

İÇİNDEKİLER

SAYFA NO

İÇİNDEKİLER	I
ÖZET	V
SUMMARY.....	VI
SEMBOL LİSTESİ	VII
KISALTMALAR	VIII
TABLO LİSTESİ.....	IX
ŞEKİL LİSTESİ.....	XI

BÖLÜM I. GİRİŞ VE AMAÇ	1
BÖLÜM II. GENEL BİLGİLER	2
II.1 KÖMÜRÜN YAPISI	2
II.1.1 Kömürün Organik Bileşenleri	2
II.1.2 Kömürün İnorganik Bileşenleri	3
II.1.2.1 Kömürün Mineral Madde Bileşenlerinin Sınıflandırılması	3
II.1.2.1.1 Oluşma Evrelerine Göre Sınıflandırma	3
II.1.2.1.1.1 Bünye(İnheret) Mineral Madde	3
II.1.2.1.1.2 Dış(Adventitious) Mineral Madde	3
II.1.2.1.2 Kökenlerine Göre Sınıflandırma	4
II.1.2.1.2.1 Aşınma Kökenli Mineral Madde	4
II.1.2.1.2.2 Bitkisel Kökenli Mineral Madde	4
II.1.2.1.2.3 Kimyasal Kökenli Mineral Madde	4
II.1.2.1.3 Katılma Zamanlarına Göre Sınıflandırma	5
II.1.2.1.3.1 Kömürün Eş-oluşumlu Mineral Madde İçeriği	5
II.1.2.1.3.2 Kömürün Art-oluşumlu Mineral Madde İçeriği	5
II.1.2.1.4 Derişimlerine Göre Sınıflandırma.....	5

II.1.2.1.4.1 Majör Mineraller.....	5
II.1.2.1.4.2 Minör Mineraller.....	5
II.1.2.1.4.1 İz Mineraller.....	5
II.1.2.2 Kömürün İçerdiği Mineral Madde Bileşenleri.....	5
II.2 KÖMÜRÜN KÜKÜRT İÇERİĞİ	8
II.2.1. Sülfat Kükürdü	9
II.2.2. Sülfür ve Disülfür Kükürdü	9
II.2.3. Organik Kükürt	9
II.2.4. Uçucu Kükürt	10
II.2.5. Sabit Kükürt	10
II.2.6. Yanabilir Kükürt	11
II.2.7. Yanıcı Olmayan Kükürt	11
BÖLÜM III. KÖMÜR ÖZELLİKLERİNİN DEĞERLENDİRİLMEMEYE ETKİSİ	12
III.1. UÇUCU MADDENİN ETKİSİ.....	12
III.2. MİNERAL MADDENİN ETKİSİ.....	12
III.3 KÜKÜRT TÜRLERİNİNİN ETKİSİ	14
III.4 ISIL DEĞERİN ETKİSİ	15
BÖLÜM IV.KÖMÜRÜN KÜKÜRDÜNÜN GİDERİLMESİ.....	16
IV.1. FİZİKSEL İŞLEMLER.....	16
IV.1.1 Özgül Ağırlık Farkına Dayalı Ayırma Yöntemleri	16
IV.1.2 Yüzey Özellikleri Farkına Dayalı Ayırma Yöntemleri	16
IV.2 KİMYASAL İŞLEMLER.....	17
IV.2.1 Sülfat Kükürdü Tepkimeleri	18
IV.2.2.1 İnert ve İndirgen Ortamdaki Tepkimeler..	18
IV.2.2.2 Oksijen Atmosferindeki Tepkimeler.	18
IV.2.2 Piritik Kükürdün Girdiği Tepkimeler.	19
IV.2.2.1 İnert ve İndirgen Ortamdaki Tepkimeler.....	19
IV.2.2.2 Oksijenle Girdiği Tepkimeler	20
IV.3 Organik Kükürt Türlerinin Tepkimeleri	20
IV.3.1 İnert ve İndirgen Ortamdaki Tepkimeler	20

IV.3.2 Merkaptan ve Tiyollerin Girdiği Tepkimeler	20
IV.3.3 Disülfürlerin Girdiği Tepkimeler	20
BÖLÜM V. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	22
V.1. KULLANILAN NUMUNELERİN HAZIRLANMASI.....	22
V.1.1 Afşin-Elbistan Linyitinin Örnek Numunelerinin Hazırlanması.....	22
V.1.2 Örnek Numunelerinin Yıkama ve Kurutulması.....	23
V.2. LİNYİT NUMUNELERİNDE YIKAMA DENEYLERİ.....	24
V.2.1 Destile Su ile Yıkama.....	24
V.2.2 Asidik Çözeltiler ile Yıkama.....	24
V.2.2.1 HCl Çözeltileri ile Yıkama.....	25
V.2.2.2 HNO ₃ Çözeltileri ile Yıkama.....	25
V.2.2.3 H ₂ SO ₄ Çözeltileri ile Yıkama.....	25
V.2.2.4 HF Çözeltileri ile Yıkama.....	26
V.2.3 Bazik Çözeltiler ile Yıkama.....	26
V.2.3.1 NaOH Çözeltileri ile Yıkama.....	26
V.2.3.2 KOH Çözeltileri ile Yıkama.....	26
V.2.4 Bazik ve Asidik Çözeltiler ile Ardışık Yıkama.....	27
V.2.4.1 NaOH ve HCl Çözeltileri ile Ardışık Yıkama.....	28
V.2.4.2 KOH ve HNO ₃ Çözeltileri ile Ardışık Yıkama.....	29
V.2.5 Mineral Madde Giderilmesi	29
V.3 ORJİNAL LİNYİTİN VE YIKANMIŞ NUMUNELERİN ANALİZLERİ.....	30
V.3.1 Kısa Analiz.....	30
V.3.2 Kükürt Türleri Analizi.....	30
V.3.2.1 Toplam Kükürt Analizi.....	31
V.3.2.2 Kükürt Türleri Analizi.....	31
V.3.2.2.1 Yanabilir Kükürt Analizi.....	31
V.3.3 Isıl Değer Analizi.....	31
BÖLÜM VI. ANALİZ SONUÇLARI VE YORUMLAR	32
VI.1 ANALİZ SONUÇLARI	32
VI.1.1 Orjinal Linyit	32
VI.1.2 Destile Su ile Yıkanmış Linyit.....	33

VI.1.3 Asidik Çözeltiler ile Yıkanmış Linyit.....	34
VI.1.3.1 HCl Çözeltisi ile Yıkanmış Linyit	34
VI.1.3.2 HNO ₃ Çözeltisi ile Yıkanmış Linyit	37
VI.1.3.3 H ₂ SO ₄ Çözeltisi ile Yıkanmış Linyit	40
VI.1.3.4 HF Çözeltisi ile Yıkanmış Linyit	41
VI.1.4 Bazik Çözeltiler ile Yıkanmış Linyit.....	42
VI.1.4.1 NaOH Çözeltisi ile Yıkanmış Linyit.....	42
VI.1.4.2 KOH Çözeltisi ile Yıkanmış Linyit.....	45
VI.1.5 Bazik ve Asidik Çözeltiler ile Ardışık Yıkanmış Linyit	48
VI.1.5.1 NaOH ve HCl Çözeltileri ile Ardışık Yıkanmış Linyit.....	48
VI.1.5.2 KOH ve HNO ₃ Çözeltileri ile Ardışık Yıkanmış Linyit	49
VI.1.6 Mineral Maddesi Giderilmiş Linyit Numunesi	50
VI.2 SONUÇLARIN YORUMLANMASI	51
VI.2.1 Yıkama Çözeltisinin Sonuçlara Etkisi.....	51
VI.2.1.1 Çözelti Türünün Etkisi	51
VI.2.1.1.1 Destile Suyun Etkisi	52
VI.2.1.1.2 Asidik Çözeltinin Etkisi	56
VI.2.1.1.3 Bazik Çözeltinin Etkisi	66
VI.2.2 Çözelti Konsantrasyonunun Etkisi	72
VI.2.3 İşlem Süresinin Etkisi	73
BÖLÜM VII. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE ÖNERİLER.....	74
VII.1 SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	74
VII.2 ÖNERİLER	76
KAYNAKLAR	77

ÖZGEÇMİŞ

ÖZET

Ülkemiz kömür rezervlerinin en önemli kısmı Kahramanmaraş ilinin Afşin ve Elbistan ilçelerinde elde edilen Afşin-Elbistan linyitleridir. Afşin-Elbistan linyitlerinin nem içeriği, kül içeriği ve kükürt içerikleri ve mineral madde içerikleri yüksek ve ısıl değeri düşüktür.

Afşin-Elbistan linyitlerini Afşin-Elbistan termik santralinde kullanılmaktadır. Afşin-Elbistan linyitleri rezerv miktarı, kükürt miktarı, kükürt türleri ve mineral madde içeriği nedeni ile seçilmiştir.

Mineral madde miktarı ve içeriği kömürün kullanımı sırasında önemli rol oynamaktadır. Bu tez çalışmasında Afşin-Elbistan linyitinin mineral madde ve kükürt içeriğini belirlemek üzere klasik yöntemleri kullandık. Daha sonra linyiti çeşitli asit ve baz çözeltileri ile yıkadık ve tüm kömürleri kül, nem, mineral madde ve toplam kükürt miktarları ve ısıl değer açısından analiz ettik ve sonuçlarımızı yorumladık. Afşin-Elbistan linyitinin 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 olduğu belirlenmiştir.

Ocak 2006

Selen ÖZEL

SUMMARY

Primary coal reserves of our country is Afşin-Elbistan lignites fields from Kahramanmaraş city. Afşin-Elbistan lignites contain quite a lot of moisture, ash and rich in terms of sulphurous compounds as well as mineral matter but they are characterized with considerably low heating values.

Afşin-Elbistan lignites are being used in thermal power stations in Kahramanmaraş. Amount of available reserves in Elbistan was the main criteria of choosing this lignite for the study with its total sulphur contents, sulphur types and mineral matter contents.

Mineral matter content plays variety of important roles in all coal utilization processes. In this study we review the methods which have been established to characterize the mineral matter and sulphurous compounds with Afşin-Elbistan lignite. We then washed lignite with different sources of acid and base solutions. Analyses all cleaned coals were determined as ash, moisture, mineral matter and total sulphur contents and heating values. Cleaning procedures including various acid and base solutions of different concentrations were used for Afşin-Elbistan lignite. 3 M HCl and 1 M NaOH solutions are the most effective washing mediums for demineralization of Afşin-Elbistan lignite.

January 2006

Selen ÖZEL

SEMBOL LİSTESİ

m	: Kütle (g)
S	: Kömürün kükürt miktarı (%),kb
S (SO ₄)	: Sülfat kükürdü (%)
S (T)	: Toplam kükürt (%)
S (FeS ₂)	: Piritik kükürt (%)
S (O)	: Organik kükürt (%)
t	: Zaman (dk)
T	: Sıcaklık (°C)
µm	: Mikrometre

KISALTMALAR

A-E : Afşin Elbistan

ASTM : American Society for Testing and Materials

AAS : Atomik absorpsiyon spektroskopisi

Kb : Kuru baz

Kk : Kuru kömür bazı

CAS RN : Chemical Abstracts Service Registry Number , CAS Kayıt Numarası

TABLO LİSTESİ

- Tablo II-1** Kömürün İçerdiği Bazı Mineral Maddeler
- TabloVI-1** Orijinal Afşin-Elbistan Linyitine Ait Analiz Sonuçları (kb)
- TabloVI-2** 180µm Elek Boyutunun Altındaki Orijinal Afşin-Elbistan Linyitine Ait Analiz Sonuçları (kb)
- TabloVI-3** Destille Su ile Yıkanmış Afşin-Elbistan Linyitine Ait Analiz Sonuçları (kb)
- TabloVI-4** t=30 dk sürede HCl çözeltileri ile Yıkanmış Afşin-Elbistan Linyitine Ait Analiz Sonuçları (kb)
- TabloVI-5** t=60 dk sürede HCl çözeltileri ile Yıkanmış Afşin-Elbistan Linyitine Ait Analiz Sonuçları (kb)
- TabloVI-6** t=120 dk sürede HCl çözeltileri ile Yıkanmış Afşin-Elbistan Linyitine Ait Analiz Sonuçları (kb)
- TabloVI-7** t=30 dk sürede HNO₃ çözeltileri ile Yıkanmış Afşin-Elbistan Linyitine Ait Analiz Sonuçları (kb)
- TabloVI-8** t=60 dk sürede HNO₃ çözeltileri ile Yıkanmış Afşin-Elbistan Linyitine Ait Analiz Sonuçları (kb)
- TabloVI-9** t=60 dk sürede H₂SO₄ çözeltileri ile Yıkanmış Afşin-Elbistan Linyitine Ait Analiz Sonuçları (kb)
- TabloVI-10** t=60 dk sürede HF çözeltileri ile Yıkanmış Afşin-Elbistan Linyitine Ait Analiz Sonuçları (kb)
- TabloVI-11** t=60 dk sürede NaOH çözeltileri ile Yıkanmış Afşin-Elbistan Linyitine Ait Analiz Sonuçları (kb)
- TabloVI-12** t=30 dk sürede NaOH çözeltileri ile Yıkanmış Afşin-Elbistan Linyitine Ait Analiz Sonuçları (kb)
- TabloVI-13** t=30 dk sürede KOH çözeltileri ile Yıkanmış Afşin-Elbistan Linyitine Ait Analiz Sonuçları (kb)
- TabloVI-14** t=60 dk sürede KOH çözeltileri ile Yıkanmış Afşin-Elbistan Linyitine Ait Analiz Sonuçları (kb)

- TabloVI-15** $t=120$ dk sürede KOH çözeltileri ile Yıkanmış Afşin-Elbistan Linyitine Ait Analiz Sonuçları (kb)
- TabloVI-16** NaOH ve HCl Çözeltileri ile Ardışık Yıkanmış Afşin-Elbistan Linyit Numunelerine Ait Analiz Sonuçları (kb)
- TabloVI-17** KOH ve HNO₃ Çözeltileri ile Ardışık Yıkanmış Afşin-Elbistan Linyit Numunelerine Ait Analiz Sonuçları (kb)
- TabloVI-18** Mineral Maddesi Giderilmiş Afşin-Elbistan Linyitine Ait Analiz Sonuçları (kb)
- Tablo VI-19** Destile su ile yıkanmış numuneye ait sonuç tablosu
- Tablo VI-21** Suda Çözünen Sülfatları ve Çözünme Dereceleri[28]
- Tablo VI-21** HCl çözeltisi ile yıkanmış numuneye ait sonuç tablosu
- Tablo VI-22** HNO₃ çözeltisi ile yapılan yıkama işlemlerinde ait sonuçlar (t=60 dk.)
- Tablo VI-23** HF çözeltisi ile yapılan yıkama işlemlerinde ait sonuçlar (t=60 dk.)
- Tablo VI-24** NaOH çözeltileri ile yapılan yıkama işlemlerinde ait sonuçlar(t=60 dk.)
- Tablo VI-25** KOH çözeltileri ile yapılan yıkama işlemlerinde ait sonuçlar (t=60 dk.)
- TabloVI-26** HNO₃ çözeltileri ile Farklı Sürelerde Yıkanmış Afşin-Elbistan Linyitine Ait Analiz Sonuçları (kb)
- TabloVI-27** 1 M HCl çözeltileri ile Farklı Sürelerde Yıkanmış Afşin-Elbistan Linyitine Ait Analiz Sonuçları (kb)
- Tablo VII.1** Orijinal Afşin-Elbistan linyiti ve yıkanmış numunelerin sonuçları ve hesaplamalar

ŞEKİL LİSTESİ

- Şekil V-1** Afşin-Elbistan Linyitinin yıkama deneylerine ait akış şeması
- Şekil VI-1** Afşin-Elbistan Linyitinin Destille Su ile Yıkanmasına Ait Analiz Sonuçları (kb)
- Şekil VI-2** Afşin-Elbistan Linyitinin Farklı Konsantrasyonlarda HCl çözeltileri ile t=60 dk Yıkanmasına Ait Analiz Sonuçları (kb)
- Şekil VI-3** Afşin-Elbistan Linyitinin Farklı Konsantrasyonlarda HNO₃ Çözeltileri ile t=60 dk Yıkanmasına Ait Analiz Sonuçları (kb)
- Şekil VI-4** Afşin-Elbistan Linyitinin Farklı Konsantrasyonlarda H₂SO₄ Çözeltileri ile t=60 dk Yıkanmasına Ait Analiz Sonuçları (kb)
- Şekil VI-5** Afşin-Elbistan Linyitinin Farklı Konsantrasyonlarda HF Çözeltileri ile t=60 dk Yıkanmasına Ait Analiz Sonuçları (kb)
- Şekil VI-6** Afşin-Elbistan Linyitinin Farklı Konsantrasyonlarda NaOH Çözeltileri ile t=60 dk Yıkanmasına Ait Analiz Sonuçları (kb)
- Şekil VI-7** Afşin-Elbistan Linyitinin Farklı Konsantrasyonlarda KOH Çözeltileri ile t=60 dk Yıkanmasına Ait Analiz Sonuçları (kb)
- Şekil VI-8** Afşin-Elbistan Linyitinin NaOH- HCl ve KOH- HNO₃ Çözeltileri Ardışık Yıkanmasına Ait Analiz Sonuçları (kb)
- Şekil VI-9** Destille Su ile Yıkanmış Afşin-Elbistan Linyitinin Analiz Sonuçları- (kk:kuru kömür bazında)
- Şekil VI-10** Destille Su ile Yıkanmış Afşin-Elbistan Linyitinin Analiz Sonuçları- (kk:kuru kömür bazında)
- Şekil VI-11** HCl Çözeltileri ile Yıkanmış Afşin-Elbistan Linyitinin Analiz Sonuçları- (kk:kuru kömür bazında)
- Şekil VI-12** HCl Çözeltileri ile Yıkanmış Afşin-Elbistan Linyitinin Analiz Sonuçları- (kk:kuru kömür bazında)
- Şekil VI-13** Nitrik asit Çözeltileri ile Yıkanmış Afşin-Elbistan Linyitinin Analiz Sonuçları- (kk:kuru kömür bazında)
- Şekil VI-14** Nitrik asit Çözeltileri ile Yıkanmış Afşin-Elbistan Linyitinin Analiz Sonuçları- (kk:kuru kömür bazında)
- Şekil VI-15** HF Çözeltileri ile Yıkanmış Afşin-Elbistan Linyitinin Analiz Sonuçları- (kk:kuru kömür bazında)

- Şekil VI-16** HF Çözeltileri ile Yıkanmış Afşin-Elbistan Linyitinin Analiz Sonuçları-(kk:kuru kömür bazında)
- Şekil VI-17** H₂SO₄ Çözeltileri ile Yıkanmış Afşin-Elbistan Linyitinin Analiz Sonuçları-(kk:kuru kömür bazında)
- Şekil VI-18** Farklı Asit Çözeltileri ile Yıkanmış Afşin-Elbistan Linyitinin Toplam Kükürt Yüzdesi Analiz Sonuçları-(kk:kuru kömür bazında)
- Şekil VI-19** Farklı Asit Çözeltileri ile Yıkanmış Afşin-Elbistan Linyitinin Üst ısı Değer Analiz Sonuçları-(kk:kuru kömür bazında)
- Şekil VI-20** Farklı Asit Çözeltileri ile Yıkanmış Afşin-Elbistan Linyitinin Analiz Sonuçları(kb)
- Şekil VI-21** NaOH Çözeltileri ile Yıkanmış Afşin-Elbistan Linyitinin Toplam Kükürt Yüzdesi Analiz Sonuçları-(kk:kuru kömür bazında)
- Şekil VI-22** NaOH Çözeltileri ile Yıkanmış Afşin-Elbistan Linyitinin Toplam Kükürt Yüzdesi Analiz Sonuçları-(kk:kuru kömür bazında)
- Şekil VI-23** KOH Çözeltileri ile Yıkanmış Afşin-Elbistan Linyitinin Analiz Sonuçları-(kk:kuru kömür bazında)
- Şekil VI-24** KOH Çözeltileri ile Yıkanmış Afşin-Elbistan Linyitinin Analiz Sonuçları-(kk:kuru kömür bazında)
- Şekil VI-25** NaOH ve KOH Çözeltileri ile Yıkanmış Afşin-Elbistan Linyitinin Üst Isıl Değer Analiz Sonuçları-(kk:kuru kömür bazında)
- Şekil VI-26** NaOH ve KOH Çözeltileri ile Yıkanmış Afşin-Elbistan Linyitinin Toplam Kükürt Yüzdesi Analiz Sonuçları-(kk:kuru kömür bazında)
- Şekil VI-27** NaOH ve KOH Çözeltileri ile Yıkanmış Afşin-Elbistan Linyitinin Yüzde Kül Analiz Sonuçları

BÖLÜM I.

GİRİŞ VE AMAÇ

Kömür, halen dünya enerji talebinin %25'inden fazlasını karşılayan önemli bir yakıttır. Fosil kökenli tortul bir kayaç olan kömür, turba, linyit, taş kömürü ve antrasit olarak ana sınıflara ayrılmaktadır.

Ülkemizin katı fosil yakıt rezervinin çok büyük bir kısmını linyit kömürü oluşturmaktadır. Toplam rezerv miktarı 8.4 milyar ton olan linyit kömürü ülkemizin en önemli enerji kaynağıdır.

Ülkemiz kömür rezervlerinin en önemli kısmı Kahramanmaraş ilinin Afşin ve Elbistan ilçeleri arasındaki 120 km²'lik alana yayılmış olan 3.357 milyar ton kapasiteli Afşin-Elbistan linyitleridir. Afşin-Elbistan linyitlerinin nem içeriği % 50, kül içeriği %20, kükürt içeriği %1.5 ve alt ısı değeri ise 8.7 MJ/kg'dır[1].

Linyit kömürleri termik santrallerde elektrik enerjisi üretiminde, çimento sanayisinde , ısınma sektöründe ve son dönemlerde katı, sıvı ve gaz yakıt üretiminde ana ham madde olarak kullanılmaktadır. Yurdumuzda yılda 50-55 milyon ton linyit üretilmektedir. Üretim ve işletme kalitesinin yükseltilmesi ile doğal enerji kaynağımız olan linyitten daha yararlı ve kaliteli enerji üretiminin sağlanabileceği düşünülmektedir.

Ülkemizde kalkınma ve sanayileşme süreci içerisinde acil çözüm bekleyen enerji sorununun giderilmesi için fosil yakıtları etkin olarak değerlendirilmelidir. Ülkemiz için linyit kömürünün daha uzun yıllar önem taşıyacağına inanılmakta ve toplam enerji üretimindeki payının artırılması planlanmaktadır. Yurdumuzdaki linyitlerin kül ve nem içeriklerinin düşürülmesi ve ısı değeri artırılması için geliştirilecek sistemlerin yurt ekonomisi ve ekolojisine katkıda bulunacaktır. Doğal kaynaklarımızın sürdürülebilirliği çerçevesinde, işletme ve çevre problemlerinin giderilmesi açısından linyitlerin iyileştirilmesi büyük önem taşımaktadır.

Kömürden kaliteli yakıt ve enerji üretimi amacıyla uygulanan işlemlerden biri, kömürün demineralize edilmesidir. Orijinal ve iyileştirilmiş Afşin-Elbistan linyitleri analitik ve enstrümental yöntemlerle analiz edilerek ısı değeri, kısa analiz, kükürt türleri ve mineral madde yapıları incelenerek, temel özellikleri fizikokimyasal olarak incelenmiş ve iyileştirme sonuçları irdelenmiştir.

BÖLÜM II.

GENEL BİLGİLER

II.1 KÖMÜRÜN YAPISI

Kömür, enerji kaynaklarının en önemlilerinden birini oluşturan tortul kayadır. Kömür, çoğunlukla bitki parçalarından oluşmuş, yanabilir, katı, fosil kökenli yakıttır. Kömürün bileşimi ve karakteri, onu oluşturan organik ve inorganik bileşenleri ve bu bileşenlerin doğası ve oranları ile tanımlanır. Kömürün organik kısmı, humuslu maddelerden, inorganik kısım ise nem ve mineral maddeden oluşmaktadır[2].

II.1.1 Kömürün Organik Bileşenleri

Kömürler, makroskobik olarak, yataklanmaya dik kesitlerinde parlak, yarı parlak, mat veya ince bantlar halindedir. Bu karakteristik bantlar, onların fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değişimini gösterir. Çıplak gözle görülebilen bu bantlara litotip denir[3]. Litotipler sadece hümik kömürler olarak adlandırılan hümik yapı içeriği yüksek kömürlerde görülür.

Kömürler ince ve parlak kesitleri yardımı ile mikroskopta incelendiğinde bitki kökenli bileşenlerden oluştuğu görülmektedir. Kömürde biçim ve yapısı mikroskobik olarak tanımlanabilen en küçük organik birimlere, maseral adı verilir. Maseraller biçim ve yapıları ile kömürleşme süresinde korunmuş olan, kömürleşmiş bitki kalıntılarıdır. Kömür yapısında bulunan organik kökenli maseraller, kendilerini oluşturan bitki kalıntılarının fiziksel ve kimyasal yapılarına göre üç ana grupta toplanır. Bu gruplar, vitrinit, eksinit ve inersinit olarak adlandırılır.

Vitrinit ; kaverengi kömürlerde-linyitlerde hüminite olarak adlandırılır. Siyah renkli, çok düşük yansıtma özelliğine sahip ve kömür yapısı içerisinde düşük yoğunluklu, daha düşük karbon içerikli yapıdır. Vitrinit grubun özellikleri kömürleşme derecesine bağlıdır. Kömürleşme derecesi arttıkça, yansıyan ışıkta rengi siyahımsı griden beyaza kadar açılmaktadır[3]. Vitrinitler %77-96 karbon, %1-6 hidrojen, 51-16 oksijen içerir.

İnersinit grubu maseraller hidrojen fakir karbonca zengin uçucu madde içeriği daha düşük yapılardır. Bu grup maseraller daha çok bataklık ortamında oksitlenmiş ya da yanmış

organik maddelerden oluşur. Yansıyan ışıkta açık gri veya beyaz renklidirler. Üç mesarel grubu içerisinde en yüksek yansıtma sahiptirler. Esas kömürleşme süresinden önce oluştukları için kömürleşme süresinde oksijen ve hidrojen kaybederek karbonca zenginleşirler.

Eksinit grubu mesareller protein, selüloz ve diğer hidrokarbonların bakterilerle bozunması sonucunda oluşan, yansıtma derecesi en düşük gruptur. Hidrojen içerikleri ve uçucu madde içerikleri diğer iki gruptan daha yüksektir. Isı artışı ile kimyasal yapılarındaki parçalanmalar çok hızlı olmakta ve özellikle bitümlü kömürlerde ani bir değişiklik göstermektedir. Yansıyan ışıkta, kömürleşme derecesi arttıkça sarı-kahverengi- siyah renkler göstermektedirler[3].

II.1.2 Kömürün İnorganik Bileşenleri

Kömürdeki inorganik elementlerin toplamı mineral madde olarak incelenmektedir.

Mineral madde organik olarak bağ yapan karbon, hidrojen, oksijen, azot ve kükürt dışındaki tüm elementler olarak tanımlanır. Kömürdeki inorganik minerallerin ve elementlerin toplamıdır ve organik yapıyla bağ yapmış inorganik maddeler mineral maddedir. Kömürlerde mineral madde, çıplak gözle görülebilecek büyüklükten optik veya elektron mikroskobu ile görülebilen mikron boyutlarına kadar çeşitli boyutlarda olabilir.

II.1.2.1 Kömürün Mineral Madde Bileşenlerinin Sınıflandırılması

Kömürün demineralizasyonu işlemi ile ilgili metodun belirlenmesi için kömürün mineral madde bileşenlerinin tanımlanması gerekmektedir. Kömürün demineralizasyonu, kömürün yapısına, mineral madde kompozisyonuna ve bu mineral maddenin oluşum şartlarına, oluşum zamanına ve kömürün yapısındaki yerine ve konsantrasyonuna bağlıdır[4].

II.1.2.1.1 Oluşma Evrelerine Göre Sınıflandırma

Mineral maddeler kömürleşme sırasında veya sonrasında kömür bünyesine girmiş olan kömürün inorganik bileşenleridir. Kömürün mineral maddeleri pratik olarak Bünye (inheret) mineral maddesi ve Dış (adventitious) mineral madde olarak iki gruba ayrılarak sınıflandırılabilir.

II.1.2.1.1.1 Bünye (İnheret) Mineral Madde

Bünye mineral maddesi, turbaya ve daha sonra kömüre dönüşen bitkilerin inorganik kısmından kaynaklanmaktadır.

II.1.2.1.1.2 Dış (Adventitious) Mineral Madde

Dış mineral madde kömüre oluşum tamamlandıktan sonra katılmış kısımdır. Bünye mineral maddesi kömür zenginleştirilme yöntemleriyle uzaklaştırılmaz. Dış mineral

maddeler, kömürün organik yapısına dağılmamış olduğundan, fiziksel yöntemlerle kömürden ayrılabilir.

II.1.2.1.2 Kökenlerine Göre Sınıflandırma

II.1.2.1.2.1 Aşınma Kökenli Mineral Madde

Aşınma kökenli mineral madde, grubuna giren minerallerin kaynağı turbanın oluşturduğu bataklık dır dışındadır ve tanecikler su veya rüzgar yardımı ile bataklığa taşınmıştır. Killi mineraller ile kuvarsın aşınma kökenli olduğu kabul edilir.

II.1.2.1.2.2 Bitkisel Kökenli Mineral Madde

Bitkisel kökenli mineral madde grubunu oluşturan mineraller bataklık bitkilerinin inorganik bileşenlerinden kaynaklanır. Bütün bitkiler inorganik madde içerirler; içerdikleri inorganik madde miktarı ve bileşimi bitkinin türüne, dokusuna, yetiştiği toprağa ve iklime bağlı olarak değişir. En az inorganik madde derişimine odunun dokusu sahiptir. Kükürt, bitkilerin beslenmesi için gerekli bir element olduğundan kükürt bileşiklerinin kömürde bulunması şaşırtıcı değildir. bataklık bitkilerinin odunsu dokusunda alumina silika derişimi yüksektir. Bitkilerin kabuk ve yaprakları daha fazla inorganik madde içerirler; örneğin yaprakların kuru bazdaki kül içerikleri % 15-20 kadardır. Bitkisel kökenli mineral madde demir, fosfor, kalsiyum ve magnezyumca zengindir, çünkü bu elementler bitkilerin yaşaması için gereklidir.

II.1.2.1.2.3 Kimyasal Kökenli Mineral Madde

Kimyasal kökenli mineraller bataklık sulu çözeltilisinden kaynaklanmaktadır. Kömürün bünyesindeki mineraller, inorganik maddelerin kimyasal olarak çökmeleri veya çözeltiler ile turba veya kömürde önceden varolan organik ve inorganik maddelerin tepkimeye girmesi sonucu oluşmuş olabilir. Sulu çözeltideki iyonların kaynağı çeşitlidir. Kaynaklardan biri bataklık çevresindeki kayalardan yeraltı veya yüzey suları ile bataklığa taşınan iyonlardır. Çözünmüş maddelerin diğer kaynağı ise bataklığın içindedir; bitkilerin bozunması sonucu bitki dokusunda bulunan ve suda çözünebilen maddeler çözeltiye geçer. Bitkisel maddelerin organik bileşenlerinin bazıları da bozunma sırasında organometalik bileşikler halinde çözeltiye geçmektedir. Kömürün içerdiği pirit ve karbonatlar bu tür minerallerdendir.

II.1.2.1.3 Katılma Zamanına Göre Sınıflandırma

Mineraller kömüre tüm oluşum zamanlarında katılırlar ; fakat, kömüre mineral madde girişi açısından iki önemli dönem vardır. Mackowsky (1968) kömürün içerdiği mineralleri iki gruba ayırmıştır: Bu iki grup Ön-oluşumlu (Syngenetic) ve Son-oluşumlu (Epigenetik) mineral madde olarak isimlendirilir.

II.1.2.1.3.1 Kömürün Eş-oluşumlu Mineral Madde İçeriği

Eş-oluşumlu (Syngenetic) mineral madde kömürün turba birikimi aşamasından yumuşak linyit oluşumuna kadar olan süreçte kömüre katılmış olan mineral madde grubudur. Eş-oluşumlu mineral maddeler kömür damarları oluşumu sırasında kömürü oluşturan bitki birikimi içine dışarıdan gelerek girerler. Yıkanmış kömürlerde kül oluşturucuların ana kaynağı olan bu safsızlıklar kömürle iç içe olduklarından bağlı kül olarak da adlandırılırlar. Kömürü oluşturan mineral maddelerin çoğunluğu eş-oluşumludur(syngenetic'tir).

II.1.2.1.3.2 Kömürün Art-oluşumlu Mineral Madde İçeriği

Art-oluşumlu (Epigenetik) mineral maddeler kömürleşme sonrasında katı veya çözelti halinde kömüre girmiş ve çökelmişlerdir. Art-oluşumlu mineral maddeleri, ilk-oluşumlular kadar kömürle iç içe olmadıklarından, bunların kömür hazırlama yöntemleri ilke uzaklaştırılmaları daha kolaydır[5].

II.1.2.1.4 Kömürdeki Derişimlerine Göre Sınıflandırısı

Kömür mineral maddelerinin sınıflandırılması genellikle kömürdeki derişimleri esas alınarak yapılır; ancak çeşitli sınıflandırmaların dayandırıldığı derişim sınırları farklıdır. Meyers(1982) kömürün içerdiği mineral maddeleri ;

II.1.2.1.4.1 Majör Mineraller

Majör mineraller, kömürdeki toplam mineral maddenin % 10'undan fazlasını oluşturan bileşiklerdir.

II.1.2.1.4.2 Minör Mineraller

Minör mineraller, mineral madde derişimlerinin % 1-2'sini oluşturur. İz mineraller ise toplam mineral madde derişiminin %1'inden daha azını içerirler.

II.1.2.1.4.3 İz Mineraller

İz mineraller kömürdeki mineral madde derişiminin % 1'inin altında oranla yapıda bulunan bileşiklerdir. İz mineraller çoğunlukla bitkisel kökenlidir[5].

Kömürün mineral madde bileşenlerinin sınıflandırılmasına dair bir diğer tanımlamaya Y. Önal ve arkadaşlarının çalışmasına rastlanmaktadır. Y. Önal ve arkadaşları tarafından yapılan linyit kömürü çalışmalarında kömürün mineral maddesinin gerçek mineraller, suda çözülmüş tuzlar ve kömürün hidrokarbon yapısında bulunan elementler olarak gruplandırılmıştır[6].

II.1.2.2 Kömürün İçerdiği Mineral Bileşenleri

Linyit kömürünün en önemli özelliklerinden biri, inorganik maddenin büyük ölçüde organik yapıya bağlı olmasıdır. Linyitlerde kül oluşturucu maddeler olarak alüminyum,

silisyum, kalsiyum ve demir bileşikleri yanında, magnezyum, potasyum ve mangan bulunur. Kömür mineral madde içeriğinin ilk şekli bileşiminin tam olarak tanımlanması olası değildir[2]. Kömürün içerdiği mineral maddeler Tablo II.1’de verilmiştir[7].

