	0,204	0,72	0,404	0,04	0,841
S*Z	5,17	0,032	6,51	0,017	0,36	0,552
S*KH	2,47	0,129	0,57	0,456	3,02	0,095
S*KO	0,37	0,546	0,34	0,567	3,02	0,095
Z*KH	1,75	0,197	0,85	0,365	0,02	0,881
Z*KO	2,32	0,141	1,34	0,257	4,57	0,043
KH*KO	0,06	0,804	0,12	0,730	0,68	0,417

Potasyum hidroksit (KOH) ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneyleri:

Potasyum hidroksit (KOH), piritik kükürdün ve organik kükürdün uzaklaştırılmasında kullanılan diğer bir kimyasaldır. Sodyum hidroksit ortamda olduğu gibi piritik kükürt ve organik kükürt ile çeşitli kimyasal tepkimelere girmekte ve çözülebilen bileşikler oluşturmaktadır. Bunun yanında kömürün bünyesinde bulunan SiO₂, Al₂O₃ ve Fe₂O₃ gibi çeşitli bileşikler ile tepkimeye girerek çözünemeyen bileşiklerin oluşmasına neden olmaktadır. Kömürün bünyesinde ne kadar çok kömür dışı mineral varsa, artan bazik ortam konsantrasyonuyla bunlar önce çözünebilen, sonra birleşerek çözünemeyen bileşiklere dönüşmektedir. Potasyum hidroksit ile piritik kükürt ve organik yapı arasında meydana gelen kimyasal reaksiyonlar Denklem 4.20-4.24'de verilmiştir.



Potasyum hidroksit (KOH) ortam deneyleri, yöntem kısmında belirtildiği şekilde tasarlanan deney programına uygun olarak, sodyum hidroksit deneylerinde olduğu gibi üç kömür için de gerçekleştirilmiş ve sonuçlara ait kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) ile kül uzaklaştırma oranı (KÜL) Çizelge 4.78'de verilmiştir. Ayrıca bağımsız değişkenlerin beşli kombinasyonları ile hesaplanan ikinci dereceden regresyon modelleri, kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) için hesaplanmış ve Çizelge 4.79'da verilmiştir. Ayrıca bu modellere ait varyans analizleri de (ANOVA) Çizelge 4.80'de verilmiştir.

Çizelge 4.78. Klasik ısıtma kullanılarak KOH ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.

Sıra No	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	KUO	KÜL	KUO	KÜL	KUO	KÜL
1	9,64	-8,61	13,90	-20,14	21,36	-30,47
2	10,13	-9,18	15,10	-22,94	19,06	-45,66
3	5,78	-8,78	15,88	-19,96	22,36	-31,65
4	12,32	-7,04	15,93	-20,15	28,84	-24,15
5	12,99	-12,87	14,66	-28,18	24,27	-40,85
6	10,74	-8,42	7,62	-25,72	20,74	-33,14
7	8,92	-8,63	3,82	-20,03	22,90	-28,32
8	6,91	-8,12	1,85	-21,87	15,70	-39,25
9	10,73	-9,51	17,06	-23,19	29,69	-24,89
10	8,77	-8,56	15,01	-18,96	29,15	-22,87
11	7,31	-5,98	10,18	-17,05	16,97	-26,35
12	9,65	-8,12	2,88	-24,96	13,31	-39,19
13	11,43	-10,45	10,96	-29,42	11,07	-39,08
14	6,24	-10,21	17,54	-23,09	22,01	-33,45
15	6,35	-9,12	13,53	-21,86	24,64	-31,25
16	15,33	-10,28	9,77	-31,15	17,14	-51,29
17	8,15	-8,97	17,65	-21,21	20,83	-33,45
18	11,55	-7,29	13,00	-21,87	21,72	-31,66
19	7,67	-9,94	8,56	-24,65	12,37	-42,62
20	8,74	-8,34	17,28	-28,25	29,78	-24,86
21	6,83	-8,05	11,85	-21,11	15,99	-38,41
22	15,11	-7,46	10,35	-24,04	19,13	-34,87
23	10,30	-12,52	10,62	-29,69	17,75	-49,88
24	9,64	-8,61	13,90	-20,14	21,36	-30,47
25	9,64	-8,61	13,90	-20,14	21,36	-30,47
26	13,55	-10,98	5,90	-30,35	15,77	-48,05
27	9,64	-8,61	13,90	-20,14	21,36	-30,47
28	5,66	-5,05	7,47	-15,63	14,96	-30,99
29	9,64	-8,61	13,90	-20,14	21,36	-30,47
30	16,20	-10,05	14,18	-28,81	23,06	-41,13
31	11,97	-8,43	14,77	-22,04	28,39	-26,05
32	6,90	-7,02	20,03	-13,78	25,04	-26,82
33	9,75	-8,42	7,08	-22,76	20,79	-31,46
34	7,12	-6,26	12,06	-14,56	27,67	-18,74
35	8,56	-7,69	7,76	-22,03	15,11	-36,47
36	14,29	-8,43	17,40	-25,81	26,45	-28,49
37	12,88	-7,58	6,79	-22,89	20,55	-32,67
38	6,04	-5,25	15,35	-12,13	27,36	-15,61
39	8,38	-7,42	14,01	-19,26	22,31	-31,24
40	2,93	-6,45	12,85	-13,67	21,02	-23,78
41	10,61	-7,87	9,79	-23,95	12,73	-41,82
42	13,57	-11,46	18,11	-27,15	24,16	-42,92
43	10,63	-4,63	15,84	-14,08	25,06	-18,03
44	9,64	-8,61	13,90	-20,14	21,36	-30,47
45	11,16	-11,98	18,08	-25,45	25,31	-39,73
46	6,27	-5,13	14,00	-14,29	18,53	-24,98

Sonuçlarla incelendiğinde, optimum kükürt uzaklaştırma oranı ÇLİ kömürlerinde Deney 30'da (*Kimyasal kons.=2 M; Sıcaklık=60 °C; Süre=75 dk; Karıştırma hızı=975 d/d; Katı oranı=%5*) **%16,20**, GLİ kömürlerinde Deney 42'de (*Kimyasal kons.=2 M; Sıcaklık=60 °C; Süre=75 dk; Karıştırma hızı=1350 d/d; Katı oranı=%12,5*) **%18,11** ve YLİ kömürlerinde Deney 20'de (*Kimyasal kons.=1,25 M; Sıcaklık=30 °C; Süre=75 dk; Karıştırma hızı=1350 d/d; Katı oranı=%12,5*) **%29,78** olarak elde edilmiştir. Kül uzaklaştırma oranları sırasıyla, %-10,05, %-27,15, %-24,86 olarak bulunmuştur. KOH ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneylerinde de NaOH ile elde edilen sonuçlara yakın sonuçlar elde edilmiştir. ÇLİ ve YLİ kül uzaklaştırma oranlarında ise dikkat çekici bir azalma meydana gelmiştir. Bu durum, kömür bünyesinde bulunan bazı mineral maddelerin KOH ile bağ kurma afinitisinin NaOH'le oranla daha yüksek olmasıdır. Ayrıca üç kömür için elde edilen kül uzaklaştırma oranları incelendiğinde sodyum hidroksit deneylerinde açıklandığı gibi kömürlerin içerdiği SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ gibi safsızlık miktarları ile doğru orantılı arttığı görülmektedir. Kömürlere ait regresyon model katsayıları incelendiğinde ise her üç kömürde de KOH ile kükürt uzaklaştırmayı etkileyen en önemli bağımsız değişkenin kimyasal konsantrasyonu olduğu görülmektedir. Ayrıca bu değişkenin artması kükürt uzaklaştırma oranına ÇLİ ve GLİ kömürlerinde pozitif etki yaparken, YLİ kömürlerinde negatif etki yaptığı görülmektedir. Bunun yanında aynı çizelgelerde bulunan bağımsız değişkenlere göre üretilmiş kükürt uzaklaştırma oranı modellerinin R²'leri incelendiğinde, üç kömür için de %90'ın üzerinde ve elde edilen modellerin güvenilirliğinin oldukça yüksek olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.79. Klasik ısıtmada KOH ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri.

Kömür Cinsi	Regresyon Modeli	R ²
ÇLİ	$8,34869+3,97248 \times \mathbf{KK} -0,00522222 \times \mathbf{S} +0,0328043 \times \mathbf{Z} +0,00128356 \times \mathbf{KH} -0,357756 \times \mathbf{KO} +$ $0,251852 \times \mathbf{KK}^2 +3,51852 \times 10^{-5} \times \mathbf{S}^2 -2,1893 \times 10^{-4} \times \mathbf{Z}^2 +2,48889 \times 10^{-7} \times \mathbf{KH}^2 +0,00311111 \times \mathbf{KO}^2 +$ $0,0181111 \times \mathbf{KK} \times \mathbf{S} +0,00837037 \times \mathbf{KK} \times \mathbf{Z} -0,00171556 \times \mathbf{KK} \times \mathbf{KH} +0,0928889 \times \mathbf{KK} \times \mathbf{KO} -9,81481 \times 10^{-5} \times$ $\mathbf{S} \times \mathbf{Z} +2,77778 \times 10^{-5} \times \mathbf{S} \times \mathbf{KH} -5,88889 \times 10^{-4} \times \mathbf{S} \times \mathbf{KO} +1,82222 \times 10^{-5} \times \mathbf{Z} \times \mathbf{KH} -6,44444 \times 10^{-4} \times \mathbf{Z} \times \mathbf{KO} -$ $1,23556 \times 10^{-4} \times \mathbf{KH} \times \mathbf{KO}$	98,35
GLİ	$-5,95075+2,21894 \times \mathbf{KK} +0,237079 \times \mathbf{S} -0,00718025 \times \mathbf{Z} +0,0317111 \times \mathbf{KH} -0,398104 \times \mathbf{KO} +0,492222 \times \mathbf{KK}^2 -$ $0,000862731 \times \mathbf{S}^2 -9,49588 \times 10^{-5} \times \mathbf{Z}^2 -7,1037 \times 10^{-6} \times \mathbf{KH}^2 -0,000485185 \times \mathbf{KO}^2 -0,0268889 \times \mathbf{KK} \times \mathbf{S} +$ $0,0331852 \times \mathbf{KK} \times \mathbf{Z} -1,29778 \times 10^{-3} \times \mathbf{KK} \times \mathbf{KH} +0,00755556 \times \mathbf{KK} \times \mathbf{KO} -3,7963 \times 10^{-4} \times \mathbf{S} \times \mathbf{Z} -1,09333 \times 10^{-4} \times$ $\mathbf{S} \times \mathbf{KH} -0,00137778 \times \mathbf{S} \times \mathbf{KO} +7,11111 \times 10^{-6} \times \mathbf{Z} \times \mathbf{KH} +9,62963 \times 10^{-5} \times \mathbf{Z} \times \mathbf{KO} + 3,57333 \times 10^{-4} \times \mathbf{KH} \times \mathbf{KO}$	95,26
YLİ	$35,2214-0,700444 \times \mathbf{KK} -0,202922 \times \mathbf{S} -0,0379796 \times \mathbf{Z} +0,00306044 \times \mathbf{KH} -0,525604 \times \mathbf{KO} -0,0655556 \times$ $\mathbf{KK}^2 +0,000316435 \times \mathbf{S}^2 +6,32716 \times 10^{-5} \times \mathbf{Z}^2 +176444 \times 10^{-6} \times \mathbf{KH}^2 +0,0102481 \times \mathbf{KO}^2 +0,0275556 \times \mathbf{KK} \times \mathbf{S} +$ $0,0362222 \times \mathbf{KK} \times \mathbf{Z} -1,79556 \times 10^{-3} \times \mathbf{KK} \times \mathbf{KH} -0,0173333 \times \mathbf{KK} \times \mathbf{KO} +1,2963 \times 10^{-4} \times \mathbf{S} \times \mathbf{Z} +1,75556 \times 10^{-5} \times$ $\mathbf{S} \times \mathbf{KH} +0,0001 \times \mathbf{S} \times \mathbf{KO} +3,45185 \times 10^{-5} \times \mathbf{Z} \times \mathbf{KH} +0,000977778 \times \mathbf{Z} \times \mathbf{KO} -7,11111 \times 10^{-6} \times \mathbf{KH} \times \mathbf{KO}$	91,60

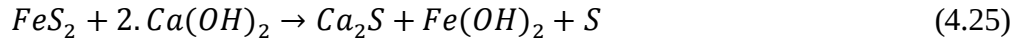
Çizelge 4.80'de verilen varyans analizlerinde modellerin geçerliliği test etmek için 0,05 anlamlılık düzeyi (%95 güven aralığı) seçilmiştir. Görüldüğü gibi, model F değerleri sırasıyla 74,66; 25,10; 13,62 olarak bulunmuştur ve Ek 7'den 2,075 olarak okunan $F_{0,05(20,25)}$ değerinden büyük çıkmışlardır. $F_{\text{hesaplanan}} > F_{\text{çizelge}}$ şartı sağlandığından dolayı kullanılan regresyon modelinin sistemi matematiksel olarak ifade ettiği kabul edilmiştir. Seçilen anlamlılık düzeyi gereğince model için hesaplanan Prob>F değeri 0,05'ten küçük ($P < 0,05$) olmalıdır. Bu şartlarda modeli oluşturan her parametre de uygulanarak, incelenen parametrelerden hangisinin ayırmada daha etkin olduğu belirlenmiştir. Buna göre Çizelge 4.80'de $P < 0,05$ koşulunu sağlayarak kükürt uzaklaştırma oranı üzerinde en etkili iki parametre, ÇLİ kömürleri için KK ve KO, GLİ kömürleri için KK ve KH, YLİ kömürleri için S ve Z olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.80. Klasik ısıtma ve KOH ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).

Değişim Kaynağı	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	F	Prob>F	F	Prob>F	F	Prob>F
Regresyon	74,66	0,000	25,10	0,000	13,62	0,000
KK	987,17	0,000	67,71	0,000	11,00	0,003
S	54,18	0,000	29,85	0,000	78,00	0,000
Z	21,42	0,000	0,72	0,405	83,03	0,000
KH	9,08	0,006	366,5	0,000	70,87	0,000
KO	296,72	0,000	11,12	0,003	22,22	0,000
KK²	0,57	0,457	0,51	0,483	0,01	0,938
S²	0,03	0,867	3,98	0,057	0,37	0,551
Z²	5,58	0,026	0,24	0,626	0,07	0,788
KH²	0,03	0,854	6,59	0,017	0,28	0,603
KO²	0,87	0,360	0,00	0,945	1,50	0,232
KK*S	2,16	0,154	1,11	0,303	0,79	0,381
KK*Z	1,04	0,318	3,79	0,063	3,09	0,091
KK*KH	3,03	0,094	0,40	0,531	0,53	0,475
KK*KO	3,55	0,071	0,01	0,942	0,02	0,890
S*Z	0,23	0,637	0,79	0,381	0,06	0,803
S*KH	1,27	0,270	4,58	0,042	0,08	0,779
S*KO	0,23	0,637	0,29	0,595	0,00	0,974
Z*KH	1,23	0,278	0,04	0,836	0,70	0,410
Z*KO	0,62	0,440	0,00	0,955	0,22	0,639
KH*KO	1,57	0,221	3,06	0,093	0,00	0,977

Kalsiyum hidroksit (Ca(OH)₂) ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneyleri:

Sodyum ve Potasyum hidroksit ortamlarda olduğu gibi kalsiyum hidroksit (Ca(OH)₂) ile hazırlanan ortamların piritik ve organik kükürt uzaklaştırmaya etkisini belirlemek için yapılan testler tekrarlanmıştır. Kalsiyum hidroksit deneylerinde de diğer bazik ortamlarda olduğu gibi piritik kükürt ve kömürün yanında bulunan silikatlar ve alüminatlar ile Ca(OH)₂ kimyasal tepkimeye girmekte ve kükürdün bir kısmı uzaklaştırılırken çözünemeyen bileşikler de meydana gelmektedir. Kalsiyum hidroksit ile piritik kükürt arasında meydana gelen kimyasal reaksiyon Denklem 4.25'de verilmiştir.



Kalsiyum hidroksit (Ca(OH)₂) deneyleri de diğer bazlarda olduğu gibi deney programına uygun olarak her üç kömür içinde ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda elde edilen kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) ve kül uzaklaştırma oranı (KÜL) Çizelge 4.81'de verilmiştir. Ayrıca bağımsız değişkenlerin beşli kombinasyonları ile hesaplanan ikinci dereceden regresyon modelleri, kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) için hesaplanmış ve Çizelge 4.82'de, bu modellere ait varyans analizleri de (ANOVA) Çizelge 4.83'de verilmiştir.

Çizelge 4.81. Klasik ısıtma kullanılarak $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.

Sıra No	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	KUO	KÜL	KUO	KÜL	KUO	KÜL
1	9,22	-8,81	9,00	-16,65	20,27	-13,69
2	13,25	-3,65	8,12	-16,82	20,29	-15,98
3	10,08	-4,87	7,98	-13,27	20,25	-22,36
4	8,52	-7,65	9,49	-18,26	20,62	-10,13
5	12,50	-9,82	3,18	-21,48	17,85	-24,81
6	11,08	-6,96	0,65	-20,45	19,34	-14,47
7	8,97	-5,98	10,88	-18,49	20,80	-7,26
8	11,57	-3,74	7,56	-15,88	20,73	-11,74
9	13,33	-4,96	1,47	-15,84	19,74	-23,44
10	12,53	-8,47	2,49	-17,68	20,28	-18,61
11	11,74	-2,36	6,51	-15,62	19,55	-5,89
12	11,79	-4,12	10,45	-18,26	19,69	-16,12
13	8,88	-10,78	13,66	-20,45	19,26	-27,93
14	8,98	-6,32	8,80	-14,44	19,11	-22,55
15	9,72	-7,48	-0,67	-19,47	20,64	-11,05
16	13,22	-6,28	7,80	-22,46	17,49	-27,30
17	10,17	-6,24	13,13	-16,02	20,63	-22,56
18	8,72	-5,74	13,37	-18,24	19,42	-14,11
19	10,80	-3,98	3,89	-18,04	20,64	-14,58
20	9,72	-4,63	3,85	-16,05	19,90	-25,75
21	10,28	-3,68	9,28	-18,25	19,59	-23,21
22	12,26	-4,18	7,03	-20,14	17,92	-17,48
23	9,66	-8,41	7,04	-20,08	19,30	-23,92
24	9,22	-8,81	9,00	-16,65	20,27	-13,69
25	9,22	-8,81	9,00	-16,65	20,27	-13,69
26	12,74	-9,46	7,08	-25,29	18,38	-25,47
27	9,22	-8,81	9,00	-16,65	20,27	-13,69
28	7,60	-4,54	5,54	-16,46	18,31	-18,65
29	9,22	-8,81	9,00	-16,65	20,27	-13,69
30	13,90	-9,45	9,63	-21,07	18,24	-23,65
31	12,81	-6,87	1,11	-22,06	18,66	-23,74
32	9,13	-2,98	5,93	-10,02	20,95	-3,25
33	11,58	-5,63	1,41	-22,28	18,05	-9,36
34	8,81	-3,71	1,59	-15,65	19,77	-6,87
35	11,81	-4,36	13,25	-19,46	20,40	-13,82
36	12,81	-6,09	11,09	-18,43	19,01	-23,29
37	10,15	-6,42	9,97	-24,87	19,30	-14,63
38	7,90	-3,63	10,26	-10,85	20,52	-18,96
39	7,35	-7,42	12,28	-21,85	20,05	-18,97
40	6,04	-1,36	4,32	-14,24	20,94	-4,29
41	12,02	-3,36	9,14	-17,63	20,65	-15,74
42	12,72	-6,94	6,29	-20,87	20,00	-25,39
43	9,90	-2,37	8,33	-14,23	19,96	-6,78
44	9,22	-8,81	9,00	-16,65	20,27	-13,69
45	12,44	-10,74	6,44	-21,68	21,02	-21,18
46	6,40	-3,12	9,17	-9,82	20,55	-18,98

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, optimum kükürt uzaklaştırma oranı ÇLİ kömürlerinde Deney 30'da (*Kimyasal kons.=2 M; Sıcaklık=60 °C; Süre=75 dk; Karıştırma hızı=975 d/d; Katı oranı=%5*) **%13,90**, GLİ kömürlerinde Deney 13'de (*Kimyasal kons.=2 M; Sıcaklık=60 °C; Süre=30 dk; Karıştırma hızı=975 d/d; Katı oranı=%12,5*) **%13,66** ve YLİ kömürlerinde Deney 45'de (*Kimyasal kons.=2 M; Sıcaklık=30 °C; Süre=75 dk; Karıştırma hızı=975 d/d; Katı oranı=%12,5*) **%21,02** olarak elde edilmiştir. Kül uzaklaştırma oranları sırasıyla, %-9,45, %-20,45, %-21,18 olarak bulunmuştur. Ca(OH)_2 ile yapılan deneylerde elde edilen kükürt uzaklaştırma oranları, NaOH ve KOH deneylerine göre daha düşük kalmaktadır. Deneylerde kullanılan kömürlerin yaklaşık %20-25 oranında piritik kükürt ihtiva ettikleri düşünüldüğünde Ca(OH)_2 ortam deneylerinde organik kükürdün neredeyse hiç uzaklaştırılmadığı düşünülebilir. Ayrıca daha önce yapılan bazik ortam deneylerinde olduğu gibi kömürlerin içerdiği kil ve benzeri silikat ve alüminatların miktarına bağlı olarak çözünemeyen bileşikler meydana gelmiş ve kül içerikleri artmıştır. Çeşitli kaynaklarda yeni oluşan bu kül içeriğinin seyreltik asitler ile giderildiğine değinilmiştir.

Kömürlere ait regresyon model katsayıları incelendiğinde ise her üç kömürde de Ca(OH)_2 ile kükürt uzaklaştırmayı etkileyen en önemli bağımsız değişkenin KOH'da olduğu gibi kimyasal konsantrasyonu olduğu görülmektedir. Ayrıca bu değişkenin artması kükürt uzaklaştırma oranına ÇLİ ve YLİ kömürlerinde negatif etki yaparken GLİ kömürlerinde pozitif etki yaptığı görülmektedir. Bunun yanında aynı çizelgelerde bulunan bağımsız değişkenlere göre üretilmiş kükürt uzaklaştırma oranı modellerinin R^2 'leri incelendiğinde, ÇLİ için %64, GLİ için %90 ve YLİ için %78 olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.82. Klasik ısıtmada $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri.

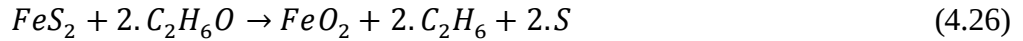
Kömür Cinsi	Regresyon Modeli	R^2
ÇLİ	$29,7125 - 21,453 \times \text{KK} + 0,206649 \times \text{S} + 0,115524 \times \text{Z} - 0,0556824 \times \text{KH} + 0,968989 \times \text{KO} + 2,61222 \times \text{KK}^2 - 5,07176 \times 10^{-4} \times \text{S}^2 - 2,59156 \times 10^{-4} \times \text{Z}^2 + 1,54622 \times 10^{-5} \times \text{KH}^2 - 0,0188556 \times \text{KO}^2 - 0,0485556 \times \text{KK} \times \text{S} + 0,00259259 \times \text{KK} \times \text{Z} + 0,0250133 \times \text{KK} \times \text{KH} - 0,008 \times \text{KK} \times \text{KO} - 8,7037 \times 10^{-4} \times \text{S} \times \text{Z} + 2,5111 \times 10^{-5} \times \text{S} \times \text{KH} - 1,922 \times 10^{-3} \times \text{S} \times \text{KO} + 3,1407 \times 10^{-5} \times \text{Z} \times \text{KH} - 2,4 \times 10^{-3} \times \text{Z} \times \text{KO} - 3,31556 \times 10^{-4} \times \text{KH} \times \text{KO}$	64,16
GLİ	$30,24 + 7,7112 \times \text{KK} - 0,146332 \times \text{S} - 0,00882747 \times \text{Z} - 0,0129256 \times \text{KH} - 0,399417 \times \text{KO} - 1,90593 \times \text{KK}^2 - 4,912 \times 10^{-4} \times \text{S}^2 - 5,38477 \times 10^{-4} \times \text{Z}^2 + 1,25926 \times 10^{-6} \times \text{KH}^2 - 0,004511 \times \text{KO}^2 + 0,03333 \times \text{KK} \times \text{S} - 0,03325 \times \text{KK} \times \text{Z} + 1,44288 \times 10^{-18} \times \text{KK} \times \text{KH} + 0,04444 \times \text{KK} \times \text{KO} + 7,407 \times 10^{-4} \times \text{S} \times \text{Z} + 1,05 \times 10^{-4} \times \text{S} \times \text{KH} - 0,0003 \times \text{S} \times \text{KO} - 1,8963 \times 10^{-5} \times \text{Z} \times \text{KH} + 7,407 \times 10^{-4} \times \text{Z} \times \text{KO} + 1,777 \times 10^{-4} \times \text{KH} \times \text{KO}$	90,58
YLİ	$24,7249 - 3,491 \times \text{KK} - 0,00146944 \times \text{S} - 0,0440852 \times \text{Z} - 0,00146378 \times \text{KH} + 0,366552 \times \text{KO} - 0,00555556 \times \text{KK}^2 + 0,000361343 \times \text{S}^2 + 1,58951 \times 10^{-4} \times \text{Z}^2 + 1,317 \times 10^{-6} \times \text{KH}^2 - 0,00195185 \times \text{KO}^2 + 0,0241111 \times \text{KK} \times \text{S} + 0,012222 \times \text{KK} \times \text{Z} + 2,3822 \times 10^{-3} \times \text{KK} \times \text{KH} + 0,031111 \times \text{KK} \times \text{KO} - 3,1296 \times 10^{-4} \times \text{S} \times \text{Z} - 6,4888 \times 10^{-5} \times \text{S} \times \text{KH} - 6,6666 \times 10^{-4} \times \text{S} \times \text{KO} + 4,02963 \times 10^{-5} \times \text{Z} \times \text{KH} - 0,0025037 \times \text{Z} \times \text{KO} - 6,7555 \times 10^{-5} \times \text{KH} \times \text{KO}$	78,27

Çizelge 4.83'de verilen varyans analizlerinde modellerin geçerliliği test etmek için 0,05 anlamlılık düzeyi (%95 güven aralığı) seçilmiştir. Görüldüğü gibi, model F değerleri sırasıyla 74,66; 25,10; 13,62 olarak bulunmuştur ve Ek 7'den 2,075 olarak okunan $F_{0,05(20,25)}$ değerinden büyük çıkmışlardır. $F_{\text{hesaplanan}} > F_{\text{çizelge}}$ şartı sağlandığından dolayı kullanılan regresyon modelinin sistemi matematiksel olarak ifade ettiği kabul edilmiştir. Seçilen anlamlılık düzeyi gereğince model için hesaplanan Prob>F değeri 0,05'ten küçük ($P < 0,05$) olmalıdır. Buna göre Çizelge 4.83'de $P < 0,05$ koşulunu sağlayarak kükürt uzaklaştırma oranı üzerine etkili en önemli iki parametre ÇLİ kömürleri için KK ve KH, GLİ kömürleri için KK ve Z, YLİ kömürleri için KK ve KH olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.83. Klasik ısıtma ve Ca(OH)_2 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).

Değişim Kaynağı	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	F	Prob>F	F	Prob>F	F	Prob>F
Regresyon	2,24	0,029	12,01	0,000	4,50	0,000
KK	21,54	0,000	39,14	0,000	29,44	0,000
S	0,32	0,576	0,57	0,456	10,15	0,004
Z	1,40	0,247	143,4	0,000	10,67	0,003
KH	3,62	0,069	12,14	0,002	16,73	0,000
KO	0,84	0,369	26,13	0,000	4,74	0,039
KK²	1,02	0,322	4,82	0,038	0,00	0,992
S²	0,10	0,756	0,82	0,374	1,23	0,279
Z²	0,13	0,721	4,99	0,035	1,20	0,284
KH²	2,23	0,147	0,13	0,720	0,40	0,534
KO²	0,53	0,473	0,27	0,608	0,14	0,712
KK*S	0,26	0,616	1,08	0,308	1,56	0,222
KK*Z	0,00	0,968	2,42	0,132	0,90	0,351
KK*KH	10,72	0,003	0,00	1,000	2,38	0,135
KK*KO	0,00	0,983	0,12	0,732	0,16	0,690
S*Z	0,30	0,589	1,92	0,178	0,95	0,340
S*KH	0,02	0,896	2,70	0,113	2,83	0,105
S*KO	0,04	0,842	0,01	0,926	0,12	0,733
Z*KH	0,06	0,807	0,20	0,661	2,45	0,130
Z*KO	0,14	0,709	0,12	0,732	3,79	0,063
KH*KO	0,19	0,668	0,48	0,494	0,19	0,665

Ethanol (C_2H_6O) ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneyleri: NaOH, KOH ve $Ca(OH)_2$ bazik kimyasallar ile yapılan deneysel çalışmalara ilave olarak Ethanol (C_2H_6O) ortam deneyleri de yapılmıştır. Ethanol ve methanolün özellikle organik moleküllerin çözünürlüklerini artırdığı bilinmektedir. Çeşitli araştırmalarda bazik kimyasallarla beraber kullanıldığı görülmüştür. Bu tez çalışmasında da ethanol önce tek başına kullanılarak optimum değişken parametreler belirlenmiş, daha sonra üç farklı bazik ortamın optimum kimyasal konsantrasyonlarında ethanol ilavesinin kükürt uzaklaştırma oranına etkisi belirlenmiştir. Ethanol'un piritik kükürt ile yaptığı varsayılan kimyasal reaksiyon Denklem 4.26'da verilmiştir.



Deneysel çalışmalarda kullanılan ÇLİ, GLİ ve YLİ yörelerine ait üç farklı kömürde de etkisini görebilmek için Ethanol (C_2H_6O) ile hazırlanmış ortam deneyleri yapılmıştır. Ethanol ortam deneylerinden elde edilen kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) ve kül uzaklaştırma oranı (KÜL) Çizelge 4.84'de, bağımsız değişkenlerin beşli kombinasyonları ile hesaplanan kükürt uzaklaştırma oranı için ikinci dereceden regresyon modelleri Çizelge 4.85'de, varyans analizleri de (ANOVA) Çizelge 4.86'da verilmiştir.

Çizelge 4.84. Klasik ısıtma kullanılarak Ethanol ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.

Sıra No	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	KUO	KÜL	KUO	KÜL	KUO	KÜL
1	1,75	1,04	2,88	-6,65	8,99	-5,95
2	1,91	-1,65	6,77	-5,35	8,90	-6,31
3	1,95	1,27	-0,69	-7,71	9,85	-8,26
4	0,66	2,79	2,10	-8,24	7,73	-9,31
5	1,91	-1,94	3,98	-5,78	11,01	-3,21
6	0,12	-3,46	4,08	-3,41	7,24	-2,41
7	1,77	1,15	0,54	-8,92	9,25	-8,59
8	1,48	-1,65	2,91	-8,32	8,16	-6,24
9	0,81	-4,36	2,12	-5,79	10,06	-7,42
10	1,30	3,87	1,31	-5,06	5,76	-8,08
11	-0,68	-0,97	4,53	-5,28	6,39	-7,95
12	-0,36	-3,13	7,02	-8,26	5,32	-3,93
13	-0,40	-2,59	8,44	-6,61	15,24	-8,92
14	-0,71	1,09	0,66	-7,44	11,64	-5,61
15	2,09	1,42	-1,50	-8,48	7,35	-3,72
16	2,22	-2,14	8,83	-7,20	10,91	-1,98
17	1,53	1,38	3,52	-8,62	14,63	-6,84
18	0,79	-2,36	5,27	-8,83	9,94	-7,18
19	0,98	-4,02	5,71	-5,05	8,67	-4,59
20	1,19	3,87	1,39	-6,03	10,97	-6,97
21	-0,24	-2,03	2,42	-6,29	11,76	-7,13
22	-1,15	-4,23	5,45	-7,59	10,62	-5,64
23	1,89	-2,01	4,13	-8,42	13,52	-5,29
24	1,75	1,04	2,88	-6,65	8,99	-5,95
25	1,75	1,04	2,88	-6,65	8,99	-5,95
26	0,45	-1,92	4,81	-8,63	10,58	-6,63
27	1,75	1,04	2,88	-6,65	8,99	-5,95
28	0,16	1,42	1,21	-9,55	6,10	-8,89
29	1,75	1,04	2,88	-6,65	8,99	-5,95
30	-0,67	-2,05	7,88	-6,96	9,38	-6,34
31	-0,81	2,94	6,88	-4,00	9,30	-4,77
32	-0,18	2,11	1,00	-4,66	8,88	-7,27
33	-0,11	-2,36	1,76	-5,68	7,03	-3,06
34	0,16	-1,34	1,44	-4,69	4,38	-5,38
35	1,18	-1,99	2,60	-7,51	11,72	-5,47
36	-0,89	2,61	3,94	-6,97	10,84	-5,66
37	0,65	3,93	4,10	-7,86	9,26	-3,29
38	-0,74	5,28	0,19	-5,93	7,35	-8,92
39	-0,71	2,86	2,17	-6,83	9,97	-12,49
40	1,40	1,50	-2,63	-9,34	7,30	-6,56
41	1,00	-4,05	6,67	-10,24	11,03	-7,82
42	-0,88	-5,61	3,85	-7,25	14,33	-5,01
43	-1,49	1,01	1,27	-5,87	7,32	-6,11
44	1,75	1,04	2,88	-6,65	8,99	-5,95
45	-0,36	1,79	5,31	-6,02	13,36	-6,15
46	1,07	3,08	1,26	-8,52	10,01	-8,79

Deney programına uygun olarak gerçekleştirilen deneylerin sonuçlarına göre, optimum kükürt uzaklaştırma oranı ÇLİ kömürlerinde Deney 16'da (*Kimyasal kons.= %2; Sıcaklık=90 °C; Süre=75 dk; Karıştırma hızı=975 d/d; Katı oranı=%12,5*) **%2,22**, GLİ kömürlerinde Deney 16'da (*Kimyasal kons.= %2; Sıcaklık=90 °C; Süre=75 dk; Karıştırma hızı=975 d/d; Katı oranı=%12,5*) **%8,83** ve YLİ kömürlerinde Deney 13'de (*Kimyasal kons.= %2; Sıcaklık=60 °C; Süre=30 dk; Karıştırma hızı=975 d/d; Katı oranı=%12,5*) **%15,24** olarak elde edilmiştir. Kül uzaklaştırma oranları ise sırasıyla, %-2,14, %-7,20, %-8,92 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre ethanol'ün ÇLİ kömürlerinden kükürt uzaklaştırmaya neredeyse hiç etkisi olmamış, GLİ ve YLİ kömürlerindeki etkisi ise diğer bazik ortam deneylerine göre daha düşük kalmıştır. Kömürlere ait regresyon model katsayıları incelendiğinde ise her üç kömürde de Ethanol ile kükürt uzaklaştırmayı etkileyen en önemli bağımsız değişkenin KOH ve Ca(OH)₂'de olduğu gibi kimyasal konsantrasyonu olduğu görülmektedir. Ayrıca bu değişkenin artması kükürt uzaklaştırma oranına ÇLİ ve GLİ kömürlerinde pozitif etki yaparken YLİ kömürlerinde negatif etki yaptığı görülmektedir. Bunun yanında aynı çizelgelerde bulunan bağımsız değişkenlere göre üretilmiş kükürt uzaklaştırma oranı modellerinin R²'leri incelendiğinde, ÇLİ için %75, GLİ için %91 ve YLİ için %91 olarak oldukça yüksek olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.86'da verilen varyans analizlerinde modellerin geçerliliği test etmek için 0,05 anlamlılık düzeyi (%95 güven aralığı) seçilmiştir. Görüldüğü gibi, model F değerleri sırasıyla 3,95; 12,87; 12,64 olarak bulunmuştur ve Ek 7'den 2,075 olarak okunan $F_{0,05(20,25)}$ değerinden büyük çıkmışlardır. $F_{\text{hesaplanan}} > F_{\text{çizelge}}$ şartı sağlandığından dolayı kullanılan regresyon modelinin sistemi matematiksel olarak ifade ettiği kabul edilmiştir. Seçilen anlamlılık düzeyi gereğince model için hesaplanan Prob>F değeri 0,05'ten küçük ($P < 0,05$) olmalıdır. Buna göre Çizelge 4.86'da $P < 0,05$ koşulunu sağlayarak kükürt uzaklaştırma oranı üzerinde etkin olan parametrelerin ÇLİ kömürleri için KK ve S, GLİ kömürleri için KK ve S, YLİ kömürleri için KK ve Z olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.85. Klasik ısıtmada Ethanol ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri.

Kömür Cinsi	Regresyon Modeli	R ²
ÇLi	$-1,54746+2,17206 \times \mathbf{KK}+0,0407069 \times \mathbf{S}-0,0835475 \times \mathbf{Z}-0,00484133 \times \mathbf{KH}+0,4059 \times \mathbf{KO}-1,04 \times \mathbf{KK}^2-3,59259 \times 10^{-4} \times \mathbf{S}^2+9,83539 \times 10^{-5} \times \mathbf{Z}^2-1,4637 \times 10^{-6} \times \mathbf{KH}^2-0,0109778 \times \mathbf{KO}^2+0,012444 \times \mathbf{KK} \times \mathbf{S}+0,003111 \times \mathbf{KK} \times \mathbf{Z}+0,00122667 \times \mathbf{KK} \times \mathbf{KH}-0,0057778 \times \mathbf{KK} \times \mathbf{KO}-4,9074 \times 10^{-4} \times \mathbf{S} \times \mathbf{Z}+7,911 \times 10^{-5} \times \mathbf{S} \times \mathbf{KH}-2,00 \times 10^{-4} \times \mathbf{S} \times \mathbf{KO}+5,08148 \times 10^{-5} \times \mathbf{Z} \times \mathbf{KH}+3,689 \times 10^{-3} \times \mathbf{Z} \times \mathbf{KO}-2,551 \times 10^{-4} \times \mathbf{KH} \times \mathbf{KO}$	75,97
GLi	$-0,172423+2,53744 \times \mathbf{KK}+0,0178264 \times \mathbf{S}+0,0739969 \times \mathbf{Z}+0,000903 \times \mathbf{KH}-0,03556 \times \mathbf{KO}+0,79 \times \mathbf{KK}^2+8,5393 \times 10^{-4} \times \mathbf{S}^2+7,9218 \times 10^{-6} \times \mathbf{Z}^2+7,0074 \times 10^{-7} \times \mathbf{KH}^2+0,00194 \times \mathbf{KO}^2+0,000444 \times \mathbf{KK} \times \mathbf{S}-0,0222 \times \mathbf{KK} \times \mathbf{Z}+8,9778 \times 10^{-4} \times \mathbf{KK} \times \mathbf{KH}-0,039556 \times \mathbf{KK} \times \mathbf{KO}-7,407 \times 10^{-4} \times \mathbf{S} \times \mathbf{Z}-2,22 \times 10^{-5} \times \mathbf{S} \times \mathbf{KH}+0,00221 \times \mathbf{S} \times \mathbf{KO}-1,48148 \times 10^{-5} \times \mathbf{Z} \times \mathbf{KH}-1,48148 \times 10^{-3} \times \mathbf{Z} \times \mathbf{KO}-1,777 \times 10^{-4} \times \mathbf{KH} \times \mathbf{KO}$	91,15
YLi	$17,4493-1,5737 \times \mathbf{KK}+0,0343139 \times \mathbf{S}-0,0848534 \times \mathbf{Z}-0,0116613 \times \mathbf{KH}+0,158194 \times \mathbf{KO}+1,10296 \times \mathbf{KK}^2-3,199 \times 10^{-4} \times \mathbf{S}^2+3,03498 \times 10^{-4} \times \mathbf{Z}^2+4,2696 \times 10^{-6} \times \mathbf{KH}^2+0,00277 \times \mathbf{KO}^2-0,02633 \times \mathbf{KK} \times \mathbf{S}+0,005851 \times \mathbf{KK} \times \mathbf{Z}+8,8 \times 10^{-4} \times \mathbf{KK} \times \mathbf{KH}+0,162222 \times \mathbf{KK} \times \mathbf{KO}+5,5556 \times 10^{-6} \times \mathbf{S} \times \mathbf{Z}+6,6444 \times 10^{-5} \times \mathbf{S} \times \mathbf{KH}-4,43 \times 10^{-3} \times \mathbf{S} \times \mathbf{KO}+1,48148 \times 10^{-5} \times \mathbf{Z} \times \mathbf{KH}-0,002955 \times \mathbf{Z} \times \mathbf{KO}+8,8888 \times 10^{-5} \times \mathbf{KH} \times \mathbf{KO}$	91,00

Çizelge 4.86. Klasik ısıtma ve Ethanol ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).

Değişim Kaynağı	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	F	Prob>F	F	Prob>F	F	Prob>F
Regresyon	3,95	0,001	12,87	0,000	12,64	0,000
KK	18,83	0,000	98,15	0,000	79,55	0,000
S	27,88	0,000	75,37	0,000	10,99	0,003
Z	0,04	0,841	30,05	0,000	98,04	0,000
KH	1,06	0,314	3,77	0,064	36,62	0,000
KO	13,17	0,001	32,83	0,000	0,80	0,379
KK²	2,23	0,148	1,78	0,195	3,46	0,075
S²	0,68	0,417	5,31	0,030	0,75	0,396
Z²	0,26	0,616	0,00	0,962	3,40	0,077
KH²	0,28	0,604	0,09	0,770	3,24	0,084
KO²	2,48	0,128	0,11	0,746	0,22	0,643
KK*S	0,23	0,633	0,00	0,984	1,45	0,240
KK*Z	0,03	0,858	2,32	0,140	0,16	0,692
KK*KH	0,35	0,557	0,26	0,613	0,25	0,620
KK*KO	0,00	0,956	0,20	0,655	3,43	0,076
S*Z	1,31	0,264	4,12	0,053	0,00	0,988
S*KH	2,36	0,137	0,26	0,616	2,30	0,142
S*KO	0,01	0,939	1,02	0,322	4,10	0,054
Z*KH	2,19	0,151	0,26	0,616	0,26	0,616
Z*KO	4,62	0,041	1,03	0,320	4,10	0,054
KH*KO	1,53	0,227	1,03	0,320	0,26	0,616

Methanol (CH₄O) ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneyleri: Methanol (CH₄O) de ethanol gibi bir alkol türüdür. Her üç bölgeye ait kömürlerden organik ve piritik kükürdün uzaklaştırılması amacıyla ethanol'ün dışında methanol de (CH₄O) kullanılmıştır. Elde edilen ürünlere ait kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) ve kül uzaklaştırma oranı (KÜL) Çizelge 4.87'de verilmiştir. Elde edilen bu sonuçlardan yola çıkarak, YYY ile yapılan modelleme çalışmaları yapılmış, bağımsız değişkenlerin beşli kombinasyonları için ikinci dereceden regresyon modelleri kül uzaklaştırma oranı için Çizelge 4.88'de verilmiştir. Ayrıca bu modellerin hassasiyetini, uygunluğunu ve yeterliliğini belirlemek amacı ile yapılan varyans analizleri (ANOVA) Çizelge 4.89'da verilmiştir.

Çizelge 4.87. Klasik ısıtma kullanılarak Methanol ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.

