

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tayfun HÜYÜKPINAR

**ÇEŞİTLİ ORGANİK ASİT ÇÖZELTİLERİ VE SUB-KRİTİK SU
KULLANILARAK BAZI TÜRK KÖMÜRLERİNİN DEMİNERALİZASYON
VE DESÜLFÜRİZASYONU**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2010

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEŞİTLİ ORGANİK ASİT ÇÖZELTİLERİ VE SUB-KRİTİK SU
KULLANILARAK BAZI TÜRK KÖMÜRLERİNİN DEMİNERALİZASYON
VE DESÜLFÜRİZASYONU**

Tayfun HÜYÜKPINAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez .../.../2010 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oybirliği/Oyçokluğu ile Kabul Edilmiştir.

.....
Prof. Dr. E.Sultan GİRAY
DANIŞMAN

.....
ÜYE

.....
ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No:

Prof. Dr. İlhami YEĞİNGİL
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma Ç. Ü. Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: FEF2009YL16

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

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇEŞİTLİ ORGANİK ASİT ÇÖZELTİLERİ VE SUB-KRİTİK SU KULLANILARAK BAZI TÜRK KÖMÜRLERİNİN DEMİNERALİZASYON VE DESÜLFÜRİZASYONU

Tayfun HÜYÜKPINAR

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman : Prof.Dr.E. Sultan GİRAY

Yıl: 2010 Sayfa: 75

Jüri :Prof.Dr.E.Sultan GİRAY

Prof.Dr.Oktay ERBATUR

Doç.Dr.Mesut BAŞIBÜYÜK

Bu çalışmada, yüksek oranlarda kül ve kükürt içeren Türk kömürleri Tunçbilek, Soma, Çan ve Çayırhan linyitlerinin subkritik su ve asit çözeltileri ile ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Böylece, bu kömürlerin temiz kömür teknolojileri kapsamında daha temiz enerji kaynağı haline getirilmelerinin sağlanması amaçlanmıştır.

Sıcaklık, basınç ve farklı konsantrasyonlarda organik asit çözeltileri gibi parametrelerin kömürden mineral madde ve kükürt uzaklaştırmadaki etkileri araştırılmıştır. Sonuçlar göz önüne alındığında; sıcaklığın kül ve kükürt uzaklaştırmada oldukça etkin olduğu, basıncın ise kül ve kükürt uzaklaştırma da önemli bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Kullanılan asit çözeltileri arasında, en fazla kül uzaklaştırma BF_3 ile sağlanırken, en fazla kükürt uzaklaştırmanın BF_3 ve Formik asit ile yapılan çalışmalarda elde edildiği gözlenmiştir.

Çalışma koşulları ve kömürün tipine bağlı olarak, kükürtteki azalımının %5–36 arasında ve küldeki azalımının ise %5-70 arasında olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Temiz Kömür Teknolojileri, Subkritik Su Ekstraksiyonu, Demineralizasyon, Desülfürizasyon

ABSTRACT

MSc THESIS

DEMINERALIZATION AND DESULPHURIZATION OF SOME TURKISH COALS BY USING SUB-CRITICAL WATER AND SUB-CRITICAL ACID SOLUTIONS

Tayfun HÜYÜKPINAR

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

Supervisor : Prof.Dr.E.Sultan GİRAY

Year:2010, Pages: 75

Jury : Prof.Dr.E.Sultan GİRAY

Prof.Dr.OktayERBATUR

Assoc.Prof.Dr.Mesut BAŞIBÜYÜK

In this study, extraction of Turkish coals, Tunçbilek, Soma, Çan Çayırhan, which have high ash and sulphur content with subcritical water and acids solutions were studied. Therefore, it was aimed to make these coals more clean energy sources by using clean coal technologies.

The effects of parameters such as temperature, pressure and various concentrations of organic acids on the removal ash and sulfur from coal was investigated. When the results were examined, it was observed that the temperature has a strong effect on the removal of ash and sulfur, and the pressure has a small effect.

The best removal of sulfur was observed in the experiment, in which BF_3 and Formic acid were used, whereas the best removal of ash was observed by using BF_3 .

Depending on the leaching conditions and coal used, reductions ranged from 5 to 36% in sulfur and 5 to 70% in ash.

KeyWords: Clean coal technologies, subcritical water extraction, demineralization, desulphurization

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince, değerli bilgileri ile bilimsel çalışmalarına katkıda bulunan, beni yönlendiren danışman hocam sayın Prof.Dr.E.Sultan GİRAY'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimine başlamamda katkısı olan ve değerli bilgileri ile yardımını hiçbir zaman esirgemeyen Dr. Özgür Sönmez'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarında kullandığım metodun kurulumunda ve laboratuardaki çalışmalarında yardımını esirgemeyen Arş. Gör. Murat Türk'e teşekkürlerimi sunarım.

Değerli çalışma arkadaşım Serkan Koldaş'a, çalışmalarındaki fikri yardımları ve manevi desteğinden dolayı teşekkür ederim.

Kimya bölümünde yüksek lisans öğrencisi olan tüm arkadaşlarıma ve Kimya Bölümü Uzmanı Serkan Karaca'ya desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Yüksek lisansım boyunca manevi desteğiyle hep yanımda olan değerli arkadaşım Açıya Peynirci'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, eğitimime devam etmemi daima destekleyen aileme, özellikle babam Hüseyin Hüyükpınar'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VII
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	IX
1.GİRİŞ.....	1
1.1. Teori.....	4
1.1.1. Kömür Nedir?.....	4
1.1.2. Kömürleşme (Coalification) Olayı.....	5
1.1.3. Kömürdeki Anorganik Bileşikler.....	7
1.1.3.1. Kömürdeki Mineraller.....	8
1.1.4. Kömürdeki Kükürt Türleri.....	9
1.1.4.1. Organik Kükürt.....	9
1.1.4.2. Anorganik Kükürt.....	11
1.1.5. Temiz Kömür Nedir?.....	11
1.1.6. Temiz Kömür Teknolojileri Nelerdir?.....	13
1.1.7. Süper Kritik Akışkan Ekstraksiyonu.....	15
1.1.7.1. Kömür Ekstraksiyonu Üzerine Süper Kritik Akışkanın Uygulamaları.....	16
1.1.7.2. Süper Kritik Su İle Kömür Ekstraksiyonu.....	17
1.1.8. Kömür Niçin Önemlidir?.....	19
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	21
3. MATERYAL VE METOD.....	25
3.1. Materyal.....	25

3.1.1. Kömür Örneklerinin Seçimi.....	25
3.1.2. Kullanılan Kimyasallar.....	25
3.2. Metot.....	26
3.2.1. Kullanılan Kömür Örneklerinin Hazırlanması.....	26
3.2.2. Deneysel Yöntemler.....	26
3.2.2.1.SubKSu ile Yarı Sürekli Sistem içerisinde demineralizasyon ve desülfürizasyon.....	26
3.2.2.2.Subkritik asit çözeltisi ile Yarı Sürekli Sistem içerisinde demineralizasyon ve desülfürizasyon.....	27
3.2.3. Analizler.....	28
3.2.3.1. Kömür örneklerinin kül tayini.....	28
3.2.3.2. Kömür örneklerinin FT-IR analizleri.....	28
3.2.3.3. Kömür örneklerinin toplam karbon ve Kükürt analizleri.....	29
3.3.3.Hesaplamalar.....	29
4.BULGULAR VE TARTIŞMA.....	31
4.1. Yarı Sürekli Sistem ile SbKSu Ekstraksiyonu.....	31
4.1.1. Sıcaklık ve Basıncın Verim Üzerine Etkisi.....	31
4.1.2. Sıcaklık ve Basıncın Desülfürizasyon ve Demineralizasyon Üzerine Etkisi.....	32
4.2. Yarı Sürekli Sistemde Subkritik Asit Çözeltileri İle Ekstraksiyon.....	39
4.2.1. 1M Asit Çözeltilerinin 150°C’de Uygulamaları.....	40
4.2.2. 0,1 M Asit Çözeltilerinin 275°C’de Uygulamaları.....	45
5.SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	51
KAYNAKLAR.....	53
ÖZGEÇMİŞ.....	59
EKLER.....	60

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 1.1. Kömürde Bulunan Organik Kükürt Bileşikleri.....	10
Çizelge 1.2. Çeşitli süper kritik çözücülerin kritik bölge oluşturma koşulları.....	16
Çizelge 3.1. Deneylerde kullanılan kömürlerin analizleri.....	25

ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 1.1. Kömürleşme sürecinin şematik gösterimi.....	6
Şekil.1.2. Suyu ait üçlü faz diyagramı.....	17
Şekil 3.1. Yarı Sürekli deney düzeneği şematik gösterimi.....	27
Şekil 4.1. Tunçbilek kömüründen SbKSu ekstraksiyonu ile hazırlanan temiz kömüre ait kükürt değerlerindeki azalma.....	34
Şekil 4.2. Tunçbilek kömüründen SbKSu ekstraksiyonu ile hazırlanan temiz kömüre ait kül değerlerindeki azalım.....	34
Şekil 4.3. Soma kömüründen SbKSu ekstraksiyonu ile hazırlanan temiz kömüre ait kükürt değerlerindeki azalma.....	35
Şekil 4.4. Soma kömüründen SbKSu ekstraksiyonu ile hazırlanan temiz kömüre ait kül değerlerindeki azalma.....	35
Şekil 4.5. Çan kömüründen SbKSu ekstraksiyonu ile hazırlanan temiz kömüre ait kükürt değerlerindeki azalma.....	37
Şekil 4.6. Çan kömüründen SbKSu ekstraksiyonu ile hazırlanan temiz kömüre ait kül değerlerindeki azalma.....	37
Şekil 4.7. Çayırhan kömüründen SbKSu ekstraksiyonu ile hazırlanan temiz kömüre ait kükürt değerlerindeki azalma.....	38
Şekil 4.8. Çayırhan kömüründen SbKSu ekstraksiyonu ile hazırlanan temiz kömüre ait kül değerlerindeki azalma.....	39
Şekil 4.9. Tunçbilek kömüründen çeşitli asit çözeltileri ile 150°C -100 atm'de SbKSu ekstraksiyonuyla hazırlanan temiz kömüre ait kül ve kükürt değerlerindeki azalma.....	42
Şekil 4.10. Soma kömüründen çeşitli asit çözeltileri ile 150°C -100 atm'de SbKSu ekstraksiyonuyla hazırlanan temiz kömüre ait kül ve kükürt değerlerindeki azalma.....	44
Şekil 4.11. Çan kömüründen çeşitli asit çözeltileri ile 150°C -100 atm'de SbKSu ekstraksiyonuyla hazırlanan temiz kömüre ait kül ve kükürt değerlerindeki azalma.....	45

Şekil 4.12. Tunçbilek kömürünün 275°C–70 atm de asit çözeltileri ekstraksiyonuyla hazırlanan temiz kömüre ait kül ve kükürt değerlerindeki azalma sonuçları.....	47
Şekil 4.13. Soma kömürünün 275°C–70 atm de asit çözeltileri ekstraksiyonuyla hazırlanan temiz kömüre ait kül ve kükürt değerlerindeki azalma sonuçları.....	48
Şekil 4.14. Çan kömürünün 275°C–70 atm de asit çözeltileri ekstraksiyonuyla hazırlanan temiz kömüre ait kül ve kükürt değerlerindeki azalma sonuçları.....	49

SİMGELER VE KISALTMALAR

SbKSu	: Sub-Kritik Su
SKS	: Süper Kritik Su
TB	: Tunçbilek Kömürü
SM	: Soma Kömürü
ÇAN	: Çan Kömürü
ÇYH	: Çayırhan Kömürü
OA	: Okzalik Asit
FA	: Formik Asit
AA	: Asetik Asit
BF ₃	: Bor Triflorür
USS	: 2 defa iyonize edilmiş saf su (ultra saf su)
KBr	: Potasyum Bromür
KOH	: Potasyum Hidroksit
HCl	: Hidroklorik Asit
GC-MS	: Mass dedektörüne sahip Gaz kromatografi Cihazı
FT-IR	: Fourier Transform –Infrared Spektroskopi Cihazı
TSE	: Türk Standartlar Enstitüsü

1.GİRİŞ

IEA'nın (International Energy Agency) 2002 yılı raporuna göre, gelişmiş ülkeler enerji kaynaklarını çeşitlendirmenin yollarına bakarken, ekonomik gelişmelerle dünyanın enerji ihtiyacı hızla artmakta ve önümüzdeki 30 yıl içinde özellikle de gelişmekte olan ülkelerin enerji talebinin - 2030 yılında gelişmekte olan ülkelerde 1,4 milyon kişinin hala elektrik kullanamayacak olmasına rağmen- %70 oranında artacağı tahmin edilmektedir (Anonim.1). Bu ihtiyacı karşılamak için de, diğer yakıtlar ve özellikle de elektrik üretiminde en önemli olan kömür, bu anlamda gelecekte de önemli bir rol üstlenecektir.

Enerji senaryolarındaki son gelişmeler, kömürün tekrar gündeme gelmesine neden olmuştur. Kömür önemli bir enerji kaynağıdır. Ancak sebep olduğu ağır çevre sorunları ve yakma işlemindeki düşük enerjisi nedeniyle, “gelecek için bir enerji kaynağı” olarak kullanılıp kullanılamayacağı sorgulanmaktadır. Fakat artan enerji ihtiyacını karşılayabilmek için dünyanın hiç bir enerji kaynağını, özellikle de fosil yakıtlar içinde rezervi en fazla olan kömürü, göz ardı edilebilmesi mümkün değildir.

Bunun yanı sıra yenilenebilir enerji kaynaklarının rolünün daha da artacağı yadsınamaz olmakla beraber; bunların geliştirilmesi için önlerinde hala pratik ve ekonomik problemler vardır. Ancak, kömürün hem enerji üretimi hem de petrol benzeri ürünlere dönüştürülmesi çalışmaları, kömürün yüksek miktarlarda kükürt içermesi nedeniyle baltalanmaktadır. Kömürün %0,5–8 arasında değişen bu bileşenin, küresel çevre sorunları nedeniyle, kömürün yakılmasında önce mutlaka uzaklaştırılmış olması istenmektedir. Bu nedenle; kömürün temizlenmesi için yapılması gereken araştırmalar hala gereklidir. Bunun yanı sıra enerji üretimi sırasında bir gaz tribününde kömürün doğrudan yakılması ile CO₂ emisyonu yüksek olduğu gibi, elde edilen enerji de o denli az olmaktadır. Bu nedenle, bir kömürün gaz tribününde yakılmasından önce mineral maddelerinin (kül) önemli bir kısmının uzaklaştırılmış olması gerekir. Bu hem tribün balatalarında erozyon ve korozyonun önlenmesi hem de yakma gazlarına emisyon düşürücü bazı işlemlerin yapılması zorunluluğunu ortadan kaldırır.

Dünyada ve ülkemizde kömür rezervlerinin önemli bir kısmını linyitler oluşturmaktadır. Dünyanın, linyit gibi düşük ranklı kömür rezervi, bitümlü kömür rezervinden çok daha fazladır. Ancak, bu düşük ranklı kömürlerin çok az bir kısmı, düşük plastikleşme özellikleri ve düşük ısı değerleri nedeniyle kok üretimi veya elektrik üretiminde kullanılabilmektedir.

Türkiye’de elektrik enerjisinin %32’si kömürden elde edilmektedir ve ülkemizin kömür rezervinin önemli bir kısmını linyitler oluşturmaktadır (Anonim.2).

Yüksek kül, nem ve kükürt içermeleri nedeniyle kalitesiz kömürler diye tanımlanabilen bu kömürler, yakıldıklarında veya elektrik üretmek üzere gazlaştırıldıklarında önemli çevre sorunlarına neden olmaktadır. Bunlar, yüksek oranlarda nem, kül ve kükürt içermeleri nedeniyle kalitesiz kabul edilmektedir. Bu nedenle; Türkiye, enerji üretimi için kömür ithal etmek zorunda olan bir ülkedir. Bu kömürlerin uygun yöntemlerle külden ve kükürten arındırılması ile hem bunların enerji üretiminde güvenle ve verimli olarak kullanılması hem de ülke ekonomisine katkısı sağlanacaktır.

Kömürden külün giderilmesi için geliştirilmiş ve hatta standart yöntemler olarak da kullanılan asit veya organik çözücülerle ekstraksiyon gibi yöntemler vardır. Ancak bu çalışmalar genellikle yüksek enerji isteyen, toksik çözücülerin kullanıldığı ve “yavaş” ilerleyen yöntemlerdir.

Kömür içindeki minerallerin ve kükürt içeriğinin giderilmesine yönelik çalışmaların çoğunluğu Temiz Kömür Teknolojileri olarak adlandırılmaktadır. Bu teknolojiler, kaynakların verimli kullanımı adına kömüre çeşitli işlemler uygulamak suretiyle kömürün temizlenmesini öngörmektedir. İşlemler sonrası elde edilen, Temiz kömür, çıkarılan kömürün verimliliğini artırmaya, kömürü enerji üretimi için daha çevreci kullanan güç santralleri oluşturmaya ve/veya kömürün kendisini daha verimli ve temiz yakıt haline getirmeyi işaret eden kavramdır.

Kömürde bulunan mineral maddeler; karbonatlar, silikatlar, kil mineralleri, sülfat ve sülfatlar şeklindedir. Kömürün demineralize edilmesiyle hem kül hem de inorganik kükürt bileşenleri uzaklaşabilir.

Kömürün demineralizasyonu/desülfürizasyonu hem sulu bazik çözeltilerle (sodyum karbonat veya sodyum hidroksit) (Meyers, 1975, Vasilakos, 1984) hem de

oksidasyon reaktifleri; mesela ferrik sülfat, ferrik klorür, hidrojen peroksit kullanılarak yapılabilmektedir (Chuang, 1983; Boron, 1985; Ahnonkitpaint, 1989; Karaca, 1997; Sönmez, 2001). Bu yöntemler inorganik kükürt bileşenlerini uzaklaştırmada etkili olmakla birlikte, organik kükürt gidermek için sodyum metoksit ve sodyum benzoksit kullanılmaktadır (Boron, 1985). Biodesülfürizasyonda yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir (Mazumder, 1989; Prasassarakich, 1996; Özbaş, 1996; Durusoy, 1997)

Süperkritik metanol ve etanol gibi akışkanlar ise kömürlerin seçimli desülfürizasyonunda etkin olarak kullanılmıştır (Ratanakandilok, 2001; Charutawai, 2003). Kömürün asidik çözeltilerle yıkanması sadece yakma işleminde uygun bir yakıta dönüşmesine yardımcı olmakla kalmayıp, aynı zamanda kömürün çözünürlük ve koklaşma gibi özelliklerinin de iyileşmesine yardımcı olmaktadır (Rossi, 1993). Ancak, özellikle düşük ranklı kömürlerin çözünürlük özelliklerinin iyileştirilmesi de istenirse, inert minerallerin uzaklaştırılması gerekir. Bu nedenle kömürde oksijen içeren fonksiyonel gruplardan bi-katyonik mineral köprülerinin uzaklaştırılması, çözünürlük özelliklerinin iyileştirilmesi için şarttır (Gomez, 1997).

Kömürün superkritik su ile (SKS) işlenmesi son yıllarda artan bir ilgi görmektedir. Bu çalışmalar çoğunlukla sıvılaştırma, ekstraksiyon, piroliz ve hidropiroliz alanlarında olmakla beraber, desülfürizasyon ve demineralizasyon çalışmalarına ise çok az rastlanmaktadır (Fan, 1998; Aida, 2002)

Su, CO₂ gibi “çevre dostu bir çözücü” olması, hemen ve ucuz olarak temin edilebilmesi ve toksik olmaması gibi avantajları olan bir çözücüdür. Ancak, CO₂’in aksine su “doğal” haliyle, çok polar olması nedeniyle pek çok organik bileşik için uygun bir çözücü değildir. Ama süper kritik koşulları altında kullanılırsa iyi den mükemmele doğru değişen bir çözücü olabilir. Normal koşullarda suyun dielektrik sabiti $\epsilon = 80$ dir.

Süperkritik su çok düşük dielektrik sabitine sahiptir ve dolayısıyla pek çok organik madde için mükemmel bir çözücü olur (Erickson, 1986; Shaw, 1991; Jimenez-Carmona, 1999). Ancak bir dezavantajı vardır, süper kritik su son derece koroziftir ve özel malzeme ile hazırlanmış reaktörler kullanılması zorunludur. Ayrıca, çalışma sıcaklığına ($T_c = 374$ °C) bağlı olarak basıncının yüksek olması

(~22MPa) da dezavantajdır. Daha önce yapılan çalışmalar 250–325°C aralığında suyun dielektrik sabitinin basıncında artmasıyla, suyun organik maddeler için mükemmel bir çözücü olmasına imkân veren bir aralığa düştüğünü göstermektedir (Franck, 1990). Çünkü suyun sıcaklığı arttıkça polaritesi azalmaktadır. Böylece çok polar bileşenler düşük sıcaklıkta, düşük polariteli bileşenler ise yüksek sıcaklıktaki su ile ekstrakte edilebilir. Yapılan çalışmalar daha ılımlı koşullarda yine arzu edilen düşük dielektrik sabitine yani yüksek çözücü gücüne sahip “su” elde edilebileceğini göstermiştir. Bu şekilde sub-kritik su ekstraksiyonu daha düşük sıcaklık ve basınç kullanılması nedeniyle kömürün inorganik ve organik bileşenlerini etkilerken aynı zamanda suyun korozyon etkisinin ve mühendislik giderlerinin azaltılması gibi avantajlarda sunmaktadır. Aynı zamanda eğer amaç oksidasyon değilse, süperkritik su ekstraksiyonunda karşılaşılan ve önemli bir başka sorun olan örneğin oksitlenmesinin önüne geçilmesine imkân sağlar.

Bu çalışmada; öncelikle Temiz Kömür Teknolojileri kapsamında, yüksek kül ve kükürt içeriğine sahip olan 4 Türk linyiti; Tunçbilek, Soma, Çayırhan ve Çan kömürlerinin iki defa iyonize edilmiş su ile ekstraksiyonu yapılmıştır. Daha sonraki çalışmalarda kömürler (Çayırhan hariç), 3 organik asit (Formik asit, Okzalik asit ve Asetik asit) ve BF₃ asit ile (SubKSu ve SubKritik asit çözeltileri) ekstrakte edilerek, kül ve kükürt miktarlarının azaltılması hedeflenmiştir.

1.1. Teori

1.1.1. Kömür Nedir?

Kömür yanabilen sedimanter organik bir kayadır. Kömür başlıca karbon, hidrojen ve oksijen gibi elementlerin bileşiminden oluşmuş olup, diğer kaya tabakalarının arasında damar haline uzunca bir süre (milyonlarca yıl) ısı, basınç ve mikrobiyolojik etkilerin sonucunda meydana gelmiştir. Kömür, karbon yönünden zengin (% 65-95 arasında) tabii bir cisimdir. Bileşiminde ayrıca kükürt, demir oksit, alüminyum, kireç, silisyum, oksijen, hidrojen vb. bulunur. Kömürler, gerek meydana geliş zamanları, gerekse bileşimlerindeki karbon miktarı yönünden birbirinden

ayrılırlar. Meydana gelişleri eski olan kömürlerin ısıtma değeri de o oranda yüksektir.

Kömür belirli miktarda karbon, hidrojen, oksijen ve az miktarlarda azot ile kükürdü belirli oranlarda içeren bir organik maddedir. Bu maddenin karbon iskeleti ve bu iskelete oksijen, hidrojen, azot ve kükürt atomlarının nasıl bağlandığı önemlidir. Kömürdeki varlığı düşünülen molekül tipleri, bunların büyüklükleri, molekül ağırlıkları, ısı, katalizör ve çözücü karşısındaki davranışları çok önemlidir.

Kömür içerisindeki azot, genellikle aromatik heterosiklik yapılarda, pirolik ve piridinik şekillerde sırasıyla beş halkalı ve altı halkalı yapılar şeklinde bulunur.(Van Krevelen, 1961; Berkowitz, 1985; Given, 1984; Burchill ve Welch, 1989). Kömür içerisindeki kükürt, hem organik hem de inorganik şekilde mevcuttur. İnorganik kükürt genelde pirit şeklinde, az bir miktarı ise sülfatlar şeklinde bulunur. Organik kükürt ise tiyofenik heterosiklik ve alifatik sülfidler şeklinde bulunur (Hayatsu ve ark., 1978). Kömür içerisindeki oksijen miktarı kömürün derecesine göre değişir. Kömürün kömürleşme derecesi yükseldikçe oksijen içeriği azalır (Mott, 1942-1943; Retcofsky, 1982). Kömürdeki karbon hem aromatik, hem alifatik biçimdedir. Aromatik karbon oranı, kömürün kömürleşme derecesine bağlı olarak yaklaşık %50'den (linyitlerde), % 86'ya kadar (az uçucu bitümlü kömürlerde) artar (Whitehurst, 1980).

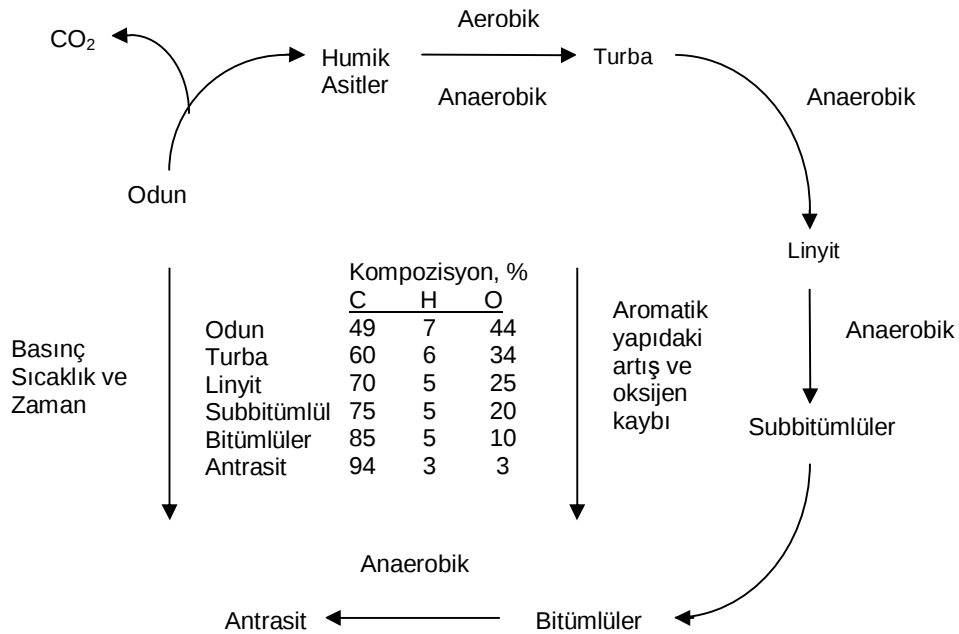
1.1.2.Kömürleşme Olayı

Çoğunlukla bitkisel maddeler ya da bitki parçaları uygun bataklık ortamlarda birikip, çökelir ve jeolojik işlevlerle birlikte yeraltına gömülürler. Yerin altında, bu organik kütleler, gömüldükten sonra, önceleri gömülmenin oluşturduğu basınç şartları, daha sonrada ortamın ısısal şartlarından etkilenirler. Bu etkilenme sonucu bu organik maddenin bünyesinde fiziksel ve kimyasal değişimler meydana gelir.