Kalsiyum genellikle hümik asidin karboksil gruplarına tuz şeklinde bağlı olarak kalsiyum hümat şeklinde bulunur. Dopplerit adını alan bu yapılar suda çözünmezler. Özellikle yumuşak linyit yataklarında görülen doppleritin alüminyum humat jeli olması mümkündür. Kömür külü analizlerinde değişik doppleritlerde Al_2O_3 ’ün, alüminyum olarak kimyasal veya adsorptif halde humus maddelerine bağlı olduğu tespit edilmiştir. Kalsiyum içerikli minerallerde ayrıca kalsit, jips, dolomit ve fosforit halinde bulunurlar[8].

Sodyum, tuz kömürleri denen kömürlerde, kloritler yanında, hümata bağlı olarak da bulunur. Tuz kömürlerinin küllerindeki Na_2O oranı %20’ye kadar çıkabilir.

Magnezyum, özellikle mangan ve dolomit halinde bulunur. Demir mineralleri olarak, pirit, markasit ve melkovit yanında, hematit, magnetit ve siderit görülür. Ancak demir, hümik aside bağlı olarak bulunabilir[2].

Pirit ve markasit ise kömürde kristaller, küçük birikimler veya yumrular şeklinde bulunurlar. Pirit oluşumu turba bulamacında elektroliz yoluyla floküle olmuş, değişken su miktarlarına sahip ve sülfür azlığı nedeniyle değişen bir Fe:S stokiyometrik oranı gösteren jele bağlanabilir. Kristalin duruma geçişte önce melnikovit, daha sonra hidrojen konsantrasyonuna bağlı olarak yüksek alkali ortamda pirit, yüksek asiditede ise markasit oluşur. Basınç etkisi altında markasit piritte dönüşebilir, bu nedenle artan kömürleşme ile pirit daha stabil tipi oluşturur. Piritin oluşması için gerekli sülfür öncelikle kömürün bitkisel yasından kaynaklanır. Ana kaynak, parçalanması sırasında, bünyesindeki kükürt, uçucu hidrojen sülfür şeklinde ayrılan sistindir. Kükürt, yumurta akı maddelerinin parçalanmasından sonra, kömürün diğer organik bağları tarafından tutulabilir. Yeterli miktarda demir çözeltilerinin veya demir içerikli bileşimlerinin varlığında ise oluşan hidrojen sülfür derhal kükürt-demir bileşikleri (pirit, markasit) halinde çöker[2].

Tablo II-1 Kömürün İçerdiği Bazı Mineral Maddeler [5]

Grup	Mineral Madde	Formüller
Killer	Montmorillonit	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot XH_2O$
	Illit-Serisit	$Ka_2(AlSi_3O_{10})$
	Kaolinit	$Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$
	Halloysit	$Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$
	Klorit	$Mg_5Al(AlSi_3O_{10})(OH)_8$
Sülfürler	Pirit	FeS_2
	Markasit	FeS_2
	Sphalerit	ZnS
	Galen	PbS
	Kalkopirit	$CuFeS_2$
	Pirhotit	FeS
	Arsenopirit	$FeAsS$
	Millerit	NiS
Karbonatlar	Kalsit	$CaCO_3$
	Dolomit	$(Ca,Mg)CO_3$
	Siderit	$FeCO_3$
	Ankerit	$(Ca,Fe,Mg)CO_3$
	Witerit	$BaCO_3$
Sülfatlar	Barit	$BaSO_4$
	Gips	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
	Anhidrit	$CaSO_4$
	Bassanit	$CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$
	Jarosit	$(Na,K)Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$
	Szomolnokit	$FeSO_4 \cdot H_2O$
	Rozenit	$FeSO_4 \cdot 4H_2O$
	Melanterit	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$
	Coquimbit	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$
	Roemerit	$FeSO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$
	Mirabilit	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$
	Kiesrit	$MgSO_4 \cdot H_2O$
Sideronatrit	$2NaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 7H_2O$	

Tablo II-1 Kömürün İçerdiği Bazı Mineral Maddeler [5], Devamı

Silikatlar	Kuvars	SiO ₂
	Biotit	K(Mg,Fe) ₃ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH)
	Zirkon	ZrSiO ₄
	Tourmalin	Na(Mg,Fe) ₃ Al ₆ (BO ₃) ₃ (Si ₆ O ₁₈)(OH) ₄
	Garnet	(Fe,Ca,Mg) ₃ (Al,Fe) ₂ (SiO ₄) ₃
	Kyanit	Al ₂ SiO ₅
	Staurolit	Al ₄ FeSi ₂ O ₁₀ (OH) ₂
	Epidot	Ca ₂ (Al,Fe) ₃ Si ₃ O ₁₂
	Albit	NaAlSi ₃ O ₈
	Sanidin	KAlSi ₃ O ₈
	Ortoklas	KAlSi ₃ O ₈
	Augit	Ca(Mg,Fe,Al) ₅ (Al,Si) ₂ O ₆
	Hornblende	NaCa ₂ (Mg,Fe,Al) ₅ (SiAl) ₈ O ₂₂ (OH) ₂
	Topaz	Al ₂ Si ₄ (OH,F) ₂
Oksit ve Hidroksitler	Hematit	Fe ₂ O ₃
	Magnetit	Fe ₃ O ₄
	Rutil	TiO ₂
	Limonit	FeO.OH.nH ₂ O
	Goethit	FeO.OH
	Lepidocrocit	FeO.OH
	Diaspore	AlO.OH
Klorürler	Halit	NaCl
	Silvit	KCl
	Bişofit	MgCl ₂ .6H ₂ O
Fosfatlar	Florapatit	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (F,Cl,OH)

II.2 KÖMÜRÜN KÜKÜRT İÇERİĞİ

Kömürde kükürt, kömürün organik veya inorganik yapısı içerisinde olmasına bağlı olarak iki farklı şekilde sınıflandırılmaktadır. İnorganik yapı içerisinde bulunan kükürt bileşiklerinde inorganik kükürt ve organik yapıya bağlı olarak bulunan kükürt bileşenlerine de organik kükürt adı verilmektedir. İnorganik kükürt, sülfatlar, sülfür bileşikleri ve piritin

içerdiği kükürt miktarlarının toplamından, organik kükürt ise kömürün hidrokarbon yapısıyla bağ yapmış kükürt bileşiklerinden oluşmaktadır.

Kömürün içerdiği iki farklı kükürt türü (inorganik ve organik) kömürün işlem gördüğü prosese bağlı olarak farklı davranışlar içerisinde girebilmektedirler. Kömürdeki kükürt türleri karbonizasyon işlemi sırasındaki davranışı bakımından uçucu ve uçucu olmayan kükürt (sabit kükürt) olarak ikiye ayrılır[9]. Kömürün yanması sırasında da kömürdeki kükürt iki farklı şekilde tanımlanabilir. Bunlar, yanabilir kükürt; olarak adlandırılan kömürdeki kükürt bileşiklerinin oksidasyonu sonucu oluşan kükürt oksitlerinin yanma gazları ile birlikte atmosfere atılan kısmı ve yanıcı olmayan kükürt; kömürün oksidasyonundan geriye kalan kül bünyesinde tutulan kükürtlü bileşiklerin bütünüdür.

II.2.1 Sülfat Kükürdü

Sülfat kükürdü oksitlenmemiş kömürde, jips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve barit (BaSO_4) bileşikleri halinde az miktarda bulunmaktadır. Oksitlenmiş kömürde ise, piritin oksitlenmesi sonucunda szomolnokit ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ve rozenit ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) gibi bazı sülfat bileşikleri de oluşmaktadır[9]. Sülfat kükürdü toprak alkali metallerin sülfatları halinde de kömürün bünyesinde bulunabilir.

II.2.2 Sülfür ve Disülfür Kükürdü

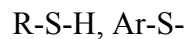
Fe_2 bileşiğinin iki farklı kristal yapısı, disülfürlerin büyük kısmını oluşturmaktadır. Piritin kristal yapısı kübik ve özgül ağırlığı 5 g/cm^3 , markasitin kristal yapısı rombik ve özgül ağırlığı $4,87 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Pirit, markasite oranla daha kararlı ve daha az reaktiftir. Markasit, $723 \text{ }^\circ\text{K}$ ($450 \text{ }^\circ\text{C}$)'de ısıtıldığında piritte dönüşmektedir[8]. Kömürde bulunabilen diğer sülfür bileşikleri ise; pirotin (Fe_7S_8), sfalerit (ZnS), galen (PbS) ve kalkopirit (CuFeS_2) [9]. Ayrıca sülfür nadir olarak millerit (NiS) veya çok az oranda diğer sülfürler halinde bulunabilir.

II.2.3 Organik Kükürt

Organik kükürt, kömürde hidrokarbon yapıya bağlı olarak bulunan kükürt şeklidir. Organik kükürt bileşikleri kömürde asıl yapının bir parçası olarak düzgün dağılmış halde bulunurlar. Bu tür kükürdün kökeni, kömürü oluşturan bitkisel maddelerin proteinlerinin içerdiği aminoasitlerdir. Kömürdeki organik kükürdün alifatik veya aromatik tiyoller, sülfürler, di sülfürler, dibenzotiofeler ve tiofenler halinde olduğu belirtilmektedir[8].

Kömürde bulunan organik kükürt türleri şu şekilde sınıflandırılmaktadır[8].

i. Alifatik veya aromatik tiyoller (merkaptanlar)



ii. Alifatik, aromatik veya karışık sülfürler

R-S-R, Ar-S-Ar, R-S-Ar

iii. Alifatik, aromatik veya karışık di sülfürler

R-S-S-R, Ar-S-S-Ar, R-S-Ar

iv. Tiyofen tipindeki halkalı bileşikler

Tiyoller, linyitlerde ve uçucu madde içeriği yüksek olan bitümlü kömürlerde, düşük uçucu madde içeren kömürlere oranla daha fazla bulunmaktadır. Kömürleşme derecesi yükseldikçe tiyofenik kükürt oranı da yükselmektedir[10].

II.2.4 Uçucu Kükürt

Kömürün karbonizasyonu sırasında, kömürdeki kükürtlü bileşiklerin ısı etkisiyle parçalanması sonucunda kömürün yapısından ayrılarak gaz ürün haline dönüşen kükürt kısmıdır. Kömür özelliklerine (nem, kükürt türleri, kömürün gözenek yapısı, v.b) ve karbonizasyon sırasındaki proses değişkenlerine (sıcaklık, basınç, ortam atmosferi,v.b) bağlı olarak kömür bünyesinde bulunan kükürt türlerinden bir kısmı uçucu hale geçebilmektedirler. Uçucu kükürdün kaynağı kömürde bulunan organik ve inorganik kükürt bileşikleridir. Karbonizasyon sırasında sülfat kükürdü piritik kükürt ve organik kükürt bileşikleri ısı etkisiyle parçalanmaktadır. Bu parçalanma sonucu farklı kükürtlü bileşikler oluşmakta ve bu bileşikler gaz faza geçerek katı bünyesinden uzaklaşmaktadır. Gaz faza geçerek katı bünyesinden ayrılan kükürt miktarı uçucu kükürt olarak nitelendirilmektedir. Kömürün ısı bozunması (pirolizi) sırasında kömürdeki kükürt içeriğinin bir kısmı bozunarak H₂S, COS, CS₂ ve bazen de çok az miktarda SO₂ bileşiklerini oluşturmakta ve bu bileşikler gaz faz ile birlikte katı bünyesinden ayrılmaktadırlar[11].

II.2.5 Sabit Kükürt

Kömürün karbonizasyonu sonucu elde edilen ürün katı ürün (char) içerisinde kalan kükürt türleridir. Sabit kükürt, kömürün bünyesinde varolan kükürtlü bileşiklerden bozunmadan geriye kalan veya bozunma sırasında bir başka kristal şekline dönüşen kükürtlü bileşiklerden oluşur. Bu bileşikler proses şartlarına bağlı olarak bozunmadan geriye kalan sülfatlı bileşikler, piritik kükürt, organik kükürt bileşikleri ve ısı bozunma sırasında oluşan kükürtlü bileşiklerin mineral madde ile etkileşimi sonucu meydana gelen çeşitli metal sülfürlerdir. Ayrıca önce bozunarak gaz hale geçen, ancak daha sonra kömürün organik yapısı tarafından yakalanan kükürt bileşikleri de piroliz ürünü kömürün bünyesinde kalabilmektedir [11]. Kömürün mineral yapısı içerisinde bulunan kalsiyum, magnezyum ve kükürtlü bileşiklerle metal sülfürleri oluşturabilecek diğer metaller (Na, K, Fe gibi) sabit kükürt miktarını artırırlar. Ancak araştırmalar en etkin elementin Ca olduğunu belirtmektedir [10].

II.2.6 Yanabilir Kükürt

Kömürün oksijen varlığında yakılması sonucu kükürt dioksit haline dönüşerek yanma gazlarıyla birlikte açığa çıkan kükürt biçimidir. Yanar kükürt miktarı kömür özelliklerine (kömürdeki kükürt türleri, kömürün mineral maddesi, vb.) ,proses tipine (akışkan yatak, sabit yataklı yakma sistemi, vb.) ve proses koşullarına (yakma sıcaklığı, hava fazlalık kat sayısı,vb.) bağlı olarak değişmektedir[12]. Kömürün yanması sırasında kömür bünyesindeki kükürtlü bileşikler oksijen ile yanması sonucunda ana bileşen olarak SO₂ oluşur. Proses ve proses koşullarına bağlı olarak SO₂ yanında SO₃ ve H₂S gibi bileşiklerin varlığı da gözlenebilmektedir[12].

II.2.7 Yanıcı Olmayan Kükürt

Kömürün yakılması sonucu geriye kalan kül içerisinde bulunan kükürt miktarıdır. Kömürün yanma sıcaklığına ve kömürün mineral madde içeriğine bağlı olarak yanıcı olmayan kükürt miktarı değişiklik gösterir. Kömürün yanmasından geriye kalan kül bileşiminde asal bileşen CaSO₄ bileşiğidir. CaSO₄ yanında diğer alkali sülfatlarında kömürün yanması sırasında oluşumu mümkündür. Bunun yanında prosese ve proses değişkenlerine bağlı olarak CaS veya diğer metal sülfürlerin oluşumları da mümkün olabilmektedir[13].

BÖLÜM III.

KÖMÜR ÖZELLİKLERİNİN DEĞERLENDİRİLMEMEYE ETKİSİ

III.1. UÇUCU MADDENİN ETKİSİ

Kömür, oksijensiz ortamda belirli bir süre ısıtıldığında (örneğin 950 °C’de ve 7 dk.) kömür, kimyasal olarak değişime uğrar. Kömürden, çoğunluğu hidrojen, karbon monoksit, metan ve diğer hidrokarbonlar gibi yanıcı gazlar, karbondioksit ve su buharı gibi yanmayan gazlar ve katran buharlarından oluşan uçucu madde çıkışı olur. Kaba nem ve bünye nemi uçucu maddeye dahil edilmez ancak, kömürün ayrışması sonucu oluşan su buharı, uçucu madde içerisinde yer alır. Uçucu madde, çoğunlukla kömürün organik kısmından kısmen ise kömürdeki minerallerden oluşur.

Değişik yaşlardaki kömürlerin uçucu madde bileşimleri ve uçucu madde yüzdeleri farklılık gösterir. Kömürün yaşı arttıkça içerdiği uçucu madde miktarı ve uçucu madde içerisindeki yanmadan kalan gaz miktarı azalır[11]. Kömürleşme derecesi arttıkça azalan uçucu madde miktarı, kömürün önemli proseslerinden gazlaştırma ve piroliz için önem taşımakta ve bu işlemlerde, işletim sistemleri açısından kolaylık sağlamaktadır.

III.2. MİNERAL MADDENİN ETKİSİ

Mineral madde organik olarak bağ yapan karbon, hidrojen, oksijen, azot ve kükürt dışındaki tüm elementler olarak tanımlanır. Kömürdeki inorganik minerallerin ve elementlerin toplamıdır, organik yapıyla bağ yapmış inorganik maddeler de mineral madde olarak tanımlanır[5].

İçerdiği mineral madde, kömürün üretimini, hazırlanmasını ve kullanımını etkilemektedir. Bu işlemlerin başarısı, kömürün içerdiği mineral maddenin özelliklerine bağlıdır. Kömürün sıvı yakıt ya da organik kimyasal üretmek üzere kullanımı mineral yapısı ile doğrudan ilişkilidir. Kömürün temiz yakıtı dönüştürülmesi amacı ile uygulanan, sıvılaştırma, gazlaştırma ve piroliz işlemleri de kömürün içerdiği mineral madde miktarından , türünden ve dağılımından önemli ölçüde etkilenmektedir.

İçerdiği mineral madde, kömürün üretimini, kullanımını ve hazırlanmasını etkiler. Kömürün kullanımını sırasında ortaya çıkan bir çok sorunun kaynağı mineral madde içeriğidir. Kömür, bir yakma ünitesinde yakıldığında , içerdiği mineral maddeler kimyasal ve fiziksel değişime uğrar ve kilinkler oluşumu, korozyon, cüruf ve kurum oluşumu gibi sorunlar yaratır.

Türk linyitlerinin mineral içeriklerinin yanma özelliklerine etkilerini araştırmak amacıyla gerçekleştirilen çalışmalarda varılan sonuçlar şu şekilde özetlenebilir [5]:

Linyit numunelerinin (CaO), (CaO +Na₂O), (CaO + K₂O + Na₂O) ve (CaO + Na₂O + K₂O + MgO) içeriklerinin artması, tutuşma sıcaklığının düşmesine neden olur. (CaO + Na₂O) en büyük etkiye sahiptir. Ayrıca bu içerikler yanma ısılarını verme hızını artırır. Bu konuda en büyük etkiyi (CaO + Na₂O + K₂O + MgO) gösterir. Numunelerin mineral madde içeriklerinin giderilmesi yanma ısılarının yayılma hızını önemli ölçüde yavaşlatmaktadır.

Mineral maddelerin, linyit numunelerinin yanma hızına etkileri, sıcaklığın yükselmesiyle artmaktadır.

Mineral maddenin giderilmesi, linyit numunelerinin yanma eğrilerinin daha yüksek sıcaklıklara kaymasına neden olmaktadır[5].

Kömürün mineral madde miktarının giderilmesi ya da azaltılması üzerine yapılmış olan çalışmalara verilebilecek basit ve temel örnekler şöyledir:

K.M. Steel ve arkadaşlarının Avusturalya kömürleri üzerine yaptıkları çalışmada, kömürlerin HCl ve HF çözeltileri ile yıkanmaları sonucunda mineral içeriğinin ağırlıkça % 0,1'in altına indirilebilmiştir. Önce HCl çözeltileri, ardından HF çözeltileri ile yıkanan kömürde sadece piritik kükürdün varlığı saptanmış ve iyileştirme çalışmaları açısından kayda değer sonuçlar elde edilmiştir. Mineral madde içeriğinin ağırlıkça % 0,1'in altına olan kömürler, UCC- Ultra Temiz Kömür (Ultra Clean Coal) olarak adlandırılır. UCC kömürün özelliği, doğrudan elektrik enerjisi üretiminde kullanılabilir olmasıdır. Bu özelliği ile ekonomik ve çevresel yararları açısından, kömürün mineral madde içeriğinin düşürülmesi ile ilgili çalışmalara örnek teşkil etmektedir[14].

D. Vamvuka ve V. Agridiotis tarafından yapılan araştırmalarda, linyitlerin köpükte yüzdürme işlemleri ile yıkanması ve minerallerinin uzaklaştırılması ile ilgili deneyler yapılmıştır. Nötral, asidik ve alkali çözeltilere göre katyonik, iyonik ve non-iyonik yapıların daha iyi sonuçlar verdiği ve en iyi çözelti yapısının katyonik yüzdürücüler olduğu yapılan kül incelemelerinde belirlenmiştir. Düşük verimli kükürtler olan linyitlerin kirliliğinin oksidasyonla giderildiği ve bu sayede ekonomik ve çevresel kazançlar elde edildiği belirtilmektedir. pH, zeta potansiyeli, partikül büyüklüğü ve yığın yoğunluğu üzerinde durularak kül incelemeleri

yapılmıştır. Katyonik yüzdürücülerin (pH=8,5'te) alkalın ortamda kullanımını ile minerallerin giderilmesi açısından önemli sonuçlar elde edilmiştir[15].

III.3. KÜKÜRT TÜRLERİNİN ETKİSİ

Kömürün ısı eldesi için direkt yakımı, kömürü ülkemizdeki en yaygın kullanım alanıdır. Kömür yakıldığında içerdiği kükürdün büyük kısmı kükürt dioksit halinde baca gazları içerisinde atmosfere katılmaktadır. Oluşan kükürt dioksit rüzgar gibi hava koşullarının etkisi ile yerleşim bölgelerinde insan sağlığını tehdit etmektedir. Düşük kalitedeki linyit kömürlerinin hiçbir kükürt giderme işlemine tabi tutulmadan yakılması bu sorunun başlıca kaynağıdır.

Kömürün yakıt olarak kullanılmasından önce kükürt miktarının azaltılması çevre sağlığı açısından önem taşımaktadır. Kömürdeki kükürt içeriğini azaltmak için fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerin varlığı bilinmektedir. Fiziksel yöntemler kömürün organik ve inorganik kısmının farklı özellikler içermesi ilkesine dayanır. Kimyasal kükürt giderme yöntemleri, kükürlü bileşiklerin girdiği tepkimeler ile kolayca uzaklaştırılabilen yapılara dönüştürülmesi ile uygulanır. Bu iki yöntem Bölüm IV.'de ele alınmıştır. Ayrıca kömürün kükürdünün uzaklaştırılması için kükürt giderici özellikteki mikroorganizmaların kullanıldığı biyolojik kükürt giderme yöntemleri uygulanmaktadır.

Kömür içerdiği kükürt, sadece hava kirliliğine değil aynı zamanda işletim sistemlerini olumsuz etkileyen cüruf oluşumu, kazan borularının tıkanması ve yakma sistemlerinde korozyon gibi problemlere de sebep olmaktadır[16].

Kömürde kükürdün gidermesi için pek çok çalışma yapılmıştır. H. Karaca ve K. Ceylan'ın hazırladığı ve Türk linyitlerinin hidrojen peroksitle muamelesine ait çalışmada kömürün içerdiği kükürt miktarının azaltılmasına dair sonuçlar dikkati çekmektedir. Su ya da 0,1 N H₂SO₄ ile kullanılan H₂O₂ 'in kömürdeki organik yapıları etkileyerek, organik yapı miktarının azaltılmasına dair geçerli sonuçlar elde edilmiştir. Linyit kömüründeki toplam kükürt miktarının yıkama işleminden sonra azalmıştır ve ürünün SO₂ emisyonu da dikkate değer oranda düşmüştür. Sonuçlar, işlemin yüksek piritik kükürt içeren kömürler için de geçerli olacağını öngörmektedir, ayrıca difüzyona dair özelliklerin pirit oksidasyonunda hız kontrolünü belirlediğini ortaya koyar[17].

P. Balaz ve Ç.A.'nın Slovak kömürleri üzerine yaptığı çalışmalar, öğütme ve sulu kostikle yıkama işlemini açıklamaktadır. Elde ettikleri sonuçlara göre NaOH ile yıkamaya tabi tutulan kömürde piritik kükürt miktarı % 3,0'dan % 1,5'e inmiştir. Ayrıca aqua NaOH ile yapılan yıkamada erimiş kostikle yapılarına göre 6 kat daha az NaOH tüketilmiştir[18].

III.4 ISIL DEĞERİN ETKİSİ

Ülkemizde kömür doğrudan yakıt olarak kullanılmaktadır ve bilindiği gibi kullanılan kömürün ısı değeri yüksek oluşu kömürün kullanımı açısından istenilen özelliğidir. Kömürün ısı değeri, birim ağırlıktaki yakıtın tamamen yanması sonucu açığa çıkan ısı biriminin sayısıdır. Isıl değer tayini, kömürün enerji içeriğinin doğrudan ölçülmesi olduğundan, bir kömürün yakıtın değerini saptamak amacıyla uygulanan tüm laboratuvar analizlerinin en önemlisidir.

Kömürün ısı değerinin saptanması için en çok uygulanan yöntem, kömürün oksijen kalorimetre bombasında yakılmasıdır. Bu yöntemde kömür bir bomba içinde, basınç altında, oksijen ile sabit hacimde yakılarak, açığa çıkan ısı ölçülür. Kalorimetre bombasında gerçekleştirilen yanma sırasında kömürdeki nem önce buharlaşır, sonra da sıvı su halinde yoğunlaşır ve yoğunlaşma ısısını verir. Bu nedenle, kalorimetre bombasında yakma yöntemi ile saptanan yanma ısısına *üst ısı değeri* denir. *Alt ısı değeri* ise, oluşan tüm suyun yoğunlaşma ısısının, üst ısı değerinden çıkarılması yoluyla bulunur[19].

BÖLÜM IV.

KÖMÜRÜN KÜKÜRDÜNÜN GİDERİLMESİ

IV.1. FİZİKSEL İŞLEMLER

Kömürün organik ve inorganik kısımları birbirinden farklı özelliklere sahiptir. Örneğin; Kömürün inorganik bileşenlerinin özgül ağırlığı 2 ile 5 arasında değişirken organik bileşenlerinin özgül ağırlığı 2'den küçük değerlerde değişmektedir. Yüzey özellikleri açısından karşılaştırıldığında ise, kömürün organik kısmı hidrofob özellikte, pirit dışındaki inorganik yapı ise güçlü hidrofil yapıdadır. Kömürün organik ve inorganik kısımlarının manyetik özellikleri de birbirinden farklıdır, organik yapı diyamanyetik özellik gösterir, demir içerikli inorganik yapı ise paramanyetik özelliktedir. Kömürün inorganik ve organik kısımları arasındaki özellik farklılıklarından yararlanılarak yapılan kükürt giderme işlemleri fiziksel işlemler olarak sınıflandırılır. Fiziksel yöntemlerle, kömürün sadece inorganik kükürt içeriğinde belli oranlarda azalma sağlanabilmektedir. En yaygın olarak kullanılan fiziksel ayırma yöntemleri yüzey özelliklerini esas alan yöntemler, magnetik ve elektro statik yöntemlerdir. Kömürdeki inorganik kükürdün azaltılması, kükürt mineralinin tipine, serbestleşme derecesine ve kömürün rankına bağlıdır[16].

IV.1.1 Özgül Ağırlık Farkına Dayalı Ayırma Yöntemleri

Özgül ağırlık farkına dayalı ayırma yöntemlerinde, özgül ağırlığı, kömürün organik kısmının özgül ağırlığı ile piritin özgül ağırlığı arasında olan sıvıya, öğütülmüş kömürü tozunun batırılmasında, sıvıdan hafif organik kısmın yüzmesi ve ağır olan inorganik kısmın batması esası temel alınmaktadır[15].

IV.1.2 Yüzey Özellikleri Farkına Dayalı Ayırma Yöntemleri

Yüzey özellikleri farkını temel alan üç önemli yöntem seçimli yağ aglomerasyonu, çözücü ile ayırma ve flatsyondur; Seçimli yağ aglomerasyonu , kömür tozlarının sudaki süspansiyonuna yağ ilavesi ile hidrofil taneciklerinin yüzeyinin seçimli olarak yağ ile kaplanarak taneciklerin topaklaşması ve bu aglomere yapıların elenerek ayrılması olarak

açıklanır. Çözücü ile ayırma yöntemi, kömürün sudaki süspansiyonuna karıştırılan çok miktarda organik çözücünün, kömürün organik kısmını yapısına alması ve su fazında kalan inorganik kısımdan dekante edilerek ya da filtrasyon ile ayrılması şeklinde uygulanır. Endüstriyel ölçekte kullanılan flatosyon yöntemi ise ince taneli kömür süspansiyonlarında hava kabarcıklarının geçirilmesi ve hidrofob kömür taneciklerinin bu hava kabarcıklarına tutunarak süspansiyonun yüzeyine doğru hareketi ile hidrofil minerallerden köpük kullanılarak ayrılması yöntemidir[15].

Fiziksel kükürt giderme yöntemleri kullanılarak pek çok deneysel çalışma yapılmıştır. D. Vamvuka ve arkadaşlarının Yunanistan kömürleri ile hazırladığı çalışma froth flotasyon yöntemine örnektir. Bu çalışmada, düşük ısı enerjili linyitlerde kükürt giderilmesi amacı ile farklı pH değerlerinde, farklı tanecik boyutlarında ve farklı yoğunlukta çözeltilerle flotasyon işlemi yapılmıştır. Yüksek oksijen içerikli düşük ranklı kömürlerinin hidrofilik fonksiyonel yapıları nedeni ile düşük akış gücüne sahip olmalarının temizleme işlemini zorlaştırdığı ortaya konmuştur

Fiziksel ayırma yöntemleri genel olarak mineral yapının fiziksel özelliklerinin farklılığına dayanmaktadır. Bu yöntemler, tamamen ayrılmayan minerallerin ayrılmasında yetersiz kalmaktadır. Bu sebeple kimyasal ayırma yöntemlerine başvurulmaktadır. Başta linyit kömürleri olmak üzere düşük rank özellikli (low-rank) kömürler flotasyon yöntemi ile temizlemesi en zor kömürlerdir. Kömürün yüksek oksijen içeriği ve yüzey yapısında bulunan hidrofil fonksiyonel grupları linyitin akış gücünün düşmesine ve bunun sonucu olarak flotasyon ile temizlenmesini zorlaştırır[15].

IV.2. KİMYASAL İŞLEMLER

Fiziksel kükürt giderme yöntemleri, kükürlü bileşiklerin doğrudan tepkimeye girerek kömürden uzaklaştırılması ya da kömürden kolayca uzaklaştırılacak bir yapıya dönüştürülmesi esasına dayanır. Kömürün kükürdünün giderilmesinde en etkili yöntem olan kimyasal kükürt giderme yöntemlerinin anlaşılabilmesi için kömürün kükürt türlerinin farklı ortamlarda girdiği tepkimelerinin değerlendirilmesi gerekir.

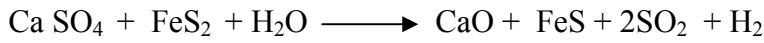
Kimyasal kükürt giderme işlemlerinde kullanılan başlıca metodlar arasında, kömürün asit çözeltisi ile yıkanması, yüksek sıcaklıkta ve basınç uygulanarak bazik çözeltilerle yıkanması ve erimiş kostik banyolarının kullanılması yer almaktadır[4]. Fiziksel işlemler ile kıyaslandığında, kimyasal işlemlerin uygulanmasının daha zor ve maliyetinin daha yüksek olduğu görülmektedir.

E. Bolat ve arkadaşları yüksek kül içerikli Amasra kömürleri için demineralizasyon yöntemi geliştirmişlerdir. Bu çalışmada fiziksel kükürt giderme yöntemlerinin sınırlı etkileri nedeni ile kimyasal işlemlerin temiz kömür eldesi için tek çözüm olacağı belirtilmektedir[4]. Kömürün farklı asidik ve bazik çözeltilerle yıkanmasına dayalı kimyasal işlemler sonunda Amasra kömürünün demineralize edilebileceği deneysel olarak gösterilmiştir[4].

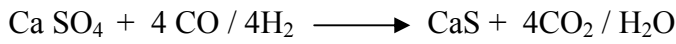
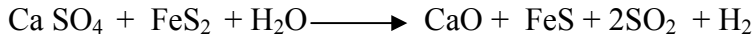
IV.2.1 Sülfat Kükürdü Tepkimeleri

IV.2.1.1 İner ve İndirgen Ortamdaki Tepkimeler

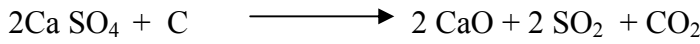
Kömürün pirolizi sırasında sülfatların piritle reaksiyonun sonucu SO₂ konsantrasyonunda artış gözlemlenebilir.



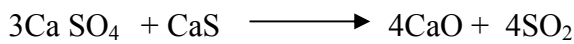
Kükürt dioksit oluşumu kalsiyum sülfatın karbon monoksit ile tepkimesi sonucunda meydana galmaktadır veya bu tepkime ortamında H₂ bulunması halinde CaS oluşumuna da neden olabilir.



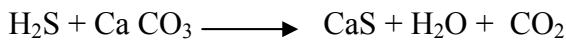
Kalsiyum sülfatın katı karbon ile indirgenerek dekompozisyonu aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.



Bu tepkime aşağıdaki şekilde de ifade edilebilir.

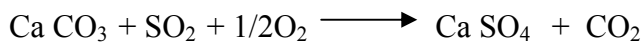


Piroliz sırasında oluşan gaz içerisindeki kükürtlü bileşikler kömürdeki alkali içeriği tarafından tutulabilirler.

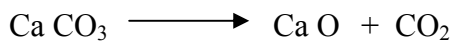


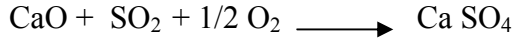
IV.2.1.2 Oksijen Atmosferindeki Tepkimeler

950 C°'nin üzerinde CaSO₄ bozunmaya başlar, CaSO₄'ün oksijen atmosferindeki bozunma sıcaklığı 1200 C°'dir. Yanma sıcaklığının 700 C°'ye ulaşması halinde kalsit ile SO₂ arasında doğrudan bir sülfatasyon tepkimesi başlar.



Ancak yanma sıcaklığı 800-900 °C olduğunda kalsit, önce kalsine olur ve daha sonra kalsiyum oksit ile kükürt dioksit tepkimeye girerler.





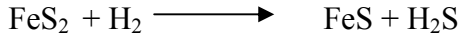
IV.2.2 Piritik Kükürdün Girdiği Tepkimeler

IV.2.2.1 İnert ve İndirgen Ortamdaki Tepkimeler

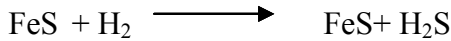
Piritin ısıtılmasıyla önce çeşitli manyetik sülfürler (FeS_{1+x}) ($0 < X < 1$) oluşmaktadır. en yüksek manyetik özellik, $X=0,12$ olduğunda, yani % 47,1 oranında demir içeren $\text{FeS}_{1,12}$ bileşiğinde ortaya çıkmaktadır. Piritin bu dönüşümü, azot akımında $473 \text{ }^\circ\text{K}$ 'de, kapalı tüpte ise $623 \text{ }^\circ\text{K}$ 'de başlamakta ve sıcaklığın artması ile hızlanmaktadır. Oluşan ürünlerin kükürt içeriği de sıcaklığın etkisi ile değişmektedir. FeS 'e dönüşme $973 \text{ }^\circ\text{K}$ 'de tamamlanmaktadır. Kükürtçe zengin demir sülfürler sadece 573 K° 'in altında zararlıdır. Bu bileşikler, 623 K° 'den itibaren kükürdü kaybederler.

