

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Aylin KURMAN

ÇEŞİTLİ EKSTRAKSİYON YÖNTEMLERİ İLE KÖMÜRDEN KÜL
İÇERİĞİ AZALTILMIŞ EKSTRAKTLARIN HAZIRLANMASI

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2006

ÖZ
YÜKSEK LİSANS

ÇEŞİTLİ EKSTRAKSİYON YÖNTEMLERİ İLE KÖMÜRDEN
KÜL İÇERİĞİ AZALTILMIŞ EKSTRAKTLARIN
HAZIRLANMASI

Aylin KURMAN

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman : Prof.Dr. E.Sultan GİRAY

Yıl: 2006, Sayfa: 111

Jüri : Prof.Dr. E. Sultan GİRAY

Prof.Dr. Oktay ERBATUR

Prof.Dr. Mesut ANIL

Dört Türk Kömürü (iki bitümlü kömür ve iki linyit), ultrasonik banyoda NMP/CS₂ (1:1 v/v) ve NMP/EDA (17:1 v/v) karışımı ile yalnızca NMP ve NMP/EDA karışımı ile geri soğutucu altında kaynatılarak, kül içeriği oldukça azaltılmış ekstrakt elde edilmeye çalışılmıştır. Çözücü ile şişirmenin, ekstraksiyon öncesi asitle işlem den geçirilmenin, polar çözücülerin ve sıcaklığın ekstraksiyon verimi üzerine etkisi incelenmiştir. Ekstraksiyonlarda kullanılan tüm kömürler, NMP ve EDA ile şişirildikten sonra, ekstrakte edilmişlerdir. Aynı zamanda, FT-IR analizleri ile ekstraktın karakteristik yapısı hakkında nitel bilgi edinilmeye çalışılmıştır. EDA içinde şişme oranının en yüksek olduğu ve EDA ile şişirilmiş kömürlerin ekstraksiyon verimlerinde- özellikle düşük ranklı kömürler için- artış gözlenmiştir. Oda koşullarında NMP/CS₂ karışımı ile ekstraksiyon yönteminin bitümlü kömürler için çok iyi bir yöntem olmasına rağmen, düşük ranklı kömürler için NMP/EDA karışımı ile GSK ekstraksiyonunun daha iyi bir yöntem olduğu belirlenmiştir. EDA ile şişirilmiş Soma linyitinin NMP/EDA ile GSK ekstraksiyonunda yaklaşık %53 ekstraksiyon verimi ile en yüksek ekstraksiyon verimi elde edilmiştir. Asitlerle ön işlem görmüş linyitlerin ekstraksiyon veriminde önemli bir artış gözlenmiştir. Tüm ekstraksiyon koşulları için, ekstraksiyon sonrası geri kazanılan katı ekstraktın %0.02'den 0.96'ya değişen oranlarda kül içeriğine sahip olduğu belirlendi.

Anahtar kelimeler: N-Metil-2-Pirrolidon, Etilendiamin, çözücü ekstraksiyonu, külsüz kömür, çözücü ile şişirme

ABSTRACT

MSc

PRODUCING ASHLESS COAL EXTRACTS VIA DIFFERENT EXTRACTION METHODS

Aylin KURMAN

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

Supervisor : Doç.Dr. E.Sultan GİRAY

Year: 2006, Pages:111

Jury: Prof.Dr. E. Sultan GİRAY

Prof.Dr. Oktay ERBATUR

Prof.Dr. Mesut ANIL

To produce ashless coal, three kind of extraction methods were applied. Four Turkish coals (two bituminous and two brown coals) were extracted with NMP/CS₂ (1:1 v/v) and NMP/EDA (17:1 v/v) mixed solvents at room conditions and with NMP alone and NMP/EDA mixed solvent under reflux. To obtain any effect of solvent swelling on extraction yield, the coals were extracted at same conditions after swelling with NMP and EDA. Also, a qualitative information regarding the structural characteristic of extract was obtained by FT-IR analysis. The results have indicated that swelling ratio was higher in EDA and the extraction yields generally increased after swelling with EDA, especially for brown coals. NMP/EDA mixed solvent was found a better solvent for low-ranked coals under reflux conditions than NMP/CS₂ at room temperature while for bituminous coal NMP/CS₂ mix were better solvent at room conditions. The extraction of EDA swollen Soma coal with NMP/EDA mixed solvent under reflux gave an extraction yield of about 53 % which was the highest extraction yield at all extraction conditions, suggesting the useful effect of solvent swelling and heat during the reflux. While the raw lignites gave lower extraction yield in all cases, a significant increase in extraction yield were observed for acid treated ligites. Following the extraction, the solid extracts were produced an ash content ranging from %0.02 to % 0.96 for all extraction conditions.

KeyWords: N-Methyl-2-pyrrolidinone, Ethylenediamine, solvent ekstraction, ashless coal, solvent swelling

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım süresince yapmış olduğum araştırmalarda beni yönlendiren, bilgilerini benimle paylaşan ve bana her zaman güvenen, danışman hocam sayın Prof.Dr. E. Sultan Giray’a teşekkürlerimi sunuyorum. Laboratuar çalışmalarında benden yardımlarını esirgemeyen Arş.Gör. Özgür Sönmez’e, Arş. Gör. Murat Türk’e, Dr. Arif Hesenov’a ve tüm laboratuar arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca maddi ve manevi desteklerini her zaman yanımda hissettiğim aileme, sevgili ablam Aysun KURMAN’a, ağabeyim Abdullah KURMAN başta olmak üzere, bütün kardeşlerime ve beni her zaman destekleyen çok sevgili dostum Abdulkadir AKIN’a ve tüm arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IX
SİMGE VE KISALTMALAR.....	XI
1.GİRİŞ.....	1
1.1.Teori.....	3
1.1.1. Kömürlerin oluşumu ve Kimyasal yapısı.....	3
1.1.2. Kömürün sınıflandırılması.....	5
1.1.3. Kömürün Makromoleküler Yapısı ve Önerilen Model Yapılar....	7
1.1.4. Kömürün Kimyasal Yapısını Araştırmada Kullanılan Yaygın	
Yöntemler.....	11
1.1.4.1. Kömürün Sıvılaştırılması.....	11
1.1.4.1.(1). Doğrudan Sıvılaştırma.....	12
1.1.4.2. Çözücü Ekstraksiyonu.....	12
1.1.5. Kömürün sıvılaştırma Öncesi Ön İşlemden Geçirilmesi.....	16
1.1.5.1. Kömürün Organik Çözücülerle şişirilmesi.....	16
1.1.5.2. Kömürün Demineralizasyonu/Desülfürizasyonu.....	18
1.1.6. Temiz Kömür Çalışmalarının Önemi.....	20
1.1.6.1. Temiz Kömür Özellikleri.....	20
1.1.6.2. Temiz Kömür Çalışmalarında kullanılan Çözücüler ve	
Özellikleri.....	21
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	23
3. MATERYAL ve METOD.....	31
3.1. Materyal.....	31
3.1.1. Kömür Örneğinin Seçimi.....	31

3.1.2. Kullanılan Kimyasallar.....	31
3.2. Metod.....	32
3.2.1. Ekstraksiyonlarda Kullanılacak Kömür Örneklerinin Hazırlanması.....	32
3.2.1.1. Ekstraksiyonlarda Kullanılacak Şişirilmiş Kömür Örneklerinin Hazırlanması.....	32
3.2.1.1.(1). NMP ile Şişirilmiş Kömür Örneklerinin Hazırlanması.....	32
3.2.1.1.(2). EDA ile Şişirilmiş kömür örneklerinin Hazırlanması.....	32
3.2.1.1.(3). Asit ile İşlem Görmüş Kömür Örneklerinin Hazırlanması.....	33
3.2.2. Çözücü Ekstraksiyonu.....	33
3.2.2.1. Ultrasonik Banyoda NMP/CS ₂ ve NMP/EDA Çözücü Karışımları ile Ekstraksiyon.....	34
3.2.2.1.(1). Ultrasonik Banyoda NMP/CS ₂ Karışımı ile Ekstraksiyon.....	34
3.2.2.1.(2). Ultrasonik Banyoda NMP/EDA Karışımı ile Ekstraksiyon.....	34
3.2.2.2. Geri Soğutucu Altında NMP ve NMP/EDA Karışımı ile Kaynatma.....	35
3.2.2.2.(1).Geri Soğutucu Altında NMP ile Kaynatma.....	35
3.2.2.2.(2). Geri Soğutucu Altında NMP/EDA karışımı ile Kaynatma.....	36
3.2.2.3. Reaktörde Isıl Ekstraksiyon.....	37
3.2.2.3.(1). NMP ile Reaktörde Isıl Ekstraksiyon.....	37
3.2.2.3.(2). NMP/EDA Karışımı ile Reaktörde Isıl Ekstraksiyon.....	37
3.2.3. Katı Ekstraktın Geri Kazanılması.....	37
3.2.4. Katı ekstraktın Kül Tayini.....	38
3.2.5. Kömür Örneklerinin FT-IR Analizleri.....	38

3.2.6. Kömür Örneklerinin NMP ve EDA İçinde Şişme Oranlarının Belirlenmesi.....	38
3.2.8. Hesaplamalar.....	39
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	40
4.1. Kömür Örneklerinin Ekstraksiyonlarından Elde Edilen Toplam Dönüşüm Miktarlarının değerlendirilmesi.....	40
4.1.1. NMP/CS ₂ ve NMP/EDA ile USE Ekstraksiyonu.....	40
4.1.1.1. Çözücü ile şişirmenin NMP/CS ₂ ve NMP/EDA ile USE Ekstraksiyonu üzerine etkisi.....	41
4.1.2. NMP ve NMP/EDA ile GSK ekstraksiyonu.....	44
4.1.2.1. Çözücü ile şişirmenin NMP ve NMP/EDA ile GSK Ekstraksiyonu Üzerine Etkisi.....	45
4.1.3. NMP ve NMP/EDA ile Reaktörde ısı Ekstraksiyon.....	49
4.1.4. Organik Asitlerle Ön İşlem Görmüş Kömürlerin NMP/CS ₂ ve NMP/EDA ile USE Sonuçları.....	49
4.1.5. Organik Asitlerle Ön İşlem Görmüş Kömürlerin NMP ve NMP/EDA ile GSK Sonuçları.....	52
4.2. Kömürlerin NMP ve EDA İçinde Şişme Oranları.....	53
4.3. Katı Ekstraktın Geri Kazanımı ve Kül Miktarları.....	54
4.4. Kömürlerin FT-IR Spektrumlarının İncelenmesi.....	58
4.4.1. Organik Asitlerle ön İşlem Görmüş Soma Kömürüne ait FT-IR Spektrumunun İncelenmesi.....	60
5. SONUÇLAR.....	63
5.1. Zonguldak Kömürüne ait Sonuçlar.....	63
5.2. Karadon Kömürüne ait Sonuçlar.....	63
5.3. Çayırhan Kömürüne ait Sonuçlar.....	64
5.4. Soma Kömürüne ait Sonuçlar.....	64
6. ÖNERİLER.....	66
KAYNAKLAR.....	67
ÖZGEÇMİŞ.....	75

EK A- Hesaplamalar.....	76
EKB- FT-IR Spektrumları.....	77

ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 1.1. Kömürlerin ASTM'ye göre sınıflandırılması.....	7
Çizelge 1.2. HyperCoal için gerekli özellikler.....	21
Çizelge 3.1. Kömürlerin kaba analiz sonuçları.....	31
Çizelge 4.1. Kömür örneklerinin çeşitli ekstraksiyon yöntemlerinde elde edilen toplam dönüşüm miktarları.....	41
Çizelge 4.2. Kömür örneklerinin çeşitli ekstraksiyon yöntemlerinde elde edilen ekstrakt kül miktarları.....	57
Çizelge 4.3. Organik asitlerle ön işlem görmüş Soma orijinal kömürünün kül Miktarları.....	58

Şekil 1.1. Kömürleşme Süreci.....	4
Şekil 1.2. Given tarafından önerilen model yapı.....	9
Şekil 1.3. Wiser tarafından önerilen model yapı.....	10
Şekil 1.4. Shinn tarafından önerilen model yapı.....	11
Şekil 1.5. Hidrojen transfer reaksiyonlarının şematik gösterimi.....	14
Şekil 1.6. Şişmenin şematik gösterimi.....	16
Şekil 1.7. N-Metil-2-Pirrolidon (NMP).....	21
Şekil 3.1. Ultrasonik banyo ekstraksiyon şeması.....	35
Şekil 3.2. GSK ekstraksiyon şeması.....	36
Şekil 4.1. Çözücü ile şişirmenin Zonguldak kömürünün NMP/CS ₂ ve NMP/EDA karışımı ile USE verimi üzerine etkisi.....	42
Şekil 4.2. Çözücü ile şişirmenin Karadon kömürünün NMP/CS ₂ ve NMP/EDA karışımı ile USE verimi üzerine etkisi.....	43
Şekil 4.3. Çözücü ile şişirmenin Çayırhan kömürünün NMP/CS ₂ ve NMP/EDA karışımı ile USE verimi üzerine etkisi.....	44
Şekil 4.4. Çözücü ile şişirmenin Soma kömürünün NMP/CS ₂ ve NMP/EDA karışımı ile USE verimi üzerine etkisi.....	44
Şekil 4.5. Çözücü ile şişirmenin Zonguldak kömürünün NMP ve NMP/EDA karışımı ile GSK verimi üzerine etkisi.....	46
Şekil 4.6. Çözücü ile şişirmenin Karadon kömürünün NMP ve NMP/EDA karışımı ile GSK verimi üzerine etkisi.....	47
Şekil 4.7. Çözücü ile şişirmenin Çayırhan kömürünün NMP ve NMP/EDA karışımı ile GSK verimi üzerine etkisi.....	48
Şekil 4.8. Çözücü ile şişirmenin Soma kömürünün NMP ve NMP/EDA karışımı ile GSK verimi üzerine etkisi.....	48
Şekil 4.9. Formik asit ile ön işleminden geçirilen Soma kömürünün NMP/CS ₂ ve NMP/EDA karışımı ile USE verimi üzerine etkisi.....	50
Şekil 4.10. Oksalik asit ile ön işleminden geçirilen Soma kömürünün NMP/CS ₂ ve NMP/EDA karışımı ile USE verimi üzerine etkisi.....	50

Şekil 4.11. Kömürün asit ile işleminden geçmesi esnasında gerçekleşen mekanizma..	
.....	52
Şekil 4.12. Formik asit ile ön işleminden geçirilen Soma kömürünün NMP ve NMP/EDA karışımı ile GSK verimi üzerine etkisi.....	53
Şekil 4.13. Oksalik asit ile ön işleminden geçirilen Soma kömürünün NMP ve NMP/EDA karışımı ile GSK verimi üzerine etkisi.....	53
Şekil 4.14. 0.1 M OA ile ön işleminden geçirilmiş Soma kömürünün NMP/CS ₂ karışımı ile USE ekstraksiyonuna ait FT-IR spektrumu.....	61

SİMGELER VE KISALTMALAR

USE	: Ultrasonik banyo ekstraksiyonu
GSK	: Geri soğutucu altında kaynatma
IE	: Isıl ekstraksiyon
NMP	: N-Metil-2-Pirolidon
EDA	: Etilendiamin
FT-IR	: Fourier Transform –Infrared Spektroskopy
MEOH	: Metanol
HCl	: Hidroklorik asit
ASTM	: American Society for Testing and Materials
ZNG	: Zonguldak kömürü
KRD	: Karadon kömürü
ÇYH	: Çayırhan kömürü
SM	: Soma kömürü
FA	: Formik asit
OA	: Okzalik asit
ZNG-nmp	: NMP ile şişirilmiş Zonguldak kömürü
ZNG-eda	: Eda ile şişirilmiş Zonguldak kömürü
KRD-nmp	: NMP ile şişirilmiş Karadon kömürü
KRD-eda	: Eda ile şişirilmiş Karadon kömürü
ÇYH-nmp	: NMP ile şişirilmiş Çayırhan kömürü
ÇYH-eda	: Eda ile şişirilmiş Çayırhan kömürü
SM-nmp	: NMP ile şişirilmiş Soma kömürü
SM-eda	: Eda ile şişirilmiş Soma kömürü
SM-0.1 FA	: 0.1 M Formik asit ile işlem görmüş Soma kömürü
SM-0.5 FA	: 0.5 M Formik asit ile işlem görmüş Soma kömürü
SM-0.1 OA	: 0.1 M Okzalik asit ile işlem görmüş Soma kömürü
SM-0.5 OA	: 0.5 M Okzalik asit ile işlem görmüş Soma kömürü

1. GİRİŞ

Enerji, hem ekonomik gelişmenin temel direği, hem de insan yaşam kalitesi için vazgeçilmezdir. Gelişmiş ülkelerde yaşam standartlarının yükselmesi, enerji talebinin daha da artmasına neden olmaktadır. Ancak 21. yy da enerji sektörü pek çok sorunla karşı karşıyadır. Gelişmiş ülkeler enerji kaynaklarını çeşitlendirmenin yollarına bakarken, ekonomik gelişmelerle dünyanın enerji ihtiyacı hızla artmaktadır. Önümüzdeki 30 yıl içinde, özellikle de gelişmekte olan ülkelerin enerji talebinin - 2030 yılında gelişmekte olan ülkelere, 1,4 milyon kişinin hala elektrik kullanmıyor olacak olmasına rağmen -%70 oranında artacağı tahmin edilmektedir (IEA, 2002). Bu ihtiyacı karşılamak için de, dünya hiç bir enerji kaynağının, özellikle de fosil yakıtlar içinde rezervi en fazla olan kömürün, gözardı edilmesi mümkün değildir.

Yenilenebilir enerji kaynaklarının rolünün daha da artacağı yadsınamaz olmakla beraber, bunların geliştirilmesi için önlerinde hala pratik ve ekonomik problemler vardır. Bu nedenle diğer yakıtlar ve özellikle de elektrik üretiminde en önemli yeri olan kömür, bu anlamda gelecekte de önemli bir rol üstlenecektir.

Bunların yanı sıra, dünya aynı zamanda daha temiz enerji ve daha az kirlilik istemektedir. Bu da genel olarak fosil yakıtların, özel olarak da kömürün bu kirlilikteki rolünün sorgulamasına neden olmaktadır.

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 yaklaşık 3×10^9 ton olan kömür rezervinin önemli bir kısmını linyitler oluşturmaktadır (www. Hui.gov.tr.). 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

kükürtten arındırılması, hem bunların enerji üretiminde güvenle ve verimli olarak kullanılmasını hem de ülke ekonomisine katkı sağlayacaktır.

Enerji üretiminde, bir gaz tribününde kömürün doğrudan yakılması ile CO₂ emisyonu yüksek olduğu gibi elde edilen enerji de o denli küçük olmaktadır. Ancak, bir kömürün gaz tribününde yakılmadan önce mineral maddelerinin (kül) önemli bir kısmının uzaklaştırılmış olması gerekir. Bu, hem tribün balatalarında erezyon ve korozyonun önlenmesini sağlar, hem de yakma gazlarına emisyon düşürücü bazı işlemlerin uygulanması zorunluluğunu ortadan kaldırır. Avustralya’da asit ve bazlar kullanılarak kömüre uygulanan ön işlemlerle külü uzaklaştırılmış **“çok temiz kömür”** (Ultra Clean Coal) hazırlanmıştır. Ancak bu işlem sonunda kömürde hala %0,1-0,5 kül (kömürün gaz tribününe verilmesine engel olacak düzeyde) olduğu görülmüştür.

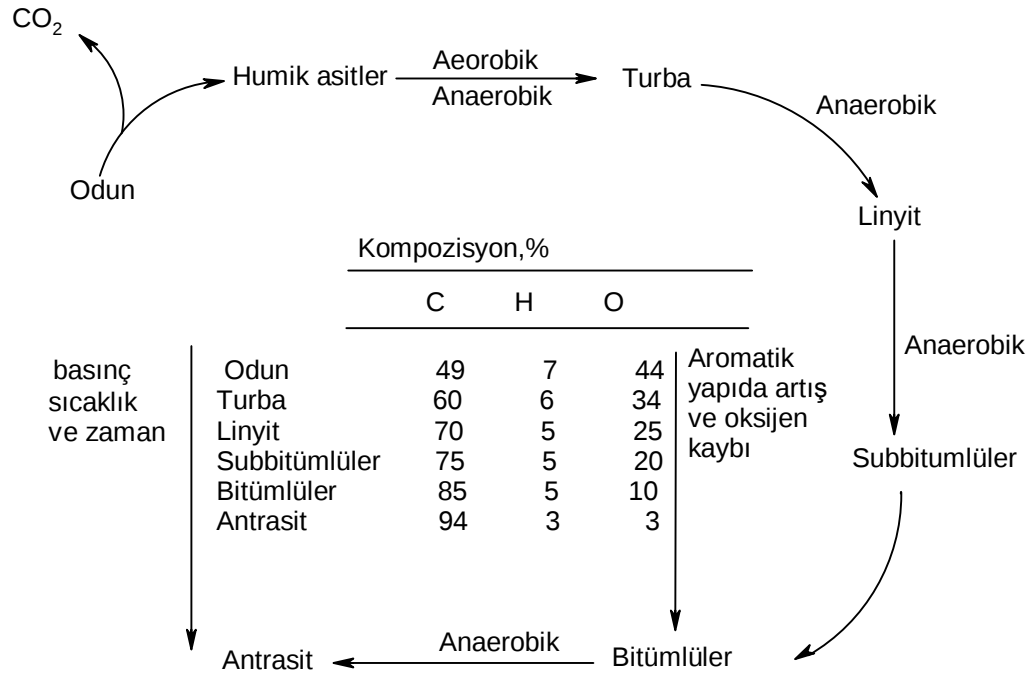
Son yıllarda Japonya’da **“HyperCoal”** olarak isimlendirilen ve gaz tribünlerinde doğrudan kullanılacak **külsüz kömür** hazırlanmasında, maliyetin daha da düşürülmesine yardımcı olacak endüstriyel çözümler “ısıl ekstraksiyon” işleminde kullanılmıştır. Bu çalışmalarda hedef; >%60 dan fazla ekstraksiyon verimi ve %0,02 den daha az kül içeren kömür hazırlamak olmuştur. HyperCoal, diğer ekstraksiyon çalışmalarında elde edilen katranımsı ekstraktların aksine, kömür gibi tozsuz bir yapıya sahiptir.

Mevcut çalışmada Karadon ve Zonguldak bitümlü kömürleri ile Çayırhan ve Soma düşük ranklı kömürlerinden **“külsüz kömür”** hazırlanmasında, farklı organik çözücü ve farklı ekstraksiyon yöntemlerinin, ekstraksiyon verimi üzerindeki etkilerinin incelenmesi hedeflenmiştir. Bu çalışma sonunda elde edilecek kül içeriği azaltılmış kömürün, enerji tribünlerinde düşük emisyon ve partikül içeriği ile emniyetle kullanılabilecek bir ürün olması amaçlanmıştır.

1.1. Teori**1.1.1. Kömürlerin Oluşumu ve Kimyasal Yapısı**

Kömür, her biri değişik kömürleşme derecesine sahip, farklı nem ve mineral madde içeren değişik madde gruplarından oluşmuş bir organik materyaldir. Buna göre kömür, jeolojik devirlerden kalan bitkilerin, alglerin ve sporların biyolojik ve jeotermal bozunması sonucu oluşan heterojen ve kompleks bir materyaldir. Çağlar boyunca nem ve mineral maddelerin de etkisiyle çeşitli dönüşümlere uğramışlardır. Bu dönüşümlerde ilk ürünün hümik asitler olduğu düşünülmektedir. Bu da zamanla dönüşüme uğrayarak sırasıyla turba, linyit, alt bitümlü kömür, bitümlü kömür ve antrasit oluşturmuştur (Mott, 1949).

Kömür oluşumu biyokimyasal ve jeokimyasal adımlarda gerçekleşir. Biyokimyasal basamak bitkilerdeki maddelerin bakteri faaliyetleri sonucu; hidroliz, oksitlenme ve indirgenme süreçlerini kapsayan bozulmalarla, ‘**maseral**’ denilen kısımlarını oluşturmalarını içermektedir. Biyokimyasal basamakta turba oluşumu sırasında, önce organik maddelerden hümik asitler meydana gelir. Hümik asitlerin asidik karakterlerini kaybetmeleri sonucu hüminler oluşur. Hümin ve bozunmakta olan organik madde (odun) turba olarak adlandırılmaktadır. Jeokimyasal adımda ise basınç ve sıcaklık nedeniyle kömürleşme sürecinde farklılıklar olmaktadır ki, buna kömürleşme derecesi (rank) denir. Kömürleşme derecesi arttıkça kömürdeki karbon oranı artar, buna karşın oksijen ve hidrojen oranı azalır. Böylece kömürün kimyasal etkinliği de azalır.