Önceleri turba olarak adlandırılan ve kömürlerin ataları olarak bilinen bu organik maddeler zamanla daha koyu renklere sahip olur ve daha sert yapıya sahip olurlar. Sıcaklık ve basınç şartlarının bu kütlelere etkimesi sonucu, bu ortamdan,

sırasıyla önceleri (turbadan-taşkömürü aşamasına kadar) su ve su buharı, karbon dioksit (CO_2), (O_2) ve en ileri aşamalarda hidrojen (H_2) (antrasit aşamasında) uzaklaşır. Tabii ki bu süreçte ideal şartlar ve ortamın ısısal şartlarının uzun bir dönem içerisinde (binlerce yıl) baskın olması ve artması gerekmektedir. Yer kürenin sıcaklığı her 30 metrede 10°C artmaktadır. Şüphesiz sıcaklık artışı ideal ve normal şartlar için geçerlidir. Bu şartların dışında (volkanik faaliyet, fay hareketleri, radyoaktif elementlerin bulunduğu ortamlarda) yer kürenin sıcaklığı olağanüstü bir şekilde ve normalden çok fazla bir şekilde artmaktadır.

Yer kürenin sıcaklığı arttıkça önceleri "turba" olarak adlandırılan ama kömür sayılmayan bu organik madde, önce "linyit" daha sonra "alt bitümlü kömür", sonra "taşkömürü", "antrasit" ve en sonunda şartlar uygun olursa "grafit" e dönüşür. Bu ilerleyen olgunlaşma sürecine "Kömürleşme ("Coalification")" denmekte, her seviyeye de "kömürleşme derecesi" ("Rank") denmektedir. Kömürleşme süreci şekil.1.1'de şematik olarak verilmiştir.



Şekil 1.1. Kömürleşme sürecinin şematik gösterimi (Speight, 1983)

- **Antrasit:** En eski ve karbon yönünden en zengin kömür çeşididir. Meydana geliş tarihî 300 milyon yıl geriye dayanan antrasitteki karbon yüzdesi 90-95'i bulur.
- **Taş kömürü:** Antrasit kadar eski olmamakla beraber 200-250 milyon yıllık bir geçmişe sahip olduğu tahmin edilmektedir. Karbon yüzdesi 80-90'ı bulur.
- **Linyit:** Daha oluşumunu tamamlamamış kömürlerdendir. Tahminen 60 milyon yıl önce meydana gelmeye başlayan linyitte su ve bu arada bir çok yabancı madde de bulunmaktadır. Karbon yüzdesi 65–70 kadardır.
- **Turba:** Bu kömüre daha çok bataklık yerlerde rastlanmaktadır. İçindeki su mikdârı yüksektir. Karbon yüzdesi ise 60'ı geçmez. Turba, henüz karbonlaşma safhasını tamamlamamış genç kömürlerdendir.
- **Grafit:** Grafit, karbon denilen kimyevî maddenin, tabiatta bulunan saf durumudur. Elmas da saf bir karbon olduğu halde aralarındaki fark grafitin kristalsiz bir yapıya sahip oluşudur. Grafit, ark lambası kömürlerinin yapımında ve yağlama maddelerinde kullanılır. Kil ile belirli bir oranda karıştırılırsa, kalem ucu yapımına yarayan bir madde elde edilir.
- **Kok:** Kok, gerçek anlamda bir kömür değildir. Tabiatta serbest olarak bulunmaz, fabrikalarda taş kömürünün içindeki gazların çıkartılmasından sonra elde edilen kömürdür. Gerek ev sobalarında, gerek yüksek fırınlarda ısıtma amacıyla kullanılır. Çelik alaşımlarında çeliğin içine gerekli karbonu verme işleminde de faydalanılır.

1.1.3.Kömürdeki Anorganik Bileşikler

Anorganik bileşikler, kömürler yakıldıktan sonra arta kalan ve kül olarak adlandırılan bileşiklerdir. Anorganik bileşikler, genel olarak, kömürlerde; oksitli, sülfürlü, sülfatlı, karbonatlı, fosfatlı ve elementel bileşikler şeklinde gruplandırılırlar. Kömürlerin içerisinde bulunan bu inorganik maddeler kömürün kalitesini direkt olarak negatif yönde etkilerler. Bir kömürün kalitesi, kullanıldığı alana göre farklı anlamlar içerebilir.

1.1.3.1. Kömürdeki Mineraller

Kömürdeki anorganik bileşikler, farklı mineralojik yapıda ortaya çıkarlar ve bunlar, silikat, karbonat, ve tuzlar gibi mineral grupları altında toplayabilir. Bu mineraller, ilk kömürleşme evresinde veya kömürleşme evresi sonrasında oluşmaktadır. Kömürleşme evresinde, pirit, ankerit gibi birçok mineral, kömürleşme esnasında kristalleşir.

Silikat mineralleri; Silikat grubu mineralleri, kömürler içerisinde en bol olarak bulunan gruptur. Silikat mineralleri içerisinde en başta gelen mineral kuvarstır. Serbest kuvarst taneleri, daha turba safhasında, rüzgâr ve taşkınların sonucu, sularla bataklık ortamına taşınır ve jeokimyasal kömürleşme evresinde hiçbir değişime uğramaz.

Karbonat mineralleri; Genellikle, kömürlerde sık rastlanan karbonat mineralleri; siderit, ankerit, kalsit ve dolamittir. Bunlar hem kömürleşme evresinde, hem de kömürleşme sonrası evrede sekonder olarak oluşabilmektedir.

Kükürtlü ve Sülfatlı mineraller; Kükürt içeren mineraller, kömürlerde kükürtlü ve sülfatlı mineraller olarak görülür. Özellikle, kükürtlü olanlar, atmosferin kirliliğine neden olmaktadır. Kükürtlü minerallerin, kömürler içerisinde en yaygın olarak rastlanılanları, pirit, markasit, melnikovit, kalkopiritlerdir. Kükürtlü mineraller, kömürleşmenin hem ilk, hem de jeokimyasal evresinde kristalleşebilmektedirler. Biyokimyasal evrede, kükürt bakterilerinin etkinliği nedeniyle, organik maddedeki kükürdün bir kısmı serbest kalmakta ve diğer anorganik katyonlarla birleşerek, demir sülfürlü hidrate bileşiklere; sonraki evrelerde ise, dehidrasyon sonucu, pirit markasit gibi kükürtlü minerallere dönüşmektedir.

Piritlilerin, atmosferik kirliliğe neden olmalarından dolayı özel bir önemi vardır. Bu nedenle, yüksek piritli kömürlerin, yakılmadan önce desülfürizasyon işlemine tabi tutulmaları gereklidir. Desülfürizasyon, oldukça pahalı bir işlemdir. En basit ve ekonomik olan desülfürizasyon kömürün öğütülmesinden sonra, su ve diğer solventler ile yıkanması sonucu, pirit gibi minerallerin uzaklaştırılmasıdır. Piritlerin tane boyu esas alınarak yapılacak bir öğütme ile piritlerin kolaylıkla serbest kalması sağlanabilir. Bir başka metot ise, kömürlerin yakılması sonrasında baca gazının

yıkılarak, SO₂ şekline dönüşmüş kükürdün tutulmasıdır. Ayrıca, kömürün içerisine bir miktar kalsit veya dolomit ilavesiyle, kükürdün bir kısmı tutulabilmektedir. Kalsit içerisindeki dolomitin, kükürdün tutulmasında etkinliği azalttığı belirtilmiştir (Palmer, 1994).

Fosfatlı mineraller ve Tuzlar; Kömürlerde fosfatlı mineraller olarak fosforit ve apatit gözlenebilmektedir. Fosfor içeriği elektrometalurjik amaçlı kömür kullanımlarında çok önemlidir.

Klorürler ve nitratlar, kömürler içerisinde eser miktarda bulunurlar. Klorürlü ve nitratlı bileşiklerin büyük bir kısmı, biyokimyasal evrede, ortam suyu içerisinde çözünmüş olarak bulunurlar.

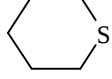
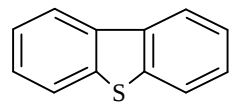
1.1.4.Kömürdeki Kükürt Türleri

Kömür oldukça kompleks, aromatik bileşiklerden oluşan bir yapıya sahiptir. Kömürdeki kükürt bileşiklerini iki ana grupta toplamak mümkündür. Bunlar, organik kükürt ve anorganik kükürt bileşikleridir.

1.1.4.1.Organik Kükürt

Kömürdeki organik kükürt bileşikleri, kömürün makromoleküler yapısının bir bileşeni olarak karbonlu gruplara kovalent bağlı olarak bulunurlar. Organik kükürt bileşiklerini ayırmak ve/veya analiz etmek için kömürün makromoleküler yapısını parçalamak gerekir. Organik kükürt bileşiklerinin yapısı Tablo 1.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 1.1. Kömürde Bulunan Organik Kükürt Bileşikleri (Kargı, 1997)

Bileşik	Kimyasal Yapı
1. Tioller	$R-SH$ veya $Ar-SH$
Ethan tiol	CH_3CH_2-SH
Benzen tiol	C_6H_5-SH
2. Sülfidler	R_1-S-R_2
Dietil sülfid	$CH_3CH_2-S-CH_2CH_3$
Thiosiklo hekzan	
3. Disülfidler	$R_1-S-S-R_2$
Dietil disülfid	$CH_3CH_2-S-S-CH_2CH_3$
Dimetil disülfid	$CH_3-S-S-CH_3$
4. Tiyofenler	
Tiyofen	
Dibenzo tiyofen	

Organik kükürt bileşiklerini alifatik ve aromatik kükürt bileşikleri olmak üzere ikiye ayırmak mümkündür. Alifatik kükürt bileşikleri genelde termal olarak dayanıksızlardır. Isıtma veya piroliz sırasında H_2S ve daha kararlı heterosiklik bileşikler oluştururlar (Schubert, 1995)

Organik kükürt bileşikleri içinde en kararlı olanları tiyofenler ve aril sülfidlerdir. Bu bileşiklerin giderimi oldukça zor ve yavaştır.

1.1.4.2. Anorganik Kükürt

Anorganik kükürt kömürde, sülfat, disülfür ve elementel kükürt şekillerinde bulunmaktadır. Anorganik kükürt miktarı kömürün kaynağına ve cinsine bağlı olarak %1-%4 arasında değişmektedir (Kargı, 1997)

Anorganik kükürdün orijinini iç ve dış kaynaklı olmak üzere ikiye ayırmak mümkündür. İç kaynaklı anorganik kükürt, kömürü oluşturan bitkilerin yapısında yer alan anorganik kükürttür. Dış kaynaklı anorganik kükürt ise rüzgar ve sel gibi çeşitli dış etkiler sonucu kömür yatağına taşınan ve kömürün yapısına giren anorganik kükürttür (Thomas, 1985).

Sülfat kükürdü, gevşek kristaller halinde kalsiyum, demir, bakır ve magnezyum tuzları halinde kömürün yapısında yer almaktadır. Kömürün ihtiva ettiği sülfat kükürdünün miktarı azdır, fakat piritik kükürdün havada kendiliğinden oksitlenmesi sonucu artar (Küçükbayrak, 1984). Disülfür kükürdünü büyük ölçüde, FeS_2 'nin iki kristal şekli olan pirit ve markazit oluşturur. Piritin kristal şekli kübik, markazitinki ise ortorombiktir. FeS_2 'nin çoğu piritik olduğundan pirit ismi bütün FeS_2 için kullanılır (Thomas, 1985).

Anorganik kükürt, kömürün yapısına fiziksel olarak bağlı olduğundan uzaklaştırılması nispeten daha kolaydır.

1.1.5. Temiz Kömür Nedir?

Milyonlarca yıl önce, bozulan bitki ve hayvan artıkları, sıkışmaya başlayarak, sonunda dünyanın kömür ve petrol rezervlerini biçimlendirecek, kömür oluşumu başlamıştır. İnsanlar, kömürün yanabilen bir madde olduğunu anladıkları zamandan bugüne, kömür bir fosil yakıt olarak yüzyıllardır kullanılmaktadır (Anonim.3).

Kömür, karbon ve hidrokarbonların oluşturduğu bir yakıt tipidir. İçeriğindeki bileşenler çeşitli ürünlerin (plastik, katran, gübre vs.) oluşumuna yardım etmektedir.

Ayrıca elektrik üretimi için, elektrik santrallerinde buhar oluşturmak ve tribünlerin döndürülmesi amacı ile kömür yakılmaktadır. Bir başka kullanım alanı ise; kömür türevi olan ve katılaştırılmış karbon olarak adlandırılan kok kömürünün, demir ve maden cevherinin eritilmesi işlemlerinde ve çelik üretiminde kullanılmasıdır. Kömürün çok geniş bir aralıkta kullanımı olmasına karşılık, en büyük ve en önemli alanı elektrik enerjisi üretimidir.

Dünya'nın sahip olduğu bu zengin kaynağın kullanımı sonrası, son yıllarda birtakım problemleri ortaya çıkmış ve kömürün kullanımında bazı sınırlamalara gerek duyulmuştur. Yakılan kömür, asit yağmurlarına, su kirliliğine ve küresel ısınmaya neden olan zararlı emisyonların atmosfere salınmasına neden olduğu için, kömür kullanımına olan ilgi azaltmıştır. Bu kapsamda Birleşmiş Milletler Ülkelerarası Konferans'ında, fosil yakıt olarak kullanılan kömürün, iklim değişimi ve küresel ısınmaya katkıda bulunan başlıca öğelerden biri olduğu vurgulanmıştır. Bütün fosil yakıtlar arasında en kirli yakıtın kömür olduğu gerçeği de bütün ülkelerde kabul görmeye başlamıştır. Tabii ki, sahip olunan fosil yakıtın kullanımındaki sınırlamalar, bu yakıtın tamamen görmezlikten gelinebileceğini göstermez.

Bu yüzden, kaynakların verimli kullanılması adına, kömüre çeşitli işlemler uygulamak yoluyla kömürün temizlenmesi öngörülmektedir. Kömürün temizlenmesi ile kullanım alanındaki sınırlamalarını azaltacağı düşünülen Temiz Kömür üretim sistemleri araştırılmaya ve geliştirilmeye başlanmıştır.

Temiz kömür, kömürün verimliliğini artırmaya, kömürü enerji üretimi için daha çevreci kullanan güç santralleri oluşturmaya ve/veya kömürün kendisini daha verimli ve temiz yakıt haline getirmeyi işaret eden bir endüstri kavramıdır. Kömür dünyanın atmosferine her yıl büyük miktarda CO₂ saldığından dolayı kömürün temizlenme fikri, birçok tüketici ve hükümete oldukça çekici gelmiştir. Ancak hala, enerji için kullanılan kömürün çevreye CO₂ salınımı yaptığını ve diğer zararlı emisyonları oluşturduğunu, bunlara ek olarak; kömürün bir fosil yakıt olduğu için, sonuçta dünyanın kömür rezervlerinin tükenebileceğini hatırlamak önemlidir.

1.1.6. Temiz Kömür Teknolojileri Nelerdir?

Temiz kömür elde etmek üzere tasarlanan yöntemlerin tamamına Temiz Kömür Teknolojileri adı verilmektedir. Temiz Kömür Teknolojileri; kömürün üretimi, zenginleştirilmesi ve kullanımında verimliliği artırarak kömür kullanımının çevresel etkilerini azaltmaya yönelik teknolojiler olarak tanımlanmaktadır (Anonim.4). Bunlar, kömürde bulunan kirlilikleri kimyasal olarak yıkama, gazlaştırma, SO₂ uzaklaştırılması için baca gazları işlemleri, kalorifik kalitelerini geliştirmek için düşük ranklı kömürlerin neminin giderilmesi ve baca gazlarından CO₂ yakalanması için karbon yakalama ve depolama teknolojileridir (CCS; Carbon Capture And Sequestration) (Anonim.5).

Gazlaştırma; kömürden zararlı CO₂'in çoğunluğunun çıkarılması ile hidrojen veya metan gibi gaz yakıtlara dönüştürülme işlemidir. Gazlaştırılmış kömür üretmek için; kömür bir katalizör ile karıştırılır ve yüksek seviyede ısı ve buhara maruz bırakılır. Bu işlem kömürü, H₂, CH₄, CO, CO₂ ve topluca çıkan diğer inorganik katıları halinde ayıran kimyasal bir reaksiyon olarak bilinmektedir. CO₂, yeraltına yerleştirilerek veya başka bir yöntem ile zararsız hale getirilirken, H₂ ve CH₄'ın her ikisi de yakıt olarak kullanılmaktadır. Gaz yakıt, daha temiz, çevreci ve ayrıca kömür temelli bir yakıttır. 1990'lı yıllarda, doğal gazın değerinin artmaya başlaması ile gazlaştırılmış kömür daha fazla ilgi çekmeye başlamıştır (Anonim.3)

IGCC(Integrated Gasification Combined Cycle); Entegre Kömür Gazlaştırma Kombine Çevrim yöntemiyle; kömürün, buhar ve sıkıştırılmış sıcak hava veya oksijen ile karıştırılması yoluyla gaz karışımlar elde edilmektedir. Oluşan gaz karışım içinde, CO ve H₂'den meydana gelen Syngas (sentetik gaz; kömür, biokütle veya doğal gazdan elde edilen gaz) öncelikle temizlenmekte ve ardından elektrik üretmek için gaz tribünlerinde yakılmaktadır (Anonim.6)

Kimyasal Yıkama; bir kimyasal sıvı ile sıkıştırılan kömürü karıştırarak kömür içerisinde bulunan istenmeyen safsızlıkların, ayrılması ve çöktürülmesi suretiyle uzaklaştırılması sağlanmaktadır. Bu yöntem ile kömür kullanımı esnasında atmosferi kirliletecek zararlı yayılımların ve kullanımı sonrası oluşacak artıkların ve kirliliklerin önlenmesi sağlanmaktadır (Anonim.5).

Karbon Yakalama ve Depolama; Birleşmiş Milletler Enerji bölümü ve kömür endüstrilerinde karbonun yakalanması ve depolanması ile ilgili çalışmalara ilgi gün geçtikçe daha da büyümektedir. CCS (carbon capture and sequestration) uzmanlarına göre; bu metot herhangi bir kaynaktan CO₂ sağlayarak, yoğun bir sıvı haline getirilmesi için sıkıştırmak suretiyle, yeraltına sürekli olarak yerleştirilmesini öngörmektedir (Anonim.7a).

Temiz kömür savunucuları, CO₂ depolanmasının teknik olarak mümkün olabilmesinde destek verebilmek için, büyük düzlüklerde Synfuels (sentetik yakıt) santralleri kurmaktadırlar.. Kömürün gazlaştırılmasından elde edilen CO₂, petrol geri dönüşümüne yardım etmesi için Kanada’da yeraltına yerleştirilme çalışmaları bu metodun uygulama örneklerinden biri olmaktadır. Ayrıca ABD’de yürürlükte olan 80’den fazla karbon yakalama ve depolama projesi olduğu bildirilmiştir (Anonim.8)

Kömür endüstrisi, karbon yakalama ve depolamayı içeren temiz kömür teknolojilerinin yayılma ve gelişimi yönünde 50 milyar \$ yatırımın yanı sıra, genel olarak temiz kömüre daha fazla dikkat çekebilmek ve olumsuz görüşlere karşılık vermek amacıyla çeşitli çalışmalar (reklam vs.) yürütmektedir (Anonim.7b).

Karbon yakalama ve depolama ile ilgili olan güç santralleri inşa edilmesine örnek olabilecek çalışmada; dünyanın ilk temiz kömür güç santrali Spremberg’de (Almanya) Eylül 2008’de çalışmaya başlamıştır. Enerji ile ilgilenen özel yatırımcılar nükleer, güneş ve rüzgar gibi diğer enerji kaynaklarına yatırım yapmaya istekli olmalarından ve santralin yüksek maliyeti yüzünden, santral devlet yönetimindedir. Tesis, CO₂ ve Sülfidleri yakalayarak ayırmakta ve CO₂ sıvı hale getirmek için sıkıştırmaktadır. Tasarı; tüketilen doğal gaz alanları ve diğer jeolojik yapıların içine CO₂ yerleştirilmesi olarak düşünülmektedir (Anonim.9).

Baca gazı arıtma (desülfürizasyon) işlemi; kömürün içeriğinde bulunan kükürt elementi ve/veya minerali kömürün yanması sonucu kükürt dioksit (SO₂) gazına dönüşmektedir. Atmosfere salınan bu gazın çevreye olan olumsuz etkilerini ortadan kaldırmak amacıyla bu sistemler kurulmaktadır. Baca gazları ile atmosfere salınmadan önce SO₂ gazı CaCO₃ eriyiğinden geçirilerek kalsiyum sülfat (CaSO₃) bileşiğine dönüşerek katı halde Jips elde edilmektedir. Elde edilen Jips inşaat sanayisinde yararlı bir yapı malzemesi olarak kullanılmaktadır.

Bu yöntemlerin uygulamaları ile kömürün kalitesi arttırılarak daha temiz bir yakıt haline getirilmesi amaçlanmaktadır. Ayrıca kullanılan kömürün neden olduğu atmosferik sorunlara da çözüm olabileceği düşünülebileceği gibi, buna ek olarak Temiz Kömür Teknolojilerinin uygulanması ile kömürün yanması sonucu ortaya çıkan emisyonlar azalmış olacak ve tüketilen her ton kömürden elde edilen enerjide artmış olacaktır (Anonim.4)

1.1.7.Süper Kritik Akışkan Ekstraksiyonu

Süper kritik akışkanlar, kritik sıcaklık ve basınçlarının üzerine ısıtılan maddelerdir. Bileşenin sıcaklığı kritik sıcaklığın üzerinde olduğu zaman, gaz ve sıvı haller, azalan veya artan basınç ile tersinir olarak dönüştürülebilirler. Kritik sıcaklığın (T_c) üzerindeki sıcaklıklarda, basınçtan bağımsız olarak sürekli bir akışkan oluşur. Bu gibi bir akışkanın tek faz olması, süper kritik akışkanın en önemli özelliğidir.

Süper kritik akışkan bir ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanıldığı zaman, hem destilasyon ile belirlenen uçucu bileşenlerin farklılığı, hem de sıvı ekstraksiyonu ile belirlenen, süper kritik çözücü ve karışım bileşenleri arasındaki özel etkileşimlerin farklılıklarından yararlanılarak çok bileşenli karışımın ayrılması mümkündür. Bu yüzden, bu metot, ekstraksiyon ile destilasyonun birçok avantajını birleştirmektedir. Süper kritik ekstraksiyon tekniği, oleoresin (Stahl, 1984) ekstraksiyonu, katı aromatik izomerlerin ayrılması (Krukoniş, 1985) ve yüksek sıcaklıkta kömürden düşük moleküler ağırlıklı bileşenlerin uzaklaştırılması (Williams, 1981) gibi endüstriyel uygulamalara sahiptir. Sıkıştırılmış süper kritik akışkan, kömürün sıvılaştırılma yöntemi için ilgi çekici birkaç özelliğe sahiptir. En önemlilerinden birisi; kömürün işleme tabi tutulması süresince, yüksek molekül ağırlıklı, düşük uçuculuğa sahip türlerin çözünürlüğünü arttırmasıdır. Süper kritik akışkanın, çözünürlüğü arttıran o eşsiz yeteneğine ek olarak, bir sıvı gibi yoğunluğa sahip olmasına rağmen, bir gaz gibi geçiş özellikleri gösterdiği bir çözücü vs. olarak kullanımını kapsayan önemli fizikokimyasal özelliklere sahiptir. Yaygın olarak

kullanılan bazı süper kritik akışkanların kritik noktadaki özellikleri Çizelge 1.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 1.2. Çeşitli süper kritik çözücülerin kritik bölge oluşturma koşulları (Anonim.10)

Akışkan	Kritik Sıcaklık (K)	Kritik Basınç (bar)
Carbon dioxide	>304.1	> 73.8
Etan	>305.4	>48.8
Etilen	>282.4	>50.4
Propan	>369.8	>42.5
Propilen	>364.9	>46.0
Triflorometan	>299.3	>48.6
Klorotriflorometan	>302.0	>38.7
Trikloroflorometan	>471.2	>44.1
Amonyak	>405.5	>113.5
Su	>647.3	>221.2
Sikloheksan	>553.5	>40.7
n-Pentan	>469.7	>33.7
Toluen	>591.8	>41.0

1.1.7.1.Kömür Ekstraksiyonu Üzerine Süper Kritik Akışkanın Uygulamaları

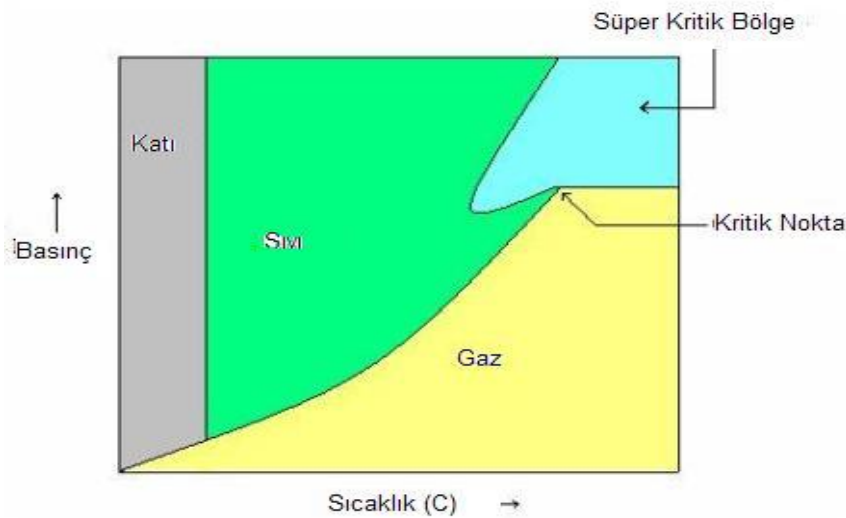
1879 yılından bu yana bilinmesine rağmen, son zamanlarda, süper kritik akışkanın basınçtaki değişikliklerle sıvıya benzer yoğunluğu ve dielektrik sabiti, ayrıca gaz gibi yayılma gücü, viskozite ve sıfır yüzey gerilimi özellikleri nedeniyle sanayide süper kritik tekniklere olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır. Kömürün sıvılaştırılmasında süperkritik ekstraksiyonun uygulamalarıyla yaklaşık 30 yıldır ilgilenilmektedir. Süper kritik ekstraksiyonun en önemi avantajı; kömürdeki ağır moleküllerin çözünürlüğünü artırma yeteneğidir.

