

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Abdul Hakim HAKIMI

**KİMYASAL VE ULTRASONİK DESTEKLE KÖMÜRLERİN
TEMİZLENMESİ**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA-2019

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYASAL VE ULTRASONİK DESTEKLE KÖMÜRLERİN
TEMİZLENMESİ

Abdul Hakim HAKIMI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez / / 2019 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği İle Kabul Edilmiştir.



Prof. Dr. E. Sultan GİRAY
DANIŞMAN



Prof. Dr. Arif HASANOĞLU
ÜYE



Doç. Dr. Özgür SÖNMEZ
ÜYE

Bu tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

Kod No:

Prof. Dr. Mustafa GÖK
Enstitü Müdürü

Bu çalışma Ç.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir. Proje No: FYL-2018-11323

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

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KİMYASAL VE ULTRASONİK DESTEKLE KÖMÜRLERİN
TEMİZLENMESİ**

Abdul Hakim HAKIMI

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Danışman : Prof. Dr. E.Sultan GİRAY
Yıl: 2019, Sayfa: 41
Jüri : Prof. Dr. E.Sultan GİRAY
: Prof. Dr. Arif HASANOĞLU
: Doç. Dr. Özgür SÖNMEZ

Bu çalışma kapsamında Tunçbilek ve Çayırhan kömürlerinin ultrases etkisi ile ard arda kimyasal işlemlerle liç işlemi uygulanarak deminralizasyonu ve desülfürizasyonu gerçekleştirilmiştir. Örnekler önce ultrasonik banyoda oda sıcaklığında, NaOH çözeltisi ile liç edilmiştir. Ardından bu örnekler HF-H₃BO₄ çözeltisi ile ultrasonik banyoda işleme tabi tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde; Tunçbilek ve Çayırhan kömürlerinin ultrasonik banyoda NaOH çözeltisi kullanılarak yapılan liç işlemi sonrasında kül miktarında bir artış görülmüştür. Ancak bu örnekler ikinci basamakta HF-H₃BO₄ çözeltisi ile liç edildiğinde Tunçbilek kömürü için % 20.3 oranında kükürt, % 92.5 oranında kül miktarında azalma gözlenmiştir. Aynı şekilde Çayırhan kömürünün kükürt miktarı % 20.8, kül miktarı ise % 96.8 oranında azalmıştır.

Anahtar Kelimeler: Temiz Kömür, Ultrasonik Banyo, Kimyasal Temizleme.

ABSTRACT

MSc THESIS

**CLEANING COALS VIA CHEMICAL LEACHING UNDER
ULTRASOUND**

Abdul Hakim HAKIMI

**CUKUROVA UNIVERSITY
DEPARTMENT OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES**

Supervisor : Prof. Dr. E. Sultan GİRAY
Year: 2019, Pages: 41
Jury : Prof. Dr. E. Sultan GİRAY
: Prof. Dr. Arif HASANOĞLU
: Assoc Prof. Dr. Özgür SÖNMEZ

In this study stepwise leaching technique was applied for desulfurization and demineralization of two Turkish coal Tunçbilek and Çayırhan. At first, coals were leached with 20 % NaOH solution under ultrasound effect and then these products were further leached with (HF+H₃BO₄).

Application of ultrasound with NaOH wasn't effective on removal of ash and sulphur on Çayırhan and Tunçbilek coal samples. By applying ultrasound with asit solutions in second step reduction rates were evoluated for Tunçbilek coal, sulphur 20.3 %, ash 92.5 %, for Çayırhan coal sulphur 20.8 % and ash 96.8 %.

Keyword's: Clean coal, Ultrasound, Chemical Cleaning

GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

Dünyada enerji tüketiminin artmasına neden olan temel etkenlerin başında nüfus ve gelir artışı gelmektedir. Nüfus artışının, gelişmekte olan sanayi ve kentleşmelere bağlı olarak küresel enerji talep artışına önemli miktarda etki edeceği öngörülmektedir.

Günlük temel ihtiyaçlarımızın karşılanabilmesi enerji ile mümkün olmaktadır. Enerji üretmek için petrol, kömür ve doğalgaz gibi fosil yakıtlar günümüzde yaygın olarak kullanılmakta olup, bu doğal kaynakların verimsiz ve rastgele kullanımı hali hazırdaki mevcut fosil yakıt rezervlerinin hızla tükenmesine neden olmaktadır. Bununla sınırlı kalmayıp beraberinde pek çok çevresel soruna da yol açmaktadır. Geleceğimiz için çok ciddi tehlikeler arz eden bu durum senelerdir birçok araştırmacının temelini oluşturmuştur.

Bizler günlük temel ihtiyaçlarımızı enerjiyle karşılayabilmekteyiz ve hızla artan dünya nüfusu günümüzün gelişmekte olan endüstrisi ile birlikte enerji ihtiyacımızı günden güne arttırır. Fosil enerji kaynaklarının en önemlilerinden biri kömürdür. Bununla birlikte, kömürün yapısından kaynaklı bazı çevresel kirlilikler vardır. Kükürt bu safsızlıklardan biridir. Bu safsızlıkların neden olduğu zararlar yalnızca havayı kirletmek ve kömürün enerji verimliliğini azaltmakla kalmaz, aynı zamanda insan sağlığını da tehdit eder. Bu nedenle, kömür yapısındaki kükürtün yanmadan önce temizlenmesi gerekir. Kömürü bu safsızlıklardan uzaklaştırmak için birçok farklı yöntem kullanılmaktadır. Bunlardan biri, kül ve kükürdün kömür yağından ultrases ile alınmasıdır.

Bu çalışma kapsamında Tunçbilek ve Çayırhan kömürleri ultrasonik banyoda, önce % 20 lik NaOH çözeltisi ile işlem süreleri; 30dk, 60dk, 90dk; sıcaklık 25C° ve 45C° olarak uygulanmıştır. İşlem görmüş kömür süzütüsünün pH değeri 6-7 olana kadar saf su ile yıkanmıştır. Yıkanan örnek kurutulduktan sonra kül ve kükürt analizleri yapılmıştır. Kalan kömür örnekleri ikince basamakta ultrases dalgaları, HF ve H₃BO₄ kullanarak asit liç işlemi görmüştür. Asit liç işlemi

sorası elde edilen kömür örneklerinin deminralizasyonu ve desülfürizasyonu incelenmiş, kül ve kükürt giderme oranları hakkında genel bir araştırma yapılmıştır.

Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde; Tunçbilek ve Çayırhan kömürlerinin ultrasonik banyoda NaOH çözeltisi kullanılarak yapılan liç işlemi sonrasında hedeflenen kül ve kükürt azalmasının sağlanamadığı görülmüştür. Bunun nedenide sodyum alüminasilikat oluşumu olarak ön görülmüştür. Ama işlem görmüş olan kömür ikinci basamakta asit çözeltileri ile liç edilerek Tunçbilek için % 20.3 oranında kükürt, % 92.5 oranında kül miktarında azalma gözlenmiştir. Aynı şekilde Çayırhan kömürünün kükürt miktarı %20.8, kül miktarı ise %96.8 oranında azalmıştır.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans dönemi boyunca tüm çalışmalarında bilgisini ve desteğini esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. E. Sultan GİRAY'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Organik kimyada Anabilim Dalında yer alan Arş.Gör. Mehmet ERSATİR ve Öğr.Gör.Dr.Onur DEMİRKOL hocalarıma, bu tezin hazırlanmasında emeği geçen tüm arkadaşlarıma ve özellikle her daim beni destekleyen sevgili aileme teşekkürlerimi sunarım.



İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ	I
ABSTRACT.....	II
GENİŞLETİLMİŞ ÖZET	III
TEŞEKKÜR.....	V
İÇİNDEKİLER	VI
ÇİZELGELER DİZİNİ	X
ŞEKİLLER DİZİNİ	XII
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	XIV
1. GİRİŞ	1
1.1. Dünya Enerji Rezervleri.....	1
1.1.1. Fosil Enerji Kaynakları	2
1.1.2. Petrol Rezervi.....	3
1.1.3. Doğal Gaz Rezervi.....	4
1.1.4. Kömür Rezervi.....	4
1.1.5. Türkiye Kömür Rezervi	5
1.2. Kömür Nedir	5
1.2.1. Kömür Oluşumu.....	6
1.2.2. Kömür yapısındaki safsızlıklar	8
1.2.3. Ultrases etki ile temiz kömür hazırlama.....	10
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	11
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	13
3.1. Materyal	13
3.1.1. Kömür Örneklerinin Seçimi.....	13
3.1.2. Kullanılan Kimyasallar	13
3.2 Yöntem.....	13
3.2.1. Kömür Numunelerinin Hazırlanması.....	13
3.2.2. NaOH ile liç işlemi	14

3.2.3. NaOH ön işlemleri görmüş kömürlerin HF-H ₃ BO ₄ ile liç işlemleri	15
3.3. Analizler.....	15
3.3.1. Kömür örneklerinin kül tayını.....	15
3.3.2. C ve S analizi	16
3.3.3. Isıl Değer Tayini (cal/g).....	16
3.3.4. Uçucu madde tayini	16
3.3.5. FTIR analizleri	17
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	19
4.1. Desülfürizasyon Çalışmaları	19
4.1.1. NaOH çözeltisi ve ultrases etkisiyle liç işlemleri	19
4.1.1.1. ÇYH kömürüne ait çalışma sonuçları	20
4.1.1.2. TB kömürüne ait çalışma sonuçları.....	21
4.1.2. Demineralizasyon Çalışmalarına ait sonuçları	23
4.1.2.1. NaOH ile liç işlemlerine ait sonuçları	23
4.1.2.2. ÇYH ve TB Kömürüne ait demineralizasyon sonuçları.....	23
4.1.3. NaOH çözeltisi ve ultrases etkisiyle işlem gören kömürlerin ultimate ve proximate analiz sonuçları	25
4.1.3.1. Isıl değer analizleri.....	25
4.1.3.2. Uçucu madde miktarındaki değişimler	26
4.1.3.3. % C miktarındaki değişimler	26
4.2. NaOH çözeltisi ve ultrases etkisiyle ön işlemleri görmüş kömürlerin HF-B ₃ O ₄ ile liç işlemleri.....	27
4.2.1. ÇYH ve TB kömürlerine ait desülfürizasyon sonuçları.....	27
4.2.2. HF-B ₃ O ₄ işlem sonra kömürlerin demineralizasyon analiz sonuçları.29	
4.2.2.1. ÇYH ve TB kömürlerinin demineralizasyon sonuçları.....	29
4.2.3. HF-B ₃ O ₄ işlem sonra kömürlerin analiz sonuçları	30
4.2.3.1. Isıl değer analizleri.....	30
4.2.3.2. Uçucu madde diğerdeki değişimler	30
4.2.3.3. % C miktarındaki değişimler	31

4.2.3.4. FT-IR analizleri.....	31
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	35
KAYNAKLAR.....	37
ÖZGEÇMİŞ.....	41





ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 1.1.	Dünya petrol rezervlerinin bölgesel dağılımı.....	3
Çizelge 1.2.	Bölgelere göre dünya kanıtlanmış doğal gaz rezervi.....	4
Çizelge 1.3.	Bazı Ülkelerin Saptanmış Kömür Rezervleri	5
Çizelge 3.1.	Deneyleerde kullanılan kömürlerin analizleri.....	13
Çizelge 4.1.	Çayırhan kömürünün NaOH ile işlem sonrası analiz sonuçları	20
Çizelge 4.2.	TB kömürünün NaOH ile liç işlem sonrası analiz sonuçları	22
Çizelge 4.3.	Çayırhan kömürünün NaOH ve NaOH ile işlem sonrası HF + H ₃ BO ₄ ile liç işlemleri sonrası analiz sonuçları.....	28
Çizelge 4.4.	Tunçbilek kömürünün NaOH ve NaOH ile işlem sonrası HF + H ₃ BO ₄ ile liç işlemleri sonrası analiz sonuçları.....	29



ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1. Türlerine Göre Fosil Yakıt Rezervlerinin Kalan Ömürleri	3
Şekil 1.2. Kömürleşme sürecinin şematik gösterimi (Speight, 1983).....	8
Şekil 3.1. Liç işlemlerinin akış diyagramı	14
Şekil 4.1. Çayırhan kömürünün NaOH ve NaOH ile işlem sonrası HF + H ₃ BO ₄ ile liç işlemleri sonrası % S azalma miktarları	21
Şekil 4.2. Tunçbilek kömürünün NaOH ve NaOH ile işlem sonrası HF + H ₃ BO ₄ ile liç işlemleri sonrası %S azalma miktarları.	22
Şekil 4.3. ÇYH kömürünün NaOH ve HF + H ₃ BO ₄ ile liç işlemleri sonrası % kül artış ve azalma miktarları.	24
Şekil 4.4. Tunçbilek kömürünün NaOH ve NaOH ile işlem sonrası HF + H ₃ BO ₄ ile liç işlemleri sonrası % kül artış ve azalma miktarları.	25
Şekil 4.5. (ÇYH-Orj, ÇYH-25C ⁰ /30dk, ÇYH-25C ⁰ -60dk ve ÇYH-25C ⁰ - 90dk) ait FTIR analiz sonuçları	33



SİMGELER VE KISALTMALAR

TB	: Tunçbilek Kömürü
ÇYH	: Çayırhan Kömürü
HF	: Hidroflorik Asit
H ₃ BO ₄	: Borik Asit
H ₂ SO ₄	: Sülfürik Asit
NaOH	: Sodyum Hidroksit
C	: Karbon
S	: Kükürt
dk	: Dakika
g	: Gram
Ü1	: NaOH ile işlem görmüş örnekler
Ü2	: HF ve H ₃ BO ₄ ile işlem görmüş örnekler
ORJ	: Orijinal
UM	: Uçucu Madde



1. GİRİŞ

Dünyada enerji tüketiminin artmasına neden olan temel etkenlerin başında nüfus ve gelir artışı gelmektedir. Nüfus artışının, gelişmekte olan sanayi ve kentleşmelere bağlı olarak küresel enerji talep artışına önemli miktarda etki edeceği öngörülmektedir.