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

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, pirolük 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. Kömürün Sınıflandırılması

Kömür, kimyasal ve fiziksel özellikleri bakımından birbirinden farklı olan maddelerin oluşturduğu heterojen bir yapıdadır. Kömürü oluşturan bu farklı maddeler, geniş bir aralığı kapsamaktadır. Kömürün organik bileşenlerine organik yapıcı veya **maseral** denir. Türleri ancak mikroskop ile yapılan incelemelerle ayırt edilir ve vitrinit, liptinit (eksinit) ve inertinit olmak üzere üç ana gruba ayrılır (ICCP, Uluslararası Kömür Petrolojisi Komitesi, 1963).

Vitrinit grubu maseraller, hümk maddelerin kömürleşme ürünüdürler. Vitrinitler, ligninlerin (bitkilerin kök, gövde ve yaprakları) linyitleri ve altbitümlü kömürleri oluşturduğu süreç içerisindeki değişimi sırasında oluşur (Hatcher, 1990).

Liptinitler (eksinit) protein, selüloz ve diğer hidrokarbonların bakterilerle bozulması sonucu oluşan, polarize ışığı yansıtma derecesi en düşük olan maseral grubudur (Karayığıt, 1998).

İnertinitler, hidrojen fakir, karbonca zengindirler ve polarize ışığı en fazla yansıtan maseral grubudurlar. Vitrinit gibi ligninden, selülozlardan ve mantarlardan oluşur; fakat oluşum süreçleri farklıdır.

Kömür, özellikleri ve dolayısıyla uygulama alanları çok geniş bir aralıkta yer alan oldukça karmaşık, heterojen bir katı olduğundan kömürün tamamen analiz edilip tanımlanabilmesi çok zaman alan ve oldukça pahalı olan bir işlemdir. Bu nedenle kömürler için bir sınıflandırma sistemi çok uzun süren çalışmalar sonunda

geliştirilebilmiştir. Kömürler için, değişik amaçlara uygun olarak, bilimsel ve ticari olmak üzere, iki çeşit sınıflandırma yöntemi oluşturulmuştur.

Kömürlerin Uluslararası (İSO) sınıflandırması, kömürlerin basit statiksel gruplandırılmasını esas alır. Kimyasal analiz ve denemeler için ortak yöntemler kullanılmasını önerir.

ASTM sınıflandırması, kuru, mineral maddesiz sabit karbon, uçucu madde oranları ve ısı değerleri göz önüne alınarak yapılmıştır. Çizelge 1.1’de kömürlerin ASTM’ye göre sınıflandırılması verilmiştir.

En yaygın kömür sınıflandırma yöntemi kömürün karbon içeriğine göre yapılmaktadır. Düşük ranklı bir kömürden yüksek ranklı bir kömüre göre sıralama şöyledir: linyit, altbitümlü kömür, yüksek uçuculu altbitümlü kömür, orta uçuculu altbitümlü kömür, düşük uçuculu bitümlü kömür ve antrasit. Bitümlü kömürler, yüksek kaloriferik değere sahiptir ancak, daha yüksek ranktaki kömürler nispeten daha düşük kalorifik değerlere sahiptir. Elementel kompozisyon kömür rankına bağlı olarak değişiklik gösterir. Düşük ranklı kömürlerin hidrojen içeriği (<80%C) karbon içeriğinin artışı ile değişmeden kalır yada çok az azalır. Halbuki, karbon içeriği bu değerlerin üstündeki yüksek ranklı bir kömürde, hidrojenlerin yeniden dağılımı sonucu, sayı keskin bir biçimde düşmeye başlar. Karbon içeriği 88 %’in üstündeki bir kömür için oksijen içeriği de düşmeye başlar. Bunun yanı sıra, oksijenli fonksiyonel grupların doğası da kömür rankı ile birlikte değişir. Düşük ranklı bir kömürde, oksijen; karboksilik asitlerden, eterler, esterler, fenoller ve kinonlar’a kadar çeşitli fonksiyonel gruplarda mevcuttur. Rank artışı ile birlikte, eter, karboksilik asit grupların sayısında bir azalma olurken; orta ranklı bir kömürde fenollerin sayısında bir artış olur. Ve sonunda, yüksek ranklı bir kömürde oksijen, büyük ölçüde kinon ve fenol yapılarında mevcut hale gelir.

Kömür yapıya bağlı önemli miktarda su da içerir. Su içeriği genellikle kömür rankına ve kömür orijinine bağlı olarak değişir (düşük ranklı bir kömür daha yüksek su içeriğine sahiptir) (Opaprakasit, 2003).

Çizelge 1.1. Kömürlerin ASTM' ye Göre Sınıflandırılması

Sınıf	Grup	Sabit Karbon (kmmbg) ^a	Uçucu Madde (kmmbg) ^a	Isıl Değer Btu/lb, (nmmbg) ^b
Antrasit	Antrasit Metaantrasit Semi- antrasit	%>98 %92-98 %86-92	%<2 %2- 8 %8- 14	
Bitümlü	Düşük uçuculu Orta uçuculu Yüksek uçuculu A Yüksek uçuculu B Yüksek uçuculu C	%78- 86 %69- 78 %<69	%14- 22 %22- 31 %>31	>14000 13000- 14000 10500- 13000
Alt Bitümlü	Alt Bitümlü A Alt Bitümlü B Alt Bitümlü C			10500- 11500 9500- 10500 8300- 9500
Linyit	Linyit A Linyit B			6300- 8300 <6300

^a Kuru mineral maddeli baza göre^b Nemli mineral maddeli baza göre

1.1.3. Kömürün Makromoleküler Yapısı ve Önerilen Kömür Model Yapıları

Kömür, moleküler ağırlık ve yapı açısından çok çeşitli küçük moleküllerin bir polimerik karışımıdır. Tüm karbon atomlarının yaklaşık %70'i aromatik halkadadır ancak hidrojen atomlarının sadece %23'ü aromatik karbon atomlarına bağlıdır. Bu bileşiklerin molekül ağırlıkları 10 000'in üzerindedir. Oksijen, kükürt

ve azot, orijinal molekülde -OH, -CO, -COOH, -NH₂, -CN, -S, -SH gibi fonksiyonel gruplar halinde bulunur.

Kömürün organik kısmı, makromoleküllerin bir bileşimidir ve moleküllerin kimyasal yapılarının bilinmesi, heterojen materyalin bileşiminin aydınlatılması ve kömür reaksiyonlarını anlamak için önemlidir. Kömürün heterojen özelliği moleküler yapısını tanımlamada zorluklara neden olmaktadır. Bunun bir sonucu olarak da kömürün moleküler yapısı hakkında bir çok araştırma yapılmasına rağmen bir çok soru halen çözülmeden durmaktadır. Kömürün moleküler yapısı, kömürün çözücü ile ekstraksiyonu yada ısı ile olan etkileşimi sonucunda reaktivitesindeki ve ürün dağılımındaki değişiklikler ile açıklanmaya çalışılmaktadır. Fakat, kömürün moleküler yapısı ve doğası tam olarak anlaşılmış değildir (Iino, 2000). Kömürün moleküler yapısını tanımlamak için;

- Fonksiyonel gruplar, heteroatomlar, aromatik ve alifatik grupların sayısı, tipi ve dağılımı,
- Aromatik gruplar arasındaki köprülü yapıların dağılımı,
- Makromoleküler yapıdaki çapraz bağlanmalar gibi bilgilere ihtiyaç vardır. Kömür makromoleküllerinin karakterizasyonu ve ayrımı oldukça zordur.

Kömürün moleküler yapısı için iki tür model yapı önerilmektedir. Bu modeller kovalent ve kovalent olmayan modellerdir (Nishioka, 2001).

Kovalent moleküler yapı daha yaygın olarak kabul edilmektedir. Bu modelde kömür molekülleri metil, eter ve sülfid köprüleri gibi kovalent bağlarla birbirlerine çapraz olarak bağlanmaktadır (Juntgen ve ark., 1984). Böyle kömürler çözücülerde çok az çözünmekte ve düşük molekül ağırlıklı maddeler ağ yapısı içinde sıkıca tutulmaktadır. Kovalent ağ modeli aşağıdaki varsayımlar temel alınarak önerilmiştir:

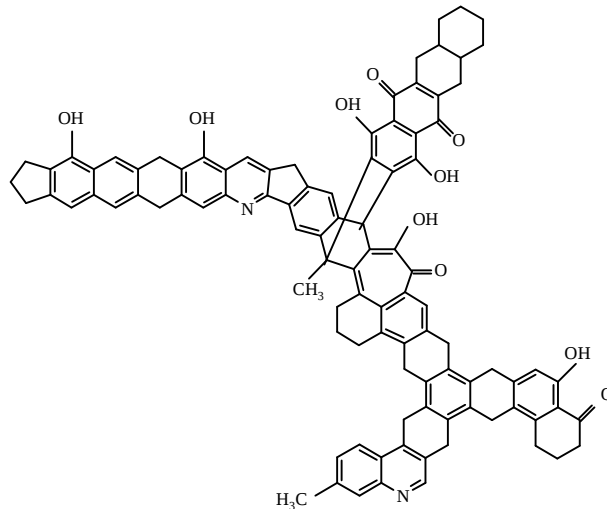
1) Kömür, pridin gibi organik çözücüler ile muamele edildiğinde şişer ve esneklik kazanır (Brenner, 1986). Bu da sadece ağ yapının varlığını gösterirken kovalent yapı hakkında bilgi vermemektedir (Iino 2000).

2) Kömürün büyük bir kısmı genelde herhangi bir çözücüde, hatta pridin gibi çok iyi çözücüler kullanıldığında bile çözünmemektedir (Brenner ve Larsen, 1982). Fakat, bazı çözücü karışımları ile %60'dan daha fazla bir ekstraksiyon verimi elde edilebilmiştir (Iino, 1988).

3) Çözücü ile şişmiş kömürlerin $^1\text{H-NMR}$ 'ları ile yapılan çalışmaları sonucunda iki tip proton olduğu belirlenmiştir. Ağ yapıdan kaynaklanan hareketsiz protonlar ve çözücüde çözünen moleküllerden kaynaklanan hareketli protonlar (Derbyshire ve Marzec, 1989). NMR ölçümleriyle farklı hareketliliğe sahip beş tür proton olduğu saptanmıştır (Yang ve Larsen, 1993).

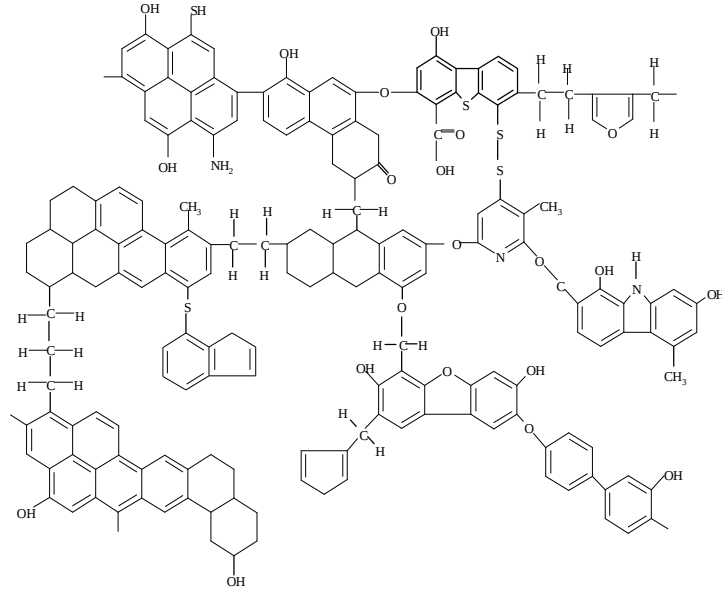
Kovalent olmayan modelde, kömür molekülleri birbirlerine moleküller arası bağlar ile çapraz olarak bağlanmışlardır. Bu moleküller arası kuvvetler, hidrojen bağları, Π - Π etkileşimleri, yük transfer etkileşimleri, London kuvvetleri ve iyonik kuvvetlerdir. Bu etkileşimler büyük oranda kömürün rankına bağlıdır. Kömürün kimyasal özelliğini belirleyen ise hangi modelin daha baskın olduğudur (Nishioka, 1990; Larsen, 1990; Nishioka, 1992). Kömürün organik yapısını açıklamak için birçok model önerilmiştir.

1960'da Given tarafından önerilen model, bir veya iki üyeli halkalar, pridin tipi halkalar, kinonlar, hidroksil ve karbonil gruplarını içermektedir. Şekil 1.2'de Given tarafından önerilen model gösterilmiştir (Given, 1960).



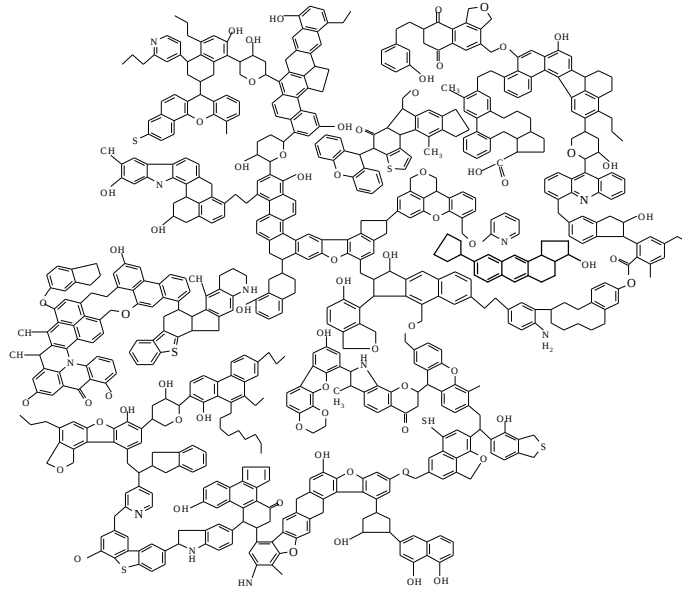
Şekil 1.2. Given Tarafından Önerilen Model Yapı

Wiser tarafından öne sürülen model ise metilen ve eter köprüleri ile birbirlerine bağlanmış küçük aromatik halkalar içermektedir (Wiser, 1973). Şekil 1.3’de Wiser tarafından önerilen model yapı verilmiştir.



Şekil 1.3. Wiser Tarafından Önerilen Model Yapı

1984’de Shinn, kömür sıvılaştırma çalışmalarından elde ettiği bilgilerden yararlanarak, kömürdeki fonksiyonel grupları, aromatik ve alifatik grupların dağılımını gösteren bir çalışma yapmıştır (Shinn, 1984). Şekil 1.4’de Shinn tarafından önerilen model yapı verilmiştir.



Şekil 1.4. Shinn Tarafından Önerilen Model Yapı

1.1.4. Kömürün Kimyasal Yapısını Araştırmada Kullanılan Yaygın Yöntemler

Kömürler üzerinde yapılan araştırmaların önemli bir kısmı kömürlerin kimyasal yapılarının tanımlanabilmesine yöneliktir. Kömürün yapısal karakterizasyonu kömürün etkin bir şekilde kullanılmasında çok önemlidir. Kömürün kimyasal yapısını orjinal katı halinde inceleyebilecek fiziksel yöntemler sınırlı olup, bu yöntemlerden elde edilen bulguların orijinal yapı hakkında bilgi vermesi imkansızdır. Bu nedenle yapı tayini konusundaki çalışmalar, esas olarak kömürlerin sıvılaştırılması ya da çeşitli kimyasal tepkimelerle çözünür hale getirilmesini temel almaktadır.

1.1.4.1. Kömürün Sıvılaştırılması

Kömür ile hidroiyodik asit arasındaki tepkime sonucu sıvı hidrokarbonlar elde edilmesi, kömürlerin hidrojenlenerek sıvılaştırılmasında tarihsel başlangıç noktasıdır (Berthelot, 1869). Ancak sıvılaştırma olayının endüstriye uygulanabilir

düzeydeki gelişmeleri 1900'lü yılların başlarında gerçekleşmiş, Bergius 1911'de kömür-yağ karışımlarını yüksek sıcaklık ve hidrojen basıncı altında sıvılaştırmıştır (Wu ve Storch, 1968) ve prosese ilişkin patenti almıştır (Bergius ve Billwiller, 1919).

Kömür sıvılaştırma yöntemleri *Doğrudan Sıvılaştırma* (Piroliz, Çözücü Ekstraksiyonu; Hidrojenleme) ve *Dolaylı Sıvılaştırma* (Fischer-Torpsch Sentezi; Metanol Sentezi; Metanol-Benzin Dönüşümü) şeklinde iki ana grupta toplanabilir.

1.1.4.1.(1). Doğrudan Sıvılaştırma

Doğrudan sıvılaştırma genel olarak bir çözücü ortamında ve hidrojen basıncı altında gerçekleştirilmektedir. Sıvılaştırma işleminde birbiriyle yarış halinde çeşitli kimyasal tepkimeler oluşmaktadır. Bunların başlıcaları ısı bağ kırılmaları (termoliz), hidrojenleme, alkil gruplarının ana yapıdan kırılarak ayrılması, makromoleküler yapıdaki yapı birimlerini birbirine bağların kırılması, kükürt giderilmesi, azot giderilmesi, azot giderilmesi, su ayrılması, halka açılmaları ve kondensasyon tepkimeleridir. Reaksiyon sırasında oluşan serbest radikaller, kömürün kendi yapısından veya dış kaynaklardan (kullanılan çözücünden, H_2S veya H_2 'den yada çözücü ve H_2 'den) hidrojen alarak kararlı hale gelirler (Wiser, 1968). Radikaller, yeterince hidrojenlenemediği durumlarda birbirleriyle birleşerek (retrogressive reactions) daha büyük molekül ağırlıklı yapılar oluşturur. Bu da istenmeyen bir durumdur (Glen, 1949; Glen ve De Walt, 1953). Doğrudan sıvılaştırmada verimi etkileyen başlıca faktörler şunlardır: a) kömürün niteliği, b) sıcaklık, c) çözücü, d) katalizör, e) tepkime gazı .

1.1.4.2. Çözücü Ekstraksiyonu

Organik çözücülerle yapılan çözücü ekstraksiyonu kömürün kimyasal yapısını araştırmak için kullanılan bir tekniktir. Ayrıca kömürün çözücü ekstraksiyonu ılıman deneysel koşullarda (atmosferik basınç altında) yaygın organik çözücüler kullanılarak daha az kül içeren temiz kömür dönüşümüne yardım eder.

İlk sistematik çözücü ekstraksiyonu 1860 yılında De Marsilly tarafından gerçekleştirilmiştir. Benzen, alkol, eter, kloroform ve karbondisülfür kaynama sıcaklıklarında kullanılmıştır ve ekstraksiyon sonunda kömürün koklaşma özelliğini kaybettiği belirlenmiştir. 1899 yılında Bedson, pridin ile kömürün %20'sini; Vignon ise 1914 yılında kinolin ile koklaşabilen bir kömürün %50'sini ekstrakte edebilmiştir.

Kömür/çözücü ilişkisi çok karmaşıktır ve ekstraksiyon verimi çözücünün ve kömürün doğasına olduğu kadar ekstraksiyon koşullarına da bağlıdır (Bhole, 2002).

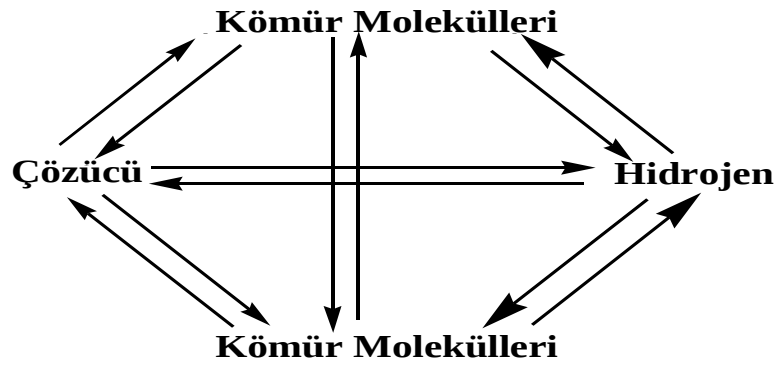
Fiziksel özelliklerine göre çeşitli çözücülerin ekstraksiyon verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Ancak bu çalışmalar, sadece çözücünün özelliklerinin değil aynı zamanda kullanılan kömürün özelliklerinin de çözücünün ekstraksiyon gücünü etkilediğini göstermiştir. Çözücünün iki özelliği; yüzey gerilimi ve iç basınç kömür ekstraksiyonunda etkili olmaktadır. Ancak düşük ranklı kömürlerin primer alifatik aminler ve benzeri çözücülerle ekstraksiyonunda çözücü gücünü azot atomu üzerinde bulunan bir çift eşleşmemiş elektronun varlığının etkilediği görülmüştür (Van Krevelen, 1993).

Pek çok araştırmacı, kömürün kimyasal yapısını incelemek için, spesifik ve spesifik olmayan ekstraksiyon çalışmalarında, pridin, etanol, kloroform, metanol, alkil benzenler, benzen, aseton ve dietileter gibi sıradan organik çözücülerini kullanmışlardır (Oele, 1951). Bu gibi çözücüler kullanıldığında kömürden sadece kömür matriksi içinde kalan materyeller alınırken; pridin, bazı heterosiklik bazlar veya primer alifatik aminler kullanıldığında verimin %35-40 dolaylarında olduğu gözlenmiştir. Bu çözücülerin kömürü etkin bir şekilde çözme gücü azot veya oksijen atomu üzerinde bulunan eşleşmemiş elektronlarından olduğu düşünülmektedir ancak yinede tamamen bu görüşle bu durumu izah etmek güçtür.

İyi bir çözücünün daima eşleşmemiş bir çift elektronu olan oksijen veya azot atomu içeren bileşiklerden oluştuğu ve alkil grupların varlığının çözücü gücünü azalttığı ileri sürülmüştür. En çok tercih edilen çözücülerin metilene bağlı en az bir tane primer amino grup içeren pridin gibi heterosiklik bazlardan oluştuğu belirtilmiştir (Dryden , 1950; 1951; 1952).

Kömürlerin çözücü ekstraksiyonu, tam bir çözücü etkisinin yanı sıra kesin ve geri dönüşümsüz moleküler değişimlerin de olabilmesi nedeniyle, ılımlı bir kimyasal dönüşüm olarak değerlendirilebilir. Çözücülerle yapılan ekstraksiyon genellikle sıcaklık ve hidrojen gazı varlığında yapıldığından belirgin bir moleküler değişim söz konusu olacaktır.

Çözücü ekstraksiyonunda, kömürü çözebilecek, kömür yüzeyinde dağılarak hidrojen transferini sağlayacak ve oluşan küçük molekül ağırlıklı ürünlerin kömürün makromoleküler örgüsü dışına çıkarabilecek çözücüler kullanılır (Gorin, 1981). Dolayısıyla, bir çözücünden, kömürle yüzeysel etkileşiminin yüksek düzeyde olması, kolayca hidrojen verebilmesi, dehidrojene olmuş çözücünün kolayca tekrar hidrojene olabilmesi gibi özellikler istenir.



Şekil 1.5. Hidrojen transfer reaksiyonlarının şematik gösterimi (Stock, 1986)

Sıvılaştırma çözücülerini genel olarak; yapılarında doğrudan *hidrojen verenler* (Hydrogen donor) ve *hidrojeni başka kaynaktan alıp aktaranlar* (Hydrogen shuttler) olarak iki sınıfa ayırmak mümkündür (Bockrath 1983; Chawla ve ark., 1989).

Doğrudan sıvılaştırma proseslerinde, kömürden elde edilen sıvılar da çözücü olarak kullanılır. Bunlar, iki ile dört arasında kondense halkalı hidrokarbon bileşikleri içerir ve hidrojeni alıp verme de çok etkindirler (Bockrath, 1983; Gorbaty, 1989; Sullivan, 1980). Kömür kaynaklı çözücüler çoğunlukla 200-400 °C sıcaklık arasında kullanılırlar (Rudnick ve Whitehurst, 1981). Proseste kullanılan kömür kaynaklı çözücü prosese tekrar döndürülürken hidrojenlenerek tekrar etkinliği

arttırılır (Kuhlmann ve ark., 1986; Rudnick ve Whitehurst, 1981, Sato ve ark.,1991; Moroni, 1986). Naftalin, metilnaftalin, fenantern ve antrasen gibi bileşikler model aktarıcı çözücü olarak bir çok araştırmada kullanılmıştır. Genelde üç kondense halkalıların (fenantren, antrasen) naftalinden daha etkin olduğu gözlenmiştir (Bockrath, 1983).