Kömürün ekstraksiyonu çalışmalarında çözücü olarak; organik bileşikler (toluen, THF, CS_2 vb.), alkoller (metanol, etanol, izopropil alkol vb.) ve en önemlisi su gibi farklı özelliklere sahip çözücüler kullanılmaktadır. Genel olarak; organik çözücüler kullanılarak, kömürün sıvılaştırılma ve ekstraksiyon çalışmaları ile temiz kömür hazırlanmaktadır. Su ve alkoller ile gerçekleştirilen çalışmalarda ise, kömürün kullanımını sınırlandıran kül ve kükürt içeriğinin giderilmesi için çalışmalar yapılmaktadır.

1.1.7.2. Süper Kritik Su İle Kömür Ekstraksiyonu

Süperkritik ekstraksiyon tekniğini kullanarak kömürün sıvılaştırılması yöntemi gerçekleştirildiği zaman, en önemli noktanın çözücü seçimi olduğu vurgulanmaktadır. Aşağıdaki temel görüşler sağlandığında, suyun mükemmel bir ekstrakte edici olduğu belirtilmiştir.

Kritik Sıcaklığı; ekstraksiyon akışkanının kritik sıcaklığı yakınlarında uygulandığında, ekstrakt artışı çok iyidir. Kömür ekstraksiyonu için, en iyi ekstraksiyon sıcaklığının yaklaşık $400^{\circ}C$ olduğu belirlenmiştir. Bu yüzden, su ($T_c:374^{\circ}C$) ve toluen ($T_c:318^{\circ}C$) gibi bazı bileşiklerin, kömür ekstraksiyonu için kullanılabilir olduğu düşünülmektedir. Suyun üçlü faz diyagramı şekil.1.2’de gösterilmiştir.



Şekil.1.2. Su için üçlü faz diyagramı (Anonim.11)

Diyagramda basınç ve sıcaklık skalası gösterilmiştir. Kritik noktada sıvı basınç ve sıcaklığın etkisiyle iki hal (sıvı –gaz) arasında bir denge halinde bulunur.

Su, kaynama sıcaklığı ile kritik sıcaklığı arasında subkritik su olarak adlandırılır. Sıcaklığın artmasıyla suyun difüzyon hızı artar, viskozitesi ve yüzey gerilimi azalır bununla birlikte polaritesinin azalması suyun apolar yapıdaki molekülleri çözme gücünün artmasına neden olur (Reid, 1987).

Ø **Reaktivitesi;** Bir çözücü oluşuna ek olarak, ekstraksiyonun koşullarına bağlı olarak bir reaktif, katalizör veya hidrojenleme reaktifi olarak tepkimeye katılabilir. Süper kritik su (SKSu), kömürün, gaz ve sıvı ürüne dönüştürülmesinde hem bir çözücü hemde bir reaksiyon elemanı gibi davranır (Desphande ve ark., 1984). Bununla birlikte, suyun, hidrojen sülfid oluşumu sayesinde sülfür atomlarının ekstraksiyonun da başarılı olduğu bildirilmiştir (Deshpande, 1984).

Ø **Molekül Polaritesi;** polar çözücüler, daha güçlü bir polimer parçalayıcı hareketi kullanmaya ve ayrıca ekstraksiyon hızını arttırmaya, apolar çözücülerden daha eğilimlidir. Vasilakos ve ark., süper kritik çözücülerin bazı özel fiziksel ve kimyasal özellikleri arasındaki ilişkiyi ve süper kritik akışkan olarak etkilerini araştırmışlardır (Vasilakos, 1983). Çalışmalarda; toluen, n-parafin, metanol ve su gibi süper kritik özelliğe sahip çözücü kullanımları sonrası sonuçlar karşılaştırılmıştır. Toluene kıyasla su ile elde edilen verim; suyun, kömür ekstraksiyonu için toluenden daha iyi bir süper kritik çözücü olduğunu göstermiştir.

Ø **Maliyet ve elde edilmesi;** ekonomik olarak bakıldığında, su en iyi çözücü olmalıdır.

Ø **Diğerleri;** su moleküller olarak, toluen ve diğer yaygın çözücülerinkinden daha küçüktür ve kömür yapısında çok fazla bulunan küçük gözeneklere kolaylıkla girebilir. Kritik noktada, suyun dielektrik sabiti benzenin dielektrik sabitine yakındır. Bu yüzden süper kritik su ortamında organik bileşenlerin çözünürlüğü artmaktadır.

Kömür ekstraksiyonunda süper kritik su kullanımına literatürden birkaç çalışma gösterilebilir. Bunlar; süper kritik su ortamında kömürün, dönüşüm ve

reaksiyon yöntemleri, kömürün hidrolizi ve pirolizi, kömürün sıvılaştırılması, SCW ve SCW-karışımları ile kömürün ekstraksiyonu ve SCW’de kömürün demineralizasyon ve desülfürizasyon çalışmalarıdır (Wang, 2003).

1.1.8. Kömür Niçin Önemlidir?

Kömür Dünyada en yaşlı bir şekilde bulunan, güvenilir aynı zamanda düşük maliyetlerle elde edilebilen temiz bir fosil yakıttır.

Yaygın: Kömür Dünya’da 50 den fazla ülkede üretilmektedir. Kömür rezervleri diğer fosil yakıtlar gibi (petrol ve doğalgaz) Dünya’nın belli bir bölümünde değil fakat tüm dünyada yaygın bir şekilde bulunmaktadır.

Emniyetli: Kömür kullanımı, depolaması ve nakliyesi açısından en emniyetli fosil yakıttır.

Güvenilir: Endüstriyel ve diğer alanlarda elektrik enerjisinin rekabetçi fiyatlarla ve güvenilir olarak temini açısından, kömürün Dünyada yaygın bir şekilde bulunuşu ve bir çok ülke tarafından üretiliyor oluşu tedarikde güvenirliliği sağlamaktadır.

Temiz: Temiz Kömür Teknolojileri kullanılarak günümüzde kömür tüm dünyada doğayı kirletmeden kullanılmaktadır.

Ucuz: Elektrik Enerjisi Üretiminde ucuz ve rekabetçi bir yakıt olması nedeniyle Dünya elektrik üretiminin yaklaşık % 40 ' ı kömürden karşılanmaktadır.

2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Kömürden külü oluşturan önemli elementlerin, asidik ($\%4\text{HNO}_3$) SubKSu ile ekstraksiyonu Jimenez-Corbona ve arkadaşları (1999) tarafından çalışılmıştır. Uzaklaştırılan bu elementler aliminyum, demir, kalsiyum, magnezyum, sodyum ve potasyum'dur. Çalışmalarında; İki çeşit subkritik ortam kullanılmış ve bunlar ılımlı(180°C), şiddetli metot(300°C) olarak isimlendirilmiştir. Burada SubKSu ile ekstraksiyon metodunun kullanılmasının nedeni olarak; daha hızlı, toksik bileşiklerin kullanımını içeren alternatiflerine göre daha temiz olması ve asidik süper kritik suyun avantajlarından faydalanılması gösterilmiştir. Deneysel değişkenler; sıcaklık, basınç ve konsantrasyon olarak belirlenmiştir. Çalışmada; sıcaklık, ekstraksiyon basamağındaki anahtar değişken olarak belirlenmiştir. Elementlerin ekstraksiyonu ve uzaklaştırılmaları atomik spektroskopi kullanılarak belirlenmiştir. Her iki koşulda da; Al, Ca, Mg, Na ve K elementleri atomik spektroskopi ile tespit edilirken, ılımlı koşulda Fe elementinin ekstrakta olmadığı, şiddetli şartlarda ise mevcut olduğu bildirilmiştir.

Adschiri ve arkadaşları (2000); Yarı sürekli bir sistem kullanarak, kömürün Süper kritik su (SKSu), Süper Kritik toluen (SK-Toluen) ve Süper kritik su-Formik asit (SKSu-Formik asit) ile ekstraksiyon davranışlarını incelemiştir. Kömür dönüşümünün ve sıvı ürün oluşumunun net bir şekilde SKSu-Formik asit karışımında diğer ikisinden daha yüksek olduğu belirtilmiştir. SKSu-Formik asit ortamında hidrojenasyon ve hidroliz sayesinde kömürün muhtemel uçucu yağlara dönüştüğü belirlenmiştir. SKSu-Formik asit koşulunda, formik asit ile kömürün hızlı hidrojenasyonunun reaksiyonun erken bölümlerinde meydana geldiği bildirilmiştir. SKSu-Formik asit ile yapılan deneyler sonucu kömür dönüşümü $\%80$, asetonda çözünen bileşenlerin $\%49$ 'a yükselmesi sağlanmıştır.

Yüksek kükürt içerikli Makum kömürünün, NaOH çözeltisini ve ardından HCl asit kullanılarak demineralizasyon ve desülfürizasyonu Mukherjee ve arkadaşları (2001) tarafından araştırılmıştır. Yalnızca alkali veya asit kullanılmasına nazaran, alkali ve asitin ardı ardına kullanılmasıyla mineral madde ve kükürt miktarında önemli derecede azalmalar gözlemlendiği belirtilmiştir. Alkali

konsantrasyonun arttırılmasının desülfürizasyon ve demineralizasyonu arttırdığı da belirtilmiştir. Alkali işleminin, sodyum alümina silikatların oluşumuyla ve çökmesiyle sonuçlanmakta olduğu düşünülmüştür. Bu silikatlar, asit varlığında çözünmeye ve bozunmaya uğrayabilmektedirler. Bu çalışmada; %16 NaOH muamelesinin ardından %10 HCl çözeltisinin muamelesi ile kül içeriğinin uzaklaştırılmasının 43–50% aralığında ve organik kükürdün ise %10 oranında uzaklaştırılmasının mümkün olduğunu belirtmişlerdir.

Mae Moh kömürünü bir batch reaktörde metanol/KOH ve metanol/su ekstraksiyonu ile kükürt içeriği azaltılmaya çalışılmıştır (Ratanakandilok ve arkadaşları, 2001). Kül ve kükürt uzaklaştırma işleminde reaksiyon süresi, reaksiyon sıcaklığı, kömür boyutu, KOH konsantrasyonu ve metanol konsantrasyonu etkileri araştırılmıştır. Kükürt uzaklaştırma şartlarına bağlı olarak, pritik kükürtte 36-74% aralığında, organik kükürtte 20-42% aralığında ve toplam kükürtte 33-62% aralığında azalmalar gözlemlendiği belirtilmiştir. KOH ilave edilmesiyle, kükürt uzaklaştırmasının daha iyi gerçekleştiği belirtilmiştir.

Mineral madde ve kükürt uzaklaştırılmasında, yüksek kükürtlü subbitümlü kömürlerin KOH ve asit ile temizlenmelerinin etkilerinin araştırıldığı çalışmada; kömürlerin 95°C ve 150°C’de de, yalnızca KOH kullanarak ve KOH kullanımı ve sonrasında ılımlı asitle(%10 HCl) işlem görmesiyle, demineralizasyon ve desülfürizasyondaki değişimlerin gözlemlendiği bildirilmiştir (Mukherjee ve arkadaşları; 2002). Sonuçlar incelendiğinde, 95°C’de yalnızca KOH kullanıldığında demineralizasyonun %2-19, desülfürizasyonun %16-30 aralığında belirtilmiştir. 150°C’de uzaklaştırılan kül miktarının %1-11, kükürt miktarının ise %26-43 aralığında olduğu belirtilmiştir. Kül uzaklaştırılmasındaki azalma, ortamda bulunan potasyumların silikat mineralleri ile çözünmeyen potasyum alimunasilikatlarını oluşturmaya bağlanmıştır. KOH işleminden sonra asitik işleme devam edilmesi ile 95°C’de kül ve kükürt azalmaları sırasıyla; %28-45 ve %22-35 olurken, 150°C’de kül ve kükürt azalmaları sırasıyla; %39-68 ve %34-53 arasında olduğu bildirilmiştir. Bu değerlerdeki farkın; asitin potasyum alimunasilikatları parçalaması ile suda çözünür hale getirmesi yüzünden olduğu belirtilmiştir.

Mukherjee ve arkadaşları (2003), H_2SO_4 , HNO_3 ve HCl asitlerinin farklı derişimlerinin Boragolai ve Ledo kömürleri üzerinde $95^\circ C$ 'de ve oda koşullarında etkilerini araştırmışlardır. Asitler, konsantrasyon ve tipine göre Boragolai kömüründen mineral madde içeriğini oda koşullarında 22-32% oranında mineral madde uzaklaştırmıştır. $95^\circ C$ 'de ise 25–40 % aralığında uzaklaştırmıştır. %10 konsantrasyondaki asitler ile kükürt miktarının oda koşullarında ve $95^\circ C$ 'de sırasıyla; 7.6–22.6% ve 13.6–38.6% aralığında uzaklaştırmış oldukları belirtilmiştir. Deneyler sonucunda; H_2SO_4 minimum, HNO_3 maksimum kükürt uzaklaştırmaya neden olduğu belirtilmiştir. H_2SO_4 'in düşük desülfürizasyon yeteneği, kömürün sülfolanması ve oda sıcaklığında asitin yüksek vizkozitesi ile ilişkilendirilmiştir. Ledo kömürünün, desülfürizasyonu ve demineralizasyonu düşük olduğu ve bunun kömürün yüksek hidrofobilitelerinden kaynaklandığı belirtilmiştir.

Süperkritik etanol/ KOH ile Mae moh kömürünün desülfürizasyonu Charutawai ve arkadaşları (2003) tarafından çalışılmıştır. Kükürt azalımındaki ana etkilerinin belirlenmesi için çeşitli uygulamalar gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada; araştırılan değişkenler, sıcaklık, basınç, zaman ve KOH konsantrasyonudur. Yapılan çalışmalar sonucunda; sıcaklık ve KOH konsantrasyonunun pritik kükürt ve toplam kükürt azalımı üzerine önemli etkiye sahip oldukları belirtilmiştir.

Wang ve arkadaşları (2003); kömürün süper kritik su oksidasyonu süresince kükürt yapılarındaki dönüşümleri incelemişlerdir. Süper kritik su içerisinde, kömürün oksidasyonu için H_2O_2 kullanılmıştır. Yarı sürekli sistemde, süper kritik su ortamında kömürdeki kükürt içeren yapıların yükseltgenmelerinin ve yükseltgenme üzerine sıcaklık ve basınç gibi değişkenlerin incelendiği bildirilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde; toplam kükürt miktarında artma, sülfid (S^{2-}) miktarında azalma, tiyosülfat miktarında artma, sülfid (SO_3^{2-}) miktarında ve Sülfat miktarında artmalar gözlemlendiği bildirilmiştir. Bu çalışmada amacın; sıcaklık ve basıncın artırılması ile oluşan süper kritik ortamda kömür içindeki kükürdün okside edilerek sülfata dönüştürülmesi olduğu belirtilmiştir. Sonuçlardan kükürtlerin tamamının sülfata dönüştürülemediği belirtilmiştir.

Park ve arkadaşları (2006); $340\text{--}400^\circ C$ sıcaklıkta ve suyun yoğunluğunun $0\text{--}0.27\text{ g/cm}^3$ olduğu, sub-kritik ve süper kritik su ortamında kömürün dönüşümü ve

kükürdünün uzaklaştırılması üzerine çalışılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı, basınç, süre ve suyun yoğunluğunun sıvı ve gaz ürünlerdeki kükürt miktarları üzerine etkileri araştırılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde; kömürden kükürt uzaklaştırmada, süper kritik ortamın sub-kritik ortamdan daha etkin olduğu bildirilmiştir. Süper kritik ortamda; 90 dakika reaksiyon süresince orijinal kömürdeki kükürt miktarının %58 azaltıldığı ve ayrıca çalışmalar sırasında, gaz artık içindeki temel gazın SO₂ değil, H₂S olduğu bildirilmiştir. Buna ek olarak, sıvı ürün içindeki kükürt azalımının, gaz ürün içindeki azalımdan daha iyi olduğu rapor edilmiştir. Ayrıca çalışma sonucu; suyun yoğunluğunun ve basıncın etkisinin daha az öneme sahip olduğu bildirilmiştir.

3.MATERYAL ve METOD

3.1.Materyal

3.1.1.Kömür Örneklerinin Seçimi

Çalışmalarda kullanılmak üzere Tunçbilek(TB), Çayırhan(ÇYH), Soma(SM) ve Çan(ÇN) kömürleri temin edilmiştir. Kullanılan kömürlere ait analiz sonuçları Çizelge 3.1 de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Deneylerde kullanılan kömürlerin analizleri

Özellikler	Soma	Tunçbilek	Çan	Çayırhan
%C	58,4	60,6	71,0	58,6
%S	1,8	1,26	5,4	6,37
% Sabit C	42,1	38,2	47,2	41,8
Nem*(%wt)	14,8	9,2	24,0	7,2
Kül*(%wt, kuru baz)	18,1	25,2	5,07	27,3
Uçucu madde*(%wt, kuru baz)	39,8	36,6	27,8	39,5

3.1.2.Kullanılan Kimyasallar

Asetik asit, Okzalik asit, Formik asit ve Bor Triflorür kömürlerin deneyleri esnasında demineralizasyon ve desülfürizasyon çalışmaları için kullanılmıştır.

3.2.Metot

3.2.1.Kullanılan Kömür Örneklerinin Hazırlanması

Dört Türk linyiti Soma, Tunçbilek, Çayırhan ve Çan kömürleri, içerisinde bilyeleri olan porselen bir değirmen vasıtasıyla öğütülerek, <60mesh elekten geçenler kavanozlara (azot ile havalandırılarak) doldurulmuştur. Deneyler içi öğütülen kömür örnekleri, vakum altında 100–105°C altında 10–12 saat kurutularak kullanıma hazır hale getirilmiştir.

3.2.2.Deneysel Yöntemler

3.2.2.1.SubKSu ile Yarı Sürekli Sistem içerisinde demineralizasyon ve desülfürizasyon

Bu yöntemde, 60 mesh(250µm)'e kadar öğütülmüş kömür örnekleri her iki ucunda metal filtreler bulunan bir paslanmaz çelik (tube reactor) tüp içerisinde işleme tabi tutulmuştur. Yarı sürekli sistem şekil 3.1'de şematik olarak gösterilmiştir. İşlemlerde kullanılan parametreler aşağıda verilmiştir.

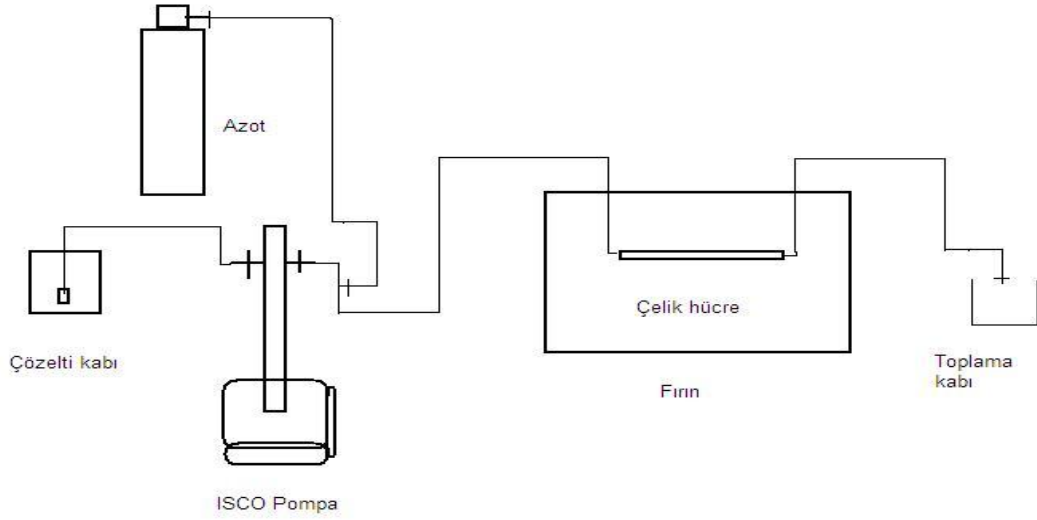
Kömürler; TB, ÇN, SM, ÇYH

Sıcaklık (°C) ; 100, 150, 200, 250

Basınç (atm) ; 50, 70, 100

Akış hızı(ml/dk); Statik işlemde 10, dinamik işlem için 5

Süre(dk); Statik ekstraksiyon 60 dk + dinamik ekstraksiyon 30dk



Şekil 3.1. Yarı Sürekli deney düzeneği şematik gösterimi

Bu sistemde çalışırken, 3g kömür örneği çelik hücre içine yerleştirildikten sonra, sistemden azot gazı geçirerek, oksidasyona neden olabilecek havanın sistem dışına çıkması sağlanmıştır. Pompayı kullanarak, hücre içine su (iki kez destile edilmiş) verilmiş ve basıncın reaksiyon süresince sabit kalması için bir geri basınç düzenleyicisi kullanılmıştır. Deney sonunda örnek, hücre içinden çıkarılarak glass fibre süzgeç kâğıtları ile süzülür. Süzme, örneğin yıkanması esnasında alt bölüme geçen süzüntünün pH değeri 6–7 olana kadar saf su ile devam etmektedir. Yıkanan örnek, neminin uzaklaştırılması için vakum etüvünde 105°C–110°C’de 10–12 saat kurutulduktan sonra analizlerinin yapılması için küçük tüplere alınır.

3.2.2.2. Subkritik asit çözeltisi ile Yarı Sürekli Sistem içerisinde demineralizasyon ve desülfürizasyon

SbKSuE yönteminde kullanılan çalışma koşullarında sadece kullanılan çözelti değiştirilmiştir. Bu çalışmalarda çeşitli asitlerin sulu çözeltileri aşağıda verilen çalışma koşullarında denenmiştir.

Kullanılan asit çözeltileri: 0,1 ve 1M Oksalik Asit (OA) ; Formik Asit (FA); Asetik Asit (AA); BF_3
Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$): 100, 150, 200
Basınç (atm): 50, 70, 100
Akış hızı (ml/dk): statik işlemde 10, dinamik işlem için 5
Süre: Statik ekstraksiyon 60 dk + dinamik ekstraksiyon 30dk

3.2.3.Analizler

3.2.3.1.Kömür örneklerinin kül tayini

Orijinal kömür örneklerinin, SbKSu ile işlem görmüş örneklerinin ve Subkritik asit çözeltileri ile işlem görmüş kömürlerinin kül analizi gerçekleştirildi.

Kül analizi TSE 1042 metoduna göre; temiz ve kuru porselen kroze tartılarak, içine 1 gram örnek düzgün şekilde yayıldı. Kroze kül fırınına yerleştirildi. Fırının sıcaklığı sırasıyla; 250 $^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar 30 dakika, 250 $^{\circ}\text{C}$ 'den 500 $^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar 30 dakika ve 500 $^{\circ}\text{C}$ 'den 815 $^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar 60 dakika ısıtıldı ve fırın bu sıcaklıkta 60 dakika tutuldu. Kroze, fırından çıkarıldı ve bir desikatörde oda sıcaklığına gelinceye kadar beklendi ve ardından tartımı alındı.

Tekrarlanabilir sonuçlar elde etmek için; krozeler ilk tartım sonrası 15 dakika 815 $^{\circ}\text{C}$ 'de bekletilmek ve soğutulmak suretiyle tekrar tartımları alındı. Tartımlar sabitlenene kadar aynı işlem tekrarlandı.

3.2.3.2.Kömür örneklerinin FT-IR analizleri

Orijinal kömür örneklerinin, SbKSu ile işlem görmüş örneklerinin ve Subkritik asit çözeltileri ile işlem görmüş kömürlerinin FTIR analizleri Perkin-Elmer RXI FT-IR kullanılarak gerçekleştirildi. Analiz edilecek örnekler KBr (1:50) ile karıştırılarak ince tablet olarak hazırlanarak kullanıldı. Çalışma aralığı 4400-450 cm^{-1} olarak belirlendi.

3.2.3.3.Kömür örneklerinin toplam karbon ve kükürt analizleri

Orijinal kömür örneklerinin, SbKSu ile işlem görmüş örneklerinin ve Subkritik asit çözeltileri ile işlem görmüş kömürlerinin toplam karbon ve kükürt analizleri LECO-SC144DR marka elementel analizörü kullanılarak gerçekleştirildi.

3.3.3.Hesaplamalar

Çalışma sonunda elde edilen sonuçlar 1,2 ve 3 nolu eşitlikler kullanılarak değerlendirilmiştir.

$$\% \text{Geri kazanılan kömür} = 100 (k_2/k_1) \quad (1)$$

$$\% \text{S azalması} = 100 [x_1 - x_2 (k_2/k_1)] / x_1 \quad (2)$$

$$\% \text{Kül azalması} = 100 [y_1 - y_2 (k_2/k_1)] / y_1 \quad (3)$$

k_1 : orijinal kuru kömürün kütlesi, g ; k_2 : işlem görmüş kuru kömürün kütlesi, g ;
 x_1 : orijinal kuru kömürün % S miktarı; x_2 : işlem görmüş kuru kömürün % S miktarı; y_1 : orijinal kuru kömürün % kül miktarı; y_2 : işlem görmüş kuru kömürün % kül miktarı

DeneySEL veriler üç kez tekrarlanan deneylerin ortalaması alınarak verilmektedir. Üç deney arasındaki fark $\pm 0,5$ den fazla olduğu durumlarda deneyler 4. kez tekrarlanmıştır.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Yarı Sürekli Sistem ile SbKSu Eksraksiyonu

Kömürün desülfürizasyon ve demineralizasyonu için subkritik su ile ekstraksiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Kömürün desülfürizasyonunda metanol ve etanol gibi süperkritik akışkanlarla ekstraksiyon yöntemi daha önceleri kullanılmıştır (Hippo, 1987; Lee 1989; Meffe 1996). Bu çalışmalarda %30-65 arasında desülfürizasyon sağlanmış ve yüksek sıcaklık ve düşük çözücü yoğunluğunun desülfürizasyon üzerinde etkin olduğunu belirtilmiştir. Süperkritik alkollerin yanı sıra süperkritik alkol/su karışımlarının desülfürizasyon üzerindeki etkileri de araştırılmıştır. Yüksek ranklı kömürlerin süperkritik etanol/su ve etanol/KOH karışımlarında desülfürizasyonunda KOH miktarının önemli olduğu bulunmuştur (Li, 1996). SbKSuE ile çeşitli Türk linyitlerinin desülfürizasyon ve demineralizasyon çalışmalarına ise literatürde henüz rastlanmamıştır.