Günlük temel ihtiyaçlarımızın karşılanabilmesi enerji ile mümkün olmakta. Enerji üretmek için petrol, kömür ve doğalgaz gibi fosil yakıtlar günümüzde yaygın olarak kullanılmakta olup, bu doğal kaynakların verimsiz ve rastgele kullanımı hali hazırdeki mevcut fosil yakıt rezervlerinin hızla tükenmesine neden olmakta bununla sınırlı kalmayıp beraberinde pek çok çevresel soruna da yol açmaktadır. Geleceğimiz için çok ciddi tehlikeler arz eden bu durum senelerdir birçok araştırmanın temelini oluşturmuştur. Gelişmiş ülkeler enerji rezervlerinin etkin ve verimli kullanımı için farklı politikalar geliştirmiştir. Gün geçtikçe enerjiye duyulan ihtiyacın artması ve fosil yakıt rezervlerinin hızla tükenmesi ile fosil yakıtların yarattığı çevresel sorunlar daha temiz enerji kaynağı arayışlarını ve kullanımını arttırmıştır. Rüzgar ve güneş enerjisi ile hidrolik enerji yenilenebilir ve temiz enerji kaynaklarının başında gelmektedir. Bu kaynaklardan enerji üretimi birçok ülkede devlet tarafından desteklenmektedir. Temiz ve çevreye zararsız enerji kaynaklarının kullanımının yaygınlaşması uzun zaman ve büyük mali destek ve yatırımlar gerektirdiğinden her geçen gün azalmakta olan fosil yakıtların değeri artmaya devam edecektir. Bunun da çevresel sorunlara yol açacağı kaçınılmaz olacağı için fosil yakıtların çevresel zararlarının giderilmesi için yanma öncesi zararlı içeriklerinden temizlenmesi büyük önem taşımaktadır.

1.1. Dünya Enerji Rezervleri

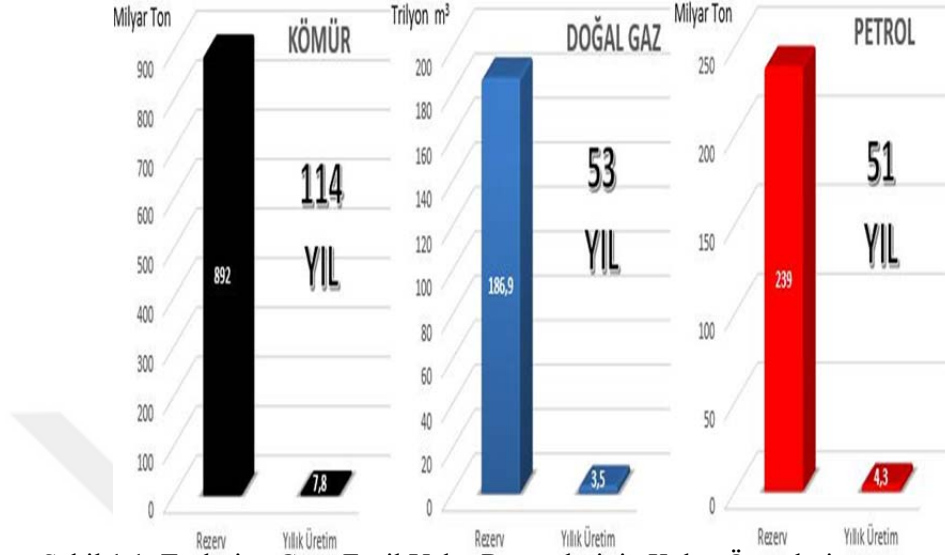
Başta fosil yakıtlar olmak üzere güneş, rüzgar, radyoaktif maddeler ve su enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır. Bu enerji kaynaklarının kullanımı ülkelerin

sahip oldukları rezervlere ve bu kaynakları kullanabilecek teknolojik gelişmişliğe göre yaygınlık göstermektedir.

Senaryolara göre, fosil yakıtların payı 2040 yılına kadar nispeten azalmış olsa da, bu yakıtlar baskın kaynaklar olmaya devam edecektir. Nükleer enerjinin birincil enerji kaynaklarındaki payının artması ve 2040 yılında yenilenebilir enerji kaynaklarının payının % 16.1 olması bekleniyor. Mevcut politika senaryosuna göre, küresel elektrik talebinin yıllık bazda % 2.3'ten 2040'a kadar % 80 oranında artması beklenmektedir. Yenilenebilir enerji kaynakları, yıllık ortalama % 9.8 büyüme ile en hızlı büyüyen enerji kaynaklarıdır. Nükleer enerji yıllık ortalama % 2.3, hidroelektrik ortalama % 1.8 büyüme hızına sahip olacak. Bu üç kaynağın büyüme oranı, toplam birincil enerjinin büyüme hızından daha yüksektir (Anonim1).

1.1.1. Fosil Enerji Kaynakları

Fosil yakıtlar arasında, doğal gaz, enerji üretiminde yıllık ortalama % 1.5 oranında büyüme ile en yüksek büyüme oranına sahiptir. Doğal gazı sırasıyla yıllık ortalama büyüme oranı % 0.4 ve % 0.2 olan petrol ve kömür izlemektedir. Fosil yakıt rezervleri hızla azalmakta ve özellikle petrol ve doğal gaz rezervleri kritik seviyelere yaklaşmaktadır. Dünyadaki toplam petrol rezervi, yaklaşık 51 yıllık tüketime karşılık gelen 1.7 trilyon varil civarındadır. 2015 yılı sonunda dünya doğal gaz rezervleri 187 trilyon m³ olarak belirlenmiştir ve bu miktar 53 yıl boyunca küresel üretimi karşılamak için yeterlidir. Dünya kömür rezervleri 114 yıldır küresel üretimi karşılamak için yeterli olup tüm yakıtlar arasında en yüksek rezerv üretim oranına sahip Amerika'nın ardından Rusya ve Çin gelmektedir. Şekil 1.1, dünya kömür, doğal gaz ve petrol rezervleri hakkında bilgi vermektedir (Anonim1).



Şekil 1.1. Türlerine Göre Fosil Yakıt Rezervlerinin Kalan Ömürleri

1.1.2. Petrol Rezervi

Dünya petrol rezervlerinin yaklaşık yarısı Orta Doğu bölgesinde, % 19'u Güney ve Orta Amerika bölgesinde, % 18'i Venezuela'da, % 16'sı Suudi Arabistan'da mevcuttur. Dünya petrol rezervlerinin bölgesel dağılımına ait veriler Çizelge 1.1. verilmiştir (Anonim1).

Çizelge 1.1. Dünya petrol rezervlerinin bölgesel dağılımı

BÖLGE	Miktar (Milyar varil)	Dünya Toplamındaki payı (%)
Orta Doğu	804	47.3%
Güney ve Orta Amerika	329	19.4%
Kuzey Amerika	238	14.0%
Avrupa ve Avrasya	155	9.1%
Afrika	129	7.6%
Asya Pasifik	43	2.5%
Dünya Toplamı	1.698	100%

1.1.3. Doğal Gaz Rezervi

2015 yılı sonu itibariyle dünya doğalgaz rezervi 186.9 trilyon m³'tür. Bu rezervin % 42.8'i Ortadoğu bölgesinde yer almaktadır. İran ve Katar, bu bölgede önemli rezervleri olan ülkeler olarak öne çıkar. Avrupa ve Avrasya rezerv bakımından % 30.4 ile ikinci sırada yer almaktadır. Kuzey Amerika bölgesi dünya üretiminin % 28.1'ini oluştururken, bu rakam Avrupa ve Avrasya'da % 27.8 ve Orta Doğu'da % 17.4'tür. Dünya doğal gaz rezervlerinin bölgesel dağılımı Çizelge 1.2'de verilmiştir (Anonim1).

Çizelge 1.2. Bölgelere göre dünya kanıtlanmış doğal gaz rezervi

BÖLGE	Miktar Trilyon m ³	Dünya Toplamındaki payı (%)
Orta Doğu	80.0	42.8%
Avrupa ve Avrasya	56.8	30.4%
Asya Pasifik	15.6	8.4%
Afrika	14.1	7.5%
Kuzey Amerika	12.8	6.8%
Güney ve Orta Amerika	7.6	4.1%
Dünya Toplamı	186.9	100%

1.1.4. Kömür Rezervi

Dünya kömür rezervi verilerine göre, 892 milyar ton kesinleşmiş kömür rezervi mevcut olup ABD, Rusya ve Çin'de yaklaşık rezervin % 57.1'ine karşılık gelen 509 milyar ton kömür bulunmaktadır. Kömür üretimi incelendiğinde; 2015 yılında toplam 7.9 milyar ton üretim gerçekleştirilmiş ve Çin bu üretimin % 47.7'sine tekabül eden 3.7 milyar ton üretim gerçekleştirmiştir. Bunu sırasıyla ABD, Hindistan ve Avustralya izlemektedir. Bazı ülkelerin kömür rezervleri Çizelge 1.3'te verilmiştir (Anonim1).

Çizelge 1.3. Bazı Ülkelerin Saptanmış Kömür Rezervleri

Ülke	Miktar (Milyon ton)	Dünya Toplamındaki payı
ABD	237,3	26,6%
Rusya	157,0	17,6%
Çin	114,5	12,8%
Avustralya	76,4	8,6%
Hindistan	60,6	6,8%
Almanya	40,5	4,5%
Ukrayna	33,9	3,8%
Kazakistan	33,6	3,8%
Güney Afrika Cumhuriyeti	30,2	3,4%
Endonezya	28,0	3,1%
Dünya Toplamı	892	100%

1.1.5. Türkiye Kömür Rezervi

Türkiye, linyit rezervleri ve küresel bazda orta üretim düzeyde, taş kömüründe daha düşük bir seviyede değerlendirilmiştir. Toplam dünya linyit / alt bitümlü kömür rezervinin yaklaşık % 3.2'si ülkemizdedir.

Linyit rezervinin yaklaşık % 46'sı Afşin-Elbistan havzasında, taş kömürü rezervleri Zonguldak'ta ve çevresinde bulunmaktadır. Zonguldak Havzası'ndaki toplam taş kömürü rezervi 1.30 milyar ton iken, görünen rezerv 506 milyon tondur. Termal değerler 2000-3000 kcal / kg arasında,% 5,1, 3000-4000 kcal / kg arasında ve % 3.4 olup 4000 kcal / kg üzerinde ısıl değerdedir (Anonim 2).