Yüksek ranklı kömürlerde, α - ve β -naftol'un her ikisi de oldukça etkili çözücülerdir, ancak yarı bitümlü kömürlerde β -naftol fenantrenden daha az verim sağlar ve α -naftol kömürün %83'ünü ekstrakte etmektedir. Fenantren gibi halkalı bileşiklerin orta ranklı bitümlü kömürlerin ekstraksiyonunda çok etkili olduğu bulunmuştur (Herdy, 1966; Orchin, 1951).

Kömür ekstraksiyonunda kullanılan çözücülerin bazılarının etkinlik sırası şu şekildedir:naftalin>tetralin>pridin>anilin>m-kresol>fenol.Ayrıca;petrol fraksiyonları gibi bazı kömür fraksiyonları da çözücü olarak kullanılmıştır (Honda ve ark,1973, Yamada, 1974; Arita, 1976; Honda, 1979; Honda, 1980). Antrasen yağı ve hidrojenlenmiş antrasen yağı da çözücü olarak kullanılmıştır (Davies, 1977; Rusin; 1977).

Ekstraksiyon öncesi ön ısıtma yapıldığında kömür çözünürlüğünün ve ekstraksiyon veriminin arttığı gözlenmiştir. Bu ön ısıtmanın sınırı kömürün yumuşamaya başladığı sıcaklık olarak belirlenmiştir (Quchi, 1961;Kroger, 1960; Neuberg, 1987). Kömür yumuşama (ancak dekompozisyonun henüz başlamadığı) sıcaklığına kadar ısıtıldığında yapısı gevşer ve hem şişme hem de çözücülerle ekstraksiyon verimi artar. Bu işlem için gerekli sıcaklık aralığı 350°C ile 400°C arasındadır.

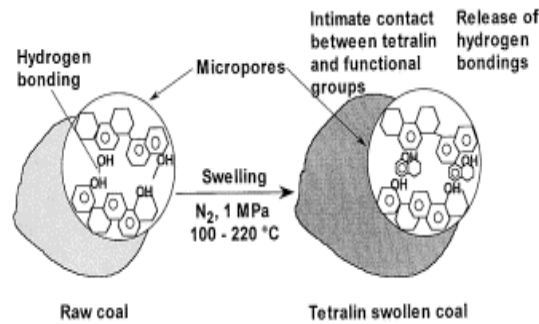
Çözücülerin hidrojen vermeleri yada aktarmalarının yanı sıra kömür yapılarını etkin bir şekilde çözmeleri de çok önemlidir. Çözücülerin, kömürün makromoleküler yapısı içinde tutuklanmış göreceli olarak daha küçük moleküler yapıları çözmesi ile oluşacak boşluklara, çözücü içinde çözülmüş katalizör ön bileşiklerinin ulaşması kolaylaşır (Hawk ve Hites Lue, 1965; Artok ve ark; 1992a). Ayrıca ısıl parçalanmalarla oluşan aktif radikallerin de çözünmesi nedeniyle yeniden polimerleşme tepkimelerinin engelleneceği düşünülmektedir (Gorin, 1981).

Hidrojen verici çözücülerin bir başka etkisi de kömür yapılarını şişirerek makromoleküler yapının çözücü ve içinde çözünmüş katalizör ön bileşikleriyle daha fazla etkileşmesini sağlamasıdır (Eser ve ark; 1991). Kinolin ve primer aminlerin solvasyon etkilerinin yanı sıra, kömür yapısındaki oldukça kuvvetli bağların kırılmasına da aracılık ettikleri ileri sürülmektedir. (Kazimi ve ark.,1985; Togaya ve ark., 1987)

1.1.4. Kömürlerin Sıvılaştırma Öncesi Ön İşlemden Geçirilmesi

1.1.5.1. Kömürün Organik Çözücülerle Şişirilmesi

Çözücü ile şişirme tekniği, kömürün moleküler yapısını araştırmada kullanılan yaygın yöntemlerden biridir. Şişmenin boyutu, kömür ile çözücü arasındaki etkileşimlerin büyüklüğü ve çapraz bağ (cros-link) yoğunluğu ile kontrol edilebilir. Kömür iyi nükleofil çözücülerle muamele edildiğinde, kömür molekülleri arasındaki etkileşimler kırılır ve kömür ile çözücü arasında yeni etkileşimler oluşur. Şekil 1.6'da kömürün çözücü ile şişmesi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.6. Şişmenin Şematik Gösterimi (Miura, 2000)

Kömürün şişmesi polar ve polar olmayan çözücülerde farklı şekilde gerçekleşmektedir. polar olmayan çözücülerde kömürün şişmesi, kömürün makromoleküler yapısı ve çözücü arasındaki dispersiyon kuvvetlerinin etkileşimleri sonucunda olmaktadır. Pridin ve aminli polar çözücülerdeki kömürün şişmesi,

kömür molekülleri ve çözücü arasında meydana gelen hidrojen bağlarından kaynaklanmaktadır. Bazik özelliğinden dolayı pridin, çözücü ile şişme deneylerinde kullanılan en yaygın çözücüdür. Kömürün çözücünde şişmesi için oluşan hidrojen bağlarının çapraz bağlanması gerekmektedir (Ndaji ve ark., 1993).

Branner ve ark. kömürün pridin içinde şişmesi sırasında, kömürün camı yapıdan plastik yapıya geçtiğini öne sürmüşlerdir (Branner, 1985).

Kömür iyi nükleofilik çözücüler ile muamele edildiğinde kömür molekülleri birbirlerinden ayrılır ve kömür ile çözücü arasında yeni bağlar oluşur. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra bile bu yapısal değişimler sabit kalmaktadır. Bunun sonucu olarak kömürün şişirilmeden önceki ve sonraki yapıları birbirinden farklı olmaktadır. Şişme sırasında kömür-kömür etkileşimleri zayıfladığından kömür daha düşük serbest enerjiye sahip olmaktadır. Şişme ile birlikte kömür matriksi daha esnek ve daha az birleşik yapıya sahip olmaktadır. Bu da kömürün reaktivitesini artırmaktadır.

Uygun çözücülerin kullanılması halinde kömürün çözünürlüğü iki aşamada gerçekleşmektedir. Birinci basamakta, çözücü, kömür matriksi içine difüz olarak, kovalent olmayan kömür-kömür bağlarını kırarak yerine kömür-çözücü kovalent olmayan bağlarını oluşturur. Bu da kömürün şişmesine neden olur. İkinci basamakta ise şişen kömür çözücü içinde çözünür.

Kömürdeki hidrojen bağının önemi, çözücü ile şişme ve ekstraksiyon çalışmaları sonucunda anlaşılmıştır. Kömür şişirme çalışmalarında kullanılan çözücü, hem çok iyi polarize olabilmeli hem de iyi hidrojen bağı yapabilmelidir.

Pridin, Tetrahidrofuran (THF) ve Dimetilsülfoksit (DMSO) gibi bazik çözücüler kömür molekülleri arasındaki hidrojen bağlarını kırarak, çözücü ile kömür arasında yeni hidrojen bağları oluştururlar. Bunun sonucunda da kömür şişer (Larsen, 1996). Kömür ile çözücü arasındaki hidrojen bağı ne kadar güçlü ise, şişme oranı da o kadar fazla olacaktır. Kömürdeki -OH grupları benzen ve toluen ile -OH-II tipi zayıf hidrojen bağları yapar, bu nedenle, polar olmayan çözücülerde kömürün şişme oranı düşüktür. Kömür-çözücü arasındaki hidrojen bağının kuvvetinin artması, kömürün siklo hekzanon ve THF gibi çözücülerde şişme oranını artırır. Pridin ve NMP gibi çözücüler ise, kömür ile güçlü -OH-N tipi hidrojen bağı

oluşturduğundan bu iki çözücüdeki şişme oranı en fazla olarak belirlenmiştir (Chen ve ark, 1998).

1.1.5.2. Kömürün Demineralizasyonu / Desülfürizasyonu

Bütün kömür türleri yararlı yanıcı maddelerin yanısıra başka maddeler de içerirler. Kömür içinde bulunan inorganik maddeler yanma esnasında oksitlenerek ve parçalanarak geride genellikle oksitlerden oluşan bir artık bırakmaktadır. Bu artığa “**Kömürün Külü**” ve külün oluşmasına neden olan inorganik maddeye de “**Kömürün mineral Madde İçeriği**” adı verilmektedir. Kömürler %5’den %40’a değişen oranlarda kül içerisine sahip olabilmektedir.

Kömürde bulunan belli başlı mineral maddeler; karbonatlar: Kalsit (CaCO_3), Dolomit ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), Apatit ($9\text{CaO} \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{CaF}_2$); Magnetit (Fe_3O_4) ve Hematit (Fe_2O_3); Kuartz (SiO_2); Klorit (NaCl , KCl); kil mineralleri ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); sülfid (FeS_2) ve sülfatlar (CaSO_4) şeklindedir (Nelson, 1953).

Kömürdeki bu kül oranı, kömürün istenmeyen içeriğidir. ya yakma öncesinde ya da yakma esnasında azaltılmalı veya kömürden tamamen uzaklaştırılmalıdır (Cowry, 1963). Bunun bir çok nedeni vardır:

- a) Kül oranı arttıkça kömürün yanması zorlaşmakta ve belirli bir kül oranından sonra tamamen durmaktadır.
- b) Kül oranı arttıkça, kömür yanıcı madde oranı azalmakta ve buna bağlı olarak kömürün ısı değeri düşmektedir.
- c) Fazla kül, kömür veya kok kullanılan reaktörlerin kapasitelerinin düşmesine neden olmaktadır.
- d) Fazla kül, yüksek fırında fazla kok kullanılmasına neden olmaktadır
- e) Fazla kül, kömür nakliye masraflarını artırmaktadır.

Kömürün demineralize edilmesiyle hem kül hem de inorganik kükürt bileşenleri uzaklaşabilir. Kömürün demineralizasyon/desülfürizasyonu hem sulu bazik çözeltilerle (sodyum karbonat veya sodyum hidroksit) (Meyers, 1979;

Vasilakos, 1984) hem de oksidasyon reaktifleri (mesela ferrik sülfat, ferrik klorür, hidrojen peroksit) (Boron, 1985; Prasassarakich, 1989; Karaca ve Ceylan, 1997; Chuang,1983) kullanılarak yapılabilmektedir. Bu yöntemler inorganik kükürt bileşenlerini uzaklaştırmada etkili olurken, organik kükürt bileşenlerini giderebilmek için sodyum metoksit, ve sodyum benzoksit ve sodyum bütoksit kullanılmaktadır (Prasassarakich, 1996).

Kömürün asidik çözeltilerle yıkanması sadece yakma işleminde uygun bir yakıtta dönüşmesine yardımcı olmakla kalmayıp, aynı zamanda kömürün çözünürlük ve koklaşma gibi özelliklerinin de iyileşmesine yardımcı olmaktadır (Opaprakasit ve Scaroni, 2002). 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 (Li ve Takanohashi, 2004).

Kömürün organik asitlerle (formik asit, oksalik asit ve metoksiasetik asit gibi) muamele ederek demineralizasyonu, kömürün sadece enerji üretim birimlerinde etkin bir şekilde kullanılmasını değil; aynı zamanda, inert minerallerin de uzaklaştırılması nedeniyle, kömürün sıvılaşma özelliklerini de iyileştirmektedir. Düşük ranklı kömürlerde, karboksilik asit ve fenolik fonksiyonel gruplar halinde önemli ölçüde oksijen bulunmaktadır. Karboksilik asitler, hem asit hem de tuzları (Mg^{+2} , Ca^{+2} , Na^{+1} katyonları ile) şeklinde bulunmaktadır. Böylece kömürde önemli ölçüde $[(COO^-)_2M^{+2}]$ köprüleri mevcuttur. Asitlerle muamele ederek bu çapraz bağların bozulması kömürün çözünürlük özelliklerini önemli ölçüde artırır (Li., 2003).

Temiz Kömür diye tanımlanabilen külsüz kömür elde edilmesi çalışmalarında inorganik asit ve bazlarla kömürden külün uzaklaştırılması çalışmaları yapılmakla birlikte bu işlemler sonunda elde edilen ekstrakt hala % 0,1-0,7 oranında kül içermektedir.

1.1.6. Temiz Kömür Çalışmalarının Önemi

Kömür önemli bir enerji kaynağıdır ve geniş kullanım alanına sahiptir. Ancak, kömür doğrudan yakıldığında, doğal gaz ve petrol gibi diğer fosil yakıtlardan daha fazla, karbondioksit (CO_2), azot oksit (NO_x) ve kükürt oksit (SO_x) emisyonlarına neden olmaktadır. Bu nedenle çevresel faktörler göz önünde tutularak, 21.yüzyılın enerji ihtiyaçlarının karşılanabilmesi için kömürden en etkili bir biçimde yararlanmanın bir yolu bulunmalıdır (Takanohashi, 2004).

Kömür kullanımının çevresel olarak kabul edilebilir yolu , kömürün mineral madde (kül) içeriğinin azaltılmasıdır. Son yıllarda çözücü ekstraksiyon yöntemleri kömürden temiz kömür (kül içeriği çok çok az kömür) elde edilmesinde ümit vaad eden bir yöntem oluşturmaktadır. Bu bağlamda, özellikle yüksek hidrojen basıncında, yüksek sıcaklık altında hidrojen aktaran çözücülerin kullanıldığı geleneksel teknik ekstraksiyon yöntemlerinden farklı olarak, ılımlı deneysel koşullarda (atmosfer basıncında) organik çözücüler kullanılarak yapılan çözücü ekstraksiyonu ile kül içeriği çok düşük temiz kömür (Super Clean Coal) elde edilebilmektedir (Renganathan, 1987). Temiz kömür, endüstriyel karbon ve özel kimyasal madde üretiminin yanı sıra temiz yakıt olarak da kullanılabilir (Renganathan ve Zondlo, 1993). Dolayısıyla, temiz kömür, değerli kömür kaynaklarının kullanımı açısından özellikle önemlidir.

1.1.6.1. Temiz Kömür Özellikleri

Çeşitli ekstraksiyon yöntemleri ile elde edilen temiz kömürün en önemli özelliği ekstraktaki kül miktarının %0,02 ve daha az olmasıdır. Ekstrakt yapısının ise kömüre benzer tozsuz bir yapıda olmasıdır. Sıcaklığın 400 °C nin altında olduğu (genellikle oda koşullarında) düşük basınçlardaki ekstraksiyon koşulları geçerlidir. Ve bu şekilde %60'ın üzerinde bir ekstraksiyon verimi elde edilebilmektedir (Takanohashi 2002). Takanohashi ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada elde edilen külsüz kömür HyperCoal diye tanımlanmış ve bu kömürün özellikleri çizelge 1.2'de verilmiştir.

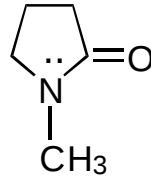
Çizelge 1.2. Hypercoal için gerekli özellikler (Takanohashi, 2002).

	HyperCoal	SRC*
Sıcaklık (°C)	<400	400-500
Basınç	Düşük (N ₂)	Yüksek (H ₂)
Ekstraksiyon verimi (%)	>60	>60
EkstrakttakiKül miktar(%)	<0,02	<0,3
Ekstraktın yapısı	Toz (kömüre benzer)	Katranımsı

* Solvent Refined Coal (Çözücü ile arıtılmış/sıvılaştırılmış kömür)

1.1.6.2. Temiz Kömür Çalışmalarından Kullanılan Çözücüler ve Özellikleri

Kömürün ekstraksiyonunda NMP (N-metil-2-pirrolidinone) kullanılması konusunda son yıllarda artan bir ilgi gözlenmektedir (Rengenathan, 1988). Bu ilgi, NMP'nin endüstriyel bir çözücü olmasının yanında, petrol endüstrisinde olefin ve aromatiklerin ayrılması, yağların rafine edilmesinde ve endüstrinin diğer dallarında kullanılmaktadır (Kirk, 1982). NMP, kullanımı kolay bir çözücüdür.

**Şekil 1.7.** NMP (N-Metil- 2- Pirrolidinone)

NMP iyi bir hidrojen bağı alıcısı (akseptör) olan polar aprotik bir çözücüdür ve aromatik çekirdeklere karşı bir ilgisi vardır (Larsen, 1990). Aslında, kömürün tek bir çözücü ile ekstrakte edilmesi, ekstraksiyon verimi açısından oldukça sınırlıdır (Van Krevelen, 1993). Bu nedenle, ekstraksiyon verimini artırmak için çözücü karışımları yaygın olarak kullanılmıştır (Klotzkin, 1985). NMP'nun da

ekstraksiyonda etkin bir şekilde kullanılması karbondisülfür (CS_2) ile oluşturulan (1:1 v/v) karışımının kullanılmasıyla ortaya çıkmıştır (Iino, 1988).

Kömürü iyi şişiren çözücülerin, ekstraksiyon içinde iyi birer çözücü olduğu görülmüştür (Larsen, 1985). Bu amaçla kullanılan ve kömürler için iyi şişirme özelliğine sahip olduğu gözlenen EDA (Etilendiamin) de NMP ile birlikte kullanıldığında ekstraksiyon veriminin yükseldiği gözlenmiştir (Juentgen, 1984). EDA'nın kömür için çok iyi bir çözücü olduğu düşünülmektedir. Çünkü, EDA, hidrojen bağları gibi kömürdeki çok özel etkileşimleri bozmaktadır (Shibaoka, 1979; Brenner, 1983).

Çözücü ekstraksiyonu ortamına bazı katkı maddelerinin eklenmesinin de ekstraksiyon verimini artırdığı gözlenmiştir. Bu katkı maddeleri, tetrametil amonyum asetat (TMAA), tetrasiyano etilen (TCNE), 7,7,8,8-tetrasiyano kinodimetan (TCNQ), 1,4-fenilendiamin (p-PDA), gibi tipik elektron-donor yada elektron akseptör bileşiklerdir (Chen ve Iino, 2001). Oda şartlarında NMP/ CS_2 çözücü sistemine TCNE eklenmesinin ekstraksiyon verimini %59.4'den %84.6'ya artırdığı gözlenmiştir (Iino, 2000). TCNE, büyük oranda pridinde çözünür ekstrakt içeren kömürler için oldukça etkilidir (Takanohashi ve Iino, 1993).

Temiz, özellikleri iyileştirilmiş ekstraktlar hazırlamak amacıyla başka çözücüler de kullanılmıştır. Bu çözücüler, kinolin ($350^{\circ}C$) (Ouchi,1989), 1-metilnaftalin ve tetralin ($350^{\circ}C$) (Miura, 1998; 2001), karbol yağı ve kreosote yağı ($350^{\circ}C$) (Miura , 2001) dır.

Ekonomik ticari üretime geçildiğinde uygun ve geri dönüştürülebilen çözücülerin kullanılması gerekir. Ayrıca çözücü olarak kullanılan maddelerin hidrojen kaynağı olmaması gerekir, çünkü bu tür çözümler kullanıldığında CO_2 emisyonunun önüne geçilmesi mümkün değildir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

De Marsilly (1860), ilk çözücü ekstraksiyonunu gerçekleştirmiştir. Benzen, alkol, eter, kloroform ve karbondisülfür kaynama sıcaklıklarında kullanılmıştır ve ekstraksiyon sonunda kömürün koklaşma özelliğini kaybettiği belirlenmiştir.

Kömürlerin sıvılaştırılmasında tarihsel başlangıç noktası Berthelot (1869) tarafından kömür ile hidroiyodik asit arasındaki tepkime sonucu sıvı hidrokarbonlar elde edilmesine dayanır (Berthelot, 1869). Bedson (1899), pridin ile kömürün %20'sini ekstrakte etmeyi başarmıştır. Vignon (1914), kinolin ile koklaşabilen bir kömürün %50'sini ekstrakte edebilmiştir.

I.G. Farben Almanya'da 1940'ların başında, geliştirilen sıvılaştırma prosesleri ile on iki adet sıvılaştırma tesisi ile yılda toplam dört milyon ton motor yakıtı üretebilme kapasitesine ulaşmıştır (Donath, 1982).

Çeşitli araştırmacılar yaptıkları çalışmalarda kömürün hidrojenlenmesinde, termal olarak kömürden kopan serbest radikallerin hidrojen kaynakları ile stabilize edildiklerini bildirmişlerdir. Hidrojen kaynakları örneğin gaz fazı moleküler hidrojen veya hidrojen verici çözücü olabilir (Curran, Struck ve Gorin 1966; Curran, Struck ve Gorin 1967; Neavel, 1976).

Wiser (1971), kömürün hidrojen gazı, katalizör ve hidrojen verici çözücülerin bulunduğu ortamda yüksek sıcaklık ve basınç altında sıvı ürünlere dönüştürülebileceğini gösterdi.

Farcasin ve arkadaşları (1977), kömürün sıvılaştırılması sonucu elde edilen ürünleri sıvı kromatografisi ile inceleyerek sınıflara ayırdılar. Oluşan sıvı ürünlerin içerisinde doymuş yapılar, aromatikler, heteroelementler içeren yapılar ve polifenollerin bulunduğunu gördüler. Ayrıca çeşitli çözücülerde çözünürlüklerine göre oluşan ürünleri yağ, asfalten, preasfalten olarak isimlendirdiler.

Erbatur ve Yürüm (1978), süper kritik gaz ekstraksiyonu ile elde edilen ekstraktların yapılarını ^1H NMR yöntemiyle incelediler ve benzende çözünmeyen kısımların poliaromatik örgü yapısında olduğunu, oldukça yoğun -OH grupları içerdiğini gösterdiler.

Erbatur ve arkadaşları (1979), zonguldak kömürü ve seyitömer linyitinin pridin özütlerini ^1H ve ^{13}C NMR spektroskopik yöntemler ile incelemişlerdir ve bu kömürlerin sahip olduğu karbon atomlarının %60'ının aromatik yapıda olduğunu, bu aromatik yapıların ise düz ve dallanmış alifatik sübstitiye gruplara sahip olduğunu belirlemişleridir.

Marzec ve arkadaşları (1983), %80,7 karbon ve % 39,5 uçucu madde içeriğine sahip bir bitümlü kömür örneğini oda koşullarında 21 değişik çözücü ile ekstraksiyon verimi ve şişme miktarlarını belirlemişlerdir. Ekstraksiyon ve şişme miktarlarının çözünürlük parametresinden çok donör sayısı ile bir korelasyon içinde olduğunu tespit etmişlerdir.

Curtis ve arkadaşları (1984), karbon magnetik rezonans, proton magnetik rezonans gibi spektroskopik yöntemler ve katalitik dehidrojenasyon ile kömür türevli çözücülerden hidrojen transfer miktarını incelemişlerdir. Kömür türevli çözücülerin (hidroaromatik bileşikler) her biri için belirlenen kömür sıvı dönüşümü ile çözücünün hidrojen transfer edebilme miktarı arasında bir ilişki olduğunu tespit etmişlerdir.

Larsen ve arkadaşları (1985), iki ayrı kömürün orijinal ve pridin ekstraktında arta kalan artığında, oksijen-asitlenmiş örnekleri ve oksijen-metillenmiş örneklerini hidrojen bağı yapabilen ve yapamayan bir seri çözücüde şişirmişlerdir. Polar olmayan çözücülerde orijinal kömürler en az şişme gösteren örnekler olurken pridin ekstraksiyonundan elde edilen artıkların en fazla şişme gösterdiğini belirlemişlerdir.

Iino ve arkadaşları (1988), antrasitten linyitlere kadar farklı ranktaki kömürleri oda koşullarında karbondisülfür/N-metil-2-pirolidon (CS_2/NMP) çözücü karışımı ile ekstrakte etmişlerdir. Karbon oranı (%76.9-90.6) aralığında olan 49 farklı bitümlü kömürün 29'unda %30-%66 aralığında değişen yüksek ekstraksiyon verimi ve hemen hemen hiç kül içermeyen ekstrakt elde etmişlerdir. Antrasit, subbitümlü kömürler ve linyitlerin yüksek ekstraksiyon verimine sahip olmadığı ve çözücü karışımlarından elde edilen ekstraksiyon veriminin, yalnız karbondisülfür (CS_2) veya yalnız NMP'den elde edilen ekstraksiyon veriminden çok daha yüksek olduğunu göstermişlerdir. Bu sinerjinin nedeni pek açık olmamakla birlikte

ekstraksiyon sırasında kömürün şişmesi veya ekstrakt radikallerinin CS₂ ile kompleks oluşturmasıyla ekstraktın difüzyonundaki bir artışla açıklanabilmektedir.