Bu çalışmada SbKSuE ile sıcaklık ve basıncın kömürden kül ve kükürt giderilmesindeki etkisi araştırılmıştır. 100, 150, 200 ve 250°C ve 50, 70 ve 100 atm de gerçekleştirilen çalışmalarda sıcaklık ve basınç değişkenlerinin kömürün desülfürizasyonu ve demineralizasyonu üzerine etkilerine bakıldı.

4.1.1. Sıcaklık ve Basıncın Verim Üzerine Etkisi

Desülfürizasyon/demineralizasyon çalışmalarında uzaklaşan kükürt ve kül miktarı ile geri kazanılan kömür miktarını dengelemek önemlidir. Tunçbilek, Soma, Çan ve Çayırhan kömürlerinin çeşitli sıcaklık ve basınçlarda SbKSuE sonunda geri kazanılan kömür miktarları ve diğer değerlerini içeren çizelgeler Ek A'da verilmiştir. Çizelgelerde verilen değerler üç kez tekrarlanan deneylerin ortalaması alınarak verilmiştir. Üç deney arasındaki fark $\pm 0,5$ den fazla olduğu durumlarda deneyler 4. kez tekrarlanmıştır.

Çizelgelerden genel olarak, geri kazanılan “temiz kömür” miktarının sıcaklık arttıkça azaldığı görülmektedir. Ancak bu azalmalar, 100 ve 150°C de

%91'den az olmayacak şekilde gerçekleşirken 200 ve 250°C de yapılan deneylerde %87'den daha az olmadığı görülmüştür. Yüksek sıcaklık, kömür moleküllerinin depolimerizasyonu sonucu daha küçük moleküllere dönüşmesine neden olur. Bu nedenle yüksek sıcaklıkta yapılan çalışmalarda gözlenen kütle kaybı, uçucu maddenin gaz formunda uzaklaşmasına ve sıvı ürün oluşumuna bağlanabilir. 250°C de yapılan çalışmalarda dinamik ekstraksiyon sırasında toplanan ekstraktın rengi diğerlerinden farklı olarak sarımsı kahverengi renklidir. Ekstraktta toplanan renkli sulu çözelti toullele ekstrete edilerek GC-MS ile incelendiğinde bunların bir kaç küçük molekül ağırlıklı hidrokarbonlar ve bazı aromatik kükürtlü bileşik olduğu görülmüştür. Yapılan ekstraksiyon işlemleri sonunda elde edilen kömürün S/C oranlarının orijinal kömürün S/C oranından küçük olduğu çizelgelerden görülmektedir. Yüksek %C miktarı, azalan S/C oranları ve yüksek geri kazanım, bu işlemin en önemli çıktılarından birini oluşturmaktadır. Basıncıdaki artışların kütle kaybı üzerinde bir etkisinin olmadığı da belirlenmiştir.

4.1.2. Sıcaklık ve Basıncın Desülfürizasyon ve Demineralizasyon Üzerine

Etkisi

Bu araştırma da çeşitli asit veya bazik çözeltiler kullanılan yaygın yöntemlerle kıyaslandığında (Charutawai, 2003; Liu, 2007; Mukherjee, 2001; 2002; 2003) daha ılımlı sayılabilen bir yöntem olarak düşünülen SubKSu koşullarında kömürün demineralizasyon ve desülfürizasyonu çalışılmıştır. Suyun subkritik koşullarda iyonlaşma sabiti normal koşullardaki suya kıyasla daha fazladır. Bu da daha fazla H⁺ ve OH⁻ iyonu konsantrasyonunu ifade etmektedir (Akiya, 2002)

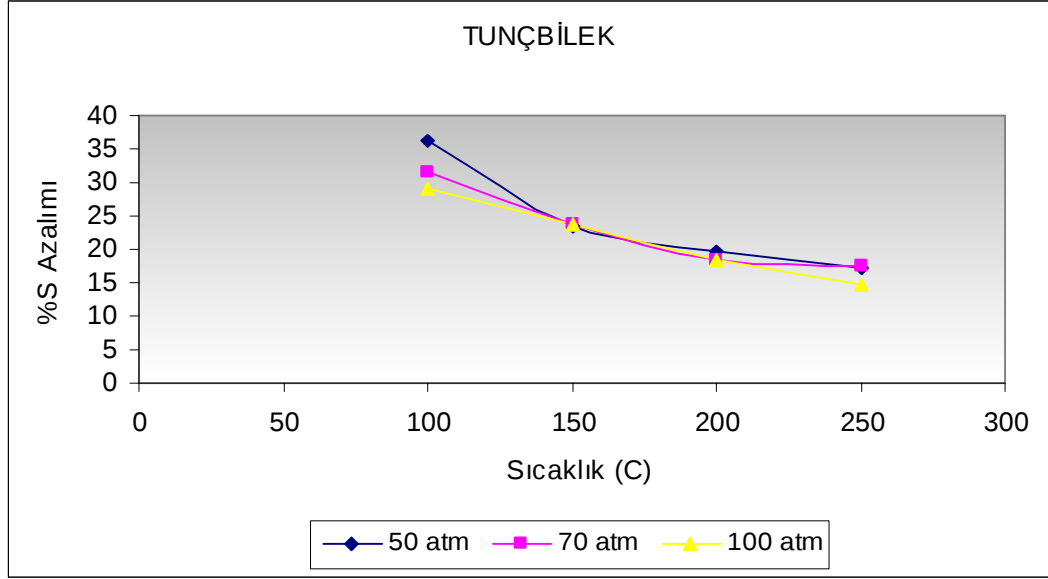
100, 150, 200 ve 250°C de ve 50, 70 ve 100atm de SbKSu ile gerçekleştirilen ekstraksiyonlar da gözlenen kül ve S miktarlarındaki % azalma miktarları Şekil 4.1-4.8 de verilmiştir. Ayrıca kül ve kükürt miktarlarındaki % azalma miktarlarının da bulunduğu, kömürlere ait çizelgeler Ek A'da ve kömürlerin FTIR spektrumları Ek B'de verilmiştir. Çizelgeler ve şekillerden, sıcaklık ve basınçtaki artışların çalışılan kömürlerin hepsinde aynı etkiyle kükürt

ve kül miktarlarında azalmalara neden olmadığı görülmektedir. Sıcaklığın artırılması ile kömürden kükürt uzaklaştırmanın daha iyi gerçekleştirildiği belirtilmiştir.(Wang, 2003).

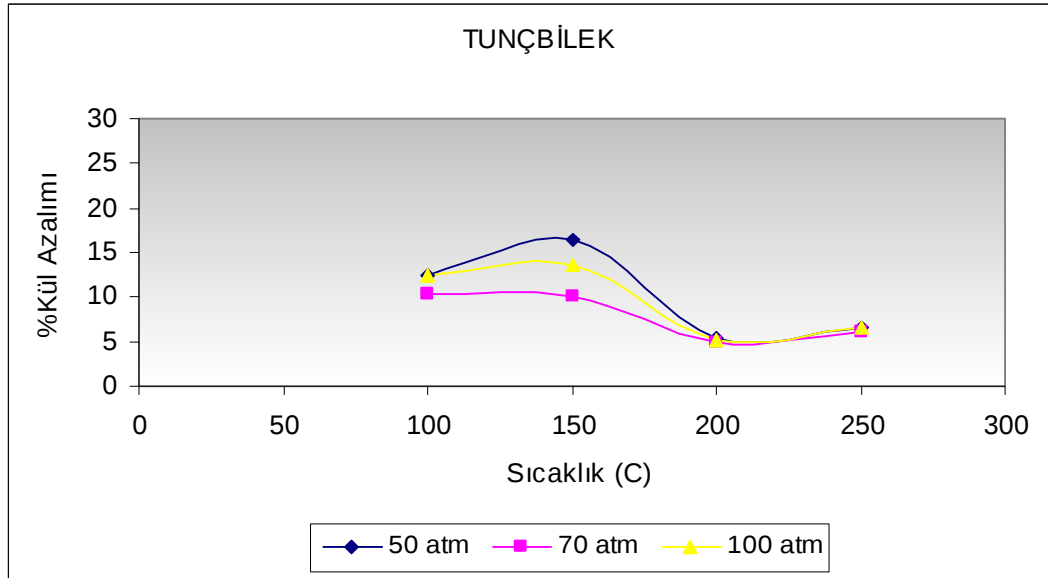
Ayrıca kül ve kükürt uzaklaştırmada basınç değişiminin çok fazla etkisi gözlenmemekle beraber bazı koşullarda basınç artırımını ile giderimin arttığı gözlenmiştir. Özellikle kükürt gideriminin de; subkritik su kullanımı ve sıcaklık uygulaması ile gevşetilen kömür yapısında bağ kopmalarının ve moleküller arası etkileşimlerin zayıflamasının basınç uygulaması ile artırılabilirdiği düşünülmektedir. Basınç uygulamasının giderim üzerine etkisi sıcaklığın etkisi kadar değildir. Literatürde yer alan bir çalışmada süperkritik Etanol/KOH ile Mae Moh kömürünün desülfürizasyonunda, sıcaklığın basınçtan daha etken olduğu gözlenmiştir (Charutawai, 2003).

Ek A (Çizelge Ek1) ve Şekil 4.1–4.2de Tunçbilek kömüründen çeşitli sıcaklık ve basınçlarda SbKSE ile hazırlanan örneklerin %S ve % kül miktarlarındaki değişimler verilmiştir. Şekillerden, SbKSuE ile Tunçbilek kömürünün kül miktarındaki azalmaların, işlem koşullarına göre %5-16 arasında, toplam kükürtteki azalmaların ise % 14-36 arasında değiştiği görülmektedir.

Şekil 4.1 ve 4.2 den Tunçbilek kömürü için, en iyi kükürt uzaklaştırma koşulunun 100°C-50 atm olduğu, kül uzaklaştırmada ise 150°C-50 atm olduğu belirlenmiştir.



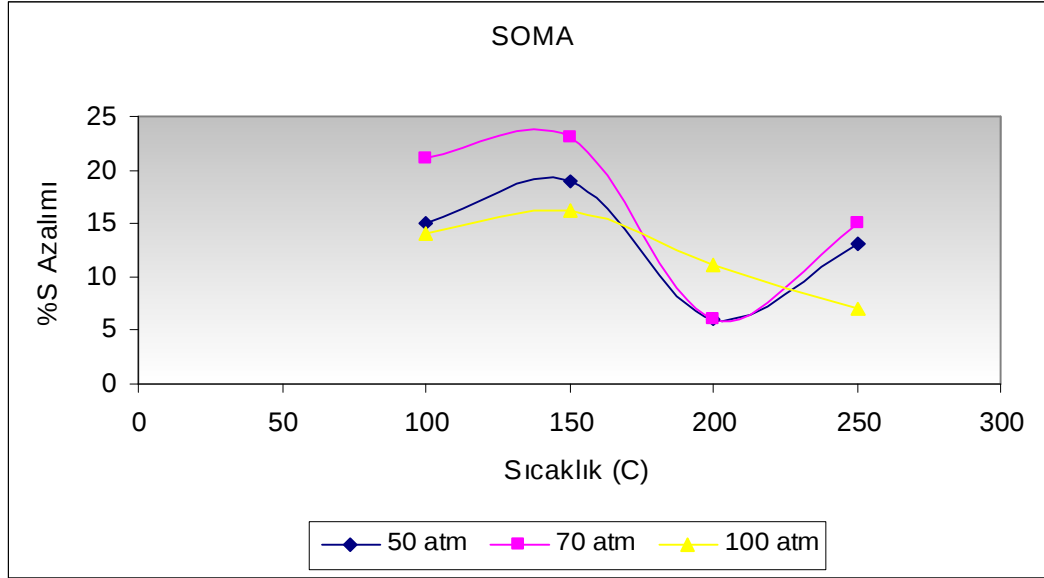
Şekil 4.1. Tunçbilek kömüründen SbKSu ekstraksiyonu ile hazırlanan temiz kömüre ait kükürt değerlerindeki azalma



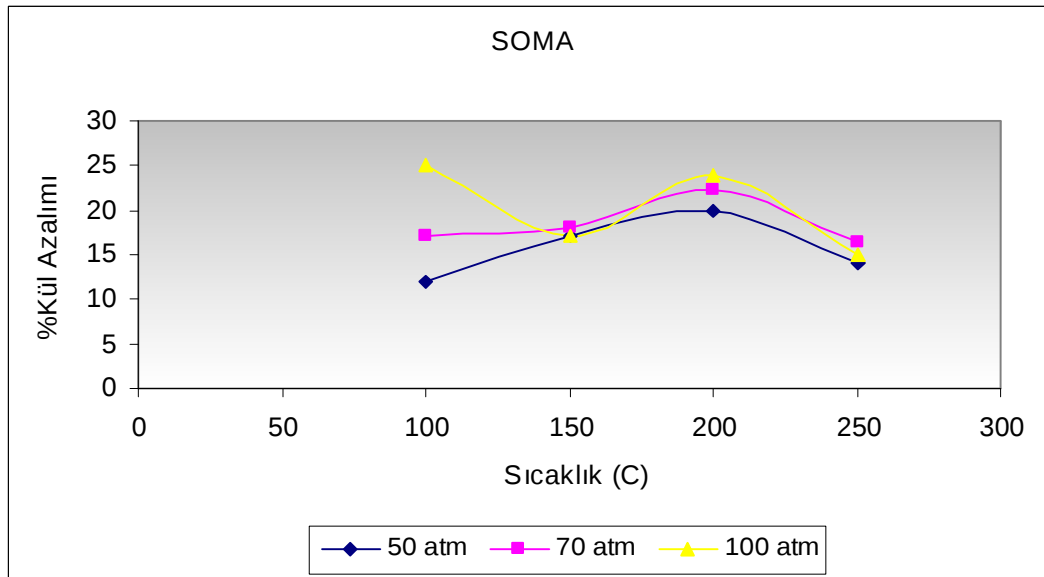
Şekil 4.2. Tunçbilek kömüründen SbKSu ekstraksiyonu ile hazırlanan temiz kömüre ait kül değerlerindeki azalma

Ek A (Çizelge Ek2) ve Şekil 4.3-4.4 de Soma kömürüne ait demineralizasyon ve desülfürizasyon sonuçları verilmektedir. Şekillerden Soma kömüründen kükürt azalmasının en çok 150°C ve 70 atm de yapılan SbKSuE ile elde edildiği ve bu azalmaların %7-23 arasında olduğu görülmektedir. Bunun yanı sıra kül miktarındaki azalmalarda basıncın belirleyici olduğu görülmüştür.

Sıcaklık ve basınçta yapılan değişikliklerle külün azalma oranları %12–25 arasında değişmiştir. En yüksek (%25) kül azalmasının 100°C ve 100 atm’de çalışılırken elde edildiği Şekil 4.4’de görülmektedir.



Şekil 4.3. Soma kömüründen SbKSu ekstraksiyonu ile hazırlanan temiz kömüre ait kükürt değerlerindeki azalma

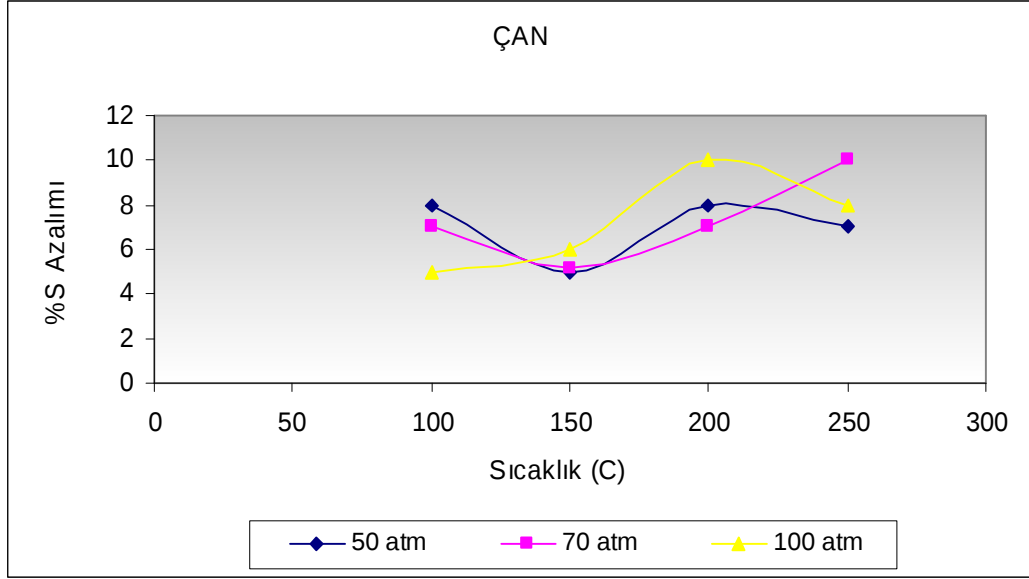


Şekil 4.4. Soma kömüründen SbKSu ekstraksiyonu ile hazırlanan temiz kömüre ait kül değerlerindeki azalma

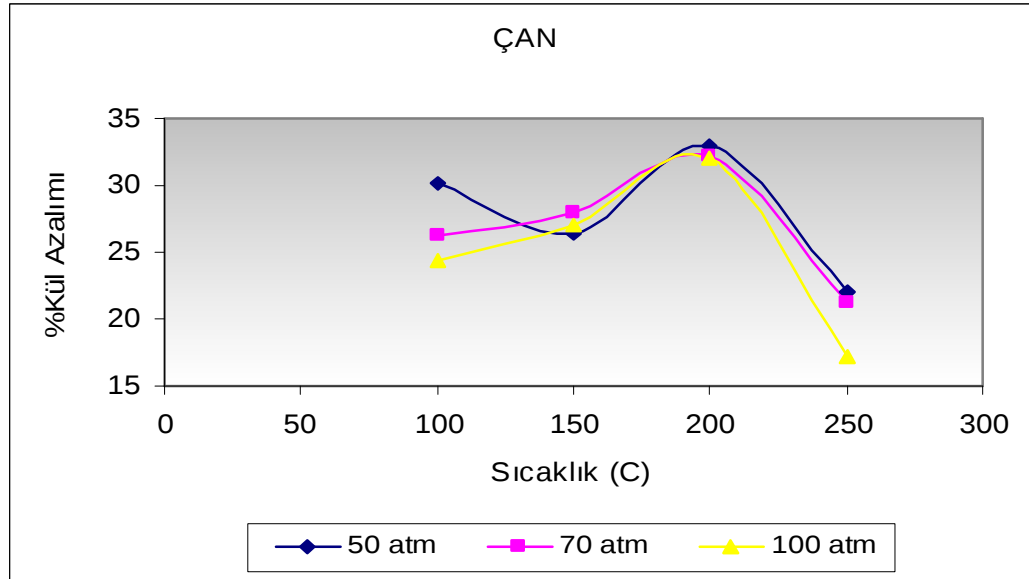
Çalışmalarda kullanılan Tunçbilek ve Soma kömürlerinde sıcaklığın artması ile kül ve kükürt giderilmesinde çok önemli değişimlerin olmadığı gözlenmiştir. Kömür örneklerinin işlem sonrası S/C oranlarına bakıldığında, sıcaklığın artması ile S/C oranının arttığı gözlenmiştir. Bu durum, daha önceden de belirtildiği gibi gaz ürün ve sıvı ürün oluşumuna bağlanabilir. Ayrıca Tunçbilek ve Soma kömürlerindeki kükürt içerikleri çok yüksek olmadığı için (Tunçbilek: %1.26, Soma: %1.85), işlem sonrası, kükürt içeriğinin toplam kömür içindeki bağıl oranı artmakta dolayısıyla uzaklaştırılan kükürt miktarında azalma olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, sıcaklık arttıkça kömürden uzaklaştırılan kül miktarının artmasına rağmen, gazlaşma ile organik kısım azaldığı için kül içeriğinin göreceli olarak arttığı düşünülmektedir.

Ek A (Çizelge Ek3) ve Şekil 4.5-4.6 da ise Çan kömürüne ait demineralizasyon ve desülfürizasyon sonuçları verilmiştir. Çan kömürü için SbKSuE ile belirlenen kükürt azalma oranları diğer kömürlerden çok azdır (%5–10). Ancak kül miktarındaki azalmalar ise en fazla Çan kömüründe gözlenmiştir. Kül miktarındaki azalmalar %17–33 arasında değişmiştir. Hem kükürt azalmasının hem de kül azalmasındaki maksimumun değerler 200°C ve 100 atm de çalışılırken elde edilmiştir.

Sıcaklığın artması ile kükürt gideriminin artması Çan kömürü içindeki kükürt türlerinin çoğunluğunun organik kükürtlü bileşikler olabileceği ve gaz ürün oluşumu esnasında kömürden ayrılmaları ile açıklanabilir. Bu sayede, kömür içindeki kükürt içeriğinin bağıl oranının azaldığı düşünülmektedir.



Şekil 4.5. Çan kömüründen SbKSu ekstraksiyonu ile hazırlanan temiz kömüre ait kükürt değerlerindeki azalma

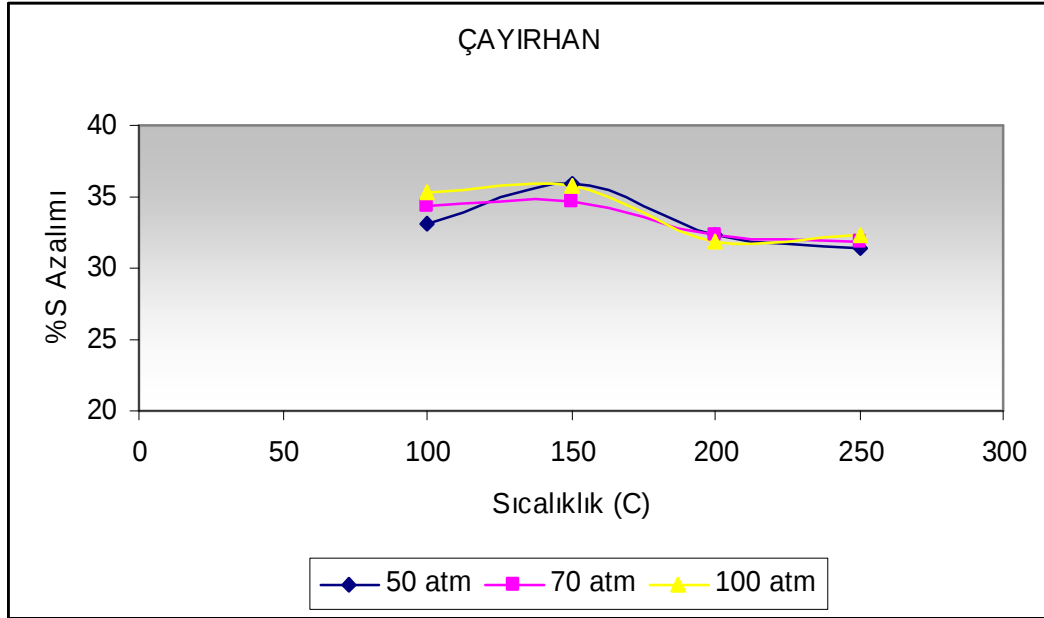


Şekil 4.6. Çan kömüründen SbKSu ekstraksiyonu ile hazırlanan temiz kömüre ait kül değerlerindeki azalma

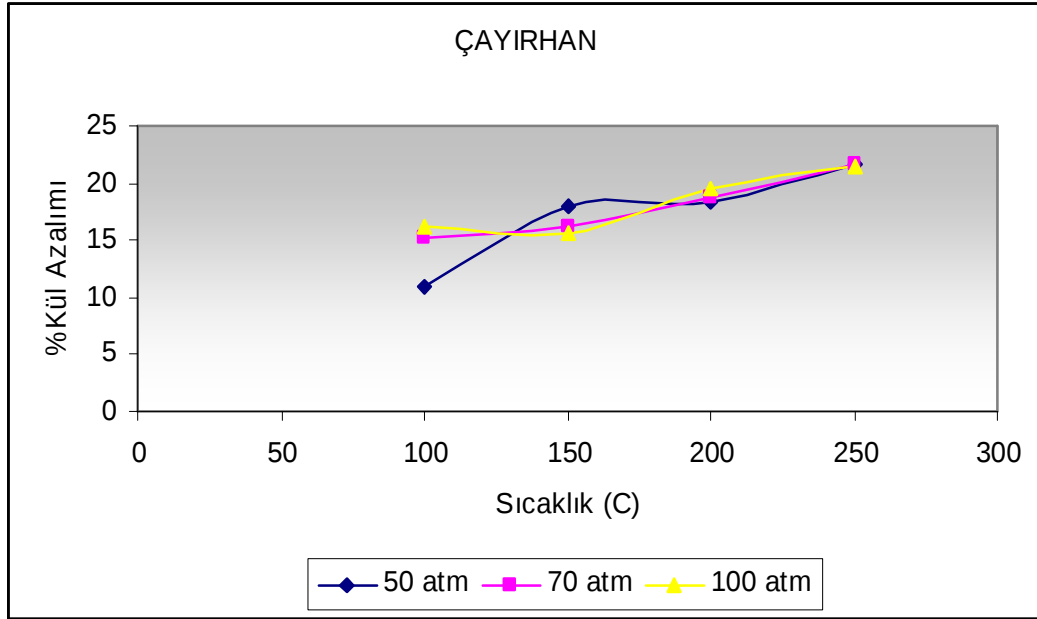
Ek A (Çizelge Ek4) ve Şekil 4.7–4.8’de Çayırhan kömürüne ait demineralizasyon ve desülfürizasyon sonuçları verilmektedir. Şekillerden Çayırhan kömüründen kükürt azalmasının en çok 150°C ve 50 atm de yapılan SbKSuE ile elde edildiği ve bu azalmaların %7–23 arasında olduğu

görülmektedir. Ayrıca kül uzaklaştırma oranının %11–22 arasında olduğu ve en yüksek uzaklaştırma koşulunun, 250°C-70atm olduğu belirlenmiştir.