Demir sülfürlerin ısı etkisiyle bozunmasından açığa çıkan kükürt, kömürün hidrokarbon matriksi ile tepkimeye girerek, karbon-kükürt bağı oluşturur. İnorganik kükürdün bu şekilde organik kükürde dönüşmesi, $973 \text{ }^\circ\text{K}$ ve daha yüksek sıcaklıkta oldukça hızlıdır[15].

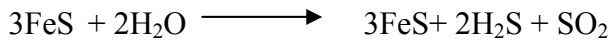
Hidrojen, $713 \text{ }^\circ\text{K}$ 'de piritle tepkimeye girmeye başlamakta ve $803 \text{ }^\circ\text{K}$ 'de pirit tamamen demir sülfüre dönüşmektedir.



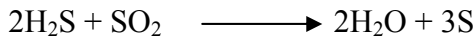
Sıcaklığın $1173 \text{ }^\circ\text{K}$ 'e yükseltilmesi, demir sülfürün hidrojenle tepkimeye girerek elementel demiri oluşturması ile sonuçlanır.



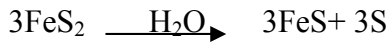
Su buharı ile pirit arasındaki tepkime $653 \text{ }^\circ\text{K}$ 'de başlamaktadır. Sıcaklığın $953 \text{ }^\circ\text{K}$ 'e yükseltilmesi ile tepkime oldukça hızlanmaktadır.



Oluşan H_2S ve SO_2 de kendi aralarında tepkimeye girmektedirler.



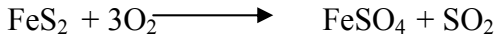
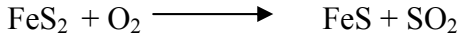
Toplam tepkime;



Su buharı, piritin demir sülfüre ve elementel kükürde dönüşmesinde katalizör rolü oynamaktadır. Su buharının etkisiyle, piritin azot atmosferi altında $823 \text{ }^\circ\text{K}$ olan ayrışma sıcaklığı, $653 \text{ }^\circ\text{K}$ 'e düşmektedir. Sıcaklığın $973 \text{ }^\circ\text{K}$ 'e yükseltilmesiyle yeni bir tepkime başlamakta ve manyetik demir oksitler oluşmaktadır[18].

IV.2.2.2 Oksijenle Girdiği Tepkimeler

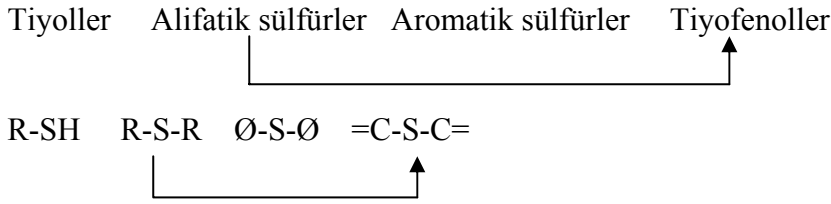
Piritin 883 °K’de oksijenle girdiği tepkimelere ait denklemler aşağıdaki şekildedir.



Oluşan Fes ve FeSO₄ yeniden tepkimeye girerek demir oksitleri oluşturmaktadır. Piritin yapısında buluna kükürt, oksijen etkisiyle yaklaşık 1083 °K’de büyük ölçüde giderilmektedir.

IV.3 Organik Kükürt Türlerinin Tepkimeleri

Kömürleşme sürecinde organik kükürdün değişimi aşağıdaki şekilde gerçekleşir[10].



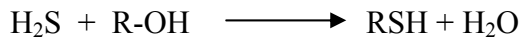
IV.3.1 İnert ve İndirgen Ortamdaki Tepkimeler

Alifatik tiyollerin 160-180 °C’de bozulduğu bildirilmiştir. Kömürdeki organik kükürt türlerinin indirgen veya inert ortamdaki giderilme sıcaklıkları;

Tiyoller 180-390 , Disülfürler 400-450 , Dialkilsülfürler 480-580 , Arilalkilsülfürler 440-560 , Diarilsülfürler 500-630 °C’ dir.

Piroliz sıcaklığının artması sırasında bir çok araştırmacı 400 °C üzerinde organik kükürt miktarında artma gözlemlemiştir. Çift bağların fazlalığında H₂S olefinlerle reaksiyon vererek tiyol ve sülfürleri oluşturur.

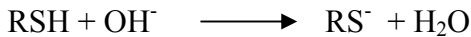
H₂S alkollerdeki OH grubunun yerine de geçebilmektedir.



Kok içerisinde yüksek sıcaklıklarda tiyofenik grubun yüksek olduğu gözlenmiştir.

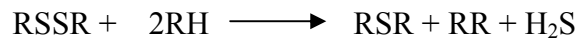
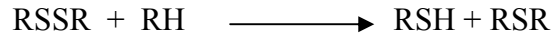
IV.3.2 Merkaptan ve Tiyollerin Girdiği Tepkimeler

Tiyoller ve merkaptanlar, oksijen içerikli diğer benzer yapılar göre daha asidik özelliktedirler. Tiyofenler, fenollere oranla 10⁴ kez daha asidiktir. Bu nedenle , tiyoller ve merkaptanlar alkalilerle nötralize edilerek çözünür hale getirilebilmektedir.



IV.3.3 Disülfürlerin Girdiği Tepkimeler

Disülfürlerde karbon-kükürt bağının açılmasının yanı sıra kükürt-kükürt bağının indirgenmesi de önemli bir tepkimedir. Kükürt-kükürt bağının indirgenmesi sonucu olarak hidrojen sülfür, tiyoller ve elementel kükürttten ibaret bir karışım oluşmaktadır. Dialkilsülfür, 396 °C’de indirgendiğinde aşağıdaki tepkimeler oluşur.



Diaromatik disülfürlerin indirgenmesi ise daha düşük sıcaklıklarda olmakta ve aromatik sülfür, doymamış bileşikler ve tiyoketon gibi ürünler oluşmaktadır[19].

BÖLÜM V.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

V.1. KULLANILAN NUMUNELERİN HAZIRLANMASI

V.1.1 Afşin-Elbistan Linyitinin Örnek Numunelerinin Hazırlanması

Deneysel çalışmalarda kullanılan Afşin-Elbistan linyit numuneleri Kahramanmaraş Afşin-Elbistan rezervlerinden sağlanmıştır. Yaklaşık 0,3 ton ağırlığında getirilen temsili rezerv numunesinden dörtleme yöntemi ile kullanılacak olan yaklaşık olarak 10 kg'lık miktarı ayrılmıştır. Kullanılan linyit numuneleri S. Özdoğan ve D. Uzun tarafından hazırlanmış olan "Linyit Özellikleri, Piroliz ve Yakma Koşullarının Kükürtlü Bileşiklerin Davranışlarına Etkisi" başlıklı doktora çalışmasında kullanılan Afşin-Elbistan linyiti örnekleri ile aynıdır[19].

Esen Polat ve Arkadaşları tarafından yapılmış olan çalışmada, yüksek kül içerikli Amasra kömürlerinin kimyasal demineralizasyonu amaçlı gerçekleştirilmiş yıkama deneyleri sırasında kömür iki aşamada incelenmiştir. İlk aşamada 500 µm'nin üzerinde , ve 140-500 µm 140 µm'nin altında olmak üzere üç farklı tanecik boyutunda hazırlanan kömürün kısa analizi ve kükürt yüzdesini belirlemek üzere analizler yapılmış ve ikinci aşamada 140-500 µm tanecik boyutu seçilerek yıkama deneyleri gerçekleştirilmiştir[4].

Afşin-Elbistan linyiti ile yaptığımız çalışmada, kullanılan linyit kömürü numuneleri öncelikli olarak çeneli kırıcıda 4 mm tanecik boyutu altına kırılmış, daha sonra ise bu numunelerden deneylerde kullanılmak üzere dörtleme yöntemi ile yaklaşık 10 kg kömür numunesi alınmıştır. Alınan numuneler ASTM D 2013-86' da belirtildiği şekilde 1mm, 500 µm, 250 µm ve 180 µm tanecik boyutunun altına agat havanda öğütülmüşlerdir[20]. İlk aşamada 1mm, 500 µm, 250 µm ve 180 µm elek boyutunun altına getirilmiş Afşin-Elbistan linyitinin bu dört farklı tanecik boyutunda kısa analiz, ısı değer ve toplam kükürt yüzdeleri analizleri yapılmıştır. Bu analizlerin sonuçları TabloVI-1'de verilmektedir. İkinci aşamada ise,yıkama deneylerinde kullanılmak üzere, kömürü numunesinin tamamı ASTM D 2013-86' da belirtildiği şekilde 180 µm tanecik boyutunun altına agat havanda öğütülmüşlerdir[21].

Kömür numunelerin öğütülmesi TUBİTAK-MAM ESÇAE Katı Yakıt Analiz Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir.

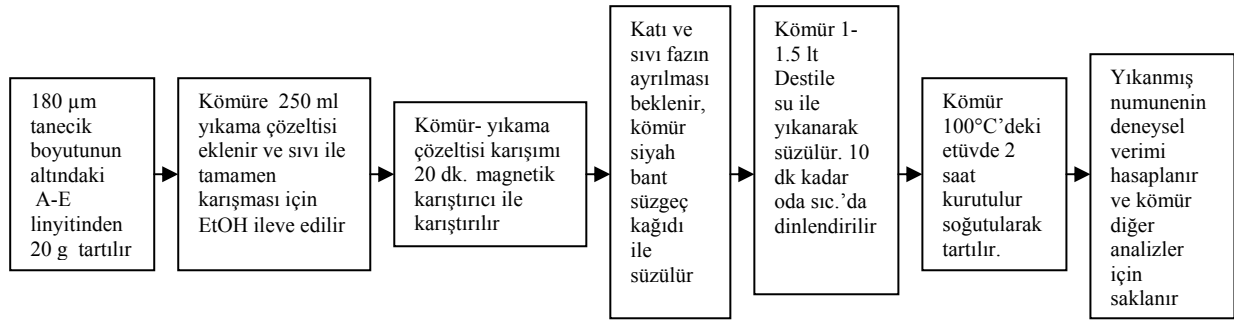
V.1.2 Örnek Numunelerinin Yıkama ve Kurutulması

Çalışmalar sırasında yıkama deneyleri 180 µm tanecik boyutunun altına getirilerek hazırlanmış linyit numuneleri kullanılmıştır. 180 µm tanecik boyutunun altına geçecek numunedan 20 gr alınmış, bir behere konarak üzerine 250 ml yıkama çözeltisi ilave edilmiştir. Az miktarda etanol ilave edilerek linyit taneciklerinin sıvı faz içerisinde tamamen dağılması sağlanmıştır. Daha sonra beher deney süresi kadar magnetik karıştırılmaya bırakılmıştır. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen yıkama deneylerinde, deney süresi tamamlandıktan sonra bir-iki dakika kadar sıvı ve katı fazın birbirinden ayrılması beklenmiş ve numune siyah bant süzgeç kağıdı kullanılarak süzümüştür. Süzülen linyit numuneleri 1-1.5 lt destile su ile yıkanır, oda sıcaklığında 10-15 dk. Dinlendirilir ve 100 °C'deki etüvde 2 saat boyunca kurutularak tartılmıştır.

Deney sırasında kullanılan kömür miktarı ve kullanılan çözücü hacmi Esen Polat ve Arkadaşları tarafından yapılmış olan çalışmada kullanılan, 5 g kömürün 80 ml çözelti ile yıkanmasındaki oranlar göz önüne alınarak belirlenmiştir. Yine aynı çalışmada olduğu gibi deneylerimizde de, kömür magnetik karıştırıcıda deney süresince durmaksızın karıştırılmış ve filtre edildikten sonra Destile su ile yıkanmıştır[4].

Çalışmalarımızda yıkama deneyleri S. Lolja tarafından Arnavutluk'ta yapılmış olan kömürün bazik çözelti ile yıkanarak demineralize edildiği çalışmada olduğu gibi oda sıcaklığında yapılmıştır. [22].

Şekil V-1 Afşin-Elbistan Linyitinin yıkama deneylerine ait akış şeması



Deneyler tamamlandıktan sonra numunelerin katı verimleri kuru bazda tayin edilmiştir. Katı verimi aşağıda verilen IV-1 eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Verim} = \frac{m_2}{m_1} * 100 \quad (\text{V-1})$$

m_1 : deney başlangıcındaki kömür kütlesi (g, kb),

m_2 : deney sonundaki kömür kütlesi (g, kb),

Hazırlanan numuneler analiz edilmek üzere saklanmıştır.

V.2. LİNYİT NUMUNELERİNDE YIKAMA DENEYLERİ

Afşin-Elbistan linyit numunelerinin yıkama deneylerinin tamamı 180 µm elekten geçecek tanecik boyutunda kömür ile ve oda sıcaklığında yapılmıştır. Labaratuvarın sıcaklık koşulları tüm deneyler sırasında 24 ± 4 °C olarak belirlenmiştir. Kömürün yıkama deneylerinin tamamı Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya Labaratuvarı'nda yapılmıştır.

V.2.1 Destile Su Yıkama

Linyit numunelerinin destile su ile yıkama deneyleri, numunelerin hazırlanışında takip edilen genel metodla iki farklı sürede deneyler yapılmıştır. Hazırlanan numuneler, oda sıcaklığında, 30 dk. ve 60 dk.'lık deneylerden sonra kurutularak analizlere hazır hale getirilmişlerdir. Örneklerin deneysel verimi Eşitlik IV-1 ile hesaplanmıştır.

F. Goodarzi tarafından yapılan çalışmada Kanada kömürlerinin mineralojik yapısını incelemek üzere çeşitli yıkama deneyleri yapılmıştır. Kullanılan kömür örnekleri Kanada'da elektrik üretiminde kullanılmaktadır. Yapılan yıkama deneyleri su, asit ve amonyak çözeltileri ile gerçekleştirilmiştir. Yıkanan kömür örnekleri mineralojik yapıları ve elementel yapıları bakımından incelenmiştir. Farklı üç kömürün Destile su ile oda sıcaklığında yıkanmasından sonra yapılan analizlerin sonuçlarına göre kömür yapısındaki As, Cr, Cu, Ni, V, Ba, Be, Co ve Mn elementlerinin suda çözündüğü görülmüştür[14].

V.2.2 Asidik Çözeltiler ile Yıkama

Fiziksel kükürt giderme yöntemlerinde sıklıkla kullanılan kömürün asit çözeltileri ile yıkama işlemi Türkiye'de ve dünyada kömürle ilgili araştırmalarda kullanılmakta olan bir yöntemdir.

Amasra kömürlerinin demineralize edilmesi işlemi için farklı konsantrasyonlarda HF, HCl, HNO₃ ve H₂SO₄ ile yıkama deneyleri yapılmıştır. Bu dört asidin Amasra kömüründe kül yüzdesinin azalmasına etkisi gözlenmiş ve en etkin asit çözeltisinin HF olduğu gösterilmiştir[4].

S. Karaca ve arkadaşlarının Aşkale linyitleri ile yaptıkları çalışmada, piritik kükürdünün giderilmesi için, kömürün farklı sıcaklıklarda, farklı konsantrasyonlarda HNO₃ çözeltilerinin farklı deney süreleri ile yıkanmışlardır. Elde edilen sonuçlarda yapılan çalışmalar içerisinde % 25'lik nitrik asit çözeltisinin piritik kükürdün giderilmesi için en uygun konsantrasyon olduğu gösterilmiştir[24].

Asitlerle yıkama işlemleri Pakistan [25,31,32], Kanada [26] ve Avustralya [27,28,29]'da yapılan kömür araştırmalarında kullanılmıştır. Bu çalışmalarda da ortak olarak HCl, HNO₃ ve HF ile yıkama deneyleri yapılmıştır.

Yaptığımız çalışmalarda Afşin-Elbistan linyiti dört farklı asit çözeltisi ile yıkanmıştır. Bu asit çözeltileri HCl, HNO₃, H₂SO₄ ve HF'tir.

V.2.2.1 HCl Çözeltileri ile Yıkama

Linyit numuneleri, oda sıcaklığında farklı 30 dk., 60 dk. ve 120. dk. sürelerde hazırlanmıştır. HCl çözeltileri 0.5 M, 1.0 M, 3.0 M, 5.0 M, 7.0 M ve 10.0 M 'lık konsantrasyonlarda hazırlanmıştır. 0.5 M HCl çözeltisi ile 30 dk. ve 60 dk. süreli deneyler yapılmıştır. 1.0 M HCl çözeltisi ile ise 30 dk., 60 dk. ve 120 dk. deney yapılmıştır. Bu iki çözelti konsantrasyonu dışında hazırlanan tüm numuneler 60 dk. işlem süresinde hazırlanmıştır.

Özet olarak 30 dk. deney süresi ile hazırlanan numunelerde çözelti konsantrasyonları ; 0.5 M, 1.0 M 'dır. 60 dk. deney süresinde 0.5 M, 1.0 M, 3.0 M, 5.0 M, 7.0 M ve 10.0 M konsantrasyonlarda numune hazırlanmıştır. 120 dk. deney süresi ise sadece 1.0 M'lık çözeltide kullanılmıştır.

Deneylerde numuneler genel olarak 60 dk. süre ile yıkanarak hazırlanmıştır. 30 dak. ve 120 dk. süreler irdelemelerde yol gösterici olması amacı ile kullanılmıştır.

Numuneler izlenen genel metodla yıkanmış, süzölmüş ve kurutulmuş, Eşitlik IV-1 ile deneysel verimi hesaplanarak analiz edilmeye hazır hale getirilmiştir.

V.2.2.2 HNO₃ Çözeltileri ile Yıkama

HNO₃ çözeltileri ile hazırlanan numuneler, oda sıcaklığında, 0.5 M, 1.0 M ve 3.0 M konsantrasyonlarda ve her konsantrasyon için 30 dk. ve 60 dk. sürelerde hazırlanmıştır. Numuneler izlenen genel metodla yıkanmış, süzölmüş ve kurutulmuş, Eşitlik V-1 ile deneysel verimi hesaplanarak analiz edilmeye hazır hale getirilmiştir.

V.2.2.3 H₂SO₄ Çözeltileri ile Yıkama

H₂SO₄ çözeltileri ile hazırlanan numuneler, oda sıcaklığında, 2.0 M, 4.0 M, 6.0 M ve 8.0 M konsantrasyonlarda ve her konsantrasyon için 60 dk. sürede hazırlanmıştır. Yıkanan numuneler anlatıldığı şekilde yıkanmış, süzölmüş ve kurutulmuştur. Örneklerin deneysel verimi Eşitlik IV-1 ile hesaplanmıştır.

V.2.2.4 HF Çözeltileri ile Yıkama

HF çözeltileri ile hazırlanan numuneler, oda sıcaklığında, 1.0 M, 3.0 M ve 5.0 M konsantrasyonlarda ve her konsantrasyon için 60 dk. sürede hazırlanmıştır. HF çözeltileri ile çalışılırken, yıkanacak linyit numuneleri teflon behere alınmış ve üzerine çözelti eklenerek anlatıldığı şekilde yıkanmış ve yine genel metodla süzölmüş, kurutulmuş ve analiz edilmeye hazır hale getirilmiştir ve bu örneklerin deneysel verimi Eşitlik IV-1 ile hesaplanmıştır.

V.2.3 Bazik Çözeltiler ile Yıkama

Linyit numuneleri iki farklı baz çözeltisi ile yıkanmıştır. Bu çözeltiler NaOH ve KOH ile hazırlanan çözeltilerdir.

Hindistan'da yapılan bir çalışmada kömür NaOH çözeltisi ile yıkanarak inorganik kükürt yüzdesinin azaltılmasının mümkün olduğu gösterilmiştir[29].

M. Çuflaz ve arkadaşları Soma ve Beypazarı kömürleriyle yaptıkları çalışmada kömürün kükürdünün giderilmesi amacı ile yüksek sıcaklıkta ve basınç uygulayarak kömürü NaOH çözeltisi ile yıkamışlardır[30]. Arnavutluk'ta yapılmış olan çalışma kömürün KOH çözeltileri ile yıkanarak demineralize edilmesine örnektir. S. Lolja tarafından yapılan çalışmada 1 M KOH çözeltisi ile oda sıcaklığında 15-120 dk.'da yapılan çalışmanın sonucunda kömürün toplam kükürt yüzdesinin % 50 oranında azaltıldığı gösterilmiştir[23].

V.2.3.1 NaOH Çözeltileri ile Yıkama

NaOH çözeltileri ile hazırlanan numunelerde, oda sıcaklığında, 0.5 M, 1.0 M, 3.0 M ve 5.0 M konsantrasyonlardaki çözeltilerle çalışılmıştır. Her konsantrasyon için 60 dk. sürede numune hazırlanmıştır. Bunun yanında 1.0 M konsantrasyonlu NaOH çözeltisi ile 30 dk. süre ile numune hazırlanmıştır. Numuneler anlatıldığı şekilde yıkanmış, süzölmüş ve kurutulmuştur. Örneklerin deneysel verimi Eşitlik IV-1 ile hesaplanmıştır.

V.2.3.2 KOH Çözeltileri ile Yıkama

KOH çözeltileri ile yıkanan numuneler, oda sıcaklığında, 0.5 M, 1.0 M ve 3.0 M konsantrasyonlar çözeltilerle hazırlanmıştır. 1.0 M ve 3.0 M konsantrasyonlar için 30 dk. , 0.5 M, 1.0 M ve 3.0 M konsantrasyonlar için 60 dk. ve 1.0 M konsantrasyon için 120 dk. deney süresi ile numune hazırlanmıştır. Numuneler anlatıldığı şekilde yıkanmış, süzölmüş ve kurutulmuştur. Yıkanmış kömür örneklerinin deneysel verimi Eşitlik IV-1 ile hesaplanmıştır.

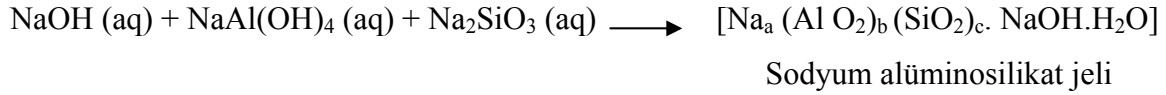
V.2.4 Bazik ve Asidik Çözeltiler ile Ardışık Yıkama

Afşin-Elbistan Linyiti ile hazırlanan numunelerde, sadece baz çözeltisi ile yapılan yıkamalarda oluşacak mineral yüklemelerini gidermek amacı ile ve denötralizasyonu sağlamak için, baz çözeltisi ardından asit çözeltisi ile yıkama yapılmıştır.

E. Bolat ve arkadaşlarının Amasra kömürlerinin demineralizasyonu için geliştirdikleri yöntem kömürün bazik çözelti ile yıkanmasının ardından asidik çözelti ile denötralize edilmesidir. NaOH çözeltisi ile yıkanan kömürde buluna kaolin yapısı kristalin haldeki sodyum bileşiklerine dönüşmektedir.alkali çözeltide çözünürlüğü oldukça düşük olan bu sodyum-alümina-silika bileşikleri seyreltik asit çözeltilerde çözünebilmektedir. Bu özellik, kömürün temizlenmesi-demineralizasyonu- için seyreltik baz çözeltisinin ardından asitle yıkama işleminin gereğini göstermektedir. Yapılan çalışma sadece NaOH ile yıkanan kömürlerde, oluşacak sodyum tuzları nedeni ile kül yüzdesinde bir artış olacağına işaret eder. Bazik çözeltinin ardından yapılan HCl çözeltileri ve/veya HNO₃ çözeltileri yıkama ise yapıda oluşmuş olan karbonatların ve pirit dışındaki kükürdün giderilmesinin sağlandığı deneysel verilerle gösterilmiştir [4].

Hindistan kömürleri ile yapılan araştırmada S. Mukherjee ve arkadaşları yaptıkları iki farklı çalışmada kostik çözeltiyle yıkama ile demineralizasyon işlemini KOH ve NaOH çözeltilerinin kıyaslanmasını yapmışlardır. Yaptıkları ilk çalışmada Boragolai ve Ledo kömürlerini yüksek sıcaklıkta ve basınç uygulayarak % 2-16'lık NaOH çözeltisi ile yıkamışlar ve aynı kömürü % 10'luk HCl çözeltisi ile yıkayarak işleme devam etmişlerdir. Bu deneylerin sonunda % 30'lara varan desülfürizasyon elde ettikleri görülmektedir[31]. İki yıl sonra yapılan ikinci çalışmada yüksek sıcaklıkta ve basınç uygulanarak gerçekleştirilen yıkama deneyleri ile kullandıkları kömürlerde KOH çözeltisini NaOH çözeltisine göre daha efektif sonuçlar verdiği deyinmişler ve çalışmalarını kömürün KOH çözeltisinin ardından asidik çözeltiler ile yıkanması prosedürüne göre şekillendirmişlerdir. Farklı konsantrasyonlarda KOH çözeltileri ile yıkanan Hindistan kömürleri yine farklı konsantrasyonlarda HCl çözeltisi ile yıkanmıştır. Yapılan deneylerin sonucunda kömürdeki pirit ve sülfat kükürdünün % 40-50 oranında giderildiği gösterilmiştir[32].

Düşük konsantrasyonlarda yapılmış olan NaOH çözeltisi ile yıkama işleminin sonunda kömürde oluşan kül yüzdesindeki artış oluşan sodyum-alümina-silika yapısının oluşumu ile açıklanmaktadır. Yapılan çalışmalar alkali ile yıkanan kömürün yapısında zeolite, sodalit gibi alkali yapıda çözünmeyecek sodyum kompleksi bileşiklerin oluştuğunu göstermiştir. Alkali çözelti kömürün yapısındaki kilden alümina ve silikayı çözerken sodyum silikat, sodyum alüminat gibi çözünmeyen yapıları oluşturur. Bu oluşum reaksiyonu şu şekilde ifade edilir:



Oluşan bu jel yapının çözünmesi ise asidik çözelti ile sağlanmaktadır [28].

Afşin-Elbistan linyiti ile yapılan deneylerde kömür örneği daha önce anlatıldığı şekilde baz çözeltisi ile oda sıcaklığında 60 dk. süre ile yıkanmış, süzölmüş ve kurutulmuştur. Bu numunenin tamamı 180 µm altına geçecek şekilde havanda dövmüş ve asit çözeltisi ile yine anlatıldığı şekilde 60 dk. süre ile tekrar yıkanmış, süzölmüş ve kurutulmuştur. Kurutulan bu kömür örneğinin deneysel verimi Eşitlik V-1 ile hesaplanarak öğütölmüş ve analiz edilmeye hazır hale getirilmiştir.

Ardışık numunelerin hazırlanması sırasında baz çözeltisinin ardından asit çözeltisi ile yıkamanın yanı sıra tam zıttı olan asit çözeltisinin ardından baz çözeltisi ile yıkama deneyleri de tasarlanmıştır. Fakat asit çözeltisi ile hazırlanan numune, baz çözeltisi ile 60 dk. anlatıldığı şekilde yıkandıktan sonra süzölme işlemine geçildiğinde katı ve sıvı fazın ayrılmadığı gözlenmiş ve katı numuneyi süzmek mümkün olamamıştır.

V.2.4.1 NaOH ve HCl Çözeltileri ile Ardışık Yıkama

Daha önceki çalışmalarda olduğu gibi ardışık yıkama deneyleri de oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık 20 gr. Numune tartılmış, hazırlanan baz çözeltisine etanol yardımı ile çözeltiye yerleştirilmiş, deney süresi olan 60 dk. tamamlandıktan sonra bir-iki dakika kadar sıvı ve katı fazın birbirinden ayrılması beklenmiş ve numune siyah bant süzgeç kağıdı kullanılarak süzölmüştür. Süzölen linyit numuneleri 1-1.5 lt destile su ile yıkanarak 100 C°'deki etüvde 2 saat boyunca kurutulmuştur. Etüvden alınarak bir süre oda sıcaklığında dinlenmeye bırakılan numunenin tamamı, porselen havanda öğütölerek 180 µm tanecik boyutunun altına getirilmiş ve anlatılan şekilde asit çözeltisi ile yıkanmış, süzölmüş, kurutulmuş ve tartımı alınmıştır.

Ardışık yıkama deneyleri sırasında NaOH ve HCl çözeltileri ile iki şekilde numune hazırlanmıştır:

1. 1 M NaOH çözeltisi ile 60 dk. yıkanan numune ikinci basamakta 1 M HCl çözeltisi ile 60 dk. yıkanmıştır.
2. 3 M NaOH çözeltisi ile 60 dk. yıkanan numune ikinci basamakta 3 M HCl çözeltisi ile 60 dk. yıkanmıştır.

V.2.4.2 KOH ve HNO₃ Çözeltileri ile Ardışık Yıkama

KOH çözeltileri ve HNO₃ çözeltileri ile hazırlanan numuneler anlatılan şekilde, baz çözeltilisinin ardından asit çözeltisi ile yıkanması ile hazırlanmıştır.

Ardışık yıkama deneyleri sırasında NaOH ve HNO₃ çözeltileri ile iki şekilde numune hazırlanmıştır:

1. 1 M KOH çözeltisi ile 60 dk. yıkanan numune ikinci basamakta 1 M HNO₃ çözeltisi ile 60 dak. yıkanmıştır.
2. 3 M KOH çözeltisi ile 60 dk. yıkanan numune ikinci basamakta 3 M HNO₃ çözeltisi ile 60 dk. yıkanmıştır.

V.2.5 Mineral Madde Giderilmesi

Linyit numunelerinin mineral maddesinin giderilmesi amacı ile uygulanan yöntem, linyit içerisinde var olan mineral maddenin hidroklorik ve hidroflorik asitle çözünerek uzaklaştırılması esasına dayanmaktadır. Bu amaçla ISO R 602 numaralı metotta verilen prosedür uygulanmıştır[21].

Linyit numuneleri bir behere konarak üzerine 5 N HCl çözeltisi ilave edilmiştir. Az miktarda etanol ilave edilerek linyitin sıvı faz içerisinde dağılması sağlanmıştır. Daha sonra, beher sıcaklığı 55-60 C° olan su banyosunda 45 dakika bekletilmiştir. Beher su banyosu üzerinden alınarak 10 dakika sıvı ve katı fazların birbirinden ayrılması için bekletilmiş ve siyah bant süzgeç kağıdı kullanılarak süzölmüştür. Süzölen linyit sıcak destile su ile yıkanarak 100 C°'deki etüvde 1 saat kurutulmuştur. Linyit bir teflon behere alınmış ve üzerine derişik hidroflorik asit çözeltisi ilave edilerek, tekrar sıcaklığı 55-60 C° olan su banyosunda 45 dakika tutularak yukarıda anlatıldığı şekilde süzölmüş ve yıkanmıştır. Süzgeç üzerindeki linyit tekrar bir behere alınarak üzerine 10 N hidroklorik asit ilave edilmiş ve daha önce belirtildiği şartlarda su banyosunda bekletilmiş, süzölmüş, pH'ı yaklaşık 7 olana kadar yıkanmış, kurutulmuş ve tartılmıştır[21].

Yukarıda anlatılan deneyin sonucunda elde edilen numunede pirit dışındaki mineral maddelerin tamamı giderilmiştir. Mineral madde içeriği giderilen kömürün katı verimi, yıkama deneylerinde yapıldığı gibi deneye başlamadan ve deney sonrasında alınan tartım sonuçları ve Eşitlik IV-1 kullanılarak hesaplanmıştır.

V.3 ORİJİNAL LİNYİTİN VE YIKANMIŞ NUMUNELERİN ANALİZLERİ

Analizler 180 µm elek aralığından geçecek şekilde öğütülen Orijinal linyit numunesine ve yıkanmış ve mineral maddesi giderilmiş numunelere uygulanmıştır. Yıkanmış ve mineral maddesi giderilmiş kömür numuneleri analizlerden önce 250 µm elek aralığından geçecek şekilde öğütülmüşlerdir.

Kömür örneklerinin öğütülerek deneylere hazır hale getirilmesi, yıkanmış kömür örneklerinin tekrar öğütülerek analizlere hazırlanması ve kısa analiz, toplam kükürt yüzdelerinin belirlenmesi, üst ısıl değer analizlerinin tamamı TUBİTAK-MAM ESÇAE Katı Yakıt Analiz Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Kükürt türleri analizlerinde, gravimetrik analizler ve Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde (AAS) Fe tayini analizleri M. Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Laboratuvarlarında yapılmıştır.

V.3.1 Kısa Analiz

Orijinal linyit, çeşitli çözeltiler ile yıkanmış linyit ve mineral maddesi giderilmiş linyit ürünlerinin nem, uçucu madde, sabit karbon ve kül içerikleri FISHER Model 490 Coal Analyzer cihazı kullanılarak yapılmıştır.

Nem tayini ASTM D3173-89'da tanımlandığı şekilde 107 C°'de kömürün kütle kaybının tayini esasına dayanmaktadır. Uçucu madde tayini ASTM D3175-89a'da tanımlandığı şekilde 950 °C'de kapalı kroze içerisinde kömürün kütle kaybının tayini esasına dayanmaktadır. Kül tayini ASTM D3174-89'a uygun olarak 750 °C'de gerçekleştirilmiştir. Kömürdeki sabit karbon miktarı ise kömürün nem, uçucu madde, kül ve sabit karbon içeriği toplamının 100'e eşit olması esasından hesapla bulunmuştur[21].

V.3.2 Kükürt Türleri Analizi

V.3.2.1 Toplam Kükürt Analizi

Orijinal linyit, çeşitli çözeltiler ile yıkanmış linyit ve mineral maddesi giderilmiş linyit ürünlerinin toplam kükürt yüzdelerini tayini LECO SC-32 kükürt analiz cihazı kullanılarak yapılmıştır. [21].

V.3.2.2 Kükürt Türlerinin Analizi

250 µm elek aralığından geçecek şekilde öğütülen yıkanmış ve mineral maddesi giderilmiş numuneler ve 180 µm elek aralığından geçecek şekilde öğütülen Orijinal linyit numunesinde sülfat kükürdü içerikleri ASTM D492-90'a göre HCl ekstraksiyonu ve BaCl₂ ile çöktürülerek gravimetrik yöntemle tayin edilmiştir[21]. HCl ekstraksiyonundan arta kalan

Çökelek nitrat asidi ile ekstrakte edilmiş ve Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde (AAS) Fe tayini yapılmış ve demir miktarından piritik kükürt hesaplanmıştır.organik kükürt kömürün toplam kükürt miktarları arasındaki farktan Eşitlik (IV-2) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$S_O = S_T - (S_{SO_4} + S_{FeS_2}) \quad (V-2)$$

V.3.2.2.1 Yanabilir Kükürt Analizi

Numunenin yanabilir kükürt miktarı, linyitin toplam kükürt miktarından linyitin ASTM şartlarına uygun olarak yakılması sonucu elde edilen kül tarafından tutulan kükürt miktarının çıkarılması ile hesaplanmıştır. Külde kükürt tayini LECO SC-32 kükürt analiz cihazı kullanılarak, ASTM D5016-89'a uygun olarak yapılmıştır[21].