1.2. Kömür Nedir

Artan enerji talebini karşılamak için, dünyanın herhangi bir enerji kaynağını, özellikle fosil yakıtlarda en yüksek rezervi olan kömürü görmezden gelmek mümkün değildir. Bununla birlikte, kömürün hem enerji üretimine hem de petrol benzeri ürünlere dönüştürülmesi çabaları, kömürün yüksek miktarda kükürt içermesi nedeniyle zayıflamaktadır. Küresel çevre sorunlarına bağlı olarak, % 0.5 -

% 8 arasında değişen kömür bileşeninin kesinlikle yanmadan önce giderilmesi gerekmektedir. Bu nedenle; kömür temizliği için araştırma halen gereklidir. Ayrıca, enerji üretimi sırasında bir gaz türbininde kömürün doğrudan yanması, yüksek CO₂ emisyonları ve daha az enerji üretmektedir. Bu nedenle, gaz türbininde bir kömür yakılmadan önce mineral maddelerin (kül) önemli bir kısmı uzaklaştırılmalıdır. Yüksek kükürt, kül ve nem içeriği nedeniyle düşük kaliteli kömürler olarak adlandırılan bu kömürler, elektrik üretmek için gazlaştırıldıkları zaman birçok çevre sorununa neden olmaktadır. Bu kömürlerin farklı yöntemlerle kömür ve kükürt

gidermesi, enerji üretiminde verimli bir şekilde kullanılacak ve ülke ekonomisine katkıda bulunacaktır. Kömürde mineral ve kükürt giderilmesi ile ilgili tüm faaliyetlere Temiz Kömür Teknolojileri adı verilir. Bu teknolojiler, kaynak verimliliğini sağlamak için kömüre çeşitli işlemler uygulayarak kömürün arındırılması öngörmektedir.

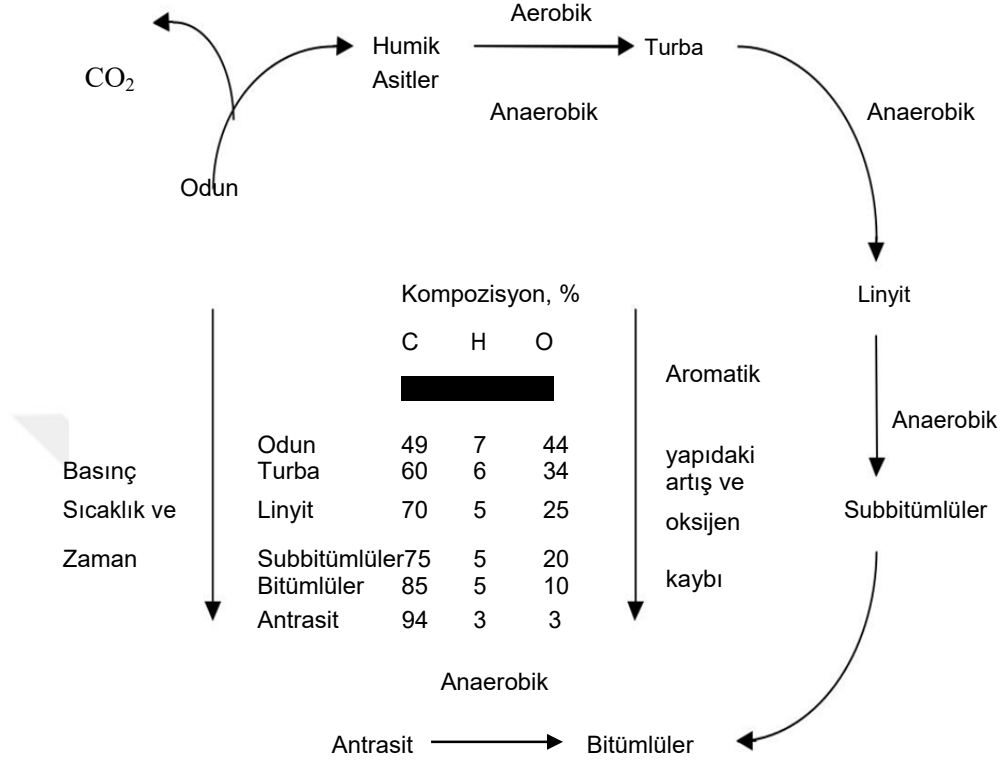
Kömürün demineralizasyonu / kükürt gidermesi hem temel çözeltilerle (Meyers, 1975, Vasilacos, 1984) hem de oksidasyon reaktifleriyle gerçekleştirilir; Ferrik sülfat, ferrik klorür, H₂O₂ kullanılarak yapılabilir (Chuang, 1983; Boron, 1985; Ahnonkitpaint, 1989; Karaca, 1997; Sönmez, 2001). Bu yöntemler inorganik kükürt bileşenlerinin çıkarılmasında etkili olsalar da, organik kükürtün giderilmesi için sodyum metoksit ve sodyum benzoksit kullanılır (Boron, 1985). Enerji üretimi için daha çevresel olarak temiz kömür kullanan santraller oluşturmak veya kömürün kendisini daha verimli ve temiz yakıt yapmak için uygulanan işlemlerden sonra elde edilen kavramdır.

1.2.1. Kömür Oluşumu

Kömürleşme olayı, depolanmış olan bitki kalıntılarının fiziksel, kimyasal ve biyokimyasal gelişmeye mağruz kalarak kömür haline gelmesi olarak özetlenebilir. Kömürleşme boyunca bitki kalıntıları karbon yönünden zenginleşirken hidrojen,

oksijen, azot ve kükürt yönünden fakirleşmektedir. Kömür oluşumunda çoğunlukla bitkisel maddeler bataklıklarda birikip yeraltına gömülür yerin altında, havasız bir ortamda ısı, basınç ve mikrobiyolojik etkilere mağruz kalarak oluşur. Bataklıklarda depolanmış, bu organik bileşikler, başlangıçta basınç ve sonrada ortamın ısısal şartlarından etkilenirler. Bu etkilenme sonucu fiziksel ve kimyasal değişimler meydana gelir. İlk başta turba olarak adlandırılan ve kömürlerin ataları olarak bilinen organik maddeler oluşur ardından zamanın geçmesiyle daha koyu renkler ve sert yapıya sahip olurlar. Kömürleşme süreci uygun sıcaklık ve basınç altında dörde ayrılmaktadır: turba, linyit, bitümlü ve antrasit. Bu aşamalar, bitki kalıntılarının maruz kaldığı koşullara bağlıdır eğer ortamda yüksek basınç ve ısı varsa yüksek ranklı kömürlerin oluşumuna yol açır. Yüksek ranklı kömürler yüksek karbon oranına sahiplerdir bu yüzden yandıklarında düşük ranklı kömürler göre daha fazla enerji üretirler. Kömür oluşumunun ilk aşaması olan turba çok miktarda su içeren lifli, yumuşak ve süngerimsi bir dokuya sahiptir. Bu özelliğe sahip kömürler zamanın ilerlemesiyle beraber gömülmeye devam ederler, sıcaklık ve basıncın artması suyu yapıdan uzaklaştırır gömülme derinliği arttıkça kömürleşme süreçleri turbayı kahverengi kömüre, daha sonra linyite, alt bitümlü ve bitümlü kömüre ve son olarak antrasite dönüştürür (Meshram vd, 2015).

Antrasit en yaşlı ve karbon açısından en zengin kömür çeşididir. Karbon miktarı %90-95 dir. Antrasitten sonra ikinci sırada taş kömürü vardır ve karbon miktarı 80-90'dır. Linyit daha oluşumunu tamamlamamış kömürler linyitleri oluşturur Karbon miktarı 65-70 kadardır. Turba en olgunlaşmamış kömürlerdir ve daha çok bataklıklarda rastlanmaktadır. Nem miktarı yüksek ve karbon miktarı ise 60'ı geçmez. Kömürleşme süreci şekil.1.2'de şematik olarak verilmiştir.



Şekil 1.2. Kömürleşme sürecinin şematik gösterimi (Speight, 1983)

1.2.2. Kömür yapısındaki safsızlıklar

Kömürlerin kömürleşme ortamına göre farklı oranlarda nem içermektedir. Bu oran taş kömüründe % 1-3 ve linyit kömüründe ise % 40-60 oranında olabilmektedir. Kömürlerde yüzey ve bünye nemi olarak tanımlanan iki tür nem tanımlanmıştır. Yüzey nemi kömürde serbest şekilde bulunan sudan, rutubetli hava koşullarından ve kömürün su ile temasından kaynaklanmaktadır. Bünye nemi ise kömür yapısında ki inorganik maddelere bağlı bulunan sudan meydana gelir. Linyitlerde bünye nemi % 60'lara kadar yükselebilmektedir. (Shen vd. 2012).

İkinci safsızlık ise kömür yapısında bulunan anorganik bileşikler yanarken oksitlenerek ve parçalanarak kül adı verilen kalan artık maddedir. Kül tamamen kömür yapısına karışmış fiziksel yöntemlerle kömür yapısından uzaklaştırılabilen önemli bir safsızlıktır. Kömürün yapısındaki külün oluşmasına yol açan inorganik

maddeler silikat, kükürtlü ve sülfatlı mineraller, karbonat mineralleri, fosfatlı mineraller ve tuzlardır. Kömürlerin içerisinde bulunan bu inorganik mineraller kömürün kalitesini direkt olarak negatif yönde etkiler, kül oranının yüksek olması kömürün ısıl değerinin azalmasına, yanmanın zorlaşmasına, nakliye masraflarının artmasına, neden olduğu için yakmadan önce kömür yapısından uzaklaştırılması gerekmektedir (DPT, 2001).

Kömürün yapısındaki kükürt; organik ve inorganik olmak üzere iki ana grupta toplamak mümkündür. Genel olarak, organik kükürt molekülleri kömürün yapısındaki karbonlu gruplara kovalent bağlarla bağlanmakta ve aromatik veya alifatik yapıda oluşabilmektedir. Alifatik yapıdaki kükürt molekülleri termal olarak dayanıksız olmalarına karşın aromatik kükürt molekülleri tiyofenler ve arilsülfidler şeklinde bulunmakta ve bu bileşikler oldukça dayanıklı parçalanmaları zor ve çok yavaştır (Schubert, 1995).

İnorganik kükürt disülfür, sülfat ve elementel olmak üzere üç çeşittir. Piritik kükürt, pirit ve markazit minerallerine bağlı olarak bulunmaktadır. Sülfat kükürdü, kristaller halinde bakır, kalsiyum, demir ve magnezyum tuzları halinde kömürün yapısında bulunmaktadır. Kömürün içerdiği sülfat kükürt miktarı çok azdır. Elementel kükürt de dahil olmak üzere tüm inorganik kükürt molekülleri kömürün yapısına fiziksel olarak bağlı olduklarından kömürden uzaklaştırılmaları fiziksel yöntemlerle yapılabilmektedir (Kargı, 1997).

Kömürde bulunan kükürt yanıcı bir madde olduğu için kömürün ısıl değerini azaltıcı bir etki yapmamaktadır. Ancak enerji üretmek için yakıldığında oluşturduğu SO_x emisyonları halk sağlığı üzerine ciddi zararlar vermekle kalmayıp aynı zamanda toprak, su, ozon tabakası, metal yapılar ve beton binalar vb. üzerinde de ciddi hasara neden olabilmektedir (Li vd. 2010). Kükürt giderme sisteminde kullanılan yöntemler fiziksel, mikrobiyal, kimyasal, pirolitik ve oksidatif yöntemler olarak özetlenebilir.

1.2.3. Ultrases etki ile temiz kömür hazırlama

Kömürden kükürt ve kül giderme yöntemlerinin, yeni nesil teknolojilerinden olan ultrases dalgaların, fiziksel kömür temizleme proseslerinde prosesin etkinliğini artırdığı bulunmuştur (Angle vd., 1988; Buttermore ve Slomka, 1991; Ambedkar vd., 2011; Şahinoğlu ve Uslu, 2013). Ultrasonik dalgaların kimyasal demineralizasyon ve desülfürizasyon proseslerinde kullanıldığında da proses verimliliğini artırdığı belirtilmiştir (Baruah ve Khare, 2007; Ambedkar vd., 2011; Saikia vd., 2014, 2016). Kömür ve su karışımına ultrases dalgalar uygulandığında kömür ve kömürde mineral maddelerin fiziksel bağlarının kırılması mineral maddelerin daha kolay çözünerek uzaklaştırılabildiği kabul edilmektedir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Ratanakandilok vd. (2001), bir kesikli reaktörde metanol/ potasyum hidroksit ve metanol /su ekstraksiyonu ile MaeMoh kömürünün kükürt içeriğini azaltmaya çalışmışlardır. Kül ve kükürt uzaklaştırma işleminde sıcaklık, zaman, kömür boyutu, KOH derişimi ve metanol derişimi etkileri araştırılmıştır. Kükürt giderme koşullarına bağlı olarak, piritik kükürtte % 36-74 aralığında, organik kükürtte % 20-42 aralığında ve toplam kükürtte % 33-62 aralığında azalma gözlenmiştir.