Çayırhan kömürünün sonuçlarına bakıldığında; kükürt giderimin de uygulanan sıcaklık ve basınç koşullarında, Tunçbilek ve Soma kömürlerindeki benzer davranışlar gösterdiği anlaşılmaktadır. En yüksek kükürt uzaklaştırması, 150°C-50atm de elde edilmiştir. Çayırhan kömürünün yüksek kükürt (%6.37) ve kül (%27,3) içerikleri yüzünden, sıcaklık artışı ile gaz ürün oluşumu ve kükürt içeriğinin işlem görmüş kömür içindeki bağıl oranı çok fazla artmamıştır. Kül içeriğindeki azalma ise, sıcaklığın artması ile yükselmiştir.



Şekil 4.7. Çayırhan kömüründen SbKSu ekstraksiyonu ile hazırlanan temiz kömüre ait kükürt değerlerindeki azalma



Şekil 4.8. Çayırhan kömüründen SbKSu ekstraksiyonu ile hazırlanan temiz kömüre ait kül değerlerindeki azalma

Dört kömürde kükürt ve kül uzaklaşma oranlarının farklı olması kömürlerin içerdiği mineral madde çeşitleri ve kükürt bileşenlerinin farklı olmasıyla ilişkili olabilir. Karbonat ve sülfatlar suyla kolayca uzaklaşabilirken diğer minerallerin uzaklaşması için daha asidik koşullara ihtiyaç vardır. Ayrıca eğer kömürün organik kükürtlü bileşenleri fazla ise bunların giderilmesi için daha yüksek sıcaklık ve bu bileşenlerle reaksiyona girecek organik bileşiklerle (mesela alkoller) süper kritik çözücü ekstraksiyon çalışmaları gerekir. Tunçbilek ve Çayırhan en fazla desülfürizasyon gözlenen kömürler olurken Çayırhan en çok demineralize olan kömür olmuştur.

4.2. Yarı Sürekli Sistemde Subkritik Asit Çözeltileri İle Ekstraksiyon

Kömürde bulunan kuartz ve kil mineralleri gibi bileşikler ancak derişik asit çözeltileri ile uzaklaştırılabilirken; karbonat ve sülfatlar suda çözüldükleri için kolayca uzaklaşabilirler. Kükürt ise, kömürde inorganik ve organik formlar halinde bulunur. Benzotiofen, alkil tioller gibi organik kükürt bileşikleriyle inorganik form olan pirit, asit veya bazik çözeltilerle yapılan “kimyasal

temizleme” işlemleri ile uzaklaştırılamazken, sülfatlar 3M HCl asit çözeltisiyle uzaklaştırılabilirler (Andres, 1996) .

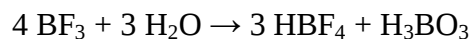
Bu çalışmada, demineralizasyon ve desülfürizasyonu arttırmak amacı ile üç farklı organik asit ve BF₃ çözeltileri kullanılmıştır. Çalışılan organik asitler moleküler yapıları göz önünde bulundurularak seçilmiştir.

Okzalik asit (OA; H₂C₂O₄) iki tane karboksilik asit grubuna sahip olduğundan dolayı iki kez iyonlaşabilen bir asittir (pK_{a1}= 1,2; pK_{a2}=4,2). Oldukça güçlü bir organik asittir Okzalik asitin konjuge bazı olan okzalat, metal iyonları için mükemmel bir ligandtır. Okzalat daima iki dişli olarak bağlanma gerçekleştirir. Birçok metal iyonu, okzalat ile çözünmeyen çökeltiler oluşturmaktadır.

Formik asit (FA; CH₂O₂) moleküler olarak en küçük olan asittir (pK_a= 3,75). En basit karboksilik asit olmakla birlikte; su ile kolayca karışabilir. Formik asitin konjuge bazı format’tır. Pek çok basit format tuzu su içinde çözünür. Literatürde süper kritik su-formik asit karışımı ile kömürün ekstraksiyonu çalışılmıştır. Buna göre; formik asitin süper kritik ortamda etkili bir hidrojen verici olduğu belirtilmiştir (Adschiri ve Ark, 2000)

Asetik asit (AA; CH₃COOH) ise kullanılan asitlerin arasında daha zayıf olan bir asit molekülüdür (pK_a=4,75). Sıvı asetik asit, su ve etanol gibi polar bir çözücüdür. Dielektrik sabiti 6,2’dir. Asetik asit, sadece inorganik tuzlar ve şekerleri değil, aynı zamanda kükürt ve iyot gibi elementleri ve petrol gibi polar olmayan bileşikler de çözebilmektedir. Literatürde; asetik anhidrit ile kömür içerisindeki fenolik hidroksiller arasındaki hidrojen bağlarının uzaklaştırılmasında ve iyonik çapraz bağların serbest bırakılmasında asetik anhidrit kullanılmıştır (Kashimura ve Ark,2006).

BF₃, bir lewis asiti olarak kullanılmaktadır. BF₃ su ile reaksiyona girdiği zaman, borik asit ve floroborik asit oluşturmaktadır.



4.2.1.1M Asit Çözeltilerinin 150°C’de Uygulamaları

Çalışmanın bu aşamasında, Tunçbilek, Soma ve Çan kömürlerinin asit çözeltileri ile demineralizasyon ve desülfürizasyon çalışmaları, subkritik su ile

yapılan çalışma metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyonlar da gözlenen kül ve S miktarlarındaki % azalma miktarları Şekil 4.9-4.11’de verilmiştir. Ayrıca kül ve kükürt miktarlarındaki % azalma miktarlarının da bulunduğu, kömürlere ait çizelgeler Ek A’da, kömürlerin FTIR spektrumları ise Ek B’de verilmiştir.

Kömürden kül ve kükürt giderilmesinde çeşitli asit çözeltilerinin kullanılmasıyla sonuçların nasıl değişeceği incelenmiştir. Aynı zamanda ılımlı desülfürizasyon ve deminerlizasyon yöntemleri geliştirebilmek de çalışmanın amaçları arasında olduğu için, öncelikle kullanmayı planladığımız çeşitli asit çözeltileri için belirlediğimiz en düşük derişim olan 0,1 M asit çözeltileri ile çalışıldı.

Ancak 0,1 M asit çözeltileri ile yapılan denemelerde elde edilen deminerilizasyon ve desülfürizasyon miktarları sadece su kullanılan deneylerde elde edilenlerden çok farklı olmadığı için deneyler daha derişik asitler ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmada ayrıca, sub-kritik su ile farklı basınç ve sıcaklıklarda yapılan elde edilen bilgiler ışığında sıcaklık artışlarının olumsuz/önemsiz etkisi (özellikle kül giderilmesinde) nedeniyle asit çözeltileri ile yapılacak çalışmada SbKSuE ile elde edilen sonuçlara dayanarak optimum koşul olarak belirlediğimiz 100 atm ve 150°C sıcaklık koşullarında 1M asit çözeltileri ile deneyler gerçekleştirilmiştir.

Tunçbilek kömürünün 1M asit çözeltileri ile 150°C-100 atm de gerçekleştirilen deminerilazasyon/desülfürizasyon çalışmalarından elde edilen sonuçlar Ek A (Çizelge Ek5) ve Şekil 4.9’da verilmiştir. Asit çözeltilerinin desülfürizasyon ve demineralizasyon üzerindeki etkileri farklı olmuştur.

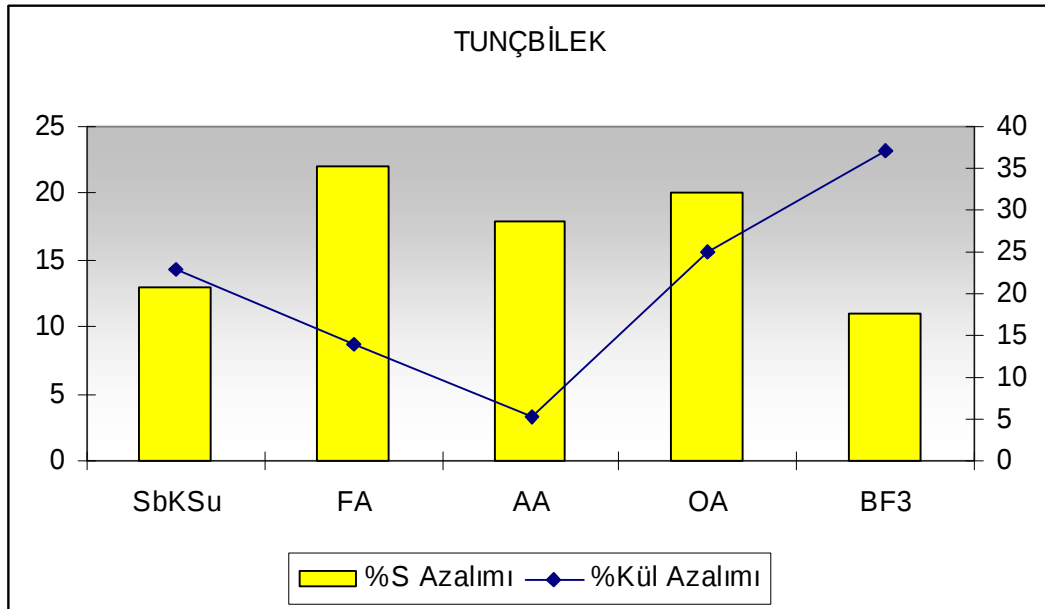
Çalışılan asitler arasında desülfürizasyonda en etkin olanlar FA ve OA dir (sırasıyla %22 ve %20 kükürt azalması).

BF₃ kül miktarında %37 oranında azalmaya neden olarak bu koşullardaki en etkin asit çözeltisi olarak belirlenmiştir. Demineralizasyonda en etkisiz olan asit AA olarak belirlenmiştir, öyle ki bu koşullarda sadece su kullanılan çalışmadan daha düşük oranda kül uzaklaştırılabilmıştır (%5,2). AA dışında, asit çözeltileri ile yapılan bu deneylerde, aynı koşullarda su kullanıldığı zaman elde edilen daha fazla desülfürizasyon ve demineralizasyon sağlanmış ve en etkin asit

BF_3 olmuştur. Bu sonucun kömürde bulunan mineral maddelerle de ilişkili olduğu düşünülmektedir.

Geri dönüşüm sonuçları incelendiğinde (Ek A), kül ve kükürt miktarlarının azalması ile birlikte deneyler sonunda elde edilen kömür verimlerinin %89–97 aralığında olduğu belirlenmiştir. Geri dönüşüm oranındaki değişimlerin nedeni; asitlerin kömür içerisindeki kül ve kükürt giderimine etkisi ve sıcaklık artışı ile kömür yapısında ortaya çıkan gaz ürün oluşumunun olabileceği düşünülmektedir. Kül gideriminin de en etkin asit olan BF_3 'ün kül ve kükürt miktarındaki gideriminin, yapılan çalışma sonrası geri dönüşümün %89 olmasıyla açıklanması mümkündür.

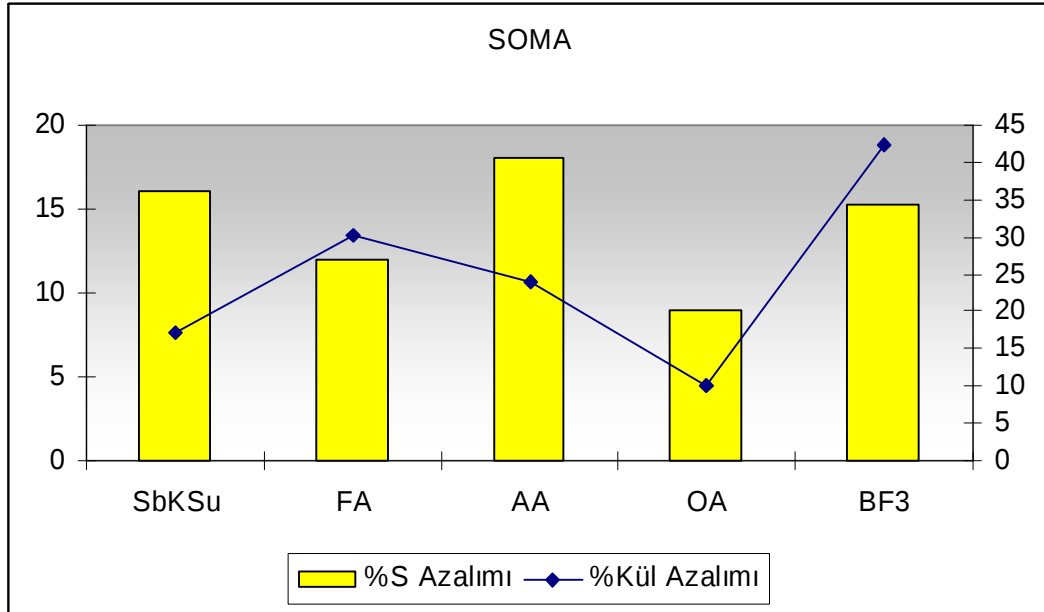
BF_3 sulu çözeltisinde H_3BO_3 'e dönüşür ve bu asit silikat minerallerini uzaklaştırmaya yarar. Kömürde bulunan külün önemli bir kısmının silikatlar olduğu bilinmektedir (Baruah, 2003). Dolayısıyla bu koşullarda önemli oranda silikatlar uzaklaştırılmıştır.



Şekil 4.9. Tunçbilek kömüründen çeşitli asit çözeltileri ile 150°C -100 atm de SbKSu ekstraksiyonu ile hazırlanan temiz kömüre ait kül ve kükürt değerlerindeki azalma

Bu sonuç, işlem görmemiş Tunçbilek kömürünün IR spektrumunda (Ek B) silikatlara ait piklerinin (3982 , 3698 , 1032 , 537 ve 471 cm^{-1}) varlığı ile desteklenmektedir. Kömürlerin FTIR spektrumlarında 1100 – 400 cm^{-1} arasındaki pikler quartz, kaolinit, illit ve montmorillonit gibi minerallerle ait olduğu bilinir (Walker, 2004). 3985 – 3698 cm^{-1} aralığında ise Si-OH gruplarının OH gerilme pikleri gözlenir. Spektrumlar incelendiğinde kullanılan asit çözeltilerinin hangi mineralleri uzaklaştırmaya yaradığını görmek mümkündür. BF_3 -SbKSu karışımı ile işlem görmüş kömürlerin FTIR spektrumunda (Ek B; Şekil Ek1); 3983 , 1032 ve 912 cm^{-1} deki piklerin uzaklaştığı, 538 , 695 cm^{-1} deki piklerin ise şiddetlerinin çok azaldığı görülmektedir. OA-SbKSu karışımının ise FA ve AA'e kıyasla daha etkin olduğu mineral maddelere ait piklerin şiddetlerindeki azalmalardan görülmektedir (Ek B; Şekil Ek2). FA-SbKSu ve AA-SbKSu karışımlarının mineralleri uzaklaştırmada etkin olmadığı spektrumlarda da şiddetli olarak gözlenen 1099 , 1032 , 912 , 798 , 695 , 538 ve 470 cm^{-1} deki piklerden anlaşılmaktadır (Ek B; Şekil Ek3-4)

Soma kömüründen 150°C - 100 atm de çeşitli asit çözeltileri ile yapılan demineralizasyon/desülfürizasyon işlemlerinin sonuçları Ek A (Çizelge Ek6) ve Şekil 4.10'da verilmiştir. Soma kömürünün asit çözeltileri ile işlemleri Tunçbilek kömüründen farklı sonuçlar vermiştir. AA desülfürizasyon için en etkin olan asit iken (%18), BF_3 demineralizasyonda daha etkin olmuştur (%42,3). Kullanılan organik asitlerden OA'in Soma kömürünün demineralizasyon/desülfürizasyon işleminde önemli bir etkinlik göstermediği belirlenmiştir. Soma kömürünün aynı koşullarda SbKSuE ile yapılan demineralizasyon/desülfürizasyon işleminden daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. 1M FA ve 1MAA kullanılmasıyla SbKSu'ya kıyasla demineralizasyon derecesi %17 den sırasıyla %30 ve %24'e artmıştır. 1M BF_3 kullanıldığı koşullarda ise Tunçbilek kömüründe de olduğu gibi demineralizasyon da %17 den %42'ye artış gözlenmiştir. Demineralizasyon derecesinin artmasıyla beraber temizlenmiş kömürün sabit karbon (C) miktarının arttığı (Ek A, Çizelge Ek6) belirtilmiştir.

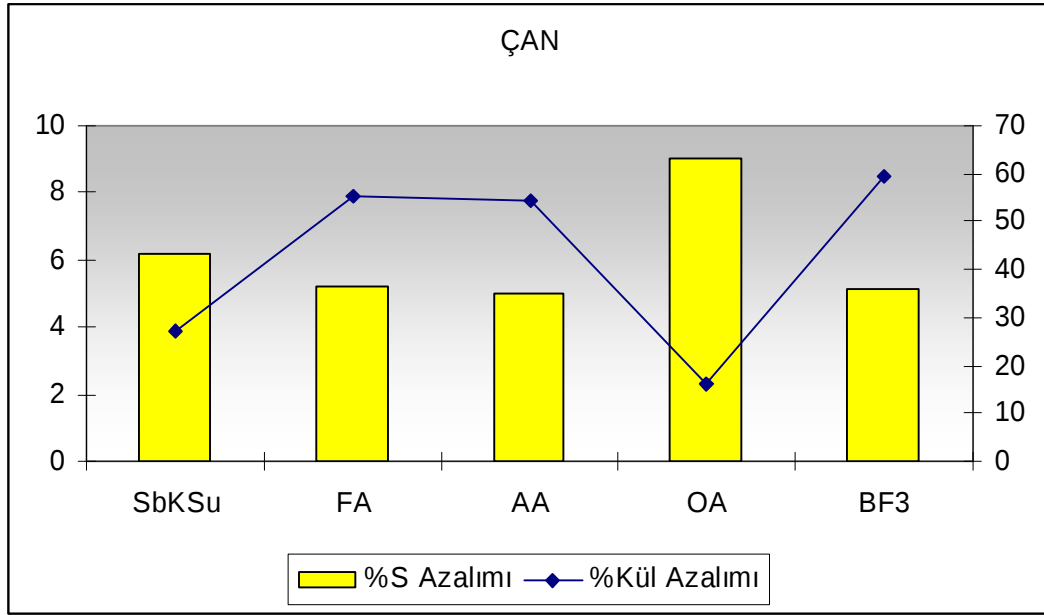


Şekil 4.10. Soma kömüründen çeşitli asit çözeltileri ile 150°C -100 atm de SbKSu ekstraksiyonu ile hazırlanan temiz kömüre ait kül ve kükürt değerlerindeki azalma

Soma kömürüne ait FTIR spektrumlar incelendiğinde (Ek B, Şekil Ek5-8), BF₃'ün etkisi kolayca görülmektedir. Spektrumlarda her ne kadar BF₃ hariç diğer asitlerle yapılan işlemlerin minerallere ait 1200–700 cm⁻¹ aralığında görülen piklerde bir uzaklaşmaya neden olmamakla beraber şiddetlerinde azalmalar deminerizasyondaki kısmi başarıyı göstermektedir. IR spektrumlarının bu bölgesinde çeşitli minerallere ait piklerde gözlenir. Mesela, 1032,695 ve 471 cm⁻¹ de jarosit [KFe₃(SO₄)₂(OH)₆] de pik verir. Özellikle 471cm⁻¹ deki pik çalışılan bu koşullarda giderilememiştir. Bu nedenle 1098–1032 ve 695 cm⁻¹ de görülen piklerin kömürde külün önemli bir kısmını silikatların oluşturduğunu göstermektedir (Walker, 2004).

Çan kömürünün 1M asit çözeltileri ile 150°C ve 100 atm de gerçekleştirilen deminerilazasyon/desülfürizasyon çalışmalarından elde edilen sonuçlar Ek A (Çizelge Ek7) ve Şekil 4.11'de verilmiştir. Çan kömürü çalışılan dört kömür arasında kül miktarı en düşük (%5,1) olan, kükürt miktarı ise en fazla olan kömürlerden biridir (%5,03). Uygulanan çalışma koşullarında asit çözeltilerinin hiçbirinin desülfürizasyonda SbKSu'dan daha etkin olmadığını gösterilmiştir. Bununla beraber FA, AA ve BF₃ sırasıyla %55,3; %54,3 ve %59,3

oranında kül azalmasını sağlamıştır. Bu da Çan kömüründe bulunan kükürtlü bileşenlerin asidik SbKSuE ile uzaklaştırılabilecek inorganik kükürtlü bileşikler olabileceğini göstermektedir. Uzaklaşan kül miktarı arttıkça sabit C miktarının da arttığı belirlenmiştir (Ek A, Çizelge Ek7.)



Şekil 4.11. Çan kömüründen çeşitli asit çözeltileri ile 150°C -100 atm de SbKSu ekstraksiyonu ile hazırlanan temiz kömüre ait kül ve kükürt değerlerindeki azalma

1 M BF₃ ile SbKSuE işlemi görmüş Çan kömürüne ait FTIR spektrumu (Ek B, Şekil Ek9) incelendiğinde; silikatlara ait piklerin (3982, 3698, 1032 ve 537cm⁻¹) ve sülfatlara ait (471 cm⁻¹) piklerin uzaklaştığı görülmektedir. Diğer üç organik asitin SbKSuE ile işlem görmüş Çan kömürüne ait FTIR spektrumları Ek B (Şekil Ek10–12) içerisinde verilmiştir. Bu spektrumlardan, bu çalışma koşullarında kullanılan asitlerin deminerallizasyonda çok etkin olmadığı görülmektedir.

4.2.2. 0,1 M Asit Çözeltilerinin 275°C’de Uygulamaları

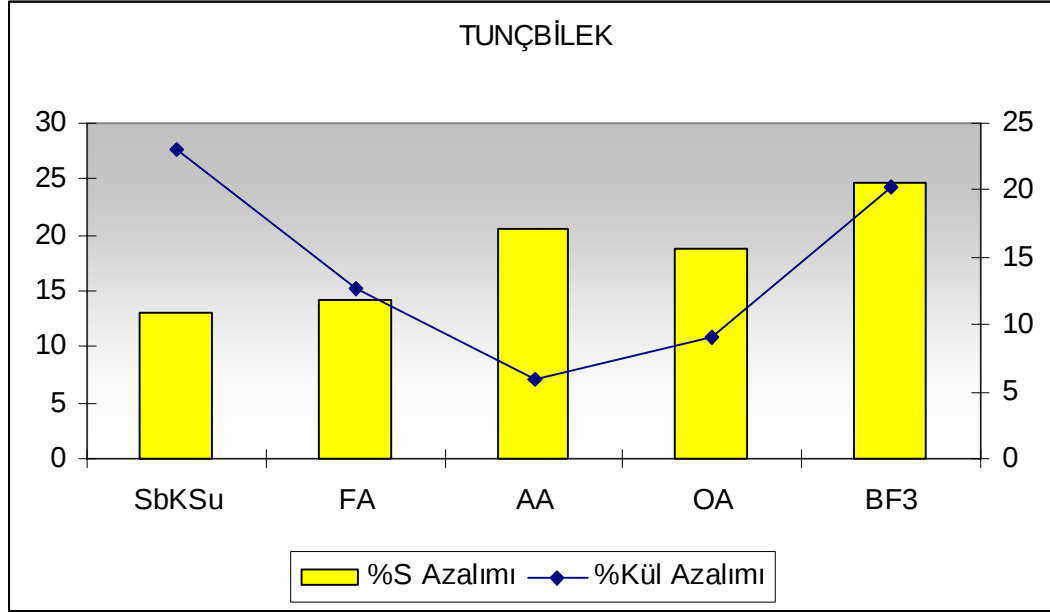
Organik kükürt bileşikleri 180-640°C arasında kömür moleküllerinin parçalanmasıyla uzaklaşır (Mullens, 2003). 150°C de hem SbKSu hem de SbKSu-

asit çözeltileri ile yapılan çalışmalarda sınırlı bir desülfürizasyon elde edilmesi üzerine suyun en yüksek iyon konsantrasyonlarına ulaştığı sıcaklık olan 275°C’de çalışıldı. Bir önceki bölümde de bahsedildiği gibi SbKSuE da suyun sıcaklığı arttıkça deminerilizasyon ve desülfürizasyon oranları azalmaktaydı. Bu nedenle; suyun bu sıcaklıktaki iyon özelliklerinden yararlanırken zayıf bir asitten de yararlanılması gerektiğini düşünerek 0,1 M asit çözeltileri kullanıldı. 0,1M asit çözeltileri ile 275°C ve 70 atm’de yapılan SbKSuE çalışmalarından elde edilen sonuçlar Ek A (Çizelge Ek8–10) ve şekil 4.12-4.14 de verilmiştir. Ayrıca kömürlere ait FTIR spektrumları Ek B’ de verilmiştir.

Şekiller incelendiğinde; 0,1M BF₃’ün organik asitlere kıyaslandığında, hem demineralizasyon hem de desülfürizasyon üzerinde daha etkin olduğu görülmektedir. 0,1M asitlerle 275 °C de yapılan SbKSuE ile gözlenen kül ve kükürt azalma oranları, sadece su ve 1M asit çözeltileri ile 150°C de yapılan SbKSuE sonuçlarıyla kıyaslandığında, bu yeni koşulun demineralizasyon için daha etkin olduğu anlaşılmıştır. Küldeki azalma oranlarının en fazla Soma ve Çan kömüründe olduğu görülmüştür. Desülfürizasyon miktarı ise beklenildiği kadar yüksek olmamıştır.