Sıra No	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	KUO	KÜL	KUO	KÜL	KUO	KÜL
1	-2,01	1,14	6,31	-3,03	12,82	-5,48
2	-1,78	3,25	13,80	-3,42	6,03	-4,51
3	-4,35	-2,84	5,69	-7,43	18,94	-5,51
4	-4,34	-2,48	7,24	-8,42	18,38	-8,79
5	-2,23	2,07	11,03	-8,43	12,15	-5,01
6	-1,67	4,78	14,33	-5,54	5,76	-1,01
7	-2,76	-1,96	9,97	-6,63	21,45	-7,46
8	-0,99	0,67	11,15	-4,04	11,84	-4,15
9	-3,50	2,27	7,21	-5,93	9,88	-5,37
10	-2,94	-3,83	9,41	-7,53	20,54	-7,35
11	0,25	6,86	8,63	-3,14	3,87	-6,48
12	-0,74	2,66	18,38	-3,64	7,18	-6,12
13	-1,24	-1,41	13,12	-5,41	12,60	-8,62
14	-2,45	2,26	9,73	-5,82	10,10	-4,54
15	1,16	4,80	11,05	-3,94	11,67	-5,04
16	-0,09	2,05	18,66	-3,49	6,57	-3,15
17	-1,46	-1,06	9,18	-5,91	15,00	-9,98
18	-2,35	2,49	14,84	-6,11	11,30	-11,93
19	-1,77	2,78	13,75	-5,44	2,75	-4,18
20	-3,90	-3,32	6,37	-6,42	18,43	-8,84
21	-2,93	1,14	10,75	-3,93	10,72	-5,65
22	-1,76	3,13	15,51	-3,62	5,39	-6,45
23	-3,47	-2,01	13,86	-5,33	14,39	-4,18
24	-2,01	1,14	6,31	-3,03	12,82	-5,48
25	-2,01	1,14	6,31	-3,03	12,82	-5,48
26	-0,76	-0,94	13,07	-6,53	15,18	-1,12
27	-2,01	1,14	6,31	-3,03	12,82	-5,48
28	-1,11	2,76	8,73	-4,74	15,08	-6,45
29	-2,01	1,14	6,31	-3,03	12,82	-5,48
30	-0,17	2,41	12,98	-5,52	13,59	-4,46
31	-4,22	0,85	12,03	-6,13	14,65	-6,31
32	-4,10	3,35	8,24	-4,52	15,86	-8,84
33	-1,33	3,67	13,48	-7,14	12,36	-5,98
34	-4,64	0,33	6,54	-2,64	13,41	-5,34
35	-3,74	3,01	15,38	-2,13	14,48	-6,59
36	-6,29	-0,62	11,06	-5,01	16,89	-6,81
37	-3,96	1,02	12,01	-4,23	14,00	-8,43
38	-4,62	-2,75	4,21	-6,13	22,66	-6,90
39	-3,83	-3,49	8,06	-7,52	18,33	-12,96
40	-1,14	2,88	10,10	-4,54	10,65	-11,51
41	-1,70	3,12	16,96	-3,52	4,71	-8,62
42	-1,43	-1,46	14,64	-6,31	9,16	-9,51
43	-1,12	3,23	9,39	-3,73	15,81	-8,79
44	-2,01	1,14	6,31	-3,03	12,82	-5,48
45	2,05	2,98	7,98	-6,92	20,45	-5,49
46	-1,46	3,22	13,91	-3,62	10,89	-7,95

Sonuçlara göre, optimum kükürt uzaklaştırma oranı ÇLİ kömürlerinde Deney 45'de (*Kimyasal kons.* = %2; *Sıcaklık*=30 °C; *Süre*=75 dk; *Karıştırma hızı*=975 d/d; *Katı oranı*=%12,5) **%2,05**, GLİ kömürlerinde Deney 16'de (*Kimyasal kons.* = %2; *Sıcaklık*=90 °C; *Süre*=75 dk; *Karıştırma hızı*=975 d/d; *Katı oranı*=%12,5) **%18,66** ve YLİ kömürlerinde Deney 38'de (*Kimyasal kons.* = %0,5; *Sıcaklık*=30 °C; *Süre*=75 dk; *Karıştırma hızı*=975 d/d; *Katı oranı*=%12,5) **%22,66** olarak elde edilmiştir. Kül uzaklaştırma oranları ise sırasıyla, %-2,98, %-4,49 ve %-6,90'dır. Ethanol deneylerinde olduğu gibi ÇLİ kömürlerinde kükürt uzaklaştırmada methanol'ünde bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Kül uzaklaştırma oranlarında ise NaOH, KOH ve Ca(OH)₂ ortamlarına kıyasla daha az çözülmeyen bileşikler meydana gelmiştir. Kömürlere ait regresyon model katsayıları incelendiğinde ise her üç kömürde de Methanol ile kükürt uzaklaştırmayı etkileyen en önemli bağımsız değişkenin daha önceki kimyasallarda olduğu gibi kimyasal konsantrasyonu olduğu görülmektedir. Ayrıca bu değişkenin artması kükürt uzaklaştırma oranına her üç kömürde de negatif etki yapmaktadır. Bunun yanında aynı çizelgelerde bulunan bağımsız değişkenlere göre üretilmiş kükürt uzaklaştırma oranı modellerinin R²'leri incelendiğinde, ÇLİ için %71, GLİ için %88 ve YLİ için %91 olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.89'da verilen varyans analizlerinde modellerin geçerliliği test etmek için 0,05 anlamlılık düzeyi (%95 güven aralığı) seçilmiştir. Görüldüğü gibi, model F değerleri sırasıyla 3,08; 9,93; 24,92 olarak bulunmuştur ve Ek 7'den 2,075 olarak okunan $F_{0,05(20,25)}$ değerinden büyük çıkmışlardır. $F_{\text{hesaplanan}} > F_{\text{çizelge}}$ şartı sağlandığından dolayı kullanılan regresyon modelinin sistemi matematiksel olarak ifade ettiği kabul edilmiştir. Seçilen anlamlılık düzeyi gereğince model için hesaplanan Prob>F değeri 0,05'ten küçük ($P < 0,05$) olmalıdır. Buna göre Çizelge 4.89'da $P < 0,05$ koşulunu sağlayarak kükürt uzaklaştırma oranı üzerinde etkin olan parametrelerin ÇLİ kömürleri için KK ve S, GLİ kömürleri için KK ve S, YLİ kömürleri için S ve KO olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.88. Klasik ısıtmada Methanol ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri.

Kömür Cinsi	Regresyon Modeli	R ²
ÇLİ	$-13,2028-1,13037 \times \text{KK}-0,0074778 \times \text{S}+0,124546 \times \text{Z}+0,0101424 \times \text{KH}+0,291944 \times \text{KO}+0,89037 \times \text{KK}^2+4,10185 \times 10^{-4} \times \text{S}^2-2,4897 \times 10^{-4} \times \text{Z}^2-2,7437 \times 10^{-6} \times \text{KH}^2-0,009822 \times \text{KO}^2-0,011667 \times \text{KK} \times \text{S}-0,010444 \times \text{KK} \times \text{Z}+0,0026667 \times \text{KK} \times \text{KH}-0,04444 \times \text{KK} \times \text{KO}-3,7037 \times 10^{-4} \times \text{S} \times \text{Z}-2,244 \times 10^{-5} \times \text{S} \times \text{KH}-9,6685 \times 10^{-19} \times \text{S} \times \text{KO}-8,9037 \times 10^{-5} \times \text{Z} \times \text{KH}+2,22 \times 10^{-3} \times \text{Z} \times \text{KO}-8,8889 \times 10^{-5} \times \text{KH} \times \text{KO}$	71,10
GLİ	$68,4136-16,4906 \times \text{KK}-0,333506 \times \text{S}-0,305717 \times \text{Z}-0,0435 \times \text{KH}-0,60773 \times \text{KO}+4,19148 \times \text{KK}^2+3,333 \times 10^{-3} \times \text{S}^2+1,72367 \times 10^{-3} \times \text{Z}^2+2,1453 \times 10^{-5} \times \text{KH}^2+0,0523148 \times \text{KO}^2+0,06667 \times \text{KK} \times \text{S}+0,0518519 \times \text{KK} \times \text{Z}+1,7778 \times 10^{-3} \times \text{KK} \times \text{KH}-0,012889 \times \text{KK} \times \text{KO}-5,555 \times 10^{-4} \times \text{S} \times \text{Z}-2,2444 \times 10^{-5} \times \text{S} \times \text{KH}+0,0011222 \times \text{S} \times \text{KO}-3,274 \times 10^{-5} \times \text{Z} \times \text{KH}+2,2296 \times 10^{-3} \times \text{Z} \times \text{KO}+8,8279 \times 10^{-19} \times \text{KH} \times \text{KO}$	88,82
YLİ	$26,5265-3,32435 \times \text{KK}-0,229674 \times \text{S}+0,128241 \times \text{Z}+0,001664 \times \text{KH}+0,208463 \times \text{KO}+1,21963 \times \text{KK}^2-2,69213 \times 10^{-4} \times \text{S}^2-1,20062 \times 10^{-4} \times \text{Z}^2+5,28741 \times 10^{-6} \times \text{KH}^2-0,0031074 \times \text{KO}^2+0,0465556 \times \text{KK} \times \text{S}-0,0235556 \times \text{KK} \times \text{Z}-4,444 \times 10^{-3} \times \text{KK} \times \text{KH}+0,2222 \times \text{KK} \times \text{KO}-3,7037 \times 10^{-4} \times \text{S} \times \text{Z}+2,222 \times 10^{-5} \times \text{S} \times \text{KH}-3,333 \times 10^{-3} \times \text{S} \times \text{KO}-5,9259 \times 10^{-5} \times \text{Z} \times \text{KH}-7,4074 \times 10^{-4} \times \text{Z} \times \text{KO}-3,555 \times 10^{-4} \times \text{KH} \times \text{KO}$	91,00

Çizelge 4.89. Klasik ısıtma ve Methanol ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).

Değişim Kaynağı	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	F	Prob>F	F	Prob>F	F	Prob>F
Regresyon	3,08	0,004	9,93	0,000	24,92	0,000
KK	21,98	0,000	41,52	0,000	2,90	0,101
S	6,49	0,017	56,22	0,000	454,0	0,000
Z	1,46	0,239	3,97	0,057	1,16	0,292
KH	2,04	0,165	9,20	0,006	1,45	0,240
KO	4,02	0,056	2,31	0,141	16,82	0,000
KK²	1,95	0,175	18,81	0,000	2,05	0,165
S²	1,06	0,313	30,47	0,000	0,26	0,618
Z²	1,97	0,172	41,86	0,000	0,26	0,617
KH²	1,16	0,293	30,81	0,000	2,40	0,134
KO²	2,37	0,136	29,31	0,000	0,13	0,719
KK*S	0,25	0,625	3,49	0,073	2,19	0,152
KK*Z	0,44	0,512	4,75	0,039	1,26	0,272
KK*KH	2,00	0,169	0,39	0,539	3,11	0,090
KK*KO	0,22	0,641	0,01	0,929	3,11	0,090
S*Z	0,89	0,355	0,87	0,359	0,50	0,487
S*KH	0,23	0,638	0,10	0,756	0,12	0,727
S*KO	0,00	1,000	0,10	0,756	1,12	0,300
Z*KH	8,03	0,009	0,47	0,498	1,99	0,170
Z*KO	2,00	0,169	0,88	0,358	0,12	0,727
KH*KO	0,22	0,641	0,00	1,000	1,99	0,170

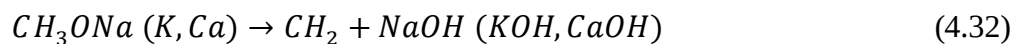
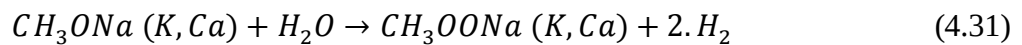
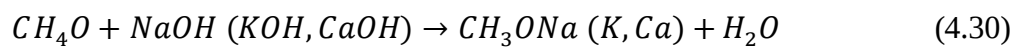
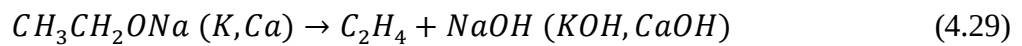
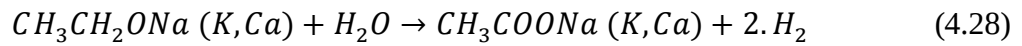
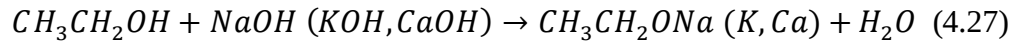
Bazık ortamlar ile gerçekleştirilen deneylerde en iyi sonuçlar ÇLİ kömürleri için NaOH'de %22,39 KUO oranı ile, GLİ kömürlerinde NaOH'de %22,56 KUO oranı ile, YLİ kömürlerinde KOH'de %29,78 KUO oranı ile elde edilmiştir. Bu şartlarda yapılan deneylerde elde edilen kükürtlerin dağılımı Çizelge 4.90 da verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi bazık ortamda gerçekleştirilen liç işlemleri sonucunda piritik ve sülfat kükürdü uzaklaştırılıyorken organik kükürdün büyük çoğunluğu uzaklaştırılamamaktadır. ÇLİ kömürlerinde %1,1 olan piritik ve sülfat kükürdü %0,35'e, GLİ kömürlerinde %0,84 olan piritik ve sülfat kükürdü %0,25'e, YLİ kömürlerinde %1,04 olan piritik ve sülfat kükürdü %0,22'ye düşürülmüştür. Oransal olarak değerlendirildiğinde ÇLİ kömürlerinden piritik ve sülfat kükürdün %68,1'i uzaklaştırılıyorken, organik kükürdün %8,7'si uzaklaştırılmıştır. Aynı şekilde GLİ kömürlerinden piritik ve sülfat kükürdün %70,2'si uzaklaştırılıyorken, organik

kükürdün %9,5'i uzaklaştırılmış, YLİ kömürlerinden ise piritik ve sülfat kükürdün %78,8'i uzaklaştırılıyorken, organik kükürdün %14,4'ü uzaklaştırılmıştır.

Çizelge 4.90. Klasik ısıtma kullanılarak optimum bazik ortamda yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçlarındaki kükürt dağılımı.

Kükürt Türü	Kömür Yatağı		
	ÇLİ	GLİ	YLİ
Organik Kükürt Oranı (%)	3,35	2,76	2,85
Diğer Kükürt Oranı (%)	0,35	0,25	0,22
Toplam Kükürt Oranı (%)	3,70	3,01	3,07

Optimum şartlarda ikili kombinasyonlar ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneyleri: Ethanol ve methanol polar özellikteki sıvılardır. Bu yüzden organik minerallerin çözünürlüklerini artırır. Ortamın bazik özellik göstermesi bu etkileşimi olumlu yönde artırmaktadır. Ethanol ve Methanol'ün NaOH/KOH/Ca(OH)₂ ile girdiği tepkimeler Denklem 4.27-4.32'de verilmiştir.



Ethanol ve diğer bazlar arasında meydana gelen bu kimyasal reaksiyonlar sonucu açığa çıkan hidrojen, kömür tarafından absorbe edilmektedir. Hidrojenin

kömür tarafında absorbe edilmesi oksijen ve sülfür bağlarının zayıflamasına neden olmaktadır. Zayıflayan bu bağlar nedeniyle çözünürlüğü daha yüksek yapılar oluşmaktadır (Li ve Guo, 1996: Ratanakandilok ve ark, 2001: Charutawai ve ark, 2003: Lee ve ark, 1989: Demir, 2011).

İki kombinasyonlu gerçekleştirilen bu çalışmalarda, her üç kömürden de elde edilen, NaOH/KOH/Ca(OH)₂ optimum kimyasal konsantrasyonları kullanılarak Ethanol ve Methanolün optimum şartlarında deneyler gerçekleştirilmiştir. Daha önceki deneylerde elde edilen optimum kimyasal konsantrasyonları Çizelge 4.91 ve Çizelge 4.92'de verilmiştir. Bu şartlarda gerçekleştirilen deneylerden elde edilen kükürt uzaklaştırma oranları (KUO) ve kül uzaklaştırma oranları (KÜL) Çizelge 4.93'de verilmiştir.

Çizelge 4.91. Klasik ısıtmada NaOH, KOH ve Ca(OH)₂'in optimum kimyasal konsantrasyonu.

Kömür Cinsi	Kimyasal Konsantrasyonu		
	NaOH	KOH	Ca(OH) ₂
ÇLİ	1,25	2,00	2,00
GLİ	0,50	2,00	2,00
YLİ	1,25	1,25	2,00

Çizelge 4.92. Klasik ısıtmada Ethanol ve Methanol'ün optimum deney koşulları.

Kömür Cinsi	Kimyasal Türü	Değişken Parametreler				
		KK	S	Z	KH	KO
		%	°C	dk	d/d	%
ÇLİ	Ethanol	2,0	90	75	975	12,5
	Methanol	2,0	30	75	975	12,5
GLİ	Ethanol	2,0	90	75	975	12,5
	Methanol	2,0	90	75	975	12,5
YLİ	Ethanol	2,0	60	30	975	12,5
	Methanol	0,5	30	75	975	12,5

Çizelge 4.93'den de görüldüğü gibi NaOH, KOH ve Ca(OH)₂ gibi bazlar ethanol ve methanol ile kullanıldığında ethanolün ve methanolün yalnız başlarına kullanıldığı duruma göre kükürt uzaklaştırma oranlarında artış meydana gelmiştir. En iyi sonuçlar bütün kömürlerde de Ethanol+NaOH karışımlarında elde edilmiştir. ÇLİ kömürü için ethanol yalnız başına kullanıldığında %3,36 olan KUO %19,96'ya, GLİ

kömürlerinde %12,18 olan KUO %26,42'ye, YLİ kömürlerinde %17,63 olan KUO %30,39'a çıkmıştır. Bu duruma göre NaOH ilavesi KUO'nda %12-18'lik bir artış sağlamıştır.

Çizelge 4.93. Klasik ısıtmada ikili kimyasal kombinasyonları ile elde edilen KUO ve KÜL değerleri.

Kombinasyon Türü	Kömür Cinsi					
	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	KUO (%)	KÜL (%)	KUO (%)	KÜL (%)	KUO (%)	KÜL (%)
Ethanol+NaOH	16,78	-7,22	24,02	-6,14	29,17	-5,39
Ethanol+KOH	12,05	-9,45	6,05	-18,45	5,34	-37,19
Ethanol+Ca(OH)₂	3,63	-3,14	6,36	-5,42	7,15	-6,78
Methanol+NaOH	12,91	-6,16	7,72	-22,14	7,21	-28,51
Methanol+KOH	10,87	-7,26	2,31	-28,45	1,55	-49,04
Methanol+Ca(OH)₂	3,16	-3,45	3,55	-3,12	5,19	-3,12

4.1.2.2. Mikrodalga Isıtma Yöntemleri Kullanılarak Yapılan Bazık Ortam Deneyleri

Her üç kömürle de, mikrodalga ısıtma yöntemi kullanılarak yukarıda kullanılan bazık ortamlarda kükürt uzaklaştırma deneyleri tekrarlanmış ve sonuçlar baz türüne göre aşağıda sıralanmıştır. Deneysel çalışmalarda Çizelge 3.14'de verilen deney programına uygun olarak gerçekleştirilmiş ve klasik ısıtmada kullanılan kimyasal konsantrasyonları kullanılmıştır (Çizelge 3.16). Ayrıca çalışmalarda kullanılan diğer bağımsız değişkenlerin minimum ve maksimum seviyeleri; mikrodalga gücü 400-1200 W, süre 5-20 dk ve katı oranı %5-20 olarak belirlenmiştir.

Sodyum hidroksit (NaOH) ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneyleri:

Sodyum hidroksit (NaOH) ortam deneyleri, deney programına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Deney sonucunda elde edilen kömür numunelerinin analizleri yapılarak kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) ve kül uzaklaştırma oranı (KÜL) Çizelge 4.94'de, bağımsız değişkenlerin beşli kombinasyonları ile ikinci dereceden regresyon

modelleri kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) için Çizelge 4.95'de, varyans analizleri de (ANOVA) Çizelge 4.96'da verilmiştir.

Çizelge 4.94. Mikrodalga ısıtma kullanılarak NaOH ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.

Sıra No	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	KUO	KÜL	KUO	KÜL	KUO	KÜL
1	19,10	-13,63	20,91	-20,91	16,87	-27,81
2	18,98	-8,24	25,93	-18,21	20,22	-26,65
3	16,57	-10,29	25,70	-21,83	26,62	-23,61
4	14,95	-17,05	23,61	-29,55	25,43	-35,91
5	18,79	-14,74	22,70	-26,45	22,86	-30,92
6	14,25	-20,31	18,37	-32,62	22,96	-36,35
7	26,15	-11,20	27,68	-32,10	31,34	-33,87
8	18,43	-16,88	22,50	-23,99	17,34	-34,24
9	11,49	-26,72	19,60	-35,46	25,10	-32,07
10	18,79	-14,74	22,70	-26,45	22,86	-30,92
11	21,46	-13,85	25,86	-32,00	25,20	-36,04
12	18,79	-14,74	22,70	-26,45	22,86	-30,92
13	25,69	-16,22	24,19	-21,07	21,39	-27,07
14	25,33	-18,64	23,84	-35,71	27,60	-36,18
15	21,56	-9,32	19,77	-18,82	20,74	-23,81
16	22,58	-8,18	22,87	-16,28	17,39	-25,49
17	20,61	-9,43	22,58	-21,36	23,25	-22,93
18	12,19	-15,26	19,33	-33,84	25,49	-34,76
19	19,70	-20,19	18,44	-28,08	14,13	-35,23
20	26,55	-8,77	24,30	-21,44	27,30	-24,76
21	17,92	-15,61	26,72	-27,92	28,58	-36,61
22	13,20	-24,17	20,62	-36,09	29,63	-38,03
23	23,02	-12,33	26,54	-28,62	28,77	-34,19
24	17,35	-18,15	21,98	-25,29	15,99	-27,64
25	10,57	-22,29	18,09	-20,82	19,01	-22,96
26	23,04	-16,08	26,73	-26,54	27,20	-26,75
27	10,88	-19,41	22,87	-27,37	20,89	-34,08

Deney sonuçları incelendiğinde, optimum kükürt uzaklaştırma oranı her üç kömürde de Deney 7'de (*Kimyasal kons.=1,25 M; Süre=12,5 dk; Mikrodalga gücü=1200 W; Katı oranı=%5*) elde edilmiştir. ÇLİ, GLİ ve YLİ kömürlerine ait kükürt uzaklaştırma oranları ise sırasıyla, **%26,15**, **%27,68** ve **%31,34**, kül uzaklaştırma oranları ise sırasıyla **%-11,20**, **%-32,10** ve **%-33,87** olarak

hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar klasik ısıtma sonuçlarıyla karşılaştırılırsa KUO'larında %4-5 artış olduğu görülmektedir. Bununla birlikte kül uzaklaştırma oranlarında ise %1-4'lük negatif artışlar kaydedilmiştir. Deney şartları incelendiğinde ise, GLİ kömürlerinde klasik ısıtmada 0,5 M olan kimyasal konsantrasyonu, mikrodalga ısıtma yöntemlerinde 1,25 M olarak elde edilmiş ve kimyasal sarfiyatında bir artış meydana gelmiştir. ÇLİ ve YLİ kömürlerinin kimyasal sarfiyatlarında ise bir değişim olmamıştır. Aynı şekilde, üç kömürde de optimum liç süresi 12,5 dakika olarak elde edilmiş ve klasik ısıtmada optimum KUO'nın elde edildiği 75 dakikadan 6 kat daha avantajlı bulunmuştur.

Kömürler için hazırlanan regresyon model katsayıları incelendiğinde ise kükürt uzaklaştırmayı etkileyen en önemli bağımsız değişkenin üç kömürde de kimyasal konsantrasyonu (KK) olduğu görülmüştür. Bu değişkenlerin kömürlerden kükürt uzaklaştırma oranına ÇLİ ve GLİ kömürlerinde pozitif, YLİ kömürlerinde ise negatif yönde katkı yaptıkları belirlenmiştir. Bağımsız değişkenlere göre üretilmiş kükürt uzaklaştırma oranı modellerinin R^2 'leri incelendiğinde, üç kömürde de %80'nin üzerinde çok iyi sayılabilecek seviyede olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.96'da verilen varyans analizlerinde, modellerin geçerliliğini test etmek için 0,05 anlamlılık düzeyi (%95 güven aralığı) seçilmiştir. Üç kömür (ÇLİ, GLİ ve YLİ) için üretilen model F değerleri sırasıyla 3,57; 6,14; 10,47 olarak bulunmuştur. Ek 7'den 2,53 olarak okunan $F_{0,05(14,12)}$ değerinden, üç kömür için üretilen model F değerleri büyük çıkmıştır. $F_{\text{hesaplanan}} > F_{\text{çizelge}}$ şartı üç kömür için de sağlanmış ve bu kömürler için kullanılan regresyon modelinin, sistemi matematiksel olarak ifade ettiği kabul edilmiştir. Çizelge 4.96'da $P < 0,05$ koşulunu sağlayarak kükürt uzaklaştırma oranı üzerinde etkin olan en önemli iki parametre üç kömür için de MG ve KO olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.95. Mikrodalga ısıtmada NaOH ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri.

Kömür Cinsi	Regresyon Modeli	R ²
ÇLİ	$33,0735 + 2,82185 \times \mathbf{KK} + 0,217296 \times \mathbf{Z} + 8,125 \times 10^{-4} \times \mathbf{MG} - 1,21415 \times \mathbf{KO} - 0,1474 \times \mathbf{KK}^2 - 0,0058963 \times \mathbf{Z}^2 - 5,1822 \times 10^{-7} \times \mathbf{MG}^2 + 0,0207259 \times \mathbf{KO}^2 - 0,08933 \times \mathbf{KK} \times \mathbf{Z} - 3,5956 \times 10^{-18} \times \mathbf{KK} \times \mathbf{MG} - 8,8889 \times 10^{-2} \times \mathbf{KK} \times \mathbf{KO} - 1,6583 \times 10^{-4} \times \mathbf{Z} \times \mathbf{MG} + 1,7778 \times 10^{-2} \times \mathbf{Z} \times \mathbf{KO} + 2,6532 \times 10^{-19} \times \mathbf{MG} \times \mathbf{KO}$	80,62
GLİ	$27,6978 + 6,4667 \times \mathbf{KK} - 0,664778 \times \mathbf{Z} + 0,013358 \times \mathbf{MG} - 0,411556 \times \mathbf{KO} - 1,7911 \times \mathbf{KK}^2 + 0,0111556 \times \mathbf{Z}^2 - 3,0937 \times 10^{-6} \times \mathbf{MG}^2 + 0,019956 \times \mathbf{KO}^2 + 0,22267 \times \mathbf{KK} \times \mathbf{Z} - 0,001667 \times \mathbf{KK} \times \mathbf{MG} - 0,18044 \times \mathbf{KK} \times \mathbf{KO} + 1,658 \times 10^{-4} \times \mathbf{Z} \times \mathbf{MG} - 0,0044 \times \mathbf{Z} \times \mathbf{KO} - 8,5 \times 10^{-5} \times \mathbf{MG} \times \mathbf{KO}$	87,75
YLİ	$39,7825 - 9,53 \times \mathbf{KK} - 0,3694 \times \mathbf{Z} + 0,00015 \times \mathbf{MG} - 0,7965 \times \mathbf{KO} + 0,162 \times \mathbf{KK}^2 - 0,0119 \times \mathbf{Z}^2 - 2,9687 \times 10^{-7} \times \mathbf{MG}^2 + 0,0215778 \times \mathbf{KO}^2 + 0,3102 \times \mathbf{KK} \times \mathbf{Z} + 7,5 \times 10^{-3} \times \mathbf{KK} \times \mathbf{MG} + 0,13689 \times \mathbf{KK} \times \mathbf{KO} + 4,158 \times 10^{-4} \times \mathbf{Z} \times \mathbf{MG} - 1,333 \times 10^{-2} \times \mathbf{Z} \times \mathbf{KO} - 1,65 \times 10^{-4} \times \mathbf{MG} \times \mathbf{KO}$	92,44

Çizelge 4.96. Mikrodalga ısıtma ve NaOH ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).

Değişim Kaynağı	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	F	Prob>F	F	Prob>F	F	Prob>F
Regresyon	3,57	0,017	6,14	0,002	10,47	0,000
KK	0,07	0,801	4,16	0,064	12,17	0,004
Z	0,30	0,596	0,27	0,616	2,58	0,134
MG	1,61	0,228	45,43	0,000	84,64	0,000
KO	44,43	0,000	20,25	0,001	29,65	0,000
KK²	0,01	0,934	2,38	0,149	0,01	0,910
Z²	0,11	0,743	0,92	0,356	0,71	0,416
MG²	0,01	0,934	0,57	0,463	0,00	0,953
KO²	1,39	0,260	2,96	0,111	2,33	0,153
KK*Z	0,19	0,667	2,76	0,123	3,62	0,081
KK*MG	0,00	1,000	0,44	0,520	6,01	0,030
KK*KO	0,19	0,669	1,81	0,203	0,70	0,418
Z*MG	0,19	0,670	0,44	0,522	1,85	0,199
Z*KO	0,77	0,398	0,11	0,748	0,67	0,430
MG*KO	0,00	1,000	0,11	0,741	0,29	0,599

Potasyum hidroksit (KOH) ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneyleri:

Mikrodalga ısıtma tekniklerinin etkisini görebilmek için potasyum hidroksit (KOH) ortam deneyleri ultrasonik/mikrodalga reaktör kullanılarak tekrarlanmıştır. Elde edilen kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) ve kül uzaklaştırma oranı (KÜL) Çizelge 4.97'de verilmiştir. Deney sonuçlarından istatistiksel deney programı kullanılarak hesaplanan, bağımsız değişkenlerin beşli kombinasyonları ile ikinci dereceden regresyon modelleri, kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) için Çizelge 4.98'de, bu modellere ait varyans analizleri de (ANOVA) Çizelge 4.99'da verilmiştir.

Sonuçlara bakıldığında, optimum kükürt uzaklaştırma oranı ÇLİ kömürlerinde Deney 14'de (Kimyasal kons.=2 M; Süre=12,5 dk; Mikrodalga gücü=800 W; Katı oranı=%5), GLİ ve YLİ kömürlerinde ise Deney 19'da (Kimyasal kons.=2 M; Süre=12,5 dk; Mikrodalga gücü=400 W; Katı oranı=%12,5), elde edilmiş, kükürt uzaklaştırma oranları sırasıyla, %24,70, %39,98 ve %40,84 olarak bulunmuştur. Elde edilen kül uzaklaştırma oranları ise sırasıyla %-12,30, %-30,14 ve %-26,14 olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak, KOH ortam ile mikrodalga ısıtma kullanılarak yapılan çalışmalarda, klasik ısıtmaya göre NaOH deneylerine benzer şekilde ÇLİ ve YLİ kömürlerinde yaklaşık %4, GLİ kömürlerinde %10'luk bir artış

sağlanmıştır. Ayrıca, klasik ısıtma deneylerinde en iyi sonuçlar, YLİ kömürlerinde 1,25 M kimyasal konsantrasyonunda elde ediliyorken mikrodalga ısıtmada 2 M kimyasal konsantrasyonunda elde edilmiş ve ekstra bir kimyasal tüketimi söz konusu olmuştur. Diğer iki kömürün kimyasal tüketiminde bir değişim olmamıştır. Benzer olarak üç kömürde de optimum liç süresi klasik ısıtmada 75 dakika olarak bulunuyorken, mikrodalga ısıtmada 12,5 dakika olarak hesaplanmıştır. Buda işlem süresini 6 kat daha kısaltmaktadır.

Çizelge 4.97. Mikrodalga ısıtma kullanılarak KOH ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.

Sıra No	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	KUO	KÜL	KUO	KÜL	KUO	KÜL
1	10,10	-9,69	28,85	-22,08	35,69	-21,56
2	4,53	-8,16	19,50	-15,68	21,53	-18,39
3	10,09	-7,33	11,01	-23,55	19,10	-25,82
4	15,97	-15,33	25,03	-34,87	32,85	-28,73
5	10,63	-9,71	23,32	-23,84	28,58	-25,71
6	17,76	-10,48	24,55	-35,87	26,87	-33,33
7	16,45	-10,72	19,87	-27,71	26,06	-29,32
8	3,78	-13,46	25,32	-19,08	32,58	-18,16
9	12,51	-17,17	24,92	-29,74	28,01	-35,04
10	10,63	-9,71	23,32	-23,84	28,37	-26,71
11	15,65	-6,72	13,09	-31,59	15,25	-27,85
12	10,63	-9,71	22,20	-23,84	28,58	-25,71
13	16,03	-8,62	28,64	-24,21	34,43	-19,86
14	19,61	-12,30	22,81	-35,99	29,53	-27,02
15	1,64	-9,07	22,76	-18,05	35,30	-15,54
16	1,92	-14,31	21,10	-18,81	28,80	-20,08
17	8,08	-12,09	21,42	-17,61	27,73	-17,68
18	6,23	-10,79	15,73	-32,46	15,31	-33,55
19	16,11	-13,08	29,23	-30,14	35,81	-26,14
20	9,32	-8,24	20,08	-19,93	30,07	-17,37
21	9,21	-9,95	17,90	-31,59	18,31	-31,25
22	17,79	-12,34	19,57	-35,62	21,81	-34,87
23	18,22	-9,64	25,80	-27,96	30,52	-25,00
24	13,12	-10,78	22,95	-26,61	27,74	-26,41
25	7,72	-11,53	20,80	-23,96	31,98	-22,87
26	17,34	-9,86	25,51	-25,93	27,38	-23,86
27	11,89	-10,55	20,48	-26,71	19,38	-27,01

Çizelge 4.98. Mikrodalga ısıtmada KOH ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri.

Kömür Cinsi	Regresyon Modeli	R ²
ÇLİ	$5,7943+6,3759 \times \mathbf{KK}-0,37674 \times \mathbf{Z}+0,0298958 \times \mathbf{MG}-1,22141 \times \mathbf{KO}+1,034 \times \mathbf{KK}^2+0,0214519 \times \mathbf{Z}^2-4,95 \times 10^{-6} \times \mathbf{MG}^2+0,0370296 \times \mathbf{KO}^2+0,2222 \times \mathbf{KK} \times \mathbf{Z}-0,00499 \times \mathbf{KK} \times \mathbf{MG}-8,8889 \times 10^{-4} \times \mathbf{KK} \times \mathbf{KO}-7,4833 \times 10^{-4} \times \mathbf{Z} \times \mathbf{MG}+8,933 \times 10^{-3} \times \mathbf{Z} \times \mathbf{KO}-2,5083 \times 10^{-4} \times \mathbf{MG} \times \mathbf{KO}$	92,74
GLİ	$38,8429+5,5 \times \mathbf{KK}-0,4826 \times \mathbf{Z}-0,004529 \times \mathbf{MG}-0,9624 \times \mathbf{KO}-0,739259 \times \mathbf{KK}^2+0,01705 \times \mathbf{Z}^2-6,4974 \times 10^{-6} \times \mathbf{MG}^2+0,0059629 \times \mathbf{KO}^2-4,4444 \times 10^{-4} \times \mathbf{KK} \times \mathbf{Z}+0,001658 \times \mathbf{KK} \times \mathbf{MG}+0,08933 \times \mathbf{KK} \times \mathbf{KO}-8,333 \times 10^{-7} \times \mathbf{Z} \times \mathbf{MG}+0,0132889 \times \mathbf{Z} \times \mathbf{KO}+4,1667 \times 10^{-4} \times \mathbf{MG} \times \mathbf{KO}$	93,46
YLİ	$45,7532-6,85259 \times \mathbf{KK}-0,0847 \times \mathbf{Z}+0,0007833 \times \mathbf{MG}-0,372 \times \mathbf{KO}+0,885926 \times \mathbf{KK}^2-0,01934 \times \mathbf{Z}^2-6,40885 \times 10^{-6} \times \mathbf{MG}^2-0,019763 \times \mathbf{KO}^2+0,136 \times \mathbf{KK} \times \mathbf{Z}+1,65 \times 10^{-3} \times \mathbf{KK} \times \mathbf{MG}+0,3556 \times \mathbf{KK} \times \mathbf{KO}+8,3693 \times 10^{-19} \times \mathbf{Z} \times \mathbf{MG}+4,7511 \times 10^{-2} \times \mathbf{Z} \times \mathbf{KO}-5,94167 \times 10^{-4} \times \mathbf{MG} \times \mathbf{KO}$	96,01

Üç kömüre ait regresyon model katsayıları incelendiğinde ise kükürt uzaklaştırmayı etkileyen en önemli bağımsız değişkenin üç kömürde de kimyasal konsantrasyonu (KK) olduğu görülmüştür. Bu değişkenlerin kükürt uzaklaştırma oranına ÇLİ ve GLİ kömürlerinde pozitif, YLİ kömürlerinde ise negatif katkı yaptıkları belirlenmiştir. Bağımsız değişkenlere göre üretilmiş kükürt uzaklaştırma oranı modellerinin R^2 'leri incelendiğinde, üç kömürde de %90'ın üzerinde oldukça iyi seviyelerde elde edildiği görülmüştür.

Çizelge 4.99. Mikrodalga ısıtma ve KOH ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).

Değişim Kaynağı	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	F	Prob>F	F	Prob>F	F	Prob>F
Regresyon	10,95	0,000	12,25	0,000	20,64	0,000
KK	102,06	0,000	100,4	0,000	24,17	0,000
Z	0,42	0,529	3,19	0,099	11,58	0,005
MG	5,11	0,043	45,15	0,000	189,3	0,000
KO	25,39	0,000	11,08	0,006	27,79	0,000
KK²	0,46	0,512	0,37	0,554	0,59	0,456
Z²	1,96	0,187	1,97	0,186	2,83	0,118
MG²	0,85	0,376	2,31	0,154	2,51	0,139
KO²	5,85	0,032	0,24	0,632	2,95	0,111
KK*Z	1,58	0,233	0,00	0,998	1,05	0,326
KK*MG	2,27	0,158	0,40	0,540	0,44	0,520
KK*KO	0,00	0,996	0,41	0,536	7,17	0,020
Z*MG	5,10	0,043	0,00	0,998	0,00	1,000
Z*KO	0,26	0,623	0,90	0,362	12,80	0,004
MG*KO	0,57	0,464	2,51	0,139	5,70	0,034

Klasik ısıtma tekniklerinde olduğu gibi mikrodalga ısıtmada da Çizelge 4.99'da verilen varyans analizlerinde, modellerin geçerliliğini test etmek için 0,05 anlamlılık düzeyi (%95 güven aralığı) seçilmiştir. Üç kömür (ÇLİ, GLİ ve YLİ) için üretilen model F değerleri sırasıyla 10,95; 12,25; 20,64 olarak bulunmuştur. Ek 7'den 2,53 olarak okunan $F_{0,05(14,12)}$ değerinden, üç kömür için üretilen model F değerleri büyük çıkmıştır. $F_{hesaplanan} > F_{çizelge}$ şartı sadece üç kömür için sağlanmış ve kullanılan regresyon modellerinin, sistemi matematiksel olarak ifade ettiği kabul edilmiştir. Çizelge 4.99'da $P < 0,05$ koşulunu sağlayarak kükürt uzaklaştırma oranı üzerinde etkin

olan en önemli iki parametre ÇLİ kömürleri için KK ve KO, GLİ kömürleri için KK ve MG, YLİ için KO ve MG olduğu görülmektedir.

Kalsiyum hidroksit (Ca(OH)₂) ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneyleri:

Klasik ısıtma çalışmalarında ortalama %18-26 oranında kükürt uzaklaştırmayı sağlayan kalsiyum hidroksit (Ca(OH)₂) ortam deneyleri, mikrodalga ısıtma yöntemleri kullanılarak deney programına uygun olarak tekrarlanmıştır. Deney sonucunda elde edilen kömür numunelerinin analizleri yapılarak kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) ve kül uzaklaştırma oranı (KÜL) Çizelge 4.100'de, bağımsız değişkenlerin beşli kombinasyonları ile ikinci dereceden regresyon modelleri kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) için Çizelge 4.101'de, varyans analizleri de (ANOVA) Çizelge 4.102'de verilmiştir.

Sonuçlar incelendiğinde, optimum kükürt uzaklaştırma oranı ÇLİ ve GLİ kömürleri için Deney 14'de (*Kimyasal kons.=2 M; Süre=12,5 dk; Mikrodalga gücü=800 W; Katı oranı=%5*), YLİ kömürleri için Deney 19'da (*Kimyasal kons.=2 M; Süre=12,5 dk; Mikrodalga gücü=400 W; Katı oranı=%12,5*) elde edilmiştir. ÇLİ, GLİ ve YLİ kömürlerine ait kükürt uzaklaştırma oranları ise sırasıyla, **%15,99**, **%21,65** ve **%25,46**, kül uzaklaştırma oranları ise sırasıyla %-13,00, %-21,20 ve %-22,90 olarak hesaplanmıştır. Ca(OH)₂ kullanılarak mikrodalga ısıtma teknikleri ile gerçekleştirilen kükürt uzaklaştırma deneylerinde ÇLİ ve YLİ kömürlerinin KUO ve KÜL değerlerinde klasik ısıtmaya göre çok ciddi bir değişimler gözlenmemiştir. Ancak GLİ kömürlerinin KUO'nda %3-7'lik bir artış kaydedilmiştir. Ayrıca, iki farklı ısıtma türünde de optimum sonuçlara ulaşmak için tüketilen kimyasal konsantrasyonlarında bir değişim söz konusu değilken, ÇLİ ve YLİ kömürlerinde 75 dakika, GLİ kömürlerinde 30 dakika olan liç süresi 12,5 dakikaya düşmüştür.

Çizelge 4.100. Mikrodalga ısıtma kullanılarak $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.

Sıra No	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	KUO	KÜL	KUO	KÜL	KUO	KÜL
1	7,62	-7,64	17,49	-14,22	24,56	-12,39
2	9,58	-3,98	13,53	-8,15	22,78	-8,44
3	9,51	-2,37	12,58	-14,34	20,10	-12,93
4	14,52	-8,43	19,70	-17,03	21,66	-21,42
5	10,27	-5,62	17,34	-15,67	22,10	-18,91
6	10,10	-10,19	20,63	-16,45	22,78	-22,39
7	9,74	-6,41	20,52	-14,86	17,83	-25,39
8	9,29	-5,40	18,13	-11,64	24,95	-16,37
9	12,10	-8,62	13,94	-17,29	23,42	-21,44
10	10,27	-5,62	17,34	-15,67	22,10	-18,91
11	8,85	-5,61	16,77	-18,12	16,85	-23,42
12	10,27	-5,62	17,34	-15,67	22,10	-18,91
13	4,60	-11,21	20,81	-16,38	22,17	-16,34
14	15,99	-7,00	21,65	-17,20	19,82	-27,37
15	7,65	-6,84	13,88	-10,86	21,62	-6,88
16	4,47	-3,05	11,27	-13,89	19,55	-10,42
17	5,17	-2,82	15,17	-11,31	19,83	-10,39
18	11,88	-4,03	9,13	-15,96	22,98	-17,46
19	12,01	-9,21	19,98	-17,00	25,46	-14,90
20	3,97	-3,62	16,84	-13,05	18,67	-12,37
21	12,75	-4,84	13,68	-18,71	21,35	-21,44
22	15,62	-7,41	17,05	-19,41	18,33	-31,39
23	3,58	-6,19	19,98	-16,83	21,22	-20,86
24	3,05	-6,05	12,14	-15,51	22,97	-16,95
25	9,54	-6,83	15,38	-13,48	24,18	-12,42
26	0,80	-8,43	16,22	-16,41	17,18	-18,83
27	1,69	-5,81	13,04	-14,93	21,14	-16,93

Regresyon model katsayıları incelendiğinde ise kükürt uzaklaştırmayı etkileyen en önemli bağımsız değişkenin ÇLİ kömürleri için katı oranı (KO), GLİ ve YLİ kömürleri için kimyasal konsantrasyonunun (KK) olduğu görülmüş ve bu değişkenlerin kükürt uzaklaştırma oranına pozitif katkı yaptığı belirlenmiştir. Bağımsız değişkenlere göre üretilmiş kükürt uzaklaştırma oranı modellerinin R^2 'leri incelendiğinde, her üç kömürde de %90'ın üzerinde oldukça iyi bir seviyede elde edilmiştir.

Çizelge 4.101. Mikrodalga ısıtmada $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri.