Mukherjee ve arkadaşları (2001) yılında Hindistandeki Makum kömürünün, NaOH çözeltisini ve ardından HCl kullanılarak demineralizasyon ve desülfürizasyonunu araştırmışlardır. Alkali ve asitin aynı çalışmada kullanılmasıyla kükürt ve mineral madde miktarında önemli miktarda azalmalar gözlemlendiği belirtilmiştir. Bu çalışmada; %16 NaOH liç işlemi sonrası % 10 HCl çözeltisinin muamelesi ile kömürde ki kül içeriğinin %43-50 ve organik kükürdün ise % 10 oranında uzaklaştırılmasının mümkün olduğunu belirtmişlerdir.

Mukherjee ve arkadaşları (2003b) yılında demineralizasyon ve desülfürizasyonunu çalışmalarında, kükürt oranı yüksek olan subbitümlü kömürlerin KOH ve asit ile temizlenmelerinin araştırıldığı çalışmada; kömürlerin 95°C ve 150°C'de, önce KOH ve ardından ılımlı asitle (%10 HCl) işlem görmesiyle, mineral madde ve kükürt değişimlerinin gözlemlendiği saptanmıştır. Sonuçlar, 95°C'de KOH ile işlem görmüş kömürün demineralizasyonun % 2-19, desülfürizasyonun % 16-30 aralığında olduğu belirtilmiştir. 150°C'de ise kül miktarının % 1-11 ve kükürt miktarının % 26-43 aralığında olduğunu belirtmişlerdir.

Karaca vd. (2003) yılında Aşkale kömüründen HNO₃ sulu çözeltisi ile piritik kükürt giderilmesini araştırmışlar. Toplam kükürt oranı % 3.22, piritik kükürt % 1.67, organik kükürt % 1.47, ve sülfat kükürdü % 0.08 olan -60, -100 ve -200 meshlik kömür örnekleri yaklaşık 103 °C de % 25'lik nitrik asidin çözeltisi ile işlem sonrası piritik kükürdün neredeyse tamamı uzaklaştırılmıştır.

Liu vd. (2008), düşük sıcaklıkta atmosferik oksidasyon ve alkali çözeltiler kullanarak kimyasal temizleme yöntemlerini birleştiren bir kömür desülfürizasyonu üzerinde çalışmışlardır. Çin'in Yanzhou bölgesinden alınan kömür örneklerinde toplam kükürt oranı % 3.15, inorganik kükürt % 2.36 ve organik kükürt içeriği % 0.79 olan örneklerden oluşmaktadır. Deneyler sonunda elde edilen veriler; 90 °C'de, 0.136 m³/h akış hızında 0.25 M NaOH çözeltisi kullanıldığında organik kükürte % 66, sülfat kükürdünde % 44, piritik kükürte % 15 azalma olduğunu göstermiş olup kömür örnekleri 1 saat süreyle HCl içeren ve pH 'ı 1 olan asidik çözelti içinde bekletildiğinde organik kükürt giderme oranının % 73'e, sülfat kükürdü giderme oranının % 83'e ve piritik kükürt giderme oranının % 84 'e yükseldiği görülmüştür.

Alam vd. (2009), flotasyon ve liç işleminin bir arada yer aldığı bir desülfürizasyon yöntemi kullanarak İran kömürü üzerine çalışmışlardır. Flotasyon işlemine tabi tutulan kömür örnekleri önce kurutulmuş ardından % 30'luk HNO₃ çözeltisinde 1.5 saat ve 90 °C'de liç işlemi ile % 75 oranında desülfürizasyon sağlanmıştır.

Shen vd. (2012), toplam kükürt içeriği % 5.95, piritik kükürt % 1.08, sülfat kükürdü % 0.66 ve organik kükürt oranı % 4.22 olan Çin'in Yunnan eyaletine ait 45 – 75 µm boyut aralığında olan kömürleri 3 saat süreyle, 350 °C sıcaklıkta 200 ml/dk klor akış hızına sahip bir proseste kuru klorlama işlemi uygulamışlardır. Bu işlem sonrasında toplam kükürte % 67.7, piritik kükürte % 93, sülfat kükürdünde % 65.6 ve organik kükürte % 61.6 oranında azalma sağlandığı belirtilmiştir.

Hacıfazlı oğlu ve arkadaşları, 2014 yılında Kastamonu Tosya linyit kömürlernin çeşitli asitlerle liç işlemiyle kül ve kükürt içeriğinin azaltılması için optimum koşulların belirlenmesi deneyini yapmışlardır. İşlemden HF, HCl, H₂SO₄ ve H₃BO₄ kullanılmıştır. En iyi değerler H₃BO₄ kullanıldığında kül değeri % 14.62 den % 8.60'a ve kükürt değeri ise % 8.77 den % 5.95'e düşmüştür. HF liçi ise kömürlerdeki kül değerini % 3.2' ye ve kükür değerinin ise % 4.27'ye düşürüldüğü görülmüştür.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kömür Örneklerinin Seçimi

Bu Çalışmada kullanılan Çayırhan kömürü Park Termik A.Ş'den, Tunçbilek kömürü ise TKİ Garp Linyit işletmesinden temin edilmiştir. Kullanılan örneklerin analiz sonuçları Çizelge 3.1 de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Deneilerde kullanılan kömürlerin analizleri

Ultimate Analiz % (d-b)			Proximate Analiz % (d-b)			
Özellikler	% C	% S	% Sabit C	% Kül	Uçucu madde	Kalori (cal/g)
Tunçbilek	51.96	4.18	44.94	10.68	56.16	4317.98
Çayırhan	50.50	4.76	46.95	16.94	53.04	3993.93

3.1.2. Kullanılan Kimyasallar

Sodyum hidroksit, hidroflorik asit ve borik asit ultrasonik banyoda kömürlerin deneyleri esnasında demineralizasyon ve desülfürizasyon çalışmaları için kullanılmıştır.

3.2 Yöntem

3.2.1. Kömür Numunelerinin Hazırlanması

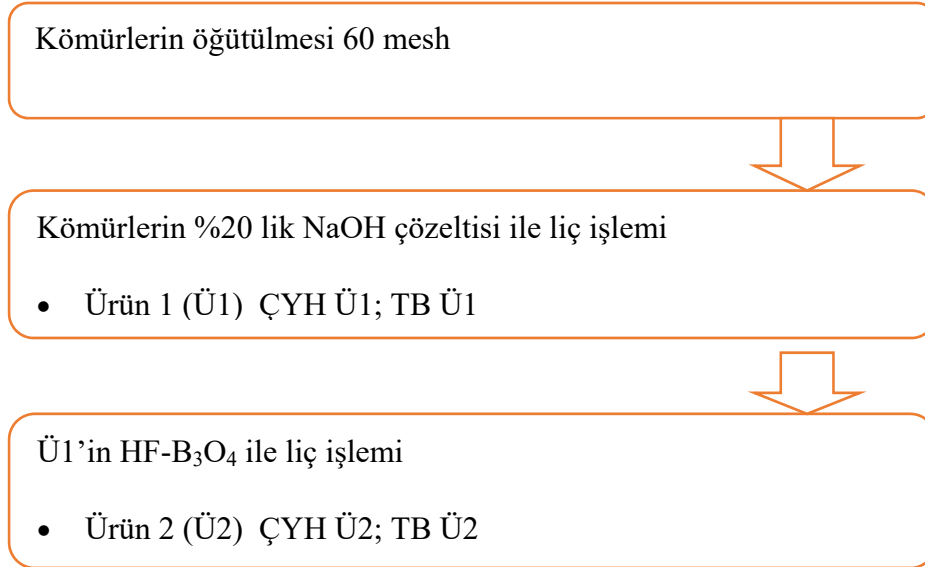
Tunçbilek ve Çayırhan kömürleri, çeneli kırıcıyla parçalandıktan sonra içerisinde 10 kg ağırlığında krom bilyeleri olan bir öğütücü vasıtasıyla öğütülmüştür, öğütülen kömürlerin <60mesh elekten geçenleri kavanozlara

doldurulmuştur. Deneyler içi öğütülen kömür örnekleri, buzdolabında bekletilmiştir.

3.2.2. NaOH ile liç işlemi

Bu yöntemde, 60 mesh (250 μ m)'e kadar öğütülmüş Tunçbilek ve Çayırhan kömürleri ultrasonik banyoda, önce bazik çözelti (%20 lik NaOH) ile işlem görmüştür. İşlem süreleri: 30dk, 60dk, 90dk ; Sıcaklık: 25°C ve 45 °C olarak uygulanmıştır.

6g kömür, 100ml %20'lik NaOH çözeltisi üzerine ilave edilerek yukarda belirtilen sıcaklık ve zaman aralığında ultrases titreşimlerle işlem gerçekleştirilmiştir. İşlem sonunda kömür çözeltisi glass fibre süzgeç kâğıdı üzerinden vakum altında süzölmüştür. İşlem gören kömür süzöntüsünün pH değeri 6–7 olana kadar saf su ile yıkanmıştır. Yıkanan örnek vakum etüvünde 105°C'de 10 saat kurutulduktan sonraki işlemler için derin dondurucuda saklanmıştır. Bu ürün Ü1 olarak adlandırılmıştır.



Şekil 3.1. Liç işlemlerinin akış diyagramı

3.2.3. NaOH ön işlemi görmüş kömürlerin HF-H₃BO₄ ile liç işlemi

NaOH ön işlem görmüş kömür (Ü1) önce % 45 lik HF çözeltisi ile 1saat ultrasonik banyoda karıştırılmış ardından örnekler üzerine derişimi 5.05 mol olan borik asit ilave edilerek buz banyosunda oda sıcaklığına gelene kadar 1saat bekletilmiş ve ardından ultrasonik banyoda tekrar 1 saat liç edilmiştir.

Bu çalışmada, 20 g kömür üzerine 400ml saf su ve 400ml % 45 lik HF çözeltisi ilave edilerek 50°C sıcaklıkta ultrases etkisiyle işlem gördükten sonra 250g borik asit ilave edilir iyice karıştırılmış ve oda sıcaklığına gelene kadar 1 saat buz banyosunda bekletilmiştir. Ardından ultrases titreşimleri altında 1saat liç edilir. Liç işleminden sonra kömür çözeltisi glass fibre süzgeç kâğıdından süzülür. Süzgeç kağıdı üzerinde kalan kömür süzütüsünün pH değeri 6-7 olana kadar saf su ile yıkanmıştır. Yıkanan örnek vakum etüvünde 105°C'de 10 saat kurutulduktan sonra diğer analizler yapılanaya kadar derin dondurucuda saklandı.

3.3. Analizler**3.3.1. Kömür örneklerinin kül tayını**

Ultrasonik banyoda %20 lik NaOH çözeltisiyle işlem görmüş Ü1 HF ve B₃O₄ ile yapılan liç işlemi sonunda elde edilen Ü2 örneklerinin kül analizi gerçekleştirilmiştir.

İşlem görmüş kömür örneklerinin kül analizi TSE 1042 metoduna göre yapılmıştır; 1g kömür örneği porselen krozeler içinde kül fırınında sırasıyla; 250°C'de 30 dakika, 250°C - 500 °C arasında 30 dakika ve 500 °C - 815 °C arasında 60 dakika ısıtılmıştır. 815°C de örnekler 1saat süreyle bekletildikten sonra fırın kapatılmıştır.

Tekrarlanabilir sonuçlar elde etmek için; krozeler ilk tartım sonrası 15 dakika 815 °C'de bekletilmek ve soğutulmak suretiyle tekrar tartımları alınmıştır. Tartımlar sabitlenene kadar aynı işlem tekrarlanmıştır.

3.3.2. C ve S analizi

Orijinal ve işlem görmüş kömürlerin toplam kükürt ve karbon analizleri LECO-SC144DR marka elementel analizörü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada deneysel veriler iki kez tekrarlanan deneylerin ortalaması alınarak verilmektedir. İki deney farkı ± 0.5 den fazla olduğu durumlarda deneyler üçüncü kez tekrarlanmıştır.

3.3.3. Isıl Değer Tayini (cal/g)

Orijinal ve işlem görmüş kömürlerin ısıl değerleri IKA-C200 marka cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada deneysel veriler iki kez tekrarlanan deneylerin ortalaması alınarak verilmektedir.