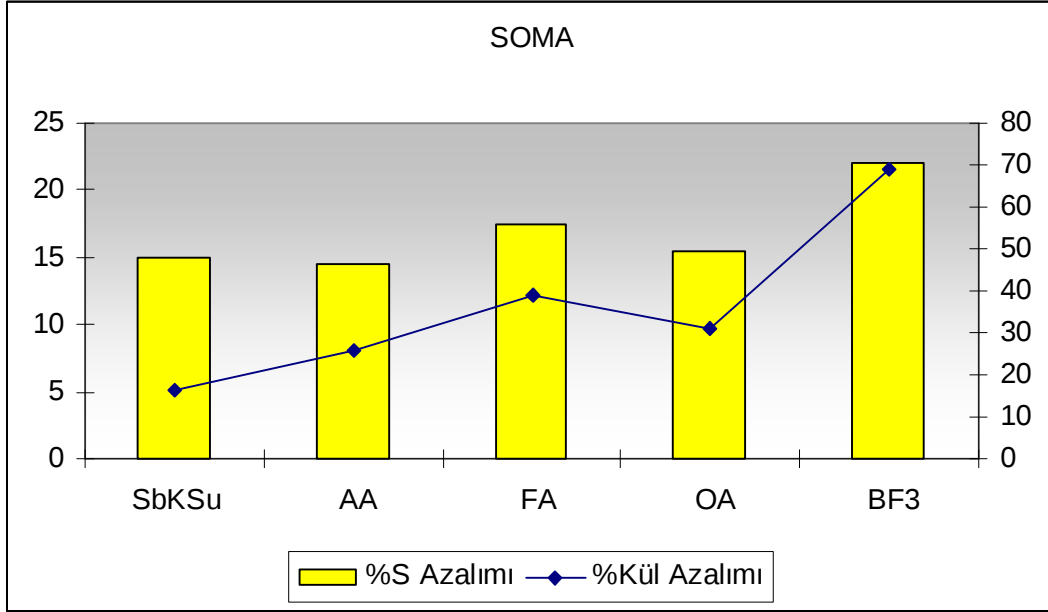
Ek A (Çizelge Ek8) ve Şekil 4.12’de Tunçbilek kömürünün 0,1M asit çözeltileri ile 275°C–70 atm de gerçekleştirilen deminerilazasyon/desülfürizasyon çalışmalarından elde edilen sonuçlar verilmiştir.

Tunçbilek kömürünün 0,1M AA, FA ve OA ile gözlemlenen desülfürizasyon miktarları 150 °C de 1M asit çözeltileri ile elde edilen sonuçlara yakın bulunmuştur. Ancak uzaklaştırılan kül miktarlarında azalma gözlenmiştir.



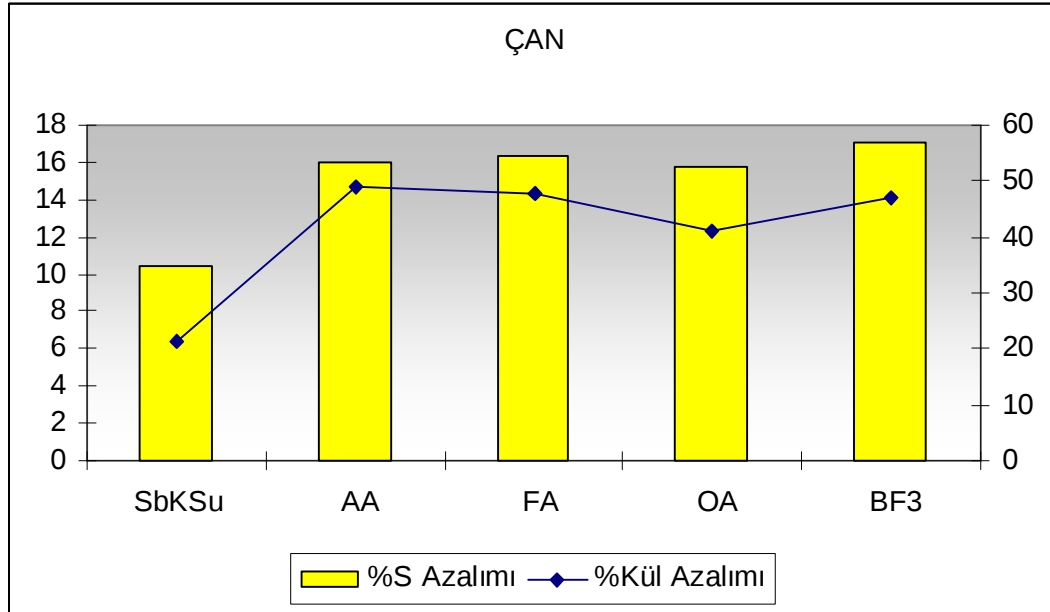
Şekil 4.12. Tunçbilek kömürünün 275°C–70 atm de asit çözeltileri ekstraksiyonu ile hazırlanan temiz kömüre ait kül ve kükürt değerlerindeki azalma sonuçları

Ek A (Çizelge Ek9) ve Şekil 4.13’de Soma kömürünün 275°C de 0,1M asit çözeltileri ile gerçekleştirilen demineralizasyon/desülfürizasyon çalışmalarından elde edilen sonuçlar verilmiştir. Bu sonuçlar; 1 M asit çözeltileriyle yapılan sonuçlarla kıyaslandığında hem kül hem de kükürt azalma miktarlarında önemli artışlar gözlenmiştir. Örneğin; 150°C de 1M OA ile sağlanan desülfürizasyon oranı %9 iken 275°C de 0,1M OA ile sağlanan desülfürizasyon miktarı %16; 1M BF₃ ile sağlanan desülfürizasyon oranı %15 iken 275°C de 0,1M BF₃ ile sağlanan desülfürizasyon miktarı %22 şeklinde değişmiştir. 0,1M BF₃ ile 275 °C de yapılan SbKSuE ile demineralizasyonda ise %70 verim elde edilmiştir.



Şekil 4.13. Soma kömürünün 275°C–70 atm de asit çözeltileri ekstraksiyonu ile hazırlanan temiz kömüre ait kül ve kükürt değerlerindeki azalma sonuçları

Ek A (Çizelge Ek10) ve Şekil 4.14’de Çan kömürünün 275°C de 0,1M asit çözeltileri ile yapılan SbKSuE sonuçları verilmiştir. Sonuçlar; 1 M asit çözeltileriyle yapılan sonuçlarla kıyaslandığında hem kül hem de kükürt azalma miktarlarında önemli artışlar gözlenmiştir. Mesela 150°C de 1M AA ile sağlanan desülfürizasyon oranı %5 iken 275°C de 0,1M AA ile sağlanan desülfürizasyon miktarı %16; 1M BF₃ ile sağlanan desülfürizasyon oranı %5 den %17’ye artmıştır. 275°C de 0,1M AA ile yapılan SbKSuE deminerilizasyonda daha etkin olmuştur. Bu koşullarda Çan kömüründen uzaklaşan kül miktarı %49 iken FA ve BF₃ ile yapılan SbKSuE ile kül miktarlarındaki azalmalar sırasıyla %47,7 ve 47,1 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.14. Çan kömürünün 275°C–70 atm de asit çözeltileri ekstraksiyonuyla hazırlanan temiz kömüre ait kül ve kükürt değerlerindeki azalma sonuçları

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada kömürü temizlemek için önerilen yöntem, son yıllarda pek çok alanda başarılı uygulama sonuçları olan subkritik su ile ekstraksiyondur. Dört farklı Türk kömürü ile yapılan araştırmada, farklı sıcaklık, basınç ve asit çözeltileri kullanılarak kömürden kül ve kükürdü azaltılmış temiz kömür hazırlanmaya çalışılmıştır.

Yarı sürekli sistemin kullanıldığı çalışmalar, dört kömürün desülfürizasyon ve deminerizasyonun da sıcaklığın belirleyici olduğunu göstermiştir. Çalışma basıncının ise 100 atm olması dört kömür için ortalama bir değer olarak tespit edilmiştir. Yapılan çalışmalar SbKSuE ile yeterince desülfürizasyon ve demineralizasyonun sağlanamadığını göstermiştir. Ancak; çeşitli asit çözeltilerinin SbKSuE da çözücü olarak kullanılmasıyla özellikle BF_3 kullanılan deneyler %70 oranında kül, % 25 oranında ise desülfürizasyonun gerçekleştiğini göstermiştir. SbKSuE ile temizlenen kömürün yüksek %C miktarı, azalan S/C oranı ve yüksek geri kazanımı, bu işlemin en önemli çıktılarından birini oluşturmaktadır. Ayrıca, basıncadaki artışların kütle kaybı üzerinde bir etkisinin olmadığı da belirlenmiştir. Sulu NaOH/KOH çözeltilerinin kömürlerin demineralizasyonunda etkin olduğu bilinir. Ancak bu işlemlerin hepsi ya korozif etkileri veya bazı minerallerin uzaklaşması sırasında suda çözünemeyen yenilerin oluşması (mesela alüminasilikat jeller) gibi sorunları da beraberinde getirir. Bu yöntemlere kıyasla OA-SbKSu ve BF_3 -SbKSu işlemleri güvenilir bir yöntem olmaya adaydır. FTIR analizleri SbKSuE yöntemi ile uzaklaştırılan minerallerin çoğunlukla Ca, Mg, Al içeren silikatlar olduğunu göstermiştir. Bu minerallerin bazıları ise sülfatları şeklindedir. Dolayısıyla deminerilazyonun desülfürizasyondan yüksek olması uygulanan bu yöntemin daha çok çeşitli silikatları uzaklaştırmak için elverişli ama desülfürizasyon için yetersiz olduğunu göstermektedir. Kullanılan asit çözeltilerinin konsantrasyonu ve sıcaklığın, minerallerin çözünürlüğünü kontrol eden parametreler olduğu yapılan deneylerle anlaşılmıştır. Ancak, çalışılan dört kömür için ortak bir optimum koşul önerilemek güçtür.

Uygulanan yöntemler ve sonuçlar incelendiğinde; bu şekilde hazırlanan temiz kömürün, hala kullanılacak kadar temizlenmemesi ve bu haliyle kömürün kullanım alanlarında (elektrik üretiminde, kok kömür üretimi, yakma işleminde) tüketimi çevresel sorunlara yol açmaya devam edecektir.

Bu yöntemin iyileştirilmesi için suyun yanı sıra özellikle organik kükürdün giderilebilmesi için çeşitli alkol/su karışımlarının denenmesi, gelecek çalışmalar için önerilebilir. Alkollerin özellikle süperkritik koşullarında ki bu özellikle küçük molekül ağırlığına sahip alkoller için 250–300°C arasında yer aldığı için ılımlı sayılabilecek koşullarda kömürün desülfürizasyonunda etkin olabilir. Ayrıca çok yeni olmakla beraber, İyonik sıvılar ile de kömürün temizlenmesi işlemleri için önerilebilecek çalışmalardan sayılabilir.

KAYNAKLAR

- ADSCHIRI, T., SATO, T., SHIBUICHI, H., FANG, Z., OKAZAKI, S., ARAI, K., 2000. Extraction of Taiheiyo coal with supercritical water–HCOOH mixture. *Fuel*, 79, 243–248.
- AHNONKITPAINT E., PRASASSARAKICH P., 1989. Coal desulphurization in aqueous hydrogen peroxide. *Fuel*, 68, 819–824.
- AIDA, T.M., SATO, T., SEKIGUCHI, G., ADSCHIRI, T., ARAI, K., 2002. Extraction of Taiheiyo coal with supercritical water–phenol mixtures. *Fuel*, 81, 1453-1461.
- AKIYA, N., SAVAGE, P.E., 2002. Roles of Water for Chemical Reactions in High-Temperature Water. *Chem. Rew.*, 102, 2725-2750.
- BARUAH, M.K., KOTOKY, P., BORAH G.C., 2003. Distribution and nature of organic/mineral bound elements in Assam coals. *Fuel, India*, 82, 1783–1791.
- BERKOWITZ, N., 1985. *The Chemistry of Coal. Coal Science and Technology.* Elsevier, 7.
- BORON D.J., TAYLOR S.R., 1985. Mild oxidations of coal: 1.Hydrogen peroxide oxidation. *Fuel*, 64, 209–211.
- BURCHILL, P., WELCH, L.S., 1989. Variation of Nitrogen Content And Functionality with Rank for Some U.K. Bituminous Coal. *Fuel*, 68, 100.
- CHARUTAWAI, K., NGAMPRASERTSITH, S., PRASASSARAKICH, P., 2003. Supercritical desulfurization of low rank coal with ethanol/KOH. *Fuel Processing Technology*, 84, 207–216.
- CHUANG K.C., MARKUSZEWSKI R., WHEELOCK T.D., 1983. Desulfurization of coal by oxidation in alkaline solutions. *Fuel Processing Technology*, 7, 43–57.
- DEKKER, INC., New York (USA), 528.
- DESHPANDE, G.V., HOLDER, G.D., BISHOP, A.A., GOPAL, J., WENDER, I., 1984. Extraction of coal using supercritical water. *Fuel*, 63, 956.
- DURUSOY, T., OZBAS BOZDEMIR, T., ERINCIN, E., YURUM, Y., 1998. Biodesulphurization of Turkish lignites. 3.The effect of lignite type and

- particle size on microbial desulphurization by *Rhodococcus rhodochrous*.
Fuel, 77, 1121–1124
- ERICKSON, M. D., 1986. Analytical Chemistry of PCBs, Butterworth Publishers.
7, 259–265.
- FAN, W., TIAN, Y., XUEBAO, K., 1999. Experimental study on the
desulfurization of coal under supercritical water condition. Fuel and Energy
Abstracts, 40, 101.
- FRANCK, E.U., ROSENZWEIG, S., CHRISTOFORAKOS, M., 1990. Calculation
of the dielectric constant of water to 1000 °C and very high pressures. Ber.
Bunsen Phys. Chem., 94, 199-203.
- GIVEN, P.H., 1984. Coal Science III (Editor: M.1. Gorbaty, J.W. Larsen,
- GOMEZ, F., AMILS, R., MARH, I., 1997. Microbial ecology studies for the
desulfurization of Spanish coals. Fuel Processing Technology, 52, 183–189.
- GULEN, J., 2007. Mineral Matter Identification in Nallıhan Lignite by Leaching
with Mineral Acids. Energy Sources, Turkey, 29, 321-237.
- HAYATSU, R., 1978. Trapped organic compounds and aromatic units in coals.
Fuel, 57.541.
- HIPPO, E.J. , MURDIE, N., CHEN, J.W. , MUCHMORE, C.B. , KENT, A.C.,
1987. Microscopic characterization of coal residues from supercritical
desulfurization of Illinois coal. Fuel Processing Technology, 17, 85–102.
<http://www.fossil.energy.gov/programs/powersystems/gasification/index.html>,
Anonymous 6.
<http://papers.ssrn.com/sol3/papers.cfm>, Anonymous.8.
<http://discovermagazine.com/can-clean-coal-actually-work>, Anonymous.9.
<http://sfe.vemt.bme.hu/angol/supercritical.html>, Anonymous.10,
<http://www.pharmainfo.net/reviews/supercritical-fluid-green-solvent-tomorrow>,
Anonymous.11.
- JIMENEZ-CARMONA, M.M., FERNANDEZ-PEREZ, V., GUALDA-BUENO,
M.J., CABANES-ESPEJO, J.M., Luque de Castro, M.D., 1999. Acidified
subcritical water extraction of major ash-forming elements from coal.
Analytica Chimica Acta, 395, 113-118.

- KARACA H., CEYLAN K., Chemical cleaning of Turkish lignites by leaching with aqueous hydrogen peroxide, *Fuel Processing Technology*, 50, 19-33, 1997.
- KARGI, F., 1997. Kömürün Desülfürizasyonunda Biyoteknolojik Yöntemler. *Bilim ve Teknik (TUBİTAK)*, 36-39.
- KASHIMURA, N., TAKANOHASHI, T., SAITO, I., 2006. Effect of Noncovalent Bonds on the Thermal Extraction of Subituminous Coals. *Energy&Fuels*, Japan, 20, 1605-1608.
- KRUKONIS, V.L., KURNIK, R.T., 1985. Solubility of the solid aromatic izomers in carbon dioxide. *J.Chem.Eng.Data*, 30, 247.
- KUÇUKBAYRAK, S., 1984. Farklı Kükürt Giderme Yöntemlerinin Türk Linyitlerine Uygulanması, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Kimya-Metalürji Fakültesi, İstanbul/ Türkiye
- LEE S., KESAVAN S.K., GHOSH A., FULLERTON K.L., 1989. Selective precombustion desulphurization of Ohio coals using supercritical fluids. *Fuel*, 68, 1210–1213.
- LI, W., GUO, S., 1996. Supercritical desulfurization of high rank coal with alcohol/water and alcohol/KOH. *Fuel Process. Technol*, 75, 816.
- LIU, K., YANG, J., JIA, J., WANG, Y., 2008. Desulphurization of coal via low temperature atmospheric alkaline oxidation. *Elsevier*, 71, 183-188.
- MAZUMDER B., SAIKIA P.C., SAIN B., BARUAH B.P., BORDOLOI C.S., 1989. Desulphurization of high-sulphur coals of north-east Indian coal fields by organometallic compounds. *Fuel*, 68, 610–613.
- MEFFE S., PERKSON A., TRASS, O., 1996. Coal beneficiation and organic sulfur removal. *Fuel*, 75, 25–30.
- MEYERS, R.A. , 1975. *Hydrocarbon Process*, 53, 93.
- MOTT. R.A., 1942. *Fuel*, 21,35; 1943. *Fuel*, 22,6.
- MUKHERJEE, S., BORTHAKUR, P.C., 2001. Chemical demineralization / desulphurization of high sulphur coal using sodiumhydroxide and acid solutions. *Fuel*, 80, 2037-2040.

- MUKHERJEE, S., BORTHAKUR, P.C., 2003. Effect of leaching high sulphur subbituminous coal by potassium hydroxide and acid on removal of mineral matter and sulphur. *Fuel*, 82, 783-788.
- MUKHERJEE, S., BORTHAKUR, P.C., 2003. Demineralization of subbituminous high sulphur coal using mineral acids. *Fuel Processing Technology*, 85, 157-164.
- MULLENS, S., YPERMAN, J., REGGERS, G., CARLEER, R., BUCHANAN, A.C. III, BRİTT, P.F., RUTKOWSKY, P., GRYLEWÍCZ, G., 2003. A study of the reductive pyrolysis behaviour of sulphur model compounds. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 70, 469–491.
- OZBAS BOZDEMİR T., DURUSOY T., ERINCIN E., YURUM Y., 1996. Biodesulfurization of Turkish lignites: 1. Optimization of the growth parameters of *Rhodococcus rhodochrous*, a sulfur-removing bacterium. *Fuel*, 75, 1596–1600.
- PALMER, R. S., HIPPO, E. J. AND DORAI, X. A., 1994. Chemical Coal Cleaning Using Selective Oxidation. *Fuel*, 73, 2, 161-169.
- PRASASSARAKICH P., THAWEESRI T., 1996. Kinetics of coal desulfurization with sodium benzoxide. *Fuel*, 75, 816–820.
- RATANAKANDILOK, S., NGAMPRASERTSITH S., PRASASSARAKICH P., 2001. Coal desulfurization with methanol/water and methanol/KOH. *Fuel*, 80, 1937-1942.
- REID, R.C., PRAUSNITZ, J.M., POLING, B.E., 1987. The Properties of gases and liquids. McGraw-Hill, Fourth Edition, 433-485.
- RETCOFSKY, H.L., 1982. Magnetic Resonance Studies of Coal., *Spectrometer of Fuels*. (M.L.Gorbaty, J.W.Larsen, I. Wender. Editor). Academic Press N.Y., 1, 52.
- ROSSI, G., 1993. Biodepyritization of coal: achievements and problems. *Fuel*, 72, 1581-1592.
- SCHUBERT, H. H., 1995. Lignites of North America, 1st ed. Elsevier, Netherlands, 696.

- SHAW, R.W., BRIL, T.B., CLIFFORD, A.A., ECKERT, C.A., FRANK, E.U., 1991. Supercritical water: a medium for chemistry. Chem. Eng. News, 69, 26–39.
- STAHL, E., SCHILZ, W., SCHUTZ, E., WILLING, E., 1980. A quick method for the microanalytical evaluation of the dissolving power supercritical gases. Extraction with supercritical gases, Verlag Chemie, Deerfield Beach, FL, 93.
- 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 THOMAS, K.M., 1985. Coal Structure, British Gas, Report No: LRS. T 775, Project No: L2003. Ian Parsons Publications Officer, 3.
- VAN KREVELEN, D.W., 1961. Coal. Elsevier, Amsterdam.86-88.
- VASILAKOS, N.P., DOBBS, J.M., PARISI, A.S., 1983. Solvent effects in supercritical extraction of coal. Preprint.Div.Fuel.Chem., Am.Chem.Soc., 28, 212
- VASILAKOS, N.P., CLINTON, C.S., 1984. Chemical beneficiation of coal with aqueous hydrogen peroxide/sulphuric acid solutions. Fuel, 1561–1563.
- WALKER, R., MASTALERZ, M., 2004. Functional group and individual maceral chemistry of high volatile bituminous coals from southern Indiana: control on coking. International Journal of Coal Geology, 58, 181-191.
- WANG, T., ZHU, X., 2003. Sulfur transformations during supercritical water oxidation of a Chinese coal. Fuel, 82, 2267-2272.
- WENDER, I., Academic Press, Orlando, Fl Usa, 63.
- WHITEHURST, D.D., MITCHELL, T.O. FARCASIU, F. & LIN, N.H., 1980. Coal Liquefaction. Academic Press, N. Y., 6.
- WILLIAMS, D.F., 1981. Extraction with supercritical gases. Chem.Eng.Science, 36, 1769.
- www.iea.org/bookshop, Anonymous.1
- www.hui.gov.tr, Anonymous.2.
- www.wisegeek.com/what-is-clean-coal.htm, Anonymous.3.

www.tki.gov.tr, Anonymous.4.

www.wikipedia.com/cleancoaltechnology.htm, Anonymous.5.

www.americanspower.org/News, Anonymous 7A, 2008.

www.americanspower.org/News, Anonymous 7B, 2009.

ÖZGEÇMİŞ

10/01/1982 yılında Adana doğdu. 1999 yılında Adana Erkek Lisesinden mezuniyeti sonrası, 2000-2005 yılları arasında Çukurova Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde lisans eğitimini tamamladı. Lisans eğitimi sonrası 2005–2006 yılları arasında Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Tezsiz Yüksek Lisans Eğitimi (Formasyon) aldı ve ardından 2006 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya anabilim dalında tezli yüksek lisans yapmaya başladı.

EKLER

EK A

Çizelge EK1. SbKSu ile ekstrakte edilen Tunçbilek kömürüne ait geri kazanılan kömür miktarı ve bu kömürlerin %C ve %S sonuçları

	Tunçbilek				
	%GK	%C	%S/C	S azalma miktarı (%)	Kül azalma miktarı (%)
Orj TB		60,6	0,02		
100°C					
50 atm	99,8	58,8	0,016	36,3	12,4
70 atm	99,3	59,8	0,017	31,5	10,3
100 atm	98,9	63,2	0,017	29,1	12,4
150°C					
50 atm	98,9	59,8	0,019	23,3	16,3
70 atm	98,7	59,2	0,018	23,9	10,1
100 atm	99,5	61,1	0,018	23,6	13,6
200°C					
50 atm	98,5	59	0,018	19,6	5,3
70 atm	99	57,4	0,018	18,5	4,9
100 atm	99,5	59,2	0,017	18,3	5,2
250°C					
50 atm	99,1	58	0,018	17,3	6,6
70 atm	95,3	57,5	0,017	17,6	6,1
100 atm	94	59,2	0,018	14,7	6,5

Çizelge EK2. SbKSu ile ekstrakte edilen Soma kömürüne ait geri kazanılan kömür miktarı ve bu kömürlerin %C ve %S sonuçları

	Soma				
	%GK	%C	% S/C	S azalma miktarı (%)	Kül azalma miktarı (%)
Orj SM		58,4	0,03		
100°C					
50 atm	96,1	59,6	0,026	15	12
70 atm	96,3	58,3	0,025	21	17
100 atm	92,3	61,3	0,027	14	25
150°C					
50 atm	93,8	59	0,027	19	17
70 atm	93,6	58,4	0,027	23,1	18
100 atm	94,4	59,2	0,027	16,2	17,1
200°C					
50 atm	94,7	61	0,029	6,1	20
70 atm	94,9	61,4	0,028	6	22,3
100 atm	94,5	59,5	0,028	11,2	24
250°C					
50 atm	91,9	60,5	0,028	13,1	14
70 atm	92,6	60,2	0,028	15	16,5
100 atm	92,3	60,8	0,028	7	15

Çizelge EK3. SbKSu ile ekstrakte edilen Çan kömürüne ait geri kazanılan kömür miktarı ve bu kömürlerin %C ve %S sonuçları

	Çan				
	%GK	%C	% S/C	S azalma miktarı (%)	Kül azalma miktarı (%)
Orj ÇN		71	0,076		
100°C					
50 atm	99,6	75	0,066	8	30,1
70 atm	97,6	76,5	0,069	7	26,2
100 atm	98,5	76,3	0,068	5	24,3
150°C					
50 atm	99,4	76,8	0,067	5	26,4
70 atm	99,9	75,9	0,068	5,2	28
100 atm	99	77,3	0,067	6	27
200°C					
50 atm	96,6	77,5	0,068	8	33
70 atm	95,9	77,7	0,068	7	32,2
100 atm	94	77,2	0,068	10	32,1
250°C					
50 atm	92,8	77,5	0,069	7	22
70 atm	90,2	77,8	0,069	10	21,2
100 atm	91	78,3	0,068	8	17,2

Çizelge EK4. SbKSu ile ekstrakte edilen Çayırhan kömürüne ait geri kazanılan kömür miktarı ve bu kömürlerin %C ve %S sonuçları

	Çayırhan				
	%GK	%C	%S/C	S azalma miktarı (%)	Kül azalma miktarı (%)
Orj ÇYH		58,6	0,11		
100°C					
50 atm	94,5	55	0,082	33,1	10,95
70 atm	93,6	54,9	0,082	34,3	15,3
100 atm	92,7	54,6	0,082	35,3	16,3
150°C					
50 atm	91,2	54,8	0,082	36	18
70 atm	92,1	55,9	0,081	34,7	16,2
100 atm	91	55,4	0,081	35,8	15,7
200°C					
50 atm	89,5	63,7	0,075	32,3	18,3
70 atm	88,7	65,7	0,073	32,3	18,7
100 atm	90,6	65,2	0,074	31,8	19,5
250°C					
50 atm	87,3	66,3	0,075	31,4	21,7
70 atm	87,6	65,3	0,076	31,9	21,7
100 atm	87,2	66,4	0,075	32,3	21,5

Çizelge EK5. 150°C -100 atm de 1M asit çözeltileri ile işlem görmüş Tunçbilek kömürüne ait sonuçlar