Kömür Cinsi	Regresyon Modeli	R^2
ÇLİ	$-0,00792+0,307037 \times \mathbf{KK}+0,83937 \times \mathbf{Z}-0,0184667 \times \mathbf{MG}+1,5655 \times \mathbf{KO}+2,42296 \times \mathbf{KK}^2-0,0573259 \times \mathbf{Z}^2+9,299 \times 10^{-6} \times \mathbf{MG}^2-0,0431 \times \mathbf{KO}^2+0,1782 \times \mathbf{KK} \times \mathbf{Z}+2,5 \times 10^{-3} \times \mathbf{KK} \times \mathbf{MG}-3,8667 \times 10^{-1} \times \mathbf{KK} \times \mathbf{KO}-3,3333 \times 10^{-4} \times \mathbf{Z} \times \mathbf{MG}+1,333 \times 10^{-2} \times \mathbf{Z} \times \mathbf{KO}-1,408 \times 10^{-4} \times \mathbf{MG} \times \mathbf{KO}$	90,37
GLİ	$13,47+9,12074 \times \mathbf{KK}+0,03974 \times \mathbf{Z}+0,01145 \times \mathbf{MG}+0,155296 \times \mathbf{KO}-1,34074 \times \mathbf{KK}^2-0,008962 \times \mathbf{Z}^2-2,33 \times 10^{-6} \times \mathbf{MG}^2-0,015563 \times \mathbf{KO}^2+0,0871 \times \mathbf{KK} \times \mathbf{Z}-0,001667 \times \mathbf{KK} \times \mathbf{MG}-0,0853 \times \mathbf{KK} \times \mathbf{KO}-2,49167 \times 10^{-4} \times \mathbf{Z} \times \mathbf{MG}+0,01337 \times \mathbf{Z} \times \mathbf{KO}-3,33 \times 10^{-4} \times \mathbf{MG} \times \mathbf{KO}$	95,49
YLİ	$23,5124+10,6696 \times \mathbf{KK}-0,3305 \times \mathbf{Z}-0,007496 \times \mathbf{MG}-0,023259 \times \mathbf{KO}-1,85185 \times \mathbf{KK}^2-0,0119 \times \mathbf{Z}^2+5,1302 \times 10^{-7} \times \mathbf{MG}^2-0,00967 \times \mathbf{KO}^2-0,0444 \times \mathbf{KK} \times \mathbf{Z}-2,5 \times 10^{-3} \times \mathbf{KK} \times \mathbf{MG}-0,044 \times \mathbf{KK} \times \mathbf{KO}+4,167 \times 10^{-4} \times \mathbf{Z} \times \mathbf{MG}+2,667 \times 10^{-2} \times \mathbf{Z} \times \mathbf{KO}+1,667 \times 10^{-4} \times \mathbf{MG} \times \mathbf{KO}$	92,25

Çizelge 4.102'de verilen varyans analizlerinde, modellerin geçerliliğini test etmek için 0,05 anlamlılık düzeyi (%95 güven aralığı) seçilmiştir. Üç kömür (ÇLİ, GLİ ve YLİ) için üretilen model F değerleri sırasıyla 8,04; 18,17; 10,20 olarak bulunmuştur. Ek 7'den 2,53 olarak okunan $F_{0,05(14,12)}$ değerinden, her üç kömür için üretilen model F değerleri büyük çıkmıştır. $F_{hesaplanan} > F_{çizelge}$ şartı üç kömürde de sağlanmış ve bu kömürler için kullanılan regresyon modelinin, sistemi matematiksel olarak ifade ettiği kabul edilmiştir. Çizelge 4.102'de $P < 0,05$ koşulunu sağlayarak kükürt uzaklaştırma oranı üzerinde etkin olan en önemli iki parametre ÇLİ kömürleri için KK ve MG, GLİ ve YLİ kömürleri için KK ve KO olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.102. Mikrodalga ısıtma ve Ca(OH)_2 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).

Değişim Kaynağı	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	F	Prob>F	F	Prob>F	F	Prob>F
Regresyon	8,04	0,000	18,17	0,000	10,20	0,000
KK	59,93	0,000	115,8	0,000	73,90	0,000
Z	0,70	0,418	6,74	0,023	0,26	0,621
MG	1,94	0,189	4,46	0,056	15,36	0,002
KO	0,62	0,446	112,7	0,000	18,43	0,001
KK²	2,65	0,129	2,62	0,132	7,36	0,019
Z²	14,85	0,002	1,17	0,301	3,05	0,106
MG²	3,16	0,101	0,64	0,439	0,05	0,834
KO²	8,39	0,013	3,53	0,085	2,01	0,182
KK*Z	1,08	0,320	0,83	0,380	0,32	0,583
KK*MG	0,60	0,453	0,86	0,371	2,86	0,117
KK*KO	5,07	0,044	0,80	0,390	0,31	0,587
Z*MG	1,07	0,321	1,93	0,190	7,95	0,015
Z*KO	0,60	0,453	1,96	0,187	11,44	0,005
MG*KO	0,19	0,670	3,45	0,088	1,27	0,282

Ethanol ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneyleri: Önceki çalışmalarda kömürden kükürdün uzaklaştırılmasında çok büyük etkisinin olmadığı belirlenen Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) deneyleri, mikrodalga ısıtma yöntemiyle tekrarlanmıştır. Deney sonucunda elde edilen kömür numunelerinin analizleri yapılarak kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) ve kül uzaklaştırma oranı (KÜL) Çizelge 4.103'de, bağımsız değişkenlerin beşli kombinasyonları ile ikinci dereceden regresyon modelleri kükürt

uzaklaştırma oranı (KUO) için Çizelge 4.104'de, varyans analizleri de (ANOVA) Çizelge 4.105'de verilmiştir.

Çizelge 4.103. Mikrodalga ısıtma kullanılarak Ethanol ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.

Sıra No	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	KUO	KÜL	KUO	KÜL	KUO	KÜL
1	-1,29	-6,71	8,49	-11,79	6,72	-11,97
2	1,49	-2,71	11,78	-5,76	7,32	-5,85
3	3,31	-0,88	12,08	-5,68	14,86	1,69
4	1,81	-4,13	10,80	-10,92	12,05	-9,25
5	-1,62	-7,73	5,91	-12,07	10,57	-11,12
6	-0,75	-5,69	8,98	-10,72	10,46	-8,95
7	1,93	-6,37	9,12	-10,41	16,44	-4,43
8	-2,82	-6,71	4,07	-13,63	4,88	-10,04
9	0,77	-4,06	13,82	-7,16	11,65	-7,26
10	-1,62	-7,73	5,91	-12,07	10,57	-11,12
11	3,20	-2,30	15,14	-7,18	16,02	-0,81
12	-1,62	-7,73	5,91	-12,07	10,57	-11,12
13	-0,85	-3,49	8,16	-8,41	6,91	-10,49
14	5,48	-0,77	13,73	-5,55	15,47	-2,83
15	-1,84	-3,73	8,03	-8,69	4,05	-8,83
16	0,19	-2,36	7,98	-5,39	10,90	-7,38
17	0,76	-0,53	11,25	-3,47	9,97	-2,41
18	3,67	-1,81	10,31	-6,66	14,66	-3,25
19	-4,47	-10,55	5,54	-15,81	7,56	-14,07
20	-2,48	-5,70	6,21	-12,58	10,05	-7,05
21	6,42	-3,09	14,53	-9,83	16,67	-6,24
22	7,00	-4,06	15,70	-9,00	16,82	-8,41
23	0,79	-5,65	9,28	-10,68	12,34	-3,16
24	2,90	-2,87	12,20	-7,79	11,85	-4,04
25	-4,68	-7,71	5,55	-12,84	5,72	-7,26
26	2,18	-5,47	11,54	-10,48	11,71	-8,74
27	1,20	-1,68	10,63	-6,53	10,23	-4,76

Sonuçlar incelendiğinde, optimum kükürt uzaklaştırma oranı üç kömür için de Deney 22'de (*Kimyasal kons.*=% 2; *Süre*=12,5 dk; *Mikrodalga gücü*=1200 W; *Katı oranı*=%12,5) elde edilmiştir. ÇLİ, GLİ ve YLİ kömürlerine ait kükürt uzaklaştırma oranları ise sırasıyla, %**7,00**, %**15,70** ve %**16,82**, kül uzaklaştırma oranları ise sırasıyla %**-4,06**, %**-9,00** ve %**-8,41** olarak hesaplanmıştır. Elde edilen

sonuçlar klasik ısıtma sonuçlarıyla karşılaştırılırsa, ÇLİ ve GLİ kömürlerinde kükürt uzaklaştırma oranlarında yaklaşık %5-6'lık bir artış meydana gelirken, YLİ kömürlerinde bu artış %2 ile sınırlı kalmıştır. Bu kömürlere ait kül uzaklaştırma oranlarında ise önemli bir değişiklik olmamıştır. Deney şartları incelendiğinde ise, klasik ısıtmada olduğu gibi mikrodalga ısıtmada da optimum kükürt uzaklaştırma oranı aynı kimyasal konsantrasyonlarında elde edilmiştir. ÇLİ ve GLİ kömürlerinde 75 dakika, YLİ kömürlerinde 30 dakika olan optimum liç süresi, her üç kömürde de azalarak 12,5 dakika olarak elde edilmiştir.

Regresyon model katsayıları incelendiğinde ise kükürt uzaklaştırmayı etkileyen en önemli bağımsız değişkenin üç kömürde de kimyasal konsantrasyonu (KK) olduğu görülmüştür. Bu değişkenlerin kükürt uzaklaştırma oranına ÇLİ ve YLİ kömürlerinde pozitif, GLİ kömürlerinde ise negatif katkı yaptığı belirlenmiştir. Bağımsız değişkenlere göre üretilmiş kükürt uzaklaştırma oranı modellerinin R^2 'leri incelendiğinde ÇLİ ve YLİ kömürlerinde %90'nın üzerinde oldukça iyi bir seviyede, GLİ kömürlerinde ise %75 olarak iyi sayılabilecek bir seviyede elde edilmiştir.

Çizelge 4.105'de verilen varyans analizlerinde, modellerin geçerliliğini test etmek için 0,05 anlamlılık düzeyi (%95 güven aralığı) seçilmiştir. Üç kömür (ÇLİ, GLİ ve YLİ) için üretilen model F değerleri sırasıyla 9,78; 2,66; 32,30 olarak bulunmuştur. Ek 7'den 2,53 olarak okunan $F_{0,05(14,12)}$ değerinden, üç kömür için de üretilen model F değerleri büyük çıkmıştır. $F_{hesaplanan} > F_{çizelge}$ şartı üç farklı kömür için de sağlanmış ve bu kömürler için kullanılan regresyon modelinin, sistemi matematiksel olarak ifade ettiği kabul edilmiştir. Çizelge 4.105'de $P < 0,05$ koşulunu sağlayarak kükürt uzaklaştırma oranı üzerinde etkin olan en önemli iki parametre her üç kömür için KK ve MG olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.104. Mikrodalga ısıtmada Ethanol ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri.

Kömür Cinsi	Regresyon Modeli	R ²
ÇLİ	$3,04+1,23716 \times \text{KK}-0,371148 \times \text{Z}-0,007 \times \text{MG}-0,01867 \times \text{KO}-0,046685 \times \text{KK}^2+0,00887 \times \text{Z}^2+3,6108 \times 10^{-6} \times \text{MG}^2+0,0056 \times \text{KO}^2+0,056 \times \text{KK} \times \text{Z}+0,0035 \times \text{KK} \times \text{MG}-0,2334 \times \text{KK} \times \text{KO}+1,75 \times 10^{-4} \times \text{Z} \times \text{MG}+4,668 \times 10^{-3} \times \text{Z} \times \text{KO}+7,0028 \times 10^{-5} \times \text{MG} \times \text{KO}$	91,94
GLİ	$23,3505-8,15957 \times \text{KK}-0,690279 \times \text{Z}-0,00931877 \times \text{MG}-0,42178 \times \text{KO}+2,4183 \times \text{KK}^2+0,029325 \times \text{Z}^2+8,3012 \times 10^{-6} \times \text{MG}^2+0,020756 \times \text{KO}^2+0,1828 \times \text{KK} \times \text{Z}+0,003427 \times \text{KK} \times \text{MG}-0,06855 \times \text{KK} \times \text{KO}-2,3564 \times 10^{-4} \times \text{Z} \times \text{MG}+1,85493 \times 10^{-17} \times \text{Z} \times \text{KO}+5,71846 \times 10^{-20} \times \text{MG} \times \text{KO}$	75,62
YLİ	$1,9238+4,94973 \times \text{KK}+0,262954 \times \text{Z}+0,0134377 \times \text{MG}+0,0283578 \times \text{KO}-0,8765 \times \text{KK}^2-0,00464 \times \text{Z}^2-1,9939 \times 10^{-6} \times \text{MG}^2-0,008765 \times \text{KO}^2-0,0309358 \times \text{KK} \times \text{Z}-1,93349 \times 10^{-4} \times \text{KK} \times \text{MG}+0,0206239 \times \text{KK} \times \text{KO}-1,93349 \times 10^{-5} \times \text{Z} \times \text{MG}+2,06239 \times 10^{-3} \times \text{Z} \times \text{KO}-4,5532 \times 10^{-20} \times \text{MG} \times \text{KO}$	91,94

Çizelge 4.105. Mikrodalga ısıtma ve Ethanol ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).

Değişim Kaynağı	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	F	Prob>F	F	Prob>F	F	Prob>F
Regresyon	9,78	0,000	2,66	0,049	32,30	0,000
KK	22,06	0,001	8,89	0,011	75,03	0,000
Z	10,77	0,007	1,44	0,253	17,23	0,001
MG	83,47	0,000	16,81	0,001	332,1	0,000
KO	2,38	0,149	0,03	0,871	23,74	0,000
KK²	0,00	0,950	3,07	0,105	2,35	0,151
Z²	1,49	0,245	4,52	0,055	0,66	0,433
MG²	2,00	0,182	2,93	0,113	0,99	0,341
KO²	0,60	0,455	2,26	0,158	2,35	0,151
KK*Z	0,45	0,516	1,32	0,273	0,22	0,648
KK*MG	4,97	0,046	1,32	0,273	0,02	0,878
KK*KO	7,76	0,016	0,19	0,675	0,10	0,760
Z*MG	1,24	0,287	0,62	0,445	0,02	0,878
Z*KO	0,31	0,588	0,00	1,000	0,10	0,760
MG*KO	0,20	0,664	0,00	1,000	0,00	1,000

Methanol ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneyleri: Klasik ısıtma yöntemleri kullanılarak kömürden kükürdün uzaklaştırılmasında çok büyük etkisinin olmadığı belirlenen Methanol (CH₄O) ortam deneyleri, mikrodalga ısıtma yöntemiyle tekrarlanmıştır. Deney sonucunda elde edilen kömür numunelerinin analizleri yapılarak kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) ve kül uzaklaştırma oranı (KÜL) Çizelge 4.106'da, bağımsız değişkenlerin beşli kombinasyonları ile ikinci dereceden regresyon modelleri kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) için Çizelge 4.107'de, varyans analizleri de (ANOVA) Çizelge 4.108'de verilmiştir.

Deney sonuçları incelendiğinde, optimum kükürt uzaklaştırma oranı üç kömürde de Deney 1'de (Kimyasal kons.=%1,25; Süre=20 dk; Mikrodalga gücü=400 W; Katı oranı=%12,5) elde edilmiştir. ÇLİ, GLİ ve YLİ kömürlerine ait kükürt uzaklaştırma oranları ise sırasıyla, %0,85, %23,83 ve %27,29, kül uzaklaştırma oranları ise sırasıyla %-3,11, %-8,87 ve %-8,41 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar klasik ısıtma sonuçlarıyla karşılaştırılırsa, ÇLİ KUO'nunda %1 azalma, GLİ ve YLİ kömürlerinin KUO'nunda %5 artış meydana gelmiş, kül uzaklaştırma oranlarında ise çok büyük değişimler meydana gelmemiştir. Deney şartları incelendiğinde ise, klasik ısıtmada ÇLİ ve GLİ kömürlerinde optimum KUO

%2 kimyasal konsantrasyonda elde edilirken mikrodalga ısıtma yönteminde %1,25'e düşmüş, YLİ kömürlerinde ise %0,5 olan kimyasal konsantrasyonu %1,25'e yükselmiştir. Aynı şekilde her üç kömürde de 75 dakika olan optimum süre, mikrodalga ısıtmada 20 dakikaya düşürülmüştür.

Çizelge 4.106. Mikrodalga ısıtma kullanılarak Methanol ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.

Sıra No	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	KUO	KÜL	KUO	KÜL	KUO	KÜL
1	0,85	-3,11	23,83	-8,87	27,29	-7,41
2	-7,19	-0,80	13,63	-6,37	17,72	-5,85
3	-4,27	-0,49	14,50	-8,65	20,87	-7,44
4	-5,23	-4,04	18,31	-7,88	22,32	-9,25
5	-2,98	-5,81	21,51	-13,45	24,99	-11,12
6	-4,24	-1,92	20,58	-7,58	24,55	-8,95
7	-5,40	-6,27	16,64	-11,90	20,08	-7,75
8	-7,42	-7,15	17,52	-9,15	22,23	-8,68
9	-9,47	-5,80	16,50	-7,73	20,68	-7,26
10	-7,20	-9,47	18,75	-13,45	24,99	-11,12
11	-3,84	-2,72	8,33	-6,33	13,27	-4,04
12	-4,10	-9,47	22,67	-9,76	24,99	-11,12
13	-0,80	-4,19	22,54	-6,03	27,24	-5,58
14	-1,93	-1,59	8,90	-5,13	12,43	-2,83
15	-6,75	-7,90	20,10	-8,10	23,47	-9,46
16	-3,61	-0,44	11,90	-7,84	18,03	-7,38
17	-3,83	0,64	7,25	-4,70	12,31	-2,41
18	-3,29	-0,24	15,85	-1,94	16,50	-3,35
19	-1,58	-2,87	19,90	-8,58	24,55	-9,95
20	-0,36	-3,77	15,28	-9,35	21,92	-7,05
21	-5,16	-5,83	15,71	-11,53	22,33	-9,22
22	-5,38	-2,43	16,14	-4,26	20,85	-5,64
23	-4,66	-0,07	13,43	-2,69	18,20	-3,16
24	-4,08	-0,90	15,51	-6,33	18,67	-4,04
25	-3,39	-2,30	16,20	-7,82	21,35	-5,52
26	-3,66	-3,55	19,39	-9,21	21,50	-8,74
27	-4,05	2,07	6,92	-7,07	13,53	-4,76

Regresyon model katsayıları incelendiğinde ise kükürt uzaklaştırmayı etkileyen en önemli bağımsız değişkenin üç kömürde de kimyasal konsantrasyonu (KK) olduğu görülmüş ve bu değişkenlerin kükürt uzaklaştırma oranına ÇLİ ve GLİ

kömürlerinde pozitif, YLİ kömürlerinde ise negatif katkı yaptığı belirlenmiştir. Bağımsız değişkenlere göre üretilmiş kükürt uzaklaştırma oranı modellerinin R^2 'leri incelendiğinde, ÇLİ, GLİ ve YLİ kömürlerinin sırasıyla %76, %74 ve %82 olarak normal bir seviyede elde edilmiştir.

Çizelge 4.108'de verilen varyans analizlerinde, modellerin geçerliliğini test etmek için 0,05 anlamlılık düzeyi (%95 güven aralığı) seçilmiştir. Üç kömür (ÇLİ, GLİ ve YLİ) için üretilen model F değerleri sırasıyla 2,86; 2,46; 3,96 olarak bulunmuştur. Ek 7'den 2,53 olarak okunan $F_{0,05(14,12)}$ değerinden, ÇLİ ve YLİ kömürleri için üretilen model F değerleri büyük çıkmıştır. $F_{hesaplanan} > F_{çizelge}$ şartı ÇLİ ve YLİ kömürleri için sağlanmış ve bu kömürler için kullanılan regresyon modelinin, sistemi matematiksel olarak ifade ettiği kabul edilmiştir. Diğer kömür olan GLİ kömürlerinde ise $F_{hesaplanan} > F_{çizelge}$ şartı sağlanamamıştır. Çizelge 4.108'de $P < 0,05$ koşulunu sağlayarak kükürt uzaklaştırma oranı üzerinde etkin olan en önemli iki parametre ÇLİ kömürleri için KO ve MG, YLİ kömürleri için Z ve MG olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.107. Mikrodalga ısıtmada Methanol ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri.

Kömür Cinsi	Regresyon Modeli	R ²
ÇLİ	$-13,6131+8,34131xKK+1,287xZ+0,00227xMG+0,136245xKO-3,252xKK^2-0,02739xZ^2+3,82265x10^{-7}xMG^2-0,0255173xKO^2-0,028xKKxZ-0,001925xKKxMG+0,1492xKKxKO-4,5518x10^{-4}xZxMG-5,602x10^{-3}xZxKO+1,925x10^{-4}xMGxKO$	76,92
GLİ	$-9,0633+18,3558xKK+2,64682xZ-0,00225xMG+1,27288xKO-7,33119xKK^2-0,08017xZ^2-5,28767x10^{-6}xMG^2-0,08245xKO^2-0,3541xKKxZ-0,0002142xKKxMG+0,50276xKKxKO+2,784x10^{-4}xZxMG-2,2727x10^{-3}xZxKO+4,28449x10^{-5}xMGxKO$	74,17
YLİ	$21,2448-8,8228xKK-1,39464xZ-0,013738xMG-1,99138xKO+2,9424xKK^2+0,039269xZ^2+9,143x10^{-6}xMG^2+0,0685375xKO^2+0,2076222xKKxZ+0,001909xKKxMG-0,2505xKKxKO-4,5459x10^{-4}xZxMG+2,8x10^{-2}xZxKO+3,6166x10^{-4}xMGxKO$	82,21

Çizelge 4.108. Mikrodalga ısıtma ve Methanol ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).

Değişim Kaynağı	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	F	Prob>F	F	Prob>F	F	Prob>F
Regresyon	2,86	0,038	2,46	0,063	3,96	0,011
KK	0,09	0,774	1,38	0,263	0,56	0,470
Z	4,39	0,058	7,29	0,019	6,88	0,022
MG	5,53	0,037	6,47	0,026	3,14	0,102
KO	13,2	0,003	1,12	0,311	0,57	4,464
KK²	6,55	0,025	6,31	0,027	5,33	0,040
Z²	4,65	0,052	7,54	0,018	9,50	0,009
MG²	0,01	0,933	0,27	0,616	4,17	0,064
KO²	4,03	0,068	7,98	0,015	28,9	0,000
KK*Z	0,04	0,852	1,10	0,314	1,99	0,184
KK*MG	0,49	0,497	0,00	0,974	0,48	0,502
KK*KO	1,03	0,329	2,22	0,162	2,90	0,114
Z*MG	2,74	0,124	0,19	0,667	2,72	0,125
Z*KO	0,15	0,709	0,00	0,947	3,62	0,081
MG*KO	0,49	0,497	0,00	0,947	1,72	0,214

Bazık ortamlar ile gerçekleştirilen deneylerde en iyi sonuçlar ÇLİ kömürleri için NaOH'de %26,15 KUO oranı ile, GLİ kömürlerinde KOH'de %29,23 KUO oranı ile, YLİ kömürlerinde KOH'de %35,81 KUO oranı ile elde edilmiştir. Bu şartlarda yapılan deneylerde elde edilen kükürtlerin dağılımı Çizelge 4.109 da verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi bazık ortamda gerçekleştirilen liç işlemleri sonucunda piritik ve sülfat kükürdü uzaklaştırılıyorken organik kükürdün büyük çoğunluğu uzaklaştırılamamaktadır. ÇLİ kömürlerinde %1,1 olan piritik ve sülfat kükürdü %0,25'e, GLİ kömürlerinde %0,84 olan piritik ve sülfat kükürdü %0,17'ye, YLİ kömürlerinde %1,04 olan piritik ve sülfat kükürdü %0,16'ya düşürülmüştür. Oransal olarak değerlendirildiğinde ÇLİ kömürlerinden piritik ve sülfat kükürdün %77,3'ü uzaklaştırılıyorken, organik kükürdün %10,8'i uzaklaştırılmıştır. Aynı şekilde GLİ kömürlerinden piritik ve sülfat kükürdün %79,7'si uzaklaştırılıyorken, organik kükürdün %15,4'ü uzaklaştırılmış, YLİ kömürlerinden ise piritik ve sülfat kükürdün %84,6'sı uzaklaştırılıyorken, organik kükürdün %20,7'si uzaklaştırılmıştır.

Çizelge 4.109. Mikrodalga ısıtma kullanılarak optimum bazık ortamda yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçlarındaki kükürt dağılımı.

Kükürt Türü	Kömür Yatağı		
	ÇLİ	GLİ	YLİ
Organik Kükürt Oranı (%)	3,27	2,58	2,64
Diğer Kükürt Oranı (%)	0,25	0,17	0,16
Toplam Kükürt Oranı (%)	3,52	2,75	2,80

Optimum şartlarda ikili kombinasyonlar ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneyleri: Her üç kömürde de elde edilen, NaOH/KOH/Ca(OH)₂ optimum kimyasal konsantrasyonları kullanılarak Ethanol ve Methanolün optimum şartlarında ikili kombinasyonlu deneyler gerçekleştirilmiştir. Daha önceki deneylerde elde edilen optimum kimyasal konsantrasyonları Çizelge 4.110 ve Çizelge 4.111'de verilmiştir. Bu şartlarda gerçekleştirilen deneylerden elde edilen kükürt uzaklaştırma oranları (KUO) ve kül uzaklaştırma oranları (KÜL) Çizelge 4.112'de verilmiştir.

Çizelge 4.110. Mikrodalga ısıtmada NaOH, KOH ve Ca(OH)₂'in optimum kimyasal konsantrasyonu.

Kömür Cinsi	Kimyasal Konsantrasyonu		
	NaOH	KOH	Ca(OH) ₂
ÇLİ	1,25	2,00	2,00
GLİ	1,25	2,00	2,00
YLİ	1,25	2,00	2,00

Çizelge 4.111. Mikrodalga ısıtmada Ethanol ve Methanolün optimum deney koşulları.

Kömür Cinsi	Kimyasal Türü	Değişken Parametreler			
		KK	Z	MG	KO
		%	dk	W	%
ÇLİ	Ethanol	2,00	12,5	1200	12,5
	Methanol	1,25	20,0	400	12,5
GLİ	Ethanol	2,00	12,5	1200	12,5
	Methanol	1,25	20,0	400	12,5
YLİ	Ethanol	2,00	12,5	1200	12,5
	Methanol	1,25	20,0	400	12,5

Çizelge 4.112'den de görüldüğü gibi NaOH, KOH ve Ca(OH)_2 gibi bazlar ethanol ve methanol ile kullanıldığında ethanolün ve methanolün yalnız başlarına kullanıldığı duruma göre kükürt uzaklaştırma oranlarında artış meydana gelmiştir. En iyi sonuçlar bütün kömürlerde de Ethanol+NaOH karışımlarında elde edilmiştir. Bu deneyde, ÇLİ kömürü için ethanol yalnız başına kullanıldığında %7,00 olan KUO %26,86, GLİ kömürlerinde %15,70 olan KUO %36,46, YLİ kömürlerinde %16,82 olan KUO %37,79'a çıkmıştır. Bu duruma göre Ethanol'e NaOH ilavesi KUO'nda %20-21'lik bir artış sağlamıştır.

Çizelge 4.112. Mikrodalga ısıtmada ikili kimyasal kombinasyonları ile elde edilen KUO ve KÜL değerleri.

Kombinasyon Türü	Kömür Cinsi					
	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	KUO (%)	KÜL (%)	KUO (%)	KÜL (%)	KUO (%)	KÜL (%)
Ethanol+NaOH	26,86	-9,48	36,46	-12,87	37,79	-7,21
Ethanol+KOH	23,36	-12,85	16,35	-6,12	16,45	-25,61
Ethanol+Ca(OH)₂	10,00	-4,21	7,75	-4,96	11,78	-7,87
Methanol+NaOH	14,77	-8,14	8,60	-23,22	11,72	-29,42
Methanol+KOH	12,11	-6,66	8,39	-25,84	14,26	-26,18
Methanol+Ca(OH)₂	3,62	-4,84	6,37	-4,19	12,71	-5,12

4.2. Elektron Transfer Yöntemleri ile Kükürt Uzaklaştırma Yöntemleri

Bir diğer kükürt uzaklaştırma yöntemi ise elektron transfer yöntemidir. Kömürde bulunan kükürt ile bağ kurma afinitine sahip CuCl_2 , NiCl_2 , PdCl_2 , SnCl_2 , HgCl_2 , CoCl_2 ve SbCl_3 metal tuzları kullanılarak bir dizi deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneylerde klasik ısıtma ve mikrodalga ısıtma yöntemleri ayrı ayrı kullanılmış ve kükürt uzaklaştırma oranı ile kül uzaklaştırma oranları belirlenmiştir.

4.2.1. Klasik Isıtma Kullanılarak Yapılan Kükürt Uzaklaştırma

Her üç kömürde de, klasik ısıtma yöntemi kullanılarak daha önce belirtilen metal tuzları ile kükürt uzaklaştırma deneyleri yapılmış ve sonuçlar aşağıda sıralanmıştır. Deneysel çalışmalar Çizelge 3.13'de verilen deney programına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Metal tuzlarının minimum-maksimum noktaları; çözelti içerisindeki konsantrasyonu için 0,1-0,3 M, sıcaklık için 30-90 °C, süre için 30-120 dakika, karıştırma hızı için 600-1350 d/d, katı oranı için %5-20 olarak ayarlanmıştır.

Bakır klorür (CuCl_2) ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneyleri: Cu^{+2} iyonunu kömürde bulunan organik ve piritik kükürtlere olan afinitesini ve bunları uzaklaştırmadaki etkisini belirlemek için bakır klorür (CuCl_2) metal tuzları kullanılmıştır. Çalışmalar sonucunda elde edilen kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) ve kül uzaklaştırma oranı (KÜL) Çizelge 4.113'de verilmiştir. Elde edilen bu sonuçlardan yola çıkarak, YYY ile modelleme çalışmaları yapılmış, bağımsız değişkenlerin beşli kombinasyonları için ikinci dereceden regresyon modelleri kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) için Çizelge 4.114'de verilmiştir. Ayrıca bu modellerin hassasiyetini, uygunluğunu ve yeterliliğini belirlemek amacı ile yapılan varyans analizleri (ANOVA) Çizelge 4.115'de verilmiştir.

Çizelge 4.113. Klasik ısıtma kullanılarak CuCl_2 ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.

Sıra No	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	KUO	KÜL	KUO	KÜL	KUO	KÜL
1	11,57	-2,10	12,08	0,18	22,08	-2,34
2	11,83	-2,88	13,79	1,21	24,52	-1,37
3	9,96	-1,95	9,42	-0,78	20,16	-3,91
4	9,73	-3,52	7,97	-1,45	17,74	-1,08
5	12,82	-2,62	12,49	0,58	22,43	-3,24
6	11,36	-0,62	12,84	1,51	25,10	-1,54
7	8,67	-2,65	6,09	-1,38	18,88	-2,31
8	13,39	0,59	9,38	-1,52	12,11	-3,56
9	10,83	-2,36	11,42	1,24	20,98	-2,05
10	9,45	-2,88	9,86	-1,59	17,05	-1,02
11	11,64	-1,11	14,04	2,43	23,44	-1,82
12	14,36	1,25	9,87	1,18	23,13	-2,00
13	13,93	-2,32	8,69	-1,62	17,23	-2,18
14	12,83	-3,45	10,74	1,51	17,56	-2,94
15	10,29	-1,48	14,23	2,81	21,88	-4,28
16	14,59	-1,14	12,79	-1,82	23,96	-2,56
17	8,61	-3,06	10,46	-1,34	20,80	-1,01
18	12,35	-1,72	8,11	-1,97	16,00	-1,41
19	11,42	-2,71	14,38	0,52	24,67	-2,60
20	9,52	-3,84	9,10	0,85	21,03	-2,68
21	9,56	-2,19	11,07	1,86	17,92	-2,23
22	13,66	-1,24	12,96	1,61	22,24	-3,77
23	13,79	-0,70	11,07	-0,72	21,29	-3,12
24	11,57	-2,10	12,08	0,18	22,08	-2,34
25	11,57	-2,10	12,08	0,18	22,08	-2,34
26	12,43	0,54	8,76	-1,32	23,30	-4,52
27	11,57	-2,10	12,08	0,18	22,08	-2,34
28	8,25	-0,63	9,24	1,13	17,71	-3,78
29	11,57	-2,10	12,08	0,18	22,08	-2,34
30	13,90	-2,23	8,38	-1,89	16,80	-4,30
31	11,55	-2,02	9,60	1,64	17,91	-3,45
32	10,61	-2,85	13,15	1,16	18,10	-3,16
33	9,48	-1,14	12,48	1,21	22,60	-2,68
34	9,53	-1,89	14,19	1,45	22,67	-3,52
35	12,56	-0,84	7,45	-1,46	21,42	-1,63
36	11,16	-3,98	8,08	0,34	22,44	-3,11
37	12,26	-0,76	12,25	-0,68	21,30	-2,74
38	8,20	-2,37	7,83	-1,13	18,93	-3,13
39	11,26	-2,58	6,03	-1,67	20,63	-0,97
40	8,54	-1,97	13,05	0,73	22,29	-4,38
41	13,22	-2,32	11,88	-1,10	16,03	-3,66
42	13,38	-2,58	10,69	-1,31	21,65	-3,91
43	9,29	-1,52	13,31	1,56	22,86	-1,56
44	11,57	-2,10	12,08	0,18	22,08	-2,34
45	8,45	-3,09	12,34	-1,60	20,98	-1,86
46	8,32	-1,59	13,24	-1,16	21,98	-0,49

Elde edilen sonuçlarla ilgili genel bir değerlendirme yapacak olursak, optimum kükürt uzaklaştırma oranı ÇLİ kömürlerinde Deney 16'da (*Kimyasal kons.=0,3 M; Sıcaklık=90 °C; Süre=75 dk; Karıştırma hızı=975 d/d; Katı oranı=%12,5*) % **14,59**, GLİ kömürlerinde Deney 19'da (*Kimyasal kons.=0,2 M; Sıcaklık=90 °C; Süre=75 dk; Karıştırma hızı=975 d/d; Katı oranı=%20*) %**14,38** ve YLİ kömürlerinde Deney 6'da (*Kimyasal kons.=0,2 M; Sıcaklık=90 °C; Süre=120 dk; Karıştırma hızı=975 d/d; Katı oranı=%12,5*) %**25,10** olarak elde edilmiştir. Kül uzaklaştırma oranları sırasıyla, %-2,14, %0,52, %-1,54 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre kükürt Cu^{+2} iyonları ile kömürde bulunan kükürdün küçük bir bölümünün uzaklaştırılabildiği, en iyi sonuçların YLİ kömürlerinde elde edildiği görülmüştür. Kömürler arasında oluşan kükürt uzaklaştırma oranlarındaki farklılıkların ise içerdikleri kükürtlerin tane boyutundan ve serbest yüzeye olan yakınlıkları ile ilişkilendirilmiştir. Kömürlerin içerdiği kül miktarlarında ise ciddi değişimler meydana gelmemiştir.

Kömürlere ait regresyon model katsayıları incelendiğinde ise üç kömürde de CuCl_2 ile kükürt uzaklaştırmayı etkileyen en önemli bağımsız değişken kimyasal konsantrasyonudur (KK). Bu değişkenin artması kükürt uzaklaştırma oranına ÇLİ kömürlerinde pozitif, GLİ ve YLİ kömürlerinde negatif etki yaptığı ve kükürt uzaklaştırma oranını düşürdüğü görülmektedir. Bunun yanında aynı çizelgelerde bulunan bağımsız değişkenlere göre üretilmiş kükürt uzaklaştırma oranı modellerinin R^2 'leri incelendiğinde, ÇLİ, GLİ ve YLİ kömürleri için sırasıyla, %76, %71 ve %51 olarak düşük seviyede elde edilmiştir.

Çizelge 4.114. Klasik ısıtmada CuCl_2 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri.

Kömür Cinsi	Regresyon Modeli	R^2
ÇLİ	$2,7966+40,9875 \times \text{KK}+0,106 \times \text{S}-0,01145 \times \text{Z}+1,76 \times 10^{-3} \times \text{KH}-0,1719 \times \text{KO}-43,479 \times \text{KK}^2-2,6 \times 10^{-4} \times \text{S}^2-2,49 \times 10^{-4} \times \text{Z}^2-1,46 \times 10^{-6} \times \text{KH}^2+3,07 \times 10^{-3} \times \text{KO}^2+0,195 \times \text{KK} \times \text{S}-0,128 \times \text{KK} \times \text{Z}-6,67 \times 10^{-3} \times \text{KK} \times \text{KH}-0,1 \times \text{KK} \times \text{KO}-1,87 \times 10^{-4} \times \text{S} \times \text{Z}-4,4 \times 10^{-5} \times \text{S} \times \text{KH}-1,11 \times 10^{-3} \times \text{S} \times \text{KO}+7,067 \times 10^{-5} \times \text{Z} \times \text{KH}+7,56 \times 10^{-4} \times \text{Z} \times \text{KO}+8,089 \times 10^{-5} \times \text{KH} \times \text{KO}$	76,58
GLİ	$-8,51535-6,68 \times \text{KK}+0,2076 \times \text{S}+0,09734 \times \text{Z}+0,02134 \times \text{KH}-0,3718 \times \text{KO}+38,6875 \times \text{KK}^2-6,9792 \times 10^{-4} \times \text{S}^2-2,6286 \times 10^{-4} \times \text{Z}^2-1,052 \times 10^{-5} \times \text{KH}^2-0,01177 \times \text{KO}^2-0,333 \times \text{KK} \times \text{S}+0,1667 \times \text{KK} \times \text{Z}-1,33 \times 10^{-2} \times \text{KK} \times \text{KH}+0,667 \times \text{KK} \times \text{KO}-7,4074 \times 10^{-4} \times \text{S} \times \text{Z}-4,467 \times 10^{-5} \times \text{S} \times \text{KH}-9 \times 10^{-4} \times \text{S} \times \text{KO}-5,94 \times 10^{-5} \times \text{Z} \times \text{KH}+2,22 \times 10^{-3} \times \text{Z} \times \text{KO}+4,07 \times 10^{-4} \times \text{KH} \times \text{KO}$	71,14
YLİ	$17,903-14,935 \times \text{KK}-0,0557 \times \text{S}-0,0546 \times \text{Z}+0,01208 \times \text{KH}+0,1029 \times \text{KO}+0,0625 \times \text{KK}^2+6,944 \times 10^{-7} \times \text{S}^2-6,585 \times 10^{-4} \times \text{Z}^2-5,35 \times 10^{-6} \times \text{KH}^2-0,0297 \times \text{KO}^2-0,0833 \times \text{KK} \times \text{S}+0,22167 \times \text{KK} \times \text{Z}-1,33 \times 10^{-2} \times \text{KK} \times \text{KH}+1,33 \times \text{KK} \times \text{KO}+2,224 \times 10^{-3} \times \text{S} \times \text{Z}-2,24 \times 10^{-5} \times \text{S} \times \text{KH}-1,12 \times 10^{-3} \times \text{S} \times \text{KO}-1,48 \times 10^{-5} \times \text{Z} \times \text{KH}+1,48 \times 10^{-3} \times \text{Z} \times \text{KO}+3,55 \times 10^{-4} \times \text{KH} \times \text{KO}$	51,97

Çizelge 4.115'de verilen varyans analizlerinde modellerin geçerliliği test etmek için 0,05 anlamlılık düzeyi (%95 güven aralığı) seçilmiştir. Görüldüğü gibi, model F değerleri sırasıyla 4,09; 3,08; 1,25 olarak bulunmuştur ve Ek 7'den 2,075 olarak okunan $F_{0,05(20,25)}$ değerinden ÇLİ ve GLİ için hesaplanan model F değerleri büyük çıkmıştır. ÇLİ ve GLİ için, $F_{\text{hesaplanan}} > F_{\text{çizelge}}$ şartı sağlandığından dolayı kullanılan regresyon modelinin sistemi matematiksel olarak ifade ettiği kabul edilmiştir. Seçilen anlamlılık düzeyi gereğince model için hesaplanan $\text{Prob} > F$ değeri 0,05'ten küçük ($P < 0,05$) olmalıdır. Bu şartlarda modeli oluşturan her parametre de uygulanarak, incelenen parametrelerden hangisinin ayırmada daha etkin olduğu belirlenmiştir. Buna göre Çizelge 4.115'de $P < 0,05$ koşulunu sağlayarak kükürt uzaklaştırma oranı üzerinde etkili olan en önemli iki parametrenin ÇLİ ve GLİ kömürleri için S ve Z olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.115. Klasik ısıtma ve CuCl_2 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).

Değişim Kaynağı	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	F	Prob>F	F	Prob>F	F	Prob>F
Regresyon	4,09	0,001	3,08	0,004	1,25	0,235
KK	0,86	0,362	0,61	0,442	0,00	0,998
S	1,62	0,214	1,43	0,243	0,00	0,948
Z	1,19	0,286	1,37	0,253	0,80	0,379
KH	0,14	0,715	0,41	0,529	0,14	0,713
KO	0,04	0,848	0,64	0,432	0,66	0,426
KK²	1,34	0,259	0,66	0,423	0,00	0,999
S²	0,39	0,540	1,75	0,198	0,00	0,999
Z²	1,80	0,192	1,26	0,273	2,49	0,127
KH²	0,30	0,591	9,72	0,005	0,79	0,382
KO²	0,21	0,650	1,95	0,175	3,90	0,059
KK*S	1,11	0,302	2,04	0,166	0,04	0,843
KK*Z	1,07	0,311	1,14	0,295	0,64	0,432
KK*KH	0,20	0,657	0,51	0,482	0,16	0,692
KK*KO	0,02	0,894	0,51	0,482	0,64	0,431
S*Z	0,21	0,653	2,04	0,166	5,78	0,024
S*KH	0,79	0,381	0,51	0,480	0,04	0,841
S*KO	0,20	0,657	0,08	0,775	0,04	0,841
Z*KH	4,61	0,042	2,05	0,165	0,04	0,843
Z*KO	0,21	0,650	1,14	0,295	0,16	0,692
KH*KO	0,17	0,686	2,67	0,115	0,64	0,432

Nikel klorür (NiCl_2) ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneyleri: Ni^{+2} iyonunu kömürlerden organik ve piritik kükürdün uzaklaştırmasına etkisini görebilmek için nikel klorür (NiCl_2) metal tuzları kullanılmıştır. Çalışmalar sonucunda elde edilen kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) ve kül uzaklaştırma oranı (KÜL) Çizelge 4.116'da verilmiştir. Bağımsız değişkenlerin beşli kombinasyonları için ikinci dereceden regresyon modelleri kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) için Çizelge 4.117'de, yapılan varyans analizleri (ANOVA) Çizelge 4.118'de verilmiştir.

Elde edilen sonuçlarla ilgili genel bir değerlendirme yapacak olursak, optimum kükürt uzaklaştırma oranı ÇLİ ve YLİ kömürlerinde Deney 43'de (Kimyasal kons.=0,3 M; Sıcaklık=90 °C; Süre=75 dk; Karıştırma hızı=975 d/d; Katı oranı=%12,5) **%10,25** ve **%22,60**, GLİ kömürlerinde Deney 36'da (Kimyasal kons.=0,2 M; Sıcaklık=90 °C; Süre=75 dk; Karıştırma hızı=975 d/d; Katı oranı=%20) **%19,79** olarak elde edilmiştir. ÇLİ, GLİ ve YLİ kömürlerinden kül uzaklaştırma oranları sırasıyla, %1,15, %1,87, %1,78 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre deneylerde kullanılan kömürde bulunan kükürtlerin, Cu^{+2} iyonu ile yapılan deneylerde olduğu gibi küçük bir kısmının uzaklaştırılabileceği, Ni^{+2} iyonlarına olan ilgilerinin Cu^{+2} iyonuna olan ilgilerinden daha düşük olduğu belirlenmiştir. NiCl_2 ile yapılan çalışmalarda da en iyi kükürt uzaklaştırma oranı YLİ kömürlerinde elde edilmiştir. Kömürlerin içerdiği kül miktarlarında ise daha önceki çalışmada olduğu gibi ciddi değişimler meydana gelmemiştir. Bunun nedeninin ise metal tuzlarının kükürt dışındaki diğer element ve/veya mineraller ile bağ yapmamasıdır.

Çizelge 4.116. Klasik ısıtma kullanılarak NiCl_2 ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.