3.3.4. Uçucu madde tayini

Orijinal kömür örneklerinin uçucu madde analizi ASTM D3175-17 metoduna göre yapılmıştır. 1g kömür örneği 950 ± 20 °C'ye gelmiş kül fırınında 7 dakika bekletildikten sonra krozele fırından çıkartılarak bir desikatörde oda sıcaklığına gelene kadar bekletilmiştir.

Uçucu madde miktarının hesaplaması aşağıdaki eşitliğe göre yapılmıştır.

$$UM = \% D - \% R$$

$$\% D = 100 \times [(A-B) / C]$$

A = Kroze + numunenin ısıtılmadan önceki ağırlığı

B = Kroze + numunenin ısıtıldıktan sonraki ağırlığı

C = Kullanılan numune miktarı

R = Rutubet

D = % Ağırlık kaybı

3.3.5. FTIR analizleri

Orijinal kömür örneği ve NaOH ile işlem gören örneklerin FTIR analizleri JASCO- FT/IR-6700 kullanılarak gerçekleştirildi. Analiz edilecek örnekler KBr (1:50) ile karıştırılarak ince tablet olarak hazırlanarak kullanıldı. Çalışma aralığı 4400-400 cm^{-1} olarak belirlendi.





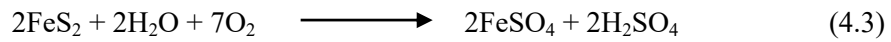
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Desülfürizasyon Çalışmaları

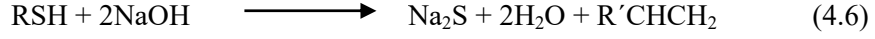
Çayırhan (ÇYH) ve Tunçbilek (TB) kömürlerinin NaOH çözeltisi ile ultrasonik banyoda 25°C ve 45°C de, 30-90 dakika arasında desülfürizasyon ve deminerilizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sonunda elde edilen kömürlerde % S, % C, ısıl değer ve uçucu madde analizleri yapılmıştır. Bu analizlere ait sonuçlar Çizelge 4.1 ve 4.2 de verilmiştir.

4.1.1. NaOH çözeltisi ve ultrasans etkisiyle liç işlemleri

Alkali liç yöntemle yapılan deminerilizasyon ve desülfürizasyon çalışmalarında çoğunlukla inorganik kükürt ve az miktarda organik kükürdün uzaklaştırıldığını bilinmektedir (Balaz 2001, Mukherjee 2003a, Ehsani 2006). Üzerinde çalışılan kömürün kaynağına ve minerolojik yapısına göre desülfürizasyon oranları farklılık gösterebilmektedir. İnorganik kükürt giderilmesi sülfatın çözünmesine, piritik kükürdün çözünebilir sülfatlara dönüşmesine bağlı olarak aşağıdaki reaksiyonlardaki gibi gerçekleşir (Mukherjee vd. 2003a, Liu vd. 2008).



Organik kükürt kaybı ise kömürdeki tiyollerin ve sülfidlerin uzaklaştırılmasına bağlı olarak gerçekleşir (Mukherjee vd. 2003a). Desülfürizasyon sırasında organik fonksiyonel gruplar aşağıdaki reaksiyonlarda da gösterildiği gibi (tiyoller ve disülfidler) çözünür tuzlara dönüşmektedir (Liu vd. 2008).



4.1.1.1. ÇYH kömürüne ait çalışma sonuçları

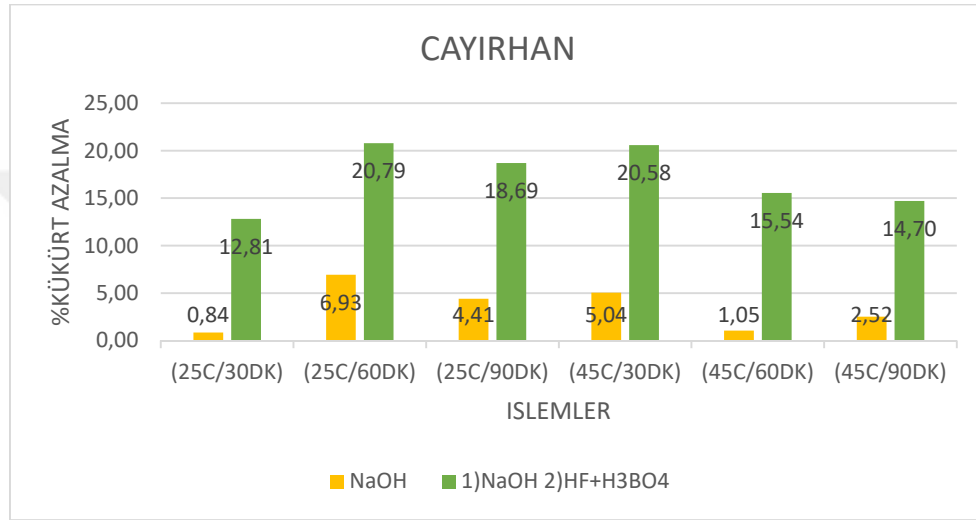
Çizelge 4.1'de ki sonuçlara bakıldığında oda sıcaklığında ultrases etkileşimi ve NaOH ile liç işlemi sonrası ÇYH kömüründen en fazla kükürt azalması 25°C ve 60dk lık işlem sonunda gözlemlenmiştir. Orijinal kömürün kükürt miktarı % 4.76 iken bu işlem sonunda % 4.43 olmuştur. Bu da 25°C ve 60dk % 20 lik NaOH çözeltisiyle ultrases etkisinde ÇYH kömüründen ~% 7 oranında kükürt giderildiğini gösterir. Bu çalışma dışında diğer koşullar da yapılan denemelerde kükürt miktarındaki azalmalar % 0.8 – 4.4 arasında değişmiştir.

NaOH ile liç işleminde 45°C çalışma sıcaklığında da gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığın artırılmasının kükürt miktarındaki azalma üzerine farklı bir etkisi olmamıştır.

Çizelge 4.1. Çayırhan kömürünün NaOH ile işlem sonrası analiz sonuçları

Kömür örnekleri	%S	%C	%Kül	Isıl değeri (cal/g)	% Uçucu made
ÇYH-ORJ	4.76	50.50	16.94	3993.93	53.04
ÇYH-(NaOH-25°C /30dk)	4.72	51.43	23.95	5186.73	46.63
ÇYH-(NaOH-25°C /60dk)	4.43	52.61	23.63	5337.65	47.88
ÇYH-(NaOH-25°C /90dk)	4.55	53.63	18.46	5336.71	48.13
ÇYH-(NaOH-45°C /30dk)	4.52	52.70	19.06	5416.46	50.73
ÇYH-(NaOH-45°C /60dk)	4.71	53.35	23.29	5447.02	49.13
ÇYH-(NaOH-45°C /90dk)	4.64	52.80	22.55	5467.56	48.19

Şekil 4.1.den görüleceği üzere 45°C de yapılan liç işleminde kükürt miktarındaki azalma en hızlı olarak ilk 30dk içinde gerçekleşmiş ve zamanın uzatılmasının kükürt giderilmesi üzerine olumlu bir etkisi olmamıştır. Buna göre en fazla % 5.0 oranında kükürt azalması sağlanabilmiştir.



Şekil 4.1. Çayırhan kömürünün NaOH ve NaOH ile işlem sonrası HF + H₃BO₄ ile liç işlemleri sonrası % S azalma miktarları

4.1.1.2. TB kömürüne ait çalışma sonuçları

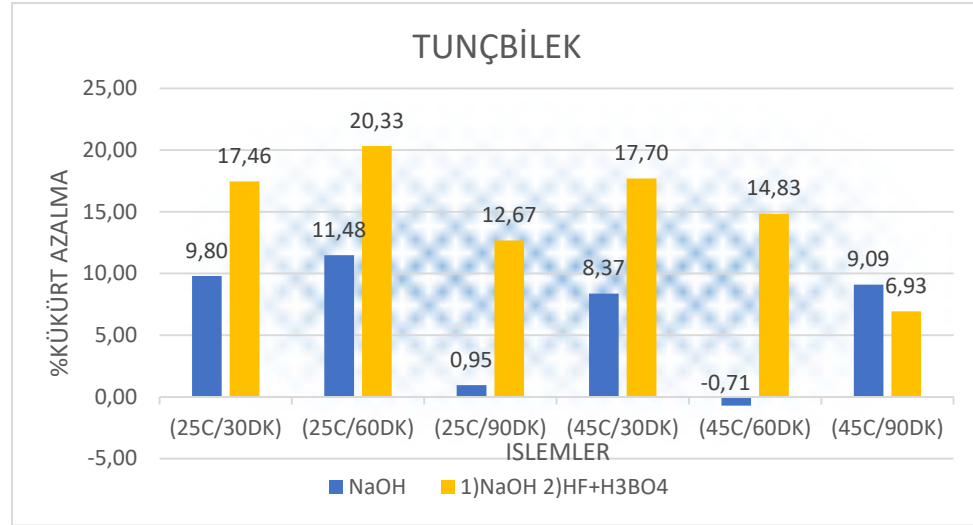
Çizelge 4.2’de ki sonuçlara bakıldığında da oda sıcaklığında ultrases etkileşimi ve NaOH ile liç işlemi sonrası TB kömüründen de en fazla kükürt azalması 25°C ve 60dk lık işlem sonunda görülmüştür. Orijinal kömürün % S miktarı % 4.18 iken bu işlem sonunda % 3.7 olmuştur. Bu da 25°C ve 60dk % 20 lik NaOH çözeltisiyle USB de işlem gören TB kömüründen % 11.50 oranında kükürt giderildiğini gösterir. Çalışma sıcaklığı 45°C olarakta çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığın artırılmasının ÇYH kömüründe de olduğu gibi kükürt miktarındaki azalma üzerine farklı bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir.

Şekil 4.3 ve Çizelge 4.2.den görüleceği üzere 45°C de yapılan liç işleminde kükürt miktarındaki azalma % 9.1 olarak 45°C ve 90dk lık işlem sonunda görülmüştür.

Zamanın uzatılmasının kükürt giderilmesi üzerine olumlu bir etkisinin olmadığını söylemek mümkündür.

Çizelge 4.2. TB kömürünün NaOH ile liç işlem sonrası analiz sonuçları

Kömür örnekleri	%S	%C	%Kül	Isıl değeri (cal/g)	% Uçucu made
TB -ORJ	4.18	51.96	10.68	4317.98	56.16
TB -(NaOH-25°C /30dk)	3.77	55.46	9.00	5066.14	48.73
TB -(NaOH-25°C /60dk)	3.70	56.70	8.05	5339.32	49.42
TB -(NaOH-25°C /90dk)	4.14	59.37	13.15	5381.59	63.75
TB -(NaOH-45°C /30dk)	3.83	56.00	11.62	5374.91	58.57
TB -(NaOH-45°C /60dk)	4.21	62.80	8.94	5377.29	50.75
TB -(NaOH-45°C /90dk)	3.80	58.90	10.57	5399.74	49.91



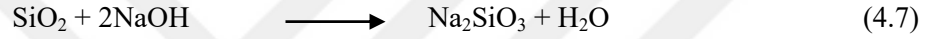
Şekil 4.2. Tunçbilek kömürünün NaOH ve NaOH ile işlem sonrası HF + H₃BO₄ ile liç işlemleri sonrası %S azalma miktarları.