	GK %	%C	% Sabit C	S azalma miktarı (%)	Kül azalma miktarı (%)
SbKSu	99,5	57,5	42,3	13	23
FA	92,3	69,8	41	22	14
AA	97,3	64,4	40	18	5,2
OA	95,4	71,8	41,5	20	25
BF3	89,3	74,1	42,2	11	37

Çizelge EK6. 150°C -100 atm de 1 M asit çözeltileri ile işlem görmüş Soma kömürüne ait sonuçlar

	GK %	%C	%Sabit C	S azalma miktarı (%)	Kül azalma miktarı (%)
SbKSu	94,4	59,2	39,6	16	17,3
FA	92	66,6	43,2	12	30,2
AA	92	67,3	40,6	18	24,1
OA	96,2	64,6	40,5	9	10
BF3	84,8	67,8	48	15,2	42,3

Çizelge EK7. 150°C -100 atm de 1 M asit çözeltileri ile işlem görmüş Çan kömürüne ait sonuçlar

	GK %	%C	% Sabit C	S azalma miktarı (%)	Kül azalma miktarı (%)
SbKSu	99	77,3	45,1	6,2	27,2
FA	99,8	79	49,5	5,2	55,3
AA	99,6	78,7	47,2	5	54,3
OA	99,7	75,7	48,3	9	16,2
BF3	99,9	79,3	50,3	5,1	59,3

Çizelge EK8. Tunçbilek kömürü için 275°C–70 atm de çeşitli asit çözeltileri ile elde edilen ekstraksiyon sonuçları

	GK %	%C	S azalma miktarı (%)	Kül azalma miktarı (%)
SbKSu	92	60,4	13	23
0,1 FA	92,9	67,5	14,2	12,6
0,1 M AA	94,5	66,8	20,5	6
0,1 M OA	96,3	63,7	18,8	9
0,1 BF3	89,2	68,8	24,7	20,3

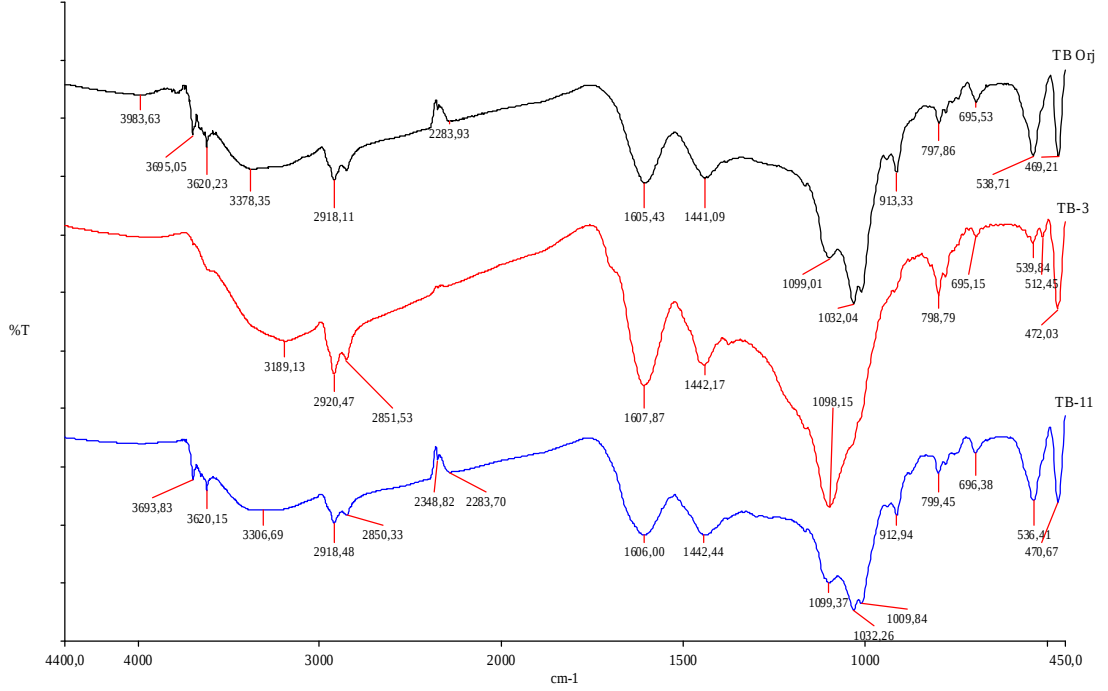
Çizelge Ek9. Soma kömürü için farklı sıcaklıklar ve 275°C-70 atm de asit çözeltileri ile ekstraksiyon sonuçları

	GK %	%C	S azalma miktarı (%)	Kül azalma miktarı (%)
SbKSu	92,6	60,2	15	16,5
0,1 M AA	87,8	67	14,4	25,6
0,1 FA	83,8	68,6	17,5	39
0,1 M OA	85,9	66,7	15,5	31,2
0,1 BF3	78,7	75	22	68,8

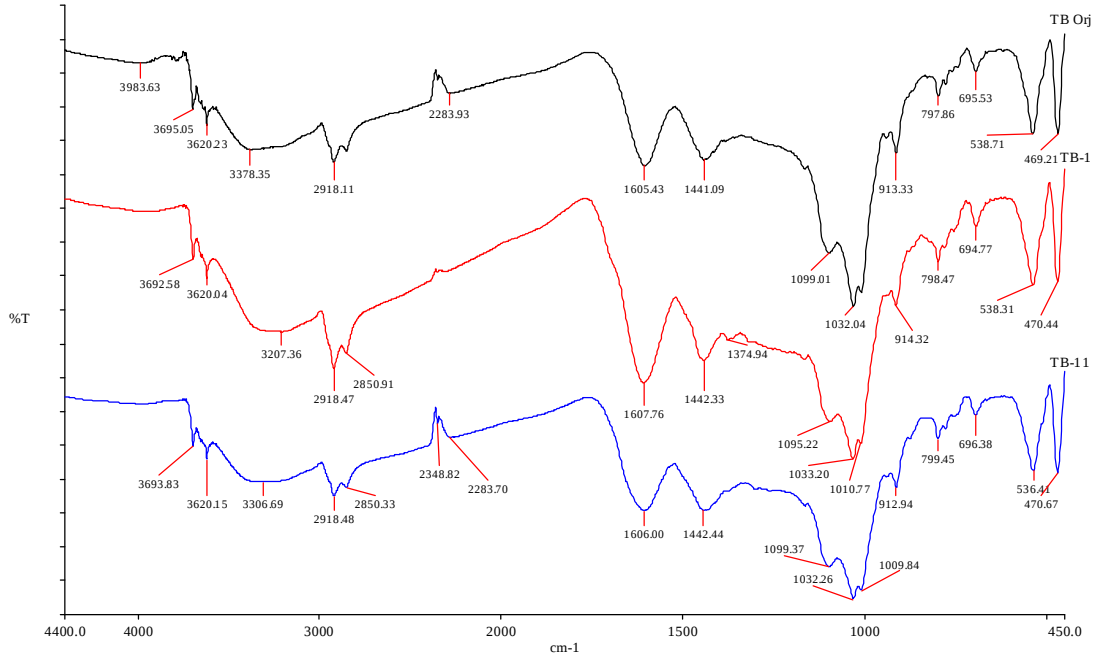
Çizelge Ek10. Çan kömürü için farklı sıcaklıklar ve 275°C-70 atm de asit çözeltileri ile ekstraksiyon sonuçları

	GK %	%C	S azalma miktarı (%)	Kül azalma miktarı (%)
SbKSu	90,2	77,8	10,4	21,3
0,1 M AA	89,3	80,4	16	49,1
0,1 FA	86	81,5	16,3	47,7
0,1 M OA	91,5	79,5	15,7	41,1
0,1 BF3	86,5	84	17	47,1

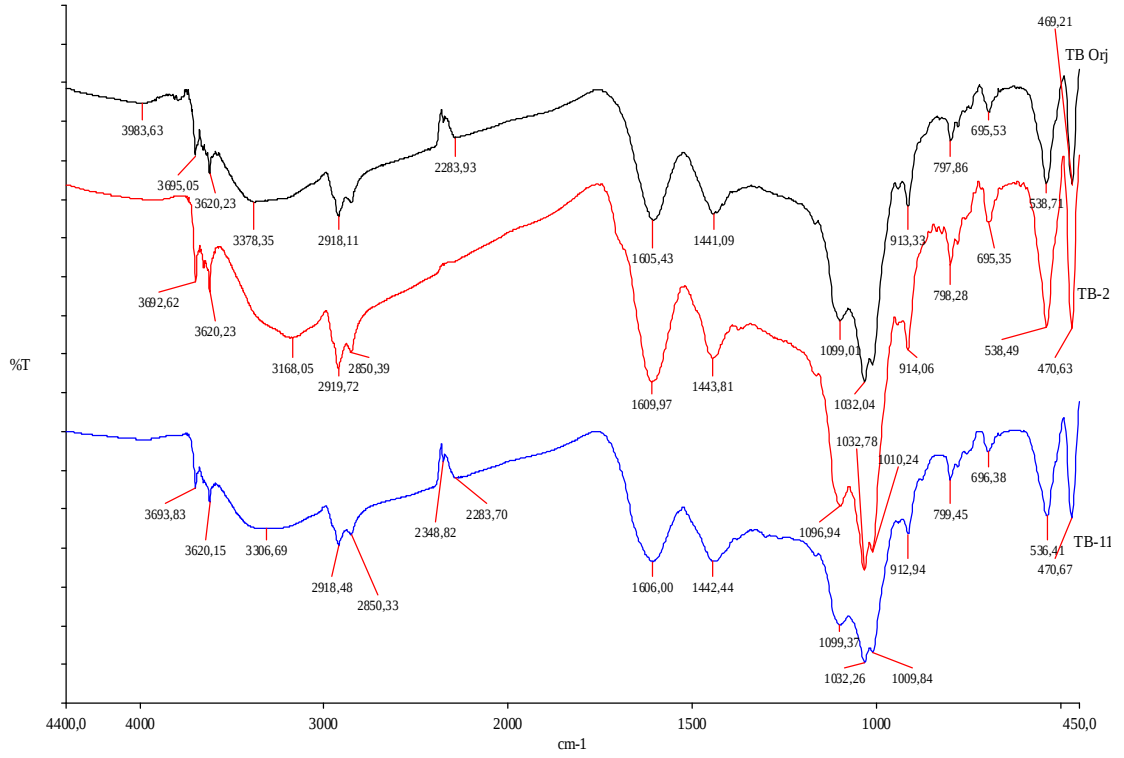
EK B



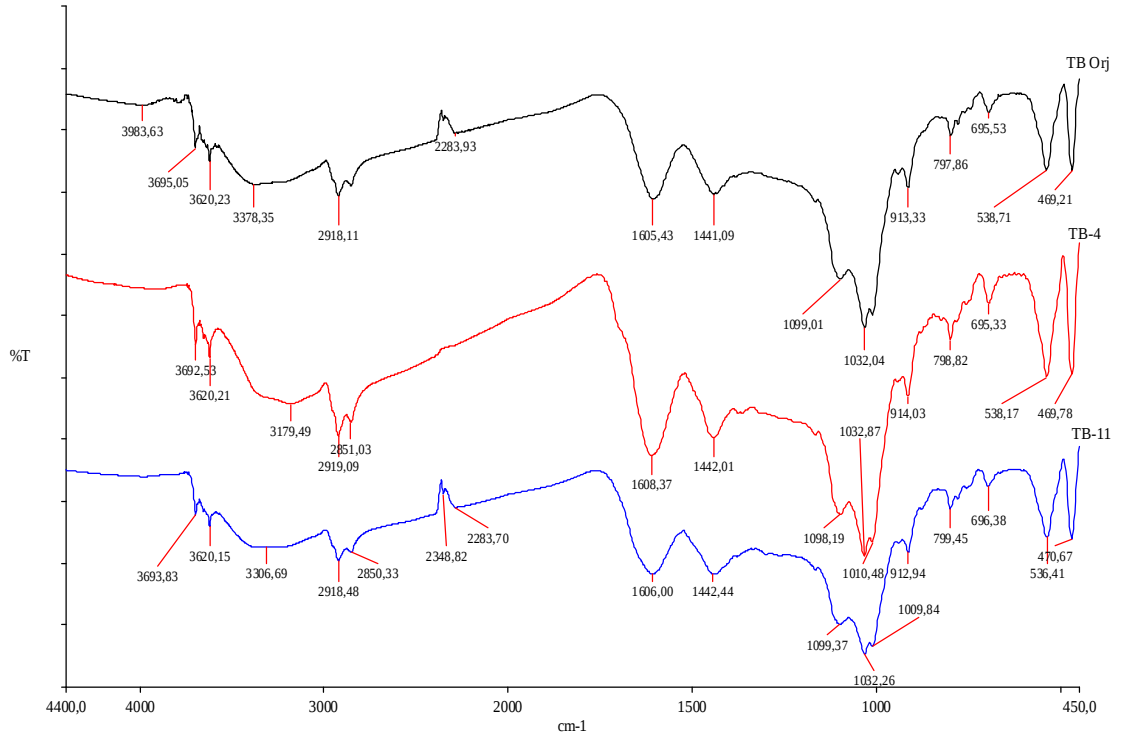
Şekil Ek1. Orjinal, BF3-SbKSu ve 150°C - 100 atm de SbKSu ile işlem görmüş Tunçbilek kömürüne ait FTIR spektrumları



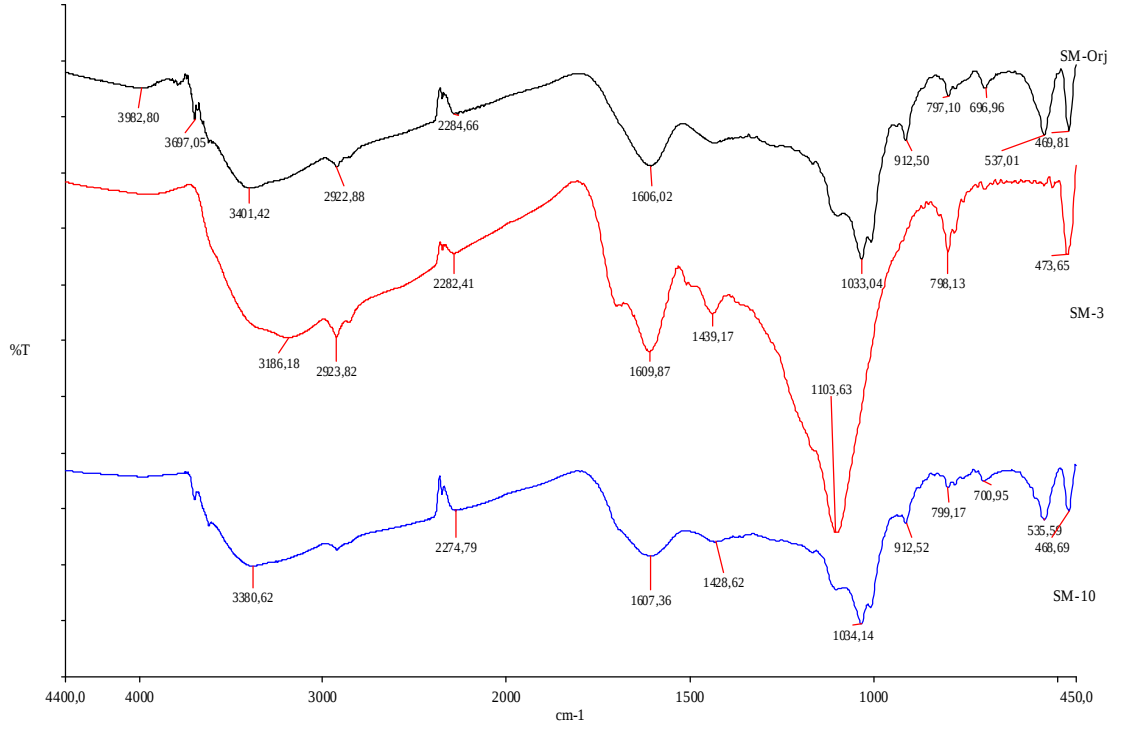
Şekil Ek2. Orjinal, 150°C - 100 atm de SbKSu ile işlem görmüş ve OA-SbKSu ile işlem görmüş Tunçbilek kömürüne ait FTIR spektrumları



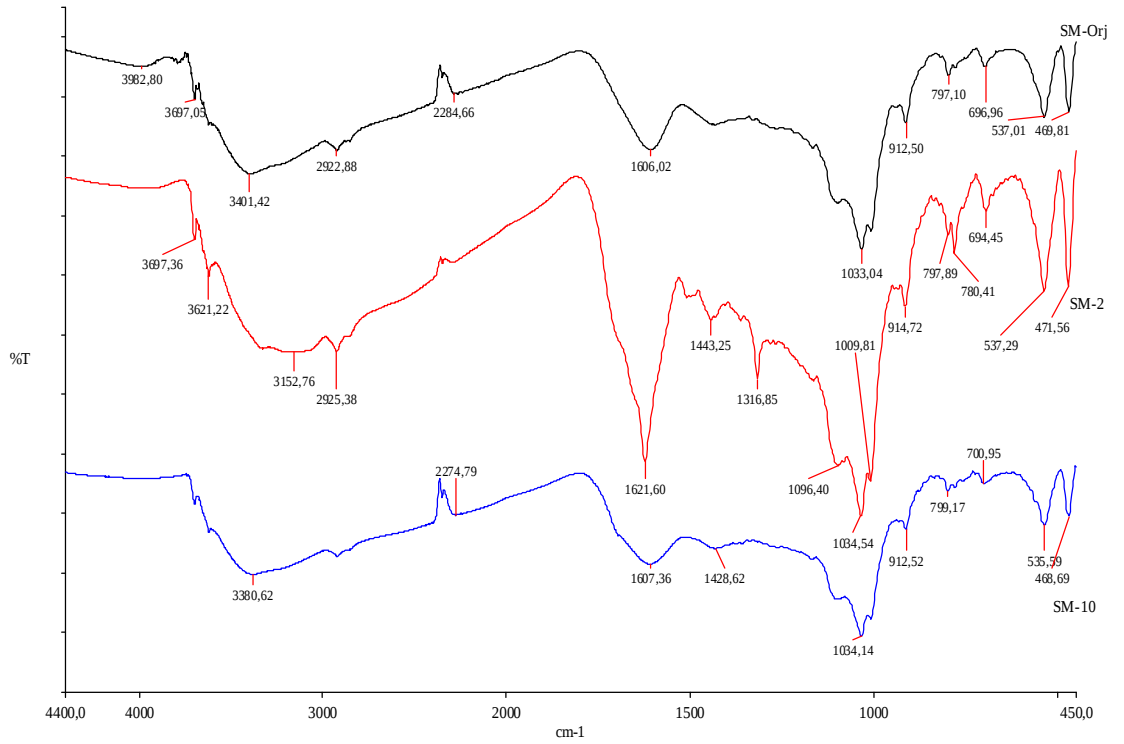
Şekil Ek3. Orjinal, 150°C - 100 atm de SbKSu ile işlem görmüş ve FA-SbKSu ile işlem görmüş Tunçbilek kömürüne ait FTIR spektrumlar



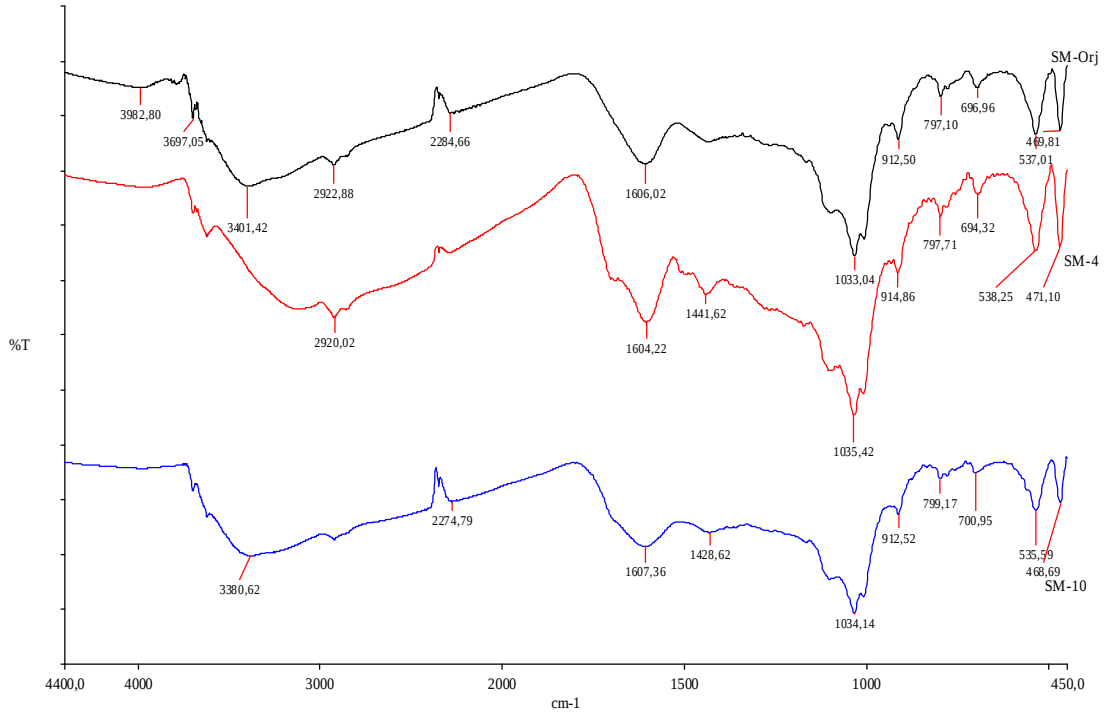
Şekil Ek4. Orjinal, 150°C - 100 atm de SbKSu ile işlem görmüş ve AA-SbKSu ile işlem görmüş Tunçbilek kömürüne ait FTIR spektrumları



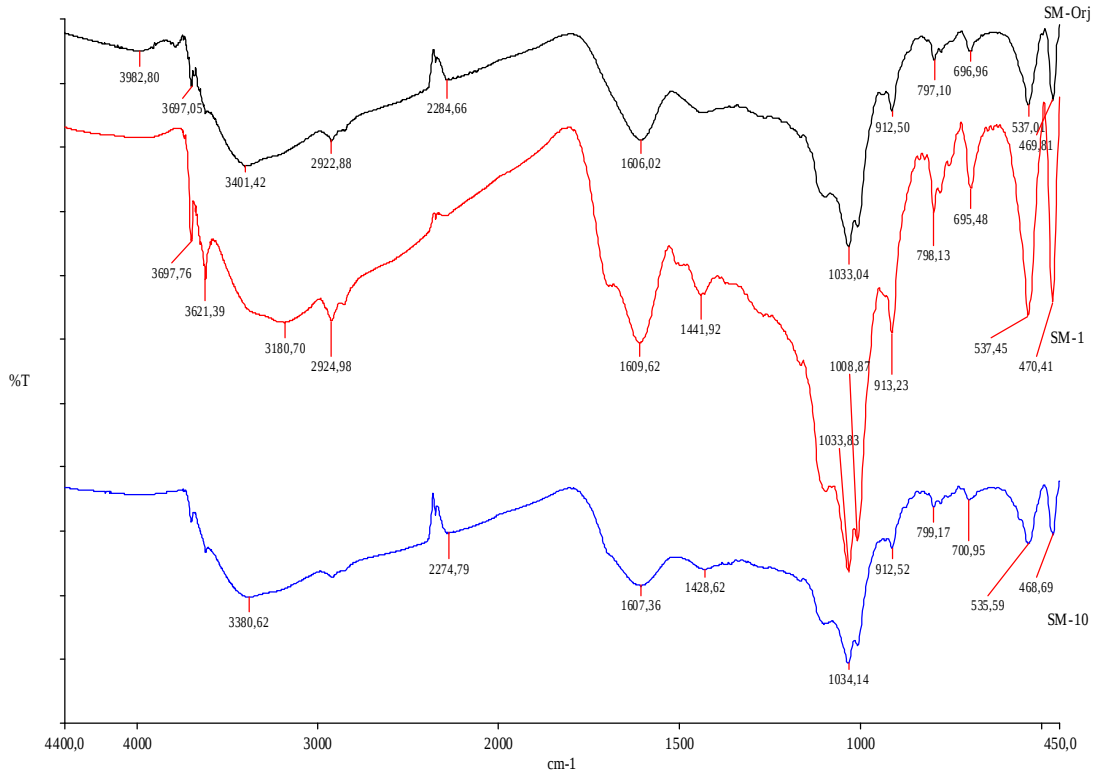
Şekil Ek5. Orjinal, 150°C - 100 atm de SbKSu ile işlem görmüş ve BF₃-SbKSu ile işlem görmüş Soma kömürüne ait FTIR spektrumları



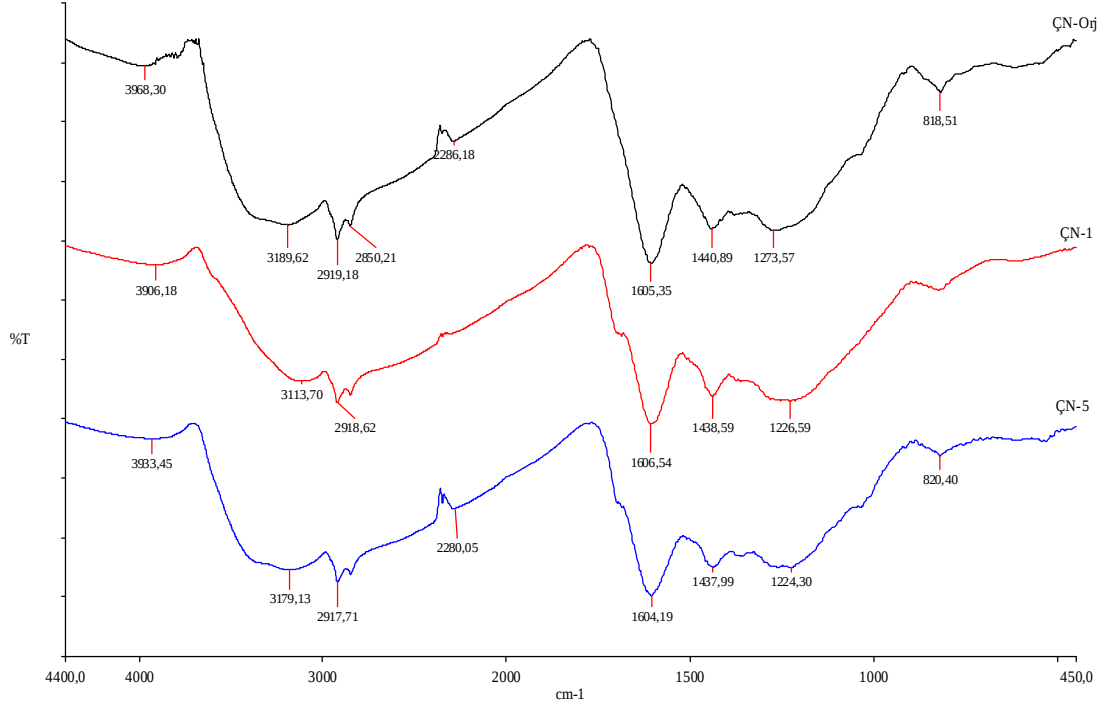
Şekil Ek6. Orjinal, 150°C - 100 atm de SbKSu ile işlem görmüş ve OA-SbKSu ile işlem görmüş Soma kömürüne ait FTIR spektrumları