Sıra No	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	KUO	KÜL	KUO	KÜL	KUO	KÜL
1	7,03	1,31	13,13	2,81	21,31	2,48
2	5,75	1,47	16,15	4,26	20,97	3,32
3	5,79	1,56	12,29	2,44	19,24	1,89
4	7,57	0,62	14,51	3,47	18,50	1,86
5	4,68	2,06	10,71	3,31	17,06	2,22
6	6,30	2,73	15,53	3,36	18,48	3,14
7	7,14	1,95	14,12	3,64	18,94	2,64
8	7,61	3,54	10,16	1,68	19,50	2,23
9	6,84	0,76	18,61	4,12	21,19	2,77
10	5,31	1,49	13,13	3,66	21,78	2,93
11	9,61	3,88	17,45	3,86	22,47	2,41
12	8,58	2,18	9,51	3,04	15,92	3,85
13	4,25	2,25	10,73	2,88	16,98	3,11
14	6,92	1,82	12,32	1,89	20,88	2,73
15	6,87	2,09	14,23	1,99	19,12	1,55
16	6,79	3,77	13,14	3,44	19,11	3,77
17	6,65	0,95	14,82	1,71	21,09	3,66
18	7,52	2,33	15,76	1,61	20,53	3,41
19	8,79	2,81	12,74	2,13	19,17	3,10
20	7,79	2,23	14,78	2,56	19,33	3,11
21	5,71	2,28	11,29	3,58	20,28	3,44
22	6,63	2,85	18,35	4,16	21,40	3,07
23	7,36	3,13	10,81	4,07	19,73	2,18
24	7,03	1,31	13,13	2,81	21,31	2,48
25	7,03	1,31	13,13	2,81	21,31	2,48
26	5,22	2,51	15,94	3,98	15,04	4,93
27	7,03	1,31	13,13	2,81	21,31	2,48
28	8,06	2,62	13,92	3,41	16,12	2,56
29	7,03	1,31	13,13	2,81	21,31	2,48
30	5,70	2,18	13,82	2,61	19,27	3,15
31	6,20	1,14	17,87	4,02	22,36	1,52
32	6,74	2,91	16,15	3,62	19,75	4,03
33	6,76	3,47	13,95	2,90	20,34	4,30
34	9,21	2,17	9,63	2,72	19,97	2,84
35	6,05	2,66	13,49	3,48	20,97	4,19
36	7,68	1,88	19,79	3,87	22,38	3,71
37	6,56	2,59	14,36	2,71	20,75	2,23
38	9,14	1,65	11,15	2,16	21,81	2,18
39	7,09	0,69	15,21	1,24	21,69	3,82
40	8,19	1,24	14,20	2,51	15,97	3,81
41	6,58	1,92	14,07	3,94	14,27	4,03
42	4,37	1,81	9,87	3,20	20,81	3,41
43	10,25	3,15	19,10	3,52	22,60	1,78
44	7,03	1,31	13,13	2,81	21,31	2,48
45	4,30	1,54	10,24	2,74	20,16	2,56
46	6,52	1,36	17,03	3,31	17,66	2,84

Kömürlere ait regresyon model katsayıları incelendiğinde ise üç kömürde de NiCl_2 ile kükürt uzaklaştırmayı etkileyen en önemli bağımsız değişken kimyasal konsantrasyonudur (KK). Bu değişkenin artması kükürt uzaklaştırma oranına ÇLİ kömürlerinde negatif, GLİ ve YLİ kömürlerinde pozitif etki yaptığı ve kükürt uzaklaştırma oranını artırdığı görülmektedir. Bunun yanında aynı çizelgelerde bulunan bağımsız değişkenlere göre üretilmiş kükürt uzaklaştırma oranı modellerinin R^2 'leri incelendiğinde, her üç kömürde de %70-80 aralığında orta seviyelerde olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.118'de verilen varyans analizlerinde modellerin geçerliliği test etmek için 0,05 anlamlılık düzeyi (%95 güven aralığı) seçilmiştir. Görüldüğü gibi, model F değerleri sırasıyla 4,68; 3,01; 3,63 olarak bulunmuştur ve Ek 7'den 2,075 olarak okunan $F_{0,05(20,25)}$ değerinden büyük çıkmıştır. Üç kömür için de $F_{\text{hesaplanan}} > F_{\text{çizelge}}$ şartı sağlandığından dolayı kullanılan regresyon modelinin sistemi matematiksel olarak ifade ettiği kabul edilmiştir. Çizelge 4.118'de $P < 0,05$ koşulunu sağlayarak kükürt uzaklaştırma oranı üzerinde etkili olan en önemli iki parametrenin ÇLİ için KK ve KO, GLİ için Z ve KH, YLİ kömürleri için Z ve KO olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.117. Klasik ısıtmada NiCl_2 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri.

Kömür Cinsi	Regresyon Modeli	R^2
ÇLi	$7,893-17,632 \times \text{KK}-0,0538 \times \text{S}+0,0415 \times \text{Z}+0,0105 \times \text{KH}-0,5164 \times \text{KO}-43,104 \times \text{KK}^2+1,55 \times 10^{-5} \times \text{S}^2-3,713 \times 10^{-4} \times \text{Z}^2-3,19 \times 10^{-6} \times \text{KH}^2+0,0021 \times \text{KO}^2+0,1675 \times \text{KK} \times \text{S}-0,097 \times \text{KK} \times \text{Z}+6,8 \times 10^{-3} \times \text{KK} \times \text{KH}+0,763 \times \text{KK} \times \text{KO}+2,778 \times 10^{-4} \times \text{S} \times \text{Z}-6,689 \times 10^{-5} \times \text{S} \times \text{KH}+4,5 \times 10^{-3} \times \text{S} \times \text{KO}+5,7 \times 10^{-20} \times \text{Z} \times \text{KH}+1,47 \times 10^{-3} \times \text{Z} \times \text{KO}-1,16 \times 10^{-4} \times \text{KH} \times \text{KO}$	78,93
GLi	$24,2205+42,8125 \times \text{KK}-0,0926 \times \text{S}-0,2312 \times \text{Z}-1,26 \times 10^{-3} \times \text{KH}-0,522 \times \text{KO}-58,42 \times \text{KK}^2+2,06 \times 10^{-4} \times \text{S}^2+2,868 \times 10^{-4} \times \text{Z}^2+4,687 \times 10^{-6} \times \text{KH}^2+0,02 \times \text{KO}^2-0,249 \times \text{KK} \times \text{S}+0,389 \times \text{KK} \times \text{Z}-5,33 \times 10^{-2} \times \text{KK} \times \text{KH}+0,25 \times \text{KK} \times \text{KO}+9,26 \times 10^{-4} \times \text{S} \times \text{Z}+1,11 \times 10^{-4} \times \text{S} \times \text{KH}-3,33 \times 10^{-3} \times \text{S} \times \text{KO}+2,96 \times 10^{-5} \times \text{Z} \times \text{KH}+2 \times 10^{-3} \times \text{Z} \times \text{KO}-2,6 \times 10^{-4} \times \text{KH} \times \text{KO}$	70,65
YLi	$32,8593+24,8625 \times \text{KK}-0,267 \times \text{S}+0,0803 \times \text{Z}-4,29 \times 10^{-3} \times \text{KH}-0,988 \times \text{KO}-36,958 \times \text{KK}^2+1,43 \times 10^{-3} \times \text{S}^2-2,306 \times 10^{-4} \times \text{Z}^2+5,66 \times 10^{-6} \times \text{KH}^2+0,0112 \times \text{KO}^2-0,249 \times \text{KK} \times \text{S}-0,556 \times \text{KK} \times \text{Z}-5,33 \times 10^{-2} \times \text{KK} \times \text{KH}+5,33 \times \text{KK} \times \text{KO}+1,33 \times 10^{-3} \times \text{S} \times \text{Z}+1,78 \times 10^{-4} \times \text{S} \times \text{KH}-1,22 \times 10^{-2} \times \text{S} \times \text{KO}+1,48 \times 10^{-5} \times \text{Z} \times \text{KH}+5,8 \times 10^{-17} \times \text{Z} \times \text{KO}+3,6 \times 10^{-18} \times \text{KH} \times \text{KO}$	74,38

Çizelge 4.118. Klasik ısıtma ve NiCl_2 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).

Değişim Kaynağı	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	F	Prob>F	F	Prob>F	F	Prob>F
Regresyon	4,68	0,000	3,01	0,005	3,63	0,001
KK	3,40	0,077	1,11	0,302	0,26	0,615
S	1,52	0,229	0,57	0,457	0,29	0,592
Z	1,13	0,299	3,60	0,069	2,47	0,129
KH	0,41	0,529	4,25	0,050	1,29	0,266
KO	1,91	0,179	0,00	0,990	6,08	0,021
KK²	2,46	0,129	0,88	0,357	0,13	0,721
S²	0,00	0,960	0,09	0,769	1,58	0,221
Z²	7,49	0,011	0,87	0,360	0,21	0,652
KH²	2,67	0,115	1,12	0,300	0,61	0,444
KO²	0,18	0,671	3,22	0,085	0,38	0,544
KK*S	1,53	0,227	0,66	0,424	0,24	0,625
KK*Z	1,16	0,291	3,62	0,069	2,74	0,110
KK*KH	0,39	0,535	4,73	0,039	1,75	0,198
KK*KO	1,99	0,171	0,04	0,840	7,00	0,014
S*Z	0,85	0,364	1,85	0,186	1,42	0,245
S*KH	3,44	0,076	1,85	0,186	1,75	0,198
S*KO	7,65	0,011	0,67	0,422	3,31	0,081
Z*KH	0,00	1,000	0,30	0,591	0,03	0,870
Z*KO	1,50	0,232	0,54	0,470	0,00	1,000
KH*KO	0,65	0,427	0,63	0,435	0,00	1,000

Paladyum klorür (PdCl_2) ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneyleri: Pd^{+2} iyonunun kükürt uzaklaştırmaya olan etkisini belirlemek için paladyum klorür (PdCl_2) metal tuzları kullanılmıştır. Çalışmalar sonucunda elde edilen kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) ve kül uzaklaştırma oranı (KÜL) Çizelge 4.119'da, bağımsız değişkenlerin beşli kombinasyonları için ikinci dereceden regresyon modelleri kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) için Çizelge 4.120'de verilmiştir. Ayrıca, yapılan varyans analizleri (ANOVA) Çizelge 4.121'de verilmiştir.

Çizelge 4.119. Klasik ısıtma kullanılarak PdCl₂ ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.

Sıra No	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	KUO	KÜL	KUO	KÜL	KUO	KÜL
1	15,09	3,40	15,83	1,16	19,35	3,24
2	16,66	2,11	17,96	3,04	23,26	3,04
3	17,14	5,77	20,92	2,81	16,50	2,54
4	18,06	3,34	16,69	1,31	23,49	4,08
5	20,26	4,78	20,82	5,35	25,77	3,71
6	19,09	3,71	19,48	4,49	21,89	2,83
7	19,02	3,89	15,05	2,31	12,48	3,45
8	19,36	4,76	19,69	1,16	19,74	4,61
9	18,22	3,22	18,85	4,14	20,61	1,77
10	19,59	4,52	17,19	3,29	18,94	2,97
11	17,13	3,61	15,28	4,28	16,90	3,36
12	18,67	3,39	19,85	2,51	17,68	4,31
13	18,29	4,08	20,69	1,88	19,25	3,39
14	16,33	5,47	15,77	1,65	21,08	3,34
15	17,61	4,58	16,34	3,14	16,77	2,16
16	18,14	3,89	22,07	2,87	19,08	3,98
17	17,22	5,29	18,15	1,67	13,51	2,45
18	16,49	2,22	13,69	2,17	15,74	3,35
19	18,00	3,46	17,85	3,04	15,74	4,40
20	18,18	5,11	15,58	3,81	14,36	3,18
21	17,15	3,64	16,51	2,67	12,24	4,81
22	16,34	2,03	19,85	4,51	20,50	3,94
23	19,81	5,26	21,59	4,87	18,64	2,28
24	15,09	3,40	15,83	1,16	19,35	3,24
25	15,09	3,40	15,83	1,16	19,35	3,24
26	18,14	2,19	21,65	3,37	19,59	2,18
27	15,09	3,40	15,83	1,16	19,35	3,24
28	17,58	2,91	12,62	3,45	12,01	3,57
29	15,09	3,40	15,83	1,16	19,35	3,24
30	18,70	2,83	20,77	4,36	20,61	4,82
31	13,50	4,15	16,50	2,64	22,07	3,67
32	13,54	5,61	15,64	3,94	15,87	3,31
33	19,59	3,51	17,37	2,65	17,98	3,03
34	19,22	3,72	19,22	3,43	16,75	4,09
35	16,90	1,57	20,95	3,18	10,92	3,72
36	17,15	3,04	17,73	5,15	22,45	3,88
37	19,26	4,33	17,31	1,66	16,34	3,15
38	17,39	3,91	9,99	3,01	17,91	3,51
39	18,58	6,59	15,39	2,82	19,25	3,65
40	17,84	4,97	16,59	1,95	10,07	3,66
41	16,46	2,27	18,22	3,02	19,76	3,51
42	18,48	3,91	18,77	4,86	13,54	3,13
43	16,70	2,54	13,25	2,45	12,87	3,21
44	15,09	3,40	15,83	1,16	19,35	3,24
45	19,84	5,21	20,60	3,02	11,91	3,12
46	16,29	3,78	13,49	2,96	9,44	3,78

Elde edilen sonuçlarla ilgili genel bir değerlendirme yapacak olursak, optimum kükürt uzaklaştırma oranı ÇLİ ve YLİ kömürlerinde Deney 5'de (Kimyasal kons.=0,3 M; Sıcaklık=60 °C; Süre=120 dk; Karıştırma hızı=975 d/d; Katı oranı=%12,5) **%20,26** ve **%25,77**, GLİ kömürlerinde Deney 16'da (Kimyasal kons.=0,3 M; Sıcaklık=90 °C; Süre=75 dk; Karıştırma hızı=975 d/d; Katı oranı=%12,5) **%22,07** olarak elde edilmiştir. ÇLİ, GLİ ve YLİ kömürlerinden kül uzaklaştırma oranları sırasıyla, %2,78, %2,87, %3,71 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre kükürt Pd^{+2} iyonlarının, kömürde bulunan kükürt ile yer değiştirme afinitisinin olduğu görülmüştür. Ancak, diğer metal tuzlarında olduğu gibi kükürt uzaklaştırmadaki etkisinin küçük kaldığı belirlenmiştir. Önceki çalışmalarda olduğu gibi kül miktarlarında ise ciddi değişimler meydana gelmemiştir.

Kömürlere ait regresyon model katsayıları incelendiğinde ise üç kömürde de $PbCl_2$ ile kükürt uzaklaştırmayı etkileyen en önemli bağımsız değişken kimyasal konsantrasyonudur (KK). Bu değişkenin artması kükürt uzaklaştırma oranına ÇLİ kömürlerinde negatif, GLİ ve YLİ kömürlerinde pozitif etki yaptığı ve kükürt uzaklaştırma oranını artırdığı görülmektedir. Bunun yanında aynı çizelgelerde bulunan bağımsız değişkenlere göre üretilmiş kükürt uzaklaştırma oranı modellerinin R^2 'leri incelendiğinde, ÇLİ, GLİ ve YLİ kömürleri için sırasıyla, %70, %76 ve %61 olarak düşük seviyede elde edilmiştir.

Çizelge 4.121'de verilen varyans analizlerinde modellerin geçerliliği test etmek için 0,05 anlamlılık düzeyi (%95 güven aralığı) seçilmiştir. Görüldüğü gibi, model F değerleri sırasıyla 3,03; 4,04; 1,97 olarak bulunmuştur ve Ek 7'den 2,075 olarak okunan $F_{0,05(20,25)}$ değerinden ÇLİ ve GLİ için hesaplanan model F değerleri büyük çıkmıştır. ÇLİ ve GLİ için, $F_{hesaplanan} > F_{çizelge}$ şartı sağlandığından dolayı kullanılan regresyon modelinin sistemi matematiksel olarak ifade ettiği kabul edilmiştir. Çizelge 4.121'de $P < 0,05$ koşulunu sağlayarak kükürt uzaklaştırma oranı üzerinde etkili olan en önemli iki parametrenin ÇLİ kömürleri için KK ve KH, GLİ kömürleri için Z ve KH olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.120. Klasik ısıtmada PdCl_2 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri.

Kömür Cinsi	Regresyon Modeli	R^2
ÇLi	$47,5659-69,71 \times \text{KK}-0,2336 \times \text{S}-0,106 \times \text{Z}-0,0254 \times \text{KH}-0,614 \times \text{KO} +144,167 \times \text{KK}^2+1,712 \times 10^{-3} \times \text{S}^2+6,22 \times 10^{-4} \times \text{Z}^2+9,185 \times 10^{-6} \times \text{KH}^2+0,0143 \times \text{KO}^2-0,0833 \times \text{KK} \times \text{S}-0,0733 \times \text{KK} \times \text{Z}+3,33 \times 10^{-2} \times \text{KK} \times \text{KH}-3,33 \times 10^{-3} \times \text{KK} \times \text{KO}-1,852 \times 10^{-6} \times \text{S} \times \text{Z}-2,22 \times 10^{-7} \times \text{S} \times \text{KH}+3,456 \times 10^{-3} \times \text{S} \times \text{KO}+2,667 \times 10^{-6} \times \text{Z} \times \text{KH}+2,96 \times 10^{-3} \times \text{Z} \times \text{KO}-1,689 \times 10^{-4} \times \text{KH} \times \text{KO}$	70,79
GLi	$-12,8464+118,34 \times \text{KK}+0,157 \times \text{S}+0,04 \times \text{Z}+1,7 \times 10^{-3} \times \text{KH}+0,8133 \times \text{KO}+30,5 \times \text{KK}^2+4,83 \times 10^{-4} \times \text{S}^2+2,65 \times 10^{-4} \times \text{Z}^2+4,065 \times 10^{-6} \times \text{KH}^2+9,5 \times 10^{-3} \times \text{KO}^2-0,268 \times \text{KK} \times \text{S}-0,388 \times \text{KK} \times \text{Z}-4,3 \times 10^{-2} \times \text{KK} \times \text{KH}-0,997 \times \text{KK} \times \text{KO}-1,815 \times 10^{-4} \times \text{S} \times \text{Z}-4,42 \times 10^{-5} \times \text{S} \times \text{KH}-5,56 \times 10^{-3} \times \text{S} \times \text{KO}+4,46 \times 10^{-5} \times \text{Z} \times \text{KH}-2,23 \times 10^{-3} \times \text{Z} \times \text{KO}-2,67 \times 10^{-4} \times \text{KH} \times \text{KO}$	76,39
YLi	$-19,4298+153,231 \times \text{KK}-0,2356 \times \text{S}+0,1165 \times \text{Z}+0,03675 \times \text{KH}+0,219 \times \text{KO}-255,917 \times \text{KK}^2-1,39 \times 10^{-5} \times \text{S}^2-3,81 \times 10^{-4} \times \text{Z}^2-1,04 \times 10^{-5} \times \text{KH}^2-8,22 \times 10^{-3} \times \text{KO}^2+0,6658 \times \text{KK} \times \text{S}-0,1 \times \text{KK} \times \text{Z}-6,9 \times 10^{-2} \times \text{KK} \times \text{KH}+0,547 \times \text{KK} \times \text{KO}+4,56 \times 10^{-4} \times \text{S} \times \text{Z}+8,89 \times 10^{-5} \times \text{S} \times \text{KH}+1,89 \times 10^{-3} \times \text{S} \times \text{KO}+4,75 \times 10^{-19} \times \text{Z} \times \text{KH}-7,33 \times 10^{-4} \times \text{Z} \times \text{KO}-3,82 \times 10^{-4} \times \text{KH} \times \text{KO}$	61,24

Çizelge 4.121. Klasik ısıtma ve PdCl₂ ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).

Değişim Kaynağı	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	F	Prob>F	F	Prob>F	F	Prob>F
Regresyon	3,03	0,005	4,04	0,001	1,97	0,054
KK	13,13	0,001	0,62	0,439	5,22	0,031
S	0,18	0,678	0,69	0,415	1,78	0,194
Z	0,21	0,650	4,09	0,054	0,02	0,897
KH	3,60	0,069	3,86	0,061	2,44	0,131
KO	0,00	0,997	0,65	0,429	0,03	0,865
KK²	12,33	0,002	0,28	0,600	5,71	0,025
S²	14,10	0,001	0,57	0,456	0,00	0,991
Z²	9,42	0,005	0,87	0,359	0,52	0,478
KH²	9,90	0,004	0,99	0,329	1,87	0,184
KO²	3,82	0,062	0,86	0,361	0,19	0,670
KK*S	0,17	0,684	0,90	0,352	1,59	0,219
KK*Z	0,30	0,591	4,24	0,050	0,08	0,777
KK*KH	4,25	0,050	3,61	0,069	2,67	0,115
KK*KO	0,00	0,997	0,78	0,387	0,07	0,798
S*Z	0,00	0,997	0,08	0,775	0,15	0,701
S*KH	0,00	0,997	0,34	0,563	0,40	0,533
S*KO	1,64	0,212	2,17	0,153	0,07	0,790
Z*KH	0,01	0,941	0,79	0,384	0,00	1,000
Z*KO	2,72	0,112	0,79	0,384	0,02	0,877
KH*KO	0,61	0,441	0,78	0,385	0,46	0,503

Kalay klorür (SnCl₂) ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneyleri: Literatürde Sn⁺² iyonunun kükürt uzaklaştırmaya etkisinin olduğunun belirtilmesi nedeniyle kalay klorür (SnCl₂) metal tuzları kullanılarak bu etki araştırılmıştır. Çalışmalar sonucunda elde edilen kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) ve kül uzaklaştırma oranı (KÜL) Çizelge 4.122'de, bağımsız değişkenlerin beşli kombinasyonları için ikinci dereceden regresyon modelleri kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) için Çizelge 4.123'de verilmiştir. Ayrıca, yapılan varyans analizleri (ANOVA) Çizelge 4.124'de verilmiştir.

Çizelge 4.122. Klasik ısıtma kullanılarak SnCl_2 ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.

Sıra No	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	KUO	KÜL	KUO	KÜL	KUO	KÜL
1	3,35	1,75	3,23	1,91	2,00	1,68
2	4,83	2,06	4,08	2,47	1,82	1,47
3	3,61	2,36	2,10	1,35	1,52	1,88
4	4,19	1,23	3,42	3,99	1,68	1,47
5	5,02	2,26	4,05	3,85	2,06	1,86
6	3,89	1,69	4,61	2,31	1,34	1,34
7	3,38	2,43	2,36	1,34	1,19	1,89
8	3,54	2,97	2,75	2,26	0,69	1,11
9	3,97	1,09	4,02	3,41	1,83	1,12
10	5,56	3,78	4,12	1,84	1,02	1,33
11	3,28	3,18	2,32	1,37	1,70	1,56
12	5,25	2,35	3,87	2,81	1,51	1,91
13	3,30	1,29	4,82	3,51	2,72	2,55
14	4,64	3,68	2,45	0,92	1,66	1,16
15	5,68	3,33	1,87	1,75	1,50	2,04
16	6,46	4,21	5,25	2,88	1,91	0,21
17	4,29	2,12	3,69	2,07	1,51	0,89
18	3,52	1,19	2,50	3,06	1,11	1,62
19	3,42	0,28	2,62	2,82	1,55	2,39
20	3,96	2,15	3,10	2,00	0,72	-0,98
21	3,41	1,34	3,68	1,42	0,53	0,73
22	5,13	3,13	3,83	1,46	1,66	1,99
23	6,15	3,85	3,47	1,36	1,32	-1,45
24	3,35	1,75	3,23	1,91	2,00	1,68
25	3,35	1,75	3,23	1,91	2,00	1,68
26	4,86	1,92	3,27	2,35	1,59	0,43
27	3,35	1,75	3,23	1,91	2,00	1,68
28	2,24	1,86	2,51	2,81	0,63	1,38
29	3,35	1,75	3,23	1,91	2,00	1,68
30	2,25	1,71	4,73	3,01	1,75	0,52
31	2,29	2,16	3,76	2,39	2,80	3,64
32	4,33	2,57	2,20	1,46	1,98	2,93
33	5,45	3,38	3,75	1,74	2,10	2,56
34	3,99	3,31	2,26	2,30	2,28	0,82
35	3,27	3,42	3,47	2,41	1,19	2,28
36	3,69	1,53	3,71	1,56	1,45	-0,49
37	4,64	2,82	1,97	0,89	1,22	1,21
38	2,85	2,26	1,34	0,92	1,28	2,15
39	4,17	3,81	2,84	1,51	1,18	2,02
40	4,64	2,79	3,70	1,81	0,71	0,86
41	4,75	2,82	2,82	1,98	1,17	1,03
42	4,52	3,63	3,48	2,01	3,17	2,41
43	2,50	2,64	3,97	2,45	1,12	1,45
44	3,35	1,75	3,23	1,91	2,00	1,68
45	4,03	3,32	3,14	2,45	1,62	0,28
46	2,19	2,23	1,75	1,96	0,96	1,52

Elde edilen sonuçlarla ilgili genel bir değerlendirme yapacak olursak, optimum kükürt uzaklaştırma oranı ÇLİ ve GLİ kömürlerinde Deney 16'da (Kimyasal kons.=0,3 M; Sıcaklık=90 °C; Süre=75 dk; Karıştırma hızı=975 d/d; Katı oranı=%12,5) **%6,46** ve **%5,25**, YLİ kömürlerinde Deney 42'de (Kimyasal kons.=0,3 M; Sıcaklık=60 °C; Süre=75 dk; Karıştırma hızı=1350 d/d; Katı oranı=%12,5) **%3,17** olarak elde edilmiştir. Bu deneylerde kül uzaklaştırma oranları sırasıyla, %1,21, %0,88, %-2,41 olarak bulunmuştur. Daha önce metal tuzları ile yapılan çalışmaların aksine SnCl₂ ile yapılan çalışmalarda, kükürt ve kül uzaklaştırma oranlarında dikkat çeken bir değişim meydana gelmemiştir.

Önceki metal tuzlarında olduğu gibi PbCl₂ ile kükürt uzaklaştırmayı etkileyen en önemli bağımsız değişken üç kömürde de kimyasal konsantrasyonudur (KK). Bu değişkenin artması kükürt uzaklaştırma oranına pozitif etki yaptığı görülmektedir. Bunun yanında aynı çizelgelerde bulunan bağımsız değişkenlere göre üretilmiş kükürt uzaklaştırma oranı modellerinin R²'leri incelendiğinde, ÇLİ, GLİ ve YLİ kömürleri için sırasıyla, %68, %55 ve %85 olarak elde edilmiştir.

Çizelge 4.124'de verilen varyans analizlerinde model F değerleri sırasıyla 2,67; 1,58; 7,11 olarak bulunmuştur ve Ek 7'den 2,075 olarak okunan F_{0,05(20,25)} değerinden ÇLİ ve YLİ için hesaplanan model F değerleri büyük çıkmıştır. ÇLİ ve YLİ için, F_{hesaplanan}>F_{çizelge} şartı sağlandığından dolayı kullanılan regresyon modelinin sistemi matematiksel olarak ifade ettiği kabul edilmiştir. Çizelge 4.124'de P<0,05 koşulunu sağlayarak kükürt uzaklaştırma oranı üzerinde etkili olan en önemli iki parametrenin ÇLİ kömürleri için S ve KH, YLİ kömürleri için KK ve Z olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.123. Klasik ısıtmada SnCl_2 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri.

Kömür Cinsi	Regresyon Modeli	R^2
ÇLi	$0,451954+20,154 \times \text{KK}-0,045 \times \text{S}+0,0162 \times \text{Z}+2,74 \times 10^{-3} \times \text{KH}-0,388 \times \text{KO}-19,02 \times \text{KK}^2+4,62 \times 10^{-4} \times \text{S}^2+7,93 \times 10^{-5} \times \text{Z}^2+2,16 \times 10^{-6} \times \text{KH}^2+2,43 \times 10^{-3} \times \text{KO}^2+0,172 \times \text{KK} \times \text{S}-5,56 \times 10^{-4} \times \text{KK} \times \text{Z}-2 \times 10^{-2} \times \text{KK} \times \text{KH}+0,2367 \times \text{KK} \times \text{KO}-3,148 \times 10^{-4} \times \text{S} \times \text{Z}-2,24 \times 10^{-5} \times \text{S} \times \text{KH}+1,11 \times 10^{-3} \times \text{S} \times \text{KO}-2,978 \times 10^{-5} \times \text{Z} \times \text{KH}+2,215 \times 10^{-3} \times \text{Z} \times \text{KO}+8,89 \times 10^{-5} \times \text{KH} \times \text{KO}$	68,11
GLi	$-7,53497+11,5525 \times \text{KK}+1,53 \times 10^{-2} \times \text{S}+6,02 \times 10^{-2} \times \text{Z}+3,75 \times 10^{-3} \times \text{KH}+0,469 \times \text{KO}-11,04 \times \text{KK}^2-1,9 \times 10^{-5} \times \text{S}^2-5,144 \times 10^{-6} \times \text{Z}^2-5 \times 10^{-7} \times \text{KH}^2-1,52 \times 10^{-3} \times \text{KO}^2+0,0975 \times \text{KK} \times \text{S}-0,072 \times \text{KK} \times \text{Z}-6,67 \times 10^{-5} \times \text{KK} \times \text{KH}-0,157 \times \text{KK} \times \text{KO}+9,63 \times 10^{-5} \times \text{S} \times \text{Z}-2,22 \times 10^{-7} \times \text{S} \times \text{KH}-2,22 \times 10^{-3} \times \text{S} \times \text{KO}-1,48 \times 10^{-5} \times \text{Z} \times \text{KH}-2,69 \times 10^{-3} \times \text{Z} \times \text{KO}-8,89 \times 10^{-5} \times \text{KH} \times \text{KO}$	55,87
YLi	$-6,57353+8,637 \times \text{KK}+0,049 \times \text{S}+0,059 \times \text{Z}+3,64 \times 10^{-3} \times \text{KH}+9,79 \times 10^{-2} \times \text{KO}+8,52 \times \text{KK}^2-3,43 \times 10^{-4} \times \text{S}^2-1,238 \times 10^{-4} \times \text{Z}^2-1,243 \times 10^{-6} \times \text{KH}^2-5,54 \times 10^{-3} \times \text{KO}^2-2,5 \times 10^{-2} \times \text{KK} \times \text{S}-0,11 \times \text{KK} \times \text{Z}+6,67 \times 10^{-4} \times \text{KK} \times \text{KH}+0,14 \times \text{KK} \times \text{KO}+1,85 \times 10^{-6} \times \text{S} \times \text{Z}-1,2 \times 10^{-20} \times \text{S} \times \text{KH}+6,67 \times 10^{-5} \times \text{S} \times \text{KO}-8,59 \times 10^{-6} \times \text{Z} \times \text{KH}-3,7 \times 10^{-4} \times \text{Z} \times \text{KO}+1,6 \times 10^{-5} \times \text{KH} \times \text{KO}$	85,05

Çizelge 4.124. Klasik ısıtma ve SnCl_2 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).

Değişim Kaynağı	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	F	Prob>F	F	Prob>F	F	Prob>F
Regresyon	2,67	0,011	1,58	0,128	7,11	0,000
KK	0,50	0,484	0,14	0,714	1,41	0,246
S	2,73	0,111	0,95	0,339	0,23	0,636
Z	0,01	0,928	0,86	0,363	12,77	0,001
KH	4,82	0,038	0,00	0,961	0,18	0,671
KO	0,38	0,544	0,16	0,694	0,46	0,505
KK²	0,71	0,408	0,24	0,630	0,89	0,354
S²	3,39	0,078	0,01	0,940	11,72	0,002
Z²	0,51	0,483	0,00	0,964	7,72	0,010
KH²	1,80	0,191	0,10	0,758	3,75	0,064
KO²	0,37	0,551	0,14	0,709	11,92	0,002
KK*S	2,38	0,135	0,77	0,390	0,32	0,579
KK*Z	0,00	0,994	0,93	0,344	14,07	0,001
KK*KH	5,06	0,034	0,00	0,994	0,04	0,853
KK*KO	0,28	0,599	0,12	0,728	0,62	0,438
S*Z	1,62	0,214	0,15	0,701	0,00	0,985
S*KH	0,57	0,456	0,00	0,994	0,00	1,000
S*KO	0,56	0,460	2,24	0,147	0,01	0,911
Z*KH	2,27	0,144	0,56	0,462	1,18	0,287
Z*KO	5,02	0,034	7,37	0,012	0,88	0,357
KH*KO	0,56	0,460	0,56	0,462	0,11	0,738

Kobalt klorür (CoCl_2) ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneyleri: Co^{+2} iyonunu kömürde bulunan organik ve piritik kükürtlere olan afinitesini ve bunları uzaklaştırmadaki etkisini belirlemek için kobalt klorür (CuCl_2) metal tuzları kullanılmıştır. Çalışmalar sonucunda elde edilen kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) ve kül uzaklaştırma oranı (KÜL) Çizelge Ek 125'de verilmiştir. Elde edilen bu sonuçlardan yola çıkarak, YYY ile modelleme çalışmaları yapılmış, bağımsız değişkenlerin beşli kombinasyonları için ikinci dereceden regresyon modelleri kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) için Çizelge Ek 126'da verilmiştir. Ayrıca bu modellerin hassasiyetini, uygunluğunu ve yeterliliğini belirlemek amacı ile yapılan varyans analizleri (ANOVA) Çizelge Ek 127'de verilmiştir.

Çizelge 4.125. Klasik ısıtma kullanılarak CoCl_2 ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.

Sıra No	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	KUO	KÜL	KUO	KÜL	KUO	KÜL
1	16,12	-2,30	13,17	-4,33	10,97	-5,49
2	20,23	-1,62	16,46	-6,59	13,21	-5,19
3	18,21	-2,43	11,66	-2,65	8,54	-4,42
4	17,42	-2,36	20,40	-3,95	18,40	-5,15
5	20,53	-3,72	16,45	-4,85	20,67	-4,63
6	16,57	-2,82	10,19	-4,61	14,71	-3,48
7	16,62	-3,99	8,96	-2,07	14,80	-5,79
8	15,19	-1,93	4,71	-4,75	7,21	-3,12
9	18,02	-2,32	17,23	-4,51	9,98	-4,78
10	20,42	-2,00	13,53	-3,25	9,33	-3,06
11	15,77	-2,42	10,08	-6,08	8,04	-4,35
12	17,70	-2,81	12,17	-2,43	10,32	-5,19
13	19,81	-3,50	19,11	-5,65	18,94	-4,04
14	19,86	-2,74	9,75	-4,91	6,45	-5,12
15	21,13	-1,95	12,30	-3,93	7,68	-4,42
16	20,70	-3,03	16,76	-6,83	16,80	-5,04
17	17,31	-2,10	15,76	-5,31	12,61	-3,20
18	14,12	-2,66	24,26	2,73	22,91	-4,52
19	18,41	-3,25	6,26	-4,01	23,09	-4,82
20	16,10	-2,80	16,27	-6,23	10,85	-4,79
21	15,46	-3,73	9,35	-5,73	9,45	-5,83
22	19,66	-3,18	20,92	-6,01	8,56	-5,56
23	20,77	-3,15	8,96	-5,25	14,58	-6,97
24	16,12	-2,30	13,17	-4,33	10,97	-5,49
25	16,12	-2,30	13,17	-4,33	10,97	-5,49
26	21,31	-2,12	14,44	-4,67	19,45	-6,33
27	16,12	-2,30	13,17	-4,33	10,97	-5,49
28	18,19	-2,09	7,36	-2,83	9,55	-5,65
29	16,12	-2,30	13,17	-4,33	10,97	-5,49
30	19,41	-2,08	22,41	-5,25	25,90	-4,87
31	18,32	-1,88	9,95	-4,93	24,89	-4,15
32	17,21	-1,96	14,39	-2,99	9,96	-3,65
33	15,91	-2,51	9,53	-1,35	12,91	-5,78
34	17,63	-3,10	19,51	-3,01	7,27	-5,94
35	18,84	-3,29	11,17	-4,15	9,88	-6,20
36	19,08	-2,67	24,31	-1,41	22,68	-4,86
37	17,56	-3,86	13,52	-3,75	22,84	-4,86
38	17,17	-2,58	13,32	-2,73	8,73	-3,94
39	17,91	-3,58	13,08	-4,05	9,79	-5,50
40	19,91	-2,53	12,09	-3,41	16,24	-5,28
41	20,93	-2,60	9,26	-6,41	16,99	-6,90
42	17,08	-2,52	19,50	-4,83	16,42	-5,33
43	16,55	-1,46	7,64	-2,41	18,50	-4,01
44	16,12	-2,30	13,17	-4,33	10,97	-5,49
45	17,45	-2,20	6,12	-4,57	24,37	-5,53
46	16,47	-3,88	20,51	-2,81	17,01	-4,35

Elde edilen sonuçlarla ilgili genel bir değerlendirme yapacak olursak, optimum kükürt uzaklaştırma oranı ÇLİ kömürlerinde Deney 26'da (Kimyasal kons.=0,3 M; Sıcaklık=60 °C; Süre=75 dk; Karıştırma hızı=600 d/d; Katı oranı=%12,5) % **21,31**, GLİ kömürlerinde Deney 36'da (Kimyasal kons.=0,2 M; Sıcaklık=60 °C; Süre=75 dk; Karıştırma hızı=1350 d/d; Katı oranı=%5) %**24,31** ve YLİ kömürlerinde Deney 30'da (Kimyasal kons.=0,3 M; Sıcaklık=60 °C; Süre=75 dk; Karıştırma hızı=975 d/d; Katı oranı=%5) %**25,90** olarak elde edilmiştir. Kül uzaklaştırma oranları sırasıyla, %-3,12, %-5,41, %-4,87 olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlara göre Co^{+2} iyonları ile kömürde bulunan kükürdün küçük bir bölümünün uzaklaştırılabildiği görülmüştür. Diğer metal tuzlarında elde edilen sonuçlara göre, ÇLİ kömürlerinde Co^{+2} iyonu ile daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Önceki çalışmalarda olduğu gibi kömürlerin içerdiği kül miktarlarında ise ciddi değişimler meydana gelmemiştir. Kül miktarında ise artışlar görülmüştür. Bunun en önemli nedeni Co^{+2} iyonunun diğer minerallerle bağ kurarak çözülebilen yeni bileşikler oluşmasıdır.

Kömürlere ait regresyon model katsayıları incelendiğinde ise üç kömürde de CoCl_2 ile kükürt uzaklaştırmayı etkileyen en önemli bağımsız değişken kimyasal konsantrasyonudur (KK). Bu değişkenin artması kükürt uzaklaştırma oranına ÇLİ kömürlerinde negatif, GLİ ve YLİ kömürlerinde pozitif etki yaptığı ve kükürt uzaklaştırma oranını artırdığı görülmektedir. Bunun yanında aynı çizelgelerde bulunan bağımsız değişkenlere göre üretilmiş kükürt uzaklaştırma oranı modellerinin R^2 'leri incelendiğinde, ÇLİ, GLİ ve YLİ kömürleri için sırasıyla, %59, %73 ve %74 olarak düşük seviyede elde edilmiştir.

Çizelge 4.127'de verilen varyans analizlerinde model F değerleri sırasıyla 1,83; 3,40; 3,70 olarak bulunmuştur ve Ek 7'den 2,075 olarak okunan $F_{0,05(20,25)}$ değerinden GLİ ve YLİ için hesaplanan model F değerleri büyük çıktığı için regresyon modelinin sistemi matematiksel olarak ifade ettiği kabul edilmiştir. Çizelge 4.127'de $P<0,05$ koşulunu sağlayarak kükürt uzaklaştırma oranı üzerinde etkili olan en önemli iki parametrenin GLİ kömürleri için S ve KO, YLİ kömürleri için KK ve Z olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.126. Klasik ısıtmada CoCl_2 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri.

Kömür Cinsi	Regresyon Modeli	R^2
ÇLİ	$39,3524-45,4113 \times \text{KK}-0,17549 \times \text{S}-0,07337 \times \text{Z}-0,0178 \times \text{KH}-0,5532 \times \text{KO} +149,677 \times \text{KK}^2+1,294 \times 10^{-3} \times \text{S}^2+5,32 \times 10^{-4} \times \text{Z}^2+4,7 \times 10^{-6} \times \text{KH}^2+0,0192 \times \text{KO}^2+0,418 \times \text{KK} \times \text{S}+9,62 \times 10^{-16} \times \text{KK} \times \text{Z}-1,99 \times 10^{-2} \times \text{KK} \times \text{KH}-0,667 \times \text{KK} \times \text{KO}-1,11 \times 10^{-3} \times \text{S} \times \text{Z}+6,71 \times 10^{-5} \times \text{S} \times \text{KH}-2,278 \times 10^{-3} \times \text{S} \times \text{KO}+5,97 \times 10^{-5} \times \text{Z} \times \text{KH}+7,48 \times 10^{-4} \times \text{Z} \times \text{KO}-3,55 \times 10^{-4} \times \text{KH} \times \text{KO}$	59,40
GLİ	$6,12747+5,108 \times \text{KK}+0,0352 \times \text{S}-0,2534 \times \text{Z}+0,0198 \times \text{KH}+0,783 \times \text{KO}+104,042 \times \text{KK}^2-7,8 \times 10^{-4} \times \text{S}^2+5,187 \times 10^{-4} \times \text{Z}^2-1,6089 \times 10^{-6} \times \text{KH}^2-0,00113 \times \text{KO}^2+1,083 \times \text{KK} \times \text{S}-0,111 \times \text{KK} \times \text{Z}-1,333 \times 10^{-2} \times \text{KK} \times \text{KH}-5,97 \times \text{KK} \times \text{KO}+1,06 \times 10^{-18} \times \text{S} \times \text{Z}-6,689 \times 10^{-5} \times \text{S} \times \text{KH}-0,00667 \times \text{S} \times \text{KO}+5,926 \times 10^{-5} \times \text{Z} \times \text{KH}+9,61 \times 10^{-3} \times \text{Z} \times \text{KO}-4,151 \times 10^{-4} \times \text{KH} \times \text{KO}$	73,14
YLİ	$50,235-49,678 \times \text{KK}-0,374 \times \text{S}-0,083 \times \text{Z}+0,0022 \times \text{KH}-3,052 \times \text{KO}+334,917 \times \text{KK}^2+4,139 \times 10^{-4} \times \text{S}^2+5,128 \times 10^{-4} \times \text{Z}^2-1,47 \times 10^{-6} \times \text{KH}^2+0,0668 \times \text{KO}^2-0,584 \times \text{KK} \times \text{S}+0,611 \times \text{KK} \times \text{Z}-2,05 \times 10^{-2} \times \text{KK} \times \text{KH}-2,893 \times \text{KK} \times \text{KO}-3,7037 \times 10^{-4} \times \text{S} \times \text{Z}+1,55 \times 10^{-4} \times \text{S} \times \text{KH}+0,0267 \times \text{S} \times \text{KO}-7,422 \times 10^{-5} \times \text{Z} \times \text{KH}-0,00296 \times \text{Z} \times \text{KO}+3,088 \times 10^{-18} \times \text{KH} \times \text{KO}$	74,72

Çizelge 4.127. Klasik ısıtma ve CoCl_2 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).

Değişim Kaynağı	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	F	Prob>F	F	Prob>F	F	Prob>F
Regresyon	1,83	0,077	3,40	0,002	3,70	0,001
KK	8,39	0,008	1,04	0,318	8,02	0,009
S	2,70	0,113	4,10	0,054	0,86	0,363
Z	0,00	0,968	0,13	0,721	2,12	0,158
KH	0,86	0,363	0,01	0,918	0,19	0,666
KO	0,33	0,570	8,99	0,006	1,96	0,173
KK²	7,81	0,010	0,90	0,351	7,21	0,013
S²	4,73	0,039	0,41	0,527	0,09	0,768
Z²	4,06	0,055	0,92	0,346	0,69	0,413
KH²	1,52	0,229	0,04	0,838	0,03	0,870
KO²	4,07	0,055	0,00	0,954	9,08	0,006
KK*S	2,50	0,126	4,04	0,055	0,90	0,351
KK*Z	0,00	1,000	0,10	0,760	2,23	0,148
KK*KH	0,89	0,356	0,10	0,760	0,17	0,681
KK*KO	0,40	0,533	7,68	0,010	1,39	0,250
S*Z	3,59	0,070	0,00	1,000	0,07	0,788
S*KH	0,91	0,349	0,22	0,646	0,90	0,352
S*KO	0,40	0,532	0,86	0,362	10,60	0,003
Z*KH	1,62	0,215	0,38	0,542	0,46	0,503
Z*KO	0,10	0,752	4,03	0,056	0,29	0,592
KH*KO	1,59	0,219	0,52	0,477	0,00	1,000

Antimon klorür (SbCl_3) ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneyleri: Sb^{+3} iyonunu kömürlerden organik ve piritik kükürdün uzaklaştırmasına etkisini görebilmek için antimon klorür (SbCl_3) metal tuzu kullanılmıştır. Çalışmalar sonucunda elde edilen kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) ve kül uzaklaştırma oranı (KÜL) Çizelge 4.128'de verilmiştir. Ayrıca bağımsız değişkenlerin beşli kombinasyonları için ikinci dereceden regresyon modelleri kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) için Çizelge 4.129'da, yapılan varyans analizleri (ANOVA) Çizelge 4.130'da verilmiştir.

Çizelge 4.128. Klasik ısıtma kullanılarak $SbCl_3$ ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.