Külde kükürt tayini sırasında kül numunelerindeki kükürt bütünüün daha kolay oksidasyona uğratılması amacı ile V_2O_5 kullanılmıştır. Yanar kükürt miktarı aşağıda verilen formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$S_Y = S_T - \frac{S_K}{100} \times A \quad (V-3)$$

S_Y : linyitin toplam kükürt içeriği (% ,kb)

S_T : linyitin yanar kükürt içeriği (% ,kb)

S_K : linyit külünün toplam kükürt içeriği (% ,kb)

A : linyitin kül içeriği (% ,kb)

V.3.3 Isıl Değer Analizi

Orijinal linyit, çözeltiler ile yıkanmış linyitler ve mineral maddesi giderilmiş linyit numunelerinin üst ısıl değer tayini LECO AC-200 Kalorimetre kullanılarak ASTM D 3286-77'ye uygun olarak tayin edilmiştir. [21].

BÖLÜM VI.

ANALİZ SONUÇLARI VE YORUMLAR

VI.1 ANALİZ SONUÇLARI

VI.1.1 Orijinal Linyit

Afşin-Elbistan linyitine ait kısa analiz, üst ısıl değer, toplam kükürt yüzdesi ve kükürt türleri yüzdeleri analizlerinin sonuçları; 1mm, 500 µm, 250 µm ve 180 µm tanecik boyutunun altına hazırlanan sınıflandırma ile Tablo VI-1’de verilmiştir. 1mm, 500 µm, 250 µm ve 180 µm tanecik boyutunun altına hazırlanan Afşin-Elbistan linyitlerinde toplam kükürt yüzdesi sırası ile %12.28, %3.53, %2.62 ve %2.5’tir. Toplam kükürt yüzdesi en düşük olan linyit ise, granül boyutu 180 µm’nin altına hazırlanan Afşin-Elbistan linyitidir. Aynı şekilde bu seri kömürlerde ısıl değeri en düşük olan linyit 180 µm’nin altına hazırlanan Afşin-Elbistan linyitidir.

Tablo VI-2 180 µm tanecik boyutunun altına hazırlanan Afşin-Elbistan linyitinde yapılmış analizleri göstermektedir. 180 µm tanecik boyutunun altına hazırlanan Afşin-Elbistan linyitinin toplam kükürt oranı % 2.5 , ısıl değeri 1329.6 cal/g ve kül yüzdesi %47.99 olarak bulunmuştur.

Çalışmalar süresince yıkama deneylerinde 180 µm tanecik boyutunun altında hazırlanan linyitte yıkama deneyleri yapılmıştır. Isıl değeri düşük olan bu kömür, yüzey alanı yüksek olduğundan, iyileştirme çalışmalarının izlenmesi daha kolay olacağından yıkama deneyleri için seçilmiştir. 180 µm’nin altına hazırlanan Afşin-Elbistan linyitinde toplam kükürt yüzdesi % 2.50, piritik kükürt oranı % 0.22, sülfat kükürdü oranı %0.71, organik kükürt oranı % 1.57 ve yanabilir kükürt ise % 0.3 olarak bulunmuştur.

TabloVI-1 Orijinal Afşin-Elbistan Linyitine Ait Analiz Sonuçları (kb)

	180 µm	250 µm	500 µm	1mm
Nem % (ob)	8.63	12.75	15.86	10.10
Uçucu Madde (kb)	49.86	49.77	48.79	48.60
Kül % (kb)	47.99	47.88	46.68	46.44
Sabit Karbon %(kb)	2.15	2.35	4.53	4.96
Toplam Kükürt % (kb)	2.50	2.62	3.53	12.28
Üst Isıl Değer (cal/g) (kb)	1329.6	1366.5	1488.1	1531.4

TabloVI-2 180µm Elek Boyutunun Altındaki Orijinal Afşin-Elbistan Linyitine Ait Kükürt Türleri Analizi Sonuçları (kb)

	180 µm
Toplam Kükürt % (kb)	2.50
Piritik Kükürt % (kb)	0.22
Sülfat Kükürdü % (kb)	0.71
Organik Kükürt % (kb)	1.57
Yanabilir Kükürt %(kb)	0.30

VI.1.2 Destile Su ile Yıkanmış Linyit

180 µm tanecik boyutunun altında hazırlanmış olan Afşin-Elbistan Linyitinin Destile su ile 30 dk ve 60 dk yıkanması sonucunda elde edilen yeni linyitin, katı verim, kısa analiz, üst ısıl değer, toplam kükürt yüzdesi ve kükürt türleri yüzdeleri analizlerinin sonuçları TabloVI-3'te verilmiştir. Şekil VI-1'de yıkanmış kömüre ait toplam kükürt yüzdeleri ve ısıl değer ölçümleri bir arada şematize edilmiştir. Destile su ile yıkanmış linyitte 30 dk ve 60 dk yıkama sürelerinde hazırlanan kömürlerde ısıl değerler sırası ile 1994.31 cal/g ve 1469.71 cal/g'dır. 30 dk yıkama işlemi sonunda % 50 , 60 dk sonunda ise % 10 ısıl değer artışı elde edilmiştir.

Afşin-Elbistan linyitinde toplam kükürt yüzdesi %2.5'tir. Piritik kükürt % 0.22 ve kükürt türlerinin kendi aralarındaki dağılımlarına göre oranı %8.8 , sülfat kükürdü % 0.71 ve yüzdesel oranı %28.4 , organik kükürt ise % 1.57 ve yüzdesel oranı %62.8'dir.

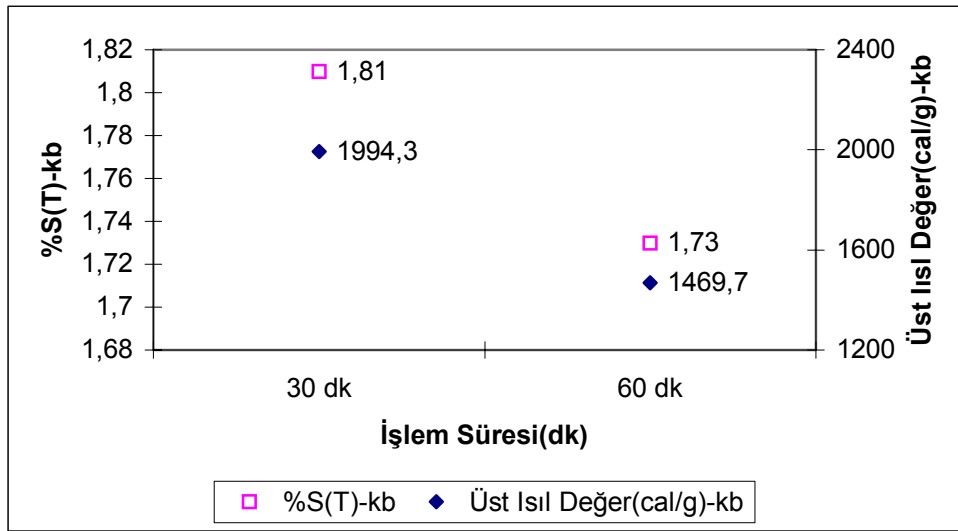
Destile su ile yıkanmış linyitte 30 dk yıkama süresinde toplam kükürt yüzdesi %1.81'dir. Piritik kükürt % 0.41 ve kükürt türlerinin kendi aralarındaki dağılımlarına göre oranı %18.8 , sülfat kükürdü % 0.211 ve yüzdesel olarak %11.7 oranında , organik kükürt ise % 1.258 ve yüzdesel olarak %69.5 oranındadır. 60 dk yıkama süresinde toplam kükürt yüzdesi %1.73 , piritik kükürt % 0.45 ve kükürt türlerinin kendi aralarındaki dağılımlarına göre yüzdesel oranı %26 , sülfat kükürdü % 0.126 ve yüzdesel dağılımı %7.28 , organik kükürt ise % 1.154 ve yüzdeel dağılımda % 70 oranındadır. Bu sonuçlar destile su ile yıkama işleminde Afşin-Elbistan linyitinde sülfat kükürdünün önemli oranda giderildiğini göstermektedir.

Destile su ile yıkanmış linyitte 30 dk ve 60 dk yıkama sürelerinde hazırlanan kömürlerde kül yüzdelerinde yalaşık % 50 den %45 ve % 46'ya inmiş, küçük düşüşler görülmüştür.

30 dakika yıkama süresinin destile su işlemi için 60 dakikaya göre daha etkili sonuçlar verdiği ısıl değerinin % 50 artması sonucunda belirlenmiştir.

TabloVI-3 Destile Su ile Yıkanmış Afşin-Elbistan Linyitine Ait Analiz Sonuçları (kb)

	180 µm Afşin-Elbistan Linyiti	t=30 dk	t=60 dk
Katı Verim % (kb)	(-)	82.91	84.90
Nem % (ob)	8.63	4.22	5.26
Uçucu Madde (kb)	49.86	47.16	48.91
Kül % (kb)	47.99	45.39	45.91
Sabit Karbon %(kb)	2.15	7.45	5.18
Toplam Kükürt % (kb)	2.50	1.81	1.73
Piritik Kükürt % (kb)	0.22	0.341	0.450
Sülfat Kükürdü % (kb)	0.71	0.211	0.126
Organik Kükürt % (kb)	1.57	1.258	1.154
Yanabilir Kükürt %(kb)	0.30	0.71	0.45
Üst Isıl Değer (cal/g) (kb)	1329.6	1994.31	1469.71

Şekil VI-1 Afşin-Elbistan Linyitinin Destile Su ile Yıkanmasına Ait Analiz Sonuçları (kb)

VI.1.3 Asidik Çözeltiler ile Yıkanmış Linyit

VI.1.3.1 HCl Çözeltisi ile Yıkanmış Linyit

180 µm tanecik boyutunun altında hazırlanmış olan Afşin-Elbistan Linyitinin farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış olan HCl çözeltileri ile yıkanmaları sonrasında elde edilen yeni linyitin, katı verim, kısa analiz, üst ısıl değer, toplam kükürt yüzdesi ve kükürt türleri yüzdeleri analizlerinin sonuçları TabloVI-4'te 30 dk deney süresine, TabloVI-5'de 60 dk deney süresine ve TabloVI-6'da 120 dk deney süresine göre sınıflandırılarak verilmiştir.

Şekil VI-2’de yıkanmış kömüre ait toplam kükürt yüzdeleri ve ısı değer ölçümleri bir arada şematize edilmiştir.

30 dk süre ile HCl çözeltileri ile yıkanmış Afşin-Elbistan Linyitinde ısı değer 0.5 M çözelti ile yıkanmış kömürde % 127 ve 1.0 M çözelti ile yıkanmış kömürde ise % 214 oranında artmıştır. Aynı sıralama ile toplam kükürt yüzdesi % 3 ve % 34 artmıştır. Kül yüzdesi, 0.5 M çözelti için % 20 ve 1.0 M çözelti için % 36 azalmıştır.

TabloVI-4 t=30 dk sürede HCl çözeltileri ile Yıkanmış Afşin-Elbistan Linyitine Ait Analiz Sonuçları (kb)

	180 µm Afşin-Elbistan Linyiti	C= 0.5 M HCl çözeltisi	C= 1.0 M HCl çözeltisi
Katı Verim % (kb)	(-)	53.28	36.17
Nem % (ob)	8.63	11.43	7.54
Uçucu Madde (kb)	49.86	44.25	43.34
Kül % (kb)	47.99	38.48	30.60
Sabit Karbon %(kb)	2.15	17.27	26.06
Toplam Kükürt % (kb)	2.50	2.58	3.34
Yanabilir Kükürt %(kb)	0.30	0.36	2.67
Üst Isıl Değer (cal/g) (kb)	1329.6	3024.0	4178.6

60 dk süre ile HCl çözeltileri ile yıkanmış Afşin-Elbistan Linyitinde ısı değer 1329.6 cal/g’den 0.5 M çözelti için 2860 cal/g’a 1.0 M , 3.0 M, 5.0 M, 7.0 M ve 10.0 M çözelti için yaklaşık 4000 cal/g ve üzerinde değerlere çıkmıştır. Isıl değer yüzde olarak artışı 0.5 M çözelti için %115 , 1.0 M , 3.0 M, 5.0 M, 7.0 M ve 10.0 M çözelti için ise sırası ile %200, %215, %214, %219 ve %214 olarak belirlenmiştir. Toplam kükürt değerleri 0.5 M çözelti için %2 azalırken , 1.0 M , 3.0 M, 5.0 M, 7.0 M ve 10.0 M çözelti için ise sırası ile %38, %60, %45 ,%55 ve %55 artan değerlerde belirlenmiştir. Afşin-Elbistan Linyitinde kül yüzdesi %47.99 iken 0.5 M , 1.0 M , 3.0 M, 5.0 M, 7.0 M ve 10.0 M çözelti için ise sırası ile %38.96 , %25.91 , %22.61 , %22.46 , %22.45 ve %22.05 olarak belirlendi. Kül yüzdelerindeki azalma ise konsantrasyon sırasına göre %19 , %46 , %53 , %53 , %53 ve %54 olarak belirlendi.

HCl çözeltileri ile yıkama deneylerinde, 1 M çözelti ile yapılan 30 dk, 60 dk, 120 dk çalışmalarda birbirine çok yakın sayılarda üst ısı değerler elde edilmiştir. Yüzdesele artış bakımından yıkama sürelerinin üçünde de % 200 ve üzerinde ısı değer artışı sağlanmıştır. 1.0 M çözelti için 30 dk yıkama sonunda kül miktarı %30.6, 60 dk yıkama sonunda ise kül miktarı %25.9 olarak bulunmuştur. 120 dk yıkama sonunda kül yüzdesi 24.8 olarak belirlendi. Afşin-Elbistan linyitinin yıkama öncesi kül yüzdesi ise %47.9’dur. 1.0 M çözeltilerde 30 dk’da kül yüzdesi %36 , 60 dk’da %46 , ve 120 dakika %49 oranında azalmıştır. Isıl değerler ve toplam kükürt yüzdesi

dikkate alındığında , yıkama işlemi sonuçları birbirine yakın sonuçlar vermektedir. Çalışma kolaylığı açısından 60 dk deney süresi tercih edilmektedir. HCl çözeltisi ile yapılan yıkama işlemlerinde geniş bir konsantrasyon aralığında 1 saatlik işlemler yorumlanmıştır. Numuneler 0.5 - 1- 3 –5 – 7- 10 (mol/l) M çözeltilerle 1'er saat süreli yıkama işlemi ile hazırlanmış ve analiz edilmiştir.

TabloVI-5 t=60 dk sürede HCl çözeltileri ile Yıkamış Afşin-Elbistan Linyitine Ait Analiz Sonuçları (kb)

	180 µm A-E Linyiti	C= 0.5 M	C= 1.0 M	C= 3.0 M	C= 5.0 M	C= 7.0 M	C= 10.0 M
Katı Verim % (kb)	(-)	51.55	32.60	30.06	30.73	33.55	28.66
Nem % (ob)	8.63	6.63	5.09	8.42	7.28	10.57	10.17
Uçucu Madde (kb)	49.86	44.87	43.52	44.84	44.56	44.66	44.01
Kül % (kb)	47.99	38.96	25.91	22.61	22.46	22.45	22.05
Sabit Karbon %(kb)	2.15	16.17	30.57	32.55	32.98	32.89	33.94
Toplam Kükürt % (kb)	2.50	2.45	3.45	4.01	3.63	3.87	3.88
Piritik Kükürt % (kb)	0.22	0.429	0.883	0.768	0.625	0.491	0.354
Sülfat Kükürdü % (kb)	0.71	0.150	0.167	0.116	0.305	0.361	0.331
Organik Kükürt % (kb)	1.57	1.64	2.40	3.126	2.70	3.02	3.19
Yanabilir Kükürt %(kb)	0.30	0.54	2.54	3.68	3.40	3.65	3.70
Üst Isıl Değer (cal/g) (kb)	1329.6	2860.66	3999.53	4201.26	4177.78	4251.41	4179.23

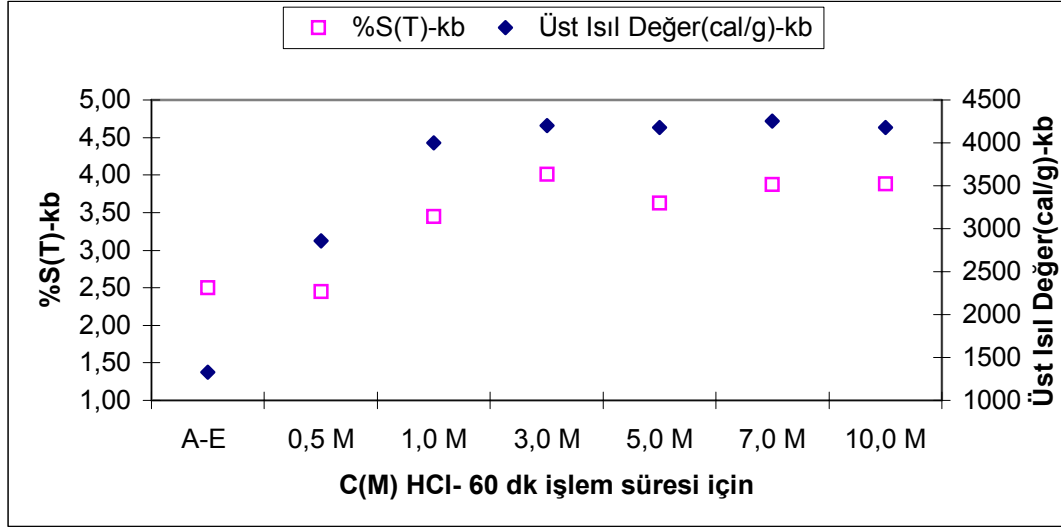
TabloVI-6 t=120 dk sürede HCl çözeltileri ile Yıkamış Afşin-Elbistan Linyitine Ait Analiz Sonuçları (kb)

	180 µm Afşin-Elbistan Linyiti	C= 1.0 M
Katı Verim % (kb)	(-)	32.95
Nem % (ob)	8.63	8.08
Uçucu Madde (kb)	49.86	44.50
Kül % (kb)	47.99	24.75
Sabit Karbon %(kb)	2.15	30.75
Toplam Kükürt % (kb)	2.50	3.67
Yanabilir Kükürt %(kb)	0.30	3.02
Üst Isıl Değer (cal/g) (kb)	1329.6	4043.7

60 dk 1.0 M ve 3.0 M HCl çözeltileri ile yıkama işlemleri sonunda sırası ile 4000 ve 4201 cal/g üst ısıl değer elde edilmiştir. Şekil VI-2'de görüldüğü gibi 3M konsantrasyonu üzerinde çözeltiler ile yıkanan kömürlerde birbirine çok yakın üst ısıl değerler elde edilmiştir. HCl çözeltileri ile yıkama işlemi için en etkili sonuç 3.0 M HCl ile elde edilmiştir. Ayrıca sülfat kükürdünün kömürdeki toplam kükürde oranı incelendiğinde Afşin-Elbistan linyitinde %

28.4 olan sülfat kükürdü oranınının 60 dk süre ile 3.0 M HCl ile yıkanmış kömürde %3.5'e düştüğü görülmüştür. Sülfat kükürdü oranları 60 dk süre ile 0.5 M , 1.0 M, 5.0 M, 7.0 M ve 10.0 M çözeltiler ile yıkanmış kömürlerde yaklaşık %6, %5, %8, %9 ve %8.5'tir. Sülfat kükürdünün giderilme oranı açısından en etkili yıkama çözeltisi bu grupta 3.0 M HCl'dir.

Şekil VI-2 Afşin-Elbistan Linyitinin Farklı Konsantrasyonlarda HCl çözeltileri ile t=60 dk Yıkamasına Ait Analiz Sonuçları (kb)



Afşin-Elbitan Linyitinin HCl çözeltileri ile yıkanması sonucunda sülfatkükürdü ve kül yüzdelinde azalma sağlanmıştır.

VI.1.3.2 HNO₃ Çözeltisi ile Yıkanmış Linyit

180 µm tanecik boyutunun altında hazırlanmış olan Afşin-Elbistan Linyitinin farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış olan HNO₃ çözeltileri ile yıkanması sonrasında elde edilen yeni linyitin, katı verim, kısa analiz, üst ısıl değer, toplam kükürt yüzdesi ve kükürt türleri yüzdeleri analizlerinin sonuçları TabloVI-7'de, 30 dk deney süresine, TabloVI-8'de 60 dk Tablo VI-9'da 120 dk deney sürelerine göre sınıflandırılarak verilmiştir.

30 dk deney süresinde, 0.5 M, 1.0 M ve 3.0 M konsantrasyonlarda HNO₃ çözeltileri ile yıkanmış kömürlerde ısıl değer artışı gözlenmiştir. 0.5 M, 1.0 M ve 3.0 M çözeltiler ile yıkanmış kömürde ısıl değerler konsantrasyon sırası ile, 2913.7 cal/g , 3962.0 cal/g ve 4080.2 cal/g 'dır. Yüzesel olarak incelediğimizde, aynı konsantrasyon sırasında artış %119, %197 ve %207 olarak belirlenir. 30 dk deney süresinde HNO₃ çözeltileri ile yıkanmış kömürlerde, toplam kükürt yüzdesi 0.5 M için %2.58 , 1.0 M için %3.43 ve 3.0 M için %3.59 olarak belirlenir. 0.5 M konsantrasyonda çözelti ile yıkanan kömürde kükürt yüzdesi artışı % 3 iken, diğer iki konsantrasyonda sırası ile %36 ve %44 artış gözlenmiştir. Kül yüzdelinde belirlenen değerler

konsantrasyon sırası ile %38.86 , %25.35 ve %23.47'dir. Kül yüzdesindeki azalma 0.5 M için %19, 1.0 M için %47 ve 3.0 M için %51 olarak belirlenir.

TabloVI-7 t=30 dk sürede HNO₃ çözeltileri ile Yıkanmış Afşin-Elbistan Linyitine Ait Analiz Sonuçları (kb)

	180 µm A-E Linyiti	C= 0.5 M	C= 1.0 M	C= 3.0 M
Katı Verim % (kb)	(-)	54.12	40.19	34.51
Nem % (ob)	8.63	3.73	4.33	5.18
Uçucu Madde (kb)	49.86	44.47	43.63	43.92
Kül % (kb)	47.99	38.86	25.35	23.47
Sabit Karbon %(kb)	2.15	12.94	26.69	27.43
Toplam Kükürt % (kb)	2.50	2.58	3.43	3.59
Yanabilir Kükürt %(kb)	0.30	0.66	3.19	3.36
Üst Isıl Değer (cal/g) (kb)	1329.6	2913.7	3962.0	4080.2

60 dk deney süresinde ise 0.5 M, 1.0 M ve 3.0 M konsantrasyonlarda HNO₃ çözeltileri ile yıkanmış kömürlerde, 30 dk çalışmalarında olduğu gibi ısıl değer artışı gözlenmiştir. 0.5 M, 1.0 M ve 3.0 M çözeltiler ile yıkanmış kömürde ısıl değerler, sırası ile 2963.1 cal/g , 3915.24 cal/g ve 4001.73 cal/g 'dır. Yüzdesel olarak incelediğimizde, aynı konsantrasyon sırasında artış %123, %194 ve %201 olarak belirlenir. Isıl değer artışı bakımından 30 dk ve 60 dk çalışmaları çok yakın sonuçlar vermiştir. 60 dk deney süresinde HNO₃ çözeltileri ile yıkanmış kömürlerde, toplam kükürt yüzdesi 0.5 M için %2.52 , 1.0 M için %3.32 ve 3.0 M için %3.23 olarak belirlenir. 0.5 M konsantrasyonda çözelti ile yıkanan kömürde kükürt yüzdesi artışı % 0.8 iken, diğer iki konsantrasyonda sırası ile %33 ve %29 artış gözlenmiştir. Toplam kükürt yüzdeleri incelendiğinde, 60 dk yıkama işleminde 30 dk'ya göre küçük değerlerde de olsa daha artış gözlenmiştir. Kül yüzdelerinde belirlenen değerler konsantrasyon sırası ile %38.27 , %25.50 ve %22.85'tir. Kül yüzdesindeki azalma 0.5 M için %20, 1.0 M için %47 ve 3.0 M için %52 olarak belirlenir.Kül yüzdesindeki değişimler de 30 dk ve 60 dk işlem sürelerinde çok yakındır, fakat 60 dk işlem süresi için kül giderilmesi daha yüksektir.

TabloVI-8 t=60 dk sürede HNO₃ çözeltileri ile Yıkanmış Afşin-Elbistan Linyitine Ait Analiz Sonuçları (kb)

	180 µm Afşin-Elbistan Linyiti	C= 0.5 M	C= 1.0 M	C= 3.0 M
Katı Verim % (kb)	(-)	55.10	40.89	32.94
Nem % (ob)	8.63	5.06	7.73	6.84
Uçucu Madde (kb)	49.86	44.19	43.02	44.39
Kül % (kb)	47.99	38.27	25.50	22.85
Sabit Karbon %(kb)	2.15	12.48	23.75	25.92
Toplam Kükürt % (kb)	2.50	2.52	3.32	3.23
Piritik Kükürt % (kb)	0.22	0.26	0.68	0.75
Sülfat Kükürdü % (kb)	0.71	0.15	0.16	0.10
Organik Kükürt % (kb)	1.57	2.12	2.48	2.38
Yanabilir Kükürt %(kb)	0.30	-	0.51	0.09
Üst Isıl Değer (cal/g) (kb)	1329.6	2963.1	3915.24	4001.73

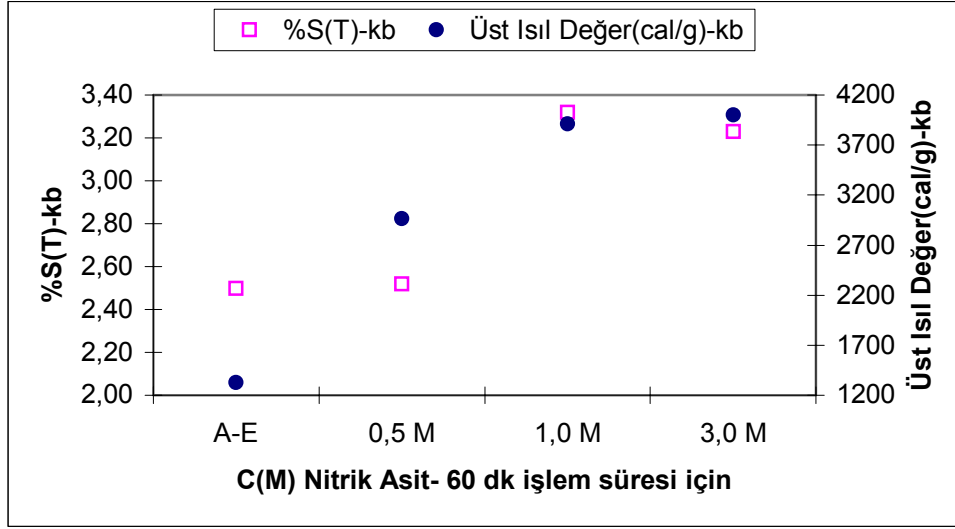
Afşin-Elbistan linyitinde toplam kükürt yüzdesi %2.5'tür. Piritik kükürt % 0.22 ve kükürt türlerinin kendi aralarındaki dağılımlarına göre %8.8 oranında , sülfat kükürdü % 0.71 ve %28.4 oranında , organik kükürt ise % 1.57 ve %62.8 oranındadır.

HNO₃ çözeltileri ile yıkanmış linyitte 60 dk yıkama süresinde toplam kükürt yüzdesi 0.5 M, 1.0 M ve 3.0 M çözelti için sırası ile %2.52, %3.32 ve % 3.23'tür. Piritik kükürdün kükürt türlerinin kendi aralarındaki dağılımlarına göre oranı 0.5 M, 1.0 M ve 3.0 M çözelti için sırası ile %10.3, %20.5 ve % 23.2'dir. Sülfat kükürdünün dağılımında ise aynı sıralama ile oranlar %5.95 , %4.8 ve %3.09'dur. Bu sonuçlar, HNO₃ çözeltileri ile yıkama işleminde Afşin-Elbistan linyitinde sülfat kükürdünün önemli oranda giderildiğini göstermektedir.

TabloVI-9 t=120 dk sürede HNO₃ çözeltileri ile Yıkanmış Afşin-Elbistan Linyitine Ait Analiz Sonuçları (kb)

	180 µm Afşin-Elbistan Linyiti	C= 1.0 M
Katı Verim % (kb)	(-)	93,58
Nem % (ob)	8.63	9.15
Uçucu Madde (kb)	49.86	45.70
Kül % (kb)	47.99	49.59
Sabit Karbon %(kb)	2.15	4.71
Toplam Kükürt % (kb)	2.50	1.57
Yanabilir Kükürt %(kb)	0.30	0.58
Üst Isıl Değer (cal/g) (kb)	1329.6	1460.5

Şekil VI-3 Afşin-Elbistan Linyitinin Farklı Konsantrasyonlarda HNO₃ Çözeltileri ile t=60 dk Yıkınmasına Ait Analiz Sonuçları (kb)

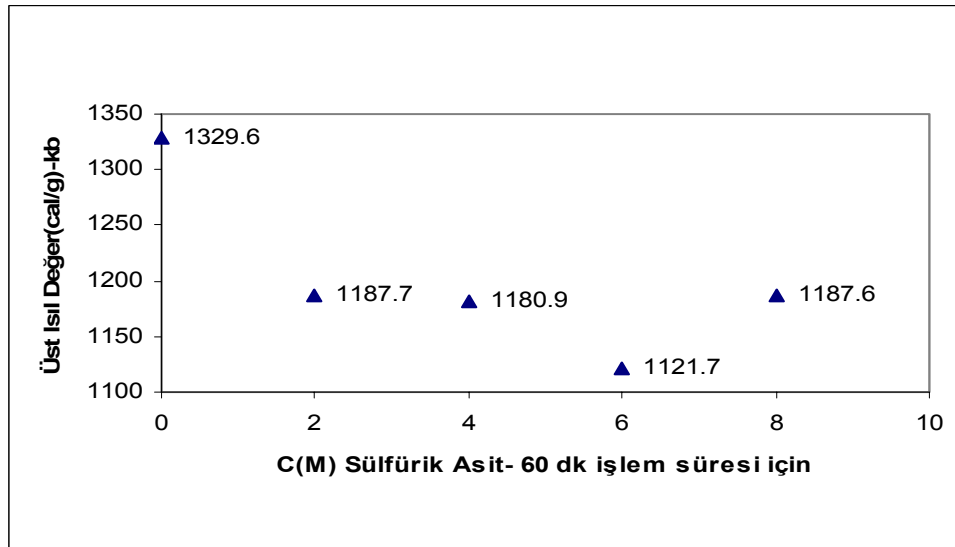


VI.1.3.3 H₂SO₄ Çözeltisi ile Yıkınmış Linyit

180 µm tanecek boyutunun altında hazırlanmış olan Afşin-Elbistan Linyitinin farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış olan H₂SO₄ çözeltileri ile 60 dk deney süresince yıkınmaları sonrasında elde edilen yeni linyitin, katı verim, kısa analiz, üst ısıl değer, toplam kükürt yüzdesi ve kükürt türleri yüzdeleri analizlerinin sonuçları TabloVI-10'da verilmiştir.

Şekil VI-4'te H₂SO₄ çözeltileri ile 60 dk deney süresince yıkınmış kömüre ait üst ısıl değer ölçümleri şematize edilmiştir. Üst ısıl değer verileri, yıkama işleminden sonra kömürün ısıl değer kaybettiğini gösterir. Nem oranları ve katı verimler göz önüne alındığında bu sonuç makuldür. Bunun yanında kömürün yeterince yıkanamamış ve asitten arındırılmamış oluşu da analiz sonuçlarını etkilemektedir.

Şekil VI-4 Afşin-Elbistan Linyitinin Farklı Konsantrasyonlarda H₂SO₄ Çözeltileri ile t=60 dk Yıkınmasına Ait Analiz Sonuçları (kb)



60 dk sürede H₂SO₄ çözeltileri ile yıkanmış Afşin-Elbistan Linyitinde elde edilen katı verimler yüksek değerlerdedir. Elde edilen ısı değerler başlangıç değerlerinden yüksektir ve kükürt yüzdeleri çalışma koşullarında analiz edilememiştir.

TabloVI-10 t=60 dk sürede H₂SO₄ çözeltileri ile Yıkanmış Afşin-Elbistan Linyitine Ait Analiz Sonuçları (kb)

	180 µm Afşin-Elbistan Linyiti	C=2.0 M	C=4.0 M	C=6.0 M	C=8.0 M
Katı Verim % (kb)	(-)	99.74	96.87	94.12	89.30
Nem % (ob)	8.63	13.17	13.32	12.95	13.64
Kül % (kb)	47.99	58.92	59.11	58.41	57.94
Üst Isıl Değer (cal/g) (kb)	1326.9	1187.8	1180.9	1121.7	1187.6

VI.1.3.4 HF Çözeltisi ile Yıkanmış Linyit

180 µm tanecik boyutunun altında hazırlanmış olan Afşin-Elbistan Linyitinin farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış olan HF çözeltileri ile 60 dk. deney süresince yıkanmaları sonrasında elde edilen yeni linyitin, katı verim, kısa analiz, üst ısı değer, toplam kükürt yüzdesi ve kükürt türleri yüzdeleri analizlerinin sonuçları TabloVI-11’de verilmiştir. Şekil VI-5’te HF çözeltileri ile 60 dk deney süresince yıkanmış kömüre ait üst ısı değer ölçümleri ve toplam kükürt yüzdeleri bir arada şematize edilmiştir. HF konsantrasyonu artışı elde edilen ısı değerinin artışı ile doğru orantı göstermektedir. 1 M, 3 M ve 5 M HF çözeltileri ile yıkamış linyitte ısı değerler, konsantrasyon sırası ile 1785 cal/g, 1817 cal/g ve 1898 cal/g olarak belirlenmiştir. Isıl değer artışları aynı sıra ile % 44, %46 ve %53’tür. Toplam kükürt değerleri 1 M çözelti için %2.37 , 3 M çözelti için %2.17 ve 5 M HF çözeltisi için %2.12’dir. Afşin-Elbistan linyitinin başlangıçtaki kükürt yüzdesi %2.50 ile karşılaştırılınca toplam kükürt yüzdeleri konsantrasyon sırasına göre %5.2, %13.2 ve %15.2 azalmıştır. Başlangıç değeri %0.71 olan sülfat kükürdü yüzdesi ise yine aynı sıra ile %0.17, %0.04 ve % 0.03 olarak belirlendi. Yüzdese oranlara göre incelendiğinde 1 M, 3 M ve 5 M HF çözeltileri ile yıkamış linyitte sırası ile, %7.26, %1.8 ve %1.3 olarak belirlendi. Bu değerlerden, Afşin-Elbistan linyitinin HF çözeltileri ile yıkanması ile sülfat kükürdünün giderildiği görülmektedir. Kül yüzdeleri ise her üç konsantrasyonda da yaklaşık %23 olarak belirlendi.