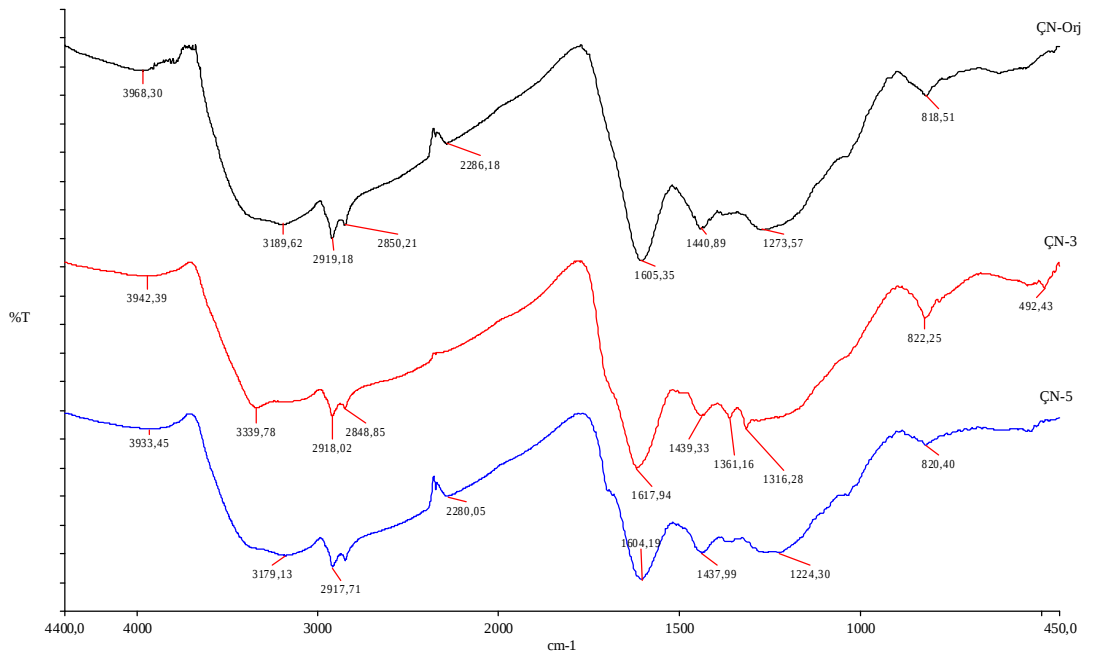
Şekil Ek7. Orjinal, 150°C - 100 atm de SbKSu ile işlem görmüş ve FA-SbKSu ile işlem görmüş Soma kömürüne ait FTIR spektrumları



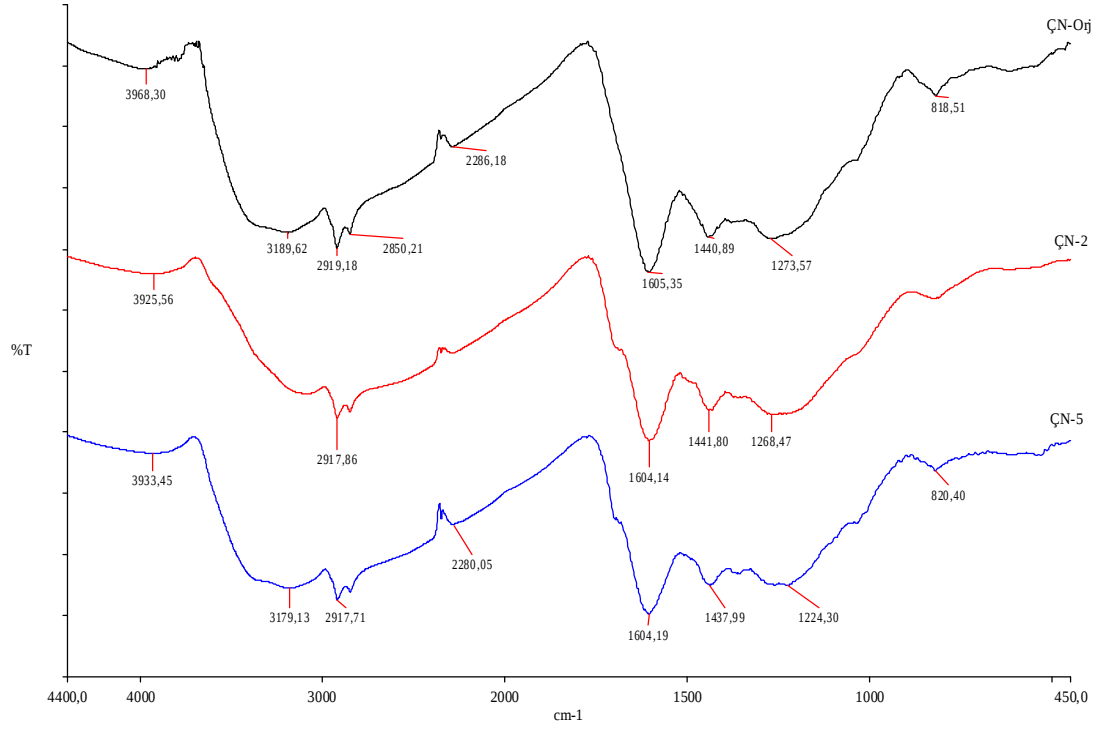
Şekil Ek8. Orjinal, 150°C - 100 atm de SbKSu ile işlem görmüş ve AA-SbKSu ile işlem görmüş Soma kömürüne ait FTIR spektrumları



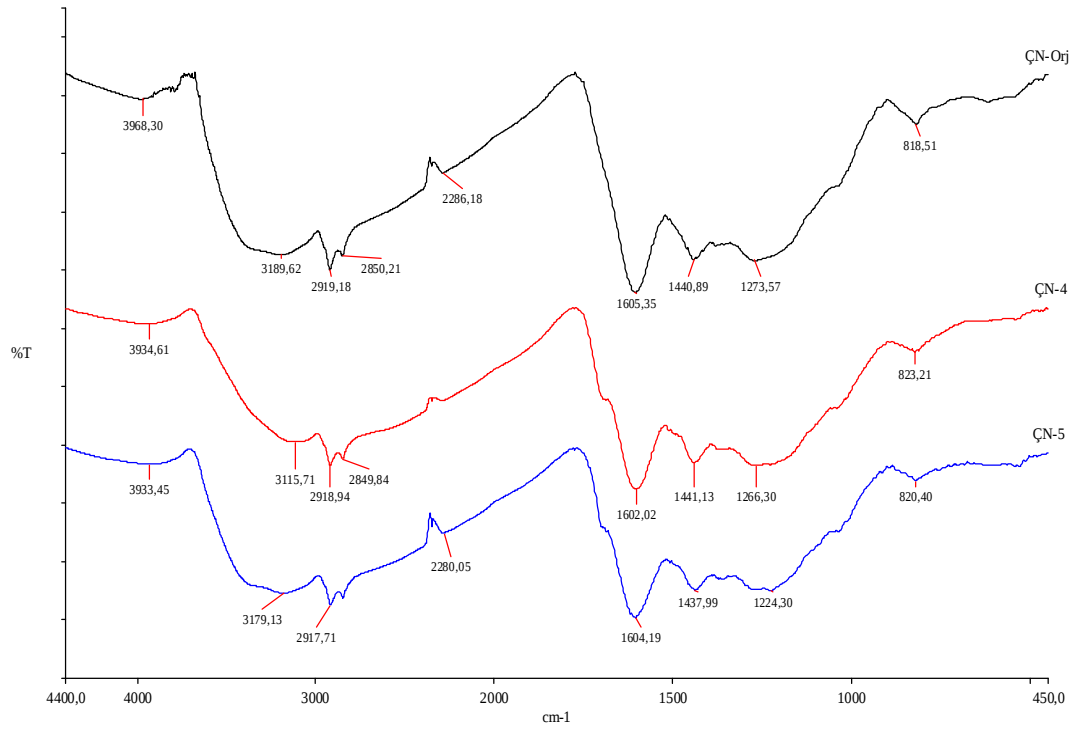
Şekil Ek9. Orjinal, 150°C - 100 atm de SbKSu ile işlem görmüş ve BF₃-SbKSu ile işlem görmüş Çan kömürüne ait FTIR spektrumları



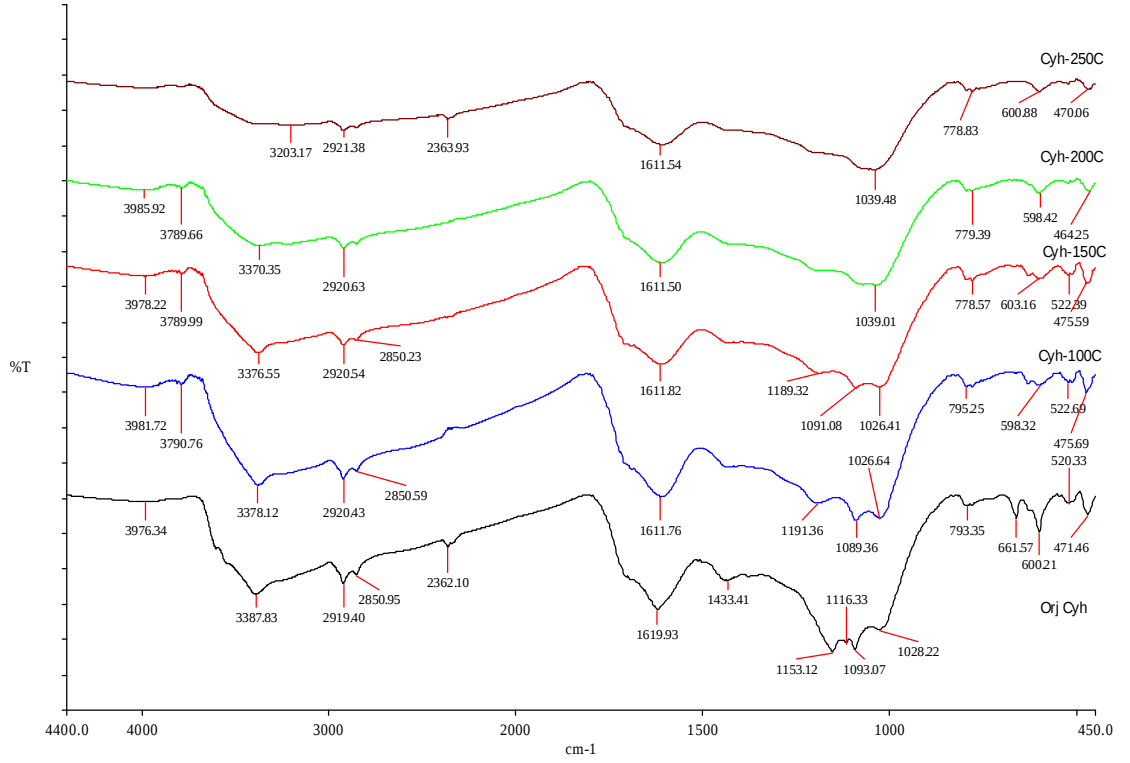
Şekil Ek10. Orjinal, 150°C - 100 atm de SbKSu ile işlem görmüş ve OA-SbKSu ile işlem görmüş Çan kömürüne ait FTIR spektrumları



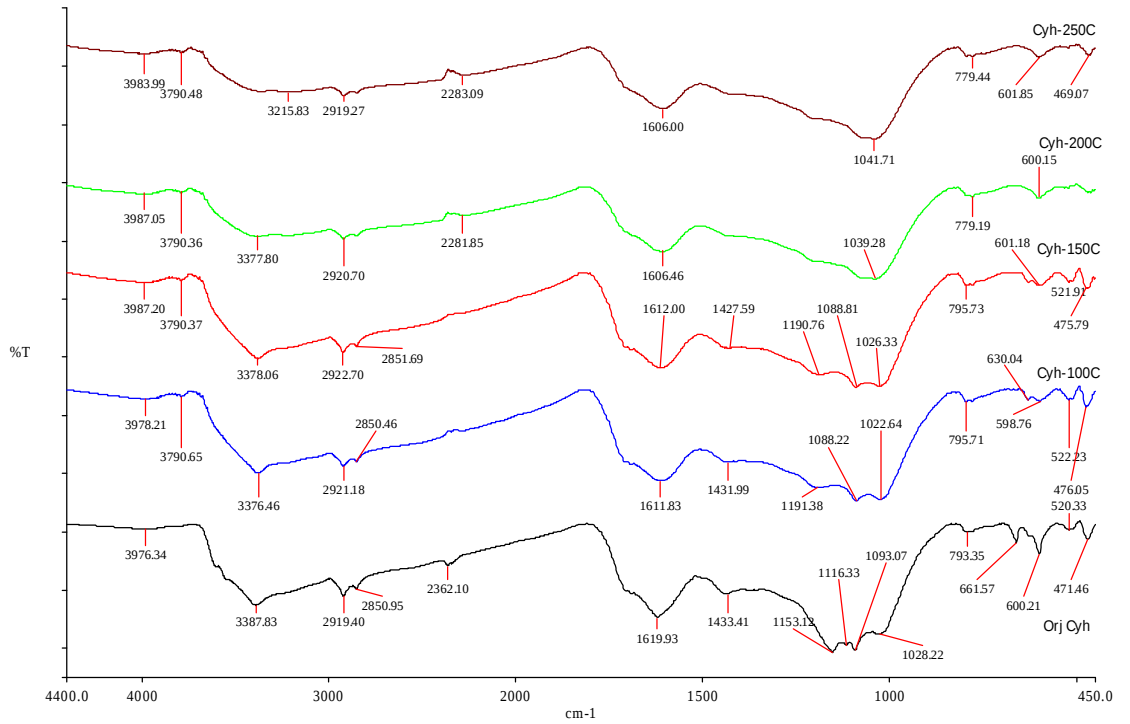
Şekil Ek11. Orjinal, 150°C - 100 atm de SbKSu ile işlem görmüş ve FA-SbKSu ile işlem görmüş Çan kömürüne ait FTIR spektrumları



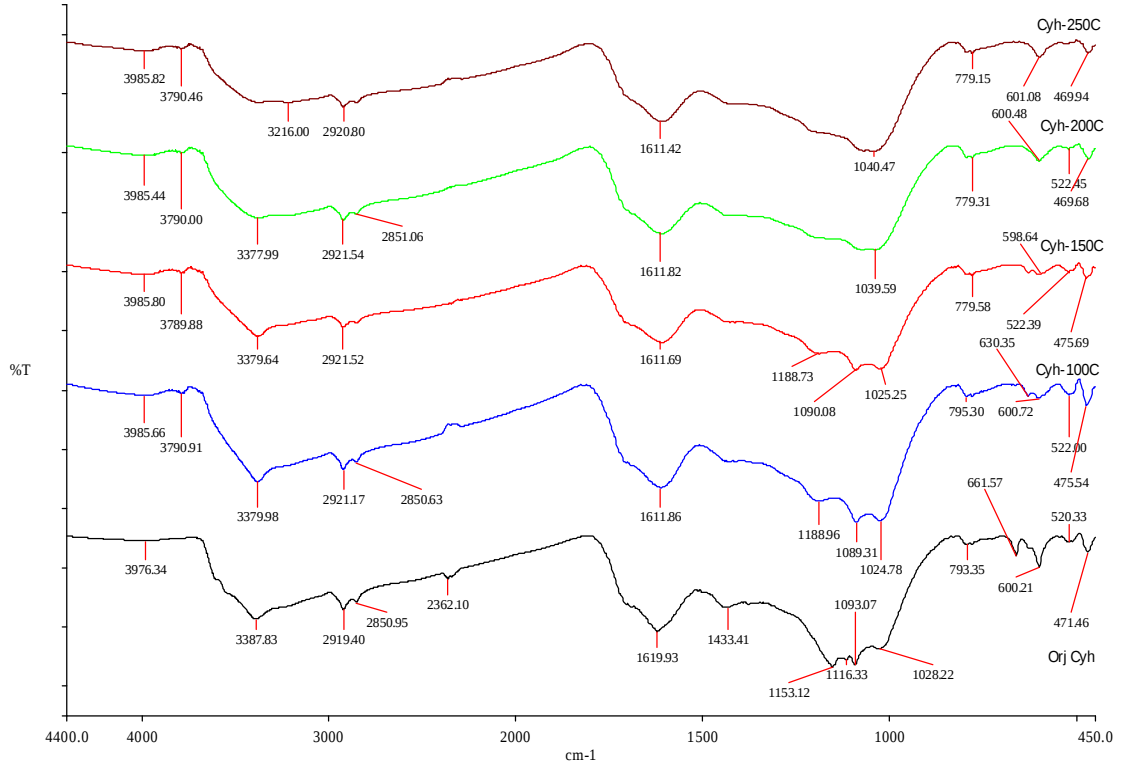
Şekil Ek12. Orjinal, 150°C - 100 atm de SbKSu ile işlem görmüş ve AA-SbKSu ile işlem görmüş Çan kömürüne ait FTIR spektrumları



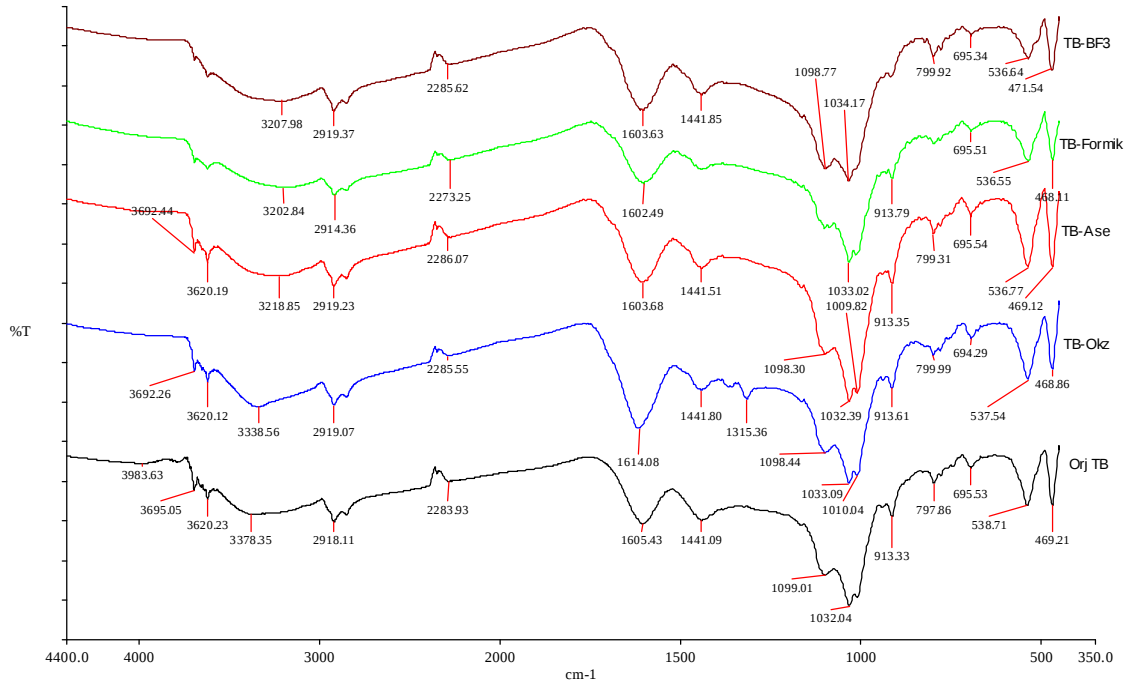
Şekil Ek13. Orjinal Cayırhan ve 100-150-200-250°C 50 atm koşullarında USS ile yapılan çalışmaların FTIR spektrumları



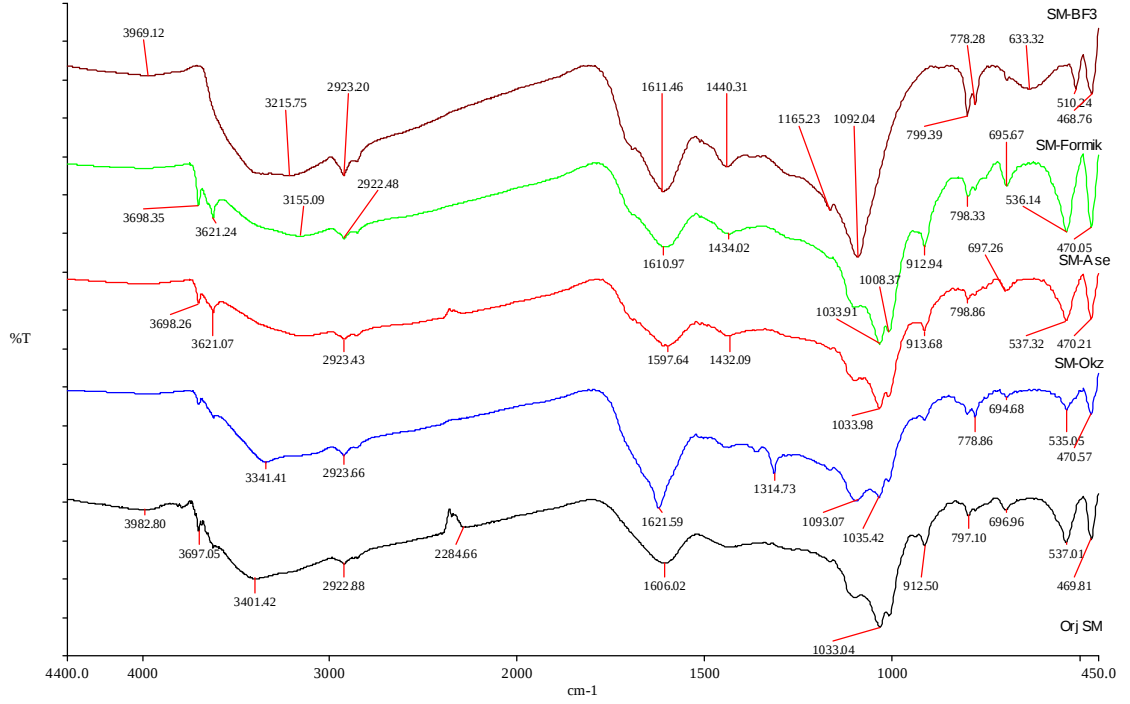
Şekil Ek14. Orjinal Cayırhan ve 100-150-200-250°C 70 atm koşullarında USS ile yapılan çalışmaların FTIR spektrumları



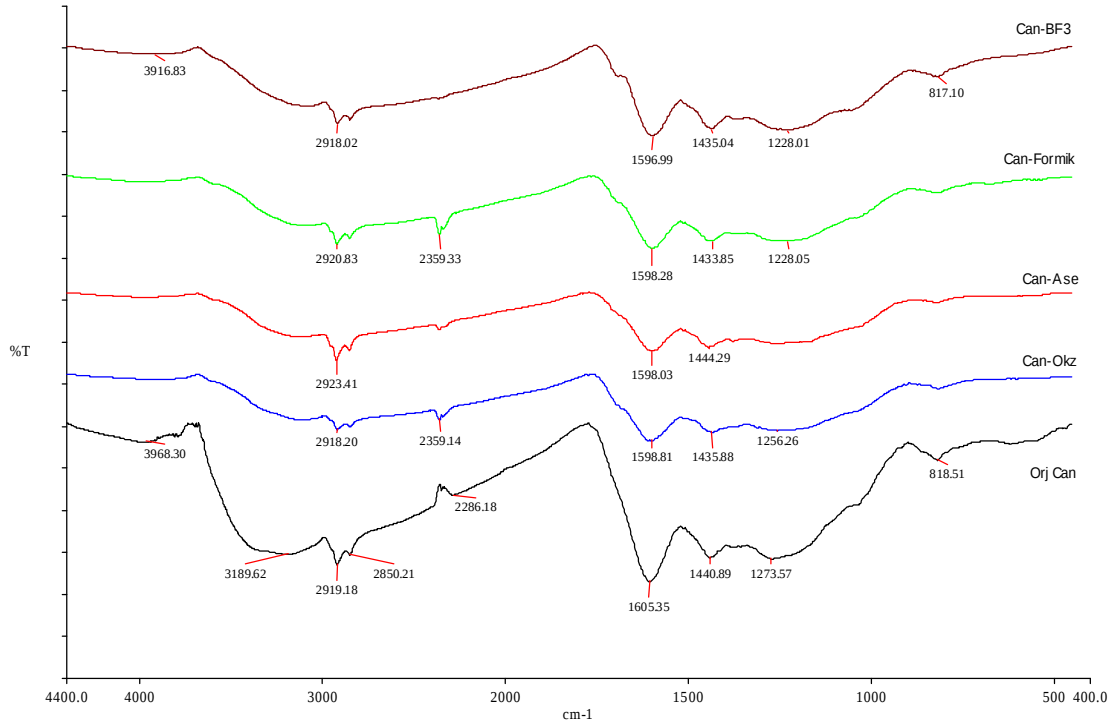
Şekil Ek15. Orjinal Cayırhan ve 100-150-200-250°C 100 atm koşullarında USS ile yapılan çalışmaların FTIR spektrumları



Şekil Ek16. Orjinal Tunçbilek ve 275°C-70 atm koşulunda Okzalik Asetik-Formik-BF₃ asitleri ile yapılan çalışmaların FTIR spektrumları



Şekil Ek17. Orjinal Soma ve 275°C-70 atm koşulunda Okzalik Asetik-Formik-BF₃ asitleri ile yapılan çalışmaların FTIR spektrumları



Şekil Ek18. Orjinal Çan ve 275°C-70 atm koşulunda Okzalik-Asetik-Formik-BF₃ asitleri ile yapılan çalışmaların FTIR spektrumları