Sıra No	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	KUO	KÜL	KUO	KÜL	KUO	KÜL
1	7,79	2,38	5,66	1,63	4,87	1,98
2	5,79	1,62	3,83	-1,25	5,49	2,47
3	8,37	3,99	6,20	1,68	4,11	2,38
4	7,43	1,53	3,28	0,85	2,70	0,97
5	7,46	2,61	6,08	1,28	6,36	3,85
6	7,88	2,29	5,30	2,59	4,60	1,34
7	6,34	2,15	4,93	1,39	5,20	1,89
8	7,16	2,00	3,35	2,17	4,39	1,61
9	9,02	2,28	4,67	-0,87	6,30	2,12
10	9,64	2,45	5,43	1,86	4,82	2,33
11	5,73	1,07	3,85	-1,05	5,16	3,16
12	6,13	1,39	6,27	1,12	5,43	3,91
13	6,59	1,04	4,20	1,09	5,63	1,55
14	8,32	3,22	4,48	2,92	5,48	1,16
15	8,90	2,89	6,33	1,64	5,03	0,54
16	6,66	0,94	7,11	1,98	6,74	3,21
17	6,18	0,71	3,91	-0,81	5,81	1,89
18	6,69	1,87	3,09	-2,15	5,20	2,32
19	6,67	2,23	6,54	1,41	5,38	1,39
20	9,45	3,37	4,55	1,14	5,62	1,55
21	7,62	4,33	2,94	0,45	5,30	2,73
22	6,77	1,78	4,11	-0,41	5,60	1,99
23	8,22	2,55	7,19	1,17	5,60	0,51
24	7,79	2,38	5,66	1,63	4,87	1,98
25	7,79	2,38	5,66	1,63	4,87	1,98
26	7,69	1,71	6,57	0,82	5,15	1,43
27	7,79	2,38	5,66	1,63	4,87	1,98
28	6,24	0,84	4,58	1,72	3,87	2,38
29	7,79	2,38	5,66	1,63	4,87	1,98
30	4,36	2,09	6,91	2,27	5,94	1,51
31	6,05	2,44	6,39	2,81	5,42	1,64
32	7,91	3,06	4,26	1,45	5,25	1,94
33	8,37	2,05	5,04	1,35	4,61	1,56
34	8,48	2,73	5,14	2,17	4,66	1,82
35	6,06	1,49	6,15	1,16	4,41	2,25
36	7,97	1,77	5,01	1,09	6,62	3,76
37	7,27	1,54	5,89	2,34	4,71	2,51
38	8,41	2,82	3,53	1,21	4,26	2,14
39	7,72	2,48	4,56	1,67	4,80	2,02
40	7,30	2,68	4,41	0,99	4,45	1,86
41	5,03	0,72	4,38	-1,59	5,39	2,03
42	8,83	2,93	6,70	1,56	6,17	2,05
43	7,38	2,22	3,97	1,16	4,99	3,45
44	7,79	2,38	5,66	1,63	4,87	1,98
45	9,34	2,70	5,97	1,32	6,16	3,21
46	6,17	2,17	2,22	-1,98	4,47	2,51

Elde edilen sonuçlarla ilgili genel bir değerlendirme yapacak olursak, optimum kükürt uzaklaştırma oranı ÇLİ kömürlerinde Deney 10'da (Kimyasal kons.=0,2 M; Sıcaklık=30 °C; Süre=120 dk; Karıştırma hızı=975 d/d; Katı oranı=%12,5) **%9,64**, GLİ kömürlerinde Deney 23'de (Kimyasal kons.=0,3 M; Sıcaklık=60 °C; Süre=75 dk; Karıştırma hızı=975 d/d; Katı oranı=%20) **%7,19**, YLİ kömürlerinde Deney 16'da (Kimyasal kons.=0,3 M; Sıcaklık=90 °C; Süre=75 dk; Karıştırma hızı=975 d/d; Katı oranı=%12,5) **%6,74** olarak elde edilmiştir. ÇLİ, GLİ ve YLİ kömürlerinden kül uzaklaştırma oranları sırasıyla, %1,45, %1,17, %1,21 olarak bulunmuştur. Diğer sonuçlara göre $SbCl_3$ metal tuzu ile yapılan deneylerde daha düşük kükürt uzaklaştırma oranları elde edilmiştir. $SbCl_3$ ile yapılan çalışmalarda da en iyi kükürt uzaklaştırma oranı ÇLİ kömürlerinde elde edilmiştir. Kömürlerin içerdiği kül miktarlarında ise daha önceki çalışmalarda olduğu gibi ciddi değişimler meydana gelmemiştir.

Kömürlere ait regresyon model katsayıları incelendiğinde ise üç kömürde de $SbCl_3$ ile kükürt uzaklaştırmayı etkileyen en önemli bağımsız değişken kimyasal konsantrasyonudur (KK). Bu değişkenin artması kükürt uzaklaştırma oranına pozitif etki yaptığı ve kükürt uzaklaştırma oranını artırdığı görülmektedir. Bunun yanında aynı çizelgelerde bulunan bağımsız değişkenlere göre üretilmiş kükürt uzaklaştırma oranı modellerinin R^2 'leri incelendiğinde, ÇLİ, GLİ ve YLİ kömürleri için sırasıyla, %71, %58 ve %73 olarak düşük seviyede elde edilmiştir.

Çizelge 4.130'da verilen varyans analizlerinde model F değerleri sırasıyla 3,10; 1,74; 3,49 olarak bulunmuştur ve Ek 7'den 2,075 olarak okunan $F_{0,05(20,25)}$ değerinden ÇLİ ve YLİ model F değerleri büyük çıkmış ve bu kömürler için kullanılan regresyon modelinin sistemi matematiksel olarak ifade ettiği kabul edilmiştir. Çizelge 4.130'da $P<0,05$ koşulunu sağlayarak kükürt uzaklaştırma oranı üzerinde etkili olan en önemli iki parametrenin ÇLİ için KK ve Z, YLİ için KH ve KO olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.129. Klasik ısıtmada SbCl_3 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri.

Kömür Cinsi	Regresyon Modeli	R^2
ÇLİ	$2,50158+1,77xKK+0,057xS+0,0187xZ+0,004267xKH-0,193xKO -20,67xKK^2-1,4167x10^{-4}xS^2-6,5x10^{-5}xZ^2+3,38x10^{-7}xKH^2-7,98x10^{-3}xKO^2+8,33x10^{-4}xKKxS-0,11xKKxZ-2,5x10^{-17}xKKxKH+1,33xKKxKO+1,67x10^{-5}xSxZ-6,64x10^{-5}xSxKH-1,11x10^{-5}xSxKO+9,8x10^{-20}xZxKH+2,23x10^{-3}xZxKO-4,4x10^{-6}xKHxKO$	71,25
GLİ	$-0,52+7,51xKK+0,1006xS-8,19x10^{-3}xZ+5,93x10^{-4}xKH+2,37x10^{-3}xKO+1,75xKK^2-9,72x10^{-5}xS^2-1,399x10^{-4}xZ^2-1,458x10^{-6}xKH^2-6,029x10^{-3}xKO^2-0,055xKKxS+0,0556xKKxZ-4x10^{-4}xKKxKH+0,1xKKxKO-3,67x10^{-4}xSxZ-2,22x10^{-5}xSxKH-0,0011xSxKO+2,963x10^{-5}xZxKH+1,489x10^{-3}xZxKO+8,978x10^{-5}xKHxKO$	58,22
YLİ	$0,813262+3,9729xKK+0,037xS-2,617x10^{-4}xZ-7,71x10^{-4}xKH+0,06936xKO+23,2083xKK^2-4,12x10^{-5}xS^2+8,13x10^{-5}xZ^2+1,834x10^{-6}xKH^2+1,13x10^{-3}xKO^2-2,057x10^{-16}xKKxS-0,02167xKKxZ-4,67x10^{-3}xKKxKH+4,2x10^{-15}xKKxKO-9,259x10^{-5}xSxZ-2,22x10^{-7}xSxKH-1,12x10^{-3}xSxKO+1,48x10^{-7}xZxKH-1,48x10^{-5}xZxKO-2,67x10^{-5}xKHxKO$	73,14

Çizelge 4.130. Klasik ısıtma ve SbCl_3 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).

Değişim Kaynağı	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	F	Prob>F	F	Prob>F	F	Prob>F
Regresyon	3,10	0,004	1,74	0,094	3,49	0,002
KK	0,71	0,409	0,05	0,829	2,56	0,122
S	0,03	0,856	0,08	0,783	0,02	0,900
Z	1,48	0,234	0,41	0,527	0,13	0,720
KH	0,01	0,929	0,00	0,953	0,24	0,629
KO	8,40	0,008	0,03	0,861	0,00	0,993
KK²	0,75	0,395	0,00	0,954	1,95	0,174
S²	0,29	0,598	0,09	0,771	0,05	0,825
Z²	0,30	0,586	0,91	0,350	0,98	0,331
KH²	0,04	0,844	0,48	0,497	2,41	0,133
KO²	3,54	0,072	1,30	0,265	0,15	0,704
KK*S	0,00	0,994	0,14	0,710	0,00	1,000
KK*Z	1,99	0,170	0,32	0,574	0,16	0,694
KK*KH	0,00	1,000	0,00	0,973	0,51	0,482
KK*KO	8,01	0,009	0,03	0,866	0,00	1,000
S*Z	0,00	0,950	1,27	0,270	0,26	0,615
S*KH	4,50	0,044	0,32	0,574	0,00	0,992
S*KO	0,00	0,994	0,32	0,574	1,06	0,313
Z*KH	0,00	1,000	1,30	0,266	0,00	0,992
Z*KO	4,56	0,043	1,31	0,263	0,00	0,984
KH*KO	0,00	0,972	0,33	0,570	0,09	0,762

Civa klorür (HgCl_2) ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneyleri: Hg^{+2} iyonunu kömürde bulunan organik ve piritik kükürtlere olan afinitesini ve bunları uzaklaştırmadaki etkisini belirlemek için civa klorür (HgCl_2) metal tuzları kullanılmıştır. Çalışmalar sonucunda elde edilen kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) ve kül uzaklaştırma oranı (KÜL) Çizelge 4.131'de verilmiştir. Değişkenlerin beşli kombinasyonları için ikinci dereceden regresyon modelleri kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) için Çizelge 4.132'de, varyans analizleri (ANOVA) Çizelge 4.133'de verilmiştir.

Çizelge 4.131. Klasik ısıtma kullanılarak HgCl_2 ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.

Sıra No	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	KUO	KÜL	KUO	KÜL	KUO	KÜL
1	24,52	3,04	21,27	2,57	21,74	2,26
2	23,16	3,14	20,26	3,48	23,21	3,58
3	24,33	4,11	16,53	1,88	16,28	1,83
4	23,24	2,14	17,85	1,61	20,95	1,08
5	25,81	3,87	22,03	3,43	26,82	3,75
6	24,39	2,85	18,94	3,17	24,56	3,55
7	23,98	3,05	20,30	1,65	18,86	2,94
8	25,25	3,95	20,90	0,61	17,46	3,12
9	24,88	4,02	22,48	4,44	25,66	3,26
10	25,39	4,22	20,11	2,53	21,51	2,94
11	23,79	2,62	18,84	2,31	16,84	3,76
12	23,05	1,88	19,12	2,31	20,21	4,55
13	20,53	2,51	23,70	4,86	23,05	4,07
14	23,90	4,11	21,03	1,79	20,21	1,14
15	25,60	4,92	20,12	2,48	21,84	2,21
16	23,78	3,31	23,43	1,44	25,84	1,37
17	22,27	3,24	20,62	2,87	20,99	0,68
18	23,77	2,17	19,87	3,65	20,74	2,39
19	23,97	1,95	20,73	3,52	18,36	2,44
20	24,03	4,21	18,47	2,83	22,87	1,96
21	24,54	3,14	16,71	1,92	15,82	2,14
22	24,74	1,98	18,10	3,26	23,29	2,69
23	25,13	3,38	23,13	3,78	22,12	3,94
24	24,52	3,04	21,27	2,57	21,74	2,26
25	24,52	3,04	21,27	2,57	21,74	2,26
26	25,50	3,31	21,55	2,56	23,66	1,05
27	24,52	3,04	21,27	2,57	21,74	2,26
28	24,23	2,62	15,88	1,41	12,40	2,44
29	24,52	3,04	21,27	2,57	21,74	2,26
30	24,08	1,47	22,90	4,51	26,59	2,05
31	24,54	2,98	22,85	3,22	24,25	0,37
32	23,31	3,78	17,04	2,57	16,39	1,47
33	24,83	2,85	19,93	2,26	20,16	2,24
34	25,00	4,59	16,69	2,27	17,30	3,44
35	23,19	2,07	19,91	2,69	16,14	2,26
36	24,65	4,14	21,22	3,52	25,37	2,39
37	23,75	0,98	20,95	4,35	21,36	3,37
38	22,78	3,78	15,52	2,66	15,47	2,15
39	23,67	3,24	18,66	1,96	18,23	1,96
40	22,63	3,69	16,07	1,62	14,35	3,33
41	22,75	2,07	21,86	3,61	15,91	4,58
42	24,82	3,47	23,09	4,74	26,19	2,07
43	23,93	2,71	18,81	2,35	12,03	2,58
44	24,52	3,04	21,27	2,57	21,74	2,26
45	24,84	2,47	21,71	2,82	15,79	0,76
46	23,38	3,81	17,66	2,71	20,70	1,47

Elde edilen sonuçlarla ilgili genel bir değerlendirme yapacak olursak, optimum kükürt uzaklaştırma oranı ÇLİ ve YLİ kömürlerinde Deney 5'de (Kimyasal kons.=0,3 M; Sıcaklık=60 °C; Süre=120 dk; Karıştırma hızı=975 d/d; Katı oranı=%12,5) **%25,81** ve **%26,82**, GLİ kömürlerinde Deney 13'de (Kimyasal kons.=0,3 M; Sıcaklık=60 °C; Süre=30 dk; Karıştırma hızı=975 d/d; Katı oranı=%12,5) **%23,70** olarak elde edilmiştir. Kül uzaklaştırma oranları sırasıyla, %2,87, %2,86, %2,25 olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlara göre Hg^{+2} iyonları ile kömürde bulunan kükürdün %20-25'lik bir bölümü uzaklaştırılırken, kül değerlerinde önemli bir değişiklik olmamıştır.

Kömürlere ait regresyon model katsayıları incelendiğinde ise üç kömürde de $HgCl_2$ ile kükürt uzaklaştırmayı etkileyen en önemli bağımsız değişken kimyasal konsantrasyonudur (KK). Bu değişkenin artması kükürt uzaklaştırma oranına üç kömürde de pozitif etki yaptığı ve kükürt uzaklaştırma oranını artırdığı görülmektedir. Bunun yanında aynı çizelgelerde bulunan bağımsız değişkenlere göre üretilmiş kükürt uzaklaştırma oranı modellerinin R^2 'leri incelendiğinde, ÇLİ, GLİ ve YLİ kömürleri için sırasıyla, %70, %78 ve %84 olarak düşük seviyede elde edilmiştir.

Çizelge 4.133'de verilen varyans analizlerinde model F değerleri sırasıyla 2,95; 4,63; 6,93 olarak bulunmuştur ve Ek 7'den 2,075 olarak okunan $F_{0,05(20,25)}$ değerinden model F değerleri büyük çıkmış ve regresyon modelinin sistemi matematiksel olarak ifade ettiği kabul edilmiştir. Çizelge 4.133'de $P<0,05$ koşulunu sağlayarak kükürt uzaklaştırma oranı üzerinde etkili olan en önemli iki parametrenin ÇLİ ve YLİ kömürleri için S ve Z, GLİ kömürleri için KK ve KH olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.132. Klasik ısıtmada HgCl_2 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri.

Kömür Cinsi	Regresyon Modeli	R^2
ÇLi	$18,0064 + 8,434 \times \text{KK} + 0,116 \times \text{S} - 7,017 \times 10^{-3} \times \text{Z} + 1,8 \times 10^{-3} \times \text{KH} - 0,035 \times \text{KO} - 40,48 \times \text{KK}^2 - 4,294 \times 10^{-4} \times \text{S}^2 - 1,7726 \times 10^{-4} \times \text{Z}^2 - 1,9837 \times 10^{-6} \times \text{KH}^2 + 1,84 \times 10^{-3} \times \text{KO}^2 - 0,248 \times \text{KK} \times \text{S} + 0,192 \times \text{KK} \times \text{Z} + 4,53 \times 10^{-3} \times \text{KK} \times \text{KH} + 0,667 \times \text{KK} \times \text{KO} - 5,44 \times 10^{-19} \times \text{S} \times \text{Z} + 2,22 \times 10^{-7} \times \text{S} \times \text{KH} - 1,12 \times 10^{-3} \times \text{S} \times \text{KO} + 1,48 \times 10^{-5} \times \text{Z} \times \text{KH} - 8,148 \times 10^{-5} \times \text{Z} \times \text{KO} - 8,89 \times 10^{-5} \times \text{KH} \times \text{KO}$	70,22
GLi	$4,0527 + 52,708 \times \text{KK} + 0,146 \times \text{S} + 0,079 \times \text{Z} + 1,1 \times 10^{-3} \times \text{KH} - 0,0703 \times \text{KO} - 80,458 \times \text{KK}^2 - 1,42 \times 10^{-3} \times \text{S}^2 - 2,652 \times 10^{-4} \times \text{Z}^2 - 2,44 \times 10^{-6} \times \text{KH}^2 - 0,0135 \times \text{KO}^2 - 0,1 \times \text{KK} \times \text{S} - 0,0167 \times \text{KK} \times \text{Z} + 1,99 \times 10^{-17} \times \text{KK} \times \text{KH} + 1 \times \text{KK} \times \text{KO} - 7,389 \times 10^{-4} \times \text{S} \times \text{Z} + 6,689 \times 10^{-5} \times \text{S} \times \text{KH} + 4,456 \times 10^{-3} \times \text{S} \times \text{KO} + 1,496 \times 10^{-5} \times \text{Z} \times \text{KH} - 7,4074 \times 10^{-6} \times \text{Z} \times \text{KO} - 8,978 \times 10^{-5} \times \text{KH} \times \text{KO}$	78,72
YLi	$1,796 + 65,2313 \times \text{KK} - 3,868 \times 10^{-3} \times \text{S} - 0,1307 \times \text{Z} + 0,01257 \times \text{KH} + 0,638 \times \text{KO} - 148,437 \times \text{KK}^2 - 1,46 \times 10^{-3} \times \text{S}^2 + 1,9547 \times 10^{-6} \times \text{Z}^2 - 1,05 \times 10^{-6} \times \text{KH}^2 - 0,0172 \times \text{KO}^2 + 0,75 \times \text{KK} \times \text{S} + 0,4367 \times \text{KK} \times \text{Z} - 1,33 \times 10^{-2} \times \text{KK} \times \text{KH} - 2,37 \times \text{KK} \times \text{KO} + 1,11 \times 10^{-3} \times \text{S} \times \text{Z} - 2,22 \times 10^{-5} \times \text{S} \times \text{KH} - 1,11 \times 10^{-5} \times \text{S} \times \text{KO} - 1,48 \times 10^{-7} \times \text{Z} \times \text{KH} + 1,48 \times 10^{-3} \times \text{Z} \times \text{KO} - 8,89 \times 10^{-5} \times \text{KH} \times \text{KO}$	84,71

Çizelge 4.133. Klasik ısıtma ve HgCl_2 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).

Değişim Kaynağı	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	F	Prob>F	F	Prob>F	F	Prob>F
Regresyon	2,95	0,006	4,63	0,000	6,93	0,000
KK	2,70	0,113	2,57	0,121	3,62	0,069
S	4,63	0,041	0,15	0,705	5,47	0,028
Z	7,48	0,011	0,01	0,939	4,59	0,042
KH	0,14	0,712	0,00	0,984	0,09	0,761
KO	2,01	0,169	1,35	0,257	3,80	0,063
KK²	3,01	0,095	3,59	0,070	4,81	0,038
S²	2,75	0,110	9,06	0,006	3,78	0,063
Z²	2,37	0,136	1,60	0,218	0,00	0,995
KH²	1,43	0,243	0,65	0,426	0,05	0,829
KO²	0,20	0,661	3,22	0,085	2,05	0,164
KK*S	4,68	0,040	0,23	0,637	5,06	0,033
KK*Z	6,31	0,019	0,01	0,906	3,86	0,061
KK*KH	0,24	0,626	0,00	1,000	0,25	0,621
KK*KO	2,11	0,159	1,43	0,243	3,16	0,088
S*Z	0,00	1,000	2,53	0,125	2,25	0,146
S*KH	0,00	0,994	1,44	0,242	0,06	0,805
S*KO	0,54	0,470	2,55	0,123	0,00	0,998
Z*KH	0,53	0,475	0,16	0,691	0,00	0,998
Z*KO	0,01	0,937	0,00	0,997	0,25	0,621
KH*KO	0,53	0,475	0,16	0,691	0,06	0,805

Elektron transfer yöntemiyle gerçekleştirilen deneylerde en iyi sonuçlar ÇLİ kömürleri için HgCl_2 'de %25,81 KUO oranı ile, GLİ kömürlerinde CoCl_2 'de %24,31 KUO oranı ile, YLİ kömürlerinde HgCl_2 'de %26,82 KUO oranı ile elde edilmiştir. Bu şartlarda yapılan deneylerde elde edilen kükürtlerin dağılımı Çizelge 4.134 de verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi bazık ortamda gerçekleştirilen liç işlemleri sonucunda piritik ve sülfat kükürdü uzaklaştırılıyorken organik kükürdün büyük çoğunluğu uzaklaştırılamamaktadır. ÇLİ kömürlerinde %1,1 olan piritik ve sülfat kükürdü %0,51'e, GLİ kömürlerinde %0,84 olan piritik ve sülfat kükürdü %0,56'ya, YLİ kömürlerinde %1,04 olan piritik ve sülfat kükürdü %0,68'e düşürülmüştür. Oransal olarak değerlendirildiğinde ÇLİ kömürlerinden piritik ve sülfat kükürdün %53,6'sı uzaklaştırılıyorken, organik kükürdün %17,4'ü uzaklaştırılmıştır. Aynı şekilde GLİ kömürlerinden piritik ve sülfat kükürdün %33,3'ü uzaklaştırılıyorken,

organik kükürdün %21,9'u uzaklaştırılmış, YLİ kömürlerinden ise piritik ve sülfat kükürdün %34,6'sı uzaklaştırılıyorken, organik kükürdün %24,3'ü uzaklaştırılmıştır.

Çizelge 4.134. Klasik ısıtma kullanılarak optimum elektron transfer ortamında yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçlarındaki kükürt dağılımı.

Kükürt Türü	Kömür Yatağı		
	ÇLİ	GLİ	YLİ
Organik Kükürt Oranı (%)	3,03	2,38	2,52
Diğer Kükürt Oranı (%)	0,51	0,56	0,68
Toplam Kükürt Oranı (%)	3,54	2,94	3,20

4.2.2. Mikrodalga Isıtma Kullanılarak Yapılan Kükürt Uzaklaştırma

Her üç kömürle de, mikrodalga ısıtma yöntemi kullanılarak yukarıda kullanılan metal tuzları ile kükürt uzaklaştırma deneyleri tekrarlanmış ve sonuçlar aşağıda sıralanmıştır. Deneysel çalışmalarda Çizelge 3.14'de verilen deney programına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Değişkenlerin minimum ve maksimum seviyeleri; metal tuzların çözelti içerisindeki konsantrasyonu için 0,1-0,3 M, mikrodalga gücü 400-1200 W, ilet süresi 5-20 dakika ve katı oranı %5-20 olarak belirlenmiştir.

Bakır klorür (CuCl_2) ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneyleri: Klasik ısıtma çalışmalarında ortalama %14-25 oranında kükürt uzaklaştırmayı sağlayan bakır klorür (CuCl_2) metal tuzlarının, mikrodalga ısıtma yöntemleri kullanılarak yukarıda belirtilen deney şartlarına uygun olarak tekrarlanmıştır. Deney sonucunda elde edilen kömür numunelerinin analizleri yapılarak kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) ve kül uzaklaştırma oranı (KÜL) Çizelge 4.135'de, bağımsız değişkenlerin beşli kombinasyonları ile ikinci dereceden regresyon modelleri kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) için Çizelge 4.136'da, varyans analizleri de (ANOVA) Çizelge 4.137'de verilmiştir.

Çizelge 4.135. Mikrodalga ısıtma kullanılarak CuCl_2 ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.

Sıra No	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	KUO	KÜL	KUO	KÜL	KUO	KÜL
1	9,40	-3,58	11,52	-2,63	22,93	-2,99
2	9,29	-0,96	14,86	-0,81	23,46	-3,06
3	12,30	-1,73	16,99	-2,53	28,31	-1,92
4	14,08	-2,25	11,18	-2,05	21,15	-1,19
5	12,13	-2,19	14,53	-2,19	21,56	-2,06
6	11,16	-2,27	10,04	-1,42	26,10	-3,09
7	10,57	-1,97	9,54	-3,91	28,42	-0,86
8	8,98	-2,61	12,39	-2,01	18,27	-2,91
9	14,38	-3,09	15,19	-1,89	23,24	-0,33
10	12,13	-2,19	14,53	-2,19	21,56	-2,06
11	11,98	1,58	16,95	-0,76	28,26	-1,01
12	12,13	-2,19	14,53	-2,19	21,56	-2,06
13	12,30	-2,76	7,89	-3,16	20,98	-0,75
14	13,91	-1,43	12,17	-3,58	26,25	-2,94
15	7,93	-2,53	14,31	-1,78	24,63	-2,81
16	10,55	-1,12	15,01	-2,96	26,12	-0,91
17	12,80	-0,87	17,30	-1,34	21,26	-1,82
18	15,21	0,95	18,09	-1,23	28,93	-0,25
19	8,92	-2,66	8,56	-2,86	21,89	-2,08
20	10,43	-2,30	13,40	-3,51	23,43	-1,67
21	14,67	1,25	17,12	-1,38	28,88	-1,11
22	15,32	-1,87	15,76	-2,61	28,58	-1,19
23	8,45	-2,38	12,93	-2,73	26,40	-0,76
24	7,72	-2,01	15,68	-2,66	23,27	-1,25
25	11,13	-1,43	13,52	-2,47	20,74	-3,14
26	13,40	-2,35	13,55	-2,35	22,50	-2,85
27	10,36	-2,04	15,06	-3,04	24,18	-3,15

Sonuçlar incelendiğinde, optimum kükürt uzaklaştırma oranı ÇLİ kömürleri için Deney 22'de (Kimyasal kons.=0,3 M; Süre=12,5 dk; Mikrodalga gücü=1200 W; Katı oranı=%12,5), GLİ ve YLİ kömürleri için Deney 18'de (Kimyasal kons.=0,2 M; Süre=12,5 dk; Mikrodalga gücü=1200 W; Katı oranı=%20) elde edilmiştir. ÇLİ, GLİ ve YLİ kömürlerine ait kükürt uzaklaştırma oranları ise sırasıyla, **%15,32**, **%18,09** ve **%28,93**, kül uzaklaştırma oranları ise sırasıyla %-1,87, %-1,23 ve %-1,25 olarak hesaplanmıştır. CuCl_2 metal tuzu kullanılarak mikrodalga ısıtma teknikleri ile gerçekleştirilen kükürt uzaklaştırma deneylerinde ÇLİ kömürlerinin

KUO ve KÜL değerlerinde klasik ısıtmaya göre çok ciddi bir değişimler gözlenmemiştir. Ancak GLİ ve YLİ kömürlerinin KUO'nda yaklaşık %4'lük bir artış kaydedilmiştir. Ayrıca, iki farklı ısıtma türünde de optimum sonuçlara ulaşmak için tüketilen kimyasal konsantrasyonlarında bir değişim söz konusu değilken, ÇLİ ve GLİ kömürlerinde 75 dakika, YLİ kömürlerinde 120 dakika olan liç süresi 12,5 dakikaya düşmüştür.

Regresyon model katsayıları incelendiğinde ise kükürt uzaklaştırmayı etkileyen en önemli bağımsız değişkenin üç kömürde de kimyasal konsantrasyonunun (KK) olduğu görülmüştür. Bu değişkenlerin kükürt uzaklaştırma oranına negatif katkı yaptığı belirlenmiştir. Bağımsız değişkenlere göre üretilmiş kükürt uzaklaştırma oranı modellerinin R^2 'leri incelendiğinde, ÇLİ, GLİ ve YLİ kömürleri için sırasıyla, %75, %74 ve %88 olarak elde edilmiştir.

Çizelge 4.137'de verilen varyans analizlerinde, modellerin geçerliliğini test etmek için 0,05 anlamlılık düzeyi (%95 güven aralığı) seçilmiştir. Üç kömür (ÇLİ, GLİ ve YLİ) için üretilen model F değerleri sırasıyla 2,58; 2,57; 6,75 olarak bulunmuştur. Ek 7'den 2,53 olarak okunan $F_{0,05(14,12)}$ değerinden, her üç kömür için üretilen model F değerleri büyük çıkmıştır. $F_{hesaplanan} > F_{çizelge}$ şartı üç kömürde de sağlanmış ve bu kömürler için kullanılan regresyon modelinin, sistemi matematiksel olarak ifade ettiği kabul edilmiştir. Çizelge 4.137'de $P < 0,05$ koşulunu sağlayarak kükürt uzaklaştırma oranı üzerinde etkin olan en önemli iki parametre ÇLİ kömürleri için Z ve KO, GLİ kömürleri için Z ve MG ve YLİ kömürleri için KK ve Z olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.136. Mikrodalga ısıtmada CuCl_2 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri.

Kömür Cinsi	Regresyon Modeli	R^2
ÇLİ	$11,467-35,692xKK+0,49xZ-0,002xMG+0,0314xKO+14,58xKK^2-0,0186xZ^2-2,987x10^{-6}xMG^2-7,43x10^{-3}xKO^2+1,663xKKxZ-1,256x10^{-2}xKKxMG+1,003xKKxKO+1,658x10^{-4}xZxMG-3,33x10^{-2}xZxKO-4,18x10^{-4}xMGxKO$	75,06
GLİ	$16,87-40,767xKK-0,26xZ+3,27x10^{-3}xMG+0,172xKO-37,5xKK^2+2,22x10^{-5}xZ^2-3,89x10^{-6}xMG^2-8,89x10^{-3}xKO^2+0,9967xKKxZ+2,5x10^{-2}xKKxMG+0,66xKKxKO+8,42x10^{-5}xZxMG+2,3x10^{-17}xZxKO+1,675x10^{-4}xMGxKO$	74,96
YLİ	$26,0623-17,075xKK+0,428xZ-0,01386xMG-0,385xKO+150,17xKK^2+0,0156xZ^2+1,407x10^{-5}xMG^2+0,02xKO^2-3,33xKKxZ+1,88x10^{-2}xKKxMG-1,33xKKxKO-3,32x10^{-4}xZxMG+8,889x10^{-3}xZxKO-4,529x10^{-19}xMGxKO$	88,73

Çizelge 4.137. Mikrodalga ısıtma ve CuCl_2 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).

Değişim Kaynağı	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	F	Prob>F	F	Prob>F	F	Prob>F
Regresyon	2,58	0,054	2,57	0,055	6,75	0,001
KK	0,10	0,754	0,31	0,586	5,68	0,035
Z	2,94	0,112	0,67	0,431	11,82	0,005
MG	0,66	0,431	1,68	0,219	2,15	0,168
KO	0,92	0,357	0,50	0,495	2,00	0,182
KK²	0,05	0,828	0,22	0,647	5,69	0,034
Z²	2,53	0,138	0,00	0,999	1,95	0,188
MG²	0,53	0,481	0,61	0,449	12,80	0,004
KO²	0,41	0,536	0,39	0,542	3,18	0,100
KK*Z	2,71	0,126	0,66	0,433	11,84	0,005
KK*MG	0,44	0,520	1,18	0,299	1,07	0,321
KK*KO	0,99	0,341	0,29	0,601	1,89	0,194
Z*MG	0,43	0,524	0,08	0,789	1,87	0,196
Z*KO	6,10	0,030	0,00	1,000	0,47	0,504
MG*KO	2,74	0,124	0,30	0,595	0,00	1,000

Nikel klorür (NiCl_2) ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneyleri: Mikrodalga ısıtma tekniklerinin etkisini görebilmek için nikel klorür (NiCl_2) metal tuzları kullanılarak oluşturulan ortam deneyleri ultrasonik/mikrodalga reaktör kullanılarak tekrarlanmıştır. Deney programına uygun olarak gerçekleştirilen deneylerden elde edilen kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) ve kül uzaklaştırma oranı (KÜL) Çizelge 4.138'de verilmiştir. Deney sonuçlarından istatistiksel deney programı kullanılarak hesaplanan, bağımsız değişkenlerin beşli kombinasyonları ile ikinci dereceden regresyon modelleri, kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) için Çizelge 4.139'da, bu modellere ait varyans analizleri de (ANOVA) Çizelge 4.140'da verilmiştir.

Sonuçlara bakıldığında, optimum kükürt uzaklaştırma oranı her üç kömürde de Deney 20'de (*Kimyasal kons.=0,1 M; Süre=12,5 dk; Mikrodalga gücü=800 W; Katı oranı=%5*) elde edilmiş ve kükürt uzaklaştırma oranları sırasıyla, **%11,87, %21,22 ve %24,31** olarak bulunmuştur. Elde edilen kül uzaklaştırma oranları ise sırasıyla %1,02, %1,15 ve %0,85 olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak, mikrodalga ısıtma kullanılarak yapılan çalışmalarda, klasik ısıtmaya göre ÇLİ ve GLİ kömürlerinin KUO'larında %4, YLİ kömürlerinin KUO'larında %6 artış kaydedilmiştir. Ayrıca, klasik ısıtma deneylerinde en iyi sonuçlar, ÇLİ ve YLİ

kömürlerinde 0,3 M, GLİ kömürlerinde 0,2 M kimyasal konsantrasyonunda elde ediliyorken mikrodalga ısıtmada 0,1 M kimyasal konsantrasyonunda elde edilmiş ve kimyasal tüketiminde büyük düşüşler gözlenmiştir. Benzer olarak üç kömürde de optimum liç süresi klasik ısıtmada 75 dk olarak bulunuyorken, mikrodalga ısıtmada 12,5 dk olarak hesaplanmıştır. Buda işlem süresinin 6 kat daha kısaltmaktadır. Ancak, ÇLİ ve YLİ kömürlerinde %12,5, GLİ kömüründe %20 olan katı oranı mikrodalga deneylerinin optimum sonuçlarında %5 olarak elde edilmiştir. Bu durumda uygulanan işlemin bir dezavantajı olarak karşımıza çıkmaktadır.

Çizelge 4.138. Mikrodalga ısıtma kullanılarak NiCl_2 ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.

Sıra No	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	KUO	KÜL	KUO	KÜL	KUO	KÜL
1	8,43	1,99	14,88	2,97	17,70	1,81
2	11,75	2,45	14,66	0,93	23,58	2,85
3	11,02	1,62	18,97	1,16	22,07	3,91
4	6,94	3,51	12,98	2,12	19,02	0,92
5	9,10	1,37	15,52	1,17	17,04	1,89
6	8,81	1,48	10,50	3,08	16,91	1,96
7	9,31	1,53	20,16	2,20	22,41	2,94
8	9,89	2,97	18,94	0,98	19,30	1,85
9	9,80	3,72	16,80	1,24	19,22	0,95
10	9,10	1,37	15,52	1,17	17,04	1,89
11	6,28	1,74	17,00	1,17	18,65	2,98
12	9,10	1,37	15,52	1,17	17,04	1,89
13	8,95	0,76	19,15	2,06	15,67	3,83
14	5,91	1,28	16,73	2,21	19,96	2,94
15	10,14	0,85	11,94	0,92	17,70	2,78
16	8,87	2,25	18,44	1,06	22,15	1,83
17	10,33	3,22	18,88	2,02	16,07	2,87
18	9,72	2,97	18,21	1,09	15,71	0,96
19	9,64	1,11	14,89	2,98	18,31	0,88
20	11,87	2,02	21,22	1,15	24,31	0,85
21	8,82	2,77	17,00	1,21	19,77	1,94
22	8,54	2,88	15,03	1,22	19,64	2,01
23	11,19	3,31	19,68	2,16	22,92	3,91
24	9,57	2,61	15,08	3,99	16,91	2,88
25	9,30	1,21	13,63	1,85	16,91	1,83
26	9,64	2,16	20,11	3,21	22,06	2,87
27	10,02	3,57	15,08	3,95	16,52	2,92

Üç kömüre ait regresyon model katsayıları incelendiğinde ise kükürt uzaklaştırmayı etkileyen en önemli bağımsız değişkenin üç kömürde de kimyasal konsantrasyonu (KK) olduğu görülmüştür. Bu değişkenlerin kükürt uzaklaştırma oranına negatif katkı yaptıkları belirlenmiştir. Bağımsız değişkenlere göre üretilmiş kükürt uzaklaştırma oranı modellerinin R^2 'leri incelendiğinde, üç kömürde de %65-75 aralığında düşük seviyelerde elde edildiği görülmüştür.

Klasik ısıtma tekniklerinde olduğu gibi mikrodalga ısıtmada da Çizelge 4.140'da verilen varyans analizlerinde, modellerin geçerliliğini test etmek için 0,05 anlamlılık düzeyi (%95 güven aralığı) seçilmiştir. Üç kömür (ÇLİ, GLİ ve YLİ) için üretilen model F değerleri sırasıyla 2,28; 2,61; 1,60 olarak bulunmuştur. Ek 7'den 2,53 olarak okunan $F_{0,05(14,12)}$ değerinden, sadece GLİ kömürü için üretilen model F değeri büyük çıkmış ve sadece bu kömür için kullanılan regresyon modelin, sistemi matematiksel olarak ifade ettiği kabul edilmiştir. Çizelge 4.140'da $P < 0,05$ koşulunu sağlayarak kükürt uzaklaştırma oranı üzerinde etkin olan en önemli iki parametre GLİ kömürleri için MG ve KO olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.139. Mikrodalga ıstımda NiCl_2 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri.

Kömür Cinsi	Regresyon Modeli	R^2
ÇLİ	$12,46 - 8,683 \times \text{KK} + 0,204 \times \text{Z} + 3,63 \times 10^{-4} \times \text{MG} - 0,428 \times \text{KO} + 10,458 \times \text{KK}^2 - 0,0149 \times \text{Z}^2 - 5,885 \times 10^{-7} \times \text{MG}^2 + 8,24 \times 10^{-3} \times \text{KO}^2 - 0,657 \times \text{KK} \times \text{Z} - 1,58 \times 10^{-2} \times \text{KK} \times \text{MG} + 1,003 \times \text{KK} \times \text{KO} + 2,5 \times 10^{-4} \times \text{Z} \times \text{MG} + 4,5 \times 10^{-3} \times \text{Z} \times \text{KO} - 3,67 \times 10^{-5} \times \text{MG} \times \text{KO}$	72,63
GLİ	$33,78 - 6,73 \times \text{KK} - 0,538 \times \text{Z} - 4,64 \times 10^{-3} \times \text{MG} - 1,705 \times \text{KO} - 54 \times \text{KK}^2 - 6,889 \times 10^{-4} \times \text{Z}^2 + 3,664 \times 10^{-6} \times \text{MG}^2 + 2,818 \times 10^{-2} \times \text{KO}^2 + 1 \times \text{KK} \times \text{Z} - 3,75 \times 10^{-2} \times \text{KK} \times \text{MG} + 2,3367 \times \text{KK} \times \text{KO} + 4,15 \times 10^{-4} \times \text{Z} \times \text{MG} + 2,9 \times 10^{-17} \times \text{Z} \times \text{KO} + 3,33 \times 10^{-4} \times \text{MG} \times \text{KO}$	75,29
YLİ	$23,29 - 65,29 \times \text{KK} - 0,153 \times \text{Z} + 0,0107 \times \text{MG} - 0,483 \times \text{KO} + 209,167 \times \text{KK}^2 + 0,0103 \times \text{Z}^2 + 5,8 \times 10^{-7} \times \text{MG}^2 + 0,028 \times \text{KO}^2 - 1,33 \times \text{KK} \times \text{Z} - 1,93 \times 10^{-2} \times \text{KK} \times \text{MG} + 3,367 \times 10^{-1} \times \text{KK} \times \text{KO} + 2,5 \times 10^{-4} \times \text{Z} \times \text{MG} + 4,44 \times 10^{-3} \times \text{Z} \times \text{KO} - 6,675 \times 10^{-4} \times \text{MG} \times \text{KO}$	65,15

Çizelge 4.140. Mikrodalga ısıtma ve NiCl_2 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).

Değişim Kaynağı	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	F	Prob>F	F	Prob>F	F	Prob>F
Regresyon	2,28	0,081	2,61	0,052	1,60	0,209
KK	0,01	0,927	0,48	0,501	4,46	0,056
Z	0,92	0,356	0,51	0,491	0,70	0,421
MG	1,52	0,242	1,80	0,205	0,36	0,558
KO	1,93	0,190	2,30	0,156	0,01	0,920
KK²	0,05	0,828	0,37	0,556	4,67	0,052
Z²	3,17	0,100	0,00	0,966	0,36	0,562
MG²	0,04	0,845	0,43	0,523	0,01	0,925
KO²	0,97	0,344	3,16	0,101	2,66	0,129
KK*Z	0,82	0,383	0,53	0,480	0,80	0,389
KK*MG	1,34	0,269	2,12	0,171	0,48	0,503
KK*KO	1,92	0,191	2,90	0,114	0,05	0,825
Z*MG	1,92	0,191	1,46	0,250	0,45	0,514
Z*KO	0,22	0,647	0,00	1,000	0,05	0,827
MG*KO	0,04	0,843	0,94	0,351	3,21	0,098

Paladyum klorür (PdCl_2) ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneyleri:

Paladyum klorür (PdCl_2) ortam deneyleri, mikrodalga ısıtma yöntemi kullanılarak tekrarlanmıştır. Deney sonucunda elde edilen kömür numunelerinin analizleri yapılarak kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) ve kül uzaklaştırma oranı (KÜL) Çizelge 4.141'de, bağımsız değişkenlerin beşli kombinasyonları ile ikinci dereceden regresyon modelleri kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) için Çizelge 4.142'de, varyans analizleri de (ANOVA) Çizelge 4.143'de verilmiştir.

Deney sonuçları incelendiğinde, optimum kükürt uzaklaştırma oranı ÇLİ kömürlerinde Deney 4'de (Kimyasal kons.=0,3 M; Süre=20 dk; Mikrodalga gücü=800 W; Katı oranı=%12,5) **%24,99** olarak, GLİ kömürlerinde Deney 9'da (Kimyasal kons.=0,3 M; Süre=12,5 dk; Mikrodalga gücü=800 W; Katı oranı=%20) **%24,30** olarak, YLİ kömürlerinde Deney 14'de (Kimyasal kons.=0,3 M; Süre=12,5 dk; Mikrodalga gücü=800 W; Katı oranı=%5) **%26,80** olarak elde edilmiştir. Bu kömürlere ait kül uzaklaştırma oranları ise sırasıyla %3,05, %3,33 ve %3,87 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar klasik ısıtma sonuçlarıyla karşılaştırılırsa ÇLİ ve YLİ kömürlerinin KUO'larında %4-5 artış olduğu, GLİ kömürleri KUO'nun da ise önemli bir değişiklik olmadığı belirlenmiştir. Bununla birlikte kül uzaklaştırma

oranlarında ise daha önceki metal tuzları ile yapılan çalışmalarda olduğu gibi bir değişim gözlenmemiştir. Deney şartları incelendiğinde ise, kimyasal konsantrasyonlarında bir değişim olmamış, liç sürelerinde ise düşüş gözlenmiştir.

Çizelge 4.141. Mikrodalga ısıtma kullanılarak PdCl_2 ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.

Sıra No	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	KUO	KÜL	KUO	KÜL	KUO	KÜL
1	20,04	3,51	16,94	3,88	17,94	2,66
2	20,08	4,72	14,14	2,27	20,80	3,81
3	22,04	2,81	12,99	3,95	18,54	4,09
4	24,99	5,05	21,50	1,78	25,62	5,67
5	21,19	2,05	17,91	2,11	18,59	2,84
6	21,90	3,04	18,16	3,48	19,55	2,75
7	22,05	2,06	16,27	2,77	24,23	3,11
8	22,73	3,51	18,20	2,58	13,19	4,76
9	24,75	4,64	24,30	4,33	21,59	1,56
10	21,19	2,05	17,91	2,11	18,59	2,84
11	17,86	1,65	18,24	3,32	23,19	3,01
12	21,19	2,05	17,91	2,11	18,59	2,84
13	17,61	2,91	16,23	2,04	24,81	3,86
14	23,11	3,44	20,14	2,94	26,80	3,87
15	19,98	4,55	12,92	3,20	21,09	4,84
16	20,93	2,12	19,52	2,73	17,62	2,91
17	18,18	3,12	15,31	2,42	16,82	5,01
18	23,15	4,25	21,00	3,17	20,34	5,81
19	23,38	1,47	19,69	4,26	22,86	2,59
20	16,98	2,52	12,78	2,88	18,30	3,11
21	22,51	2,66	20,47	3,68	23,81	3,91
22	23,76	2,62	24,07	5,04	23,05	4,84
23	22,17	2,48	16,58	3,26	21,50	4,04
24	23,08	3,68	20,13	2,95	19,16	3,64
25	23,24	4,21	17,03	2,43	16,89	2,56
26	22,86	3,49	18,79	3,56	23,60	2,94
27	22,82	3,68	19,45	1,64	17,81	3,73

Çizelge 4.142. Mikrodalga ısıtmada PdCl_2 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri.