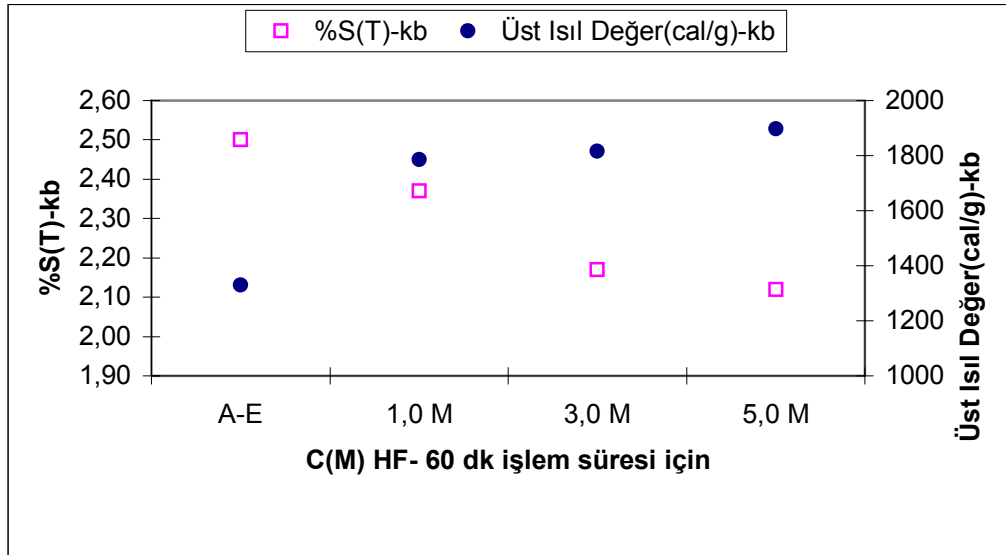
Kül giderilmesi her üç konsantrasyon için de %50 civarındadır. HF çözeltisinin en belirgin etkisi yüksek katı verim ile birlikte kül yüzdesinin yarı yarıya azalmasıdır. Deneysel

verimde kömür miktarı azalması düşük oranda olmasına rağmen kül yüzdesi azalmış ve kömürün mineral yapısı uzaklaştırılabilmektedir.

TabloVI-11 t=60 dk sürede HF çözeltileri ile Yıkanmış Afşin-Elbistan Linyitine Ait Analiz Sonuçları (kb)

	180 µm Afşin-Elbistan Linyiti	C=1.0 M	C=3,0 M	C=5,0 M
Katı Verim % (kb)	(-)	75.90	74.09	72.13
Nem % (ob)	8.63	5.93	5.21	4.14
Uçucu Madde (kb)	49.86	59.73	59.46	59.13
Kül % (kb)	47.99	23.61	23.45	23.59
Sabit Karbon %(kb)	2.15	10.73	11.88	13.14
Toplam Kükürt % (kb)	2.50	2.37	2.17	2.12
Piritik Kükürt % (kb)	0.22	0.611	0.355	0.526
Sülfat Kükürdü % (kb)	0.71	0.172	0.040	0.027
Organik Kükürt % (kb)	1.57	1.59	1.78	1.57
Üst Isıl Değer (cal/g) (kb)	1329.6	1785	1817	1898

Şekil VI-4 Afşin-Elbistan Linyitinin Farklı Konsantrasyonlarda HF Çözeltileri ile t=60 dk Yıkanmasına Ait Analiz Sonuçları (kb)



VI.1.4 Bazık Çözeltiler ile Yıkanmış Linyit

VI.1.4.1 NaOH Çözeltisi ile Yıkanmış Linyit

180 µm tanecik boyutunun altında hazırlanmış olan Afşin-Elbistan Linyitinin farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış olan NaOH çözeltileri ile 60 dk ve 30 dk deney sürelerince

yıkanmaları sonrasında elde edilen yeni linyitin, katı verim, kısa analiz, üst ısıl değer, toplam kükürt yüzdesi ve kükürt türleri yüzdeleri analizlerinin sonuçları sırası ile TabloVI-12 ve Tablo VI-13'te verilmiş ve sonuçlar Sekil VI-5'te şematize edilmiştir.

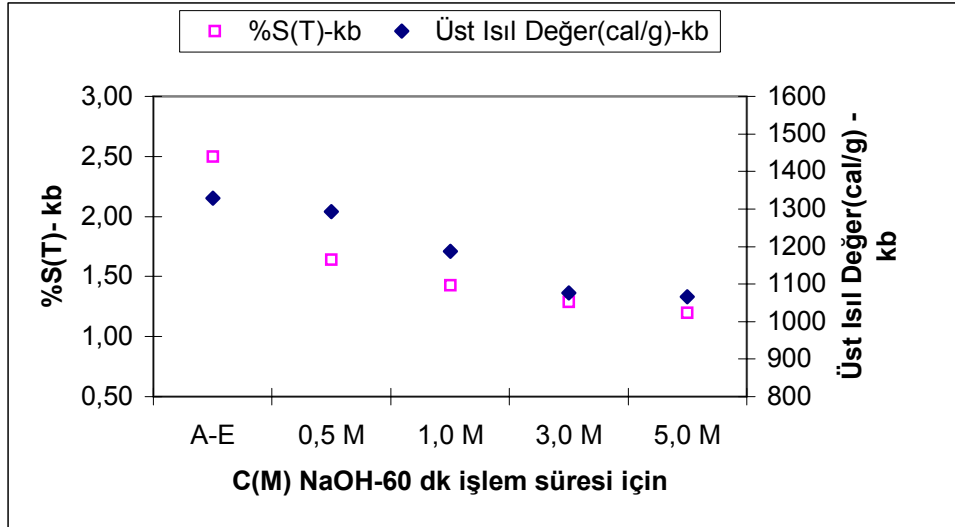
60 dk deney süresinde ise 0.5 M, 1.0 M, 3.0 M ve 5.0 M konsantrasyonlarda NaOH çözeltileri ile yıkanmış kömürlerde ısıl değer azalmaları gözlenmiştir. 0.5 M, 1.0 M, 3.0 M ve 5.0 M çözeltiler ile yıkanmış kömürde ısıl değerler, sırası ile 1292.9 cal/g , 1189.7 cal/g , 1075.9 cal/g ve 1066.6 cal/g 'dır. Yüzdesele olarak incelediğimizde aynı konsantrasyon sırasında ısıl değer azalması %3, %10.5 ,%19 ve %19.7 olarak belirlenir. 60 dk deney süresinde NaOH çözeltileri ile yıkanmış kömürlerde, toplam kükürt yüzdesinde önemli ölçüde azalmalar görülmüştür. Toplam kükürt yüzdesi 0.5 M için %1.64 , 1.0 M için %1.43, 3.0 M için %1.29 ve 5.0 M için %1.20 olarak belirlenir. Yüzdesele olarak hesaplandığında, toplam kükürt yüzdesindeki azalma 0.5 M için %34, 1.0 M için %43, 3.0 M için %48 ve 5.0 M için %52 olarak belirlenir. Kül yüzdelerinde belirlenen değerler konsantrasyon sırası ile %46.00 , %49.11, %51.36 ve %51.84'tür. Kül yüzdesindeki değerler, genel olarak Afşin-Elbistan linyitinin NaOH çözeltiler ile yıkanması ile kül yüklemesi oluştuğunu göstermektedir. Sadece 0.5 M NaOH ile yıkanan kömürlerde kül yüzdesi % 3.9 azalırken 1.0 M ,3.0 M ve 5.0 M çözeltilerde sırası ile %2, %7 ve %8 artış görülmüştür. NaOH çözeltileri ile yıkadığımız Afşin-Elbistan linyitinde, kül yüzdelerinde artış üst ısıl değerde ise azalma elde edilmiştir.

TabloVI-11 t=60 dk sürede NaOH çözeltileri ile Yıkanmış Afşin-Elbistan Linyitine Ait Analiz Sonuçları (kb)

	180 µm A-E Linyiti	C= 0.5 M	C= 1.0 M	C= 3.0 M	C= 5.0 M
Katı Verim % (kb)	(-)	87.97	85,69	83.15	80.87
Nem % (ob)	8.63	7.50	3.72	7.28	7.86
Uçucu Madde (kb)	49.86	46.11	47.39	46.86	45.29
Kül % (kb)	47.99	46.00	49.11	51.36	51.84
Sabit Karbon %(kb)	2.15	0.39	3.50	1.78	2.87
Toplam Kükürt % (kb)	2.50	1.64	1.43	1.29	1.20
Piritik Kükürt % (kb)	0.22	0.551	0.441	0.324	0.302
Sülfat Kükürdü % (kb)	0.71	0.089	0.023	0.152	0.157
Organik Kükürt % (kb)	1.57	1.000	0.969	0.813	0.741
Yanabilir Kükürt %(kb)	0.30	-	0,09	0.07	0.18
Üst Isıl Değer (cal/g) (kb)	1329.6	1292.9	1189.7	1075.9	1066.6

Afşin-Elbistan linyitinde sülfat kükürdü yüzdesi %0.71 ve piritik kükürt yüzdesi %0.22'dir. NaOH çözeltileri ile yıkanmış kömürlerde sülfat kükürdü yüzdesi 0.5 M, 1.0 M, 3.0 M ve 5.0 M çözeltiler ile yıkanmış linyitlerde, konsantrasyon sırası ile %0.089, %0.023, %0.152 ve % 0.157 olarak belirlendi. Yüzdesele oranlara göre incelendiğinde Afşin-Elbistan linyitinde%28.4 olan oran 0.5 M, 1.0 M, 3.0 M ve 5.0 M NaOH çözeltileri ile yıkamış linyitte sırası ile, %5.4, %1.6, %11.8 ve %13.1 olarak belirlendi. NaOH çözeltileri ile yıkanmış kömürlerde piritik kükürt yüzdesi 0.5 M, 1.0 M, 3.0 M ve 5.0 M konsantrasyon sırası ile %0.551, %0.441, %0.324 ve % 0.302'dir. Yüzdesele oranlara göre incelendiğinde Afşin-Elbistan linyitinde %8.8 olan piritik kükürt oranı, 0.5 M, 1.0 M, 3.0 M ve 5.0 M NaOH çözeltileri ile yıkamış linyitte sırası ile, %33.6, %30.8, %25.1 ve %25.2 olarak belirlendi.

Şekil VI-5 Afşin-Elbistan Linyitinin Farklı Konsantrasyonlarda NaOH Çözeltileri ile t=60 dk Yıkamasına Ait Analiz Sonuçları (kb)



NaOH çözeltileri ile yıkama işlemlerinde, 30 dk yıkama süresi için 1M NaOH çözeltisi kullanıldı. Elde edilen sonuçlara göre kül yüzdesi %1.3 oranında artmıştır. Toplam kükürt yüzdesi %37.2 azalmış ve ısıl değer %6 oranında artmıştır. Aynı konsantrasyondaki çözeltide toplam kükürt yüzdesindeki azalma, 60 dk yıkama süresinde %43'tür.

TabloVI-13 t=30 dk sürede NaOH çözeltileri ile Yıkanmış Afşin-Elbistan Linyitine Ait Analiz Sonuçları (kb)

	180 µm Afşin-Elbistan Linyiti	C= 1.0 M
Katı Verim % (kb)	(-)	91.72
Nem % (ob)	8.63	8.02
Uçucu Madde (kb)	49.86	46.72
Kül % (kb)	47.99	48.52
Sabit Karbon %(kb)	2.15	4.76
Toplam Kükürt % (kb)	2.50	1.57
Yanabilir Kükürt %(kb)	0.30	0.29
Üst Isıl Değer (cal/g) (kb)	1329.6	1413.0

VI.1.4.2 KOH Çözeltileri ile Yıkanmış Linyit

180 µm tanecik boyutunun altında hazırlanmış olan Afşin-Elbistan Linyitinin farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış olan NaOH çözeltileri ile 30 dk, 60 dk ve 120 dk deney sürelerince yıkanmaları sonrasında elde edilen yeni linyitin, katı verim, kısa analiz, üst ısıl değer, toplam kükürt yüzdesi ve kükürt türleri yüzdeleri analizlerinin sonuçları sırası ile TabloVI-14, Tablo VI-15 ve Tablo VI-16'da verilmiştir.

Toplam kükürt yüzdesi ve üst ısıl değer sonuçları t=60 dk işlem süresi için Şekil VI-6'da şematize edilerek gösterilmiştir.

30 dk deney süresinde ise 1.0 M ve 3.0 M konsantrasyonlarda KOH çözeltileri ile yıkanmış kömürlerde ısıl değerler, sırası ile 1471.6 cal/g ve 1103.0 cal/g'dır. Yüzesel olarak incelediğimizde 1.0 M KOH çözeltileri ile yıkanan kömürde ısıl değer artışı %10.7, 3.0 M KOH çözeltileri ile yıkanan kömürde ise ısıl değer azalması %17 olarak belirlenir. 30 dk deney süresinde KOH çözeltileri ile yıkanmış kömürlerde, toplam kükürt yüzdesinde azalmalar görülmüştür. Toplam kükürt yüzdesi 1.0 M için %1.49 ve 3.0 M için %1.24, yüzesel azalmalar ise 1.0 M için %40.4 ve 3.0 M için %50 olarak belirlenir. Kül yüzdelerinde belirlenen değerler konsantrasyon sırası ile %48.44 ve %51.59'dur. Afşin-Elbistan linyitinin KOH çözeltileri ile yıkanması sonucunda kül yüklemesi oluşmuştur.

Afşin-Elbistan linyitinde üst ısıl değer 1326.9 cal/g iken, KOH çözeltileri ile yıkanan linyitlerde, 60 dk yıkama sonunda 0.5 M, 1 M ve 3 M çözelti için sırası ile 1244.4 cal/g , 1534.4 cal/g ve 1371 cal/g olarak belirlenmiştir. Isıl değer değişimleri ise 0.5 M çözelti için %56 azalma, 1 M çözelti için % 16 artış ve 3 M çözelti için %3 artış olarak hesaplanır. Toplam kükürt yüzdesi aynı konsantrasyon sırasında %1.96, %1.55 ve % 1.41 olarak belirlendi.

Toplam kükürt yüzdesindeki azalmalar, konsantrasyon sırasına göre %21., %38 ve %43.6'dır. Kül yüzdelerinde ise düşük oranlarla da olsa diğer bazik çözeltilerle NaOH çözeltisi ile yıkama işleminde olduğu gibi artış gözlenmiştir.

Afşin-Elbistan linyitinde sülfat kükürdü dağılım yüzdesi %0.71 ve piritik kükürt dağılım yüzdesi %0.22'dir. KOH çözeltileri ile 60 dk süre ile yıkanmış kömürlerde sülfat kükürdü, 0.5 M, 1.0 M ve 3.0 M çözeltilerde konsantrasyon sırası ile %0.11, %0.004 ve %0.118 olarak belirlendi. Yüzesel oranlara göre incelendiğinde Afşin-Elbistan linyitinde %28.4 olan oran, 0.5 M, 1.0 M ve 3.0 M KOH çözeltileri ile yıkanmış linyitte sırası ile, %5.6, %0.26 ve %8.6 olarak belirlendi. KOH çözeltileri ile yıkanmış kömürlerde piritik kükürt yüzdesi 0.5 M, 1.0 M ve 3.0 M çözeltiler için konsantrasyon sırası ile %0.37, %0.29 ve %0.31'dir. Yüzesel oranlara göre incelendiğinde Afşin-Elbistan linyitinde %8.8 olan piritik kükürt oranı, 0.5 M, 1.0 M ve 3.0 M KOH çözeltileri ile yıkanmış linyitte sırası ile, %18.8, %18.7 ve %21.7 olarak belirlendi. Toplam kükürt yüzdesinin önemli ölçüde azalması ve piritik kükürt azalması KOH çözeltisi ile yıkama işlemlerinde varılan en etkili sonuçtur.

120 dk deneme süresinde yapılan yıkama işleminde 1.0 M KOH çözeltisi kullanılmıştır. Sonuçlara göre ısı değeri %9.8 oranında artmış, toplam kükürt yüzdesi %37.2 oranında azalmış ve kül yüzdesi ise %3.3 oranında artmıştır. Aynı konsantrasyondaki çözelti ile 60 dk yıkanan kömürde, toplam kükürt yüzde değişimi %38 azalma ve ısı değeri artışı ise %16 oranındadır.

TabloVI-14 t=30 dk sürede KOH çözeltileri ile Yıkanmış Afşin-Elbistan Linyitine Ait Analiz Sonuçları (kb)

	180 µm A-E Linyiti	C= 1.0 M	C= 3.0 M
Katı Verim % (kb)	(-)	96.00	97.37
Nem % (ob)	8.63	11.41	8.92
Uçucu Madde (kb)	49.86	46.09	45.62
Kül % (kb)	47.99	48.44	51.59
Sabit Karbon % (kb)	2.15	5.47	2.79
Toplam Kükürt % (kb)	2.50	1.49	1.24
Yanabilir Kükürt % (kb)	0.30	0.3	0.0
Üst Isıl Değer (cal/g) (kb)	1329.6	1471.6	1103.0

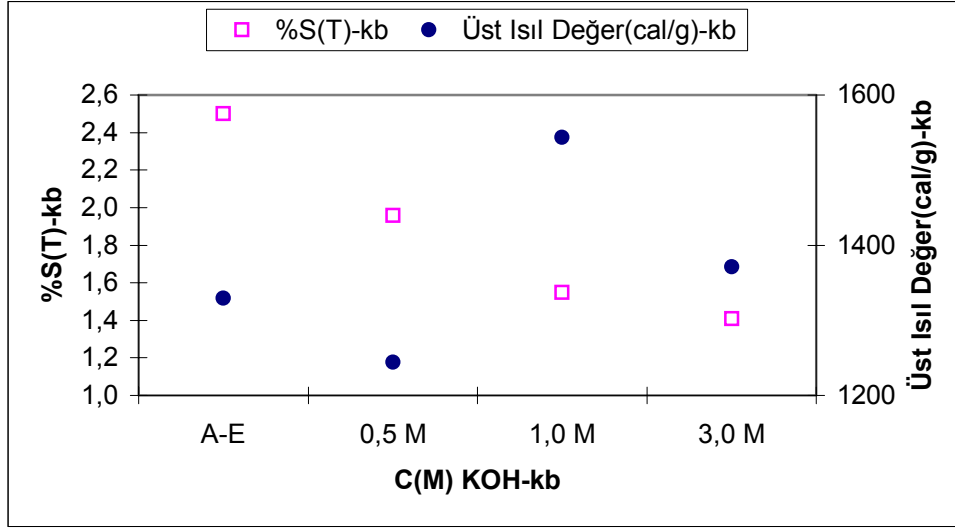
TabloVI-15 t=60 dk sürede KOH çözeltileri ile Yıkanmış Afşin-Elbistan Linyitine Ait Analiz Sonuçları (kb)

	180 µm Afşin-Elbistan Linyiti	C= 0.5 M	C= 1.0 M	C= 3.0 M
Katı Verim % (kb)	(-)	97.74	89.67	84.44
Nem % (ob)	8.63	7.89	7.73	6.84
Uçucu Madde (kb)	49.86	44.98	44.82	44.80
Kül % (kb)	47.99	48.54	48.24	49.15
Sabit Karbon %(kb)	2.15	6.48	6.94	6.05
Toplam Kükürt % (kb)	2.50	1.963	1.55	1.41
Piritik Kükürt % (kb)	0.22	0.37	0.29	0.306
Sülfat Kükürdü % (kb)	0.71	0.11	0.004	0.1184
Organik Kükürt % (kb)	1.57	1.15	1.134	0.985
Yanabilir Kükürt %(kb)	0.30	-	0.51	0.09
Üst Isıl Değer (cal/g) (kb)	1329.6	1244.4	1543.4	1371.1

TabloVI-16 t=120 dk sürede KOH çözeltileri ile Yıkanmış Afşin-Elbistan Linyitine Ait Analiz Sonuçları (kb)

	180 µm Afşin-Elbistan Linyiti	C= 1.0 M
Katı Verim % (kb)	(-)	93.58
Nem % (ob)	8.63	9.15
Uçucu Madde (kb)	49.86	45.70
Kül % (kb)	47.99	49.59
Sabit Karbon %(kb)	2.15	4,71
Toplam Kükürt % (kb)	2.50	1.57
Yanabilir Kükürt %(kb)	0.30	0.52
Üst Isıl Değer (cal/g) (kb)	1329.6	1460.5

Şekil VI-6 Afşin-Elbistan Linyitinin Farklı Konsantrasyonlarda KOH Çözeltileri ile t=60 dk Yıkanmasına Ait Analiz Sonuçları (kb)



VI.1.5 Bazık ve Asidik Çözeltiler ile Ardışık Yıkanmış Linyit

VI.1.5.1 NaOH ve HCl Çözeltileri ile Ardışık Yıkanmış Linyit

Ardışık yıkama deneyleri iki farklı şekilde hazırlanmıştır;

1. 1 M NaOH çözeltisi ile 60 dk. yıkanan numune ikinci basamakta 1 M HCl çözeltisi ile 60 dk. yıkanmıştır.
2. 3 M NaOH çözeltisi ile 60 dk. yıkanan numune ikinci basamakta 3 M HCl çözeltisi ile 60 dk. yıkanmıştır.

Hazırlanan 1 ve 2 numaralı numunelere ait katı verim, kısa analiz, üst ısıl değer, toplam kükürt yüzdesi ve kükürt türleri yüzdeleri analizlerinin sonuçları Tablo VI-17'de verilmiştir.

TabloVI-17 NaOH ve HCl Çözeltileri ile Ardışık Yıkanmış Afşin-Elbistan Linyit Numunelerine Ait Analiz Sonuçları (kb)

	180 µm A-E Linyiti	1 M NaOH / 1 M HCl	3 M NaOH / 3 M HCl
Katı Verim % (kb)	(-)	47.14	26.59
Nem % (ob)	8.63	7.50	3.77
Uçucu Madde (kb)	49.86	27.11	23.23
Kül % (kb)	47.99	43.62	41.70
Sabit Karbon %(kb)	2.15	29.27	35.07
Toplam Kükürt % (kb)	2.50	4.25	4.073
Piritik Kükürt % (kb)	0.22	1.018	0.488
Sülfat Kükürdü % (kb)	0.71	0.132	0.098
Organik Kükürt % (kb)	1.57	3.10	3.49
Üst Isıl Değer (cal/g) (kb)	1329.6	3956.1	4171.8

NaOH ve HCl çözeltisi ile ardışık yıkamalarda, 1 M ve 3 M konsantrasyonlarda yapılan yıkamalarda bazik yıkamanın sebep olduğu kül yüklemesi giderilmiş ve başlangıçta %47.9 olan kül yüzdesi %43.6 ve %41.7 olarak bulunmuştur. Kül yüzdelerindeki azalma işlem sıralarına göre %9.1 ve %13 olarak hesaplanır. Üst ısıl değer ise 1 M çözeltilerde 3956.1 cal/g ve 3 M çözeltilerde 4171.8 cal/g olarak belirlendi. Yüzdesele artışlar %197.5 ve %213.8 olarak hesaplanır. Sadece bazik çözelti ya da sadece asidik çözelti ile yıkama işleminde bu oranlarda ısıl değer artışı elde edilmemiştir. Toplam kükürt yüzdelerinde artış görülmüş ise de, yüzdesele oranlamalarda kükürt türleri incelendiğinde Afşin-Elbistan linyitinde kükürdün %28.4'i olan sülfat kükürdü ardışık yıkamalar sonunda 1.0 M çözeltilerde %3.1 ve 3.0 M çözeltilerde %2.4 olarak hesaplanır. Bu sonuçlar ile, ardışık yıkama sonunda kömürde sülfat kükürdünün giderildiği ve bazik çözelti ile yıkama işleminde oluşan kül yüklemesinin önüne geçildiği görülmüştür.

VI.1.5.2 KOH ve HNO₃ Çözeltileri ile Ardışık Yıkanmış Linyit

Ardışık yıkama deneyleri sırasında KOH ve HNO₃ çözeltileri ile iki şekilde numune hazırlanmıştır:

1. 1 M KOH çözeltisi ile 60 dk. yıkanan numune ikinci basamakta 1 M HNO₃ çözeltisi ile 60 dk. yıkanmıştır.
2. 3 M KOH çözeltisi ile 60 dk. yıkanan numune ikinci basamakta 3 M HNO₃ çözeltisi ile 60 dk. yıkanmıştır.

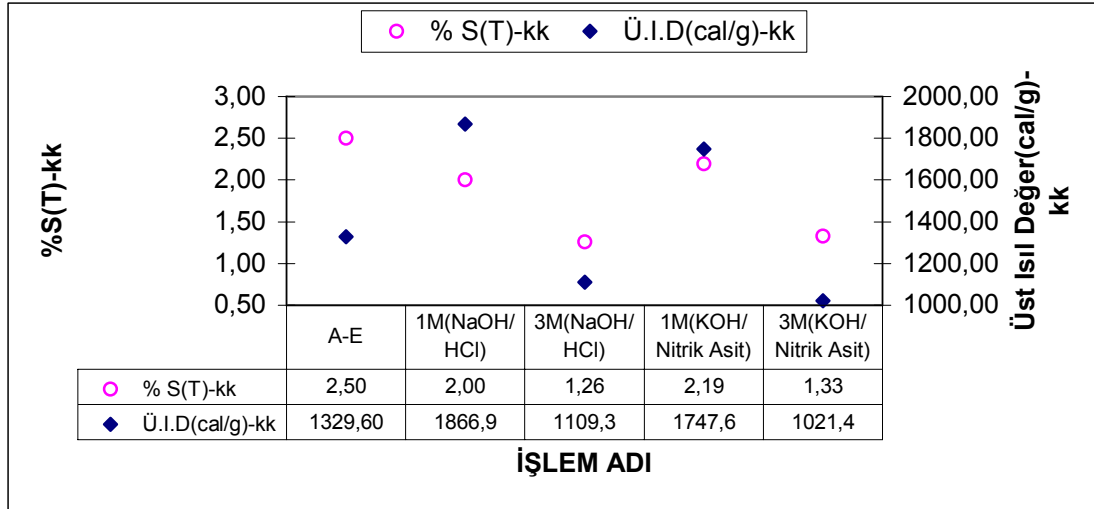
Hazırlanan 1 ve 2 numaralı numunelere ait katı verim, kısa analiz, üst ısıl değer, toplam kükürt yüzdesi ve kükürt türleri yüzdeleri analizlerinin sonuçları Tablo VI-18'de verilmiştir. KOH ve HNO₃ çözeltisi ile ardışık yıkamalarda 1 M ve 3 M konsantrasyonlarda yapılan yıkamalarda da bazik yıkamanın sebep olduğu kül yüklemesi giderilmiş ve başlangıçta %47.99 olan kül yüzdesi %42.3 ve %41.6 olarak bulunmuştur. Kül yüzdelerindeki azalma işlem sıralarına göre %11.8 ve %14.3 olarak hesaplanır. Üst ısıl değer ise 1 M çözeltilerde 3386.9 cal/g ve 3 M çözeltilerde 3684.4 cal/g olarak belirlendi. Üst ısıl değer için yüzdesele artışlar %157.4 ve %177 olarak hesaplanır. Toplam kükürt yüzdelerinde artış görülmüş ise de yüzdesele oranlamalarda kükürt türleri incelendiğinde Afşin-Elbistan linyitinde kükürdün %28.4'i olan sülfat kükürdü ardışık yıkamalar sonunda 1 M çözeltilerde %2 ve 3 M çözeltilerde %1.5 olarak hesaplanır.

Her iki ardışık yıkama çalışmalarında da, tek bir tür çözelti ile yıkama işleminde elde edilemeyecek oranlarda ısı değer artışı elde edilmiştir. Ardışık yıkama sonunda, kömürde sülfat kükürdünün giderilmiş ve bazik çözelti ile yıkama işleminde oluşan kül yüklemesinin önüne geçilmiştir.

TabloVI-18 KOH ve HNO₃ Çözeltileri ile Ardışık Yıkanmış Afşin-Elbistan Linyit Numunelerine Ait Analiz Sonuçları (kb)

	180 µm A-E Linyiti	1 M KOH / 1 M HNO ₃	3 M KOH / 3 M HNO ₃
Katı Verim % (kb)	(-)	43,86	24,90
Nem % (ob)	8.63	15,58	10,18
Uçucu Madde (kb)	49.86	25,47	24,10
Kül % (kb)	47.99	42,34	41,61
Sabit Karbon %(kb)	2.15	16,61	24,56
Toplam Kükürt % (ob)	2.50	4,25	4,79
Piritik Kükürt % (ob)	0.22	0,914	0,404
Sülfat Kükürdü % (ob)	0.71	0,085	0,072
Organik Kükürt % (ob)	1.57	3,251	4,314
Üst Isıl Değer (cal/g) (kb)	1329.6	3386,9	3684,4

Şekil VI-27 Afşin-Elbistan Linyitinin NaOH- HCl ve KOH- HNO₃ Çözeltileri Ardışık Yıkanmasına Ait Analiz Sonuçları (kb)



VI.1.6 Mineral Maddesi Giderilmiş Linyit Numunesi

Mineral maddesi giderilmiş olan Afşin-Elbistan Linyitinin, katı verim, kısa analiz, üst ısı değer, toplam kükürt yüzdesi ve kükürt türleri yüzdeleri analizlerinin sonuçları TabloVI-19'da verilmiştir.

Tabloda verilen sonuçlar D. Uzun tarafından hazırlanmış olan “Linyit Özellikleri, Piroлиз ve Yakma Koşullarının Kükürlü Bileşiklerin Davranışlarına Etkisi” başlıklı doktora

çalışması kapsamında yapılmış olan, Afşin-Elbistan linyitinin mineral madde giderilmesi, deneylerinin sonuçları ile paralellik göstermektedir[20].

Mineral maddesi giderilmiş Afşin-Elbistan Linyitinde kül yüzdesi %2.53 olarak bulundu.Sabit karbon oranı ise deneysel işlem sonrasında % 40.36 bulundu. Yüzdelerdeki değişim toplam kükürt yüzdesi artmış gibi gösterse de kükürt türleri kendi içerisinde yüzde olarak azalmıştır.Başlangıçta %28.4 olan sülfat kükürü oranı % 1.8'e inmiştir.Isıl değer artışı %301 olarak hesaplanır. Çalışmalar sırasında hiç yapılan yıkama işlemindebu oranda artış elde edilemiştir.

TabloVI-19 Mineral Maddesi Giderilmiş Afşin-Elbistan Linyitine Ait Analiz Sonuçları (kb)

	180 µm Afşin-Elbistan Linyiti	Demineralize edilmiş Afşin-Elbistan Linyiti
Katı Verim % (kb)	(-)	27,17
Nem % (ob)	8.63	13,34
Uçucu Madde (kb)	49.86	57,11
Kül % (kb)	47.99	2,53
Sabit Karbon %(kb)	2.15	40,36
Toplam Kükürt % (kb)	2.50	5,21
Piritik Kükürt % (kb)	0.22	0,936
Sülfat Kükürdü % (kb)	0.71	0,0951
Organik Kükürt % (kb)	1.57	4,179
Yanabilir Kükürt %(kb)	0.30	-
Üst Isıl Değer (cal/g) (kb)	1326.9	5333,603

VI.2 SONUÇLARIN YORUMLANMASI

Tez kapsamında yapılan deneysel çalışmalar esas olarak Afşin-Elbistan linyitinin farklı çözeltiler ile yıkanması sonucunda fizikokimyasal özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlamaktadır. Yıkama deneyleri sonunda elde edilen yeni kömür, ısıl değer artışı, kül ve kükürt yüzdelerinin azalması ve bu parametrelerin değişimlerine dair hesaplamalarla incelenmiş ve sonuçlar yorumlanmıştır.

VI.2.1 Yıkama Çözeltisinin Sonuçlara Etkisi

VI.2.1.1 Çözelti Türünün Etkisi

Yapılan çalışmalarda kullanılan üç çözelti türü, asidik çözeltiler, bazik çözeltiler ve destile sudur.

NOT: Yapılan “değişim” hesaplamalarında, pozitif sayılar artışı, negatif sayılar ise değerdeki azalmayı göstermektedir.

VI.2.1.1.1 Destile Suyun Etkisi

Afşin-Elbistan linyitinin, oda sıcaklığında, Destile su ile 30 dk ve 60 dk işlem sürelerinde yıkanmasına dair deneysel hesaplar Tablo VI-20’de verilmiştir. Orijinal linyit numunesi ile karşılaştırılarak hesaplanan, toplam kükürt değişimi, ısıl değer değişimi(yüzde olarak) ve kül yüzdeleri değişimi ve yıkama deneyinin katı verimi aşağıdaki gibi verilebilir.

Tablo VI-20 Destile su ile yıkanmış yeni linyite ait sonuç tablosu

	t =30 dk.	t =60 dk.
% Katı Verim	82.91	84.90
% S(T)(kb)	1.81	1.73
Δ %S(T) (kb)	-27.75	-30.97
%S(T)yanar(kb)	0.71	0.45
Δ %Sy.kuru	42.03	-10.53
I.D.kuru-cal/g	1994.31	1469.71
Δ I.D.(% olarak)	49.99	10.54
%kül(k.b)	45.39	45.91
Δ % kül	-5.4	-4.3
Syanar / I.D (kb)	0.0004	0.0003
S(T) / I.D (kb)	0.0009	0.0012
% kül / I.D (kb)	0.0228	0.0312
Δ Sy / Δ I.D (kkb)	0.0003	0.0078
Δ S(T) / Δ I.D (kkb)	0.0024	0.0753
Δ %kül / Δ I.D (kkb)	0.0066	0.1646

Destile su kullanılarak yapılan yıkama işlemlerine dair en önemli sonuç, toplam kükürt yüzdesinde elde edilmiştir. Orijinal Afşin-Elbistan linyitinin kuru bazda toplam kükürt yüzdesi 2.50 iken, 30 dk. deney süresinde %1.81, 60 dk. deney süresinde ise %1.73 toplam kükürt değerine ulaşılmıştır. Bu sonuç Destile su ile yıkamanın, Afşin-Elbistan linyitinde, oda sıcaklığında yüzde otuzlar civarında desülfürizasyon sağladığını gösterir.

Sonuçlar incelenirken elde edilen toplam yüzde kükürt değerinin dağılımı da göz önüne alınmıştır. Kükürt türleri analizleri sonuçlarına göre destile su ile yıkanmış yeni linyitte sülfat kükürdünün giderildiği anlaşılmaktadır. Afşin-Elbistan linyitinde, sülfat kükürdü yüzdesi % 0.64 iken 30 dk.’lık deneyde % 0.21, 60 dk.’lık numunede ise % 0.13 oranında sülfat kükürdü elde edilir. Afşin-Elbistan linyitinde toplam kükürt miktarının % 28.4’ü sülfat kükürdü, % 8.8’i piritik kükürt ve geride kalan % 62.8’i organik kükürttür. Aynı hesaplamaları 30 dk. destile su ile yıkadığımız kömürde yaptığımızda, yaklaşık % 12 sülfat kükürdü, %19 piritik kükürt ve % 70 organik kükürt oranı bulunur. 60 dk yıkanmış numunede ise sülfat

kükürdü oranı % 7, piritik kükürt oranı % 26 ve organik kükürt oranı % 67 civarında hesaplanır.Tablo VI-21 suda çözünen sülfatları ve çözünme derecelerini göstermektedir[28]. Yapılan yıkama deneyleri sonunda destile suyun Afşin-Elbistan linyitinde sülfat kükürdünün giderilmesini sağladığı sonucuna varılmıştır. Suda çözünen sülfat gruplarının kömür yapısından kolaylıkla çözelti ortamına geçtiği ve böylece kükürt giderilmesi sağlandığı görülmüştür.