Ouchi ve arkadaşları (1989), bir bitümlü kömürü çeşitli sıcaklıklarda (oda, 200 °C ve 400 °C) pridinle ekstrakte etmiş, ekstraksiyon sonunda, artık ve orijinal kömürü 400 °C de naftalinle ısıtmış, bu işlem sonunda da ürünleri tekrar naftalinle ekstrakte etmişlerdir. Bu işlemlerin sonucunda toplam ekstraksiyon veriminin % 50 civarında olduğunu belirlemişlerdir.

Iino ve arkadaşları (1989), beş bitümlü kömür örneğinin oda koşullarında karbondisülfür/ N-metil-2-pirolidon (CS₂/NMP) çözücü karışımı ile ekstraksiyonu sonunda elde ettikleri ekstrakt ve artıkları karakterize etmişlerdir. Ekstraktları, asetonda çözünür (AS), asetonda çözünmez-pridine çözünür (PS) ve pridine çözünmez (MS) şeklinde fraksiyonlarına ayırmışlardır. Pridinde çözünmeyen (MS) fraksiyonun en ağır fraksiyon olduğunu ve en yüksek oksijen değerine sahip olduğunu belirlemişlerdir.

Önal ve Ceylan (1995), hidroklorik asit ve sodyum etanoat ile orta sıcaklıkta muamele edilmiş altı farklı Türk linyitinin kalsiyum içeriği, asidik fonksiyonel grupları ve kükürt formlarını incelemiş, HCl'nin kül gideriminde ve karboksilat gruplarının karboksilik asit formlarına dönüşümünde etkili olduğu ancak desülfürizasyonda etkili olmadığı anlaşılmıştır. Sodyum etanoat'ın ise kükürt gideriminde etkili fakat kül ve şelat yada tuz formundaki katyon gideriminde (inorganik gruplar üzerinde) etkili olmadığı anlaşılmıştır. Bu durumun, HCl ve Sodyum etanoat'ın kömürdeki, ester, eter, C-S, C-O gibi bağların seçimli olarak kırılmasından ileri geldiği ve böylesi bir işlemin linyitlerin asidik fonksiyonel gruplarında bir artışla ve kısmen de olsa kömür çözünürlüğü ve desülfürizasyonda etkili olduğu anlaşılmıştır.

Takanohashi ve arkadaşları (1996), düşük ranklı kömür örneklerini çeşitli çözücülerle oda koşullarında ekstrakte etmiş ve ekstraksiyon verimlerini belirlemişlerdir. Tek bir çözücü kullanılması durumunda, NMP'nin en iyi ekstraksiyon verimine sahip (%14.3); çözücü karışımları kullanılması durumunda ise NMP-Metanol (8:2) (%15.3) ve NMP- Su (3:1) (%15.1) karışımlarının en yüksek ekstraksiyon verimine sahip çözücü olduğu belirlenmiştir. NMP-CS₂ karışımı

kullanıldığında, bitümlü kömürler için yüksek ekstraksiyon verimi elde edilirken, düşük ranklı kömürlerde bu karışımın etkili olmadığı anlaşılmıştır. Ve polar çözücülerde düşük ranklı kömürlerin bitümlü kömürlerden daha çok şiştiği, en yüksek şişme oranına NMP ile ulaşıldığı belirtilmiştir.

Chen ve arkadaşları (1998), kömür-kömür etkileşimleri ve kömür-çözücü etkileşimlerinin kömürün şişmesi üzerine olan etkisini inceleyerek, polar ve apolar çözücülerde kovalent olmayan bağların kömürün şişme davranışına olan etkisini incelemişlerdir. Aynı zamanda, kömürleşme dereceleri farklı kömürlerin şişme davranışlarını inceleyerek kömürün şişme davranışını belirleyen temel faktörleri belirlemeye çalışmışlardır. Polar çözücüler ile güçlü hidrojen bağı yapabilen -OH gruplarının sayısını artırmak için bitümlü kömürler alkaliler ile muamele edilirken; linyitler asit ile muamele edilmiştir. Bitümlü kömürlerin alkaliler ile muamelesi sırasında zayıf eter ve ester bağlarının hidrolizi sonucunda kömürün -OH içeriğinin arttığı ve çözücü ile hidrojen bağı yapabilen grupların sayısının artması ile de şişme oranının arttığı; linyitlerin asit ile muamelesinde ise karboksilat grupları karboksil gruplarına dönüştüğü, bunun ise şişme oranını artırdığı belirlenmiştir. Bitümlü kömürlerde, Π - Π , yük transfer sistemleri ve kömür-kömür hidrojen bağları kömürdeki kovalent olmayan etkileşimlerin; linyitlerde ise iyonik kuvvetlerin kömürün polar olmayan çözücülerde şişme etkisini engellediğinden bu etkileşimlerin elimine edilmesi gerektiği belirtilmiştir. Bitümlü kömürlerde bu etkileşimlerin, sikloheksanon ve NMP/CS₂ gibi hidrojen bağı yapabilen uygun çözücüler kullanılarak kömür-kömür hidrojen bağları kırılıp kömürün polar olmayan çözücülerde şişme oranların artabileceğini savunmuşlardır. Bazı linyitlerde bulunan hümkik asit, Ca⁺² ile kalsiyum hümkik şeklinde bulunarak çapraz bağlar arasında iyonik etkileşimlere neden olduğu, linyitlerin asit ile yıkanması sırasında Ca⁺² iyonları uzaklaşarak iyonik etkileşimler kırıldığı ve kömürün apolar olmayan çözücülerdeki şişme oranının arttığı belirtilmiştir.

Li ve arkadaşları (1999), ön ısıtma uygulanmış çeşitli ranktaki kömürleri dipolar aprotik bir çözücü olan NMP ve hidrojen donor bir çözücü olan 1,4,5,8,9,10-heksahidroantrasen (HHA) ile 175-300 °C değişen sıcaklıklarda azot atmosferinde ekstrakte etmişlerdir ve NMP ile yapılan ekstraksiyonda elde edilen %38.2-78.1

ekstraksiyon veriminin HHA ile elde edilenden daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. NMP düşük hidrojen aktarma kapasitesine sahip olduğu halde, 175-300°C gibi düşük sıcaklık aralığında yüksek kömür çözünürlüğüne sahip olduğu belirtilmiştir. Aynı zamanda yüksek ranklı kömürlerde NMP/HHA karışımının sinerjistik etkisinin kömür çözünürlüğünü artırdığı gözlenmiştir.

Giray ve Iino (2000), CS₂-NMP karışımına, çeşitli aromatik aminlerin eklenmesinin ekstraksiyon verimi üzerindeki etkisini incelediler. Az bir miktar p-penilendiamin (p-PDA) eklenmesinin Upper Freeport (ABD) kömürünün ekstraksiyon verimini %51.4'den %81.3'e yükselttiğini gözlemlediler. Elde edilen bu sonucun, elektron donör-akseptör etkileşimi ile değil; kömür ile hidrojen donör aromatik aminler arasındaki hidrojen bağlarının sebep olabileceği düşünülmüştür.

Takanohashi ve Kawashima (2000), bir kömür örneğini karbondisülfür/ N-metil-2-pirrolidon (CS₂/NMP) organik çözücüsünde çözerek, çözünmeyen katı kısımla (MI) ekstrakte olan sıvı kısmı ayırmışlardır. Daha sonra ekstraktı asetonda çözünen (AS) ve çözünmeyen (AI) diye iki kısma ayırmışlar, asetonda çözünmeyen kısmı pridinle ekstrakte edip, pridine çözünmeyen (PS) ve çözünmeyen (PI) diye ikiye ayırmışlardır. Ve AS,PS,PI ve MI'nın CP/MAS ve SPE/MAS ¹³C NMR'larını almışlardır. Elde edilen sonuçlara göre kömüre ait bir kimyasal yapı önermişlerdir ve bu yapının bilgisayar programı ile kimyasal kaymalarını hesaplamışlardır. Bunun yanı sıra gerçek kömür örneğinin CP/MAS ve SPE/MAS ¹³C NMR'larını alarak sonuçları karşılaştırmışlardır. Elde edilen sonuçların birbirine çok yakın olduğunu gözlemlemişlerdir.

Li ve arkadaşları (2000), Wyodak kömürün metoksiasetik asit ile muamele edilmesiyle ekstraksiyon veriminin %80'e yükseldiğini ve 300 °C de NMP ile yapılan ekstraksiyonlarda ise %50 verimle külsüz kömür elde edebilmişlerdir.

Takahashi ve arkadaşları (2001), lityum, tetrabütillamonyumflorid gibi çeşitli tuzların, CS₂/NMP ekstraksiyonu üzerine etkisini incelemişler. Ve az bir miktar tetrabütillamonyumflorid eklenmesinin Upper Freeport kömürünün ekstraksiyon verimini %60'dan %84'e yükselttiğini gözlemişlerdir. Yüksek elektronegatif ve küçük iyon çapına sahip anyonların ekstraksiyon verimi üzerinde daha etkili olduğu

ve kömür çözünürlüğünden sorumlu olan anyonların rolünün, kömür asidik uçları ile bazik anyonların arasındaki temel asit-baz etkileşimleri olduğu belirtilmiştir.

Sharma ve Pande (2001), NMP, EDA ve değişen oranlarda EDA içeren NMP-EDA karışımları ile linyitten yüksek ranklı kömürlere değişen ranktaki kömür örneklerini atmosferik basınç altında ekstrakte etmişlerdir. En yüksek ekstraksiyon verimine NMP-EDA karışımı ile ulaşmışlardır. Bu sonucun karışımların sinerjistik etkisine ve sadece NMP kullanılması ile ekstraksiyonu mümkün olmayan kısımların EDA ile ön şişirme sonunda, NMP ile çözünebilir hale geldiğini belirtmişlerdir.

Steel ve Patrick (2001), yüksek uçuculu bir İngiliz kömürünü, sulu hidroflorik asit (HF) ve bunu takiben nitrik asit (HNO_3) çözeltisi ile muamele etmişlerdir. Kömürdeki, AlF_3 , CaF_2 gibi çözünür türler ve NaAlF_4 , $\text{MgF}_2 \cdot \text{HF}$ gibi çözünmez bileşikler oluşturan çoğu mineral ile reaksiyon verebildiği ancak pirit ile (FeS_2) ile reaksiyon vermediği anlaşılmıştır. Bunun sonucunda HF'nin %7.9 olan kömürdeki kül miktarını %2.6'ya düşürdüğü bu oranın HF ile muamele edilmiş kömürün daha sonra HNO_3 ile muamele edilmesiyle % 0.6'ya düştüğü belirlenmiştir.

Opaprakasit ve arkadaşları (2002), ekstraksiyon öncesi 0,1 M HCl asit ile muamele edilen Wyodak linyitinin piridin ile ekstraksiyon veriminin %15 den %39'a değiştiğini göstermişlerdir. Yarıbitümlü kömürlerin ekstraksiyon verimi, aynı koşullarda çalışılan bitümlü kömürlerden daha düşük olduğundan ve ekstraksiyon öncesi bu kömürlerin modifiye edilmesi veya verimi artırmak için bazı ekstraksiyon koşullarının değiştirilmesi gerektiğini belirtmişlerdir.

Yoshida ve Takanohashi (2002), tetralin, 1-Metilnaftalin, dimetilnaftalin ve hafif dönüşüm yağı (LCO) gibi çeşitli organik çözücüler kullanarak değişik ranklı kömürlerle 200-380 °C sıcaklıkta yüksek verimle külsüz kömür üretmek amacıyla ısıl ekstraksiyon çalışmaları yapmışlardır. Dimetil naftalin ile 360 °C de % 24-54 aralığında değişen ekstraksiyon verimi elde edilirken; bir bitümlü kömür için LCO kullanılması durumunda yaklaşık %40 ekstraksiyon verimi elde etmişlerdir. Ayrıca, kullanılan dokuz kömür örneğinden yedisinde % 0,1'den daha az kül kaldığı tespit edilmiştir.

Sınağ ve arkadaşları (2002), Soma-Işıklar linyitinin; metanol, toluen, benzen, diklorometan, THF, pridin, dioksan, etilendiamin (EDA), dimetilformamid (DMF), dimetil dülfoksit (DMSF) gibi çeşitli çözücülerdeki şişme davranışını ve aynı zamanda ekstraksiyon öncesi kömürü ön-şişirmenin ve asitle yıkamanın ekstraksiyon verimi üzerine etkisini incelemişlerdir. Şişme derecesi ile çözücü özellikleri (çözünürlük parameterisi, donör sayısı gibi) arasındaki ilişki belirlenmiştir. Şişme derecesi ile çözücünün donör numarası ile şişme derecesi arasında çok güçlü bir ilişki olduğu belirlenmiştir. Şişmenin, linyitlerin çapraz bağlı ağ yapısına büyük ölçüde bağlı olduğu ve ekstraksiyon öncesi, ön-şişirmenin ve de asitle yıkamanın ekstraksiyon verimini artırdığını gözlemlemişlerdir.

Şimşek ve arkadaşları (2002), metanol, 1,4-dioksan, THF, piridin ve EDA gibi çeşitli çözücülerle şişirilmiş ve HCl çözeltisi ile ön muameleden geçirilmiş dört düşük ranklı Türk kömürün süperkritik toluen ekstraksiyonu sonucunda, şişme oranının en yüksek olduğu EDA ve piridinde şişirilmiş örneklerin asitle muamele edilmesiyle ekstraksiyon veriminin en yüksek değere ulaştığı tespit edilmiştir.

Önal ve Akol (2003), hidroklorik asit ve hidroklorikasit-hidroflorik asit (HCl-HF) karışımı ile ön muameleden geçirilmiş ve aynı zamanda polar ve polar olmayan 11 farklı çözücü ile şişirilmiş üç Türk kömürünün toluen ve tetrahidrofuran (THF) ile soksolet ekstraksiyonları sonucunda linyitlerle en iyi sonucu veren çözücünün 2-etanolanamin ve pridin olduğu anlaşılmıştır. Asitlerle muamele sonucunda bütün çözücülerde şişme değerleri ve ekstraksiyon verimi hidrojen bağ yapıcı çözücüler ile arttığı belirlenmiştir. Şişme oranlarının, çözücünün donör sayısının/numarasının artması ile arttığını ve iyonik kuvvetler tarafından çok güçlü bir biçimde etkilendiği belirlenmiş bunun sonucunda da hem şişme hem de ekstraksiyon üzerinde asit-baz etkileşimlerinin anahtar rolü oynadığı savunulmuştur.

Takanohashi ve arkadaşları (2004), metoksiasetik asit ile ön işlemden geçirilmiş bir Wyodak subbitümlü kömürünün ağır metil naftalin yağı (CMNO) ile ekstraksiyonuna polar bir çözücü olarak NMP eklenmesiyle % 72.2 ekstraksiyon verimi elde edildiğini belirtmişlerdir.

Yoshida ve arkadaşları (2004), ağır metilnaftalin yağı (CMNO) ve hafif dönüşüm yağı (LCO) gibi çeşitli organik çözücüler kullanarak yaptıkları ısı

ekstraksiyon çalışmalarında, çözücülerin ekstraksiyon üzerindeki etkisi ve ekstraktın kül miktarını incelemişlerdir. Ağır metil naftalin yağı (CMNO)'ın, hafif dönüşüm yağı (LCO)'den daha etkili bir çözücü olduğu anlaşılmıştır. Ve polar olmayan ekstraksiyon ortamına polar çözücülerin eklenmesinin ekstraksiyon verimini artırdığı gözlenmiştir. Ağır metil naftalin yağı (CMNO) ile yaklaşık %80 ekstraksiyon verimi elde edilmiştir.

Li ve arkadaşları (2004), metoksi asetik asit (MEAA), asetik asit (AA) ve HCl ile muamele edilmiş farklı ranklardaki kömürleri, polar NMP ve non-polar 1-Metilnaftalin ile 200°C den 360°C'ye değişen sıcaklıklarda ısı olarak ekstrakte etmişlerdir. 1.0 M 1-Metil naftalin ile muamele edilmiş Wyodak kömürünün ekstraksiyon verimi %58.4'den % 82.9'a yükseldiği ve asit konsantrasyonunun 0.01 M'dan 0.1 M'a yükselmesi ile de ekstraksiyon veriminin %66.3'den %81.4'e yükseldiği belirlenmiştir. Asitle muamele etmenin, kömürdeki metal karboksilat gruplarının, NMP ile kolayca serbest bırakılabilecek yeni hidrojen bağlarını oluşturan karboksil gruplarına dönüştüğü ve özellikle düşük ranklı kömürlerde ekstraksiyon veriminin yükselmesine neden olduğu belirtilmiştir.

3. MATERYAL VE METOD**3.1. Materyal****3.1.1. Kömür Örneğinin Seçimi**

Çalışmalarda kömür madenlerinin çeşitli damarlarından alınarak harmanlanmış Zonguldak (Acılık), Karadon (Zonguldak) bitümlü kömürleri ile Çayırhan (Ankara) ve Soma (Merkez) linyitleri kullanılmıştır.

Ekstraksiyonlarda kullanılmak üzere hazırlanan Zonguldak (Acılık), Karadon (Zonguldak), Çayırhan (Ankara) ve Soma (Merkez) kömürlerinin nem, kül, uçucu madde yüzdeleri çizelge 3.1.'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kömürlerin kaba analiz sonuçları

	Zonguldak	Karadon	Çayırhan	Soma
% Nem	1,1	0,9	7,2	10,6
% Kül ^a	14,3	9,1	36,8	17,3
%Uçucu Madde ^a	29,2	27,3	39,5	45,3

^a Kuru baza göre

3.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Aseton, ekstraksiyon sonrası, artıktan çözücünün uzaklaştırılmasında kullanılmıştır.

Etilendiamin (EDA), ekstraksiyonlarda ekstraksiyon çözücüsü olarak ve şişme deneylerinde, kömürün şişirilmesinde kullanılmıştır.

Hidroklorik asit (HCl), ekstraktın çöktülmesinde ve katı ekstraktan çözücünün uzaklaştırılmasında kullanılmıştır.

Karbondisülfür (CS₂), ultrasonik banyo ekstraksiyonlarında ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanılmıştır.

Metanol, ekstraksiyon sonrası, artıktan çözücünün uzaklaştırılmasında kullanılmıştır.

NMP (N-metil-2-pirrolidon), ekstraksiyonlarda ekstraksiyon çözücüsü olarak ve şişme deneylerinde, kömürün şişirilmesinde kullanılmıştır.

3.2. METOD

3.2.1. Ekstraksiyonlarda Kullanılan Kömür Örneklerinin Hazırlanması

Ekstraksiyonlarda kullanılacak kömür örnekleri açık havada serilerek kurutulduktan sonra öğütülerek -60 mesh boyutuna getirildi. Öğütülen kömür örnekleri iyice karıştırıldıktan sonra vakum etüvünde 80 °C de vakum etüvünde nem içeriği %2'nin altına düşecek şekilde 12 saat süreyle kurutuldu. Bu işlemler sonrası hazırlanan kömür örnekleri cam kavanozlar içerisinde , azot gazı altında derin dondurucuda saklandı.

3.2.1.1. Ekstraksiyonlarda Kullanılan Şişirilmiş Kömür örneklerinin Hazırlanması

3.2.1.1.(1). NMP ile Şişirilmiş Kömür Örneğinin Hazırlanması

5 g kömür örneği bir deney tüpünün içerisinde 5 mL NMP ile ıslatılarak oda şartlarında 2 saat bekletildi. İki saatin sonunda örnek 6 kez destile su ile yıkanarak NMP uzaklaştırıldı. Daha sonra çözücü ile şişirilmiş örnek vakum etüvünde 80 °C de 12 saat süreyle kurutuldu. Bu işlemler sonrası hazırlanan kömür örnekleri cam kavanozlar içerisinde, azot gazı altında derin dondurucuda saklandı.

3.2.1.1.(2). EDA ile Şişirilmiş Kömür Örneğinin Hazırlanması

5 g kömür örneği bir deney tüpünün içerisinde 5 mL EDA ile ıslatılarak oda şartlarında 2 saat bekletildi. İki saatin sonunda örnek %2 lik HCl çözeltisi ile EDA'ni

uzaklaştırmak için 3 kez yıkandıktan sonra 3 kez de destile su ile yıkandı. Daha sonra çözücü ile şişirilmiş örnek vakum etüvünde 80 °C de 12 saat süreyle kurutuldu. Bu işlemler sonrası hazırlanan kömür örnekleri cam kavanozlar içerisinde , azot gazı altında derin dondurucuda saklandı.

3.2.1.1.(3). Asit ile İşlem Görmüş Kömür Örneklerinin Hazırlanması

10 g Soma linyiti 0.1 M 500 mL Formik asit ile bir balona kondu. Kömür ve çözücü, oda koşullarında, azot atmosferi altında 24 saat boyunca karıştırıldı. Bu işlemin ardından karışım cam lifli filtre (glass fiber) kağıdında süzüldü. Artık pH yaklaşık 6.0 oluncaya dek deiyonize su ile yıkandıktan sonra vakum etüvünde 80°C de 12 saat süreyle kurutuldu. Asitle işlem görmüş kömür örnekleri ekstraksiyonlarda kullanılmak üzere bir kavanoza konup derin dondurucuda saklandı.

Soma kömürü, 0.5 M Formik asit, 0.1 M Okzalik asit ve 0.5 M Okzalik asit ile aynı şekilde işleminden geçirildi ve daha sonra ultrasonik banyoda NMP/CS₂ karışımı ve NMP-EDA karışımı ile ve yalnızca NMP ve de NMP-EDA karışımı ile geri soğutucu altında kaynatarak ekstrakte edildi.

3.2.2. Çözücü Ekstraksiyonu

Çözücü ekstraksiyon deneylerinde Zonguldak ve Karadon bitümlü kömürleri ile Çayırhan ve Soma linyitlerinin orijinal ve şişirilmiş (NMP veya EDA ile şişirilmiş) örnekleri ve çeşitli derişimlerde hazırlanan asitle işlem görmüş Soma linyit örneklerine üç farklı ekstraksiyon yöntemi uygulandı.

Kömür örnekleri, ultrasonik banyoda NMP-CS₂ (1:1 v/v) çözücü karışımı ile ve NMP-EDA (17:1 v/v) karışımı ile ekstrakte edildi.

Kömür örnekleri, NMP ve NMP-EDA (17:1 v/v) çözücü karışımı ile geri soğutucu altında kaynatıldı.

Zonguldak kömürü, reaktör sisteminde NMP ve NMP-EDA (17:1 v/v) çözücü karışımı ile ısı olarak ekstrakte edildi.

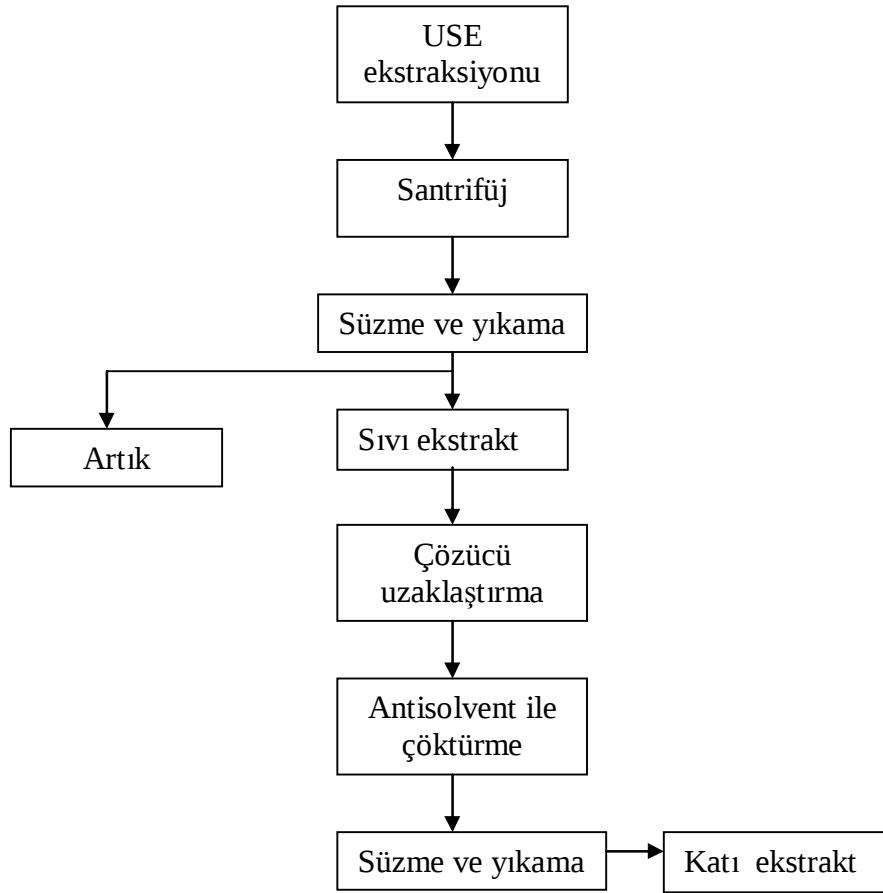
3.2.2.1. Ultrasonik Banyoda NMP-CS₂ ve NMP-EDA Çözücü Karışımları ile Ekstraksiyon**3.2.2.1.(1). Ultrasonik Banyoda NMP-CS₂ Çözücü karışımı ile Ekstraksiyon**

Ultrasonik etki, sıvı içerisinde oluşturulan yüksek frekansta (35 khz<) milyonlarca vakum enerjili mikroskopik hava kabarcığının kirli yüzeylere çarparak patlaması sayesinde istenmeyen birikintilerin uzaklaştırılması şeklinde gerçekleşmektedir.