Kömür Cinsi	Regresyon Modeli	R^2
ÇLİ	$9,54569+46,4xKK-0,3357xZ+3,85x10^{-3}xMG+0,479xKO-8,125xKK^2+7,33x10^{-4}xZ^2-5,3125x10^{-7}xMG^2+7,56x10^{-4}xKO^2-0,323xKKxZ-1,875x10^{-2}xKKxMG-3,3x10^{-1}xKKxKO+5,83x10^{-4}xZxMG-2,73x10^{-17}xZxKO-4,167x10^{-4}xMGxKO$	76,99
GLİ	$13,6635+20,58xKK-0,362xZ-4,52x10^{-3}xMG-0,104xKO-46,54xKK^2+0,013xZ^2-4,46x10^{-6}xMG^2-2,96x10^{-4}xKO^2+1,73x10^{-15}xKKxZ+2,78x10^{-2}xKKxMG+0,663xKKxKO+3,33x10^{-4}xZxMG-8,89x10^{-3}xZxKO+3,332x10^{-4}xMGxKO$	84,69
YLİ	$22,7277-29,7167xKK+0,4154xZ-7,14x10^{-3}xMG-0,766xKO+137,542xKK^2-4,48x10^{-3}xZ^2+6,23x10^{-6}xMG^2+0,0333xKO^2+1,3367xKKxZ+1,25x10^{-2}xKKxMG-2,34xKKxKO-4,158x10^{-4}xZxMG-4,489x10^{-3}xZxKO+2,5x10^{-4}xMGxKO$	76,08

Kömür yatakları için hazırlanan regresyon model katsayıları incelendiğinde ise kükürt uzaklaştırmayı etkileyen en önemli bağımsız değişkenin üç kömürde de kimyasal konsantrasyonu (KK) olduğu görülmüştür. Bu değişkenlerin kömürlerden kükürt uzaklaştırma oranına ÇLİ ve GLİ kömürlerinde pozitif, YLİ kömürlerinde ise negatif yönde katkı yaptıkları belirlenmiştir. Bağımsız değişkenlere göre üretilmiş kükürt uzaklaştırma oranı modellerinin R^2 'leri incelendiğinde, ÇLİ ve YLİ kömürlerinde %76, GLİ kömürlerinde ise %84 olarak görülmüştür.

Çizelge 4.143'de verilen varyans analizlerinde, modellerin geçerliliğini test etmek için 0,05 anlamlılık düzeyi (%95 güven aralığı) seçilmiştir. Üç kömür (ÇLİ, GLİ ve YLİ) için üretilen model F değerleri sırasıyla 2,87; 4,74; 2,73 olarak bulunmuştur. Ek 7'den 2,53 olarak okunan $F_{0,05(14,12)}$ değerinden, üç kömür için üretilen model F değerleri büyük çıkmıştır. $F_{hesaplanan} > F_{çizelge}$ şartı üç kömür için de sağlanmış ve bu kömürler için kullanılan regresyon modelinin, sistemi matematiksel olarak ifade ettiği kabul edilmiştir. Çizelge 4.143'de $P < 0,05$ koşulunu sağlayarak kükürt uzaklaştırma oranı üzerinde etkin olan en önemli iki parametre ÇLİ ve GLİ kömürlerinde MG ve KO, YLİ kömürlerinde ise KK ve KO olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.143. Mikrodalga ısıtma ve $PdCl_2$ ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).

Değişim Kaynağı	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	F	Prob>F	F	Prob>F	F	Prob>F
Regresyon	2,87	0,037	4,74	0,005	2,73	0,045
KK	0,00	0,983	0,18	0,680	2,18	0,166
Z	0,06	0,805	0,01	0,922	0,95	0,349
MG	0,93	0,353	1,98	0,185	0,29	0,601
KO	0,06	0,811	0,54	0,477	2,78	0,121
KK²	0,02	0,899	0,40	0,538	1,87	0,196
Z²	0,00	0,949	1,00	0,338	0,06	0,806
MG²	0,02	0,894	0,94	0,351	0,98	0,341
KO²	0,00	0,947	0,00	0,982	3,49	0,086
KK*Z	0,11	0,743	0,00	1,000	0,75	0,405
KK*MG	1,08	0,320	1,71	0,215	0,19	0,674
KK*KO	0,12	0,738	0,34	0,568	2,29	0,156
Z*MG	5,84	0,032	1,39	0,261	1,16	0,303
Z*KO	0,00	1,000	0,35	0,567	0,05	0,831
MG*KO	2,99	0,109	1,38	0,263	0,42	0,529

Kalay klorür (SnCl_2) ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneyleri: Önceki çalışmalarda kömürden kükürdün uzaklaştırılmasında çok büyük etkisinin olmadığı belirlenen kalay klorür (SnCl_2) metal katyonu deneyleri, mikrodalga ısıtma yöntemiyle tekrarlanmıştır. Deney sonucunda elde edilen kömür numunelerinin analizleri yapılarak kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) ve kül uzaklaştırma oranı (KÜL), bağımsız değişkenlerin beşli kombinasyonları ile ikinci dereceden regresyon modelleri ve varyans analizleri Çizelge 4.144-4.143'da verilmiştir.

Çizelge 4.144. Mikrodalga ısıtma kullanılarak SnCl_2 ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.

Sıra No	ÇLİ		GLİ		YLI	
	KUO	KÜL	KUO	KÜL	KUO	KÜL
1	2,56	1,91	3,32	2,84	1,75	2,04
2	3,96	3,02	2,55	1,28	2,97	2,17
3	4,17	1,67	4,46	1,62	2,51	4,67
4	4,70	1,69	4,93	3,13	3,67	2,84
5	3,75	1,74	4,19	1,85	2,89	2,15
6	4,05	2,64	1,83	1,11	3,07	1,75
7	4,58	3,41	5,11	2,19	2,77	2,65
8	4,35	1,87	3,69	1,81	3,77	2,95
9	6,19	3,87	2,92	1,81	3,92	2,45
10	3,75	1,74	4,19	1,85	2,89	2,15
11	1,96	1,57	5,61	3,86	4,03	2,27
12	3,75	1,74	4,19	1,85	2,89	2,15
13	1,94	1,69	4,21	2,16	4,50	3,34
14	3,81	1,46	5,32	1,43	4,87	2,34
15	2,61	1,97	2,56	1,56	3,59	3,35
16	3,00	1,84	4,10	3,61	3,34	4,56
17	3,35	2,81	2,96	1,57	2,75	3,47
18	5,63	3,81	4,70	2,57	3,90	2,97
19	3,32	1,81	2,94	2,09	4,24	2,63
20	4,35	1,62	4,01	2,91	2,49	3,86
21	4,66	2,62	4,70	1,91	3,31	2,35
22	4,89	1,52	5,83	2,15	4,80	2,95
23	3,13	1,53	5,12	3,15	3,65	3,45
24	2,93	2,96	2,78	1,56	3,08	3,85
25	2,01	2,09	2,28	1,51	2,33	2,65
26	2,87	2,57	2,73	2,18	3,65	2,54
27	2,75	2,92	3,67	1,52	2,15	1,76

Sonuçlar incelendiğinde, optimum kükürt uzaklaştırma oranı ÇLİ kömürü için Deney 9'da (Kimyasal kons.=0,3 M; Süre=12,5 dk; Mikrodalga gücü=800 W; Katı oranı=%20), GLİ kömürleri için Deney 22 'de (Kimyasal kons.=0,3 M; Süre=12,5 dk; Mikrodalga gücü=800 W; Katı oranı=%20), YLİ kömürleri için Deney 14'de (Kimyasal kons.=0,3 M; Süre=12,5 dk; Mikrodalga gücü=800 W; Katı oranı=%5) elde edilmiştir. ÇLİ, GLİ ve YLİ kömürlerine ait kükürt uzaklaştırma oranları ise sırasıyla, **%6,19**, **%5,83** ve **%4,87**, kül uzaklaştırma oranları ise sırasıyla %1,87, %2,15 ve %1,14 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar klasik ısıtma sonuçlarıyla karşılaştırılırsa, her üç kömürden elde edilen kükürt ve kül uzaklaştırma oranlarında çok büyük değişiklikler olmamıştır. Yapılan deneyler sonucunda Sn iyonlarının kükürt iyonları ile bağ kurma afinitisinin diğer metal katyonlarına göre düşük olduğu görülmüştür. Deney şartları incelendiğinde ise, klasik ısıtmada olduğu gibi mikrodalga ısıtmada da optimum kükürt uzaklaştırma oranı aynı kimyasal konsantrasyonlarında elde edilmiş ve 75 dakika olan optimum liç süresi, her üç kömürde de azalarak 12,5 dakika olarak elde edilmiştir.

Regresyon model katsayıları incelendiğinde ise kükürt uzaklaştırmayı etkileyen en önemli bağımsız değişkenin üç kömürde de kimyasal konsantrasyonu (KK) olduğu görülmüştür. Bu değişkenlerin kükürt uzaklaştırma oranına ÇLİ ve YLİ kömürlerinde negatif, GLİ kömürlerinde ise pozitif katkı yaptığı belirlenmiştir. Bağımsız değişkenlere göre üretilmiş kükürt uzaklaştırma oranı modellerinin R^2 'leri incelendiğinde her üç kömürde de %75-76 olarak orta seviyede elde edilmiştir.

Çizelge 4.146'da verilen varyans analizlerinde, modellerin geçerliliğini test etmek için 0,05 anlamlılık düzeyi (%95 güven aralığı) seçilmiştir. Üç kömür (ÇLİ, GLİ ve YLİ) için üretilen model F değerleri sırasıyla 2,60; 2,72; 2,81 olarak bulunmuştur. Ek 7'den 2,53 olarak okunan $F_{0,05(14,12)}$ değerinden, üç kömür için de üretilen model F değerleri büyük çıkmıştır. Çizelge 4.146'da $P<0,05$ koşulunu sağlayarak kükürt uzaklaştırma oranı üzerinde etkin olan en önemli iki parametre ÇLİ kömürleri için KK ve KO, GLİ kömürleri için Z ve KO, YLİ kömürleri için MG ve KO olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.145. Mikrodalga ıstımda SnCl_2 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri.

Kömür Cinsi	Regresyon Modeli	R^2
ÇLİ	$6,2898-28,0667 \times \text{KK}-0,1034 \times \text{Z}-1,21 \times 10^{-3} \times \text{MG}-0,1027 \times \text{KO}+47,83 \times \text{KK}^2-1,09 \times 10^{-2} \times \text{Z}^2-1,5 \times 10^{-6} \times \text{MG}^2-7,1 \times 10^{-3} \times \text{KO}^2+0,33 \times \text{KK} \times \text{Z}+1 \times 10^{-16} \times \text{KK} \times \text{MG}+7,57 \times 10^{-1} \times \text{KK} \times \text{KO}+3,33 \times 10^{-4} \times \text{Z} \times \text{MG}+4,4 \times 10^{-3} \times \text{Z} \times \text{KO}+8,33 \times 10^{-5} \times \text{MG} \times \text{KO}$	75,23
GLİ	$2,229+12,8417 \times \text{KK}-4,99 \times 10^{-2} \times \text{Z}-2,45 \times 10^{-3} \times \text{MG}+5,79 \times 10^{-2} \times \text{KO}-37,33 \times \text{KK}^2-8,9 \times 10^{-3} \times \text{Z}^2+7,84 \times 10^{-7} \times \text{MG}^2-4,44 \times 10^{-3} \times \text{KO}^2+0,667 \times \text{KK} \times \text{Z}+6,3 \times 10^{-3} \times \text{KK} \times \text{MG}-0,663 \times \text{KK} \times \text{KO}+8,33 \times 10^{-5} \times \text{Z} \times \text{MG}+4,44 \times 10^{-3} \times \text{Z} \times \text{KO}+8,33 \times 10^{-5} \times \text{MG} \times \text{KO}$	76,05
YLİ	$6,7135-3,69167 \times \text{KK}-2,537 \times 10^{-2} \times \text{Z}-8,94 \times 10^{-3} \times \text{MG}-0,151 \times \text{KO}+24,708 \times \text{KK}^2-2,23 \times 10^{-3} \times \text{Z}^2+1,54 \times 10^{-6} \times \text{MG}^2+2,21 \times 10^{-3} \times \text{KO}^2-2,8 \times 10^{-15} \times \text{KK} \times \text{Z}+1,24 \times 10^{-2} \times \text{KK} \times \text{MG}-6,73 \times 10^{-1} \times \text{KK} \times \text{KO}+8,33 \times 10^{-5} \times \text{Z} \times \text{MG}-1,33 \times 10^{-4} \times \text{Z} \times \text{KO}+2,5 \times 10^{-4} \times \text{MG} \times \text{KO}$	76,63

Çizelge 4.146. Mikrodalga ısıtma ve SnCl_2 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).

Değişim Kaynağı	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	F	Prob>F	F	Prob>F	F	Prob>F
Regresyon	2,60	0,052	2,72	0,045	2,81	0,040
KK	2,54	0,137	1,43	0,254	1,25	0,285
Z	0,50	0,495	1,98	0,185	0,00	0,969
MG	0,03	0,873	0,93	0,354	2,96	0,111
KO	2,40	0,147	2,45	0,143	3,24	0,097
KK²	2,33	0,153	1,55	0,237	0,95	0,349
Z²	3,82	0,074	2,79	0,121	0,24	0,630
MG²	0,60	0,454	0,18	0,683	0,95	0,349
KO²	1,62	0,227	0,69	0,421	0,24	0,632
KK*Z	0,47	0,507	2,09	0,174	0,00	1,000
KK*MG	0,00	1,000	0,53	0,480	2,89	0,115
KK*KO	2,46	0,143	2,07	0,176	2,97	0,110
Z*MG	7,59	0,017	0,52	0,484	0,73	0,410
Z*KO	0,47	0,507	0,52	0,484	0,00	0,980
MG*KO	0,48	0,503	0,52	0,484	6,56	0,025

Kobalt klorür (CoCl_2) ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneyleri:

Mikrodalga ısıtmanın etkisini görebilmek için kobalt klorür (CoCl_2) ortam deneyleri, ultrasonik/mikrodalga reaktör kullanılarak tekrarlanmıştır. Deney sonucunda elde edilen kömür numunelerinin analizleri yapılarak kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) ve kül uzaklaştırma oranı (KÜL) Çizelge 4.147'de, bağımsız değişkenlerin beşli kombinasyonları ile ikinci dereceden regresyon modelleri kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) için Çizelge 4.148'de, varyans analizleri de (ANOVA) Çizelge 4.149'da verilmiştir.

Deney sonuçları incelendiğinde, optimum kükürt uzaklaştırma oranı ÇLİ kömürlerinde Deney 9'da ((Kimyasal kons.=0,3 M; Süre=12,5 dk; Mikrodalga gücü=800 W; Katı oranı=%20) **%23,83** olarak, GLİ ve YLİ kömürlerinde Deney 14'de (Kimyasal kons.=0,3 M; Süre=12,5 dk; Mikrodalga gücü=800 W; Katı oranı=%5) **%21,64** ve **%30,50** olarak elde edilmiştir. Bu kömürlere ait kül uzaklaştırma oranları ise sırasıyla %-6,66, %-8,77 ve %-6,42 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar klasik ısıtma sonuçlarıyla karşılaştırılırsa ÇLİ ve YLİ kömürlerinin KUO'larında %4 artış olduğu, GLİ kömürleri KUO'nun da ise önemli bir değişiklik olmadığı belirlenmiştir. Bununla birlikte kül uzaklaştırma oranlarında

ise daha önceki klasik çalışmada olduğu gibi negatif değerler elde edilmiş ve çözülebilen bileşiklerin olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.147. Mikrodalga ısıtma kullanılarak CoCl_2 ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.

Sıra No	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	KUO	KÜL	KUO	KÜL	KUO	KÜL
1	19,79	-4,98	14,05	-5,45	17,19	-4,98
2	20,47	-6,85	8,43	-4,56	10,25	-6,89
3	22,69	-3,64	15,96	-7,75	21,12	-4,86
4	18,21	-6,36	13,17	-9,83	24,21	-7,51
5	20,34	-7,06	15,55	-7,66	19,48	-6,16
6	22,32	-8,57	18,38	-5,78	23,20	-4,61
7	22,15	-4,85	18,29	-7,84	27,26	-4,12
8	21,18	-6,18	13,39	-5,41	14,62	-8,09
9	23,83	-6,66	5,47	-9,86	25,32	-4,71
10	20,34	-7,06	15,55	-7,66	19,48	-6,16
11	19,50	-5,15	16,73	-5,87	21,55	-8,32
12	20,34	-7,06	15,55	-7,66	19,48	-6,16
13	21,17	-4,89	20,50	-6,37	19,88	-5,89
14	22,91	-3,27	21,64	-8,77	30,50	-6,42
15	16,75	-5,67	12,59	-7,27	11,21	-4,63
16	16,34	-5,55	8,95	-8,53	24,66	-4,69
17	17,57	-4,76	13,94	-7,49	16,57	-5,80
18	23,27	-5,23	16,42	-9,95	13,98	-6,41
19	22,77	-7,48	17,85	-8,57	25,24	-6,44
20	19,78	-5,47	18,84	-6,46	19,82	-7,28
21	21,37	-5,94	15,07	-8,92	14,63	-6,21
22	22,71	-6,45	17,06	-9,05	25,48	-4,67
23	20,27	-7,97	19,48	-7,58	28,56	-6,06
24	21,44	-6,15	8,14	-8,74	19,58	-6,25
25	19,80	-6,27	14,91	-7,48	18,31	-6,18
26	19,29	-5,77	20,86	-5,63	24,73	-7,95
27	18,97	-4,35	18,16	-10,69	13,75	-6,35

Kömürler için hazırlanan regresyon model katsayıları incelendiğinde ise kükürt uzaklaştırmayı etkileyen en önemli bağımsız değişkenin üç kömürde de kimyasal konsantrasyonu (KK) olduğu görülmüştür. Bu değişkenlerin kömürlerden kükürt uzaklaştırma oranına pozitif yönde katkı yaptıkları ve kimyasal konsantrasyonu arttıkça KUO'nın arttığı belirlenmiştir. Bağımsız değişkenlere göre

üretilmiş kükürt uzaklaştırma oranı modellerinin R^2 'leri incelendiğinde, ÇLİ kömürlerinde %83, GLİ kömürlerinde %75 ve YLİ kömürlerinde ise %85 olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.149'da verilen varyans analizlerinde, modellerin geçerliliğini test etmek için 0,05 anlamlılık düzeyi (%95 güven aralığı) seçilmiştir. Üç kömür (ÇLİ, GLİ ve YLİ) için üretilen model F değerleri sırasıyla 4,42; 2,63; 5,26 olarak bulunmuştur. Ek 7'den 2,53 olarak okunan $F_{0,05(14,12)}$ değerinden, üç kömür için üretilen model F değerleri büyük çıkmıştır. $F_{hesaplanan} > F_{çizelge}$ şartı üç kömür için de sağlanmış ve bu kömürler için kullanılan regresyon modelinin, sistemi matematiksel olarak ifade ettiği kabul edilmiştir. Çizelge 4.149'da $P < 0,05$ koşulunu sağlayarak kükürt uzaklaştırma oranı üzerinde etkin olan en önemli iki parametre ÇLİ kömürlerinde Z ve MG, GLİ kömürlerinde KK ve KO, YLİ kömürlerinde ise KK ve MG olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.148. Mikrodalga ısıtmada CoCl_2 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri.

Kömür Cinsi	Regresyon Modeli	R^2
ÇLİ	$17,8434 + 64,2833 \times \text{KK} + 0,278 \times \text{Z} - 2,26 \times 10^{-3} \times \text{MG} - 0,673 \times \text{KO} - 17,667 \times \text{KK}^2 - 0,024 \times \text{Z}^2 + 2,81 \times 10^{-6} \times \text{MG}^2 + 0,0093 \times \text{KO}^2 - 1,33 \times \text{KK} \times \text{Z} - 3,37 \times 10^{-2} \times \text{KK} \times \text{MG} + 3,367 \times 10^{-1} \times \text{KK} \times \text{KO} + 3,32 \times 10^{-4} \times \text{Z} \times \text{MG} + 2,22 \times 10^{-2} \times \text{Z} \times \text{KO} + 1,67 \times 10^{-4} \times \text{MG} \times \text{KO}$	83,77
GLİ	$9,595 + 103,15 \times \text{KK} - 0,6877 \times \text{Z} - 4,45 \times 10^{-3} \times \text{MG} - 0,284 \times \text{KO} - 138 \times \text{KK}^2 - 0,011 \times \text{Z}^2 + 4,68 \times 10^{-6} \times \text{MG}^2 + 0,0135 \times \text{KO}^2 + 0,333 \times \text{KK} \times \text{Z} - 2,5 \times 10^{-2} \times \text{KK} \times \text{MG} - 1,3367 \times \text{KK} \times \text{KO} - 8,167 \times 10^{-5} \times \text{Z} \times \text{MG} - 0,0484 \times \text{Z} \times \text{KO} + 4,167 \times 10^{-4} \times \text{MG} \times \text{KO}$	75,39
YLİ	$-0,434 + 27,85 \times \text{KK} + 0,437 \times \text{Z} + 0,0514 \times \text{MG} - 1,147 \times \text{KO} + 179,25 \times \text{KK}^2 + 5,2 \times 10^{-3} \times \text{Z}^2 - 9,101 \times 10^{-6} \times \text{MG}^2 + 0,023 \times \text{KO}^2 - 1,9967 \times \text{KK} \times \text{Z} - 6,25 \times 10^{-2} \times \text{KK} \times \text{MG} + 1,3267 \times \text{KK} \times \text{KO} - 7,5 \times 10^{-4} \times \text{Z} \times \text{MG} + 4 \times 10^{-2} \times \text{Z} \times \text{KO} - 9,183 \times 10^{-4} \times \text{MG} \times \text{KO}$	85,98

Çizelge 4.149. Mikrodalga ısıtma ve CoCl_2 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).

Değişim Kaynağı	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	F	Prob>F	F	Prob>F	F	Prob>F
Regresyon	4,42	0,007	2,63	0,051	5,26	0,003
KK	0,03	0,861	1,14	0,307	2,63	0,131
Z	3,03	0,107	0,01	0,937	1,05	0,327
MG	4,69	0,051	0,42	0,530	2,79	0,121
KO	0,22	0,646	0,91	0,359	0,18	0,675
KK²	0,12	0,736	1,27	0,281	2,14	0,169
Z²	6,93	0,022	0,25	0,624	0,06	0,815
MG²	0,77	0,398	0,37	0,552	1,41	0,258
KO²	1,04	0,328	0,39	0,546	1,12	0,312
KK*Z	2,85	0,117	0,03	0,862	1,12	0,311
KK*MG	5,20	0,042	0,50	0,493	3,12	0,103
KK*KO	0,18	0,677	0,50	0,491	0,49	0,495
Z*MG	2,82	0,119	0,03	0,865	2,53	0,138
Z*KO	4,45	0,056	3,72	0,078	2,53	0,138
MG*KO	0,71	0,415	0,78	0,394	3,79	0,075

Antimon klorür (SbCl_3) ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneyleri: Klasik ısıtma yöntemleri kullanılarak kömürden kükürdün uzaklaştırılmasında çok büyük etkisinin olmadığı belirlenen antimon klorür (SbCl_3) ortam deneyleri, mikrodalga ısıtma yöntemiyle tekrarlanmıştır. Deney sonucunda elde edilen kömür numunelerinin analizleri yapılarak kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) ve kül uzaklaştırma oranı (KÜL) Çizelge 4.150'de, bağımsız değişkenlerin beşli kombinasyonları ile ikinci dereceden regresyon modelleri kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) için Çizelge 4.151'de, varyans analizleri de (ANOVA) Çizelge 4.152'de verilmiştir.

Deney sonuçları incelendiğinde, optimum kükürt uzaklaştırma oranı ÇLİ kömürlerinde Deney 25'de (Kimyasal kons.=0,2 M; Süre=12,5 dk; Mikrodalga gücü=400 W; Katı oranı=%20), GLİ ve YLİ kömürlerinde Deney 22'de (Kimyasal kons.=0,3 M; Süre=12,5 dk; Mikrodalga gücü=1200 W; Katı oranı=%12,5) elde edilmiştir. ÇLİ, GLİ ve YLİ kömürlerine ait kükürt uzaklaştırma oranları ise sırasıyla, **%9,79**, **%10,21** ve **%9,36**, kül uzaklaştırma oranları ise sırasıyla %1,02, %1,85 ve %1,65 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar klasik ısıtma sonuçlarıyla karşılaştırılırsa, ÇLİ kömürlerinin KUO'nunda bir değişim

gözlenmezken, GLİ ve YLİ kömürlerinin KUO'nda %3 artış görülmüştür. Kömürlere ait kül uzaklaştırma oranlarında ise çok büyük değişimler meydana gelmemiştir. Deney şartları incelendiğinde ise, optimum sonuçların elde edildiği deneylerde kullanılan kimyasal konsantrasyonlarda bir değişim gözlenmemiş ve optimum süre her üç kömürde de 12,5 dakikaya düşmüştür.

Çizelge 4.150. Mikrodalga ısıtma kullanılarak $SbCl_3$ ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.

Sıra No	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	KUO	KÜL	KUO	KÜL	KUO	KÜL
1	8,26	1,85	6,58	2,20	6,46	1,86
2	8,22	2,92	4,91	1,49	4,90	2,71
3	6,08	0,62	4,88	-1,53	7,01	2,05
4	8,74	1,71	9,54	3,43	7,99	1,59
5	7,92	0,73	7,73	1,62	7,80	1,81
6	7,91	0,68	6,83	2,34	7,26	2,63
7	7,31	1,42	8,69	2,58	8,23	2,15
8	8,93	1,82	6,82	1,10	7,38	1,79
9	9,52	2,88	6,11	0,58	8,92	1,30
10	7,92	0,73	7,73	1,62	7,80	1,81
11	6,47	-0,59	6,77	-1,25	8,16	1,86
12	7,92	0,73	7,73	1,62	7,80	1,81
13	8,66	1,66	7,56	2,49	7,45	2,08
14	7,63	0,52	10,02	2,72	8,71	0,92
15	7,05	-1,86	6,23	1,37	6,24	1,98
16	7,91	0,75	4,64	-1,11	6,64	2,01
17	8,10	1,73	3,97	-2,02	6,60	2,03
18	7,68	0,78	7,90	0,73	8,13	1,54
19	9,24	1,81	9,63	2,92	8,58	1,57
20	6,74	-0,56	4,36	-1,35	6,68	2,32
21	6,77	-0,62	7,15	-0,87	8,50	2,83
22	7,92	1,58	10,21	1,85	9,36	1,65
23	7,31	0,53	5,74	-2,09	8,13	3,14
24	8,51	0,91	8,23	2,32	7,77	1,49
25	9,79	2,52	7,82	2,81	7,66	2,47
26	7,08	-0,55	7,39	0,86	7,88	2,15
27	8,19	0,88	7,81	1,88	8,02	2,52

Çizelge 4.151. Mikrodalga ısıtmada SbCl_3 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri.

Kömür Cinsi	Regresyon Modeli	R^2
ÇLi	$9,204-0,7083xKK-0,056xZ-2,61x10^{-3}xMG-0,0305xKO-12,83xKK^2-3,7x10^{-5}xZ^2-7,8x10^{-7}xMG^2-1,48x10^{-5}xKO^2-8,7x10^{-16}xKKxZ+6,3x10^{-3}xKKxMG+3,33x10^{-1}xKKxKO+8,42x10^{-5}xZxMG-4,44x10^{-5}xZxKO+2,6x10^{-19}xMGxKO$	86,15
GLi	$3,1945+29,1833xKK-4,4x10^{-2}xZ-4,24x10^{-3}xMG+0,1695xKO-54,208xKK^2-5,2x10^{-3}xZ^2+2,08x10^{-6}xMG^2-2,99x10^{-3}xKO^2+0,663xKKxZ+6,25x10^{-3}xKKxMG-0,663xKKxKO+8,25x10^{-53}xZxMG+4,44x10^{-5}xZxKO+8,33x10^{-7}xMGxKO$	78,63
YLi	$5,80727+14,033xKK-1,8x10^{-2}xZ-1,117x10^{-3}xMG-0,15xKO-37,54xKK^2-4,5x10^{-3}xZ^2+7,7x10^{-7}xMG^2-2,96x10^{-5}xKO^2+0,33xKKxZ-3,7x10^{-17}xKKxMG+0,67xKKxKO+8,33x10^{-5}xZxMG+4,44x10^{-5}xZxKO+3,1x10^{-19}xMGxKO$	80,53

Regresyon model katsayıları incelendiğinde ise kükürt uzaklaştırmayı etkileyen en önemli bağımsız değişkenin üç kömürde de kimyasal konsantrasyonu (KK) olduğu görülmüştür. Bu değişkenlerin kükürt uzaklaştırma oranına ÇLİ kömürlerinde negatif, GLİ ve YLİ kömürlerinde ise pozitif katkı yaptığı belirlenmiştir. Bağımsız değişkenlere göre üretilmiş kükürt uzaklaştırma oranı modellerinin R^2 'leri incelendiğinde, ÇLİ, GLİ ve YLİ kömürlerinin sırasıyla %86, %78 ve %80 olarak orta seviyede elde edilmiştir.

Çizelge 4.152'de verilen varyans analizlerinde, modellerin geçerliliğini test etmek için 0,05 anlamlılık düzeyi (%95 güven aralığı) seçilmiştir. Üç kömür (ÇLİ, GLİ ve YLİ) için üretilen model F değerleri sırasıyla 5,33; 3,15; 3,54 olarak bulunmuştur. Ek 7'den 2,53 olarak okunan $F_{0,05(14,12)}$ değerinden, üretilen model F değerleri büyük çıkmıştır. Çizelge 4.152'de $P < 0,05$ koşulunu sağlayarak kükürt uzaklaştırma oranı üzerinde etkin olan en önemli iki parametre ÇLİ kömürleri için MG ve KO, GLİ ve YLİ kömürleri için KK ve KO olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.152. Mikrodalga ısıtma ve $SbCl_3$ ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).

Değişim Kaynağı	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	F	Prob>F	F	Prob>F	F	Prob>F
Regresyon	5,33	0,003	3,15	0,027	3,54	0,017
KK	0,65	0,437	1,84	0,200	1,25	0,286
Z	0,00	0,966	1,57	0,234	0,58	0,461
MG	1,44	0,253	0,54	0,476	0,02	0,896
KO	2,90	0,114	1,62	0,227	2,19	0,164
KK²	0,84	0,376	2,32	0,153	1,72	0,215
Z²	0,00	0,988	0,68	0,426	0,78	0,395
MG²	0,80	0,390	0,88	0,368	0,19	0,675
KO²	0,00	0,995	0,22	0,644	0,00	0,995
KK*Z	0,00	1,000	1,47	0,249	0,57	0,464
KK*MG	2,45	0,143	0,37	0,554	0,00	1,000
KK*KO	2,40	0,147	1,47	0,249	2,31	0,155
Z*MG	2,45	0,143	0,36	0,558	0,57	0,464
Z*KO	0,00	0,988	0,00	0,995	0,00	0,994
MG*KO	0,00	1,000	0,00	0,995	0,00	1,000

Civa klorür ($HgCl_2$) ile yapılan kükürt uzaklaştırma deneyleri: Klasik ısıtma kullanılarak yapılan kükürt uzaklaştırma deneylerinde %25'lere varan kükürt uzaklaştırma sağlayan civa klorür ($HgCl_2$) metal tuzları ile, mikrodalga ısıtma tekniklerinin etkisini görebilmek için ultrasonik/mikrodalga reaktör kullanılarak yapılan deneyler tekrarlanmıştır. Deney programına uygun olarak gerçekleştirilen deneylerden elde edilen kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) ve kül uzaklaştırma oranı (KÜL) Çizelge 4.153'de verilmiştir. Deney sonuçlarından istatistiksel deney programı kullanılarak hesaplanan, bağımsız değişkenlerin beşli kombinasyonları ile ikinci dereceden regresyon modelleri, kükürt uzaklaştırma oranı (KUO) için Çizelge 4.154'de, bu modellere ait varyans analizleri de (ANOVA) Çizelge 4.155'de verilmiştir.

Sonuçlara bakıldığında, optimum kükürt uzaklaştırma oranı ÇLİ kömürlerinde Deney 3'de (*Kimyasal kons.=0,1 M; Süre=12,5 dk; Mikrodalga gücü=800 W; Katı oranı=%5*), GLİ kömürlerinde Deney 22'de (*Kimyasal kons.=0,3 M; Süre=12,5 dk; Mikrodalga gücü=1200 W; Katı oranı=%12,5*), YLİ kömürlerinde ise Deney 14'de (*Kimyasal kons.=0,3 M; Süre=12,5 dk; Mikrodalga gücü=800 W; Katı oranı=%5*) elde edilmiş ve kükürt uzaklaştırma oranları sırasıyla, **%27,31, %26,96 ve %30,32** olarak bulunmuştur. Elde edilen kül uzaklaştırma oranları ise sırasıyla %-3,73, %-2,78 ve %-4,87 olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak, mikrodalga ısıtma kullanılarak yapılan çalışmalarda, klasik ısıtmaya göre GLİ ve YLİ kömürlerinin KUO'larında %6 artış gözlenmiştir. ÇLİ kömürlerinin KUO'larında ise çok büyük bir değişim gözlenmemiştir. Ayrıca, klasik ısıtma deneylerinde en iyi sonuçlar, her üç kömürde de 0,3 M metal iyonu konsantrasyonunda elde edilirken, mikrodalga ısıtmanın kullanıldığı çalışmalarda ÇLİ kömürleri için 0,1 M kimyasal konsantrasyonunda elde edilmiş ve kimyasal tüketiminde büyük düşüş gözlenmiştir. Benzer olarak ÇLİ ve YLİ kömürlerinde optimum liç süresi 120 dakika, GLİ kömürlerinde ise 30 dakika olarak görülmüşken, bu süre mikrodalga ısıtma yöntemlerinde 12,5 dakikaya düşmüştür. Mikrodalga ısıtma sonrası elde edilen kül oranları incelendiğinde ise negatif olarak elde edildiği, klasik ısıtma ile etkileşime girmeyen bazı mineral veya mineral gruplarının mikrodalga ısıtma yönteminde Hg^{+2} iyonları ile etkileşime girerek yeni bileşikler oluşturduğu görülmüştür.

Çizelge 4.153. Mikrodalga ısıtma kullanılarak HgCl_2 ile yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçları.

Sıra No	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	KUO	KÜL	KUO	KÜL	KUO	KÜL
1	24,79	-4,26	20,32	-2,94	17,69	-3,68
2	22,54	-5,04	15,92	-3,16	20,73	-4,39
3	22,25	-3,73	23,77	-1,85	16,38	-7,21
4	27,31	-2,04	20,02	-3,60	23,95	-5,53
5	24,33	-3,75	21,15	-2,12	19,55	-6,12
6	26,86	-2,24	25,78	-1,57	21,54	-3,48
7	24,75	-4,43	23,76	-2,81	25,15	-5,93
8	22,29	-2,06	25,66	-1,91	26,69	-4,64
9	27,29	-1,23	23,93	-3,09	15,67	-6,15
10	24,33	-3,75	21,15	-2,12	19,55	-6,12
11	25,92	-3,22	22,59	-2,30	23,22	-5,56
12	24,33	-3,75	21,15	-2,12	19,55	-6,12
13	26,58	-2,26	17,73	-2,42	24,03	-3,01
14	24,68	-3,44	26,19	-4,08	30,32	-4,87
15	23,90	-4,56	21,44	-1,47	13,30	-4,28
16	23,44	-1,24	17,51	-2,67	17,44	-5,26
17	20,30	-3,05	15,25	-0,65	15,68	-4,72
18	25,54	-4,22	21,53	-1,82	20,15	-5,23
19	26,42	-3,75	25,97	-2,39	28,03	-4,04
20	24,61	-3,25	20,60	-3,16	18,88	-4,09
21	25,18	-3,42	22,91	-4,33	23,08	-5,61
22	26,85	-2,92	26,96	-2,78	28,63	-4,97
23	25,84	-3,74	25,24	-2,61	23,91	-5,45
24	21,38	-4,74	20,28	-3,65	19,28	-6,79
25	21,89	-3,06	22,60	-1,43	18,29	-5,31
26	25,72	-4,94	22,93	-3,63	24,79	-5,51
27	23,98	-2,54	22,61	-2,61	18,39	-6,75

Çizelge 4.154. Mikrodalga ısıtmada HgCl_2 ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO için ikinci dereceden beş değişkenli model denklemleri.

Kömür Cinsi	Regresyon Modeli	R^2
ÇLİ	$25,649 + 0,308 \times \text{KK} + 0,7048 \times \text{Z} - 5,44 \times 10^{-3} \times \text{MG} - 0,602 \times \text{KO} + 4,54 \times \text{KK}^2 - 5,97 \times 10^{-3} \times \text{Z}^2 + 1,85 \times 10^{-6} \times \text{MG}^2 + 2,85 \times 10^{-3} \times \text{KO}^2 - 0,66 \times \text{KK} \times \text{Z} - 1,28 \times 10^{-2} \times \text{KK} \times \text{MG} + 1 \times \text{KK} \times \text{KO} - 3,33 \times 10^{-4} \times \text{Z} \times \text{MG} - 8,89 \times 10^{-3} \times \text{Z} \times \text{KO} + 4,16 \times 10^{-4} \times \text{MG} \times \text{KO}$	75,07
GLİ	$18,9635 + 51,833 \times \text{KK} + 1,85 \times 10^{-3} \times \text{Z} - 0,0115 \times \text{MG} + 0,0194 \times \text{KO} + 23,958 \times \text{KK}^2 + 1,17 \times 10^{-3} \times \text{Z}^2 + 1 \times 10^{-5} \times \text{MG}^2 + 7,88 \times 10^{-3} \times \text{KO}^2 - 2,66 \times \text{KK} \times \text{Z} - 8,38 \times 10^{-3} \times \text{KK} \times \text{MG} + 0,67 \times \text{KK} \times \text{KO} + 4,99 \times 10^{-4} \times \text{Z} \times \text{MG} - 4,44 \times 10^{-5} \times \text{Z} \times \text{KO} - 5,84 \times 10^{-4} \times \text{MG} \times \text{KO}$	74,02
YLİ	$19,634 + 119,717 \times \text{KK} - 0,974 \times \text{Z} - 0,0196 \times \text{MG} + 0,2027 \times \text{KO} - 12,08 \times \text{KK}^2 + 0,011 \times \text{Z}^2 + 1,016 \times 10^{-5} \times \text{MG}^2 + 0,02 \times \text{KO}^2 + 0,33 \times \text{KK} \times \text{Z} - 1,875 \times 10^{-2} \times \text{KK} \times \text{MG} - 5,33 \times \text{KK} \times \text{KO} + 7,5 \times 10^{-4} \times \text{Z} \times \text{MG} - 6,257 \times 10^{-17} \times \text{Z} \times \text{KO} - 2,53 \times 10^{-18} \times \text{MG} \times \text{KO}$	81,65

Üç kömüre ait regresyon model katsayıları incelendiğinde ise kükürt uzaklaştırmayı etkileyen en önemli bağımsız değişkenin üç kömürde de kimyasal konsantrasyonu (KK) olduğu görülmüştür. Ayrıca bu değişkenlerin kükürt uzaklaştırma oranına pozitif katkı yaptıkları belirlenmiştir. Bağımsız değişkenlere göre üretilmiş kükürt uzaklaştırma oranı modellerinin R^2 'leri incelendiğinde, üç kömürde de %74-81 aralığında orta seviyelerde elde edildiği görülmüştür.

Klasik ısıtma tekniklerinde olduğu gibi mikrodalga ısıtmada da Çizelge 4.155'de verilen varyans analizlerinde, modellerin geçerliliğini test etmek için 0,05 anlamlılık düzeyi (%95 güven aralığı) seçilmiştir. Üç kömür (ÇLİ, GLİ ve YLİ) için üretilen model F değerleri sırasıyla 2,58; 2,44; 3,81 olarak bulunmuştur. Ek 7'den 2,53 olarak okunan $F_{0,05(14,12)}$ değerinden, sadece ÇLİ ve YLİ kömürleri için üretilen model F değerleri büyük çıkmış ve sadece bu kömürler için kullanılan regresyon modelin, sistemi matematiksel olarak ifade ettiği kabul edilmiştir. Çizelge 4.155'de $P < 0,05$ koşulunu sağlayarak kükürt uzaklaştırma oranı üzerinde etkin olan en önemli iki parametre ÇLİ ve YLİ kömürleri için MG ve KO olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.155. Mikrodalga ısıtma ve $HgCl_2$ ile kükürt uzaklaştırma deneylerinde KUO modeli için varyans analizi (ANOVA).

Değişim Kaynağı	ÇLİ		GLİ		YLİ	
	F	Prob>F	F	Prob>F	F	Prob>F
Regresyon	2,58	0,054	2,44	0,064	3,81	0,013
KK	0,05	0,830	0,14	0,711	0,00	0,961
Z	0,49	0,495	3,18	0,100	0,03	0,867
MG	0,71	0,415	0,05	0,824	0,25	0,625
KO	1,05	0,327	0,13	0,725	10,35	0,007
KK²	0,01	0,938	0,06	0,815	0,01	0,918
Z²	0,35	0,566	0,00	0,949	0,30	0,596
MG²	0,27	0,611	2,58	0,134	2,02	0,181
KO²	0,08	0,783	0,19	0,667	0,98	0,343
KK*Z	0,57	0,465	2,97	0,111	0,04	0,855
KK*MG	0,61	0,450	0,08	0,778	0,32	0,581
KK*KO	1,31	0,276	0,19	0,672	9,16	0,011
Z*MG	2,32	0,154	1,67	0,221	2,90	0,114
Z*KO	0,58	0,461	0,00	0,998	0,00	1,000
MG*KO	3,61	0,082	2,28	0,157	0,00	1,000

Elektron transfer yöntemiyle gerçekleştirilen deneylerde en iyi sonuçlar ÇLİ kömürleri için HgCl_2 'de %27,31 KUO oranı ile, GLİ kömürlerinde de HgCl_2 'de %26,96 KUO oranı ile, YLİ kömürlerinde CoCl_2 'de %30,50 KUO oranı ile elde edilmiştir. Bu şartlarda yapılan deneylerde elde edilen kükürtlerin dağılımı Çizelge 4.156 da verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi bazık ortamda gerçekleştirilen liç işlemleri sonucunda piritik ve sülfat kükürdü uzaklaştırılıyorken organik kükürdün büyük çoğunluğu uzaklaştırılamamaktadır. ÇLİ kömürlerinde %1,1 olan piritik ve sülfat kükürdü %0,46'ya, GLİ kömürlerinde %0,84 olan piritik ve sülfat kükürdü %0,50'ye, YLİ kömürlerinde %1,04 olan piritik ve sülfat kükürdü %0,58'e düşürülmüştür. Oransal olarak değerlendirildiğinde ÇLİ kömürlerinden piritik ve sülfat kükürdün %58,1'i uzaklaştırılıyorken, organik kükürdün %18,2'si uzaklaştırılmıştır. Aynı şekilde GLİ kömürlerinden piritik ve sülfat kükürdün %40,5'i uzaklaştırılıyorken, organik kükürdün %23,3 uzaklaştırılmış, YLİ kömürlerinden ise piritik ve sülfat kükürdün %44,2'si uzaklaştırılıyorken, organik kükürdün %26,4'sı uzaklaştırılmıştır.

Çizelge 4.156. Mikrodalga ısıtma kullanılarak optimum elektron transfer ortamında yapılan kükürt uzaklaştırma deney sonuçlarındaki kükürt dağılımı.

Kükürt Türü	Kömür Yatağı		
	ÇLİ	GLİ	YLİ
Organik Kükürt Oranı (%)	3,00	2,34	2,45
Diğer Kükürt Oranı (%)	0,46	0,50	0,58
Toplam Kükürt Oranı (%)	3,46	2,84	3,03

4.3. Temiz Kömürden Kükürdün Uzaklaştırılmasında Optimum Sonuçların Kullanılması

ÇLİ, GLİ ve YLİ kömürlerinden kükürdün uzaklaştırılması için uygulanan asidik ve bazık liç yöntemlerinde elde edilen optimum sonuçlar yıkama sonrası elde edilen temiz kömürlere de (lave) uygulanmıştır. Yıkama işlemleri yüzdürme-batırma testleri sonucunda elde edilen $1,6 \text{ gr/cm}^3$ yoğunluğunda yapılmıştır. Yıkama sonrası

elde edilen temiz kömürlere iki alternatif yöntemle (optimum asit ve optimum baz) kükürt uzaklaştırma prosesi uygulanmıştır.

Alternatif I: Her üç kömürde de optimum sonuçlar $\text{HNO}_3 + \text{C}_2\text{Cl}_4$ asit kombinasyonunda elde edilmiş ve bu deney şartları temiz kömürler içinde uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.157'de verilmiştir.

Çizelge 4.157. Optimum asidik ortam deney şartlarında temiz kömür ile elde edilen deney sonuçları.