Tablo VI-21 Suda Çözünen Sülfatları ve Çözünme Dereceleri[28]

ADI	KİMYASAL FORMULU	CAS RN	ÇÖZÜNÜRLÜK DERECEŚİ
Alüminyum amonyum sülfat	$AlNH_4(SO_4)_2$	7784-25-0	Az çözünür
Alüminyum amonyum sülfat dodekahidrat	$AlNH_4(SO_4)_2.12H_2O$	7784-26-1	Çözünür
Alüminyum sülfat	$Al_2(SO_4)_3$	10043-01-3	Çözünür
Alüminyum sülfat oktadekahidrat	$Al_2(SO_4)_4.18H_2O$	7784-31-8	Çözünür
Amonyum ceryum (III) sülfat tetrahidrat	$NH_4Ce(SO_4)_2.4H_2O$	21995-38-0	Çözünür
Amonyum demir(II) sülfat hegzahidrat	$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2.6H_2O$	10045-89-3	Çözünür
Amonyum demir(III) sülfat dodekahidrat	$NH_4Fe(SO_4)_2.12H_2O$	10138-04-2	Çok çözünür
Amonyum kobalt(II) sülfat hegzahidrat	$(NH_4)_2Co(SO_4)_2.6H_2O$	13586-38-4	Az çözünür
Amonyum kromik sülfat dodekahidrat	$NH_4Cr(SO_4)_2.12H_2O$	10022-47-6	Çözünür
Amonyum nikel sülfat hegzahidrat	$(NH_4)_2Ni(SO_4)_2.6H_2O$	7785-20-8	Az çözünür
Amonyum sülfat	$(NH_4)_2SO_4$	7783-20-2	Çok çözünür
Amonyum hidrojen sülfat	NH_4HSO_4	7803-63-6	Çok çözünür
Bakır (II) sülfat	$CuSO_4$	7758-99-7	Çözünür
Bakır (II) sülfat pentahidrat	$CuSO_4.5H_2O$	7758-99-8	Çok çözünür
Berilyum sülfat	$BeSO_4$	13510-49-1	Çözünür
Berilyum sülfat tetrahidrat	$BeSO_4.4H_2O$	7787-56-6	Çok çözünür
Çinko sülfat	$ZnSO_4$	7733-02-0	Çok çözünür
Çinko sülfat heptahidrat	$ZnSO_4.7H_2O$	7446-20-0	Çok çözünür
Çinko sülfat monohidrat	$ZnSO_4.H_2O$	7446-19-7	Çok çözünür
Demir (II) sülfat	$FeSO_4$	7720-78-7	Çözünür
Demir (II) sülfat heptahidrat	$FeSO_4.7H_2O$	7782-63-0	Çok çözünür
Demir (II) sülfat monohidrat	$FeSO_4.H_2O$	17375-41-6	Çözünür
Demir (III) sülfat	$Fe_2(SO_4)_3$	10028-22-5	Az çözünür
Demir (III) sülfat nonahidrat	$Fe_2(SO_4)_3.9H_2O$	13520-56-4	Çok çözünür
Galyum (III) sülfat	$Ga_2(SO_4)_3$	13494-91-2	Az çözünür
Galyum (III) sülfat oktadekahidrat	$Ga_2(SO_4)_3.18H_2O$	13780-42-2	Az çözünür
Gümüş (I) sülfat	Ag_2SO_4	10294-26-5	Az çözünür
Hidrazin sülfat	$N_2H_4.H_2SO_4$	10034-93-2	Az çözünür
Hidroksil amin sülfat	$(H_2NOH)_2.H_2SO_4$	10039-54-0	Çok çözünür
İndiyum (III) sülfat	$In_2(SO_4)_3$	13464-82-9	Çözünür
Kadmiyum sülfat	$CdSO_4$	10124-36-4	Çok çözünür
Kadmiyum sülfat oktahidrat	$CdSO_4.8H_2O$	15244-35-6	Çok çözünür
Kalsiyum sülfat	$CaSO_4$	7778-18-9	Az çözünür
Kalsiyum sülfat dihidrat	$CaSO_4.H_2O$	10101-41-4	Çözünür
Kalsiyum sülfat hemihidrat	$CaSO_4.0.5H_2O$	10034-76-1	Çözünür
Kobalt (II) potasyum sülfat hegzahidrat	$CoK_2(SO_4)_2.6H_2O$	10026-20-7	Çok çözünür
Kobalt (II) sülfat monohidrat	$CoSO_4.H_2O$	13455-34-0	Çözünür
Kobalt (II) sülfat hegzahidrat	$CoSO_4$	10124-43-3	Çok çözünür

Tablo VI-21- Suda Çözünen Sülfatları ve Çözünme Dereceleri, Devamı [28]

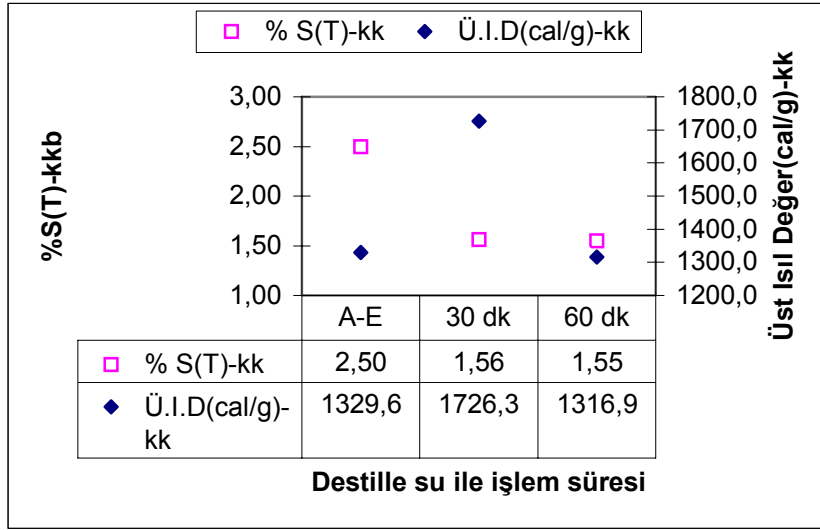
Kobalt (II) sülfat heptahidrat	CoSO ₄ .7H ₂ O	10026-24-1	Çok çözünür
Krom (III) sülfat	Cr ₂ (SO ₄) ₃	10101-53-8	Çözünür
Lityum sülfat	Li ₂ SO ₄	10377-48-7	Çözünür
Lityum sülfat monohidrat	Li ₂ SO ₄ .H ₂ O	10102-25-7	Çok çözünür
Magnezyum sülfat	MgSO ₄	7487-88-9	Çözünür
Magnezyum sülfat heptahidrat	MgSO ₄ .7H ₂ O	10034-99-8	Çok çözünür
Magnezyum sülfat monohidrat	MgSO ₄ .H ₂ O	14168-73-1	Çok çözünür
Mangan (II) sülfat	MnSO ₄	7785-87-7	Çok çözünür
Mangan (II) sülfat monohidrat	MnSO ₄ .H ₂ O	10034-96-5	Çok çözünür
Mangan (II) sülfat tetrahidrat	MnSO ₄ .4H ₂ O	10101-68-5	Çözünür
Nikel (II) sülfat	NiSO ₄	7786-81-4	Çok çözünür
Nikel (II) sülfat heksahidrat	NiSO ₄ .6H ₂ O	10101-97-0	Çok çözünür
Nikel (II) sülfat heptahidrat	NiSO ₄ .7H ₂ O	10101-98-1	Çözünür
Potasyum hidrojen sülfat	KHSO ₄	7646-93-7	Çok çözünür
Potasyum sülfat	K ₂ SO ₄	7778-80-5	Çözünür
Rubidyum alüminyum sülfat	RbAl(SO ₄) ₂	13530-57-9	Az çözünür
Rubidyum sülfat	Rb ₂ SO ₄	7488-54-2	Çok çözünür
Seryum(III) sülfat oktahidrat	Ce ₂ (SO ₄) ₃ .8H ₂ O	13454-94-9	Çözünür
Sezyum sülfat	Cs ₂ SO ₄	10294-54-9	Çok çözünür
Sodyum alüminyum sülfat dodekahidrat	NaAl(SO ₄) ₂ .12H ₂ O	10102-71-3	Çok çözünür
Sodyum hidrojen sülfat	NaHSO ₄	7681-38-1	Çok çözünür
Sodyum hidrojen sülfat monohidrat	NaHSO ₄ .H ₂ O	10034-88-5	Çok çözünür
Sodyum sülfat	Na ₂ SO ₄	7757-82-6	Çözünür
Sodyum sülfat dekahidrat	Na ₂ SO ₄ .10H ₂ O	7727-73-4	Çözünür
Talyum (I) sülfat	Tl ₂ SO ₄	7446-18-6	Az çözünür

F. Goodazi tarafından Kanada’da yapılan çalışmada kömürün elementel kompozisyonunun yıkama işlemleri ile değiştirilmesi incelenmiş ve çalışma sonucunda destile su ile yıkanan kömürlerde sülfat kükürdünün giderildiği saptanmıştır[28]. Yaptığımız çalışmada da destile su ile yıkama işleminin, kömürün sülfat kükürdünü gidermekte etkili olduğu gözlenmiştir. Enerji üretim sistemlerinde kullanılan kömürlerde yapılan çalışmada, kükürt yüzdesinin düşürülmesi yanında, ısı değer artışı da elde edilmesi termik santralde kullanılan Afşin-Elbistan linyitleri için örnek teşkil edecek önemdedir.

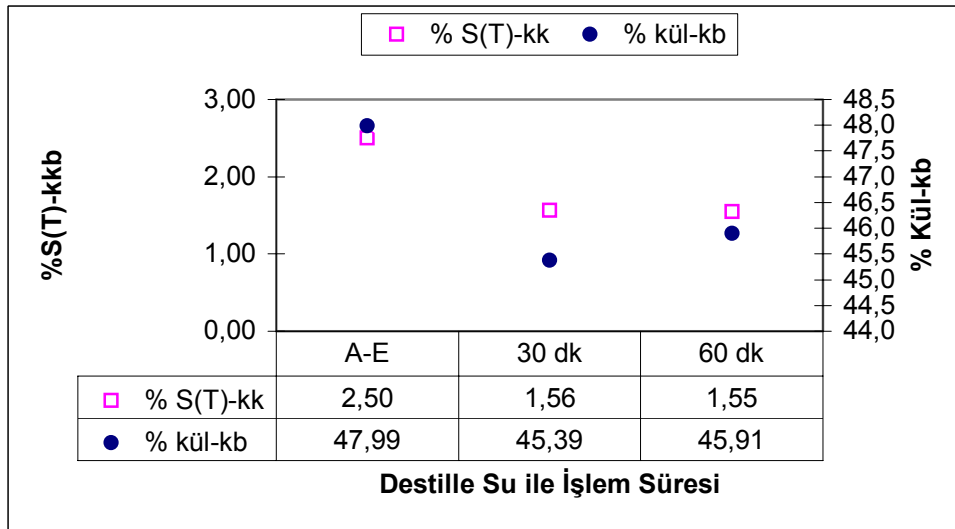
Yaptığımız çalışmada, destile su ile yıkanan numunelerde kuru bazda ısı değerinde artış ve kül yüzdesinde düşüş gözlenmiştir. 30 dk. yıkama işlemi sonunda kömürde ısı değer artışı % 50’lere yaklaşmakta 60 dk. işlem sonucunda ise artış %10 olarak hesaplanmaktadır. Kül yüzdelerinde ise, her iki çalışma için de % 5 civarında giderilme elde edilir.

Destile su ile yıkanmış yeni linyitin, ısı değer başına toplam kükürt, yanabilir kükürt ve yüzde kül değerlerinin ve bu parametrelere ait değişim oranları Tablo VI-20’de verilmektedir. Yeni linyitin yüzde kül, toplam kükürt ve yanabilir kükürtünün verdiği ısı değerine oranı yıkama işlemi öncesine göre düşmüştür. Özellikle ısı değer başına yanabilir kükürdünün düşmesi, linyitte mineral yapısının giderildiğini göstermektedir.

Şekil VI-9 Destile Su ile Yıkanmış Afşin-Elbistan Linyitinin Analiz Sonuçları-(kbb:kuru kömür bazında)



Şekil VI-10 Destile Su ile Yıkanmış Afşin-Elbistan Linyitinin Analiz Sonuçları-(kbb:kuru kömür bazında)



Kuru kömür bazında yapılan hesaplamalar, kömürün deneysel veriminin sonuçlara oranlanması ile hesaplama yapılmıştır. Bu çalışmanın sonuçları Şekil VI-8 ve Şekil VI-9'da verilmektedir. Şekillerden ve sonuçlardan görüldüğü gibi destile su ile yapılan 30 dk. süreli yıkama işleminin sonunda, Afşin-Elbistan linyitinin toplam kükürt yüzdesinin azaltılması sağlanmıştır. Kuru kömür bazında yapılan hesaplamalarda 30 dk yıkama sonunda ısıl değer 1729.6 cal/g, 30 dk yıkama sonunda ise 1316.9 cal/g olarak bulunur. Isıl değer 60 dk sonunda %1 azalırken, 30 dk sonunda ise % 30 oranında artmıştır. Bu sonuca göre destile su ile yıkamada işlem süresinin 30 dk olmasını yeterli olacağı ve daha etkili sonuçlar vereceği görülmüştür.

VI.2.1.1.2 Asidik Çözeltinin Etkisi

Deneyisel işlemler sırasında hidroklorik asit, nitrik asit, sülfürik asit ve florik asit kullanılmış ve yıkanan numuneler analiz edilmiştir. Asidik çözeltilerle yıkanmış, yeni linyitlerde dikkati çeken en önemli veriler, kül yüzdelerindeki düşme ve bu düşmenin paralelinde gerçekleşen ısı değer artışlarıdır.

HCl çözeltisi ile yapılan yıkama işlemlerinde geniş bir konsantrasyon aralığında 1 saatlik işlemler yorumlanmıştır. Numuneler 0.5 - 1- 3 -5 - 7- 10 (mol/l) M çözeltilerle 1'er saat süreli yıkama işlemi ile hazırlanmış ve analiz edilmiştir.

Orijinal Afşin-Elbistan linyiti numunesinde % 47.99 olarak belirlenen yüzde kül miktarı HCl çözeltisi ile yıkanan kömürlerin tamamında daha düşük değerlere ulaşır. Elde edilen değerler % 22 ila % 39 arasında değişmektedir ki; kömürün yanması sırasında oluşan külün miktarının azalması kömürün yapısındaki mineral maddenin asit çözeltisinde çözüldüğü ve kömürden uzaklaştığını göstermektedir. 3 M, 5 M, 7 M ve 10 M'lık çözeltiler ile hazırlanmış numunelerde, sırası ile, % 22.61, %22.46 , % 22.45 ve % 22.05 değerlerinde kül miktarı elde edilir. “% kül giderilmesi” bakımından yapılan inceleme, bu konsantrasyondaki çözeltilerde HCl çözeltisinde yıkama işleminde, % 50 ve üzerinde kül giderilmesi olduğunu gösterir.

Isıl değer analizi sonuçlarına göre yapılan incelemede; 3 M konsantrasyonda hazırlanan yeni linyitte ısı değer artışının en yüksek seviyede olduğu görülmektedir.

HCl çözeltisi ile yapılan yıkama işlemlerinde, diğer asit çözeltilerinde olduğu gibi, kuru bazda ağırlıkça belirlenen toplam kükürt miktarında ve yüzde yanar kükürt miktarında artış gözlenir. Bu durum, yıkama işleminden sonra, numunenin ağırlıkça yüzdesinde kükürt miktarının artması ile açıklanır. Öyle ki, kurutulmuş numunenin deneysel verim yüzdesi düşünülerek yapılan hesaplamada, HCl ile yıkanmış kömürlerde, toplam kükürt yüzdesinde %37 ile %50 arasında azalmalar görülür. Derişimlere göre yapılan incelemede 3 M çözeltide %47, 5 M çözeltide %51 ve 10 M çözeltide % 50 kükürt giderildiği hesaplanır.

Kömür yapısındaki kükürdün giderilmesine dair en önemli inceleme, kükürt türleri analizinde belirlenmektedir. Asit çözeltilerinin kömür yapısındaki sülfat gruplarının giderilmesinde etkili olduğu bilinmektedir. Orijinal numuneye yapılan analizde % 0.640 olarak belirlenen % S(SO₄) miktarı 3 M çözelti ile yıkanmış numunede % 0.116 olarak belirlenir ve bu değer HCl çözeltisi ile yıkanan numunelerde elde edilmiş en düşük sülfat kükürdü miktarıdır. Kömürde kükürt türleri incelenirken kükürt türü yüzdesel dağılımları da göz önüne alınmıştır. Orijinal Afşin-Elbistan numunesinde % S(SO₄) % 28.4, % S(Piritik) % 8.8 ve % S(Organik) % 62.8 olarak hesaplanır. 0,5 M, 3 M, 5 M ve 7 M'lık çözeltiler ile hazırlanmış numunelerde % S(SO₄) sırası ile, %6 , %5, %3.5 , %8 ve %9 değerindedir. Kükürt türlerinde

yapılan incelemelerde olduğu gibi, yüzde olarak incelemelerde de asit çözeltileri ile yıkama işlemlerinde sülfat kükürdünün önemli ölçüde giderildiği belirlenmiştir. % S(Piritik) ve % S(Organik) miktarlarında ise nicel incelemede olduğu gibi artış belirlenir. Yüzde oranlarının incelenmesinde de, % kül ve elde edilen ısı değer incelemelerinde olduğu gibi, 3 M konsantrasyonla hazırlanan numune öne çıkmaktadır.

HCl çözeltisi ile yıkanan numunelere ait, 60 dk.'lik deney sürelerinde hesaplanan sonuçlar Tablo VI-22'de özetlenmiştir.

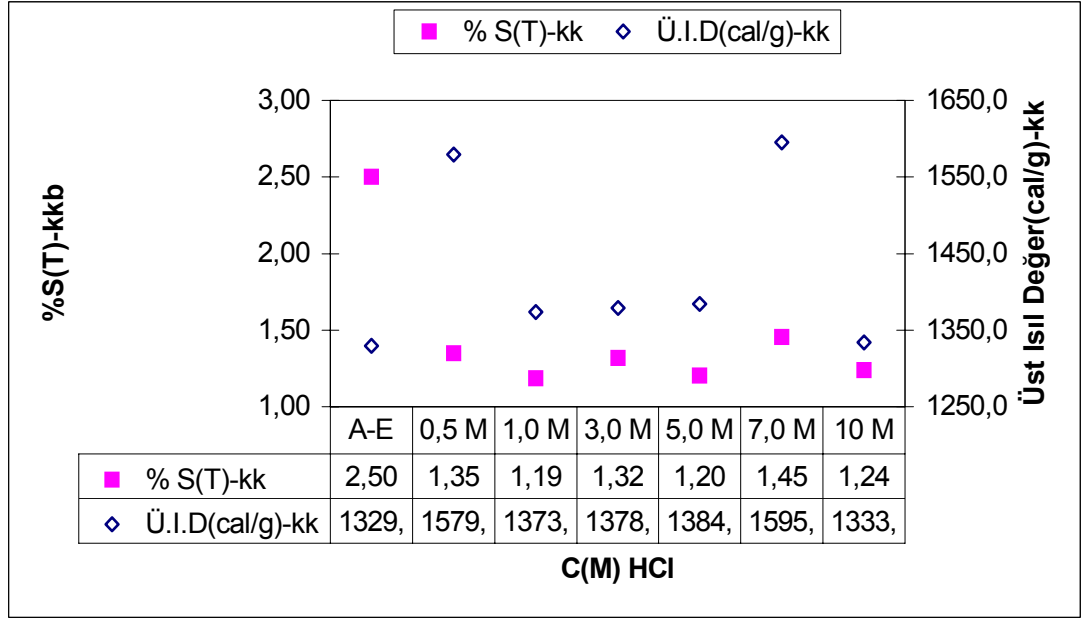
Tablo VI-22 HCl çözeltisi ile yıkanmış numuneye ait sonuç tablosu

	0.5 M	1.0 M	3.0 M	5.0 M	7.0 M	10.0 M
% Katı Verim-kb	51.55	32.60	30.06	30.73	33.55	28.55
% S(T)(kb)	2.45	3.45	4.01	3.63	3.87	3.88
Δ %S(T) (kb)	-2.11	38.02	60.40	45.38	54.97	55.29
%S(T)yanar(kb)	0.54	2.54	3.68	3.40	3.65	3.70
Δ %Sy.kuru	8.60	407.70	636.41	580.00	630.57	639.03
I.D.kuru-cal/g	2860.66	3999.53	4201.26	4177.78	4251.41	4179.23
Δ I.D.(% olarak)	115.15	200.81	215.98	214.21	219.75	214.32
%kül(k.b)	38.96	25.91	22.61	22.46	22.45	22.05
Δ % kül	-18.8	-46.0	-52.9	-53.2	-53.2	-54.1
Syanar / I.D (kb)	0.0002	0.0006	0.0009	0.0008	0.0009	0.0009
S(T) / I.D (kb)	0.0009	0.0009	0.0010	0.0009	0.0009	0.0009
% kül / I.D (kb)	0.0136	0.0065	0.0054	0.0054	0.0053	0.0053
Δ Sy / Δ I.D (kbb)	0.0008	0.0054	0.0144	0.0114	0.0033	0.1701
Δ S(T) / Δ I.D (kbb)	0.0046	0.0249	0.0241	0.0236	0.0039	0.3160
Δ %kül / Δ I.D (kbb)	0.0362	0.4992	0.5176	0.4650	0.0962	6.4989

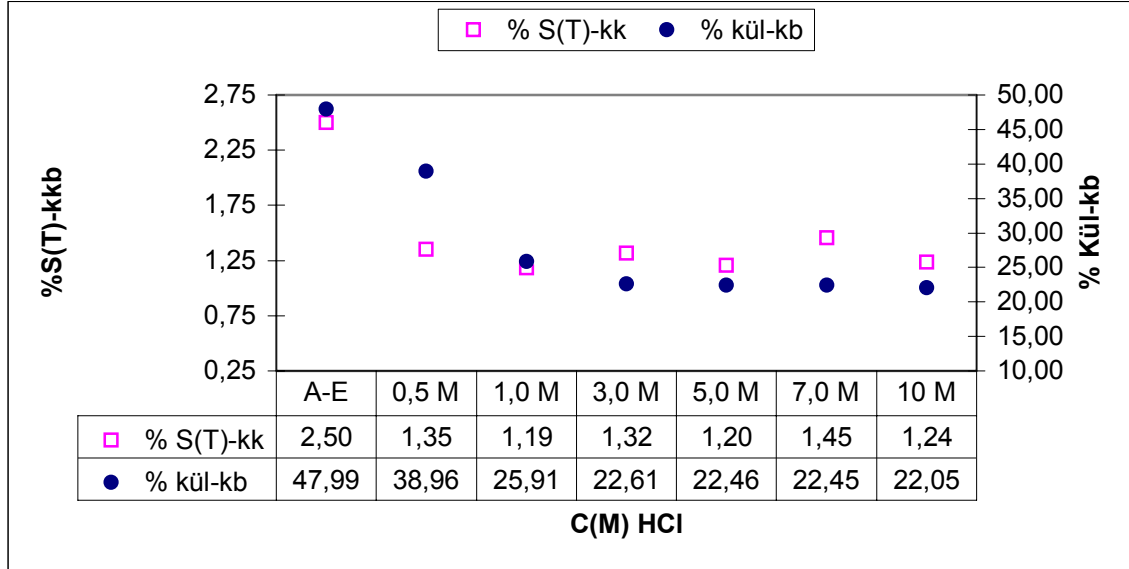
0.5 M, 1. M, 3.0 M, 5.0 M ve 7.0 M HCl çözeltileri içinde, kül yüzdesinin değişiminin ısı değer değişimine oranı en yüksek olan çalışma, 3.0 M HCl çözeltisi ile yıkanmış linyittir. Aynı şekilde yanabilir kükürdün değişiminin ısı değer değişimine oranı için yine 3.0 M çözelti en yüksek değerleri vermektedir.

Şekil-VI-11 HCl çözeltisi ile yıkanmış kömürlerde, deneysel verim göz önüne alınarak bulunan değerlerle, toplam kükürt yüzdesinin yıkama sonrasında %50 ve üzerinde azalma gösterdiğini şematize etmektedir. Şekil-VI-12'de HCl çözeltisinin %kül ve %S(T) değerlerine etkisi yine deneysel verim kullanılarak hesaplanan sonuçlarla göstermektedir. Şekilde 3 M çözelti ile toplam kükürt yüzdesi ve kül yüzdesindeki azalmanın paralel şekilde en etkili sonucu verdiği açık olarak görülmektedir.

Şekil VI-11 HCl Çözeltileri ile Yıkanmış Afşin-Elbistan Linyitinin Analiz Sonuçları-(kkb:kuru kömür bazında)



Şekil VI-12 HCl Çözeltileri ile Yıkanmış Afşin-Elbistan Linyitinin Analiz Sonuçları-(kkb:kuru kömür bazında)



F. Goodazi tarafından Kanada'da yapılan çalışmada kömürün elementel kompozisyonunun yıkama işlemleri ile değiştirilmesi incelenmiş ve çalışma sonucunda HCl çözeltileri ile yıkanmış kömürlerde piritik kükürdün giderildiği gösterilmiştir[29].

Karen Steel ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan çalışmalarda Avustralya kömürlerinin çeşitli asidik çözeltiler ile yıkanarak demineralize edilmesi incelenmiştir. Bu çalışma serisinde kullanılmış olan asit çözeltileri bu çalışmada da kullanılmış ve Afşin-Elbistan

linyiti için de paralel sonuçlar elde edilmiştir. Özellikle HF ve HCl çözeltileri ile yıkanmış yeni kömürde, sülfat kükürdünün giderilmiş olması ve kül yüzdelerindeki azalma paraleldir. Çalışmalarda, mineral madde içeriği ağırlıkça %0.1'den az olan, UCC- Ultra Clean Coal, ultra temiz kömür elde etmek amaçlanmıştır. Avusturalya'da elektrik üretiminde kullanmak amacı ile UCC elde etmek üzere kömürün asidik çözeltiler ile yıkanması yöntemine başvurulmuştur[14-27-29-30].

HNO₃ çözeltisi ile yıkama işleminde, yapılan çalışmalar arasında % kül oranının giderilmesi açısından en verimli sonuç 1 saatlik 3 M çözelti ile yıkama sonucunda elde edilir. Bu çalışmada % 52.4'lük % kül giderilmesi elde edilmiştir. Elde edilen % kül miktarı % 22.85'tir.

HCl çözeltisi ile yıkama işleminde de olduğu gibi nitrik asitle yapılan çalışmada da toplam yüzde kükürt değerinde kuru bazda artış gözlenir. HNO₃ çözeltisi ile yapılan yıkama işlemlerinde, 1 saatlik işlem ve 3 M konsantrasyonda toplam yüzde kükürtte % 57 azalma görülür. Nitrik asit ile yapılan yıkama işlemleri sonrasında, kuru bazda % S(SO₄) miktarı, 3 M çözelti ile yıkanmış numunede % 0.101 olarak belirlenir. Deneysel verimleri dikkate alarak yaptığımız karşılaştırma HNO₃ çözeltisi ile yıkanmış numunelerde %S(T) azalmasını ve en yüksek desülfürizasyonun 3 M çözelti ile elde edildiğini göstermektedir.

HCl çözeltisi numunelerinde olduğu gibi, nitrik asit numunelerinde de, kükürt türlerinde yapılan incelemelerde ve kükürt türlerinin toplam kükürt miktarı esas alınarak belirlenen yüzde incelemelerinde sülfat kükürdünün önemli ölçüde giderildiği belirlenmiştir. % S(Piritik) ve % S(Organik) miktarlarında ise nicel incelemede olduğu gibi artış belirlenir. Yüzde oranlarının dağılımları % S(SO₄) için 0.5 M %5.95, 1.0 M %4.8 , 3.0 M %3.09 olarak hesaplanır. Afşin-Elbistan linyitinde toplam kükürt yüzdesi %2.5'tür. Piritik kükürt % 0.22 ve kükürt türlerinin kendi aralarındaki dağılımlarına göre %8.8 oranında , sülfat kükürdü % 0.71 ve %28.4 oranında , organik kükürt ise % 1.57 ve %62.8 oranındadır. Bu sonuçlar HNO₃ çözeltileri ile 60 dk yıkama süresinde yıkama işleminde Afşin-Elbistan linyitinde sülfat kükürdünün önemli oranda giderildiğini göstermektedir.

HNO₃ çözeltisi ile yapılan yıkama işlemlerinde, ısı değer artışı, belirgin şekilde max. noktayı 3 M- 1 saatlik çalışmada gösterir. Numunede kuru bazda 4001.7 cal/g ve deneysel verime ait hesaplamada elde edilen değere göre ise, %20'lik artışla, 1600.9 cal/g olarak hesaplanır.

HNO₃ çözeltisi ile yapılan yıkama işlemlerinde dair belirlenen sonuçlar Tablo VI-23'te aşağıdaki şekilde özetlenmektedir.

Tablo VI-23 HNO₃ çözeltisi ile yapılan yıkama işlemlerinde ait sonuçlar (t=60 dk.)

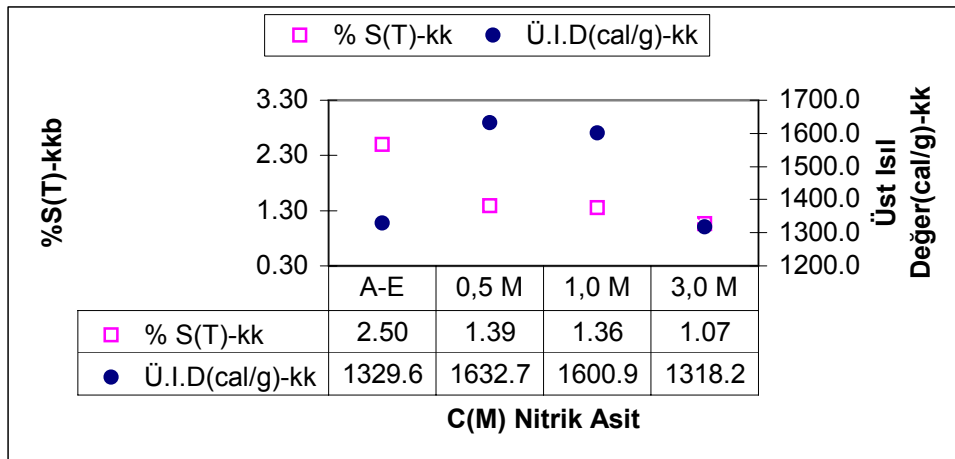
	0.5 M	1.0 M	3.0 M
% Katı Verim	52.37	37.73	30.69
% S(T)(kb)	2.52	3.32	3.3
Δ%S(T) (kb)	0.91	32.73	29.37
%S(T)yanar(kb)	0.62	2.76	3.02
Δ%Sy.kuru	24.93	451.78	504.12
I.D.kuru-cal/g	2963.13	3915.24	4001.73
Δ I.D.(% olarak)	122.86	194.47	200.97
%kül(k.b)	38.27	25.50	22.85
Δ % kül	-20.3	-46.9	-52.4
Syanar / I.D (kb)	0.0002	0.0007	0.0008
S(T) / I.D (kb)	0.0009	0.0008	0.0008
% kül / I.D (kb)	0.0129	0.0065	0.0057
ΔSy / Δ I.D (kbb)	0.0005	0.0023	0.0433
ΔS(T) / Δ I.D (kbb)	0.0037	0.0042	0.1255
Δ%kül / Δ I.D (kbb)	0.0321	0.0829	2.1994

Yanar kükürt değişiminin ısı değer değişimine oranla en yüksek değere ulaştığı çalma 3.0 M çözelti ile elde edilir. Aynı şekilde kül değişiminin ve toplam kükürt yüzdesindeki değişimin yüksek olduğu konsantrasyon da 3.0M'dır.

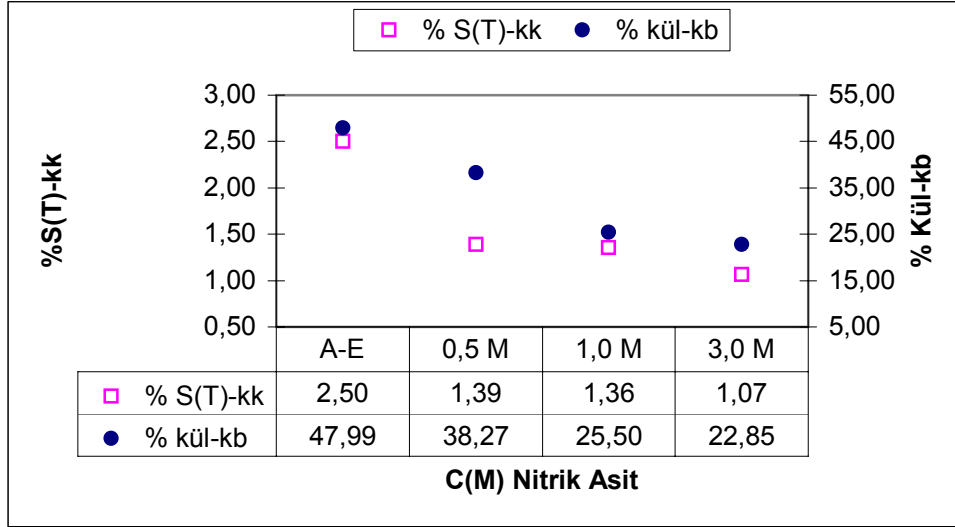
Nitrik asitle yapılan yıkama işlemlerinden sonra, kömürün toplam kükürdü üzerinden yapılan hesaplamalarda %26 olan sülfat kükürdü yüzdesinin % 3-6 arası değişecek oranda azaldığını göstermektedir.

Şekil-VI-13 ısı değer ve toplam kükürt yüzdesini, deneysel verim göz önüne alarak hesaplanan sonuçlarla vermektedir. Nitrik asitle yıkama işleminde deneysel verim HCl'e göre daha düşük olduğundan bu çalışmalarda kükürt artışı ve ısı değer azalması var gibi görülmektedir. Kuru bazda inceleme yapıldığında nitrik asit çözeltileri ile yıkanmış kömürlerde ısı değerinin önemli ölçüde arttığı görülmektedir.