1 g kömür örneği (şişirilmiş, orijinal ve asitle işlem görmüş) 30 mL NMP-CS₂ (1:1 v/v) karışımı ile ultrasonik banyoda, 35 khz frekans altında 30 dk süreyle ekstrakte edildi. Ekstraksiyon sonunda kömür ve ekstrakt 14000 rpm de 1 saat süreyle santrifüj edildi. Santrifüjleme sonunda örnekten ekstrakt cam lifli filtre kağıdında süzüldü, artık ise tekrar 30 mL çözücü karışımı ile ekstrakte edildi. İşleme açık renkli ekstrakt elde edilinceye kadar devam edildi. Artık, aseton-su (1:4 v/v) karışımı ile yaklaşık 6-7 kez ve destile su ile 3 kez ve son olarak da su-MeOH (1:1 v/v) ile 3 kez yıkanıp vakum etüvünde 80 °C de 12 saat süreyle kurutuldu.

3.2.2.1.(2). Ultrasonik Banyoda NMP-EDA Çözücü Karışımı ile Ekstraksiyon

1 g kömür örneği (şişirilmiş, orijinal ve asitle işlem görmüş) 30 mL NMP-EDA (17:1 v/v) karışımı ile ultrasonik banyoda, 35 khz frekans altında 30 dk süreyle ekstrakte edildi. Ekstraksiyon sonunda kömür ve ekstrakt 14000 rpm de 1 saat süreyle santrifüj edildi. Santrifüjleme sonunda örnekten ekstrakt cam lifli filtre kağıdında süzüldü, artık ise tekrar 30 mL çözücü karışımı ile ekstrakte edildi. İşleme açık renkli ekstrakt elde edilinceye kadar devam edildi. Artık, linyitlerde %10 HCl çözeltisi; bitümlü kömürlerde %4 HCl çözeltisi ile EDA'ni uzaklaştırmak için 3 kez yıkandıktan sonra aseton-su (1:4 v/v) karışımı ile yaklaşık 6-7 kez, 3 kez de destile su ile yıkandı. Son olarak da su-MeOH ile yıkanıp vakum etüvünde 80°C de 12 saat süreyle kurutuldu.



Şekil 3.1. Ultrasonik Banyo Ekstraksiyon Şeması

3.2.2.2. Geri Soğutucu Altında NMP ve NMP-EDA karışımı ile Kaynatma

3.2.2.2.(1). Geri Soğutucu Altında NMP ile Kaynatma

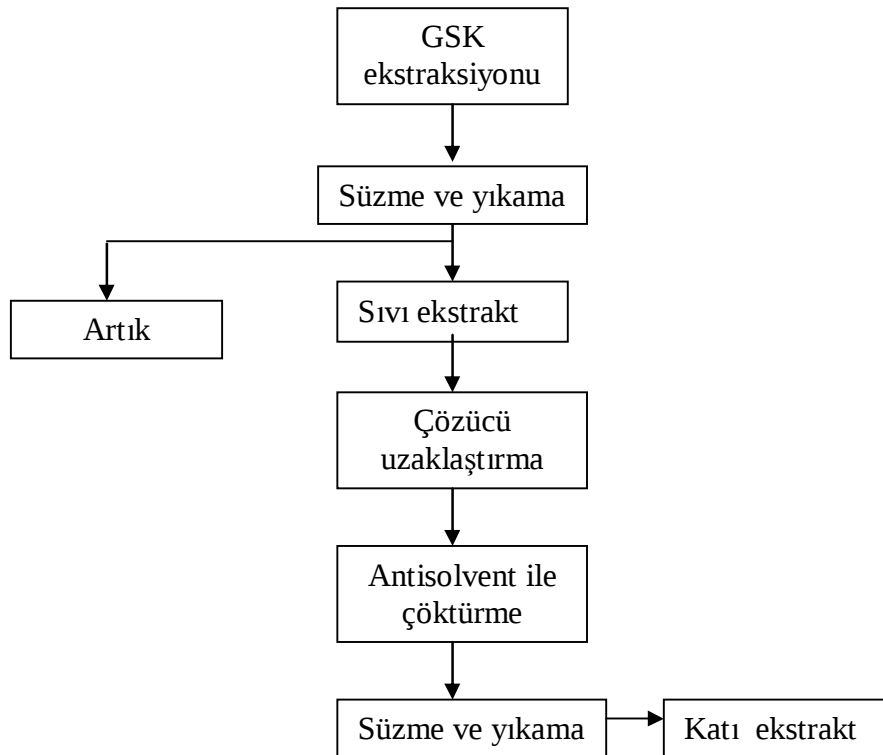
Kömür örneği ve çözücü bir balona konduktan sonra balon ısıtıcı sistemine yerleştirilip, geri soğutucu altında 2 saat boyunca kaynatıldı. Ekstraksiyon, çözücünün kaynama noktasında gerçekleştirildi. Çözücünün ve kömürün oksidasyona uğramaması için sistem azot atmosferi altında tutuldu.

1.5 g kömür örneği (şişirilmiş, orijinal ve asit ile işlem görmüş) bir balona kondu ve üzerine 100 mL NMP ilave edildi. Balon, bir gömlekli ısıtıcıya yerleştirilip, geri soğutucu altında 2 saat boyunca NMP'nin kaynama noktasında tutuldu. Ekstraksiyon sonunda kömür ve ekstrakt, cam lifli filtre kağıdında süzüldü.

Artık, Aseton-Su (1:4 v/v) karışımı ile 6-7 kez ve destile su ile 3 kez ve son olarak da Su-MeOH (1:1 v/v) ile 3 kez yıkanıp vakum etüvünde 80 °C de 12 saat süreyle kurutuldu.

3.2.2.2.(2). Geri Soğutucu Altında NMP-EDA ile Kaynatma

1.5 g kömür örneği (şişirilmiş, orijinal ve asit ile işlem görmüş) bir balona kondu ve üzerine 100 mL NMP-EDA (17:1 v/v) çözücü karışımı ilave edildi. Balon, bir gömlekli ısıtıcıya yerleştirilip, geri soğutucu altında 2 saat boyunca karışımın kaynama noktasında kaynama noktasında (176 °C) tutuldu. Ekstraksiyon sonunda kömür ve ekstrakt, cam lifli filtre kağıdında süzüldü Artık, linyitlerde %10 HCl; bitümlü kömürlerde %4 HCl çözeltisi ile EDA'ni uzaklaştırmak için 3 kez yıkandıktan sonra, aseton-su (1:4 v/v) karışımı ile 6-7 kez ve destile su ile 3 kez ve son olarak da Su-MeOH (1:1 v/v) ile 3 kez yıkanıp vakum etüvünde 80 °C de 12 saat süreyle kurutuldu



Şekil 3.2. GSK Ekstraksiyon Şeması

3.2 .2.3. Reaktörde Isıl Ekstraksiyon**3.2.2.3.(1). NMP ile Reaktörde Isıl Ekstraksiyon**

1.8 g Zonguldak bitümlü kömür örneği (şişirilmiş ve orijinal) 18mL NMP ile 250 mL reaktörde 60 dk süreyle ekstrakte edildi. Örnek ve çözücü reaktöre alındıktan sonra reaktöre ardarda 3 kez 20 atm N₂ gazı verilerek ortam inert yapıldı ve istenilen sıcaklığa ulaşıldıktan sonra (350°C) 60 dk süreyle ekstraksiyon yapıldı. Ekstraksiyon sonunda reaktör su-buz banyosunda hızla soğutulup içindekiler bir miktar aseton ile alınıp süzülerek ekstrakt ve artık ayrıldı. Artık, aseton-su (1:4 v/v) ile 6-7 kez ve 3 kez de destile su ile yıkandı. Son olarak da Su-MeOH ile 3 kez yıkanıp vakum etüvünde 80°C de 12 saat süreyle kurutuldu.

3.2.2.3.(2). NMP-EDA ile Reaktörde Isıl Ekstraksiyon

1.8 g Zonguldak bitümlü kömür örneği (şişirilmiş ve orijinal) 18mL NMP-EDA (17:1 v/v) karışımı ile 250 mL reaktörde 60 dk süreyle ekstrakte edildi. Örnek ve çözücü reaktöre alındıktan sonra reaktöre ardarda 3 kez 20 atm N₂ gazı verilerek ortam inert yapıldı ve istenilen sıcaklığa ulaşıldıktan sonra (350°C) 60 dk süreyle ekstraksiyon yapıldı. Ekstraksiyon sonunda reaktör su-buz banyosunda hızla soğutulup içindekiler bir miktar aseton ile alınıp süzülerek ekstrakt ve artık ayrıldı. Artık , %4 lük HCl çözeltisi ile EDA'ni uzaklaştırmak için 3 kez yıkandıktan sonra 3 kez de aseton-su (1:4 v/v) ile ve 3 kez de destile su ile yıkandı. Son olarak da Su-Metanol ile yıkanıp vakum etüvünde 80°C de 12 saat süreyle kurutuldu.

3.2.3. Katı Ekstraktın Geri Kazanılması

Sıvı ekstrakt, destilasyon yoluyla deriştirildi. Ekstrakt içindeki çözücü çok az kalıncaya dek destilasyona devam edildi. Ekstraksiyon çözücüsü olarak NMP kullanılan ekstraksiyonlarda antisolvent olarak ortama su ilave edilerek “külsüz kömür” çöktürüldü. Ekstraksiyon çözücüsü olarak NMP-EDA kullanılan deneylerin

ekstraktları için ekstraksiyonlarda antisolvent olarak ortama linyitlerde %10 HCl, bitümlü kömürlerde ise %4 HCl çözeltisi ilave edilerek külsüz kömür çöktürüldü. Elde edilen çökelek mikro fiber süzgeç kağıdında (0.8µm) süzüldü. Kalan ekstrakt destile su ile ardarda 5-6 kez yıkandıktan sonra vakum etüvünde 80 °C de 12 saat süreyle kurutuldu.

3.2.4. Katı Ekstraktın Kül Tayini

Ekstraksiyon öncesi kömürün ve sonrası ekstraktın kül miktarı Proximate analiz'e göre yapıldı.

Temiz ve kuru porselen kroze tartılarak, içine 1 gram örnek düzgün şekilde yayıldı. Kroze kül fırınına yerleştirildi. Fırının sıcaklığı sırasıyla; 250 °C'ye kadar 30 dakika, 250°C'den 500 °C'ye kadar 30 dakika ve 500 °C'den 815 °C'ye kadar 60 dakika ısıtıldı ve fırın bu sıcaklıkta 60 dakika tutuldu. Kroze, fırından çıkarıldı ve bir desikatörde soğumaya bırakıldı. Soğuduktan sonra tartıldı.

3.2.5. Kömür Örneklerinin FT-IR Analizleri

Orijinal kömür örneklerinin, ekstraksiyon sonrası çözünmeyen kısım olan artığın ve katı ekstraktın FTIR analizleri Perkin-Elmer HP9 1QA FTIR kullanılarak gerçekleştirildi. Çalışma sırasında transmission mod kullanıldı. Analiz edilecek örnekler KBr (1:100) ile karıştırılarak ince tablet olarak hazırlanarak kullanıldı. Çalışma aralığı 4400-450 cm⁻¹ olarak belirlendi (EK-B).

3.2.6. Kömür Örneklerinin NMP ve EDA içinde Şişme Oranlarının Belirlenmesi

Orijinal kömür örnekleri, polariteleri farklı iki farklı çözücü, NMP ve EDA, ile şişirildi. Kömür örneklerinin, iki farklı çözücüdeki şişme davranışları karşılaştırıldı.

Ağırlığı 0,6 g olarak belirlenmiş olan örnekler, 8 cm. uzunluğunda bir cam tüp içine konulup, 5 dakika boyunca 10000 rpm’de santrifüj edildi. Santrifüjden sonra örneğin tüp içerisindeki yüksekliği ölçüldü (h_1). Daha sonra, şişme aracı olarak kullanılan çözücünden 4 mL ilave edildi ve bir süre bekletilip çözücünün kömürü ıslatması sağlandıktan sonra tekrar santrifüj edilerek, örneğin tüp içerisindeki yüksekliği ölçüldü (h_2). Şişme oranı (Q), çözücü ilave etmeden önceki ve sonraki kömür hacminin oranı olarak tanımlandı.

$$Q = h_2 / h_1$$

3.2.7. Hesaplamalar

Ekstraksiyon deneyleri minimum ikişer paralel olarak gerçekleştirildi. Toplam dönüşüm kuru külsüz baza göre hesaplandı(Ek A).

4. BULGULAR VE TARTIŞMA**4.1. Kömür örneklerinin Ekstraksiyonlarından Elde Edilen Toplam Dönüşüm Miktarlarının Değerlendirilmesi****4.1.1. NMP/CS₂ ve NMP/EDA ile USE Ekstraksiyonu**

Yapılan çalışmalarda, NMP ve EDA'nın hidrojen bağları gibi kömürdeki çok özel etkileşimleri kırabilme kabiliyetlerinden ötürü kömür için özel birer çözücü oldukları kabul edilmektedir. Diğer yandan, NMP/CS₂ çözücü karışımı da özellikle yüksek ranklı kömürlerde, kömür çözünürlüğü üzerinde çok güçlü bir etkiye sahiptir (Iino, 1988). Çeşitli ekstraksiyon yöntemleri ile elde edilen ekstraksiyon verimleri çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çalışmada kullanılan yüksek ranklı kömürler olan Zonguldak ve Karadon, beklenildiği üzere NMP/CS₂ karışımı ile en yüksek verimi vermiştir. Zonguldak kömürünün NMP/CS₂ ve NMP/EDA karışımları ile USE ekstraksiyon verimleri sırasıyla %40.0 ve 43.0 olarak bulunmuştur (Çizelge 4.1).

Çizelge 4.1'den, Karadon kömürünün NMP/CS₂ ve NMP/EDA çözücü karışımları ile USE ekstraksiyon verimlerinin sırasıyla %34.1 ve 14.7 olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara göre, NMP/EDA karışımı Karadon kömürünün çözünürlüğü üzerinde NMP/CS₂ karışımı kadar etkili olmadığı saptanmıştır.

Çayırhan kömürünün NMP/CS₂ ve NMP/EDA karışımları ile USE ekstraksiyon verimleri sırasıyla %4.3 ve 6.6 olurken; Soma kömürünün NMP/CS₂ ve NMP/EDA karışımları ile ekstraksiyon verimleri sırasıyla, %2.7 ve 4.1 olarak bulunmuştur (Çizelge 4.1). Bu sonuçlardan, NMP/EDA çözücü karışımının düşük ranklı kömürleri, NMP/CS₂ çözücü karışımından daha iyi çözdüğü görülmüştür. EDA'nın düşük ranklı kömürler için oldukça reaktif bir çözücü olduğu bilinmektedir (Bodegom, 1984). Bu çalışmada kullanılan düşük ranklı kömürlerde ekstraksiyon veriminin NMP/CS₂ ile elde edilenden çok az da olsa yüksek olması güçlü bir baz olan EDA ile düşük ranklı kömürlerdeki asidik gruplar arasındaki asit-

baz etkileşimleri ile açıklanabilir. Yüksek ranklı kömürlerin EDA içindeki çözünme işleminin sadece fiziksel bir çözünmeyi kapsadığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.1. Kömür Örneklerinin Çeşitli Ekstraksiyon Yöntemleriyle Elde Edilen Toplam Dönüşüm Miktarları

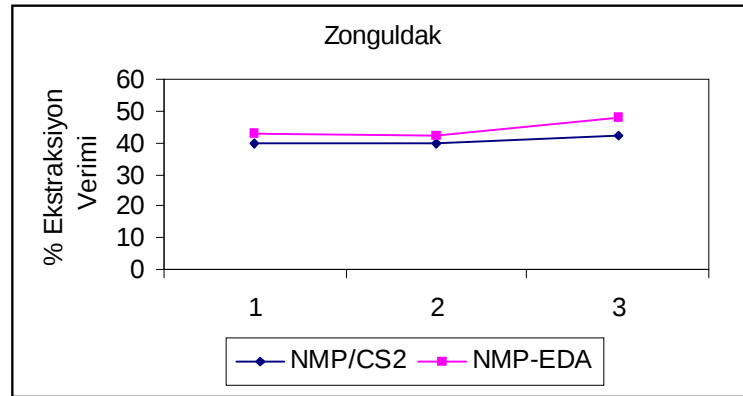
	USE		GSK		IE	
Kömür	NMP/CS ₂	NMP/EDA	NMP	NMP/EDA	NMP	NMP/EDA
ZNG	40.0	43.0	31.8	38.9	13.1	10.8
ZNG-nmp	39.8	42.1	30.3	42.9	13.0	10.0
ZNG-eda	42.4	47.8	34.9	41.2	12.5	9.6
KRD	34.1	14.7	31.1	20.2	-	-
KRD-nmp	29.6	17.3	21.1	37.9	-	-
KRD-eda	24.7	19.9	22.1	38.0	-	-
ÇYH	4.3	6.6	6.6	8.1	-	-
ÇYH-nmp	3.9	11.5	21.0	34.6	-	-
ÇYH-eda	10.6	11.4	36.1	42.4	-	-
SM	2.7	4.1	11.4	16.3	-	-
SM-nmp	8.3	8.9	18.1	22.7	-	-
SM-eda	8.1	13.9	24.5	52.6	-	-
SM-0.1 FA	6.1	3.5	7.9	20.7	-	-
SM-0.5 FA	8.9	4.9	16.5	19.1	-	-
SM-0.1 OA	23.9	8.3	33.2	22.2	-	-
SM-0.5 OA	22.3	7.3	32.8	27.9	-	-

* % w/w; kuru, külsüz baza göre

4.1.1.1. Çözücü ile şişirmenin NMP/CS₂ ve NMP/EDA ile USE

Ekstraksiyonu Üzerine Etkisi

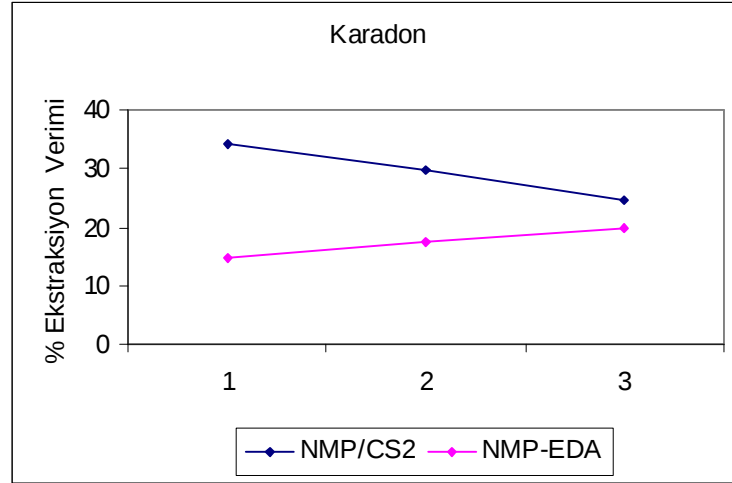
Kömürün çözünürlüğünü artırmak amacı ile kömürler NMP ve EDA ile şişirilmişlerdir. Şekil 4.1’de, NMP ve EDA ile şişirilmiş Zonguldak yüksek ranklı kömürünün NMP/CS₂ ve NMP/EDA karışımı ile ekstraksiyon verimi üzerine etkisi verilmiştir. NMP ile şişirilmiş Zonguldak kömürünün her iki ekstraksiyon çalışmasında da verimin orijinal kömürün ekstraksiyon verimi ile hemem hemen aynı olduğu görülmüştür. Ancak, EDA ile şişirilmiş kömürün NMP/CS₂ karışımı ile ekstraksiyon verimi %40.0’dan 42,4’e artarken, NMP/EDA karışımı ile ekstraksiyon veriminin orijinal kömüre kıyasla yaklaşık olarak %5 oranında arttığı görülmüştür.



Şekil 4.1. Çözücü ile şişirmenin Zonguldak kömürünün NMP/CS₂ ve NMP/EDA karışımı ile USE verimi üzerine etkisi. 1: orijinal kömür; 2: NMP ile şişirilmiş kömür; 3: EDA ile şişirilmiş kömür

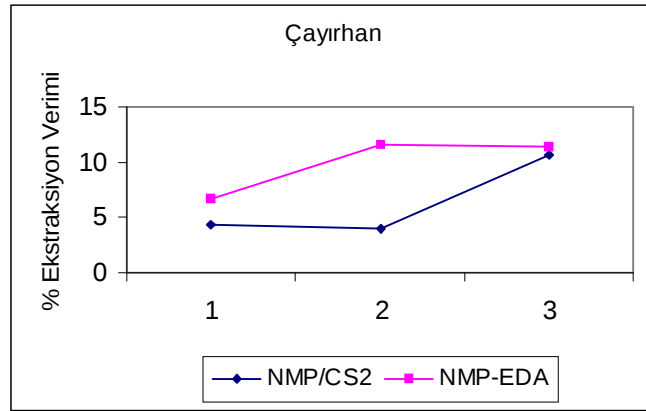
Şekil 4.2’de, çözücü ile şişirmenin Karadon kömürünün NMP/CS₂ ve NMP/EDA karışımı ile USE ekstraksiyon verimi üzerine etkisi verilmiştir. Buna göre, NMP ile şişirilmiş Karadon kömürünün ekstraksiyon verimi %34.1’den 29.6’ya azalırken; EDA ile şişirilmiş kömürde %34.1’den 24.7’ye azalmıştır. Kömürü şişirmek için kullanılan çözücülerin, şişme esnasında kömürü çözme etkisini minimuma indirmek için; kömür-çözücü oranı 1:1 olarak kullanılmıştır. Buna rağmen, NMP ve EDA, şişirme işlemi esnasında, Karadon kömürünün bazı ekstrakte

olabilen kısımlarını çözmüştür. Çözücü ile şişirme sonunda ekstraksiyon veriminin azalmasını, şişirme işlemi sırasındaki bu çözünme ile açıklayabilmek mümkündür.



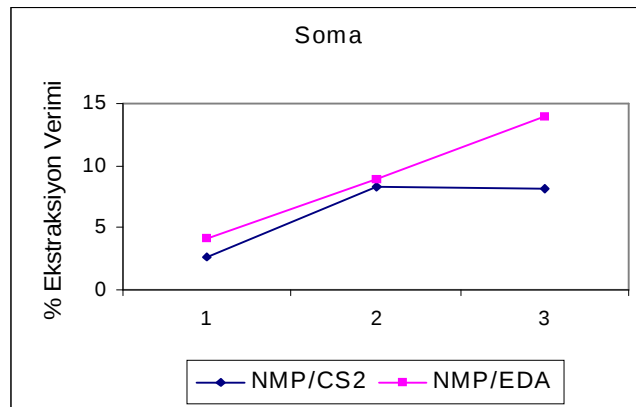
Şekil 4.2. Çözücü ile şişirmenin Karadon kömürünün NMP/CS₂ ve NMP/EDA karışımı ile USE verimi üzerine etkisi. 1: orijinal kömür; 2: NMP ile şişirilmiş kömür; 3: EDA ile şişirilmiş kömür

Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’de, çözücü ile şişirmenin Çayırhan ve Soma düşük ranklı kömürlerinin NMP/CS₂ ve NMP/EDA karışımı ile ekstraksiyon verimi üzerine etkisi verilmiştir. Buna göre, düşük ranklı kömürler için çözücü ile şişirmenin etkisi - özellikle EDA ile- yüksek ranklı kömürlere oranla daha yüksek bulunmuştur. EDA ile şişirilmiş Çayırhan kömürün ekstraksiyon verimleri NMP/CS₂ için yaklaşık %6 ve NMP/EDA için yaklaşık %5 oranında artmıştır. EDA ile şişirilmiş Soma kömürünün ekstraksiyon verimi ise NMP/CS₂ için yaklaşık %6 ve NMP/EDA için yaklaşık %9 oranında artmıştır.