4.1.2. Demineralizasyon Çalışmalarına ait sonuçlar

4.1.2.1. NaOH ile liç işlemlerine ait sonuçlar

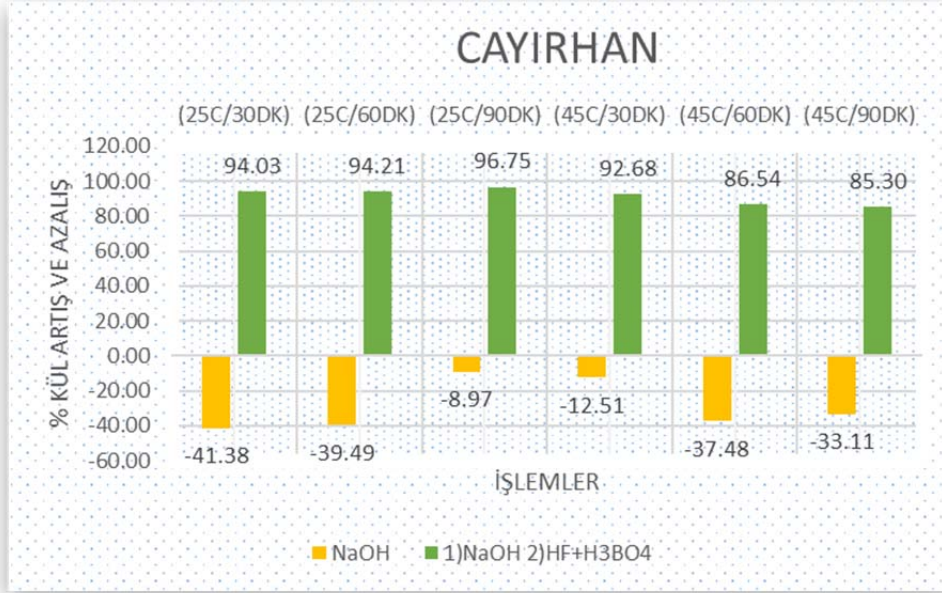
4.1.2.2. ÇYH ve TB Kömürüne ait demineralizasyon sonuçlar

ÇYH kömürünün ultras es etkisi ve NaOH ile demineralizasyon ve desülfürizasyon işlem sonrası kurutulduğunda üzerinde mineral kristaller oluştuğu gözlenmiştir. Alkali ile yapılan diğer çalışmalarda da bu kristallerin oluşumuna literatürde rastlanılmaktadır. Alkali reaktifler, kömürde bulunan silika ve alümina ile aşağıdaki reaksiyonlardaki gibi çözünür silikatlar ve alüminatlar oluşturmaktadır (Mukherjee vd. 2003a).



Oda sıcaklığında ultras es etkileşimi ve NaOH ile liç işlemi sonrası Çayırhan kömürünün kül miktarında bir artış gözlenmiştir. Bu artışa en çok 25°C ve 30dk lık işlem sonunda rastlanmıştır. Orijinal kömürün kül miktarı % 16.94 iken bu işlem sonunda % 23.95 olmuştur. Bu da 25°C ve 30dk % 20 lik NaOH çözeltisiyle ultras es etkisinde ÇYH kömürünün kül miktarında % 41.38 lik bir artış olduğunu göstermektedir. Bu işlemde sıcaklığı 45°C yaparak ta çalışılmıştır. Sıcaklığın artırılmasının kül miktarındaki azalma üzerine farklı bir etkisi olmamıştır.

Şekil 4.2.den görüleceği üzere 45°C de yapılan liç işleminde kül miktarındaki artma en fazla 45°C ve 60dk içinde % 37.48 olarak gerçekleşmiş sıcaklığın artırılması ve zamanın uzatılmasının bu çalışmada kül giderilmesi üzerine olumlu bir etkisi olmamıştır. Kül miktarındaki bu artışlar yukarıda değinildiği gibi liç işlemi sırasında $[\text{Na}_a (\text{AlO}_2)_b (\text{SiO}_2)_c]$ oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

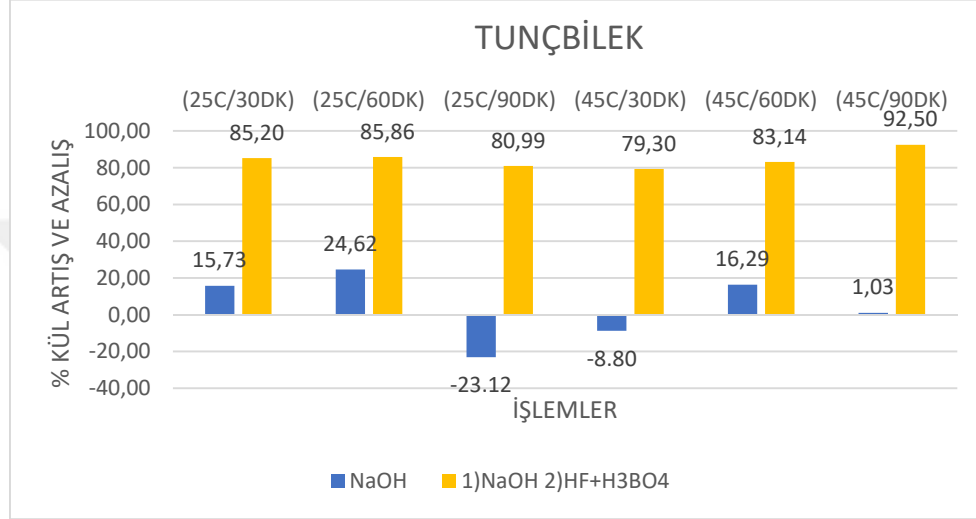


Şekil 4.3. ÇYH kömürünün NaOH ve HF + H₃BO₄ ile liç işlemleri sonrası % kül artış ve azalma miktarları.

Oda sıcaklığında NaOH ile ultrasonik banyoda liç işlemi sonrası TB kömürünün kül miktarında ÇYH kömüründen farklı olarak bir azalma gözlenmiştir. Orijinal kömürün kül miktarı % 10.68 iken 60dk lık işlem sonunda % 8.00 olmuştur. Bu da 25°C ve 60dk % 20 lik NaOH çözeltisiyle ultrases etkisinde TB kömürün kül miktarının % 24.6 oranında azaldığını gösterir. Aynı ortamda 90dk lık işlem sonunda ise kül oranı % 13.15 olarak saptanmıştır. Bu işlem sonrası kül miktarında ki artış orijinal kömüre göre % 23.12 olarak belirlenmiştir. Sıcaklığın 45°C'ye artırılmasının kül miktarındaki azalma üzerine olumlu bir etkisinin olmadığı saptanmıştır.

Şekil 4.4.den görüleceği üzere 45°C de yapılan liç işleminde kül miktarındaki azalma en fazla 45°C ve 60dk işleminde gerçekleşmiş ve işlem gören kömürün kül miktarı % 8.94 olarak saptanmıştır ve bu da orijinal kömüre göre % 16.29 oranında kül miktarında bir azalma olduğunu gösterir. Aynı zamanda bu işlemde 30dk larda kül oranında hafif bir artış görülmüştür (% 8.80) ve 90dk

işlem de ise kül miktarının çok çok az oranda azaldığı gözlenmiştir (% 1.02). Sıcaklığın ve işlem süresinin artırılmasının bu çalışmada kül giderilmesi üzerine olumlu bir etkisinin olmadığı saptanmıştır.



Şekil 4.4. Tunçbilek kömürünün NaOH ve NaOH ile işlem sonrası HF + H₃BO₄ ile liç işlemleri sonrası % kül artış ve azalma miktarları.

4.1.3. NaOH çözeltisi ve ultrases etkisiyle işlem gören kömürlerin ultimate ve proximate analiz sonuçları

4.1.3.1. Isıl değer analizleri

ÇYH kömürünün ultrases etkisi ve % 20 lik NaOH çözeltisiyle yapılan liç işlemi sonunda elde edilen kömürlerin ısıl değerleri analiz edilmiştir. Liç işleminin ısıl değerinde artışa neden olduğu saptanmıştır.

ÇYH Orjinal kömürünün ısıl değeri 3993.93 cal/g iken liç işlemi sonunda elde edilen kömürlerin ısıl değerlerinde artış gözlenmiştir. 25°C lik işlemlerde ısıl değer % 33.70 artarak 5337.65 (cal/g) olarak 25°C /60dk işlemde elde edilen üründe görülmüştür. Sıcaklığın 45°C olduğu işlemlerde ise en yüksek ısıl değer 5467.56 (cal/g) olarak 90dk lık işlemde gözlenmiştir.

TB Orjinal kömürünün ısıl değeri 4317.98 cal/g iken liç işlemi sonunda elde edilen temiz kömürlerin ısıl değerlerinde artış gözlenmiştir. 25°C lik işlemlerde en yüksek ısıl değer % 20 lik bir artışla 5381.59 (cal/g) olarak 25°C /90dk işleminde görülmüştür. Benzer şekilde sıcaklığın 45°C olduğu işlemlerde ise en yüksek ısıl değer % 25 lik bir artışla 5399.74 (cal/g) olarak 90dk lık işlemde gözlenmiştir.

4.1.3.2. Uçucu madde miktarındaki değişimler

ÇYH kömürünün ultras es etkisi ve % 20 lik NaOH çözeltisiyle yapılan liç işlemi sonunda elde edilen kömürlerin uçucu madde miktarındaki değişimlerde takip edilmiştir. Genel olarak uçucu madde miktarının liç işlemi sonrası azaldığı belirlenmiştir. Uçucu made tayını kömür veya kük örneklerinin belirli kurşularda ısıtma sonrası ağırlık kaybı tesbit edilerek belirlenmektedir (ASTM D 3175-17).

Orijinal kömürde uçucu madde miktarı % 53.04 iken oda sıcaklığında %20 NaOH çözeltisiyle ultras es etkisinde yapılan liç işlemleri sonunda en yüksek uçucu made miktarı % 48.13 olarak 25°C ve 90dk da gözlenmiştir sıcaklığın 45°C olduğu işlemlerde ise % 50.73 olarak 45°C /30dk da görülmüştür.

Ultras es etkisi ve NaOH çözeltisiyle yapılan liç işlemi sonunda elde edilen TB kömürünün uçucu madde miktarındaki değişimler analiz edildiğinde genel olarak uçucu madde miktarının liç işlemi sonrası azaldığı belirlenmiştir. Orijinal kömürde uçucu madde miktarı % 56.16 iken oda sıcaklığında yapılan liç işlemleri sonunda uçucu madde % 48.73 olarak (25°C ve 30dk) da gözlenmiştir sıcaklığın 45°C olduğu işlemlerde ise % 49.91 olarak (45°C /90dk) da görülmüştür.

4.1.3.3. % C miktarındaki değişimler

NaOH ile liç işlemi sonunda elde edilen kömürlerin % C miktarındaki değişimlere ait sonuçlar Çizelge 4.1.de verilmiştir. NaOH ile liç işlemi sonrasında beklenildiği gibi % C miktarında bir artış gözlenmiştir. ÇYH kömürünün % C oranı % 50.5 iken işlem sonunda % C miktarı % 53.6 olmuştur. Sıcaklığın 45°C'ye çıkartıldığı işlemlerde ise % C miktarında önemli bir değişiklik görülmemiştir.

NaOH ile liç işlemi sonunda elde edilen TB kömürünün % C miktarındaki değişikliklere ait sonuçlar Çizelge 4.2.de verilmiştir. Ultrasonik banyoda NaOH ile liç işlemi sonrasında beklenildiği gibi % C miktarında bir artış gözlenmiştir. TB orijinal kömürünün % C oranı % 51.96 iken oda sıcaklığında liç işlemi sonunda % C miktarı % 59.37 olmuştur. Sıcaklığın 45°C'ye çıkartıldığı işlemlerde ise en yüksek % C miktarı 45°C ve 60dk lık işlem sonunda % 62.8 olarak görülmemiştir.

4.2. NaOH çözeltisi ve ultrases etkisiyle ön işlemi görmüş kömürlerin HF-B₃O₄ ile liç işlemi

ÇYH ve TB kömürlerinin %20 lik NaOH çözeltisinde ultrases etkisiyle 25°C ve 45°C de, 30-90 dakika arasında desülfürizasyon ve deminerilizasyon çalışmaları gerçekleştirildi. Bu işlem sonunda elde edilen kömürlerde % S, % C, kül, ısıl değeri ve uçucu madde analizleri yapılmıştır. Bu analizlere ait sonuçlar Çizelge 4.3 ve 4.4 de verilmiştir.

4.2.1. ÇYH ve TB kömürlerine ait desülfürizasyon sonuçları

Çizelge 4.3'te verilem sonuçlara bakıldığında oda sıcaklığında %20 lik NaOH çözeltisi ve ultrases etkisiyle ön işlemi görmüş ÇYH kömürünün HF-B₃O₄ ile liç işlemi sonrası en fazla kükürt azalması 25°C ve 60dk lık işlem sonunda gözlemlenmiştir. Orijinal kömürün % S miktarı % 4.76 iken bu işlem sonunda % 3.71 olmuştur. Bu da 25°C ve 60dk güçlü asidik çözeltiler ile ultrases etkisinde orijinal kömüründen ~% 20.8 Oranında kükürt giderildiği göstermektedir.

HF-B₃O₄ ile liç işleminde 45°C sıcaklıkta da çalışmalar gerçekleştirilmiştir. 45°C sıcaklıkta yapılan liç işlemlerinde kükürt miktarında gözlenen en çok azalma 45°C ve 30dk lık işlem sonunda görülmüştür. Bu işlem sonunda kükürt miktarı % 3.78 olmuştur. Bu da % 20.58 oranında kükürt giderildiğini gösterir ken aynı zaman da sıcaklığın bu işlem de çok etkili olmadığını da göstermiştir.