Şekil VI-13 Nitrik asit Çözeltileri ile Yıkanmış Afşin-Elbistan Linyitinin Analiz Sonuçları- (kkb:kuru kömür bazında)



Şekil VI-14 Nitrik asit Çözeltileri ile Yıkanmış Afşin-Elbistan Linyitinin Analiz Sonuçları- (kk:kuru kömür bazında)



HF çözeltileri ile yapılan yıkama deneylerinin sonuçları Tablo VI-23'te verilmektedir. Toplam kükürt yüzdesindeki ve kül yüzdesindeki değişimlerin ısı değer değişimine oranları HF çözeltileri ile yıkanmış kömürlerde yüksek değerlerdedir. Bu yüksek değerler mineral yapısındaki giderme ile açıklanabilir. Esen Bolat ve arkadaşlarının Türk kömürleri ile yaptıkları çalışmada olduğu gibi, bu çalışmada da HF ve diğer asidik çözeltiler ile yıkama deneyleri sonunda, kömürde ağırlık kayıpları olmuştur. Örnek çalışmada bu kayıplar, kömürün mineral ve organik yapısındaki çözümlere bağlanmaktadır[4].

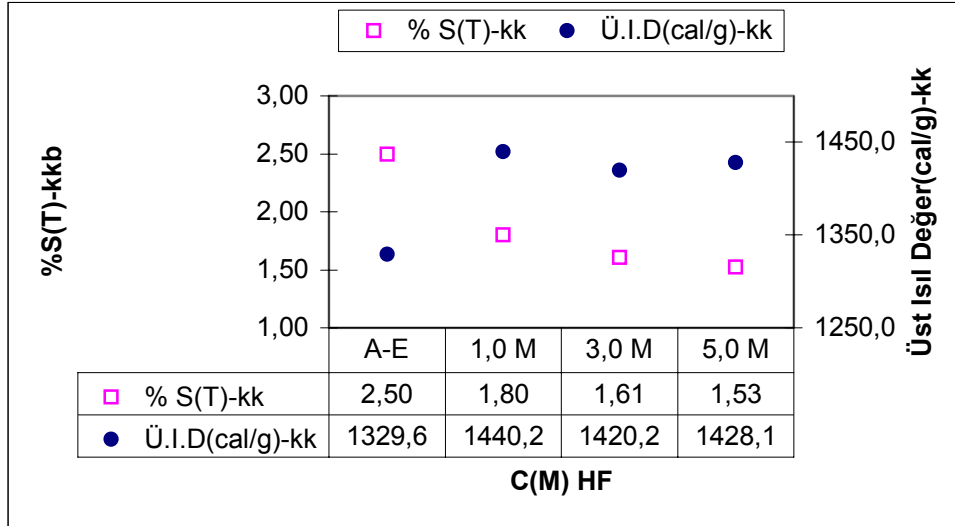
HF çözeltileri ile yıkanmış olan kömürde, kül yüzdeleri ise her üç konsantrasyonda da yaklaşık %23'tür ve %50-51 civarında kül giderilmesi elde edilmiştir. Buna bağımlı olarak elde edilen ısı değer artışı da %42-%48 arasındadır. Isı değerinde görülen artışın yanında, kuru kömür bazında, 1 M HF çözeltisi ile yıkanmış kömürde %28, 3 M HF çözeltisinde ise %38 oranında toplam kükürt giderilmesi olmuştur.

Tablo VI-24 HF çözeltisi ile yapılan yıkama işlemlerinde ait sonuçlar (t=60 dk.)

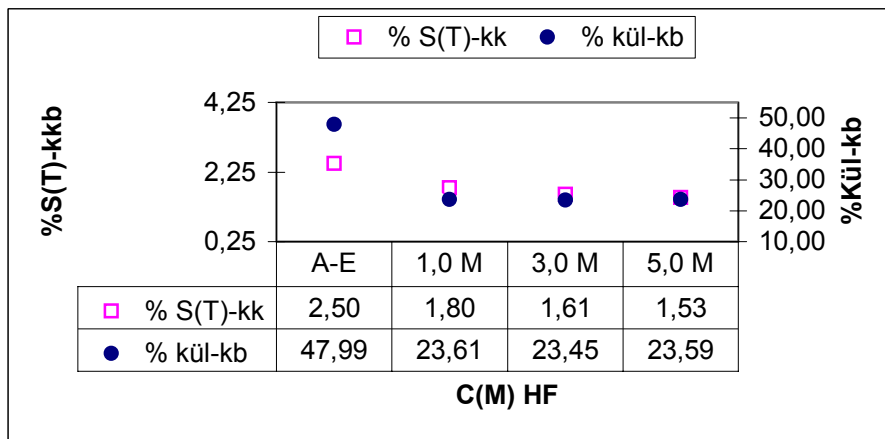
	1.0 M	3.0 M	5.0 M
% Katı Verim	71.40	70.23	69.14
% S(T)(kb)	2.37	2.17	2.12
Δ %S(T) (kb)	-5.2	-13.1	-15.3
%S(T)(kk)	1.80	1.61	1.53
Δ %S(T)kk	-28.03	-35.60	-38.90
I.D.kuru-cal/g	1440.2	1420.2	1428.1
Δ I.D.(% olarak)	42.7	44.2	48.9
%kül(k.b)	23.61	23.45	23.59
Δ % kül	-50.80	-51.14	-50.84
S(T) / I.D (kb)	0.0012	0.0011	0.0011
% kül / I.D (kb)	0.0124	0.0122	0.0119
Δ S(T) / Δ I.D (kkb)	0.0063	0.0098	0.0099
Δ %kül / Δ I.D (kkb)	0.2204	0.2709	0.2476

Orijinal Afşin-Elbistan numunesinde % S(SO₄) % 8,4, % S(Piritik) % 8.8 ve % S(Organik) % 62.8 olarak hesaplanmıştır. Yüzdesel oranlara göre incelendiğinde, 1 M, 3 M ve 5 M HF çözeltileri ile yıkamış linyitte sırası ile, %7.26, %1.8 ve %1.3 olarak belirlendi. Bu değerlerden, Afşin-Elbistan linyitinin HF çözeltileri ile yıkanması ile sülfat kökürdünün giderildiği görülmektedir.

Şekil VI-15 HF Çözeltileri ile Yıkamış Afşin-Elbistan Linyitinin Analiz Sonuçları-(kkb:kuru kömür bazında)

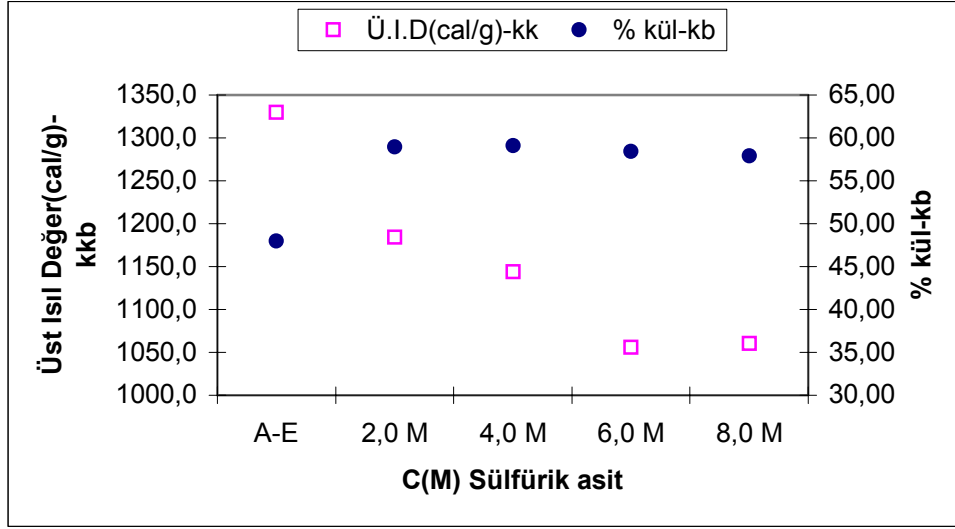


Şekil VI-16 HF Çözeltileri ile Yıkamış Afşin-Elbistan Linyitinin Analiz Sonuçları-(kkb:kuru kömür bazında)



Şekil VI-14 ve Şekil VI-15 HF çözeltileri ile yıkanmış Afşin-Elbistan linyitinin analiz sonuçlarını göstermektedir. Kuru kömür bazında ve kuru bazda yapılan hesaplamalarda HF çözeltileri ile yıkanmış kömürde ısıl değer artışları, toplam kökür ve kül yüzdelilerindeki azalmalar görülmektedir.

Şekil VI-17 H₂SO₄ Çözeltileri ile Yıkanmış Afşin-Elbistan Linyitinin Analiz Sonuçları- (kkb:kuru kömür bazında)



Afşin-Elbistan Linyiti H₂SO₄ çözeltileri ile yıkanmış, elde edilen yıkanmış yeni kömürlere ısıl değer analizi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar, kurutulmuş ve deneysel verim göz önüne alınarak kuru kömür bazına çevirilmiştir. Şekil VI-16'da da görüldüğü gibi Afşin-Elbistan linyiti ile yapılan kıyaslamada sülfürik asit ile yıkanmış kömürlerde ısıl değer kaybı gözlenmiştir.

Asidik çözeltiler ile yıkama işlemlerinde asidik çözelti kullanıldığında sülfat kükürdünün giderildiği saptanmıştır. Khan ve çalışma arkadaşları Pakistan kömürlerinde mineral maddeyi tanımlamak üzere HCl ve HNO₃ çözeltileri kullanmışlardır[24]. Steel'in çalışmalarında ise Avustralya kömürlerinin mineral maddesinin giderilmesi için en etkili asit çözeltisinin HF olduğu görülmektedir[14]. Afşin-Elbistan linyiti ile yapılan yıkama deneylerinde etkin sonuçların asidik yıkama işlemleri ile elde edildiği görülmüştür. Sülfat kükürdünün ve toplam kükürdün giderilmesi açısından etkin olan asit çözeltisi HCl'dir. Bunun yanında kül yüzdesinin azaltılmasında en verimli sonuçlar HF çözeltileri ile elde edilmiştir. Fakat, HF çözeltisi ile yıkanan yeni linyitteki kütle kaybı göz önüne alınır ise yine HCl çözeltilerinin en etkin sonucu vereceği görülecektir.

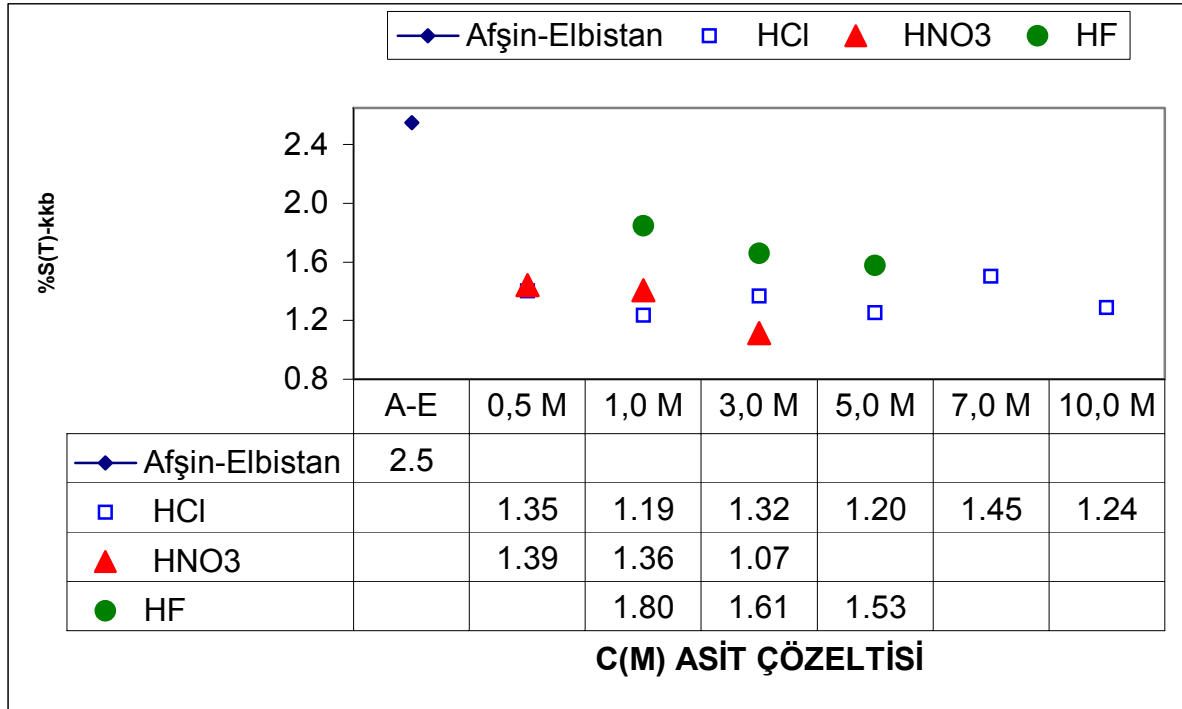
Şekil VI-17'de, Afşin-Elbistan linyitinin asit çözeltileri ile yıkanmasına dair toplam kükürt yüzdesi analizlerinin sonuçları verilmektedir. Kuru kömür bazında yapılacak değerlendirmede, HCl ve HNO₃ çözeltileri ile elde edilen kömürlerde kükürt giderilmesinin, HF çözeltilerine göre daha yüksek oranda olduğu görülmektedir. 1 M çözelti ile yapılacak yıkama işlemlerinde HCl çözeltisinin, kullanılan asitler ve asit konsantrasyonları içinde, en etkili sonucu verdiği görülmektedir.

Şekil VI-18’de, Afşin-Elbistan linyitinin asit çözeltileri ile yıkanmasına dair ısı değer analizlerinin sonuçları verilmektedir. Kuru kömür bazında yapılan hesaplamalar, seyreltik HCl ve HNO₃ çözeltileri ile yapılacak çalışmalarda kömürün ısı değerinin arttırılacağı göstermektedir.

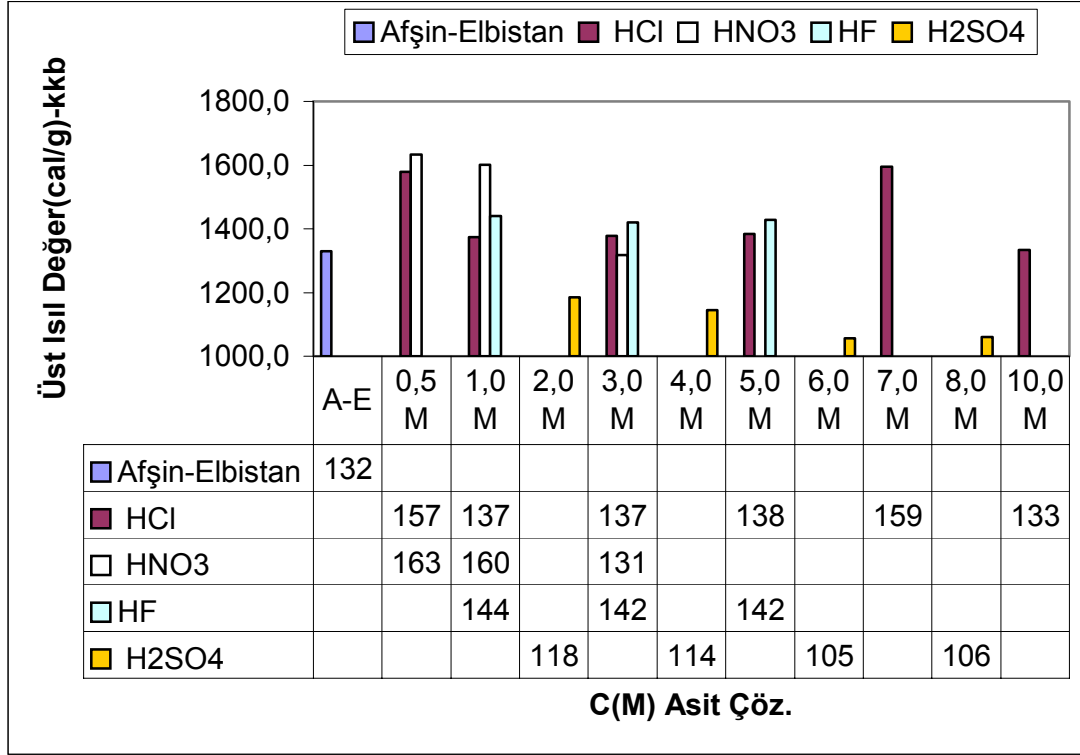
Şekil VI-20’de, Afşin-Elbistan linyitinin asit çözeltileri ile yıkanmasına dair kül yüzdeleri analizlerinin sonuçları verilmektedir. Kuru bazda yapılan hesaplamalar, HCl ve HNO₃ çözeltileri ile yapılacak çalışmalarda kömürün kül yüzdesinin azaltılacağını göstermektedir. Afşin-Elbistan linyitini yıkandığı diğer iki asitte ise, kömürde kül yüklemesi olduğu görülmektedir.

Şekil VI-18,19,20,21’de asidik çözeltiler ile yıkanmış yeni linyite ait analiz sonuçları görülmektedir. Farklı çözeltiler incelendiğinde en belirgin kükürt giderilmesi, ısı değer artışı ve kül giderilmesinin HCl çözeltisi ile gerçekleştiği görülmektedir.

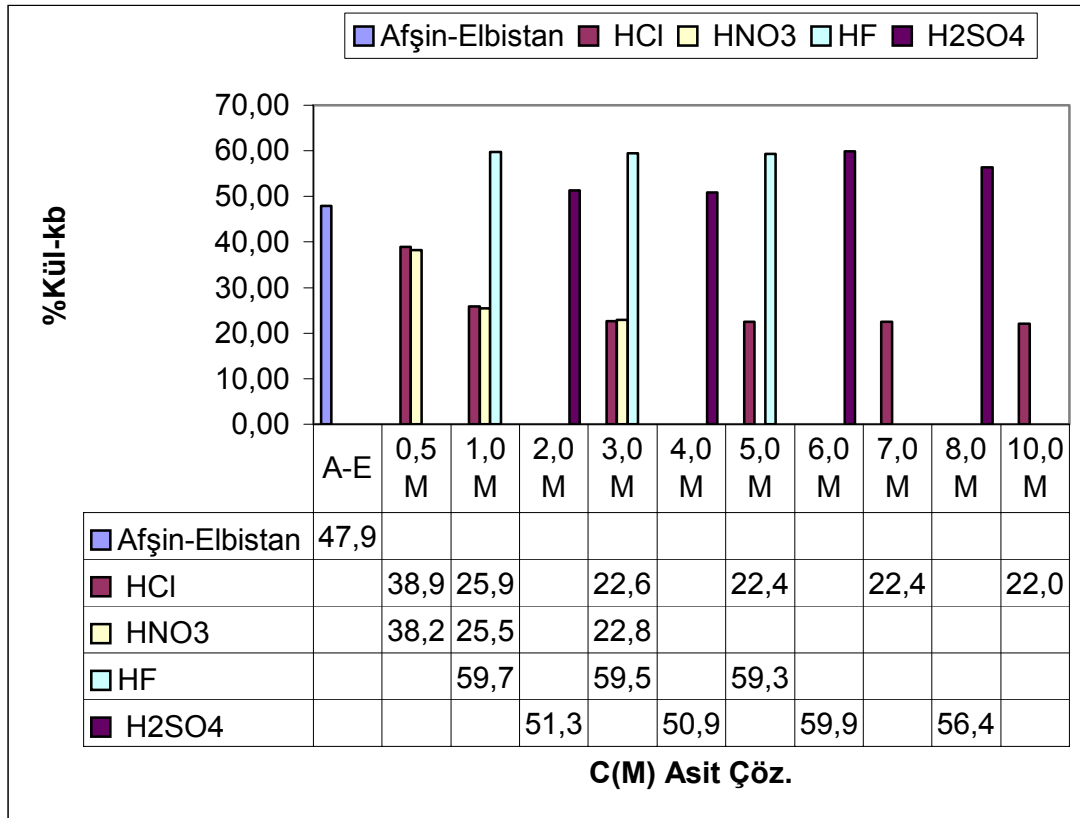
Şekil VI-18 Farklı Asit Çözeltileri ile Yıkanmış Afşin-Elbistan Linyitinin Analiz Sonuçları- (kkb:kuru kömür bazında)



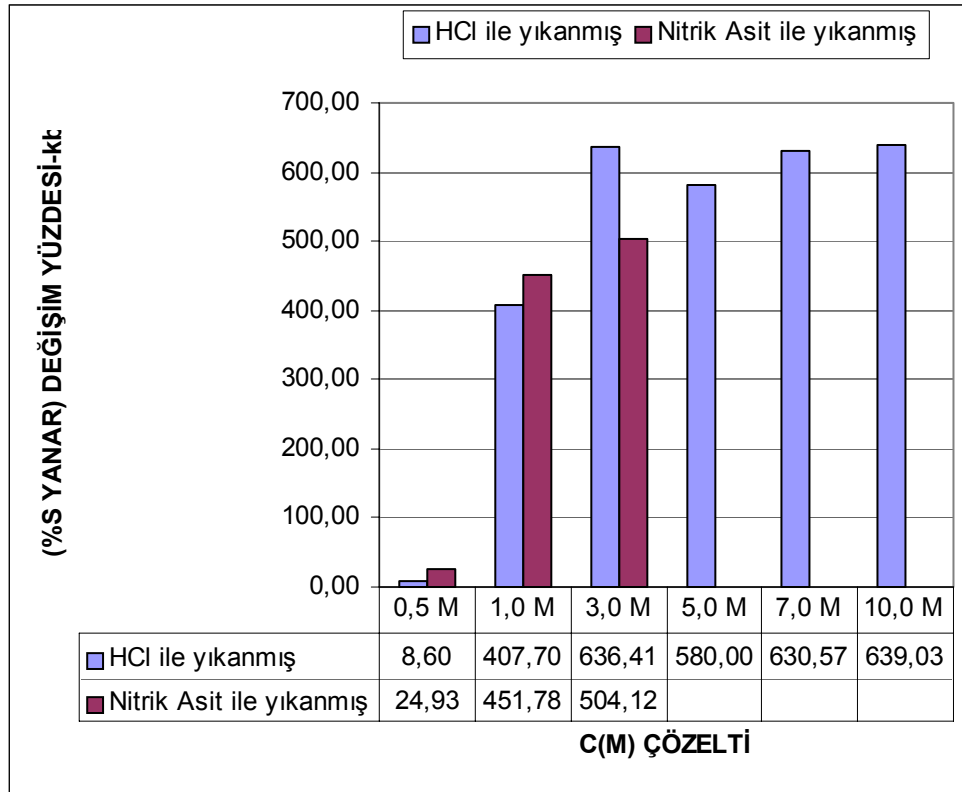
Şekil VI-19 Farklı Asit Çözeltileri ile Yıkanmış Afşin-Elbistan Linyitinin Analiz Sonuçları-
(kkb:kuru kömür bazında)



Şekil VI-20 Farklı Asit Çözeltileri ile Yıkanmış Afşin-Elbistan Linyitinin Analiz Sonuçları



Şekil VI-21 Farklı Asit Çözeltileri ile Yıkanmış Afşin-Elbistan Linyitinin Analiz Sonuçları



VI.2.1.1.3 Bazik Çözeltinin Etkisi

Asit çözeltileri ile yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçların aksine, NaOH ve KOH çözeltilerinde yıkama işlemlerinde, kül yüzdesi artışı ve ısıl değerde kayda değer azalma gözlemlenir. Kömürün bazik çözeltilerle yıkanması sırasında, mineral madde içeriğinde yer alan silika grupları “sodyum-alümina-silika” bileşenlerini oluşturur. Oluşan bu kararlı bileşikler, düşük çözünürlükleri sebebi kömür yapısında dekante edilerek ya da Destile su ile yıkanarak uzaklaştırılmaz ve kömür yüzeyine adsorplanır. Kömür bünyesine deneysel işlemde yerleşen bu yapılar sebebi ile, kül yüklemesi ve ısıl değerde belirgin düşmeler gözlenir. NaOH ve KOH çözeltileri ile yıkama işlemlerinde gr başına verilen ısıl değer, düşüş göstermektedir.

Yıkama işlemi yapılmış numunelerde, kükürt türleri analizleri sonuçları, bazik çözeltilerin organik kükürt giderilmesinde etkin olduğu göstermektedir.

NaOH çözeltisi ile yıkama işlemlerinden elde edilen numunede, kuru bazda, toplam kükürt yüzdesinde, 3 M çözelti ile % 52 ve 5 M çözelti ile % 48’lik azalma sağlandığı görülür. İşlemlerde çalışma kolaylığı harcanan zamanla açıklanmaktadır. Bazik çözeltilerde küçük oranlardaki konsantrasyon artışları, kömürün süzülme ve destile su ile yıkanma evrelerinde harcanan zamanın birkaç kat artmasına sebep olmaktadır. Bunun yanında maliyet göz önüne alınarak, kükürt giderme işlemleri için, NaOH çözeltisi için en verimli sonucun 3 M

konsantrasyondan elde edildiği söylenebilir. Yanar kükürt yüzdesi incelenirken ise; 3 M çözelti ile yıkanan numunede % 86'lık yanar kükürt azalışı ve 5 M çözeltide yıkama işlemlerinden sonra % 65'lik yanar kükürt azalışı belirlenir. İşlemlerde elde edilen bir diğer önemli sonuç ise 3 M NaOH ile yıkanan numunenin Afşin-Elbistan linyitine oranla yaklaşık % 50 daha az organik kükürt içermesidir. toplam kükürt baz alınarak yapılan hesaplamalarda 3 M NaOH ile yapılan deneyler sonucunda, kömürdeki organik kükürt oranının yarı yarıya azaldığı tespit edilmiştir.

Kuru kömür bazında yapılan inceleme ise şöyledir: NaOH çözeltisi ile yapılan yıkama işlemlerinde, kuru kömür bazında toplam kükürdün önemli ölçüde giderildiği hesaplanır. 3 M çözelti ile % 57 ve 5 M çözelti ile % 61' oranında toplam kükürt yüzdesi azalması sağlanır.

KOH çözeltisi ile yapılan yıkama işlemlerinde, kuru bazda, en yüksek toplam kükürt giderilişi % 44 ile 3 M'lık çözeltide, 1 saat süre ile yapılan çalışmada elde edilmiştir. Kuru kömür bazında inceleme yaptığımızda ise KOH ile yapılan yıkama işleminde, 3 M çözelti ile 1 saatlik çalışmada % 52 oranın ile en yüksek toplam kükürt giderilme oranı hesaplanır Arnavutluk'ta yapılmış olan çalışma kömürün KOH çözeltileri ile yıkanarak demineralize edilmesine örnektir. S. Lolja tarafından yapılan çalışmada 1 M KOH çözeltisi ile oda sıcaklığında 15-120 dk.'da yapılan çalışmanın sonucunda kömürün toplam kükürt yüzdesinin % 50 oranında azaltıldığı gösterilmiştir[23].

KOH çözeltisi ile hazırlanmış numunede, NaOH ile yapılan çalışmalarda olduğu gibi belirgin organik kükürt azalması dikkati çeker. Afşin-Elbistan linyitinde %1.64 olan organik kükürt miktarı 1 M KOH çözeltisi ile yıkanmış numunede %1.23, 3 M KOH çözeltisi ile yıkanmış numunede ise % 0.98 oranındadır.

KOH çözeltisi ile 1 M'da yapılan yıkama işleminde, kuru kömür bazında, 30 dakika sürede % 6.2 , 1 saat süreli çalışmada ise % 4.1 gr başına ısı değer artışı sağlanır. Bu seride elde edilen numunelerde sabit karbon yüzdesi % 3 ile %7 arasında değişmektedir.

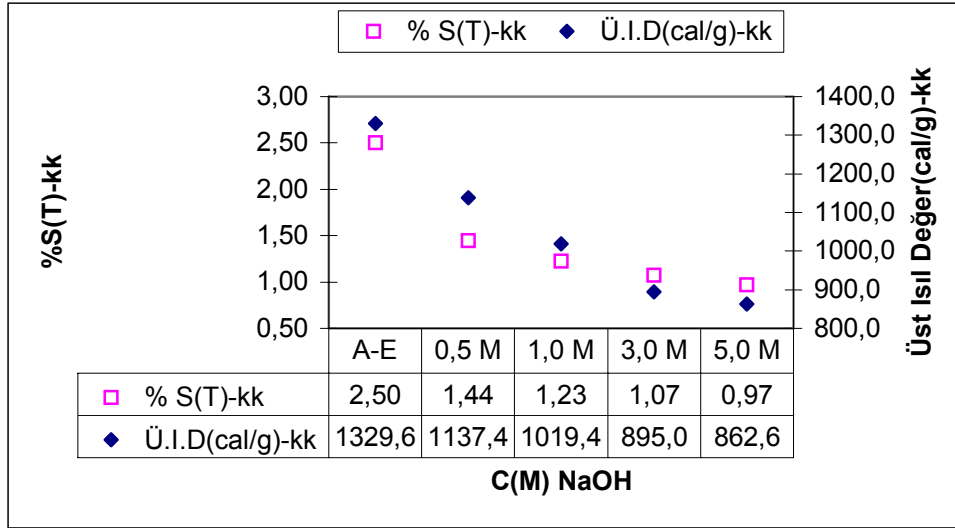
Bazik çözeltiler ile yıkama işlemlerinde yapıya katılan alümina- silika grupları nedeni ile hedeflenen ısı değer artışı sağlanamamaktadır. Bunun yanında kül yüzdelerinde istenmeyen bir artış söz konusudur

M. Çuflaz ve arkadaşları Soma ve Beypazarı kömürleriyle yaptıkları çalışmada kömürün kükürdünün giderilmesi amacı ile yüksek sıcaklıkta ve basınç uygulayarak kömürü NaOH çözeltisi ile yıkamışlardır[31]. Yaptığımız çalışmalarda, basınç uygulanması ya da yüksek sıcaklıklarda yıkama işlemi yapılamamasına rağmen kükürt giderilmesi açısından belirgin sonuçlar elde edilmiştir.

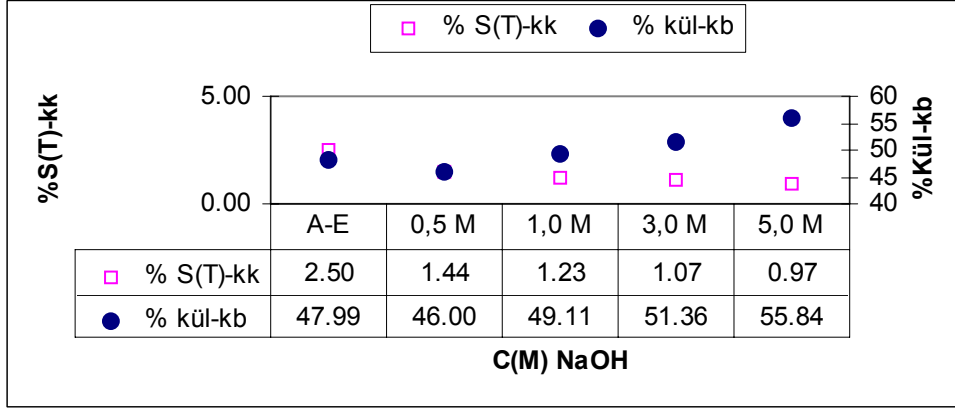
Tablo VI-25 NaOH çözeltileri ile yapılan yıkama işlemlerinde ait sonuçlar(t=60 dk.)

	1.0 M	3.0 M	5.0 M
% Katı Verim	82.50	77.10	74.51
% S(T)(kb)	1.43	1.29	1.202
Δ %S(T) (kb)	-42.67	-48.45	-51.9
%S(T)yanar(kb)	0.09	0.07	0.18
Δ %Sy.kuru	-82.99	-85.68	-64.9
I.D.kuru-cal/g	1189.70	1075.93	1066.6
Δ I.D.(% olarak)	-10.52	-19.08	-19.78
%kül(k.b)	49.11	51.36	55.84
Δ % kül	2.3	7.0	16.3
Syanar / I.D (kb)	0.0012	0.0012	0.0011
S(T) / I.D (kb)	0.0001	0.0001	0.0002
% kül / I.D (kb)	0.0413	0.0477	0.0523
Δ Sy / Δ I.D (kkb)	0.0014	0.0010	0.0008
Δ S(T) / Δ I.D (kkb)	0.0041	0.0033	0.0033
Δ %kül / Δ I.D (kkb)	0.0036	0.0078	0.0168

Şekil VI-22 NaOH Çözeltileri ile Yıkamış Afşin-Elbistan Linyitinin Analiz Sonuçları-
(kk:kuru kömür bazında)



Şekil VI-23 NaOH Çözeltileri ile Yıkanmış Afşin-Elbistan Linyitinin Analiz Sonuçları-
(kk:kuru kömür bazında)



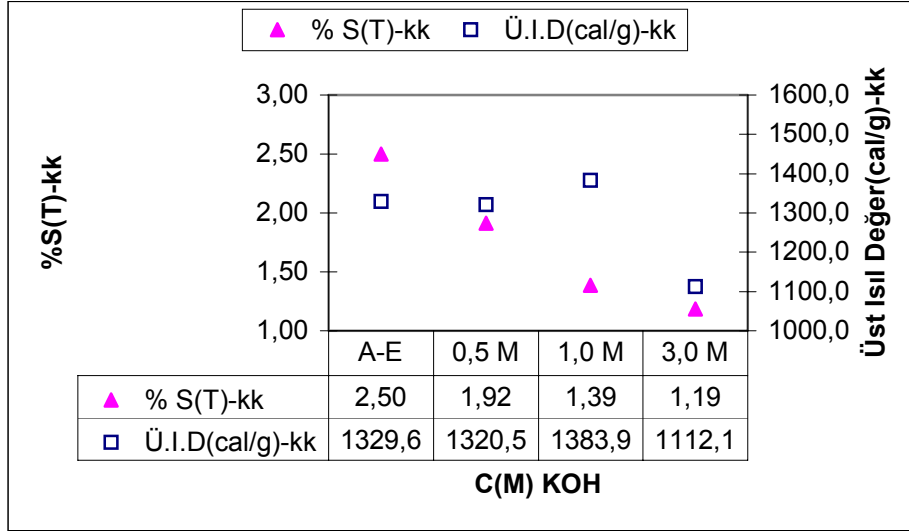
NaOH ve KOH çözeltileri ile yıkanmış numunelere ait sonuçlar sırası ile Tablo VI-24 ve Tablo VI-26'da verilmiştir.

Şekil VI-25 ve Şekil VI-26 Afşin-Elbistan linyitinin KOH ve NaOH çözeltileri ile yıkanmasından sonra yapılan analizlerin sonuçlarını göstermektedir. Her iki çözelti sonuçları kıyaslandığında, NaOH ile yıkama deneylerinin Afşin-Elbistan linyitinin toplam kükürt yüzdesinin giderilmesi için KOH çözeltilerine göre daha etkili olacağı sonucu görülmektedir. Kullanılacak çözelti konsantrasyonu arttıkça, yapıda oluşması muhtemel sodyum-alümina-silika yapılarının artacağı, kül yüzdelerindeki artıştan görülmektedir.