Şekil 4.3. Çözücü ile şişirmenin Çayırhan kömürünün NMP/CS₂ ve NMP/EDA karışımı ile USE verimi üzerine etkisi. 1: orijinal kömür; 2: NMP ile şişirilmiş kömür; 3: EDA ile şişirilmiş kömür

Güçlü polar bir çözücü olan EDA, düşük ranklı kömürlerdeki hidrojen bağları ve kuvvetli iyonik bağları bozduğundan ekstraksiyon veriminde artışa neden olmaktadır (Li, 2000). Ayrıca, karboksil ve hidroksil gibi oksijenli fonksiyonel gruplar linyitlerde bol olarak bulunduğu için, bu grupların varlığında NMP gibi polar çözücülerle daha yüksek ekstraksiyon verimi elde edilebilmesini; EDA ise linyitlerdeki asidik gruplarla asit-baz etkileşimine girerek daha yüksek çözünürlükler sağlayabilmektedir.



Şekil 4.4. Çözücü ile şişirmenin Soma kömürünün NMP/CS₂ ve NMP/EDA karışımı ile USE verimi üzerine etkisi. 1: orijinal kömür; 2: NMP ile şişirilmiş kömür; 3: EDA ile şişirilmiş kömür

4.1.2. NMP ve NMP/EDA ile GSK Ekstraksiyonu

Bu çalışmada geri soğutucu altında çözücü ile kaynatılarak sıcaklığın ve EDA gibi polar bir çözücünün ekstraksiyon verimi üzerine etkisi incelenmiştir. Bu nedenle kömürler NMP ve NMP/EDA çözücü karışımı ile geri soğutucu altında kaynatılarak ekstrakte edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.1’de verilmiştir. Zonguldak kömürünün NMP ve NMP/EDA karışımı ile ekstraksiyon verimleri sırasıyla %31.8 ve 38.9 olarak bulunmuştur.

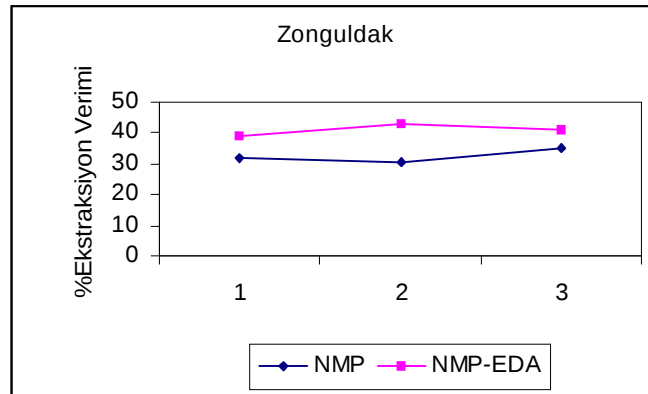
Çizelge 4.1’e göre; Karadon kömürünün NMP ve NMP/EDA karışımı ile ekstraksiyon verimi sırasıyla %31.1 ve 20.2 olarak bulunmuştur. Orijinal kömürün NMP ile ekstraksiyon veriminin NMP/EDA karışımıyla elde edilenden yaklaşık %11 oranında daha yüksek olmasını sıcaklığın etkisine bağlamak mümkündür. Çünkü NMP 202 °C ‘de kaynarken NMP/EDA karışımının kaynama noktası 176 °C’dır. Hem Karadon hem de Zonguldak kömürünün NMP ile kaynatarak yapılan ekstraksiyonlarda ekstraksiyon verimi, NMP/CS₂ ile USE’den elde edilen verimden biraz daha düşüktür. Kaynama noktasındaki NMP iyi bir çözücü olmasına rağmen, NMP/CS₂ çözücü karışımı sinerjistik ekstraksiyon verimini artırıcı etkiye sahiptir. Ancak yine de, NMP/CS₂ çözücü karışımının oda koşullarında yüksek ranklı kömürleri çözme gücü, NMP’nin 202 °C’de GSK’da yüksek ranklı kömürleri çözme gücü ile hemen hemen benzer etkiye sahip olduğu bilinmektedir (Takanohashi, 2003).

Çayırhan kömürünün GSK’dan elde edilen ekstraksiyon verimi, USE veriminden %2 daha yüksektir. Çayırhan kömürünün NMP ve NMP/EDA karışımı ile ekstraksiyon verimi sırasıyla %6.6 ve 8.1’dir (Çizelge 4.1). NMP/EDA çözücü karışımı ile ekstraksiyon esnasında; EDA’nin, hidrojen bağı ve van der Waals etkileşimleri gibi kömür etkileşimlerini kırdığı düşünülmektedir. Bu durum, kömür matriksi içinde tutulan ekstrakte edilebilen bileşenlere NMP’nin daha kolay ulaşmasına yardım eder. Ayrıca, sıcaklık da GSK esnasında NMP’nin kömür matriksi içine daha kolay girmesini sağlar. EDA kömür yapısını açarken, kaynama noktasındaki NMP, kovalent olmayan etkileşimleri daha kolaylıkla bozabilmektedir.

Soma kömürünün NMP ile GSK ekstraksiyon verimi, ultrasonik banyoda NMP/CS₂ çözücü karışımı ile ekstraksiyon veriminden %9 daha yüksektir. NMP-EDA ile kaynatılarak elde edilen ekstraksiyon verimi ise; NMP-EDA karışımı ile USE da elde edilen ekstraksiyon veriminden yaklaşık %12 daha yüksektir. Bu sonuçlar, sıcaklığın düşük ranklı kömürlerin NMP ve NMP-EDA karışımlarıyla ekstraksiyonunda önemli bir rol oynayabileceğini göstermektedir.

4.1.2.1 Çözücü ile Şişirmenin NMP ve NMP/EDA ile GSK Ekstraksiyonu Üzerine Etkisi

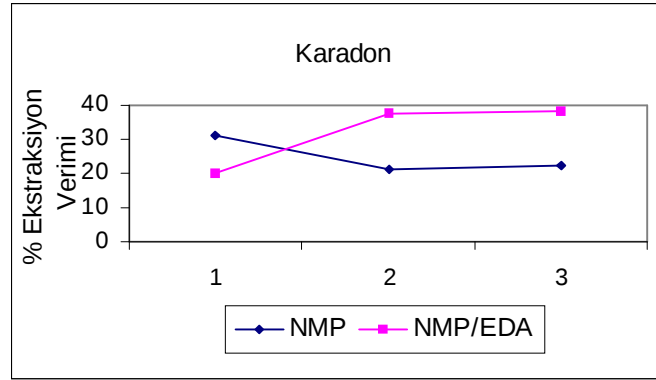
Şekil 4.5’den NMP ile şişirilmiş Zonguldak kömürünün NMP ile ekstraksiyon veriminde orijinal kömüre kıyasla bir azalma gözlenirken (%31.8’den 30.3’e); NMP-EDA karışımı ile ekstraksiyon veriminde bir artış gözlenmiştir (%38.9’dan 42.9’a). EDA ile şişirilmiş kömürün NMP ve NMP-EDA karışımı ile ekstraksiyon verimi orijinal kömür ile kıyaslandığında ekstraksiyon verimi sırasıyla %31.8’den 34.9’a ve 38.9’dan 41.2’ye yükselmiştir.



Şekil 4.5. Çözücü ile şişirmenin Zonguldak kömürünün NMP ve NMP/EDA ile GSK verimi üzerine etkisi. 1: orijinal kömür; 2: NMP ile şişirilmiş kömür; 3: EDA ile şişirilmiş kömür

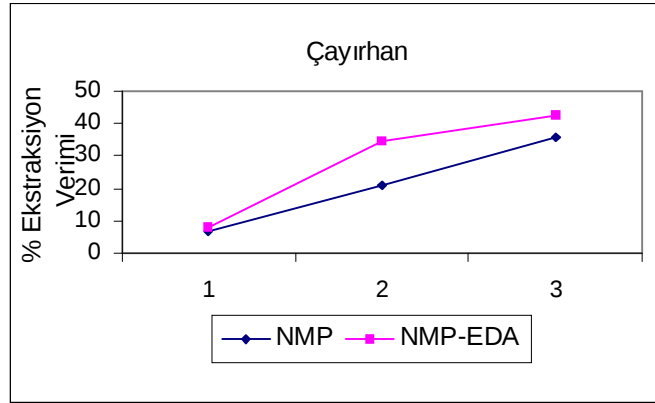
Şekil 4.6’den, NMP ve EDA ile şişirilmiş Karadon kömürünün NMP/EDA karışımıyla elde edilen ekstraksiyon verimi, orijinal kömüre kıyasla yaklaşık %18

daha fazladır. Kömürün NMP veya EDA ile şişirilmiş olması, NMP/EDA karışımı ile ekstraksiyonunda bir değişikliğe neden olmamıştır.



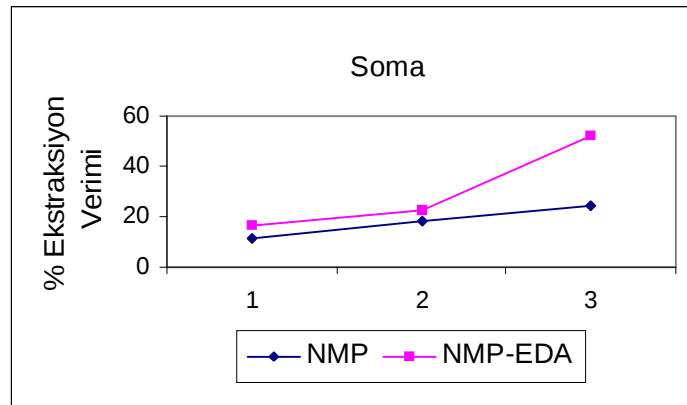
Şekil 4.6. Çözücü ile şişirmenin Karadon kömürünün NMP ve NMP/EDA ile GSK ekstraksiyonu üzerine etkisi. 1: orijinal kömür; 2: NMP ile şişirilmiş kömür; 3: EDA ile şişirilmiş kömür

Ekstraksiyon öncesi kömürün NMP yada EDA ile şişirilmesinin düşük ranklı kömürlerde ekstraksiyon veriminde büyük artışa neden olmaktadır (Şekil 4.7). NMP ile şişirilmiş Çayırhan linyitinin NMP ile ekstraksiyon veriminde, orijinal kömüre kıyasla %15 artış gözlenirken; EDA ile şişirilmiş kömürde ekstraksiyon veriminde yaklaşık %30 artış gözlenmiştir. NMP ile şişirilmiş Çayırhan linyitinin NMP/EDA karışımı ile ekstraksiyon veriminde ise orijinal kömüre kıyasla yaklaşık %26 artış gözlemlenirken; EDA ile şişirilmiş kömürde ekstraksiyon veriminde orijinal kömüre kıyasla yaklaşık %34 artış gözlenmiştir.



Şekil 4.7. Çözücü ile şişirmenin Çayırhan kömürünün NMP ve NMP/EDA ile GSK ekstraksiyon verimi üzerine etkisi. 1: orijinal kömür; 2: NMP ile şişirilmiş kömür; 3: EDA ile şişirilmiş kömür

Şekil 4.8'den, benzer sonuçlar Soma linyiti için de gözlenmiştir. NMP ve EDA ile şişirilmiş Soma linyitinin NMP ile ekstraksiyon verimleri sırasıyla %18.1 ve 24.5 olarak bulunmuştur. NMP ve EDA ile şişirilmiş kömürün, NMP/EDA karışımı ile ekstraksiyon verimleri ise sırasıyla %22.7 ve 52.6 olarak bulunmuştur. Sonuçlar Soma kömürünün EDA ile şişirilmesi ile NMP/EDA ile ekstraksiyon veriminin, aynı koşullarda orijinal kömüre kıyasla yaklaşık %36 daha yüksek olduğunu göstermiştir. EDA ile şişirilmiş Soma linyitinin NMP/EDA ile ekstraksiyonu, beklendiği gibi, aynı koşullarda bitümlü kömürlerden daha yüksek olduğu bulunmuştur.



Şekil 4.8. Çözücü ile şişirmenin Soma kömürünün NMP ve NMP/EDA ile GSK ekstraksiyonu üzerine etkisi. 1: orijinal kömür; 2: NMP ile şişirilmiş kömür; 3: EDA ile şişirilmiş kömür

Düşük ranklı kömürler için USE’de NMP/EDA karışımının, NMP/CS₂ karışımından ve GSK’da yine NMP/EDA karışımının, NMP’den daha etkili olduğu görülmüştür (Çizelge 4.1). Aynı etki düşük ranklı kömürlerin çözücü ile şişirilmiş örnekleri için de gözlenmiştir. Şekil 4.7 ve 4.8’den görüldüğü gibi, düşük ranklı kömürlerin EDA ile şişirilmesi, NMP ile şişirilmesine göre ekstraksiyon verimi üzerinde daha etkili olmuştur. Sonuç olarak NMP ve EDA gibi polar bazik organik çözücülerle düşük ranklı kömürlerde bulunan asidik fonksiyonel gruplar arasındaki asit-baz etkileşimleri sayesinde, bu kömürlerin bu tür çözücülerle şişirilmesi ekstraksiyon verimini önemli oranlarda artırmıştır.

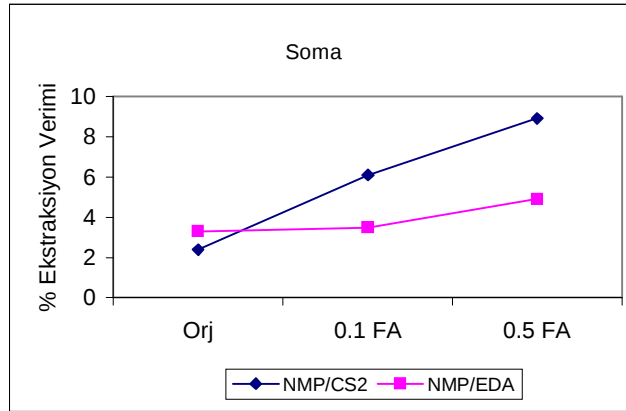
Yüksek ranklı kömürlerdeki sıkı aromatik halka yoğunluğu gibi kömür içindeki yüksek moleküler etkileşimler nedeniyle, çözücünün kömür içine diffüz olabilmesi yavaş gerçekleşmekte ya da gecikmektedir (Takanohashi, 1998 ve Iino,1995). Bu durum yüksek ranklı kömürlerin, NMP ve EDA gibi çözücülerde şişme oranlarının düşük ranklı kömürlerden daha düşük olmasına neden olmaktadır. Bu durum aynı zamanda, düşük ranklı kömürler NMP ve EDA ile şişirildiğinde – özellikle EDA ile- GSK’da NMP ve NMP/EDA ile ekstraksiyon verimlerinin yüksek ranklı kömürlerin ekstraksiyon verimlerine yaklaşmasını sağlamaktadır.

4.1.3. NMP ve NMP/EDA ile Isıl Ekstraksiyon

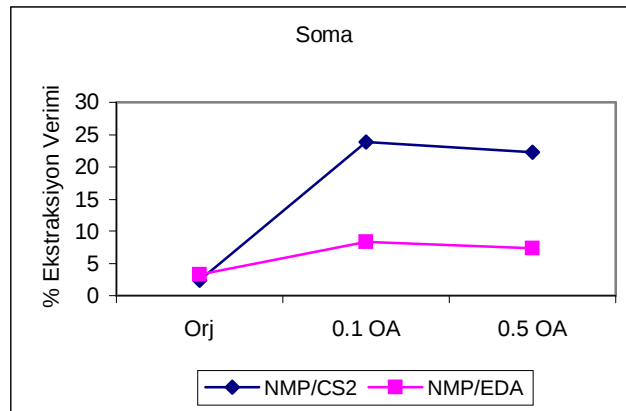
Çizelge 4.1’de, Zonguldak Kömürünün NMP ve NMP/EDA ile 350 °C’de kesikli çalışan reaktörde gerçekleştirilen ekstraksiyonlarda ekstraksiyon verimleri verilmiştir. Buna göre NMP ve NMP/EDA ile ekstraksiyon verimleri sırasıyla %12,7 ve 10,2 olarak bulunmuştur. Görüldüğü gibi bu, oda şartlarında yapılan ekstraksiyon veriminin yaklaşık 1/4’ü kadardır. Ekstraksiyon öncesi kömürün, NMP ve EDA ile şişirilmesi ile; NMP ve NMP/EDA ile ısı ekstraksiyon verimlerinde önemli bir değişiklik olmamıştır. En yüksek ekstraksiyon verimi orijinal kömürün NMP ekstraksiyonu sonucu elde edilebilmiştir. Bu sonuçlardan, Zonguldak kömürünün ısı ekstraksiyonunun, ekstraksiyon verimi üzerine, USE ve GSK yöntemleri kadar etkili olmadığı görülmüştür.

4.1.4. Organik Asitlerle Ön İşlem Görmüş Kömürlerin NMP/CS₂ ve NMP/EDA Karışımları ile USE Ekstraksiyonu

Şekil 4.9 ve şekil 4.10'da, Soma linyitinin Formik asit (FA) ve Oksalik asit (OA) ile 24 saat ısıtılmasının ardından NMP/CS₂ karışımı ile ekstrakte edildiğinde ekstraksiyon veriminde gözlenen değişiklikler verilmiştir. Buna göre; kömürün asitlerle ön işleme tabi tutulması ekstraksiyon verimin de önemli artışlara neden olmuştur. En fazla artış 0,1 M OA ile ön işlem görmüş kömür örneğinde gözlenmiştir. Bu örnekte NMP/CS₂ ekstraksiyon verimi, orijinal kömüre kıyasla %21.5 artmıştır.

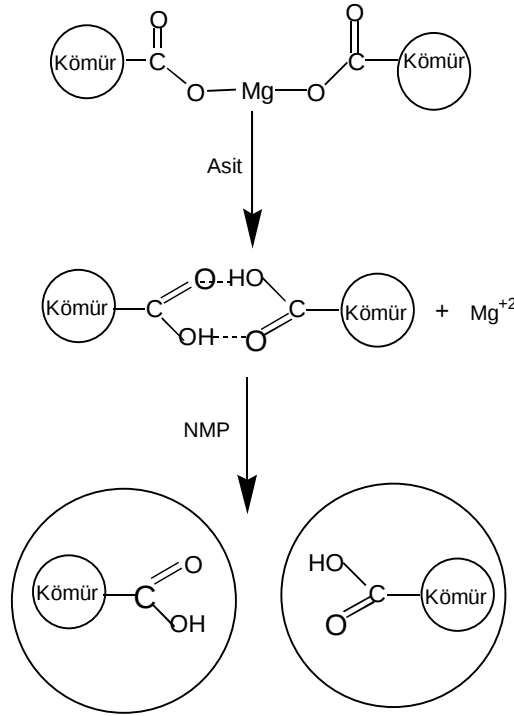


Şekil 4.9. Formik Asit ile ön işlem görmüş Soma kömürün NMP/CS₂ ve NMP/EDA ile USE verimi



Şekil 4.10. Oksalik asit ile ön işlem görmüş Soma kömürün NMP/CS₂ ve NMP/EDA ile USE verimi

Kömürün Formik asit ile işlem görmesi NMP/EDA ile ekstraksiyon veriminde önemli bir etkiye neden olmamıştır. Okzalik asit ile ön işlemden geçirilmiş kömürün NMP/CS₂ ile ekstraksiyonu, NMP/EDA'ya göre daha yüksek verimle gerçekleşmiştir. 0,1 M Okzalik asitle ön işlemden geçirilmiş kömürünün NMP/CS₂ karışımı ile ekstraksiyon verimi orijinal kömüre kıyasla %21,5 daha yüksek bulunmuştur. Aynı kömür örneğinin NMP/EDA ile ekstraksiyon verimi ise orijinal kömüre kıyasla yaklaşık %5 artmıştır. Bu sonuçlardan; düşük ranklı bir kömürde asit ile yapılan ön işlemin NMP/CS₂ ekstraksiyonuna kıyasla NMP/EDA ile ekstraksiyonunda ekstraksiyon verimi üzerinde daha etkili olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca, Ekstraksiyon verimi üzerinde, Okzalik asit ile işlemden geçirmenin, Formik asitten daha etkili olduğu anlaşılmıştır. Fakat, asitin derişimini artırmanın kömür çözünürlüğü üzerinde çok önemli bir değişiklik yapmadığı gözlenmiştir. Asitle ön işlemden geçirmenin ekstraksiyon verimi üzerine etkisi, kömürde bulunan metal karboksilat gruplarından [(-COOM) M: Ca⁺² ve Mg⁺²)] Ca⁺² ve Mg⁺² iyonlarının asit ile uzaklaştırılması sonucu oluşan karboksil grupları arasında oluşan geçici hidrojen bağları ile olduğu, yeni oluşan bu etkileşimlerde NMP ve sıcaklığın etkisi ile kolayca kırılarak kömürün ekstraksiyonu gerçekleşir (Li ve ark, 2004). Bu işlem için önerilen mekanizma şekil 4.11'de verilmiştir.



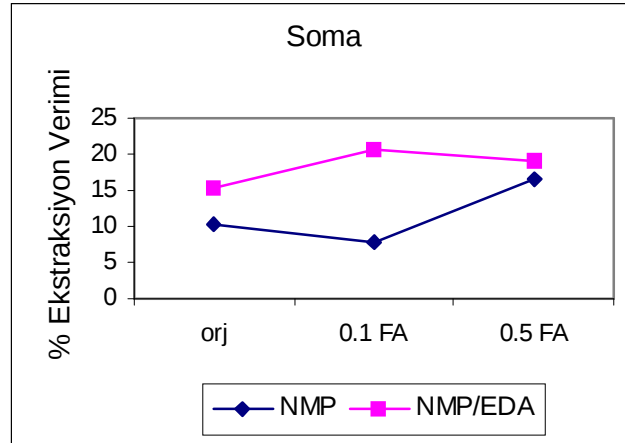
Şekil 4.11. Kömürün asit ile ön işleminden geçirilmesi esnasında gerçekleşen mekanizma (Li ve ark, 2004).

4.1.5. Organik Asitlerle Ön İşlem Görmüş Kömürün NMP ve NMP/EDA ile GSK Ekstraksiyonu

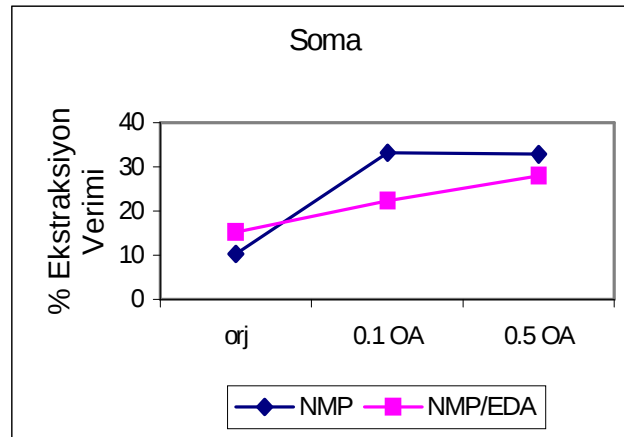
Şekil 4.12 ve Şekil 4.13’de, Formik asit ve Oksalik asitle ön işleminden geçirilmiş Soma kömürünün NMP ve NMP/EDA karışımı ile GSK ekstraksiyon sonuçları verilmiştir. Bu sonuçlardan OA’nın FA’dan daha etkili olduğu görülmektedir. Bu OA’ın bir dikarboksilik asit olması ile açıklanabilir. İki karboksil grubu metal karboksilat gruplarından Ca⁺² ve Mg⁺² iyonlarını daha kolay uzaklaştırmış olabilir. OA ile işlem görmüş Soma linyitinin NMP ile ekstraksiyon verimi yaklaşık %23 oranında artmıştır. Bu oldukça önemli bir artıştır.

0.1M ve 0.5 M Formik asitle işleminden geçirilmiş kömürünün NMP/EDA ile ekstraksiyon verimi ise orijinal kömüre kıyasla yaklaşık % 5 artmıştır. 0.1 M Okzalik asitle işleminden geçirilmiş kömürün ekstraksiyon verimi ise yaklaşık %7

artarken; 0.5 M Okzalik asitle işlemden geçirilmiş kömürün ekstraksiyon verimi ise yaklaşık %13 artmıştır.