Kömür Yatağı	Başlangıç		Yıkama Sonrası		Asitler ile Kükürt Uzaklaştırma Sonrası	
	T. Kükürt (%)	Kül (%)	T. Kükürt (%)	Kül (%)	T. Kükürt (%)	Kül (%)
ÇLİ	4,77	54,98	4,17	30,30	0,43	26,87
GLİ	3,89	53,04	3,27	28,30	0,45	25,63
YLİ	4,37	32,50	4,03	21,10	0,43	16,78

Çizelge 4.157'den de görüldüğü gibi $1,6 \text{ gr/cm}^3$ yoğunluğunda yıkama sonrası optimum asidik ortam şartlarında kükürt uzaklaştırma sonrası ÇLİ kömürlerinin toplam kükürt içeriği %0,43 S, GLİ kömürlerinin toplam kükürt içeriği %0,45 S ve YLİ kömürlerinin toplam kükürt içeriği %0,43 S'e düşürülmüştür.

Alternatif II: Bazlar kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde optimum sonuçlar ÇLİ kömürleri için NaOH, GLİ ve YLİ kömürleri için de KOH deneylerinde elde edilmiştir. Bu deney şartları temiz kömürler içinde uygulanmış ve sonuçlar Çizelge 4.158'de verilmiştir.

Çizelge 4.158. Optimum bazik ortam deney şartlarında temiz kömür ile elde edilen deney sonuçları.

Kömür Yatağı	Başlangıç		Yıkama Sonrası		Bazlar ile Kükürt Uzaklaştırma Sonrası	
	T. Kükürt (%)	Kül (%)	T. Kükürt (%)	Kül (%)	T. Kükürt (%)	Kül (%)
ÇLİ	4,77	54,98	4,17	30,30	3,02	32,65
GLİ	3,89	53,04	3,27	28,30	2,09	34,84
YLİ	4,37	32,50	4,03	21,10	2,58	25,51

Çizelge 4.158'den de görüldüğü gibi $1,6 \text{ gr/cm}^3$ yoğunluğunda yıkama sonrası optimum bazık ortam şartlarında kükürt uzaklaştırma sonrası ÇLİ kömürlerinin toplam kükürt içeriği %3,02 S, GLİ kömürlerinin toplam kükürt içeriği %2,09 S ve YLİ kömürlerinin toplam kükürt içeriği %2,58 S'e düşürülmüştür.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Türkiye Kömür İşletmeleri'ne bağlı bulunan ÇLİ/Çan, GLİ/48 ve YLİ/Hüsamlar bölgesi linyit yataklarının sırasıyla %54,94, %53,04 ve %32,50 mineral madde ile %4,77, %3,89 ve %4,37 toplam kükürt ihtiva etmeleri nedeniyle yerleşim birimleri ve endüstride kullanımları kısıtlanmış durumdadır. Ülkemizde ve Dünyamızda çevresel duyarlılıkların artması, bu tür kömürlerin üretimini ve tüketimini kısıtlamakta ve ülke ekonomisi olumsuz etkilenmektedir. Bu yüzden bu doktora tezi kapsamında bahsi geçen linyit sahalarındaki kömürün içerdiği kükürtlerin kimyasal metotlarla uzaklaştırılabilirliği araştırılmıştır. Bu kapsamda çeşitli asitler, bazlar, metal katyonları kullanılmıştır. Çalışmalarda, liç sıcaklığı geleneksel ve ultrasonik/mikrodalga reaktörler ile ayarlanmıştır. Çalışmalar sonucunda elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- Çalışmalar kapsamında öncelikle, üç farklı kömürün yıkama karakteristiklerinin belirlenmesi için yüzdürme-batırma testleri gerçekleştirilmiştir. ÇLİ/Çan, GLİ/48 ve YLİ/Hüsamlar ocaklarından alınan tüvenan numune örnekleri $ZnCl_2$ ile hazırlanmış farklı ağır ortam yoğunluklarında (1,3-1,9 gr/cm^3) yüzdürme-batırma testine tabi tutulmuşlardır. Deneyler sonucunda her üç kömürün de (ÇLİ, GLİ ve YLİ) 1,6 gr/cm^3 yoğunlukta yüzdürülmeleri ile sırasıyla ağırlıkça %54,2, %46,3 ve %77,8 oranlarında yüzen ürün (temiz kömür, lave) elde edileceği ve ÇLİ kömürlerinin yüzen ürününün %30,3 kül ve %4,17 toplam kükürt, GLİ kömürlerinin yüzen ürününün %28,3 kül ve %3,27 toplam kükürt, YLİ kömürlerinin yüzen ürününün %21,1 kül ve %4,03 toplam kükürt ihtiva edeceği belirlenmiştir. Yapılan kömür yıkama testleri sonucunda kömürdeki kül içeriğinin ciddi ölçüde düşürülebildiği ancak kükürdün büyük kısmının organik yapıda ve çok ince tane boyutlu pirit kaynaklı olmasından dolayı, yıkama sonucunda elde edilen temiz kömürlerin içerdiği kükürtte kayda değer bir azalma meydana gelmediği belirlenmiştir.

- Yüzdürme-batırma testlerinden elde edilen veriler ışığında doktora tez çalışmasında kullanılan üç farklı linyit yatağından kükürt uzaklaştırmanın yoğunluk farkına (gravite) dayalı çalışan cihazlar (fiziksel yöntemler) ile mümkün olmadığının görülmesi üzerine kimyasal yöntemler ile kükürt uzaklaştırma çalışmalarına geçilmiştir. Kimyasal kükürt uzaklaştırma yöntemlerinin araştırılma aşamasında ilk olarak asidik ortam deneyleri yapılmıştır. Bu kapsamda HCl (Hidroklorik asit), HNO_3 (Nitrik asit), H_2SO_4 (sülfirik asit), HI (Hidroiyodik asit), H_3BO_3 (Borik asit), H_2O_2 (Hidrojen peroksit), $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ (Asetik asit), PAA (peroksiasetik asit veya Perasetik asit), $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (Ferrik sülfat), CO_2H_2 (Formik asit) ve C_2Cl_4 (Tetrachloroethylene) kullanılmıştır.
- Klasik ısıtma deneylerinde; kimyasal konsantrasyonu, ortam sıcaklığı, süre, karıştırma hızı ve katı oranının kükürt uzaklaştırma üzerine etkisi deneysel olarak araştırılmıştır. Ultrasonik/mikrodalga reaktör ile ısıtma deneylerinde ise kimyasal konsantrasyonu, mikrodalga gücü, süre ve katı oranı değişken parametre olarak kullanılmıştır. Klasik ısıtma deneyleri sonucunda ÇLİ, GLİ ve YLİ kömürlerinden sırasıyla, C_2Cl_4 kullanıldığında (*Kimyasal kons.=%40; Sıcaklık=90 °C; Süre=75 dk; Karıştırma hızı=975 d/d; Katı oranı=%12,5*) **%71,08, %73,74 ve %58,08** oranında kükürt, %42,42, %32,92 ve %33,40 oranında kül uzaklaştırabildiği belirlenmiştir. Bunun üzerine C_2Cl_4 ile iki kimyasalın kullanıldığı kombinasyonlu deneyler yapılmış ve $\text{HNO}_3+\text{C}_2\text{Cl}_4$ kombinasyonunda sırasıyla %86,17, %88,34 ve %80,93 oranında kükürt, %36,17, %42,32 ve %37,08 oranında kül, $\text{PAA}+\text{C}_2\text{Cl}_4$ kombinasyonunda sırasıyla %74,92, %77,85 ve %64,95 oranında kükürt, %42,18, %41,86 ve %43,69 oranında kül uzaklaştırılmıştır.
- Isıtma işleminin ultrasonik/mikrodalga reaktörler kullanılarak gerçekleştirilen asidik ortam deneyleri sonucunda ÇLİ, GLİ ve YLİ kömürlerinden sırasıyla, C_2Cl_4 kullanıldığında (*Kimyasal kons.=%40; Süre=12,5 dk; Mikrodalga gücü=1200 W; Katı oranı=%12,5*) **%75,94,**

%76,91 ve **%71,72** oranında kükürt, **%44,05**, **%36,74** ve **%38,98** oranında kül uzaklaştırabildiği belirlenmiştir. Bu sonuçlardan görüldüğü gibi klasik ısıtmada olduğu gibi en iyi sonuçlar C_2Cl_4 ile yapılan çalışmalarda elde edilmiştir. Bunun üzerine C_2Cl_4 ile iki kimyasalın kullanıldığı kombinasyonlu deneyler yapılmış ve $HNO_3+C_2Cl_4$ kombinasyonunda sırasıyla **%92,17**, **%89,77** ve **%90,03** oranında kükürt, **%43,01**, **%43,36** ve **%46,22** oranında kül, $PAA+C_2Cl_4$ kombinasyonunda sırasıyla **%76,31**, **%80,46** ve **%72,52** oranında kükürt, **%44,86**, **%44,47** ve **%42,16** oranında kül uzaklaştırılmıştır.

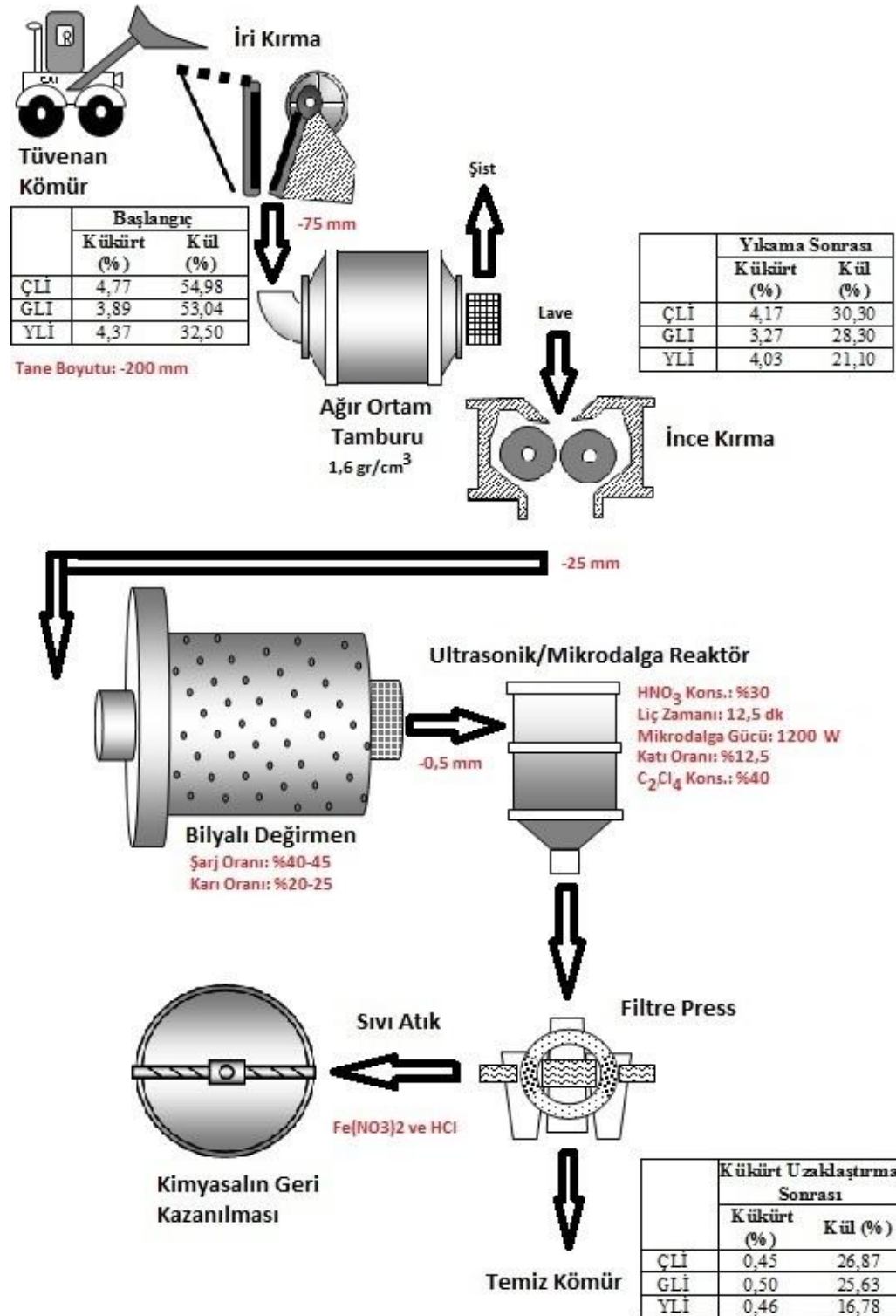
- Bir diğer kimyasal kükürt uzaklaştırma yöntemi olarak bazık ortam deneyleri yapılmıştır. Bazık ortam oluşturmak için NaOH (Sodyum hidroksit), KOH (Potasyum hidroksit), $Ca(OH)_2$ (Kalsiyum hidroksit), ethanol ve methanol ile bunların ikili kombinasyonları kullanılmıştır. Klasik ve ultrasonik/mikrodalga ısıtma yöntemleri ile gerçekleştirilen deneylerde değişken parametreler asidik ortam deneyleri ile aynı tutulmuştur. Klasik ısıtma ile gerçekleştirilen bazık ortam deneyleri sonucunda ÇLİ kömürleri için NaOH ile **%22,39** KUO ve **%-5,45** KÜL (Kimyasal kons.=1,25 M; Sıcaklık=60 °C; Süre=75 dk; Karıştırma hızı=1350 d/d; Katı oranı=%5), GLİ kömürleri için NaOH ile **%22,56** KUO ve **%-10,25** KÜL (Kimyasal kons.=2 M; Sıcaklık=60 °C; Süre=75 dk; Karıştırma hızı=1350 d/d; Katı oranı=%12,5), YLİ kömürleri için KOH ile **%29,78** KUO ve **%-24,86** KÜL (Kimyasal kons.=1,25 M; Sıcaklık=30 °C; Süre=75 dk; Karıştırma hızı=1350 d/d; Katı oranı=%12,5) elde edilmiştir. Ethanol ve methanol ile bazların kullanıldığı kombinasyonlu deneylerden ise beklenen kükürt uzaklaştırma oranları elde edilememiştir.
- Bazık ortamda ultrasonik/mikrodalga reaktörler kullanılarak gerçekleştirilen deneyler sonucunda ÇLİ kömürleri için NaOH ile **%26,15** KUO ve **%-11,20** KÜL (Kimyasal kons.=1,25 M; Süre=12,5 dk; Mikrodalga gücü=1200 W; Katı oranı=%5), GLİ kömürleri için KOH ile **%29,23** KUO ve **%-30,14** KÜL (Kimyasal kons.=2 M;

Süre=12,5 dk; Mikrodalga gücü=400 W; Katı oranı=%12,5), YLİ kömürleri için KOH ile **%35,81** KUO ve **%-26,14** KÜL (*Kimyasal kons.=2 M; Süre=12,5 dk; Mikrodalga gücü=400 W; Katı oranı=%12,5*) elde edilmiştir. Ethanol ve methanol ile bazların kullanıldığı kombinasyonlu deneyler sonucunda ise en iyi sonuçlar Ethanol+NaOH kombinasyonunda elde edilmiş ve sonuçlar sırasıyla %26,86, %36,46 ve %37,79 kükürt uzaklaştırma oranı ve %-9,48, %-12,87 ve %-7,21 kül uzaklaştırma oranıdır. İki kombinasyonlu deneylerde de benzer KUO elde edilirken daha az kül artışları gözlenmiştir. Genel olarak bakıldığında bazlık ortam deneylerinde asidik ortam deneyler kadar başarılı sonuçlara ulaşılammıştır.

- Kimyasal yöntemler kullanılarak linyitlerden kükürdün uzaklaştırılması amacıyla kullanılan bir diğer yöntem elektron transfer yöntemidir. Bu amaçla CuCl_2 , NiCl_2 , PdCl_2 , SnCl_2 , HgCl_2 , CoCl_2 ve SbCl_3 metal tuzları kullanılarak kömürün bünyesinde bulunan kükürtler ile bağ kurmaları sağlanmaya çalışılmıştır. Klasik ısıtma ve ultrasonik/mikrodalga ısıtma yöntemlerinin kullanıldığı bu kısımda, asidik ve bazlık ortam deneylerinde kullanılan değişken parametreler kullanılmıştır. Klasik ısıtma deneyleri sonucunda ÇLİ kömürleri için HgCl_2 ile **%25,81**, GLİ kömürleri için CoCl_2 ile **%24,31** ve YLİ kömürleri için HgCl_2 ile **%26,82** oranında kükürt uzaklaştırılmış ve kül miktarlarında önemli değişiklikler olmamıştır.
- Ultrasonik/mikrodalga ısıtmanın kullanıldığı metal katyonları ile linyitlerden kükürt uzaklaştırma çalışmalarının sonucunda ise ÇLİ kömürleri için HgCl_2 ile **%27,31**, GLİ kömürleri için HgCl_2 ile **%26,96** ve YLİ kömürleri için CoCl_2 ile **%30,50** oranında kükürt uzaklaştırılmış ve kül miktarlarında önemli değişiklikler olmamıştır. Sonuçlardan da görüldüğü gibi hem klasik hem de ultrasonik/mikrodalga ısıtma yöntemlerinde tatmin edici sonuçlara ulaşılammıştır.

- Sonuç olarak en yüksek kükürt uzaklaştırmanın sağlandığı $\text{HNO}_3 + \text{C}_2\text{Cl}_4$ kombinasyonu ile %4,77 toplam kükürt içeren ÇLİ, %3,89 toplam kükürt içeren GLİ, %4,37 toplam kükürt içeren YLİ kömürlerinden sırasıyla %0,47, %0,49 ve %0,48 toplam kükürt içerikli kömürler elde edilmiştir. Aynı zamanda %54,98 kül içeriğine sahip ÇLİ kömürlerinin külü %31,33'e, %53,04 kül içeriğine sahip GLİ kömürlerinin külü %30,04'e, %32,50 kül içeriğine sahip YLİ kömürlerinin külü %17,48'e düşürülmüştür.
- Ayrıca, ÇLİ, GLİ ve YLİ kömürlerinin $1,6 \text{ gr/cm}^3$ yoğunluğundaki ağır ortamda yıkanması sonrası elde edilecek ürünlerine optimum şartlarda kükürt uzaklaştırma prosesi uygulanmış ve ÇLİ kömürleri için başlangıçta %54,98 kül ve %4,77 olan toplam kükürt miktarı, yıkama sonrası sırasıyla %30,30 ve %4,17'ye, kimyasal kükürt uzaklaştırma sonrası %26,87 kül ve %0,43 toplam kükürde düşürülmüştür. Aynı şekilde GLİ kömürleri için başlangıçta %53,04 kül ve %3,89 olan toplam kükürt miktarı, yıkama sonrası sırasıyla %28,30 ve %3,27'ye, kimyasal kükürt uzaklaştırma sonrası %25,63 kül ve %0,45 toplam kükürde, YLİ kömürleri için başlangıçta %32,50 kül ve %4,37 olan toplam kükürt miktarı, yıkama sonrası sırasıyla %21,1 ve %4,03'e, kimyasal kükürt uzaklaştırma sonrası %16,78 kül ve %0,43 toplam kükürde düşürülmüştür.
- Kimyasal kükürt uzaklaştırma yöntemlerinin kullanıldığı bu doktora tez çalışmasında Çanakkale bölgesi Çan (ÇLİ), Kütahya bölgesi Tunçbilek (GLİ) ve Muğla bölgesi Hüsamlar (YLİ) linyit kömürlerinden kükürdün uzaklaştırılması araştırılmış ve önemli miktarda kükürt uzaklaştırılmıştır. Ayrıca tez çalışması kapsamında bahsi geçen kömürlerden kükürdün yoğunluğa bağlı fiziksel yöntemlerle uzaklaştırılamayacağı belirlenmiştir. Yüksek oranda kükürt uzaklaştırmanın sağlandığı yöntemler her ne kadar ekonomik olmasa da, ilerleyen teknoloji ve azalan kömür rezervlerinden dolayı gelecek yıllarda ekonomik olabileceği düşünülmektedir.

- Son olarak sonuçlar değerlendirildiğinde ev ve sanayi yakıtı özelliği taşıyan kömürler üretilmiş ve önerilen tesis akım şeması Şekil 5.1'de verilmiştir.



Şekil 5.1. Üç kömür için önerilen kömür yıkama ve kükürt uzaklaştırma akım şeması.

KAYNAKLAR

- ABAKAY, H., AYHAN, F., D., and KAHRAMAN, F., 2004. Selective Oil Agglomeration in Sırnak Asphaltite Benefication. *Fuel*, 83: 2081-2086.
- ABAKAY TEMEL, H., 2007. Adıyaman-Gölbasi Linyitinin Değerlendirilme Olanaklarının Araştırılması. Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü-Doktora Tezi, 197s.
- ABDOLLAHY, M., MOGHADDAM, A.,Z., and RAM, K., 2006. Desulphurization of Meztino Coal Using Combination of Flotation and Leaching with Potassium Hydroxide/Methanol. *Fuel*, 85: 1117-1124.
- AÇIKALIN, K., 2010. Çeşitli Biyokütle Atık Maddelerin Piroli ve Elde Edilen Ürünlerin Analizi. YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü-Doktora Tezi, 228s.
- AHMED, M., and RAHIM, A., 1995. Chemical Desulphurization Methods of Organic Sulphur of Eocene Coal. *Coal Science*, 1721-1724.
- AK, M., 2011. Emet Bor İşletme Müdürlüğü Hisarcık ve Espey Konsantratör Atıklarının Mikrodalga Enerjisi Yardımıyla Zenginleştirilebilirliğinin Araştırılması. Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü-Yüksek Lisans Tezi, 105s.
- ALAM, H.,G., MOGHADDAM, A.,Z., and OMİDKHAH, M.,R., 2008. The Influence of Process Parameters on Desulfurization of Meztino Coal by HNO_3/HCl Leaching. *Fuel Processing Technology*, 90: 1-7.
- ALİ, A., S., SRİVASTAVA, K., and HAQUE, R., 1992. Chemical Desulphurization of High Sulphur Coals. *Fuel*, 71:835-839.
- ALVAREZ, R., CLEMENTE, C., and LIMON, D.G., 2003. The Influence of Nitric Acid Oxidation of Low Rank Coal And Its Impact on Coal Structure. *Fuel*, 82:2007-2015.
- ALVAREZ, R.R., and CLEMENTE, C.J., 2008. Hot Gas Desulphurisation with Dolomite Sorbent in Coal Gasification. *Fuel*, 87:3513-3521.
- ANDRES, J.M., FERRANDO, A.C., and MEMBRANDO, L., 1995. Chemical Desulphurisation of Coal with Hydroiodic Acid. *Energy and Fuels*, 10:425-430.

- ARAYA, P., E., BADİLLA-OHLBAUM, R., and DROGUETT, S., E., 1981. Study of The Treatment of Subbituminous Coals by Naoh Solutions. Fuel, 60:1127-1131.
- ARTAN, E.T., 1997. Mikrodalga Güç Uygulama Aparatlarında Isı Dağılımının Simülasyonu. İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü-Yüksek Lisans Tezi, 127s.
- ASLAN, N., 2007. Application of Response Surface Methodology and Central Composite Rotatable Design for Modeling the Influence of Some Operating Variables of a Multi-gravity Separation for Coal Cleaning. Fuel, 86:769-776.
- _____, 2008. Application of Response Surface Methodology and Central Composite Rotatable Design for Modeling and Optimization of a Multi-gravity Separator for Chromite Concentration. Powder Technology, 185:80-86.
- ASMATÜLÜ, R., 1995. İstanbul Bölgesi Kömürlerinin Yarı Koklaştırma Yoluyla Zenginleştirilmesi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü-Yüksek Lisans Tezi, 112s.
- ASMATULU, R., ACARKAN, N., ÖNAL, G., and ÇELİK, M.S., 1997. Desulphurization of Low-Rank Coals by Low-Temperature Carbonization. European Coal Geology and Technology, 125:365-369.
- ASTM, 1981. Amerikan Standardı Kömür Sınıflaması (Gaseous fuels, coal and coke, atmosphere analysis). Part 26, Philadelphia, 181-399.
- ATAR, A., and CORCORAN, W.H., 1977. Sulfur compounds in coal. Industrial Engineering Chemistry, Product Research and Development, 16(2): 168-170.
- ATEŞOK, G., 1986. Kömür Hazırlama. Kurtiş Matbaası, İstanbul, 190s.
- ATESOK, G., PEREK, K.T., DİNÇER, H., and ÇELİK, M.S., 1999. Reduction of Ash and Sulfur Contents of Low-Rank Turkish Semicoked Lignite by High Intesity Dry Magnetic Separation. Coal Preparation, 20:179-190.
- AYDOĞAN, S., 1994. Bakteriyel ve Kostık Liç Yöntemiyle Linyitlerden Kükürt Giderimi Araştırması. Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü-Yüksek Lisans Tezi, 78s.

- AYTAR, P., 2007. Beyaz Çürükçül Funguslarla Linyit Kömüründen Kükürt Giderimi için Optimum Koşulların Belirlenmesi. Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Üniversitesi-Yüksek Lisans Tezi, 83s.
- BAŞTÜRKÇÜ, H., 2011. Falcon Ayırıcısı ile Kömürden Kükürdün Uzaklaştırılması, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü-Yüksek Lisans Tezi, 71s.
- BATAR, T., 2004. Theory and Applications of Microwave Energy in Communion. Key Engineering Materials, 264(268):1399-1402.
- BEKER, Ü.G., 1997. Briquetting of Afşin-Elbistan Lignite of Turkey Using Different Waste Materials. Fuel Processing Technology, 51:137-144.
- _____, 1998. Kömürün kullanım alanları (O. Kural editör), Kömür Özellikleri Teknolojisi ve Çevre İlişkileri, Özgün Ofset Matbaası, İstanbul, 325-335.
- BEYER, M., HANS, G.E., HERIBERT, A., and JOACHIM, F., 1987. Elemental Sulphur in Microbial for Desulphurized Coals. Fuel, 66:551-555.
- BHATNAGAR, A., DASTİDAR, M.G., and ROYCHOUDHURY, P.K., 1998. Integrated Thecnique for Pyritic Sulfur Reduction in Indian (Assam) Coal. Energy Conversation & Management, 39(11), 1121-1126.
- BİLİR, K., 1993. Kömürden Piritik Kükürdün Uzaklaştırılması. Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstirüsü-Yüksek Mühendislik Tezi, 74s.
- BOLAT, E., SAĞLAM, S., and PİSKİN, S., 1998. Chemical Demineralization of a Turkish High Ash Bituminous Coal. Fuel Processing Tehcnology, 57:93-99.
- BORAH, D., and BARUAH, M.K., 1999. Electron Transfer Process Part 1. Removal of Organic Sulphur from High Sulphur Indian Coal. Fuel, 78:1083-1088.
- _____, 2000. Electron Transfer Process Part 2. Desulphurization of Organic Sulphur From Feed and Mercury-Treated Coals Oxidized in Air at 50, 100 and 150 °C. Fuel, 79:1785-1796.
- BORAH, D., BARUAH, M.K., and HAQUE, I., 2001. Oxidation of High Sulphur Coal. Part 1. Desulphurization and Evidance of the Formation of Oxidised Organic Sulphur Species. Fuel, 80:501-507.

- _____, 2005. Oxidation of High Sulphur Coal. Part 3. Desulphurisation of Organic Sulphur by Peroxyacetic Acid (Produced İn Situ) in Presence of Metal Ions. Fuel Processing Technology, 86:959-976.
- BORAH, D., 2005. Desulphurization of Organic Sulphur from Coal by Electron Transfer Process with Co^{2+} Ion. Fuel Processing Technology, 86:509-522.
- BOYATAN, N., 1994. Değişik Gaz Ortamlarında Pirit Minarallerinin Termal Bozunma Kinetiği. Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü-Doktora Tezi, 20 s.
- BOZDEMİR, T.Ö. and DURUSOY, T., 1999. Chemical Desulfurization Kinetics of Mengen Lignite in Aqueous Sodium Carbonate. Energy Sources, 21:811-820.
- BRAVO, R.V., CAMACHO, R.F., MOYA, V.M., and GARCÍA, L.A.I., 2002. Desulphurization of $\text{SO}_2\text{-N}_2$ Mixtures by Limestone Slurries. Chemical Engineering Science, 57:2047-2058.
- BREUER, H., and JUNGMAN, A., 1986. New Potentials in Jigging Separation for Fine and Ultrafine Fractions, Aufbereitungs Technik, No:7.
- BURGER, R.J., 1986. It Takes Fewer Men To Make Cleaner Coal. Coal Age, July, 1986.
- CALKINS, W.H., 1994. The Chemical Forms of Sulfur in Coal: A Review. Fuel, 73(4), 475-484.
- CARA, J., MORAN, A., CARBALLO, T., ROZADA, F., and ALLER, A., 2003. The Biodesulphurization of a Semianthracite Coal in A Packed-Bed System. Fuel, 82:2065-2068.
- CARA, J., CARBALLO, M.T., MORAN, A., BONILLA, D., ESCOLANA, O., and GARCÍA FRUTOS, F.J., 2005. Biodesulfurization of High Sulphur Coal by Heap Leaching. Fuel, 84:1905-1910.
- CHARUTAWAI, K., NGAMPRASERTSITH, S., and PRASASSARAKICH, P., 2003. Supercritical Desulphurization of Low Rank Coal with Ethanol/KOH. Fuel Processing Technology, 84:207-216.

- CHELGANİ, S.C., and JORJANİ, E., 2011. Microwave Irradiation Pretreatment and Peroxyacetic Acid Desulfurization of Coal and Application of GRNN Simultaneous Predictor. *Fuel*, 90:3156-3163.
- CHEN, C., and KOJİMA, T., 1997. Modeling of Sulfur Retention by Limestone in Coal Briquette. *Fuel Processing Technology*, 53:49-67.
- COCHRAN, W.G. and COX, G.M., 1957. *Experimental Design*. 2nd edition, John Wiley & Sons, New York, 127-131.
- CORDERO, T., RODRİ'GUEZ-MİRASOL, J., PASTRANA, J., and RODRİGUEZ, J.J., 2004. Improved Solid Fuels from Co-pyrolysis of A High-Sulphur Content Coal and Different Lignocellulosic Wastes. *Fuel*, 82:1583-1590.
- ÇELİK, M. S. and SOMASUNDARAN, P., 1994. Kömürün Desülfürizasyonu (O. Kural editör). Kömür, Kurtis Matbaası, İstanbul, 785 s.
- ÇİFT, B.D., 2008. Linyit Kullanılan Termik Santrallerde Baca Gazı DEsülfürizasyon Proseslerinin Ekonomik ve Teknik Analizi. İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü-Doktora Tezi, 265s.
- ÇİFT, B.D., ve OKUTAN, H., 2010. Baca Gazı Desülfürizasyon Proseslerinin Ekonomik ve Teknik Analizi. İTÜ Dergisi, 9(4), 85-96.
- ÇİNPOLAT, E., 1998. Oksitleyici Kükürt Giderme Yöntemlerinin Bazı Türk Linyitlerinin Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerine Etkilerinin Araştırılması. İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü-Yüksek Lisans Tezi, 74s.
- ÇUBUK, M., 1999. Biyokimyasal Yöntemle Kömürdeki Yanabilir Kükürdün Giderilmesi. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü-Yüksek Lisans Tezi, 109s
- DAS, A., and SHARMA, D.K., 2001. Organic Desulfurization of Assam coal and Its Sulfur-Rich Lithotypes by Sequential Solvent Extraction to Obtain Cleaner Fuel. *Energy Sources*, 23:687-697.
- DAVİNİ, P., 2003. Flue Gas Desulphurization by Activated Carbon Fibers Obtained from Polyacrylonitrile by-Product. *Carbon*, 41:277-284.
- DEMİR, U., 2011. Kütahya-Gediz Yöresi Kömürlerindeki Kükürdün Uzaklaştırılması. Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü-Doktora Tezi, 277s.

- DEMİRBAŞ, A., 1999. Sulfur Removal from Coal by Oxydesulfurization Using Alkaline Solution from Wood Ash. *Energy Conversion & Management*, 40:1815-1824.
- DEMİRBAŞ, A., 2002a. Demineralization and Desulphurization of Coals Via Column Froth Flotation and Different Methods. *Energy Conversion and Management*, 43:885-895.
- _____, 2002b. Desulfurization of Coal using Biomass Ash. *Energy Sources*, 24:1099-1105.
- _____, 2006. Desulfurization of Organic Sulfur From Lignite by An Eletron Transfer Process. *Energy Sources Part A*, 28:1295-1301.
- _____, 2007. Effect of Prussian Blue on Organic Sulfur of Coal in Aqueous Medium. *Energy Sources Part A*, 29:161-167.
- DEMİRBAŞ, A., and BALAT, M., 2004. Coal Desulfurization Via Different Methods. *Energy Sources*, 26:541-550.
- DOĞU, G., ERCAN, Y., DURMAZ, A., ve ÇULFAZ, M., 1988. Baca Gazı Desülfürizasyon Tesislerinin Türkiye için Uygulanabilir ve Ekonomikliğinin Araştırılması. Gazi Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Proje Kodu:88-4-4, Ankara.
- DPT, 2001. Devlet Planlama Teskilatı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu, Genel Endüstri Mineralleri I: (Asbest-Grafit-Kalsit-Fluorit-Titanyum), Çalışma Grubu Raporu.
- EKER, Y., 2007. Kömürdeki Piritik Kükürdün Giderilmesinde Çeşitli Yöntemlerin Kıyaslanması, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü-Yüksek Lisans Tezi, 103s.
- EKİNCİ E., TIRIS M. ve OKUTAN H., 1994. Termik Santraller ve Emisyon Kontrolü. Gökova Körfezi Çevre Sorunları ve Çevre Yöntemi Sempozyumu, 28-30 Haziran, İzmir.
- ELİGWE, C., 1988. Microbial Desulphurization of Coal. *Fuel*, 67:451-458.
- ELSAMAK, G., G., ÖZTAS, N., A., and YÜRÜM, Y., 2003. Chemical Desulfurization of Turkish Çayırhan lignite with HI Using Microwave and Thermal Energy, *Fuel*, 82: 531-537.

- ERİNCİ, E., DURUSOY, T., BOZDEMİR, T., Ö., and YÜRÜM, Y., 1998. Biodesulphurization of Turkish Lignites. Part 3. The Effect of Lignite Type and Particle Size on Microbial Desulphurization by *Rhodococcus Rhodochrous*. *Fuel*, 77:1121-1124.
- ERŞAHİN, H., SARA, O.N., and BONCUKOĞLU, R., 1997. Desulphurization of Two Turkish Lignite in An Entrained Flow Reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 44:65-74.
- ESKİBALCI, M.,F., 2007. Cevher Hazırlama ve Zenginleştirmede Mikrodalga Enerjinin Kullanılabilirliğinin Araştırılması. İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü-Doktora Tezi, 193s.
- ANONYMOUS, 2010. 2010 yılı faaliyet raporu, ETKB, Ankara, 127s.
- GİVEN, P.H., 1960. The Distribution of Hydrogen in Coals and Its Relation to Coal Structure. *Fuel*, 39:147-153.
- GONSALVES, L., MARİNOV, S., P., STEFANOVA, M., YÜRÜM, Y., DUMANLI, A., G., DİNLER-DOĞANAY, G., KOLANKAYA, N., SAM, M., CARLEER, R., REGGERS, G., THIJSEN, E., and YPERMAN, J., 2008. Biodesulfurization Subbituminous Coal by Different Fungi and Bacteria Studied by Reductive Pyrolysis. Part 1: Initial coal. *Fuel*, 87:2533-2543.
- GÖKÇAY, F.C., and YURTERİ, R., 1983. Microbial Desulphurization of Lignites by a Thermophilic Bacterium. *Fuel*, 62:1223-1224.
- GÖKTEPE, F., 2002. Kömür Flotasyonunda Bakteri İlavesinin Piritik Kükürt Uzaklaştırmasına Etkisi, Türkiye 13. Kömür Kongresi, Zonguldak, 125-132.
- GÖRKEM, B., and OĞUZ, H., 2006. Development Of an Active Sorbent From Fly Ash for Dry Desulphurization of Simulated Flue Gas in a Fluidized-Bed Reactor. *Chemical Engineering Journal*, 119:147-152.
- GRYGLEWICZ, G., and JASIENKO, S., 1988. Sulfur Groups in the Cokes Obtained from Coals of Different Ranks. *Fuel Processing Technology*, 19:51-59.
- GRYGLEWICZ, G., WILK, P., YPERMAN, J., FRANCE, D.V., MAES, L.I., MULLEN, J., and VAN POUCKE, L.C., 1996. Interaction of The

- Organic Matrix with Pyrite During Pyrolysis of A High-Sulfur Bituminous Coal. *Fuel*, 75:1499-1504.
- GRYGLEWICZ, G., 1996. Effectiveness of High Temperature Pyrolysis in Sulphur Removal from Coal. *Fuel Processing Technology*, 46:217-226.
- GÜLDAN, G., 2010. Zonguldak Taş Kömürünün Kuru Zenginleştirilmesi. İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü-Yüksek Lisans Tezi, 108s.
- GÜRÜ, M., CUBUK, M., DURSUN, S., and DEMİRBAS, A., 2006. Biodesulfurization of Çayırhan Lignites. *Energy Sources Part A*, 28:559-565.
- GÜRÜ, M., 2007. Oxidative Desulfurization of Askale Coal by Nitric Acid Solution. *Energy Sources Part A*, 29:463-469.
- GÜRÜ, M., SARIÖZ, B.V., and ÇAKANYILDIRIM, Ç., 2008a. Oxidative Desulfurization of Tufanbeyli Coal by Hydrogen Peroxide Solution. *Energy Sources Part A*, 30:981-987.
- GÜRÜ, M., TÜZÜN, F.N., MURATHAN, A.S., ASAN, A., and KIYAK, T., 2008b. Oxidative Desulfurization of Çayırhan Lignites by Permanganate Solution. *Energy Sources Part A*, 30:1508-1515.
- HAMAMCI, C., KAHRAMAN, F., and DÜZ, M.Z., 1997. Desulfurization of Southeastern Anatolian Asphaltites by the Meyers Method. *Fuel Processing Technology*, 50:171-177.
- HAN, X., SCHNELL, U., and HEIN, K.R.G., 2001. Applying Eulerian and Lagrangian Approaches to the Modeling of Dry Desulfurization Process in Pulverized Coal Furnaces. *Energy&Fuels*, 15:1069-1076.
- HAYASHI, J., OKU, K., KUSAKABE, K. and MOROOKA, S., 1990. The Role of Microwave Irradiation in Coal Desulphurization with Molten Caustics. *Fuel*, 69:739-742.
- HILL, F.F. and ZANK, J., 2000. Flue Gas Desulphurization by Spray Dry Absorption. *Chemical Engineering and Processing*, 39:45-52.
- HOFFMANN, R.M., BRUCE, C.F., FERN, A.P., HONG, H.K., and HENRY, M.T., 1981. Kinetics of Removal of Iron Pyrite From Coal by Microbial Catalysis. *Applied and Environmental Microbiology*, 42(2), 259-271.

- HORASAN, Ü., 2010. Düşük Sıcaklık Koklaştırması ve Manyetik Zenginleştirme ile Linyitlerden Kül ve Kükürdün Uzaklaştırılması. Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü-Yüksek Lisans Tezi, 110s.
- HUANG, J.H., and ROWSON, N.A., 2001. Heating Characteristics and Decomposition of Pyrite and Marcasite in a Microwave Field. *Minerals Engineering*, 14(9), 1113-1117.
- HÜYÜKPINAR, T., 2010. Çeşitli Organik Asit Çözeltileri ve Sub-Kritik Su Kullanılarak Bazı Türk Kömürlerinin Demineralizasyon ve Desülfürizasyonu. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü-Yüksek Lisans Tezi, 86s.
- İMAN, M.E., 2006. Yarı Bitümlü Kömürlerin Flotasyon Yolu ile Temizlenebilirliğinin Araştırılması. Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü-Yüksek Lisans Tezi, 73s.
- JAGTAP, S.B., and WHEELLOCK, T.D., 1995. Coal Desulfurization by Ferric Chloride. *Fuel Processing Technology*, 43:227-242.
- JIE, M., JIANCHENG, W., JUN, R., WEIREN, B., YONGQING, Y., KECHANG, X., 2008. Study on Forms of Sulfur in NW Coal and Behavior of Desulfurization. 2nd International Bioinformatics and Biomedical Engineering confesans, 4633-4636.
- JIE W., and JIANKANG Y., 1994. Behaviour of Coal Pyrolysis Desulfurization with Microwave Energy. *Fuel*, 73:155-159.
- JORJANI, E., REZAI, B., VOSSOUGHİ, M., OSANLOO, M., and ABDOLLAHI, M., 2004a. Oxidation pretreatment for Enhancing Desulfurization of Coal with Sodium Butoxide. *Minerals Engineering*, 17:545-552.
- JORJANI, E., REZAI, B., VOSSOUHGİ, M., and OSANLOO, M., 2004b. Desulfurization of Tabas Coal with Microwave Irridation/Peroxyacetic Acid Washing at 25, 55 and 85 °C. *Fuel*, 83:943-949.
- JORJANI, E., YPERMAN, J., CARLEER, R., and REZAI, B., 2006. Reductive Pyrolysis Study of Sulphur Compounds in Different Tabas Coal Samples (Iran). *Fuel*, 84:114-120.

- JORJANI, E., CHELGANI, S.C., and MESROGHLI, SH., 2007. Prediction of Microbial Desulphurization of Coal Using Artificial Neural Networks. *Minerals Engineering*, 20(14), 1285-1292.
- _____, 2008. Application of Artificial Neural Networks to Predict Chemical Desulfurization of Tabas Coal. *Fuel*, 87:2727-2734.
- KANG, W., XUN, H., and CHEN, J., 2007. Study of Enhanced Fine Coal Desulphurization and Deashing by Ultrasonic Flotation. *Journal of China University of Mining & Technology*, 17(3), 358-362.
- KANG, W., XUN, H., and HU, J., 2008. Study of The Effect of Ultrasonic Treatment on The Surface Composition and The Flotation Performance of High-Sulfur Coal. *Fuel Processing Technology*, 89:1337-1344.
- KARA, H., and CEYLAN, R., 1988. Removal of Sulphur from Four Central Anatolian Lignites by NaOH. *Fuel*, 67:170-173.
- KARACA, H., and CEYLAN, K. 1997. Chemical Cleaning of Turkish Lignite by Leaching with Aqueous Hydrogen Peroxide. *Fuel Processing Technology*, 50:19-33.
- KARACA, F., 2000. Soma Linyitinin Biyokütle Bir Atıkla Ortak İşlenmesi ve Sıvılaştırma Verimlerinin İncelenmesi. YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü-Doktora Tezi, 113s.
- KARACA, S., 2003. Desulfurization of A Turkish Lignite at Various Gas Atmospheres by Pyrolysis, Effect of Mineral Matter. *Fuel*, 82:1509-1516.
- KARACA, S., AKYÜREK, M., and BAYRAKÇEKEN, S. 2003. The Removal of Pyritic Sulfur from Askale Lignite in Aqueous Suspension by Nitric Acid. *Fuel Processing Technology*, 80:1-8.
- KARAVAIKO, G.I., and LOBYREVA, L.B., 1994. An Overview of The Bacteria and Archaea Involved in Removal of Inorganic and Organic Sulfur Compounds from Coal. *Fuel Processing Technology*, 40:167-182.
- KARGI, F., and ROBINSON, J.M., 1982. Removal of Sulphur Compounds from Coal by Thermophilic Organism *Sulfolobus Acidocaldarius*. *Applied and Environmental Microbiology*, 44(4), 878-883.

- KAWATRA, S.K., and EISELE, T.C., 1997. Pyrite Recovery Mechanism in Coal Flotation. *International Journal of Mineral Processing*, 50:187-201.
- _____, 2001. Coal desulfurization, High-Efficiency Preparation methods. Printed by Edwards Brothers, Ann Arbor. Taylor & Francis Inc. 349s.
- KHAJEH, M., 2009. Application of Box-Behnken Design in the Optimization of a Magnetic Nanoparticle Procedure for Zinc Determination in Analytical Samples by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. *Journal of Hazardous Materials*, 172:385-389.
- KHOUSHNAHAD, Y., 2009. Düşük Kaliteli Linyitlerin Trametes Versicolor Lignolitik Sistemi İle Desülfürizasyonu. Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü-Yüksek Lisans Tezi, 72s.
- KILBIYIK, L., 1997. Saray bölgesi kömürlerindeki kükürtün ısı işlem ve manyetik zenginleştirilme ile uzaklaştırılması. İ.T.Ü. Maden Fakültesi-Bitirme çalışması, 45 s.
- KEMAL, M. ve ARSLAN, V., 1999. Kömür Teknolojisi. D.E.Ü. Mühendislik Fakültesi, Mühendislik Fakültesi Yayınları, 33, İzmir, 370 s.
- KİM, H.J., 1997. Desulfurization by Coal Briquette Combustion and It's Effect on Environment. *Nippon Enerugi Gakkaishi*, 76(3):205-213.
- KINGMAN S.W., and ROWSON, N.A., 1998. Microwave Treatment of Minerals-A Review. *Minerals Engineering*, 11(11):1081-1087.
- KINGMAN, S.W., VORSTER, W., and ROWSON, N.A., 2000. The Influence of Mineralogy on Microwave Assisted Grinding. *Minerals Engineering*, 13(3):313-327.
- KINGSTON, H.M., and JASSIE, L.B., 1985. Introduction to Microwave Sample Preparation Theory and Practise. Chapters 2 and 3, ACS Professional Reference Book, Am.Chem.Soc.
- KLEİN, B., ALTUN, N., E., GHAFARI, H., and MCLEAVY, M., 2010. A Hybrid Flotation-Gravity Circuit for Improved Metal Recovery. *International Journal of Mineral Processing*, 94:159-165.