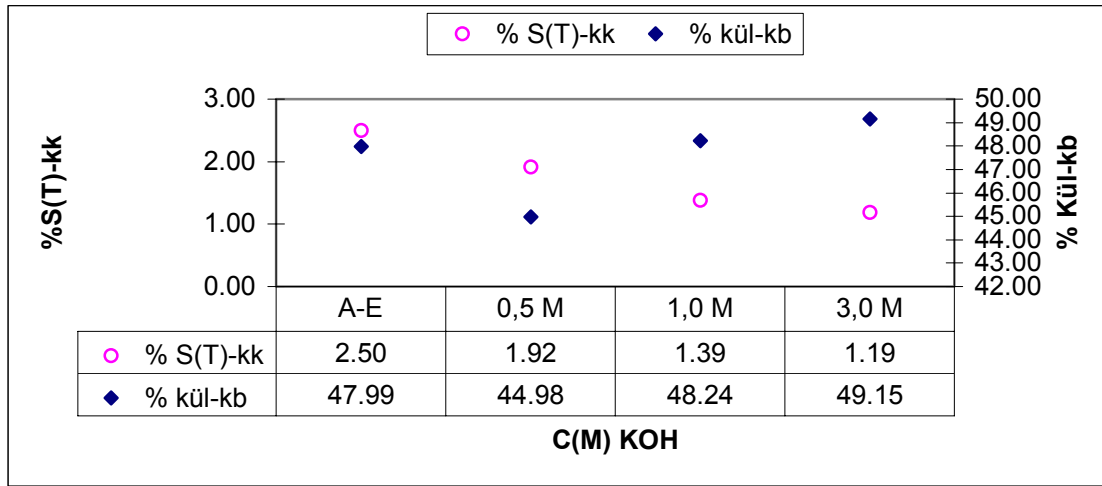
Tablo VI-26 KOH çözeltileri ile yapılan yıkama işlemlerinde ait sonuçlar (t=60 dk.)

	1.0 M	3.0 M
% Katı Verim	82.74	78.66
% S(T)(kb)	1.55	1.41
Δ %S(T) (kb)	-38.12	-43.75
%S(T)yanar(kb)	0.51	0.09
Δ %Sy.kuru	1.73	-81.36
I.D.kuru-cal/g	1543.38	1317.12
Δ I.D.(% olarak)	16.08	-0.94
%kül(k.b)	48.24	49.15
Δ % kül	0.5	2.4
Syanar / I.D (kb)	0.0003	0.0001
S(T) / I.D (kb)	0.0010	0.0011
% kül / I.D (kb)	0.0313	0.0373
Δ Sy / Δ I.D (kkb)	0.0008	0.0019
Δ S(T) / Δ I.D (kkb)	0.0205	0.0060
Δ %kül / Δ I.D (kkb)	0.0045	0.0053

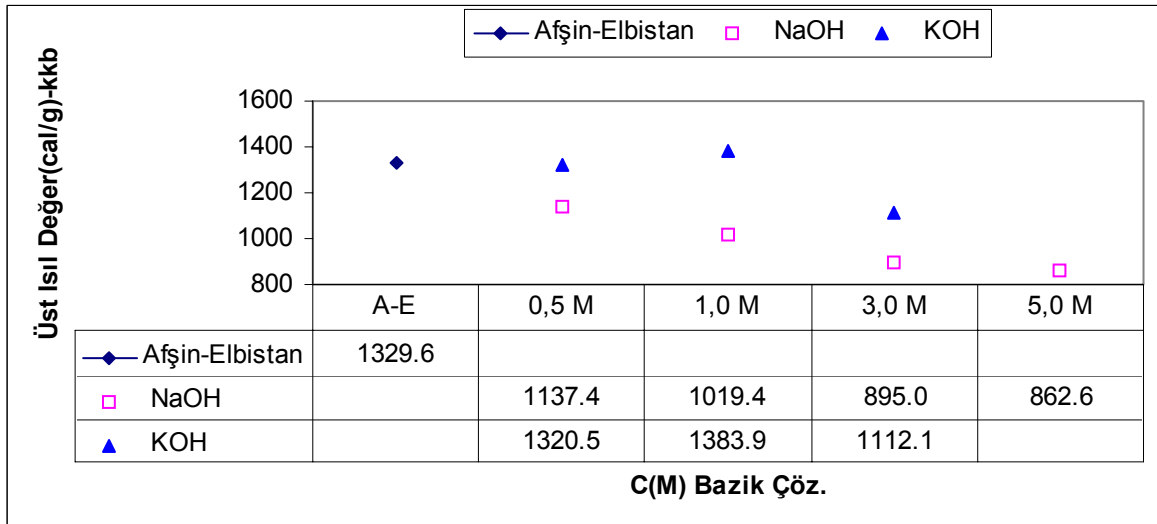
Şekil VI-24 KOH Çözeltileri ile Yıkamış Afşin-Elbistan Linyitinin Analiz Sonuçları-(kk:kuru kömür bazında)



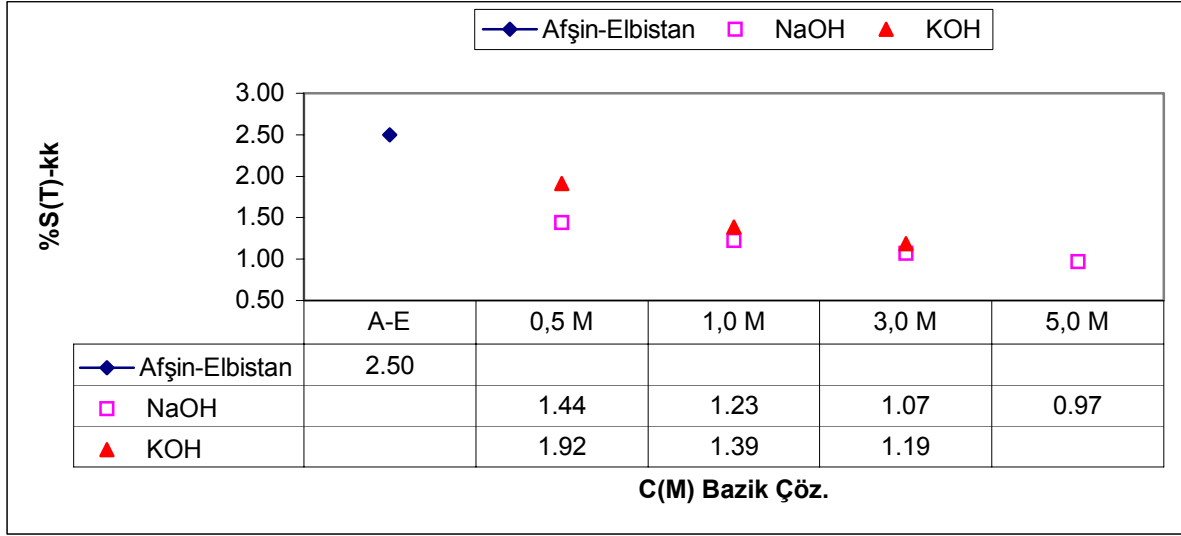
Şekil VI-25 KOH Çözeltileri ile Yıkamış Afşin-Elbistan Linyitinin Analiz Sonuçları-(kk:kuru kömür bazında)



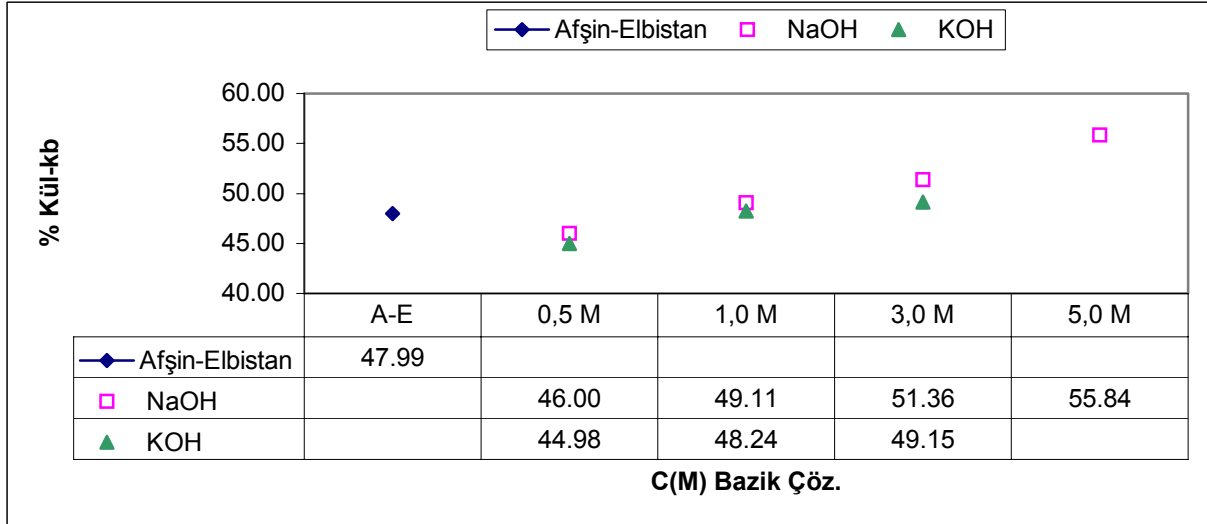
Şekil VI-26 NaOH ve KOH Çözeltileri ile Yıkamış Afşin-Elbistan Linyitinin Analiz Sonuçları-(kk:kuru kömür bazında)



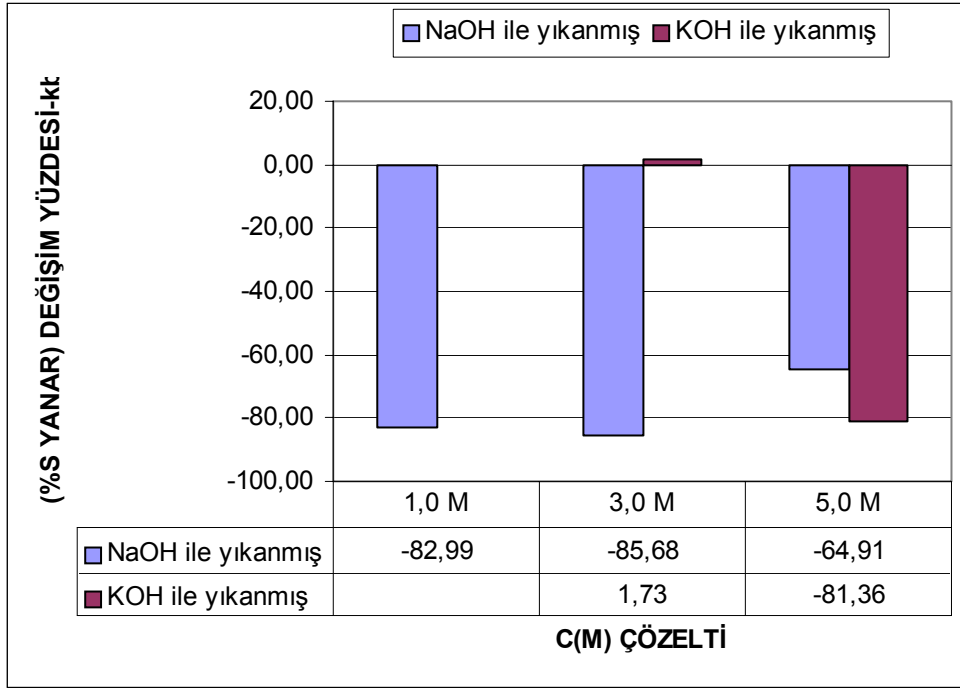
Şekil VI-27 NaOH ve KOH Çözeltileri ile Yıkanmış Afşin-Elbistan Linyitinin Analiz Sonuçları-(kk:kuru kömür bazında)



Şekil VI-28 NaOH ve KOH Çözeltileri ile Yıkanmış Afşin-Elbistan Linyitinin Analiz Sonuçları



Şekil VI-29 NaOH ve KOH Çözeltileri ile Yıkanmış Afşin-Elbistan Linyitinin Analiz Sonuçları



Şekil VI-21,29’da bazik çözeltiler ile yıkanan yeni linyitler incelenmiştir. Edilen sonuçlara dayanarak Afşin-Elbistan linyitinin NaOH çözeltileri ile yıkanması işlemi KOH çözeltilerine göre daha etkin sonuçlar vermektedir.

Afşin-Elbistan linyitini bazik çözeltiler ile yıkama işlemini ısıl değer başına kül, toplam kükürt ve yanabilir kükürt olarak incelediğimizde, kül giderilmesinde etkin olmadığı hatta kül yüklemesinin olacağı görülmüş iken, kükürt açısından yararlı sonuçlar alındığı görülmüştür.

VI.2.2 Çözelti Konsantrasyonunun Etkisi

Yapılan deneyler sırasında, çeşitli referans çalışmalar göz önüne alınarak konsantrasyon aralıkları belirlenmiştir. Deneyler sonuçlandıktan sonra yapılan analizler belirlene konsantrasyon aralıklarını yorumlamamızı sağlar.

Asidik çözeltilerle yapılan yıkama işlemleri konsantrasyon artışı ile daha efektif sonuçlar vermiştir. Nitrik asit analizlerinde 3 M konsantrasyonlu çözeltide, 1 M konsantrasyonlu çözeltiye oranla daha fazla ısıl değer kazancı sağlandığı, kül yüzdesini daha fazla düşüğü görülmüştür. HCl çözeltileri ile yapılan yıkama deneylerinde, ısıl değer, kül yüzdesinin giderilmesi gibi inceleme noktalarında 3 M konsantrasyona dek verim ve konsantrasyon artışı doğrusallık gösterir. 5 M ve üzerindeki konsantrasyonlar ise, birbirine çok yakın değerlerde kükürt giderimi ve ısıl değer artışı sağlamaktadırlar. Belirtilen sebepler göz önüne alındığında, maliyet açısından değerlendirme yapmanın ve her iki asit çözeltisi için de 3 M konsantrasyonun kullanılmasının yararı göze çarpmaktadır. HF çözeltilerinde elde edilen ısıl

değer artışlarının çalışılan 1, 3 ve 5 M çözelti konsantrasyonları için birbirine çok yakın değerde oluşu, HF çözeltisine ait olan bir özellik olarak not edilebilir.

Çalışılan bazik çözelti konsantrasyonlarında, derişimin artırılmasının sonuçlar açısından çok büyük farklılıklar yaratmadığı yapılan hesaplarla görülmüştür. Bazik çözeltilerde esas dikkate alınması gereken nokta, işlem kolaylığı olmalıdır. Bazik çözeltilerde oluşan yapı değişimi, kömürde jelleşmeye sebep olmakta ve yıkama işleminde prosesin tamamlanmasına engel olucu sebep teşkil etmektedir. Bu sebeple sonuçlar matematiksel olarak irdelenirken, mümkün olduğunca düşük konsantrasyonlu bazik çözeltilerle çalışılmasında yarar vardır.

VI.2.3 İşlem Süresinin Etkisi

Deneyler sırasında, özellikle asidik çözeltilerde 30 dk, 60 dk. ve 120 dk. deney sürelerinde çalışma yapılmıştır. Düşük konsantrasyonda yapılan denemelerde özellikle 120 dk. ve 60 dk.'lık çalışmalarda birbirine çok yakın sonuçlar elde edildiği görülmüş ve çalışma programı 60 dk.'lık deneyler üzerine oturtulmuştur. Elde edilen analiz bulguları da 60 dk. deney süresinde olumlu gelişmektedir.

60 dakika çalışma süresinin etkn sonuçlar verişi nitrik asit ile yıkanmış kömürlerdeki analiz sonuçları ile örneklendirilebilir; 0.5 M, 1.0 M ve 3.0 M çözeltiler ile 30 dk ve 60 dk yıkanan kömürlerde yapılan analiz sonuçlarına göre, ısıl değer artışı bakımından 30 dk ve 60 dk çalışmaları çok yakın sonuçlar vermiştir. 60 dk deney süresinde HNO₃ çözeltileri ile yıkanmış kömürlerde, toplam kükürt yüzdesi artışı % 0.8 iken, diğer iki konsantrasyonda sırası ile %33 ve %29 artış gözlenmiştir. Toplam kükürt yüzdeleri incelendiğinde, 60 dk yıkama işleminde 30 dk'ya göre küçük değerlerde de olsa daha az artış gözlenmiştir. Kül yüzdesindeki değişimler de 30 dk ve 60 dk işlem sürelerinde çok yakındır, fakat 60 dk işlem süresi için kül giderilmesi daha yüksektir.

Özellikle bazik çözeltilerle yapılan yıkama deneylerinde, konsantrasyon aralığını belirlemede kullanılan kriterler, deney sürelerini belirlerken de etkili olmuştur. Artan deney süreleri bazik çözeltilerde işlemin sağlıklı yürütmesine ve dolayısıyla sağlıklı ve verimli sonuçlar alınmasına engel yaratmaktadır.

BÖLÜM VII.

SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE ÖNERİLER

VII.1 SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Afşin-Elbistan linyiti ülkemiz katı yakıt rezervinin önemli bir bölümünü oluşturmaktadır.

Afşin-Elbistan linyiti ile yapılan bu çalışmada, kömürden kaliteli yakıt ve enerji üretimi amacıyla uygulanan işlemleri uygulamak ve kömürün iyileştirilmesi amaç edinilmiştir. Çeşitli yıkama deneyleri yapılmış orijinal ve iyileştirilmiş Afşin-Elbistan linyitleri analitik ve enstrümental yöntemlerle analiz edilmiştir. Yıkama deneyleri, asit çözeltisi ile yıkama, baz çözeltisi ile yıkama, destile su ile yıkama ve kömürün bazik ve asidik çözeltiler ile ardışık olarak yıkanmasıdır. Yıkama deneylerinin yanı sıra kömürün mineral maddesi de giderilmiştir ve tüm deneylerin sonuçları ısı değer, kısa analiz, kükürt türleri analizleri yapılarak incelenmiştir.

Bu bölümde sonuçların toplu olarak değerlendirilmesi, kömürün kükürt yüzdesinin ve kül yüzdesinin azalması ve ısı değerindeki artış özellikle bakımından incelenecektir. Değerlendirmede seçimler, deneylerin verdiği sonuçların yanı sıra yapılan işlemin kolay ve düşük maliyette olmasına dikkat edilerek yapılmıştır.

Tablo VII.1 Orijinal Afşin-Elbistan linyiti ve yıkanmış numunelerin sonuçları

Yıkama Çözeltisi	A-E	Destile su	HCl	HNO ₃	NaOH	KOH	H ₂ SO ₄	HF
Çözelti Kons.		-	3 M	1 M	3 M	3 M	2 M	1 M
İşlem Süresi		30 dk	60 dk	60 dk	60 dk	60 dk	60 dk	60 dk
%Deneysel Verim	100	86.6	32.2	40.89	83.18	84.44	99.74	75.9
% nem	8.63	4.2	8.42	4.85	7.28	6.84	13.17	5.93
%kül(k.b)	47.99	45.39	22.61	25.50	51.36	49.15	58.92	23.61
%S(T)(k.b)	2.50	1.81	4.01	3.32	1.29	1.19	-	2.37
%S(T)yanar(k.b)	0.50	0.71	3.68	2.63	0.07	0.09	-	-
I.D(cal/g)(k.b)	1329.60	1994.30	4201.30	3915.20	1075.90	1317.10	1187.70	1897.50

Yapılan yıkama işlemlerinde en önemli sonuç destile su ile yıkanan linyitte görüldü. Destile su ile yapılan 30 dk ve 60 dk süreli deneylerde kömürün yapısındaki toplam kükürdün yaklaşık üçte birinin giderildiği görülmüştür. Afşin-Elbistan linyitinde %28.4 oranında olan sülfat kükürdü oranı 30 dk işlem süresi sonunda % 11.7'ye inmiştir. Destile su ile oda

sıcaklığında yıkama işlemi Afşin-Elbistan linyitinde toplam kükürdün ve sülfat kükürdünün giderilmesini sağlamaktadır.

HCl çözeltileri ile yapılan yıkama deneylerinde , 0.5 – 10 M HCl çözeltileri ile yapılan 60 dk süreli deneylerde, 3 M HCl ile yapılan çalışma demineralizasyon açısından en etkili sonuçları vermiştir. Elde edilen kükürt giderilmesi ve ısıl değer artışı verileri yanında sülfat kükürdünün giderilmesi açısından en etkili sonuçlar 3 M HCl ile yıkanmış linyitte elde edildi. 3.0 M HCl ile yıkanmış kömürde kül yüzdesinin %53 azaldığı ve üst ısıl değer %215 arttığı görülmüştür. Afşin-Elbistan linyitinde %28.4 olan sülfat kükürdü oranını yıkama işlemi sonunda % 2.9'a düşmüştür.

HNO₃ çözeltileri ile yapılan yıkama deneylerinde 0,5 M , 1 M , 3 M ve 5 M HNO₃ çözeltileri ile farklı işlem süresinde yıkama deneyleri yapılmıştır. Asidik çözeltide görülen kül yüzdesinde azalma ve sülfat kükürdü giderilmesi HNO₃ çözeltileri ile yıkanmış kömürlerde de gözlenmiştir .HNO₃ çözeltileri ile yapılan yıkama deneylerinde 1 M çözelti ile yıkanmış kömürde kül yüzdesi %47 azalmış, ısıl değer %123 artmıştır. Sülfat kükürdü yüzde oranı ise %4.8'e düşmüştür.

2 – 8 M H₂SO₄ çözelti ile yıkanan kömür serisinde 2 M H₂SO₄ çözeltisi ile yıkama işleminin en efektif sonuçları vereceği öngörülmüştür. H₂SO₄ çözeltileri ile yıkama deneyleri oldukça zahmetli ve dikkat gerektiren analizlerdir. Deneysel verimi yüksek olan çalışmalarda kömürün yıkama sonrası kurutulmasında problemler yaşanmış ve vakum altında kurutma işlemi uygulanmıştır. 2 M H₂SO₄ çözeltisi ile yıkanmış kömür gerek alınabilen sonuçları gerekse deneysel kolaylıkta tercih edilmesi ile seride öne çıkar.

HF çözeltileri ile yıkanan kömürlerde sonuçlar birbirine çok yakındır. Özellikle asidin toksik etkisi konsantrasyon artışı ile artacağından, bu seride en seyreltik çözelti öne çıkacaktır. HF çözeltisi ile yıkanmış linyitte, başlangıçta % 47.99 olan kül yüzdesi %24 civarlarına gerilemiştir. HF çözeltisi özellikle silika gruplarının giderilmesi açısından etkili olduğundan Afşin-Elbistan linyitinde kül yüzdesinin yarı yarıya giderilmesini sağlar ve bu işlem sırasında katı verim %75 oranındadır.

Bazik çözeltiler ile yıkama deneylerinde 1–5 M konsantrasyon aralığında çözeltiler kullanılarak yıkama deneyleri yapılmıştır. Asidik çözeltiler ile karşılaştırıldığında, bazik çözeltilerde kömürlerin süzülmesi ve yıkama sonrası nörtalize edilmek üzere yıkanması için gerekli süre asidik çözeltilere göre çok uzundur. Bu serilerde 3 M KOH çözeltisi ve 3 M NaOH çözeltisi en etkin sonuçları ortaya koymuştur. Çalışmalarda 3.0 M NaOH çözeltisi ile yıkanan kömürde toplam kükürdün %48 oranında azaldığı ve %28.4 olan sülfat kükürdü oranının %11'e indiği görülmüştür. 3.0 M KOH çözeltisi ile yıkanan kömürde toplam kükürdün %44

oranında azaldığı ve sülfat kükürdü oranının %8'e düştüğü görülmüştür. Bazik çözeltiler ile yıkanmış yeni linyitlerde oluşan alümina-silika yapısı[29] nedeni ile kül yüklenmesi gözlenmektedir. Yanabilir kükürtteki azalma bazik çözeltiler ile yıkanmış linyitte gözlemlenen en etkili sonuçtur. 3.0 M KOH çözeltisi ile yıkanmış kömürde başlangıç değeri %0.3 olan yanabilir kükürt % 0.09'a düşmüştür.

Ardışık yıkama deneylerinde ise önce bazik sonra asidikçözeltiile birer saat yıkanan kömürlerde % 150 ve üzerinde ısıl değer artışı görülmüş ve sülfak kükürdü oranı %2-3 seviyesine düşmüştür. Bu sayede bazik çözetiden kaynaklı ısıl değer düşmesi ve kül yüklemesinin önüne geçilmiştir.

VII.2 ÖNERİLER

Ülkemiz yakıt rezervleri üzerine yapılan farklı çalışmalarda olduğu gibi, bu çalışmada da kömürün ısıl değerinin arttırılması, kükürt ve kül yüzdelerinin giderilmesi amaç edinilmiştir.

Yapılan deneylere ait analiz sonuçları incelendiğinde, destile su ile yapılmış olan yıkama deneylerinin kükürt giderilmesi ve kül giderilmesi açısından önemli verilerle sonuçlandığı görülmüştür. Destile su ile yıkama işleminin Afşin-Elbistan linyitinde sülfat kükürdünün giderilmesini sağlamıştır. Suda çözünen sülfat yapısının elementel olarak incelenmesi sonuçları açıklamada yararlı olacaktır. Bunun için yıkanmış kömürde çözeltiliye geçen iyonların ayrıntılı olarak incelenmesi gerekecektir.

Sınırlı sayıdaki deneysel işlem kombinasyonu ile gerçekleştirilmiş olan çalışmaların farklı deney süreleri ile sıcaklık kriteri ve çeşitli basınç uygulamaları göz önüne alınarak tekrarlanması, sonuçların yorumlanmasına katkıda bulunacaktır. Yıkama deneylerinin farklı sıcaklıklarda ve basınç uygulaması ile yinelenmesi özellikle destile su ile yapılan çalışmanın geliştirilmesi için bir sonraki aşama olarak önerilebilir.

Yapılmış olan deneyler ışığında, elde edilen sonuçların,kükürt ve kül yüzdelerindeki azalmanın, kimyasal olarak açıklanabilmesi için, yıkanmış kömürün ve yıkama çözeltisine geçmiş olan iyonların yapısının incelenmesi açıklığa kavuşturulması gerekmektedir. Çalışmada elde edilen veriler, yıkama işlemi ile gerçekleşmesi olası çözünme işlemlerinin açıklanması ile yorumlanabilecektir. Bu incelemeler özellikle iyon yapılarının aydınlatılmasına yönelik olmalıdır. Öncelikle kullanılacak analiz sistemlerine uygun deneylerin tasarlanması ve daha sonra yapılan analizlerle değerlendirilmeye alınması temiz enerji elde edilmesi amacına katkıda bulunacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] Özdoğan, S., Ünver, Ö., “Türkiye’nin Taş Kömürü ve Linyit Envanteri ile İlgili Ekonomik Değerlendirme”. Kömür, Özellikleri, Teknolojisi ve Çevre İlişkileri”, Editör Orhan Kural . Özgün Ofset Matbaacılık A.Ş.. İstanbul (1998) 7-16
- [2] Karayığit, A. İ., Köksoy,M.,“Kömürün Oluşumu ve Sınıflandırılması”. Kömür, Özellikleri, Teknolojisi ve Çevre İlişkileri”, Editör Orhan Kural . Özgün Ofset Matbaacılık A.Ş.. İstanbul (1998) 59-70
- [3] Özpeker,I., “Kömür Oluşumu Petrografisi ve Sınıflandırılması”, Kömür, Özellikleri, Teknolojisi ve Çevre İlişkileri”, Editör Orhan Kural . Özgün Ofset Matbaacılık A.Ş.. İstanbul (1991)
- [4] Bolat, E., Sağlam, S., Pişkin, S.,, “Chemical Demineralization of a Turkish High Ash Bituminous Coal”, *Fuel Processing Technology* Elsevier Science Publishers 57 (1998) 93-99.
- [5] Yaman, S., Küçükbayrak, S., “Kömürün İçerdiği Mineral Maddenin Kömürün Kullanımına Etkileri”, Editör Orhan Kural . Özgün Ofset Matbaacılık A.Ş.. İstanbul (1998),139-149.
- [6] Önal, Y., Ceylan, K., “Effects of Treatments on the Mineral Matter and Acidic Functional Group Contents of Turkish Lignites”, *Fuel* , Elsevier Science Publishers 74 (1995) 972-977.
- [7] Gluskoter,H.J., Shimp,N.F. and Ruch, R.R., “Coal Analyses, Trace Elements and Mineral Matter”, Chemistry of Coal Utilization, Ed. Elliot,M.A., Second Supp. Vol., John Wileyand Sons. Inc., New York, USA, (1983) 396-424
- [8] Schafer,H.G., Kemal,M. ve Şimşir,F., “Kömürlerin mineral madde içerikleri ve bunların yakma tesislerindeki davranışları” Rapor no:MM/MAD-88 AR 022 İzmir(1988)
- [9] Tsai. S.C., “Coal Science and Technology 2. Fundamentals of Coal Benefication and Utilization”, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, Hollanda, (1982)
- [10] Chou, C.L., “Geochemistry of Sulphur in Coal”, ACS Symposium Series 429, (1992) 30-52
- [11] Ibarra, J.V.; Palacios, J.M.; Moliner, R.; Bonet,A.J. “Evidence of Reciprocal Organic Matter-Pyrite Interactions Affecting Sulfur Removal During Coal Pyrolysis”, *Fuel*, Elsevier Science Publishers 73(1994) 1046-1050
- [12] Uzun,D., Özdoğan,S., “Correlations for the Sulphur Contents of Turkish Coals Exposed to Ashing and Devolatilization Conditions at 750°C and 950°C” *Fuel* 77(1998) 1599-

1604.

- [13] Kural,O. “ Kömür Özellikleri, Teknolojisi ve Çevre İlişkileri” İstanbul (1998)
- [14] Steel K., Besida J., O’Donnel T. A., “ Production of Ultra Clean Coal Part I-Dissolution Behavior of Mineral Matter in Black Coal Toward Hydrochloric and Hydrofluoric Acids”, *Fuel Processing Technology* , Elsevier Science Publishers 70 (2001) 171-192.
- [15] Vamvuka D., Agridiotis V., “The effect of chemical reagents on lignite flotation”, *International Mineral Processing* , Elsevier Science Publishers 61 (2001) 209-224.
- [16] Yaman, S.,Çelik, M.S., Küçükbayrak, S., “Kömürün Kükürdünün Giderilmesi”, Editör Orhan Kural . Özgün Ofset Matbaacılık A.Ş.. İstanbul (1998), 337-352.
- [17] Karaca H., Ceylan K., “Chemical Cleaning of Turkish lignites by Leaching With Aquous Hydrogen Peroxide” ”, *Fuel Processing Technology* , Elsevier Science Publishers 50 (1997) 19-33.
- [18] Balaz P., “Chemical Treatment of Coal by Grinding and Aquous Caustic Leaching” , *Fuel* Elsevier Science Publishers 80 (2001) 665-671.
- [19] Meriçboyu, E. A., Beker, G.Ü., Küçükbayrak, S., “Kömürün Kullanımını Belirleyen Önemli Özellikleri”. Kömür, Özellikleri, Teknolojisi ve Çevre İlişkileri”, Editör Orhan Kural . Özgün Ofset Matbaacılık A.Ş.. İstanbul (1998) 149-164.
- [20] Uzun D. ,“ Linyit Özellikleri, Piroliz ve Yakma Koşullarının Kükürtlü Bileşiklerin Davranışlarına Etkisi” Doktora Tezi, Marmara Üniveristesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul (2003)
- [21] American Society for Testing Materials, Annual Book of ASTM Standarts, Vol.05.05, Gaseous Fuels; Coal and Coke. ASTM, Philadelphia,(1993).
- [22] Determination of Mineral Matter, International Organisation for Standization, ISO-R602, Switzerland,(1983).
- [23] Lolja, S.A., “A Model for Alkaline Removal of Sulfur From a Low-Rank Coal” *Fuel Processing Technology* ,Elsevier Science Publishers 60 (1999) 185-194.
- [24] Karaca, S., Akyürek, M., Bayrakçeken, S., “The Removal of Pyritic Sulfur From Aşkale Lignite in Aqueous Suspension by Nitric Acid” ” *Fuel Processing Technology* ,Elsevier Science Publishers (2002)
- [25] Khan, M.A., Ahmad, I., Jan, M.T., Karim, I., “ Mineral Matter Identification in Some Pakistani Coals”, *Fuel Processing Technology* ,Elsevier Science Publishers 75 (2002) 1-8.
- [26] Goodarzi F., “Minerology, elemental composition and modes of occurrence of elements in Canadian feed-coals” , *Fuel* , Elsevier Science Publishers 81 (2002) 1199-1213.

- [27] Steel, K., Besida, J., O'Donnell, T.A., Wood, D.G., "Production of Ultra Clean Coal Part I – Dissolution Behaviour of Mineral Matter in Black Coal Toward Hydrochloric and Hydrofluoric Acids", *Fuel Processing Technology* ,Elsevier Science Publishers 70 (2001) 171-19.
- [28] David R. Lide PhD Editor in chief , Handbook of Chemistry and Physics 81st Edition , CRC Press LLC Boca Raton , Florida USA, 2000, 4-37 _ 100-37.
- [29] Steel, K., Besida, J., O'Donnell, T.A., Wood, D.G., "Production of Ultra Clean Coal Part II – Ionic Equilibria in Solution When Mineral Matter from Black Coal is Treated With Aqueous Hydrofluoric Acid", *Fuel Processing Technology* ,Elsevier Science Publishers 70 (2001) 193-219.
- [30] Steel, K., Besida, J., O'Donnell, T.A., Wood, D.G., "Production of Ultra Clean Coal Part III– Effects of Coal's Carbonaceous Matrix on the Dissolution of Mineral Matter Using Hydrofluoric Acid", *Fuel Processing Technology* ,Elsevier Science Publishers 76 (2002) 51-59.
- [31] Çuflaz, M., Ahmed, M., Gürkan, S., " Removal of Mineral Matter and Sulphur From Lignites by Alkali Treatment", *Fuel Processing Technology* ,Elsevier Science Publishers 47 (1996) 99-109.
- [32] Mukherjee, S., Borthakur, P.C., " Effect of Leaching High Sulphur Subbituminous Coal by Potassium Hydroxide and Acid on Removal of Mineral Matter and Sulphur", *Fuel* ,Elsevier Science Publishers 82 (2003) 783-788.
- [33] Mukherjee, S., Borthakur, P.C., " Effect of Alkali Treatment on Ash and Sulphur Removal from Assam Coal", *Fuel Processing Technology* ,Elsevier Science Publishers 85 (2003) 93-101.

ÖZGEÇMİŞ

Selen Özel 1978 yılında Bursa'da doğdu. Lise öğrenimini Bursa Ulubatlı Hasan Anadolu Lisesi'nde, Lisans öğrenimini Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde tamamladı. 2002-2004 yılları arasında Çevre Gıda Analiz Laboratuvarı - Enstrümental Analiz Laboratuvarı'nda analist olarak çalışan Özel, 2004 yılından beri Actavis Fako İlaçları A.Ş Ruhsatlandırma ve Geliştirme Departmanı Analitik Geliştirme Laboratuvarı'nda Analizör olarak çalışmaktadır.