Şekil 4.12. Formik asitle ön işlemden geçirilmenin Soma kömürün NMP ve NMP/EDA ile GSK ekstraksiyonu üzerine etkisi



Şekil 4.13. Oksalik asitle ön işlemden geçirilmenin Soma kömürün NMP ve NMP/EDA ile GSK ekstraksiyonu üzerine etkisi

4.2. Kömürlerin NMP ve EDA İçinde Şişme Oranları

Kullanılan Kömür örneklerinin organik çözücülerin şişme davranışlarını incelemek amacıyla, NMP ve EDA çözücülerini kullanarak kömürler şişirildi. Zonguldak kömürü EDA ile (Q=1,4) ve NMP ile (Q=1,3), Karadon kömürünün her

iki çözücüdeki şişme derecesi aynı bulunurken ($Q=1,2$), Çayırhan kömürü EDA ($Q=2,2$) ile NMP'ye göre ($Q=1,2$) daha fazla şişmiştir. Soma düşük ranklı kömürünün şişme oranları ise EDA ile ($Q=2,2$) ve NMP ile ($Q=2,1$)'dir.

Şişme dereceleri sonuçları, yüksek ranklı Zonguldak ve Karadon kömürlerinin EDA ve NMP ile şişme oranları hemem hemen aynı iken; EDA'nın düşük ranklı kömürler için NMP'ye göre daha fazla şişirme etkisine sahip olduğunu göstermektedir. Öte yandan, çözücülerle şişme davranışları üzerinde, sterik etki önemli bir sebep oluşturmaktadır. EDA, düz zincirli bir amindir ve NMP'ye oranla daha küçük bir boyuta ve viskoziteye sahiptir. Bu nedenle, EDA, kömür matriksi içine NMP'den daha kolay girip, ekstrakte edilebilecek materyallere daha kolay ulaşmaktadır.

Şişme davranışı, kömürdeki hidroksil grupları ile - NMP ve EDA gibi-hidrojen bağı yapabilen çözücüler arasındaki hidrojen bağının kuvveti ile oldukça ilişkilidir (Larsen, 1985). Düşük ranklı kömürler, hidrojen bağı yapabilen çözücülerle etkileşebilecek oldukça çok hidroksil grupları bulunmaktadır. Kömür rankı arttıkça, oksijen ve hidroksil içeriği düşer ve çözücü ile etkileşebilecek -OH grupları gibi çözücü ile hidrojen bağı oluşturabilecek spesifik etkileşim kısımlarında bir azalma gözlenir. Bu da, yüksek ranklı kömürlerin düşük ranklı kömürlere kıyasla polar çözücülerde daha az şişme oranına sahip olduğunu açıklamaktadır (Chen ve ark, 1998).

4.3. Katı Ekstraktın Geri Kazanılması ve Kül Miktarları

Katı ekstrakt hazırlamak amacıyla NMP/CS₂ ve NMP ekstraktları için antisolvent olarak Su ve NMP/EDA ekstraktları için ise antisolvent olarak çeşitli derişimlerde HCl çözeltisi kullanılmıştır. Yüksek ranklı kömür olan Karadon ve Zonguldak kömüründen katı ekstrakt hazırlamak, Çayırhan ve Soma gibi düşük ranklı kömürlere kıyasla daha kolay olmuştur. Bunu, yüksek ranklı kömürlerde daha az olan asidik fonksiyonel grupların varlığına bağlamak mümkündür. Dolayısıyla ekstraktta NMP'nin asit-baz etkileşimlerinin daha az olmasıyla katı ekstrakt kolayca hazırlanmıştır.

NMP, kömür ekstraksiyon çalışmalarında geniş biçimde kullanım olanağı bulmuş bir çözücüdür. Çok iyi yıkama işlemlerine rağmen NMP'nin, kömür ekstraktlarından tam uzaklaştırılmadığı ise bilinen bir gerçektir (Smart ve Chervenick, 1995). Ekstraktta kalan NMP miktarı hem ekstraksiyon verimini hem de geri kazanılan katı ekstrakt miktarını etkilemektedir. Bu nedenle, yüksek ranklı kömürlerin ultrasonik banyoda NMP/CS₂ ile ve geri soğutucu altında NMP ile kaynatma deneylerinde antisolvent olarak su kullanılmasıyla hemen hemen bütün sıvı ekstrakt çöktürülürken; NMP ve EDA ile şişirilmiş örneklerinde şişirme sonrasında kömürde bir miktar NMP ve EDA kaldığından sıvı ekstraktın çökmesi zorlaşmıştır. Yüksek ranklı kömürlere oranla düşük ranklı kömürlerde çok fazla iyonik kısımlar bulunduğundan düşük ranklı kömür örneklerinde de NMP ve EDA kalmaktadır. Linyitlerin katı ekstraktlarında ve artık içerisinde kalan çözücü miktarını azaltmak amacıyla, katı ekstrakt %10 HCl çözeltisi ile çöktürülmüş, artık da %10 HCl çözeltisi ile yıkanmıştır.

Çizelge 4.2'de ekstraksiyonlarda kullanılan bütün kömürlerin ekstraksiyon sonrası elde edilen katı ekstraktlarının kül miktarları verilmiştir. Çizelge 3.1'e göre, ekstraksiyon öncesi Zonguldak kömürünün kül değeri %14,3 iken, NMP ve NMP/EDA ile GSK ekstraksiyonu sonrası elde edilen ekstraktların kül yüzdeleri ise sırasıyla %0.05 ve 0.08 olarak bulunmuştur. NMP/CS₂ ve NMP/EDA ile USE ekstraksiyonu sonrası elde edilen ekstraktların kül değerleri ise sırasıyla %0.29 ve 0.36 olarak bulunmuştur. Kömürün NMP/CS₂ ve NMP/EDA ile USE ekstraktlarının kül değerleri arasında bir kıyaslama yapıldığında, NMP/CS₂ ekstraktlarının kül içeriği daha az bulunmuştur. Kömürün USE'da NMP ve EDA ile şişirilmiş NMP/CS₂ örneklerinin kül değerleri orijinal kömürün ekstraktının kül değerlerinden daha düşük bulunurken; GSK'da şişirilmiş örneklerinin NMP ve NMP/EDA ekstraktlarının kül değerlerindeki azalmanın daha az olduğu gözlenmiştir. Çizelge 4.2'ye göre, Zonguldak kömürü için en düşük kül değerine (%0.05), NMP ile GSK ekstraksiyonu sonrası elde edilen ekstrakt ile ulaşılmıştır. Zonguldak kömürünün NMP ve NMP/EDA ile ısıl ekstraksiyonu ile elde edilen ekstraktların kül değerleri ise sırasıyla %0.19 ve 0.12 olarak bulunmuştur ve hem NMP ile hem de NMP/EDA ile

yapılan ekstraksiyonlarda kömürün sırasıyla NMP ve EDA ile şişirildiğinde, küldeki azalma oranının daha yüksek olduğu görülmüştür (Çizelge 4.2).

Çizelge 4.2'ye göre, Karadon kömürünün oda koşullarında NMP/EDA ile ekstraksiyonu sonrası ekstraktın kül içeriği (%0.12), aynı koşullarda NMP/CS₂ ile elde edilen ekstraktın kül içeriğinden (%0.40) çok daha düşüktür. NMP ve NMP/EDA ile GSK ekstraktlarının kül değerleri kıyaslandığında orijinal kömürün NMP ekstraktının kül değeri (%0.16)'nin NMP/EDA ekstraktının kül değerinden (%0.89) daha düşük olduğu bulunmuştur. Karadon kömürünün ekstraksiyon öncesi %9.1 olan kül değeri (Çizelge 3.1), kömürün oda koşullarında NMP/EDA ile ekstraksiyonu sonrası, %0.12'ye düşmüştür. Bu da, Karadon kömürünün çeşitli ekstraksiyonlar sonrası elde edilen ekstraktın en düşük kül değeridir.

Çizelge 4.2. Kömür Örneklerinin Çeşitli Ekstraksiyon Yöntemleriyle Elde Edilen Ekstraktların Kül Miktarları

Kömür	USE		GSK		IE	
	NMP/CS ₂	NMP/EDA	NMP	NMP/EDA	NMP	NMP/EDA
ZNG	0.29	0.36	0.05	0.08	0.19	0.12
ZNG-nmp	0.24	0.69	0.19	0.12	0.23	0.42
ZNG-eda	0.23	0.30	0.18	0.27	0.35	0.55
KRD	0.40	0.12	0.16	0.89	-	-
KRD-nmp	0.44	0.34	0.25	0.18	-	-
KRD-eda	0.14	0.25	0.58	0.63	-	-
ÇYH	0.69	0.28	0.69	0.26	-	-
ÇYH-nmp	0.70	0.41	0.23	0.19	-	-
ÇYH-eda	0.22	0.18	0.08	0.08	-	-
SM	0.41	0.85	0.26	0.20	-	-
SM-nmp	0.67	0.14	0.81	0.06	-	-
SM-eda	0.38	0.41	0.17	0.96	-	-
SM-0.1 FA	0.70	0.36	0.33	0.25	-	-
SM-0.5 FA	0.27	0.14	0.42	0.02	-	-
SM-0.1 OA	0.16	0.52	0.14	0.16	-	-
SM-0.5 OA	0.14	0.26	0.19	0.28	-	-

* % w/w, havada kuru baza göre

Çayırhan kömürünün NMP/CS₂ ve NMP/EDA ile USE ekstraktlarının kül değerleri sırasıyla %0.69 ve 0,28 olarak bulunurken; NMP ve NMP/EDA ile GSK ekstraktlarının kül değerleri sırasıyla %0,69 ve 0,26 olarak bulunmuştur (Çizelge 4.2). Buna göre, Çayırhan orijinal kömürünün, USE ve GSK ekstraktlarının kül değerleri arasında önemli bir fark bulunmamıştır. Aynı zamanda kömürün orijinal ve şişirilmiş örneklerinin NMP/EDA ekstraktlarının kül içeriğinin, USE’de NMP/CS₂ ekstraktlarına göre ve GSK’da NMP ekstraktlarına göre daha düşük olduğu

gözlenmiştir. Çizelge 3.1'e göre Çayırhan kömürünün ekstraksiyon öncesi kül değeri %36.8 olarak bulunurken, EDA ile şişirilmiş Çayırhan kömürünün NMP ve NMP/EDA ile GSK ekstraktlarının kül değeri %0.08'e düşmüştür (Çizelge 4.2). Çayırhan kömürünün çeşitli ekstraksiyonlar sonrası elde edilen en düşük kül değeridir.

Soma kömürünün NMP/CS₂ ve NMP/EDA ile USE ekstraktlarının kül miktarları sırasıyla %0.41 ve 0,85 olarak bulunurken; NMP ve NMP/EDA ile GSK ekstraktlarının kül değerleri sırasıyla %0,26 ve 0,20 olarak bulunmuştur (Çizelge 4.2). Çizelge 3.1'den Soma kömürünün ekstraksiyon öncesi kül değeri %17.3 olarak bulunmuştur. Kömürün hem USE hem de GSK'da NMP ile şişirilmiş NMP/EDA ekstraktlarının kül değerleri ise sırasıyla %0,14 ve 0.06 olarak bulunmuştur. Bu değerlerin Çayırhan kömürünün çeşitli ekstraksiyonlar sonrası elde edilen en düşük kül değerleri olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 4.3. Formik asit ve Oksalik asit ile ön işlem görmüş Soma kömürün % kül oranları

Kömür	% kül
Orijinal kömür	17.3
0.1 FA	3.6
0.5 FA	3.0
0.1 OA	4.7
0.5 OA	4.3

Formik asit ve Oksalik asit ile işleminden geçirilmiş Soma kömürünün kül değerleri ile orijinal soma kömürünün ekstraksiyon öncesi kül değeri arasında önemli bir azalma gözlenmiştir (Çizelge 4.3). En önemli azalma 0,5 M FA ile yapılan işlem sonrasında elde edilmiştir. 0.5 M Formik asit ile ön işlem görmüş Soma kömürünün ekstraksiyon öncesi kül değeri %3.0 iken bu örneğin NMP/EDA ile GSK ekstraksiyonu sonrası %0.02'e düşmüştür. Bu değer, çeşitli ekstraksiyonlar sonrası elde edilen ekstraktın en düşük kül değerini oluşturduğu gözlenmiştir.

4.4. Kömürlerin FTIR Spektrumlarının incelenmesi

Orijinal kömür örnekleri, ekstraksiyon sonrası çözünmeden kalan artık ve çözünen kısım olan, sıvı ekstraktın anti solvent ile çöktürülmesi ile elde edilen katı ekstrakt FTIR cihazı ile analiz edilip, kömürün ekstraksiyon sonrası oluşan olası farkları gözlemlenmiştir (EK B).

Zonguldak ve Karadon kömürlerinin, NMP/CS₂ ile USE ekstraksiyonuna ait FTIR spektrumları incelendiğinde, ekstraktta yaklaşık 3400 cm⁻¹ 'deki kuvvetli karakteristik pik kömürdeki olası fenolik yapılar ile NMP gibi bazik türler arasındaki OH---N tipi asit-baz etkileşiminden kaynaklandığı ve kömürde bulunan fenolik hidrojen gruplarını işaret etmektedir (Painter, 1986). Çayırhan ve Soma düşük ranklı kömürlerinin NMP/CS₂ ile USE ekstraksiyonuna ait FTIR spektrumları incelendiğinde, yüksek ranklı kömürlere kıyasla, 3100-3440 cm⁻¹ aralığındaki bölgede bir genişleme gözlenmiştir. Bu da, düşük ranklı kömürlerde oksijenli fonksiyonel grupların çok sayıda bulunmasına bağlanabilir. 3500-3680 cm⁻¹ aralığındaki çok sayıda zayıf pikin de -OH grubunun çeşitli gruplarla yapmış olduğu hidrojen bağlarından kaynaklandığı düşünülmektedir 3600 cm⁻¹'deki zayıf pik, serbest -OH'lara ait, 3518 cm⁻¹'deki zayıf pikin, -OH- II tipi yapılara ait olduğu düşünülmektedir.

Yüksek ranklı kömürlerin USE ekstraktlarına ait spektrumlarda 3045 cm⁻¹ civarında aromatik hidrojenlere ait olduğu düşünülen belirgin olmayan bir pik gözlenmiştir. Ancak, bu piklere USE'de NMP ile şişirilmiş örneklerde, NMP ile GSK ekstraktlarında ve NMP ile ısı ekstraksiyonlarına ait spektrumlarda daha çok rastlanmasını, yüksek ranklı kömürlerde aromatik halka yoğunluğu ile NMP'nin aromatik çekirdeklere karşı olan ilgisine, aynı zamanda GSK'da ve termal sistemde sıcaklığın etkisine bağlamak mümkündür. Karadon, Çayırhan ve Soma kömürlerinde ranktaki azalmaya bağlı olarak, bu bölgedeki aromatik hidrojenlerin yoğunluğu azalırken alifatik hidrojenlerin şiddetinde artış gözlenmiştir.

Yüksek ranklı ve düşük ranklı bütün kömür ekstraktları, artık ve orijinal kömür örneklerinin hepsinde 2920 cm⁻¹ ile 2850 cm⁻¹ bölgelerinde alifatik hidrojenlere ait olduğu bilinen şiddetli iki pik gözlenmektedir. Ekstraktlarda,

beklenildiği gibi, orijinal kömüre göre bu iki pikin şiddetinde artış gözlenmiştir. Aynı zamanda, USE ekstraktlarına ait spektrumlarda bu iki pikin şiddeti daha fazladır. Bu da, USE yöntemiyle, alifatik grupların daha kolay ekstrakte edildiğini göstermektedir.

Zonguldak ve Karadon yüksek ranklı kömürlerinin kömürlerinin, artık ve ekstraktta 1660 cm^{-1} civarında gözlenen fakat orijinal kömürde gözlenmeyen belirgin pik, çözücü ile kömür etkileşmesi sonucu oluşmuş -NH yapısına dolayısıyla, artık ve ekstraktta bir miktar NMP kaldığını göstermektedir. NMP, karbonil oksijeni ile koordinasyon yapar. Eğer NMP yapısındaki azot koordinasyona katılacak olursa karbonil gruplarına ait gerilme bandı $1690\text{-}1699\text{ cm}^{-1}$ gibi bölgelere kayması beklenir. Rankın düşmesi ile birlikte, düşük ranklı kömür ekstraktlarına ait spektrumlarda bu etkiyi görmek mümkündür. Çayırhan ve Soma düşük ranklı kömürlerinin NMP/ CS_2 ekstraktlarının $1637\text{-}1699\text{ cm}^{-1}$ aralığında yoğun bir biçimde gözlenen pikler bu etkiye işaret etmektedir. Aynı zamanda, yüksek ranklı kömür ekstraktlarından farklı olarak düşük ranklı kömür ekstraktlarında, $1690\text{-}1720\text{ cm}^{-1}$ aralığında kuvvetli pikler, karboksil ve karbonil yapılarına işaret etmektedir. Bu da yukarıdaki görüşleri desteklemektedir. Bütün kömür ekstraktlarında ve artık da gözlenen 1616 cm^{-1} deki pik -C=C yapısını göstermektedir. Bu da daha çok hidroaromatik halka (fenol tipi) yapılara işaret etmektedir.

Hemen hemen bütün kömür ekstraktlarında, 875 cm^{-1} , 815 cm^{-1} , 755 cm^{-1} 'de gözlenen piklerin aromatik düzlem dışı -C-H bükülmelerine ait olduğu düşünülmektedir.

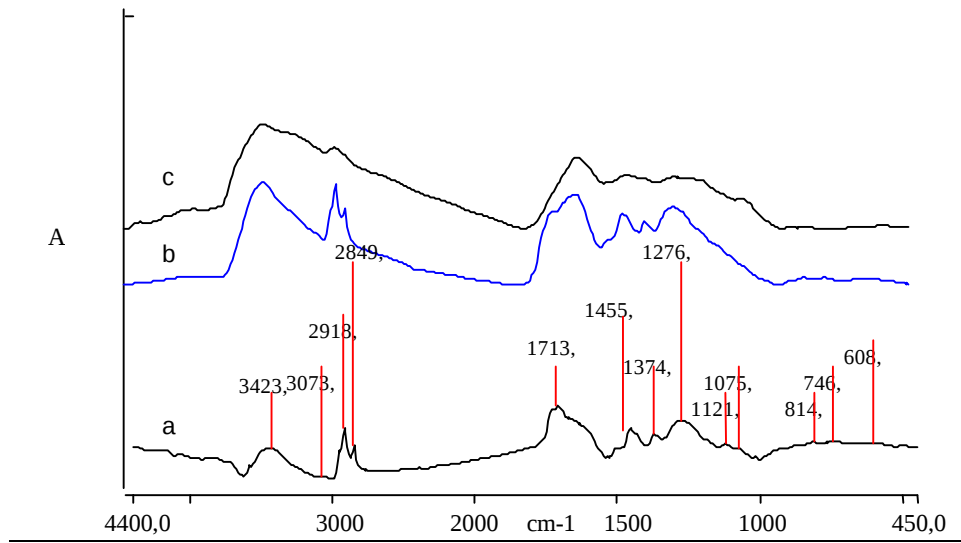
Hemen hemen tüm kömürlerin, artık ve orijinal kömüre ait spektrumlarda, $450\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ aralığında daha şiddetli gözlenen pek çok mineral bandının ekstraktta çok zayıf olarak görüldüğü ya da kaybolduğu gözlenmiştir.

Hemen hemen tüm kömürlerin, NMP/EDA ile USE ekstraktlarının, NMP/ CS_2 ekstraktlarından en önemli farkı mineral madde bandlarında ortaya çıkmaktadır. NMP/EDA ekstraktlarında, NMP/ CS_2 ekstraktlarından daha az mineral madde piki gözlenmiştir. Bu sonuç, kömür ekstraktlarının kül sonuçları ile uyumludur.

4.4.1. Organik Asitlerle Ön işlem görmüş Soma Kömürüne ait FTIR

Spektrumunun İncelenmesi

Çeşitli derişimlerde, Formik asit ve Oksalik asit ile işlem görmüş Soma kömürünün NMP/CS₂ ve NMP/EDA ekstraktlarının, artık ve orijinal kömürüne ait FTIR spektrumlarından, 1600-1720 cm⁻¹ de şiddetli pik hemen hemen bütün asit ile işlemenden geçirilmiş kömür ekstraktları için görmek mümkündür. Bu bandların, karboksilik asit, NMP'nin karbonil oksijeni ile kömürdeki yapılar arasında oluşan bağlanmalardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu bölgede, özellikle bir çok pikin üst üste çıkışması söz konusudur. Orijinal kömür örneğinde daha çok 1600 cm⁻¹ ve 1616 cm⁻¹ civarında gözlenen iki pik aromatik halkadaki –C=C– yapılarını işaret etmektedir.



Şekil 4.14. 0.1 M OA ile ön işlem görmüş Soma kömürünün NMP/CS₂ karışımı ile USE ekstraksiyonuna ait FT-IR spektrumu. a: Farktan (ekatrakt-orijinal kömür), b: ekstrakt, c: orijinal kömür

Düşük ranklı kömürlerde, karboksilik asit ve fenolik fonksiyonel gruplar halinde oldukça çok miktarda oksijen bulunmaktadır. Kömürdeki karboksilik gruplar, asit (karboksil grupları) ve Mg⁺², Ca⁺², Na⁺¹ gibi katyonlarla tuz formunda (metal karboksilat grupları) bulunmaktadır (Huttinger and Michenfelder, 1987). Kömür, asitle ön işlemenden geçirildiğinde kömürde bulunan metal karboksilat

gruplarından $[(-COOM) M: Ca^{+2} \text{ ve } Mg^{+2}]$ Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonlarının asit ile uzaklaştırılması sonucu oluşan Karboksil gruplarının arasında geçici Hidrojen bağları oluşur. Yeni oluşan bu etkileşimler de, polar aprotik bir çözücü olan NMP'nin kömürdeki polar gruplarla güçlü bir etkileşime girmesi ile ve sıcaklığın etkisi ile bu bağların kolayca kırılması ile karboksilik asit yapıları oluşur aynı zamanda kömürün ekstraksiyonu gerçekleşir (Li ve ark, 2004).

5. SONUÇLAR**5.1 Zonguldak Kömürüne ait Sonuçlar**

Zonguldak Kömürü USE’de NMP/CS₂ ve NMP/EDA karışımları kullanıldığında, bu çalışma için seçilen kömürler arasında en yüksek ekstraksiyon verimine sahip (sırasıyla %40.0 ve 43.0) kömür olmuştur. GSK ile yapılan çalışmalarda ise NMP/EDA karışımının sadece NMP kullanılmasından daha etkili olduğu görülmüştür. EDA ile şişirmenin Zonguldak kömürünün USE ekstraksiyonlarında ekstraksiyon verimini artırmada olumlu etkisi gözlenirken; GSK ile ekstraksiyonlarında, ekstraksiyon verimini artırmada önemli bir etkisi olmamıştır. Aynı zamanda, NMP ile şişirilmiş örneklerinin şişirme sırasında NMP’de çözünmelerinden dolayı, yapılan ekstraksiyonlarında ekstraksiyon veriminde azalma olmuştur. EDA ile şişirilmiş örneklerin NMP/EDA karışımı ile USE deneylerinde bu kömür için gözlenen en yüksek ekstraksiyon verimi (%47.8) elde edilmiştir.

Isıl ekstraksiyon yönteminin, ekstraksiyon verimi açısından Zonguldak kömürü için iyi bir seçim olmadığı görülmüştür.

Ayrıca, Zonguldak kömürünün GSK ile yapılan ekstraksiyon deneyleri sonunda elde edilen katı ekstrakt %0,05 ve %0,08 kül miktarları ile çalışma hedeflerine çok yakın bir sonuç vermiştir.

5.2. Karadon Kömürüne ait Sonuçlar

Karadon kömüründen, yüksek ranklı bir kömür olması nedeniyle USE’de NMP/CS₂ karışımı ile oldukça yüksek ekstraksiyon verimi elde edilmiştir. Ancak, aynı koşullarda NMP/EDA karışımının daha az etkili olduğu belirlenmiştir. GSK ile yapılan deneylerde ekstraksiyon veriminde bir artış gözlenmiştir. Özellikle EDA ile şişirilmiş örneklerin NMP/EDA karışımı ile GSK deneylerinde bu kömür için gözlenen en yüksek ekstraksiyon verimi (%38.0) elde edilmiştir. Ancak, NMP ile şişirmenin her iki ekstraksiyon yönteminde de olumlu etkisi gözlenememiştir.

Ekstraksiyonlarda elde edilen katı ekstraktın kül oranı %0,12'ye kadar düşürülebilmektedir.