Çizelge 4.3. Çayırhan kömürünün NaOH ve NaOH ile işlem sonrası HF + H₃BO₄ ile liç işlemleri sonrası analiz sonuçları.

Kömür örnekleri	%S	%C	%Kül	Isıl değeri (cal/g)	% Uçucu made
ÇYH-ORJ	4.76	50.50	16.94	3993.93	53.04
ÇYH-(NaOH-25°C /30dk)- HF+H ₃ BO ₄	4.15	62.26	1.01	5587.68	50.74
ÇYH-(NaOH-25°C /60dk)- HF+H ₃ BO ₄	3.71	62.92	0.98	5684.15	51.75
ÇYH-(NaOH-25°C /90dk)- HF+H ₃ BO ₄	3.87	61.51	0.55	5852.03	52.57
ÇYH-(NaOH-45°C /30dk)- HF+H ₃ BO ₄	3.78	63.86	1.24	5888.09	54.12
ÇYH-(NaOH-45°C /60dk)- HF+H ₃ BO ₄	4.02	60.50	2.28	5944.92	50.06
ÇYH-(NaOH-45°C /90dk)- HF+H ₃ BO ₄	4.06	60.30	2.49	5948.98	49.99

Çizelge 4.4’de ki sonuçlara bakıldığında oda sıcaklığında ultrases etkileşimi ve güçlü asidik çözeltiler (HF-B₃O₄) ile liç işlemi sonrası TB kömüründen en fazla kükürt azalması 25°C ve 60dk lık işlem sonunda görülmüştür. Orijinal kömürün % S miktarı % 4.18 iken bu işlem sonunda % 3.33 olmuştur. Bu da TB kömüründen ~% 20.33 oranında kükürt giderildiğini gösterir. Sıcaklığın 45°C’ye artırılmasının kükürt miktarındaki azalma üzerine farklı bir etkisi olmamıştır. Çizelge 4.4.den görüleceği üzere 45°C de yapılan liç işleminde kükürt miktarındaki azalma 45°C ve 30dk lık işlem sonunda orijina kömüere göre % 17.7 oranında bir azalma görülmüştür.

Çizelge 4.4. Tunçbilek kömürünün NaOH ve NaOH ile işlem sonrası HF + H₃BO₄ ile liç işlemleri sonrası analiz sonuçları.

Kömür örnekleri	%S	%C	%Kül	Isıl değeri (cal/g)	% Uçucu made
TB-ORJ	4.18	51.96	10.68	4317.98	56.16
TB -(NaOH-25°C/30dk)-HF+H ₃ BO ₄	3.45	63.46	1.58	5711.85	49.62
TB -(NaOH-25°C /60dk)-HF+H ₃ BO ₄	3.33	65.13	1.51	6119.48	49.89
TB -(NaOH-25°C /90dk)-HF+H ₃ BO ₄	3.65	60.55	2.03	6161.04	50.94
TB -(NaOH-45°C /30dk)-HF+H ₃ BO ₄	3.44	57.73	2.21	6169.87	51.07
TB -(NaOH-45°C /60dk)-HF+H ₃ BO ₄	3.56	60.07	1.80	6186.83	50.19
TB -(NaOH-45°C /90dk)-HF+H ₃ BO ₄	3.89	51.14	0.82	6187.78	48.93

4.2.2. HF-B₃O₄ işlem sonra kömürlerin demineralizasyon analiz sonuçları

4.2.2.1. ÇYH ve TB kömürlerinin demineralizasyon sonuçları

25°C sıcaklık ve 90 dk ultrases etkileşimi altında HF-B₃O₄ liç işlemi sonrası ÇYH kömürünün kül miktarında beklenen azalma gözlenmiştir. Orijinal kömürün kül miktarı % 16.94 iken bu işlem sonunda % 0.55 olmuştur. Bu da 25°C ve 90dk da güçlü asidik çözelti ve ultrases etkisinde ÇYH kömüründe ~ % 81 oranında kül azalmasını gösterir. Bu işlem 45°C sıcaklıkta da yapılmıştır ancak sıcaklığın artırılmasının kül miktarındaki azalma üzerine oda sıcaklığındaki çalışmadan farklı bir sonuç saptanmıştır. Şekil 4.2.den görüleceği üzere 45°C de yapılan liç işleminde ÇYH kömürünün kül miktarındaki azalma en yüksek 45°C ve 30dk içinde % 92.68 olarak gerçekleşmiştir.

HF-B₃O₄ çözeltilerinde ultrases dalgaların etkisiyle oda sıcaklığında liç işlemi sonrası TB kömürünün kül miktarında beklenen en fazla azalma 25°C ve 60dk lık işlem sonunda görülmüştür. Orijinal kömürün % kül miktarı % 10.68 iken bu işlem sonunda % 1.51 olmuştur. Bu da % 85.9 oranında külün uzaklaştırıldığını gösterir. Şekil 4.4 den görüleceği üzere 45°C de yapılan liç işleminde kül miktarı 45°C ve 90dk lık işlem sonunda % 0.82 olarak saptanmış ve orijinal kömüre göre % 92.5 oranında kül azalması gözlenmiştir.

4.2.3. HF-B₃O₄ işlem sonra kömürlerin analiz sonuçları

4.2.3.1. Isıl değer analizleri

Liç işlemi sonrasında elde edilen kömürlerin ısıl değerleri analiz edilmiştir. ÇYH orijinal kömürünün ısıl değeri 3993.93 cal/g iken liç işlemi sonunda elde edilen temiz kömürlerin ısıl değerlerinde artış gözlenmiştir. 25°C lik işlemlerde en yüksek ısıl değer 5852 (cal/g) olarak 25°C /90dk işleminde görülmüştür (% 46.55 artış). Sıcaklığın 45°C olduğu işlemlerde ise ısıl değeri % 49,00 artışla 5948.98 (cal/g) olarak 90dk lık işlemde gözlenmiştir.

Liç işlemi sonrasında ki analizlere göre elde edilen kömürlerin ısıl değerleri çizelge 4.4.te verilmiştir. TB Orjinal kömürünün ısıl değeri 4317.98 cal/g ikeni liç işlemi sonunda elde edilen temiz kömürlerin ısıl değerlerinde artış gözlenmiştir. (% 42.71) 25°C lik işlemlerde en yüksek ısıl değer 6161.04 (cal/g) olarak 25°C /90dk işleminde görülmüştür. Sıcaklığın 45°C olduğu işlemlerde ise ısıl değer % 43.31 artışla 6187.78 (cal/g) olarak 90dk lık işlemde saptanmıştır.

4.2.3.2. Uçucu made diğerdeki değişmeler

Genel olarak işlem gören kömürlerin uçucu madde miktarı azalmıştır. ÇYH orijinal kömürünün uçucu madde miktarı % 53.04 iken oda sıcaklığında HF-B₃O₄ asidik çözeltileri ile ultrases etkisinde yapılan liç işlemleri sonunda uçucu made azalması % 52.57 olarak 25°C ve 90dk da gözlenmiştir. 45°C – 30dk işlem sonunda ise U.M. miktarı % 54,12 olarak saptanmıştır.

TB orijinal kömüründe ise uçucu madde miktarı % 56.16 iken 25°C ve 90dk lık işlem ile en yüksek uçucu madde % 50.94 ve 45°C – 30dk işlemi sonunda ise % 51.07 olarak saptanmıştır.

4.2.3.3. % C miktarındaki değişimler

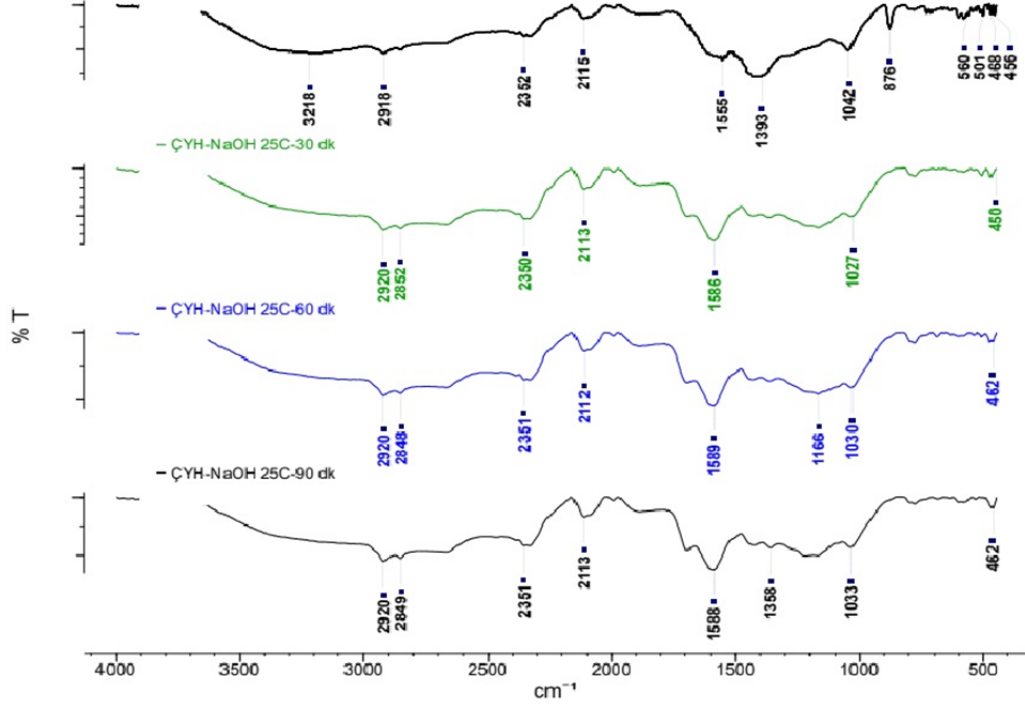
HF-B₃O₄ ile liç işlemi sonunda elde edilen kömürlerin % C miktarındaki değişikliklere ait sonuçlar Çizelge 4.3.de verilmekte. Oda sıcaklığında yapılan işlem sonrasında % C miktarında beklenen artış gözlenmiştir. ÇYH kömürünün % C oranı % 50.5 iken % 20 NaOH çözeltisi ve ultrases etkisinde liç edilmiş kömürün oda sıcaklığında HF-B₃O₄ ile liç işlemine tabi tutulmuştur. İşlem görmüş kömürün % C miktarı en çok 25°C ve 60dk da % 62.92 olmuştur. ÇYH kömürünün ultrases etkisi ve HF-B₃O₄ ile liç işlemlerinde Sıcaklık 45°C'ye çıkartıldığında % C oranı 45°C ve 30dk da % 63.86 ya yükseldiği gözlenmiştir.

HF-B₃O₄ ile liç işlemi sonunda elde edilen TB kömürünün % C miktarındaki değişikliklere ait sonuçlar Çizelge 4.4'de verilmiştir. Ultrasonik banyoda önce HF ve ardından buz banyosunda B₃O₄ ile liç işlemi sonrasında % C miktarında beklenen artış gözlenmiştir. TB orijinal kömürünün % C oranı % 51.96 iken oda sıcaklığında ultrases etkisi ve HF-B₃O₄ ile liç işlemi sonunda % C miktarı 25°C ve 60dk lık işlemde % 65.13 olmuştur. İşlem sonunda karbon miktarındaki artış % 13.17 olarak belirlenmiştir. Sıcaklığın 45°C'ye çıkartıldığı işlemlerde ise en yüksek % C miktarı 45°C ve 60dk lık işlem sonunda % 60.07 olarak saptanmıştır.