- KNELSON, B., 1992. The Knelson Concentrator. Metamorphosis From Crude Beginning To Sophisticated World Wide Acceptance. Minerals Engineering, 5(10-12):1091-1097.
- KOCA, H., KOCKAR, O.M., and KOCA, S., 2007. Desulphurization of Lignites by Slow, Fast and Flash Pyrolysis and High Intensity Dry Magnetic Separation. Energy Sources Part A, 29:1457-1470.
- KÖKKILIÇ, O., 2011. Falcon Santrifüjli Gravite Ayırıcısında Zenginleştirmenin Modellenmesi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü-Doktora Tezi, 294s.
- KUEHL, R.O., 2000. Design of Experiments: Statistical Principles of Research Design and analysis. 2nd Edition, Duxbury, New York.
- KURAL, O., 1991. Kömür. Kurtiş Matbaa basım evi, İstanbul, 524 s.
- KURAL O., 1999. Kömür. Kurtiş Matbaası, İstanbul.
- LARSSON, L., OLSSON, G., HOLST, O., and KARLSSON, H., 1990. Pyrite Oxidation by Thermophilic Archaeobacteria, Applied Environmental Mikrobiology, 56:679-701.
- LEE, S., KESAVAN, S.K., GHOSH, A., and FULLERTON, K.L., 1989. Selective Precombustion Desulphurization of Ohio Coals Using Supercritical Fluids. Fuel, 68:1210-1213.
- LEE, S.H., and SHON, E.K., 1997. Effect of Molten Caustic Leaching on the Combustion Characteristics of Anthracite. Fuel, 76(3):241-246.
- LEONARD, J.W., 1979. Coal Preparation. The American Institute of Mining and Metallurgy and Petroleum Engineers.
- LEVENT, M., KAYA, Ö., KOCAKERİM, M., YİĞİT, V., and KÜÇÜK, Ö., 2007. Optimization of Desulphurization of Artvin-Yusufeli Lignite with Acidic Hydrogen Peroxide Solutions. Fuel, 86:983-992.
- Lİ, W., and GUO, S., 1996. Supercritical Desulphurization of High Rank Coal with Alcohol/Water and Alcohol/KOH. Fuel Processing Technology, 46:143-155.
- Lİ, Y., Qİ, H., YOU, C., and XU, X., 2007. Kinetic Model of CaO/Fly Ash Sorbent for Flue Gas Desulphurization at Moderate Temperatures. Fuel, 86:785-792.

- LOLJA, S.A., 1999. A Model for Alkaline Removal of Sulfur from a Low-Rank Coal. *Fuel Processing Technology*, 60:185-194.
- LONGJUN X., DEJUN Z. and YUJUAN C., 2006. Study on Removal of Organic Sulfur From Coal by 1-Phrpyl Alcohol. *Coal Convers*, 29(4):13-6.
- LONGJUN X. and CAIXI C., 2007. Effect of Nitric Acid Pretreatment on Organic Sulfur Removal of Coal By 1-Phrpyl Alcohol. *Coal Convers*, 30(4):76-79.
- LU, A., ZHAO, D., LI, J., WANG, C., and QIN, S., 2003. Application of Vermiculite and Limestone to Desulphurization and to The Removal of Dust During Briquette Combustion. *Mineralogical Magazine*, 67(6):1243–1251.
- LUI, K., YANG, J., JIA, J., and WANG, Y., 2008. Desulfurization of Coal Via Low Temperature Atmospheric Alkaline Oxidation. *Chemosphere*, 71:183-188.
- LUNDSTEDT, T., SEIFERT, E., ABRAMO, L., THELIN, B., NYSTRÖM, A., PETTERSEN, J. and BERGMAN, R., 1998. Experimental Design and Optimization. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 42:3-40.
- MALIK, A., DASTIDAR, M.G., and ROYCHOUDHURY, P.K., 2001. Biodesulfurization of Coal: Pulse Feeding and Leachate Recycle. *Enzyme Microbial Technology*, 28:49-56.
- MARTÍNEZ, O., DÍEZ, C., MÍLES, N., SHAH, C., and MORAN, A., 2003. Biodesulphurization As a Complement to The Physical Cleaning of Coal. *Fuel*, 82:1085-1090.
- MAYER, R.A., 1971. Removal of Pyritic Sulfur From Coal. United States Patent, patent no:3926575.
- MAYERS, R.A., HAMERSMA, J.W., LAND, J.S., and KRAFT, M.L., 1972. Desulfurization of Coal. *Science*, 177:1187-1188.
- MEFFE, S., PERKSON, A., and TRASS, O., 1996. Coal Beneficiation and Organic Sulfur Removal. *Fuel*, 75:25-30.

- MÍ, J., REN, J., WANG, J.C., BAO, W.R., and XIE, K.C., 2007. Ultrasonic and Microwave Desulfurization of Coal in Tetrachloroethylene. *Energy Sources Part A*, 29:1261-1268.
- MI, J., and WEI, R., 2011. Microwave Applied in Coal Desulfurization Process. *Applied Mechanics and Materials*, 71-78:2122-2126.
- MILLER, S.F., MILLER, B.G., and SCARONÍ, A.W., 1997. Limestone Performance in a Pilot- Scale Forced-Oxidation Scrubber. EPRI-DOE-EPA Combinet Utulity Air Pollutant Control Symposium, Washington DC.
- MILLER, S.F., DiGNAZIO, F.J., and SCARONÍ, A.W., 2000. The Effect of Selected Limestone Characteristics on Reagent Performance in a Pilot-Scale Wet Flue Gas Desulfurization Facility. 216th ACS National Meeting, Boston.
- MISHRA, M., 1993. Selective Flocculation of Fine Coal with Hydrophobic Mycobacterium Phlei. *Minerals and Metallurgical Processing*, 10(1):20-23.
- MONTAGNARO, F., SALATINO, P., SCALA, F., BERNARDO, G., and VALENTI, G.L., 2003. Assessment of Ettringite from Hydrated FBC Residues as A Sorbent for Fluidized Bed Desulphurization. *Fuel*, 82:2299-2307.
- MUKHERJEE, S., MAHJUDDÍN, S., and BORTHAKUR, P.C., 2001. Demineralization and Desulfurization of Subbituminous Soal with Hydrogen Peroxide. *Energy&Fuels*, 15:1418-1424.
- MUKHERJEE, S., and BORTHAKUR, P.C., 2003a. Effect of Leaching High Sulphur Subbituminous Coal by Potassium Hydroxide and Acid on Removal of Mineral Matter and Sulphur. *Fuel*, 82:783-788.
- _____, 2003b. Demineralization of Subbitumious High Sulphur Coal Using Mineral Acids. *Fuel Processing Technology*, 85:157-164.
- _____, 2003c. Effect of Alkali Treatment on Ash and Sulphur Removal from Assm Coal. *Fuel Processing Technology*, 85:93-101.

- NAM, Y.W., and PARK, K.S., 2004. Thermal and Chemical Desulfurization of Low Sulfur Coals. *Korean Journal Chemical Engineering*, 21(2):370-377.
- OLSSON, G., LISELOTTE, L., OLLE, H., and HANS, T.K., 1989. Microbial for Desulphurization of Coal The Influence of Leaching Compounds on Their Growth. *Fuel*, 68:1270-1274.
- OLSSON, G., LARSSON, L., HOLST, O., and KARLSSON, H., 1993. Desulfurization of Low-Sulfur Coal by Acidianus Brierleyi: Effects of Microbial Treatment on the Properties of Coal, *Fuel Processing Technology*, 33:83-93.
- OSUWAN, S., BUNYAKIAT, K., and THEETAPABPISIT, D., 1988. In-Situ Desulphurization of Coal Briquettes by Lime. *Journal of Science and Society Thailand*, 15:17-37.
- ÖZBAYOĞLU, G., 1982. Determination of Washability Characteristics of Some Turkish Lignites with Ash and Sulphur Content, ODTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü-Doktora Tezi, 135s.
- ÖZBAYOĞLU, G., DEPCI, T., and ATAMAN, N., 2009. Effect of Microwave Radiation on Coal Flotation. *Energy Sources Part A*, 31:492-499.
- ÖZBAŞ, T., DURUSOY, T., TANYOLAÇ, A., and YÜRÜM, Y., 1992. The Factors Effecting the Growth Kinetics of *Sulfolobus Solfataricus*, a Sulphur Removing Bacterium. Hacettepe University Chemical Engineering and Chemistry Departments, Ankara.
- ÖZEL, S., 2006. Afşin-Elbistan linyitinin yakıt özelliklerinin iyileştirilmesi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Üniversitesi-Yüksek Lisans Tezi, 94s.
- ÖZGEN, S., and YILDIZ, A., 2010, Application of Box-Behnken Design to Modeling the Effect of Smectite Content on Swelling to Hydrocyclone Processing of Bentonites with Various Geologic Properties. *Clays and Clay Minerals*, 58(3):431-448.
- ÖZPEKER, I., 1988. Kömürün Oluşumu, Petrografisi ve Sınıflandırılması. Kömür (O. Kural editör). Kömür Kimyası ve Teknolojisi, Kurtis Matbaası, İstanbul, 7-58.

- ÖZPEKER, I., 1991. Kömür Olusumu Petrografisi ve Sınıflandırılması (O. Kural editör). Kömür, Kurtis Matbaası, izmir, 8-74.
- QI, Y., LI, W., CHEN, H. and LI, B., 2004. Desulfurization of Coal Through Pyrolysis in a Fluidized-Bed Reactor under Nitrogen and 0.6% O₂-N₂ Atmosphere. Fuel, 83:705-712.
- PALMER, S.R., HIPPO, E.J., and LIU, Y., 1995. Oxidative Pretreatments for the Enhanced Removal of Organic Sulfur from Coal. Coal Science, 1713-1716.
- PANDEY, R.A., RAMAN, V.K., BODKHE, S.Y., HANDA, B.K., and BAL, A.S., 2005. Microbial Desulphurization of Coal Containing Pyretic Sulphur in A Continuously Operated Bench scale Coal Slurry Reactor. Fuel, 84:81-87.
- PARK, N.K., LEE, D.H., LEE, J.D., CHANG, W.C., RYU, S.O., and LEE, T.J., 2005. Effects of Reduction of Metal Oxide Sorbents on Reactivity and Physical Properties During Hot Gas Desulphurization in IGCC. Fuel, 84:2158-2164.
- PARLAK, A., 2010. Tunçbilek Linyitlerinin Briketlenmesi ve Yanma Esnasında Kükürdün Külde Tutulması. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü-Yüksek Lisans Tezi, 121s.
- PEEPLES, T.L., and KELLY, R.M., 1993. Bioenergetics of the Metal/Sulfur-Oxidizing Extreme Thermoacidophile, Metallosphaera Sedula. Fuel, 72:1619-1624.
- PIETRZAK, R., and WACHOWSKA, H., 2006. The Influence of Oxidation with HNO₃ on the Surface Composition of High-Sulphur Coal: XPS Study. Fuel Processing Technology, 87:1021-1029.
- PİŞKİN, S., 1998. Kömürün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri (O. Kural editör). Kömür Kimyası ve Teknolojisi, İstanbul, 59-86.
- PRAYUENYONG, P., 2002. Coal Biodesulfurization Processes. Songklanakarin Journal Science and Technology, 24(3), 493-507.
- PRASASSARAKICH, P., and THAWEESRI, T., 1996. Kinetics of Coal Desulfurization with Sodium Benzoxide. Fuel, 75:816-820.

- RATANAKANDİLOK, S., NGAMPRASERTSİTH, S., and PRASASSARAKİCK, P., 2001. Coal Desulphurization with Methanol/Water and Methanol/KOH. *Fuel*, 80:1937-1942.
- RENDİ, D., ONAL, G., and MUSTİFAEV, İ., 2001. Consecutive Thermomagnetic Benefication of Turkish Lignite. *Fuel*, 80:641-644.
- RODRİGUEZ, R.A., and CLEMENTE, C., 1995. Effect of Nitric Acid Attack on the Organic Sulphur Content of Coals. *Coal Science*, 1717-1720.
- ROWSON, N.A., and RICE, N.M., 1990. Desulphurisation of Coal Using Low Power Microwave Energy. *Minerals Engineering*, 3(3-4):363-368.
- RUBİERA, F., HALL, S.T., and SHAH, C.L., 1997. Sulfur Removal by Fine Coal Cleaning Processes. *Fuel*, 76(13):1187-1194.
- SAHAİ, H., and AGEEL, M.I., 2000. *The Analysis of Variance*. Birkhäuser, Boston, USA, 742p.
- SARİÖZ, B.V., 2005. Tufanbeyli Linyitlerindeki Yanabilir Kükürdün Hidrojen Peroksit Çözeltisiyle Uzaklaştırılması, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü-Yüksek Lisans Tezi, 88s.
- SAYDUT, A., 1999. Güneydoğu Anadolu Bölgesindeki Asfaltit ve Linyitlerinden Fiziksel İşlemlerle Kül ve Kükürdün Giderilmesi. Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü-Yüksek Lisans Tezi, 79s.
- SEVİNÇ, M., 1997. Madenler için Kimyasal Analiz Yöntemleri. *Yurt Madenciliğini Geliştirme Vakfı Yayını*, İstanbul, 121-122 s.
- SHARMA, D.K., and GİHAR, S., 1991. Chemical Cleaning Of Low Grade Coals Through Alkaliacid Leaching Employing Mild Conditions Under Ambient Pressure. *Fuel*, 70:663-666.
- SHENNAN, J.L., 1996. Microbial Attack on Sulphur Containing Hydrocarbons: Implication for the Biodesulphurization of Oils and Coals, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 67(2):109-123.
- SHİNN, J.H., 1984. From Coal to Single-Stage and Two-Stage Products: A Reactive Model of Coal Structure. *Fuel*, 63:1187-1196.
- SILVERMAN, M.P., 1967. Mechanism of Bacterial Pyrite Oxidation. *Journal of Bacteriol*, 94(4):1046-1051.

- SÖNMEZ, Ö., and GIRAY, E.,S., 2001. The Influence of Process Parameters on Desulphurization of Two Turkish Lignite by Selective Oxidation. *Fuel Processing Technology*, 70:159-169.
- SRIVASTAVA, S., K., 2003. Recovery of Sulphur from Very High Ash Fuel and Fine Distributed Pyritic Sulphur Containing Coal Using Ferric Sulphate. *Fuel Processing Technology*, 84:37-46.
- SUGAWARA, K., ABE, K., and SUGAWARA, T., 1995. Organic Sulfur Removal from Coal by Rapid Pyrolysis with Alkali Leaching and Density Separation. *Coal Science*, 1709-1712.
- SUYADAL, Y., EROL, M., and OĞUZ, H., 2005. Deactivation Model for Dry Desulphurization of Simulated Flue Gas with Calcined Limestone in a Fluidized-Bed Reactor. *Fuel*, 84:1705-1712.
- STONESTREET, P., and FRANZİDİS, J.P., 1988. Reverse Flotation of Coal-A Novel Way for the Beneficiation of Coal Fines. *Minerals Engineering*, 1(4):343-349.
- _____, 1989. Development of The Reverse Coal Flotation Process: Depression of Coal in The Concentrates. *Minerals Engineering*, 2(3):393-402.
- _____, 1992. Development of The Reverse Coal Flotation Process: Application to Column Cells. *Minerals Engineering*, 5(9):1041-1051
- SÜTÇÜ, H., 2004. Coal Desulfurization Using Natural Ca-Based Sorbents. *Coal Preparation*, 24:249-259.
- ŞABAN, Ö., 2008. Tekirdağ-Malkara Linyit Kömürünün Yıkanabilme Özelliklerinin Belirlenmesi. Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü-Yüksek Lisans Tezi, 72s.
- ŞAHİNOĞLU, E., 2006. Müzret (Artvin-Yusufeli) kömürünün yağ aglomerasyonu ile temizlenmesi, KATÜ Fen Bilimleri Enstitüsü-Yüksek Lisans Tezi, 95s.
- ŞAHİNOĞLU, E. and USLU, T., 2008. Amenability of Muzret Bituminous Coal to Oil Agglomeration. *Energy Conversion and Management*, 49:3684-3690.

- TABATABAE, M., SHAHVERDI, A.R., OLIAZADEH, M., and SANATI, M., 1996. Desulfurisation of Tabas Coal by Thiobacillus Ferrooxidans. Mineral Engineering, 9(9), 1001-1005.
- TOPRAK, S., 2003. Kömür Nedir, Nasıl Olur? MTA Maden Analizleri ve Teknolojisi Dairesi, Ankara.
- TORAMAN, Ö.Y., ve DEPÇİ, T., 2007. Kömürde mikrodalga ile önislemler uygulamaları. Madencilik Dergisi, 46(3):43-53.
- TOSUN, Y.I., 2007. Clean Fuel-Magnesia Bonded Coal Briquetting. Fuel Processing Technology, 88:977-981.
- TRINDADE, S.C., and KOLM, H.H., 1973. Magnetic Desulfurization of Coal. IEEE Transactions on Magnetics, 9(3):310-313.
- TRIPATHI, P., SRIVASTAVA, V.C., and KUMAR, A., 2009. Optimization of an Azo Dye Batch Adsorption Parameters Using Box-Behnken Design. Desalination, 249:1273-1279.
- TSAI, S.C., 1985. Effects Of Surface Chemistry And Particle Size And Density On Froth Flotation Of Fine Coal. Colloids And Surfaces, 16:323-336.
- UCHIDA, S., and ARIGA, O., 1985. Absorption of Sulfur Dioxide into Limestone Slurry in a Stirred Tank. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 63:778-783.
- USLU, T., 2002. Piritin Mikrodalga Isınma Karakteristikleri ve Mikrodalga Destekli Kömür Desülfürizasyonu. ODTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü-Doktora Tezi, 170s.
- USLU, T., and ATALAY, Ü., 2003. Microwave Heating of Coal for Enhanced Magnetic Removal of Pyrite. Fuel Processing Technology, 85:21-29.
- USLU, T., ATALAY, U., and AROL, A.I., 2003. Effect of Microwave Heating on Magnetic Separation of Pyrite. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Engineering Aspects, 225:161-167.
- UZUN, D., and ÖZDOĞAN, S., 2006. Sulfur Removal from Original and Acid Treated Lignites by Pyrolysis. Fuel, 85:315-322.
- VAMVUKA, D., and AGRIDIOTIS, V., 2001. The Effect of Chemical Reagents on Lignite Flotation. International Mineral Processing, 61:209-224.

- VAN AELST, J., RODRÍGUEZ, R.A., YPERMAN, J., JUL, C.C., FRANCO, D.V., MULLENS, J., and VAN POUCKE, L.C., 2000, "A.p.-t.p.r. Investigation of the Effect of Nitric Acid Leaching on the Sulphur Distribution in Coal. Fuel, 79:537-544.
- VONHANE, H., 1975. Thermische Veredelung Derkhol Ausnahm Von Kokereine, 75. Jahrgang Helf, 17:128-135.
- WANG, G.C.S. and JAIN, C.L., 2003. Regression Analysis: Modeling and Forecasting. Graceway Publishing Company, New York, 293p.
- WATERS, K.E., ROWSON, N.A., GREENWOOD, R.W., and WILLIAMS, A.J., 2007. Characterising the Effect of Microwave Radiation on the Magnetic Properties of Pyrite. Separation and Purification Technology, 56:9-17.
- WENG, S., and WANG, J., 1992. Exploration on the Mechanism of Coal Desulfurization Using Microwave Irradiation/Acid Washing Method. Fuel Processing Technology, 31:233-240.
- WILLS, B.A., 1988, Mineral Processing Technology. Pergamon Press, Oxford, 456p.
- WISE, W., 1981. Coal, Water, Fuel technology. Workshop US Department of Energy. Pittsburg, ETCtr report-No.BNL 51427.
- WISER, W.H., 1973. Understanding the Chemistry and Physics of Coal Structure. Proceedings of The National Academy of Science, 79:3365-3370.
- XIU-XIANGA, T., YI-JUN, C., JING, L., KAI-YI, S., JIN-YAN, L., and FAN, M., 2009. Studies on Characteristics and Flotation of a Hard-to-float high-ash Fine Coal. Procedia Earth and Planetary Science, 1:799-806.
- XU, L., YANG, J., LI, Y., and LIU, Z., 2003. Effect of Organic Gaseous Additives on Desulfurization of Coal During Pyrolysis. Energy Sources Part A, 25:1033-1042.
- YAĞMUR, E., SİMSEK, E., H., AKTAS, Z., and TOĞRUL, T., 2005. Effect of Demineralization Process on the Liquefaction of Turkish Coals in Tetralin with Microwave energy: Determination of Particle Size Distribution and Surface Area. Fuel, 84:2316-2323.

- YAMAN, S., 1996. Bazı Türk Linyitlerinin Kükürt içeriklerinin Azaltılması. İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü-Doktora Tezi, 154s.
- YANG, R.T., DAS, S.K., and TSAI, B.M.C., 1985. Coal Demineralization Using Sodium Hydroxide and Acid Solutions. *Fuel*, 64:735-743.
- YAVUZ, M., 2010. Kömürün Yağ Aglomerasyonu Yöntemiyle Temizlenmesinde Atık Motor Yağlarının Kullanılabilirliği, KATÜ Fen Bilimleri Enstitüsü-Yüksek Lisans Tezi, 115 sf.
- YILDIRIM, G., 1993. Stripa Ağır Ortam Aygıtı ile Kömürün Zenginleştirilmesi. İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü-Yüksek Lisans Tezi, 60 s.
- Yi, S., Su, Y., Qi, B., Su, Z. ve Wan, Y., 2010. Application of Response Surface Methodology and Central Composite Rotatable Design in Optimizing the Preparation Conditions of Vinyltriethoxysilane Modified Silicate/polydimethylsiloxane Hybrid Pervaporation Membranes. *Separation and Purification Technology*, 71:252-262.
- ZHAO, J.L., ZHANG, Y.Y., WANG, H.W., and CHEN, Q.Y., 2002a. Desulfurization of High Organic Sulfur Coal by Tetrachloroethylene Extraction under Ultrasonic Field. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 30(3):234-237.
- ZHAO, J.L., ZHANG, Y.Y., CHEN, Q., and FU, Q., 2002b, Study on Removal of Organic Sulfur from Coal by Glacial Acetic Acid-Hydrogen Peroxide Oxidation Process. *Environ Prot Chem Ind.*, 22(5):249-253.
- ZHAO, Y., WANG, S., and LI, D., 2009. Study on the Coal Combustion and Desulfurization Catalyzed by Nano- additives. *Bioinformatics and Biomedical Engineering, ICBBE 3rd International Conference*, 1-4.
- ZHAO, H., LI, Y., QU, Y., DUAN, Z., ZHANG J., and LIU J., 2011. Experimental Study on Microwave Desulfurization of Coal. *International Conference on Materials for Renewable Energy& Environment*, 1706-1710.
- ZHANG, X., XU, D., XU, Z., and CHENG, Q., 2001. The Effect of Different Treatment Conditions on Biomass Binder Preparation for Lignite Briquette. *Fuel Processing Technology*, 73:185-196.

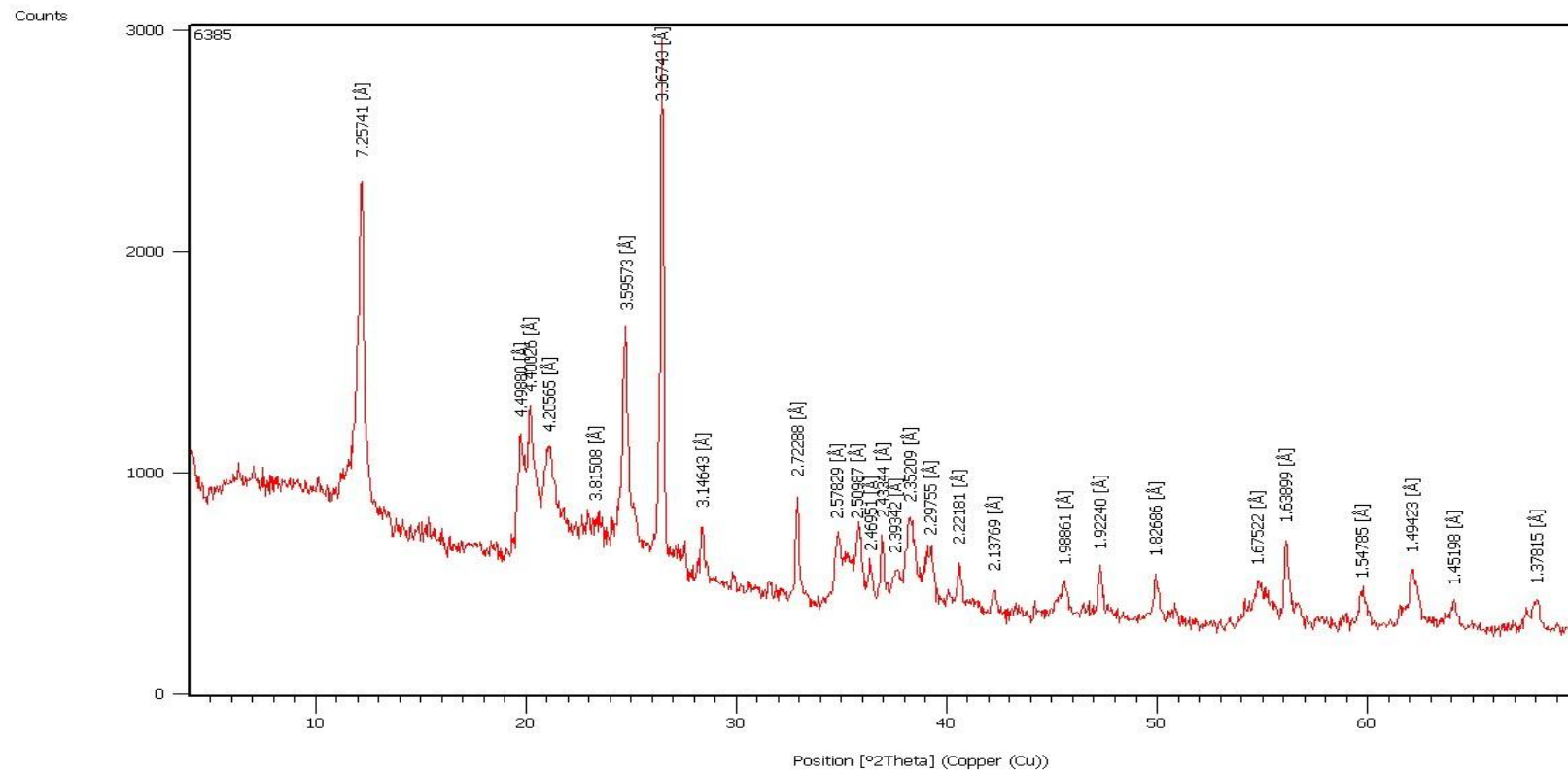
- ZHANG, L., SATO, A., NINOMIYA, Y., and SASAOKA, E., 2003. In Situ Desulfurization During Combustion of High-Sulfur Coals Added with Sulfur Capture Sorbents. *Fuel*, 82:255-260.
- ZHU, H., ZHU, J., YANG, Y., ZHAO, W., and OU, Z., 2003. Research on Mechanism of Enhanced Desulfurizing Flotation of High Sulfur Coal with Electrolytic Reduction. *Coal Preparation*, 23:239-250.

ÖZGEÇMİŞ

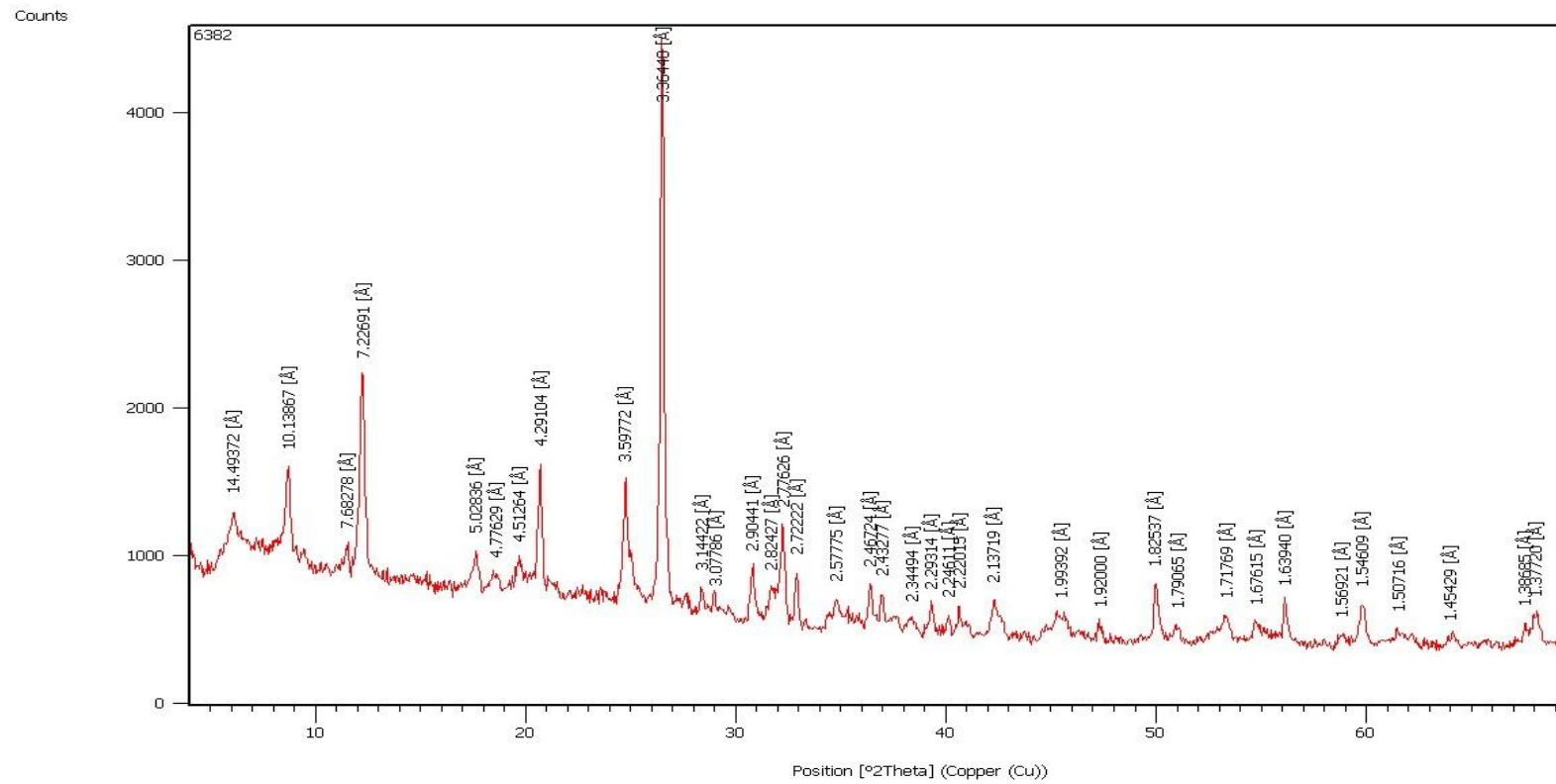
1982 yılında Burdur'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Burdur'da tamamladı. 2000 yılında başladığı Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü'nden 2004 yılında mezun oldu ve 2005 yılında Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama Anabilimdalı'nda yüksek lisansa başladı ve 2008 yılında tamamladı. Aynı yıl aynı bölümde doktora çalışmasına başladı ve halen devam etmektedir.

2005 yılında Dicle Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü'ne Araştırma Görevlisi olarak atandı, 2006 yılında ise Afyon Kocatepe Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü'ne Araştırma Görevlisi olarak atandı ve 2011 yılına kadar burada çalıştı. 2011 yılında Türkiye Kömür İşletmeleri Genel Müdürlüğü Ar-Ge Daire Başkanlığına Maden Mühendisi olarak atandı ve halen burada çalışmaktadır. Evli ve iki çocuk babasıdır.

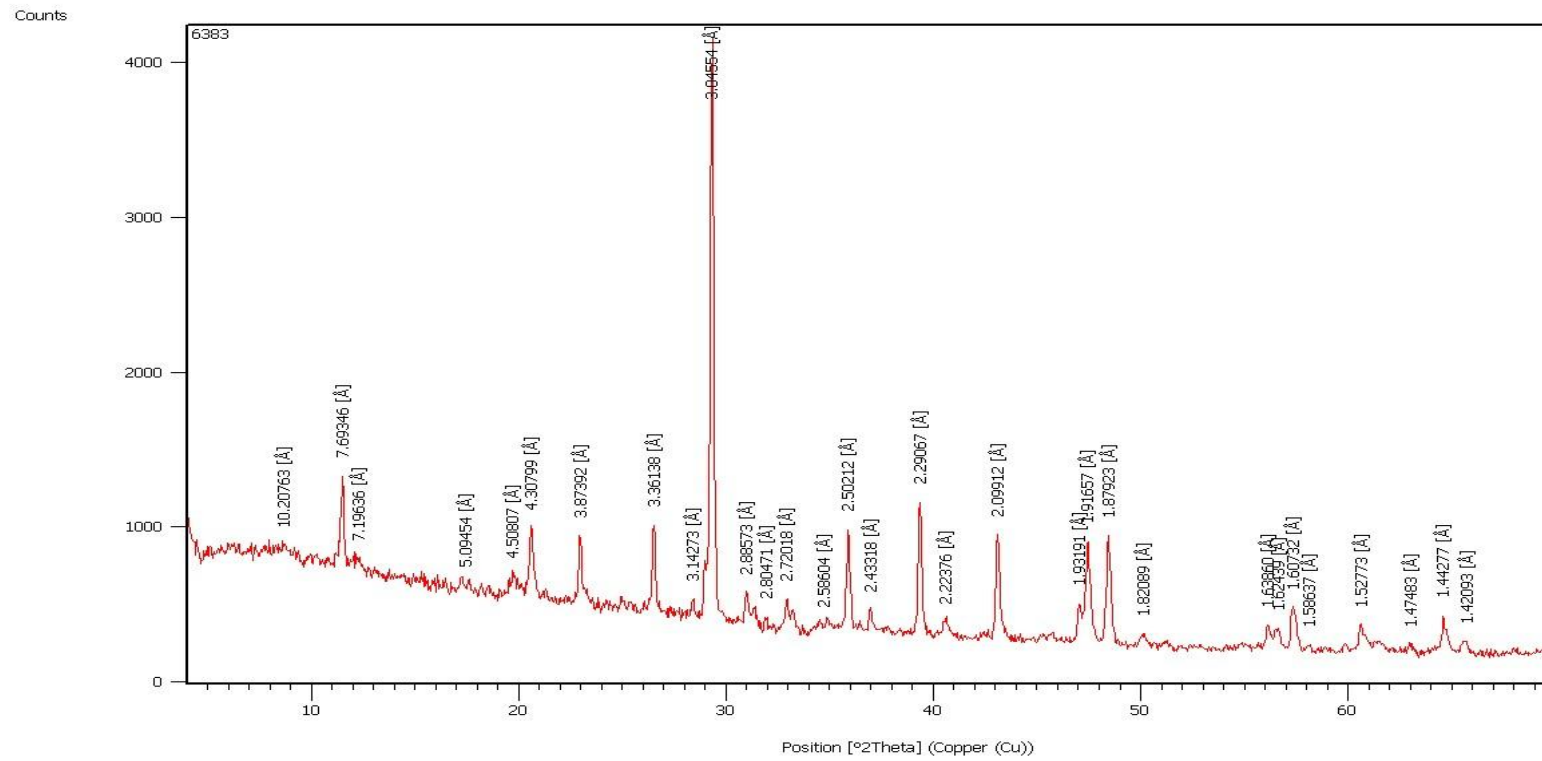
EKLER



Ek 1. ÇLİ numunesine ait XRD paterni.



Ek 2. GLI numunesine ait XRD paterni.



Ek 3. YLİ numunesine ait XRD paterni.

Ek 4. ÇLİ tüvenan kömürüne ait yıkama tablosu.

Özgül Ağırlık, gr/cm ³	Ağırlık, %	Kül, %	İçerik	Kümülatif Yüzen		Kümülatif Batan		Parça Kül		±0.1 dağılımı
				Ağırlık, %	Kül Dağılımı, %	Ağırlık, %	Kül Dağılımı, %	Ağırlık, %	Kül, %	
						100	54,1			
<1,3 Yüzen	30,05	22,02	661,7	30,1	22,0	70,0	67,9	15,0	22,0	-
1,3-1,4	16,25	34,48	560,3	46,3	26,4	53,7	78,0	38,2	34,5	22,14
1,4-1,5	5,89	50,14	295,3	52,2	29,1	47,8	81,4	49,2	50,1	7,91
1,5-1,6	2,02	60,85	122,9	54,2	30,3	45,8	82,3	53,2	60,9	5
1,6-1,7	2,98	74,01	220,5	57,2	32,5	42,8	82,9	55,7	74,0	11,06
1,7-1,8	8,08	79,88	645,4	65,3	38,4	34,7	83,6	61,2	79,9	19,86
1,8-1,9	11,78	82,45	971,3	77,1	45,1	23,0	84,1	71,2	82,5	0
>1,9 Batan	22,95	84,12	1930,6	100,0	54,1	-	-	88,5	84,1	-
Toplam	100	54,1	-	-	-	-	-	100	54,1	-

Ek 5. GLİ tüvenan kömürüne ait yıkama tablosu.

Özgöl Ağırlık, gr/cm ³	Ağırlık, %	Kül, %	İçerik	Kümülatif Yüzen		Kümülatif Batan		Parça Kül		±0.1 dağılımı
				Ağırlık, %	Kül Dağılımı, %	Ağırlık, %	Kül Dağılımı, %	Ağırlık, %	Kül, %	
						100,00	55,2			
<1,3 Yüzen	20,18	22,1	444,0	20,18	22,0	79,82	63,6	10,1	22,1	-
1,3-1,4	18,15	27,3	490,1	38,33	24,4	61,67	74,3	29,3	27,3	24,13
1,4-1,5	5,98	44,1	263,1	44,31	27,0	55,69	77,6	41,3	44,1	7,99
1,5-1,6	2,01	56,2	112,6	46,32	28,3	53,68	78,4	45,3	56,2	4,99
1,6-1,7	2,98	62,2	184,8	49,30	30,3	50,70	79,3	47,8	62,2	17,43
1,7-1,8	14,45	73,3	1054,9	63,75	40,0	36,25	81,9	56,5	73,3	33,7
1,8-1,9	19,25	80,1	1540,0	83,00	49,3	17,00	84,0	73,4	80,1	0
>1,9 Batan	17,00	84,4	1428,0	100,00	55,2	-	-	91,5	84,4	-
Toplam	100	55,20	-	-	-	-	-	100	55,20	-

Ek 6. YLİ tüvenan kömürüne ait yıkama tablosu.

Özgül Ağırlık, gr/cm ³	Ağırlık, %	Kül, %	İçerik	Kümülatif Yüzen		Kümülatif Batan		Parça Kül		±0.1 dağılımı
				Ağırlık, %	Kül Dağılımı, %	Ağırlık, %	Kül Dağılımı, %	Ağırlık, %	Kül, %	
						100,00	31,3			
<1,3 Yüzen	43,18	19,02	821,3	43,18	19,0	56,82	40,7	21,6	19,0	
1,3-1,4	29,24	21,06	615,8	72,42	19,8	27,58	61,5	57,8	21,1	32,71
1,4-1,5	3,47	33,78	117,2	75,89	20,5	24,11	65,5	74,2	33,8	5,35
1,5-1,6	1,88	46,93	88,2	77,77	21,1	22,23	67,0	76,8	46,9	4,77
1,6-1,7	2,89	52,11	150,6	80,66	22,2	19,34	69,3	79,2	52,1	6,02
1,7-1,8	3,13	59,46	186,1	83,79	23,6	16,21	71,2	82,2	59,5	7,56
1,8-1,9	4,43	69,22	306,6	88,22	25,9	11,78	71,9	86,0	69,2	0
>1,9 Batan	11,78	71,88	846,7	100,00	31,3			94,1	71,9	
Toplam	100	31,3	-	-	-	-	-	100	31,3	-

df2 \\df1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	22	24	26	28	30	df1/ df2
3	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.76	8.74	8.73	8.71	8.70	8.69	8.68	8.67	8.67	8.66	8.65	8.64	8.63	8.62	8.62	3
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.94	5.91	5.89	5.87	5.86	5.84	5.83	5.82	5.81	5.80	5.79	5.77	5.76	5.75	5.75	4
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.70	4.68	4.66	4.64	4.62	4.60	4.59	4.58	4.57	4.56	4.54	4.53	4.52	4.50	4.50	5
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.03	4.00	3.98	3.96	3.94	3.92	3.91	3.90	3.88	3.87	3.86	3.84	3.83	3.82	3.81	6
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.60	3.57	3.55	3.53	3.51	3.49	3.48	3.47	3.46	3.44	3.43	3.41	3.40	3.39	3.38	7
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.31	3.28	3.26	3.24	3.22	3.20	3.19	3.17	3.16	3.15	3.13	3.12	3.10	3.09	3.08	8
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.10	3.07	3.05	3.03	3.01	2.99	2.97	2.96	2.95	2.94	2.92	2.90	2.89	2.87	2.86	9
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.94	2.91	2.89	2.86	2.85	2.83	2.81	2.80	2.79	2.77	2.75	2.74	2.72	2.71	2.70	10
11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.85	2.82	2.79	2.76	2.74	2.72	2.70	2.69	2.67	2.66	2.65	2.63	2.61	2.59	2.58	2.57	11
12	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.72	2.69	2.66	2.64	2.62	2.60	2.58	2.57	2.56	2.54	2.52	2.51	2.49	2.48	2.47	12
13	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.63	2.60	2.58	2.55	2.53	2.51	2.50	2.48	2.47	2.46	2.44	2.42	2.41	2.39	2.38	13
14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60	2.57	2.53	2.51	2.48	2.46	2.44	2.43	2.41	2.40	2.39	2.37	2.35	2.33	2.32	2.31	14
15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.51	2.48	2.45	2.42	2.40	2.38	2.37	2.35	2.34	2.33	2.31	2.29	2.27	2.26	2.25	15
16	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	2.49	2.46	2.42	2.40	2.37	2.35	2.33	2.32	2.30	2.29	2.28	2.25	2.24	2.22	2.21	2.19	16
17	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49	2.45	2.41	2.38	2.35	2.33	2.31	2.29	2.27	2.26	2.24	2.23	2.21	2.19	2.17	2.16	2.15	17
18	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41	2.37	2.34	2.31	2.29	2.27	2.25	2.23	2.22	2.20	2.19	2.17	2.15	2.13	2.12	2.11	18
19	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	2.38	2.34	2.31	2.28	2.26	2.23	2.21	2.20	2.18	2.17	2.16	2.13	2.11	2.10	2.08	2.07	19
20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.31	2.28	2.25	2.23	2.20	2.18	2.17	2.15	2.14	2.12	2.10	2.08	2.07	2.05	2.04	20
22	4.30	3.44	3.05	2.82	2.66	2.55	2.46	2.40	2.34	2.30	2.26	2.23	2.20	2.17	2.15	2.13	2.11	2.10	2.08	2.07	2.05	2.03	2.01	2.00	1.98	22
24	4.26	3.40	3.01	2.78	2.62	2.51	2.42	2.36	2.30	2.25	2.22	2.18	2.15	2.13	2.11	2.09	2.07	2.05	2.04	2.03	2.00	1.98	1.97	1.95	1.94	24
26	4.23	3.37	2.98	2.74	2.59	2.47	2.39	2.32	2.27	2.22	2.18	2.15	2.12	2.09	2.07	2.05	2.03	2.02	2.00	1.99	1.97	1.95	1.93	1.91	1.90	26
28	4.20	3.34	2.95	2.71	2.56	2.45	2.36	2.29	2.24	2.19	2.15	2.12	2.09	2.06	2.04	2.02	2.00	1.99	1.97	1.96	1.93	1.91	1.90	1.88	1.87	28
30	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	2.13	2.09	2.06	2.04	2.01	1.99	1.98	1.96	1.95	1.93	1.91	1.89	1.87	1.85	1.84	30
df2/ df1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	22	24	26	28	30	df1/ df2

Ek 7. F testi tablosu (P 0,05 için).