4.2.3.4. FT-IR analizleri

ÇYH ve TB kömürlerinin ultrasonik banyoda NaOH çözeltisiyle işlem görmesi sonunda kül miktarındaki artışın anlaşılabilmesi için FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Kül miktarındaki artışlar en fazla CYH örneklerinde gözlemlendiği için CYH orijinal kömür ve (ÇYH-NaOH 25C⁰/30dk, ÇYH-NaOH 25C⁰/60dk, ÇYH-NaOH 25C⁰/90dk) örneklerine ait FTIR spektrumları şekil 4.5'de verilmiştir. ÇYH orijinal ve işlem görmüş kömür örneklerinde 3300-3600cm⁻¹ aralığında geniş

absorpsiyon bandı O-H gruplarına ait kovalent bağın gerilmesinden kaynaklanmaktadır (Balachandran,2014). 2700-2980 cm^{-1} de ise simetrik ve asimetrik C-H bağlarının gerilme piki dir ve kömür yapısında metil ve metilen gruplarının varlığını gösterir. 1590-1700 cm^{-1} aralıklarda belirlenen C=O gruplarına ait absorpsiyon bandı dir. 1600-1500 cm^{-1} aralığında aromatik C=C bağına ait absorpsiyon bandı oldukça zayıftır ve bu düşük ranklı kömürlerde aromatik grupların az olduğunun göstergesi dir. 1500-1000 cm^{-1} aralığında gözlenen pik C-O-R bağlarına aittir. 1000-1130 cm^{-1} aralığında Si-O-Si asimetrik gerilimi olduğu, 1300-1350 cm^{-1} aralığında S-O bağlarından kaynaklandığı düşünülmektedir (Saikia 2007). Aynı zamanda 400-600 cm^{-1} aralığında mineral maddeler, 600-700 cm^{-1} aralığında C-S, 528-535 cm^{-1} aralığında kil ve silikatlara ait bantlar görülmektedir (Oztas 2000, Georgakaopoulus 2003). Orijinal kömürün FTIR spektrumunda 3600-4000 cm^{-1} aralığında mineral maddeler den kaynaklı absorpsiyon pikleri şiddetli değilken işlem görmüş kömürlerde ki bileşenler de daha belirgin gözlenmektedir. 450-850 cm^{-1} aralığında minral madde ve kükürt den kaynaklanan absorban pikleri gözlenmiştir. Orijinal kömür spektrumunda 450-850 cm^{-1} aralığında kükürtlü bileşenlerden kaynaklanan absorpsiyon pikleri işlem görmüş kömürlerin FTIR spektrumlarında 450-550 cm^{-1} aralığında ki piklerden daha az olduğu görülmüştür. Bu da işlem görmüş ÇYH kömürlerinde kükürt miktarı azalırken mineral maddelerde bir artış olduğunu göstermektedir. Aynı şekilde Si-O-Si bağlarına ait 1000-1150 cm^{-1} aralığında gözlenen piklerin şiddetinin işlem görmüş (ÇYH-NaOH 25C⁰/30dk, ÇYH-NaOH 25C⁰/60dk, ÇYH-NaOH 25C⁰/90dk) kömürlerin spektrumlarında artışı saptanmıştır. Bu sonuçlar işlem görmüş kömürlerde kül artışının nedenlerini açıklayabilmektedir.



Şekil 4.5. (ÇYH-Orj, ÇYH-25C⁰/30dk, ÇYH-25C⁰-60dk ve ÇYH-25C⁰-90dk) ait FTIR analiz sonuçları



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında Çayırhan ve Tunçbilek kömürleri ile yapılan araştırmada, ultrases etkisiyle sıcaklık, zaman, asit ve bazik değişkenlerine bağlı olarak kömürden kül ve kükürt uzaklaştırılması ile temiz kömür hazırlanmaya çalışılmıştır.

Sonuçları aşağıdaki gibi özetlemek mümkündür.

- i) Ultrases etkisi ile ÇYH ve TB kömürlerinin desülfürizasyon ve demineralizasyonun da % 20 lik NaOH çözeltisi kullanarak yapılan çalışmalarda seçilen sıcaklık, zaman ve NaOH derişiminin etkili olmadığı saptanmıştır.
- ii) NaOH ile ultrasonik banyoda liç işlemi görmüş kömür üzerinde mineral kristaller oluştuğu, bu mineral kristallerin sodyum alümina silikat mineralleri olabileceği ve NaOH çözeltisi kullanıldığında kömürün örneklerinin yapısında mevcut alüminyum oksit ve silisyum oksitlerin NaOH ile tepkimeye girerek sodyum alüminasilikatlara dönüştüğü düşünülmektedir. Bu da kömürde gözlenen kül artışını açıklayabilmektedir.
- iii) NaOH ile işlem görmüş kömür örneklerinin ultrasonik banyoda güçlü asidik çözeltilerle (HF+H₃BO₄) işlem sonrası % S ve % kül mitalarında önemli azalmalar saptanmıştır. ÇYH kömürü için en iyi koşulların 25°C ve 90dk lık işlem olduğu saptanırken, TB kömürü için bu koşulun 25°C ve 60dk olduğu belirlenmiştir.
- iv) % 20 lik NaOH ile yapılan ön işlem sonrası HF+H₃BO₄ ile yapılan liç işlemlerinin elde edilen temiz kömürün ısıl değeri üzerinde de olumlu etkisi saptanmıştır. Orijinal ÇYH kömürünün ısıl değeri HF+H₃BO₄ işlemi sonrası % 49.00 oranında artarken TB orijinal kömürünün de ise HF+H₃BO₄ işlemi sonrası ısıl değer en fazla % 43.31 oranında artmıştır

v) Sonuç olarak bu çalışma diğer kömür temizleme yöntemleriyle kıyaslandığında:

- İşlemin tek cihazda (ultrases etkisinden faydalanması).
- Kısa işlem süresi.
- Düşük sıcaklık.
- Türkiyede kaynak olarak çok bulunan borik astin liç işleminde kullanılması.

En önemli avantajları olarak belirtmek mümkündür.

vi) Bu çalışmada ÇYH ve TB kömürlerinin organik kükürt ve inorganik kükürt miktarlarındaki değişimler çalışılmamıştır bu değerlendirilmelerin de yapılması gelecek çalışmalarda önerilir.

KAYNAKLAR

- Ahnonkitpaint, E., Prasassarakich P., 1989. Coal desulphurization in aqueous hydrogen peroxide. *Fuel*, 68, 819–824.
- Alam, H.G., Moghaddam, A.Z. and Omidkhah, M.R. 2009. The influence of process parameters on desulfurization of Mezino coal by HNO₃/HCl leaching. *Fuel Processing Technology*, 90, 1-7.
- Ambedkar, B., Chintala, T.N., Nagarajan, R., Jayanti, S. 2011a. Feasibility Of Using Ultrasound-Assisted Process For Sulfur And Ash Removal From Coal, *Chemical Engineering And Processing:Process Intensification*, 50, 236-246.
- Angle, C. W., Donini, J. C., Hamza, H. A. 1988. The Effect of Ultrasonication on the Surface Properties, Ionic Composition and Electrophoretic Mobility of an Aqueous Coal Suspension, *Colloids suraces*, 30 (3-4), 373-385.
- Balachandran, M. 2014. Role of infrared spectroscopy in coal analysis-an investigation. *American Journal of Analytical Chemistry*, 5,367-372.
- Chuang, K.C., Markuszewski R., Wheelock T.D., 1983. Desulfurization of coal by oxidation in alkaline solutions. *Fuel Processing Technology*, 7, 43–57.
- Balaz, P., LaCount, R.B., Kern, D.G. and Turcaniova, L. 2001. Chemical treatment of coal by grinding and aqueous caustic leaching. *Fuel*, 80, 665-671.
- Baruah, B.P., Khare, P. 2007. Desulfurization of oxidized indian coals with solvent extraction and alkali treatment. *Energy Fuels*, 21, 2156–2164.
- Boron, D.J., Taylor S.R., 1985. Mild oxidations of coal: 1.Hydrogen peroxide oxidation. *Fuel*, 64, 209–211.
- Buttermore, W. H., Slomka, B. J. 1991. Effect Of Sonic Treatment On The Flotability Of Oxidized Coal. *International Journal of Mineral Processing*, 32 (3-4) 251-257.
- DPT., 2001. Madencilik Özel Dhtisas Komisyon Raporu Enerji Maddeler Alt komisyonu Kömür Çalışma Grubu. Ankara, DPT: 2605 - ÖİK: 616.

- Ehsani, M.R. 2006. Desulfurization of Tabas coals using chemical reagents. Iran J.Chem. Chem Eng., Vol.25, No.2.
- Georgakaopoulus, A., Iordanidis, A., and Kapina, V. 2003. Study of low rank Greek coals using FTIR spectroscopy. Energy Sources Part. 25:995–1005.
- Hacifazlıoğlu, H., Uçkan,D.2014. Ash and Sulfur Removal from Tosya Lignite Coal with Boric Acid Leaching. Madencilik Vol.53, No.1-2, pp 21-29
- Karaca H., Ceylan, K., 1997. Chemical cleaning of Turkish lignites by leaching with aqueous hydrogen peroxide, Fuel Processing Technology, 50, 19-33,
- Karaca, S., Akyürek, M. and Bayrakçeken, S. 2003. The removal of pyritic sulfur from Aşkale lignite in aqueous suspension by nitric acid. Fuel Processing Technology, 80, 1-8.
- Kargi, F., 1997. Kömürün Desülfürizasyonunda Biyoteknolojik Yöntemler. Bilim ve Teknik (TUBİTAK), 36-39.
- Li, Z., Sun, T. and Jia, J. 2010. An extremely rapid, convenient and mild coal desulfurization new process: Sodium borohydride reduction. Fuel Processing Technology, 91, 1162-1167.
- Meshram,P. Purohit, B.K. Sinha, M.K. Sahu, S.K. Pandey, B.D. 2015. Demineralization of low grade coal – A review. Science Direct,41,745-761.
- Meyers, R.A. , 1975. Hydrocarbon Process, 53, 93.
- Mukherjee, S. Borthakur, P.C. 2003a. Effects of alkali treatment on ash and sulphur removal from Assam coal. Fuel Processing Technology, 85, 93-101.
- Mukherjee, S. and Borthakur, P.C. 2003b. Effect of leaching highsulphur subbituminous coal by potassium hydroxide and acid on removal of mineral matter and sulphur. Fuel, 82, 783-788.
- Oztas, N. A., and Yurum, Y. 2000. Pyrolysis of Turkish Zonguldak bituminous coal. Part I.Effect of Mineral Matter.Fuel. 79:1221–1227.

- Saikia, B. K., Boruah, R. K., and Gogoi, P. K. 2007. FT-IR and XRD analysis of coal from Makum coalfield of Assam. *J. Earth Syst. Sci.* 116:575–579.
- Saikia, B. K., Dalmora, A. C., Choudhury, R., Das, T., Taffarel, S. R., Silva, L. F. O. 2016. Effective removal of sulfur components from Brazilian power-coals by ultrasonication (40 kHz) in presence of H₂O₂. *Ultrasonics Sonochemistry* 32, 147–157.
- Saikia, B. K., Dutta, A. M., Baruah, B. P. 2014a. Feasibility Studies Of De-Sulfurization And De-Ashing Of Low Grade Medium To High Sulfur Coals By Low Energy Ultrasonication. *Fuel*, 123-12-28
- Schubert, H. H., 1995. *Lignites of North America*, 1st. Elsevier, Netherlands, 696.
- Shen, S., He, J., Pan, M., Zhou, Z., Feng, C. and Liang, G. 2012. Effective removal of sulfur from high-sulfur coal prior to use by dry chlorination at low temperature. *Journal of Hazardous Materials*, 217-218, 116-122.
- Sonmez, O., Giray E.S., 2001. The influence of process parameters on desulfurization of two Turkish lignites by selective oxidation. *Fuel Processing Technology*, 70, 159–169.
- Speight, J.G., 1983. *The Chemistry and Technology of Coal*, First Ed., Marcel
- Şahinoğlu, E., Uslu, T. 2013. Increasing Coal Quality By Oil Agglomeration After Ultrasonic Treatment, *Fuel Processing Technology*, 116, 332–338.
- Thomas, K.M., 1985. *Coal Structure*, British Gas, Report No: LRS. T 775, Project No: L2003. Ian Parsons Publications Officer, 3.
- Vasilakos, N.P., Clinton, C.S., 1984. Chemical beneficiation of coal with queous hydrogen peroxide/sulphuric acid solutions. *Fuel*, 1561–1563.
- www.enerji.gov.tr/File/?...ROOT%2F1%2FDocuments%2FE, Anonymous.1
- www.thesisat.org/turkiyede-dunya-komur-rezervleri.html, Anonymous.2
- (www.iea.org/bookshop), Anonymous.3



ÖZGEÇMİŞ

06/08/1986 yılında Afganistan Faryab velayetinde doğdu. 2004 yılında İbniyemin Erkek Lisesinden mezuniyeti sonrası, 2005-2009 yılları arasında Jevizjan Üniversitesi Kimya Mühendislik Fakültesi Kimya bölümünde lisans eğitimini tamamladı. Lisans eğitimi sonrası 2010–2015 yılları arasında Uluslararası kimsesiz çocuklara yardım yapan (Action Aid) isimli Dernekle Proje yöneticisi olarak Afganistan da uygulanan proje kapsamında çalıştı. 2017 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya anabilim dalında tezli yüksek lisans yapmaya başladı.