5.3. Çayırhan Kömürüne ait Sonuçlar

Çayırhan kömürünün USE deneylerinden NMP/EDA karışımının NMP/CS₂ karışımından daha etkili olduğu gözlenmiştir. GSK ile yapılan deneylerde ise NMP/EDA karışımı ile daha yüksek ekstraksiyon verimi elde edilmiştir. Çözücü ile şişirme, özellikle EDA ile şişirme, her iki ekstraksiyon yönteminde de ekstraksiyon veriminde çok önemli artışlara neden olmuştur. Özellikle, GSK ile yapılan deneylerden NMP/EDA karışımıyla orijinal kömür için %8.1 olan ekstraksiyon verimi %42.4'e artmıştır. Ekstraksiyonlarda elde edilen katı ekstraktlarda düşük kül miktarı %0,08 ile EDA ile şişirilmiş kömürlerin GSK ile ekstraksiyon deneylerinde elde edilebilmiştir.

5.4. Soma Kömürüne ait Sonuçlar

Orijinal Soma kömürünün USE deneylerinde kullanılan her iki çözücü karışımıyla ekstraksiyon verimi, çalışmada kullanılan tüm kömürler içinde en düşük olanıdır. GSK ekstraksiyon yöntemi ile diğer tüm kömürlerde de olduğu gibi göreceli olarak daha yüksek ekstraksiyon verimi elde edilmesini sağlamıştır. Ayrıca, çözücü ile şişirme ekstraksiyon verimi üzerinde etkili olmuştur. En çok dikkat çeken etkileşim ise; EDA ile şişirilmiş kömürün GSK ile ekstraksiyon yönteminde NMP/EDA karışımının kullanıldığı çalışmada gözlenmiştir. Orijinal kömürün aynı koşullarda ekstraksiyon verimi %16.3 iken EDA ile şişirilmesiyle ekstraksiyon verimi %52.6'ya yükselmiştir. Bu tüm deneyler içerisinde elde edilen en yüksek değer olmuştur.

Formik asit ve oksalik asitle ön işlem yapılmış Soma linyitinin ekstraksiyonları da yapılmıştır. Bu iki asitle yapılan ön işlem ekstraksiyon verimi ve katı ekstraktın kül miktarında ki azalma üzerinde oldukça etkili olmuştur. Oksalik asitle yapılan ön işlemin, ekstraksiyon verimi üzerinde Formik asitten daha etkili

olduğu görülmüştür. Ön işlem görmüş soma kömürünün ekstraksiyon verimi GSK ile yapılan deneylerde USE'na kıyasla daha yüksek bulunmuştur. 0.5 M Formik asitle ön işlem görmüş kömürün GSK'da NMP/EDA ile ekstraksiyonundan elde edilen katı ekstraktın (%0,05) en düşük kül içeriğine sahip olduğu belirlendi. Bu, çalışmada kullanılan tüm kömürlerin ekstraksiyonları içinde katı ekstrakta ait en düşük kül değeridir.

6. ÖNERİLER

Yapılan çalışmada özellikle düşük ranklı Soma linyiti için çözücü ile şişirme ve asitle yıkama gibi ön işlemlerin ekstraksiyon verimi üzerine çok olumlu etkilerinin gözlenmesi çalışmanın devamında bu yöntemlerin farklı kömürlerle farklı koşullarda yapılan ekstraksiyon deneylerinde de denenmesi önerilmektedir. Ayrıca, özellikle GSK ile yapılan ekstraksiyon deneyleri, genellikle daha düşük kül oranlarının elde edilmesine neden olmuştur. Bu nedenle, çok daha düşük kül miktarına sahip katı ekstrakt hazırlamak için ideal olduğu görülen ön işlemler ve sıcaklık uygulamalarının farklılaştırılarak denenmesi, elektrik üretiminde kullanılması planlanan “Külsüz Kömür” çalışmalarına yön verici olabilecektir.

KAYNAKLAR

- AHNONKİTPAİNT, E., PRASASSARAKİCH, P., 1989. Fuel, 68, 819
- ARTOK, L., DAVİS, A., MITCHHELL, G.O & SCHOBERT, H.H., 1992. Swelling Pretreatment of Coals for Improved Catalytic Liquefaction., Fuel, 71, 981.
- BEDSON, P.P., 1899. J.Soc. Chem. Ind. (London), 15, 739.
- BERGİUS, F., BİLLWİLLER, J., 1919. German Patent, 301,231
- BERKOWİTZ, N., 1985. The Chemistry of Coal. Coal Science and Technology., 7, Elsevier.
- BERTHELOT, P.E.M., 1869. Bull Soc. Chim. 11, 278
- BHOLE , M. R., 2002. The Effect of Solvents and Solvent Extraction of Coal. Morgantown, West Virginia , USA.
- BOCKRATH, B.C., 1983. in Coal Science Vol: 2 (Editör. M.L Gorbaty, J.W. Larsen, J.Wender) Academic Press, N.Y., pp.65.
- BORON, D.J., TAYLOR, S.R., 1985. Fuel , 64, 209
- BRENNER, D., 1983. Fuel, 62, 1347.
- BRENNER, D., 1985. Fuel, 64, 167.
- BRENNER, D., 1986. Prep. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. 31(1), 17.
- BURCHILL, P. & WELCH, L.S., 1989. Variation of Nitrogen Content And Functionality with Rank for Some U.K. Bituminous Coal. Fuel, 68, 100.
- CHAWLA, B., KEOGH, R. VE DAVIS, B.H., 1989. Effect of Coal Properties, Temperature and Mineral Matter upon a Hydrogen Donor Solvent During Liquefaction., Energy & Fuels , 3, 236.
- CHEN, C., GAO, J., YAN, Y., 1998, Role of Noncovalent Bonding in Swelling of Coal., Energy & Fuels, 12, 1328-1334.
- CHEN, C., IINO, M., 2001. Insight into the Aggregation of Coal Derived Material in Solvent- an Observation by Size Exclusion Chromatography., Fuel, 80, 929-936.

- CHUANG, K.C., MARKUSZEWSKI, R., WHEELLOCK, T.D., 1983. Fuel Processing Technology, 7, 43.
- COWRY, H.H., 1963, Chemistry of Coal Utilization., New York. London, Supplementary Volume,
- CURRAN, G.P., STRUCK, R.T., & GORIN, E., 1966. Prep. Am. Chem. Soc., Div. Petroleum Chem., 130.
- CURRAN, G.P., STRUCK, R.T., & GORIN, E., 1967. Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev. 6, 173
- CURTIS, C.W., GUIN, J. A., HALE, M.A., and SMITH, N.L., 1985. Contribution of Transferable Hydrogen to Coal Conversion., Fuel, 64, 461.
- DAVIES, G.O., DERBYSHIRE, F.J. and PRICE, R., 1977. J INST.Fuel, 50, 121.
- RUSIN, E. And POTYKA, W., 1978, Koks Smola Gaz. 23, 73.
- DEMARSİLLY, C., 1867. Am. Chim. Et. Phys. 66, 167.
- DONATH, E.E., 1982. In Catalysis. (Editör. R.R. Anderson, M. Boudart). Springer, Berlin, 3, 1.
- DRYDEN, I. G.C. 1950. Fuel , 29 , 197.
- DRYDEN, I. G.C. 1951. Action of Solvents on coal at Lower Temperatures., Fuel, 30 , 39-44.
- DRYDEN, I. G.C. 1952. Chem.Ind. (London), 502.
- DERBYSHIRE, F.J., DAVIS, A., EPSTEIN, M..J. VE STANSBERY, P.G., 1986. Fuel, 70, 372.
- DERBYSHIRE, F.J., MARZEC, A., SHULTEN, H.R., WILSON, M.A., DAVIS, A., TEKELEY, P., DELPUECH, A., JURKIEWICZ, C.E., BRONNIMANN, C.E., WIND, R.A., MACIEL, G.E., NARAYAN, R., BARTLE, K., SNAPE, C., 1989. Fuel, 68, 1091.
- ERBATUR, G., GAINES, A.F., HOŞCAN, M., YÜRÜM, Y., IÇLI, S.& WIRTHLIN, T., 1979. Pyridine Extracts of Solid Fuels, Fuel, 58, 121.
- ESER, S., JENKINS, R.G., WEI, G., SCHOBERT, H.H., JOSEPH, J.T., 1991. High Temperature Swelling of Coal / Tetralin Mixtures in High Microdilatomer., Fuel, 70, 1445.

- FARCASIN, M., 1977. Fractionation and Structural Characterization Of coal Liquids. Fuel, 56, 9.
- GLEN, R. A., 1949 . Fuel, 28, 32.
- GLEN, R. A., ve de Walt Jr., C. W., 1953. Fuel , 32, 157.
- GIVEN, P.H., 1960. Fuel, 60, 47.
- GIVEN, P.H., 1984. Coal Science III (Editör: M.I. Gorbaty, J.W. Larsen, I.Wender). Academic Press, Orlando, Fl Usa, 63
- GORIN, E., 1981. In Chemistry of Coal Utulization. (M.A.Elliot. Editör) Supplementary Volume, John Willey & Sons, N.V., 1845.
- HATCHER, P. G., 1990. Org. Geochem., 16, 959.
- HAYATSU, R. ve Ark., 1978. Fuel, 57.541.
- HERDY, L.A., and FUGASSI, P., 1966. Coal Science.Am. Chem.Soc. Adv. Chem Ser., 55, 448.
- HAWK, C.O., ve HİTES LUE, R.W., 1965. US Bur. Mines. Bull, 622.
- IEA (İnternational Energy Agent) 2002A, World Energy Outlook 2002 OECD/IEA, PARİS
- İİNO, M., TAKANOHASHİ, T., OHSUGA, H., TODA, K., 1988. Extraction of Coals With CS₂ –N-Methylpyrrolidone Mixed Solevent at Room Temperature, Fuel, 67, 1639.
- İİNO, M., 2000. Netwrk Structure of Coals and Association behavior of Coal-Derived Materials., Fuel Processing Technology, 62, 89-101.
- IINO, M., TAKANOHASHI, T., GIRAY, E.S.V., CHEN, C., MASUI, Y., TAKAHASHİ, K., 2000. Increase of The Extraction Yields of Coals by The Addition of Aromatic Amines., Fuel, 79, 1533.
- JUNTGEN, H., 1984. Fuel, 63, 731
- KARACA, H., CEYLAN, K., 1997. Fuel Processing Technology, 50, 19.
- KARAYİĞİT, A.I., 1998. Kömür Petrografisi, (Kural , O. Editör) Istanbul. S. 71
- KAZIMI, F., CHEN, W.Y., CHEN, J.K., WHITNEY, R.R. VE ZIMNY, B., 1985. Am. Chem.Soc.Div. Fuel. Chem, Prepr., 30, 4, 402.

- KIRK, R.E., OTHMER, D. E., 1982, Eds. Encyclopedia of chemical Technology, 3rd editör.; John Wiley and Sons: New York, Vol: 19.
- KLOTZKIN, M.P., 1985. Fuel, 64, 1092.
- KROGER, C., HOVESTADT, H. And DE VRIES, H. 1960. 'Erdol und Kohle', 13, 636.
- KUHLMANN, E.J., JUNG, D.Y., GUPTILL, R.P., DYKE, C.A VE ZANK, H.K., 1986. Fuel, 64, 1552.
- LARSEN, J.W.,GREEN, T.K., KOVAC, J., 1985. The Nature of The Macromolecular Network Structure of Bituminous Coals., Journal of Organic Chemistry, 50, 4729-4735
- LARSEN, J.W., MOHAMMADI, M., 1990. Energy Fuels, 4, 107.
- LARSEN, J.W., GUREVICH, I., GLASS, A.S., STEVENSON, D.S., 1996. Energy Fuels, 10, 1269-1272.
- LI , C., ASHIDA, S., IINO ,M., and TAKANOHASHI, T. 2000. Coal Dissolution by Heat Treatments N-Methyl-2- Pyrrolidinone, 1,4,5,8,9,10-Hexahydroanthracene, and Their Mixed Solvents: A Large Synergistic Effect of The Mixed Solvents., Energy & Fuels, 14, 190-196
- LI, C., TAKANOHASHI, T., SAITO, I., AOKI, H., MASHIMO, K., 2004. Energy Fuels, 18, 97.
- Lİ , C.; TAKANOHASHİ , T .; YOSHİDA , T. ; SAİTO , I.; AOKİ , H.; MASHİMO , K. 2004. Energy & Fuels , 18, 97
- LIU, H., ISHIZUKA, T .,TAKANOHASHI, T., IINO, M., 1993. Energy Fuels, 7, 1108.
- MARZEC, A., JURKIEWICZ, A., PISLEWSKI, N., 1983. Fuel, 62, 996.
- MARZEC, A., KISIELOW, W., 1983. Mechanism of Swelling and Extraction and Coal Structure., Fuel, 62, 977.
- MASAKI, K., YOSHIDA, T., LI, C., TAKANOHASHI, T., SAITO, I., 20004. The Effect of Pretreatment and The Addition of Polar Compounds on The Production of 'HyperCoal' from Subbituminous Coal., energy & Fuels, 18, 995.

MEYERS, R.A., 1975. Hydrocarbon Process, 53, 93

MEYERS, R.A., 1979. Hydrocarbon Process, 53, 123

MORONÍ, E.C., 1986. Direct Coal Liquefaction – Bridging The Gap Between R and D and Commercial Feasibility., Am. Chem. Soc.Div. Fuel Chem., Prepr., 31, 2, 340.

MOTT, R.A., 1942. Fuel, 21,35; 1943. Fuel, 22,6.

MOTT, R.A., 1948-1949. J.Inst.Fuel, 22,6.

MIURA, K., SHIMADA, M., MAE, K., 1998. Proc.15th Annual Int. Pttsburgh Coal Conf. CD-ROM.

MIURA, K., 2000. Mild Conversion of Coal Producing Valuable Chemicals, Fuel Processing Technology, 62, 119.

MIURA, K., SHIMADA, M., MAE, K., SOCK, H.Y., 2001. Fuel, 80, 1573.

MIURA, K., MAE, K., SHINDO, H., ASHIDA, R., IHARA, T., 2001. Proc.19th Annual Int. Pttsburgh Coal Conf. CD-ROM.

NDAJÍ, F. E., THOMAS , K.M., MARSH , H., 1993. Fuel, 71 ,1271

NEAVEL, R.C., 1976. Fuel, 55, 237

NELSON, J.B., 1953. Bcura Bull., 17, 45

NEUBERG, H.J., KANDIYOTI, R., O'BRIEN, R.J. et al, 1987. Fuel, 66, 486.

NISHIOKA, M., LARSEN, J. W., 1990. Energy Fuels, 4, 100.

NISHIOKA, M, 1992. Fuel, 71, 941.

NISHIOKA, M., 2001, Dependence of Solvent Swelling on Coal Concentration: A Theoretical Investigation., Energy & Fuels, 15, 1270-1275.

OELE, A.P., WATERMAN, H.I., GOEDKOOP, M.L., and VAN KREVELEN, D.W., 1961. Fuel ,40, 485.

OPAPRAKASIT, P., SCARONI, A.W., PAINTER, P.C., 2002. Energy Fuels, 16, 543.

ORCHIN, M., GOLUMBIC, C., ANDERSON, J.E., and STORCH, H.H., 1951. US. Bur. Mines. Bull 1951, 505.

OUCHI, K. 1961. Fuel, 40, 485.

OUCHI, K., ITOH, S., MAKABE, M., ITOH, H., 1989. Fuel, 68, 735,

- ONAL, Y., CEYLAN, K., 1995. Effect of Treatments on The Mineral matter and Asidic Fonctional Group Contents of Turkish Lignites., Fuel, 74, 972.
- ONAL, Y., AKOL, S., 2003. Influence of Pretreatment on solvent- Swelling and Extraction of some Turkish Lignites., Fuel, 82, 1297.
- PAINTER, P.C., SOBKOWIAK, M., YOUTCHEFF, J., 1986. 'FT-i.r. Study of Hydrogen Bonding İn Coal', American Chemical Society Symposium ' New Applications of Analytical Techniques to Fossil Fuels' held at NeW York City,
- PRASASSARAKİCH, P., THAWEESRİ, T., 1996. Fuel, 75, 816.
- RENGANATHAN, K., Beneficiation of Bituminous Coals Using Solvent Treatment At Mild Conditions., Thesis (M.S), West Virginia University, 1987.
- RENGANATHAN, K., ZONDLO, J.W., 1993. Non-Destructive Extraction Mechanism of Bituminous Coals Using N-Methyl-2-Pyrrolidone., Fuel Science And Technology International, 11 , 677-695.
- RETCOFSKY, H.L., 1982. Magnetic Resonance Studies of Coal., Spectrometer of Fuels. (M.L.Gorbaty, J.W.Larsen, I. Wender. Editör). Academic Press N.Y., 1, 52.
- RUDNİCK, L.R ., VE WHITE HURST, D.D., 1981. New Approches in Coal Chemistry. (Editör. B.D. Blaustein, B.C., Bockrath, S. Friedmann) , ACS, Symposium Series, 23 , Washington , D.C.
- SATO, Y., YANATO, T., KAMO, T., INABO, A., MIKI, K VE SAİTO, I. 1991, Effect of Hydrotreatment Of Various Heavy Oils as Solvent For Coal Liquefaction, Energy & Fuels, 5, 98
- SHARMA, D.K., PANDE, S., 2002. Ethylenediamine-Assisted solvent Extraction of Coal in N-Methyl-2-pyrrolidone: synergistic Effect of Ethylenediamine on Extraction of coal in N-Methyl-2-pyrrolidone., Energy & Fuels, 16, 194.
- SHIBAOKA, M., STEPHENS, J.F., RUSSEL, N.J., 1979. Fuel, 58, 515.
- SHİMİZU, K., TAKANOHASHİ, T., İİNO, M., 1998. Energy Fuels, 12, 891
- SHINN, J.H., 1984. Fuel, 63, 1187.

- SINAG, A., TEKEŞ, A.T., MISIRLIOĞLU, Z., CANEL, M., 2002. Determination of Swelling Properties of Soma-Işıklar Lignite (Turkey). *Energy & Fuels*, 16, 1309-1313.
- SPEIGHT, J.G., 1983. *The Chemistry and Technology of Coal*, First Ed., Marcel Dekker, INC., New York (USA), 528.
- STEEL, K.M., PATRICK, J.W., 2001. The Production of Ultra Clean Coal by Chemical Demineralisation., *Fuel*, 80, 2019.
- STOCK, L.M., 1986. *Chemistry of Coal Conversion*. (Schlosberg, R.H.ed.), Plenum, New York, 253.
- SULLIVAN, R.F., 1980. *Upgrading Coal Liquids*. (Editör. R.F. Sullivan), ACS Symposium Series, 156, Washington , D.C.
- TAKANOHASHI, T., IINO, M., NISHIOKA, M., 1995. *Energy Fuels*, 9, 788
- TAKANOHASHI, T., YANAGIDA, T., IINO, M., MAINWARING, D.E., 1996. Extraction and Swelling of Low-Rank Coals with Various solvents at Room Temperature., *Energy Fuels*, 10, 1128.
- TAKANOHASHI, T., XIOA, F., YOSHIDA ,T., SAITO, I., 2003. Difference in Extraction Yields Between CS₂/NMP And NMP For Upper Freeport Coal., *Energy & Fuels*, 17, 255-256,
- TOGAYA, H., SUGAI, J., ONUKI, M ., CHIBA, K. 1987. *Energy & Fuels*, 1, 397.
- Turba ve Linyitlerde Kül tayini, Ts 1042.
- VAN KREVELEN, D.W., 1961. *Coal*, Elsevier, Amsterdam. Pp.86-88
- VAN KREVELEN, D.W., 1993. *Coal Typlogy-Chemistry-Physics-Constitution*, 3rd edition, Elsevier Science Publishhers, Amsterdam.
- VASILAKOS, N.P., CLINTON, C.S., 1984. *Fuel* , 63, 1561
- VIGNON, L., 1914. *Bull. Soc. Chem.* 15, 540.
- WHITEHURST, D.D., MITCHELL, T.O. FARCASIU, F. & LIN, N.H., 1980. *Coal Liquefaction*. Academic Press, N. Y., 6.
- WISER, W.H., 1968. *Fuel* , 47, 475.
- WISER, W.H., 1973. *Proceedings of The Electric Power Research Institute Conference on Coal Catalysis*, Santa Monica, CA, USA.

- WU, W.R.K. & STORCH, H.H., 1968. Hydrogenation of Coal and Tar. US. Bureau of mines Bulletin, 633, Chapter 4 , 74
- YANG, X., LARSEN, J.W., SILBERNAGEL, B.G., 1993. Energy Fuels, 4, 439.
- YOSHIDA, T., IINO, M., TAKANOHASHI, T., KATOH, K., 2000. Fuel, 79, 399.
- YOSHIDA, T., TAKANOHASHI, T., SAKANISHI, K., SAITO, I., FUJITA, M., MASHIMO, K., 2002. The Effect of Extraction Condition on 'Hyper Coal' production (1)-under Room- Temperature Filtration', Fuel, 81, 1463.
- YOSHIDA, T., TAKANOHASHI, T., SAKANISHI, K., SAITO, I., FUJITA, M., MASHIMO, K., 2002. Energy Fuel, 16, 1006.
- YOSHIDA, T., LI, C., TAKANOHASHI, T., MATSUMURA, A., SATO, S., SAITO, I., 2004. The Effect of Extraction Condition on 'Hyper Coal' production (2)- Effect of Polar Solvents under Hot Filtration., Fuel Processing Technology, 86, 61.

ÖZGEÇMİŞ

1979 Adana doğumluyum. 1996 yılında Adana Kız Lisesini bitirdim. 2002 yılında Çukurova Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümü'nden mezun oldum. 2002 yılında Çukurova Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümü Organik Kimya Ana Bilim Dalında yüksek lisans eğitimime başladım.

EK A

HESAPLAMALAR

a. Toplam Dönüşümün Hesaplanması

$$\text{Top.Dön} = 100 \times (\text{Kuru kömür- artık}) / [(\text{kuru kömür- (1.1x kül miktarı)}]$$

b. Katı Ekstraktın ve Orijinal Kömürlerin Kül Miktarının hesaplanması

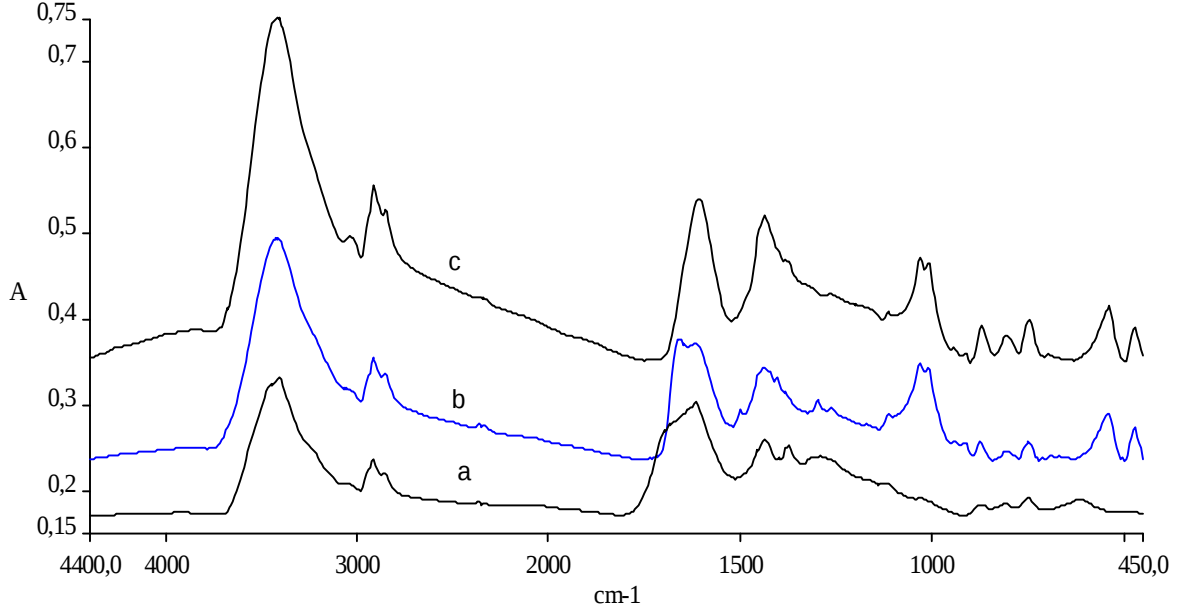
$$\% \text{ Kül miktarı} = (m_3 - m_1) / (m_2 - m_1) \times 100$$

m_1 =Boş krozenin ağırlığı

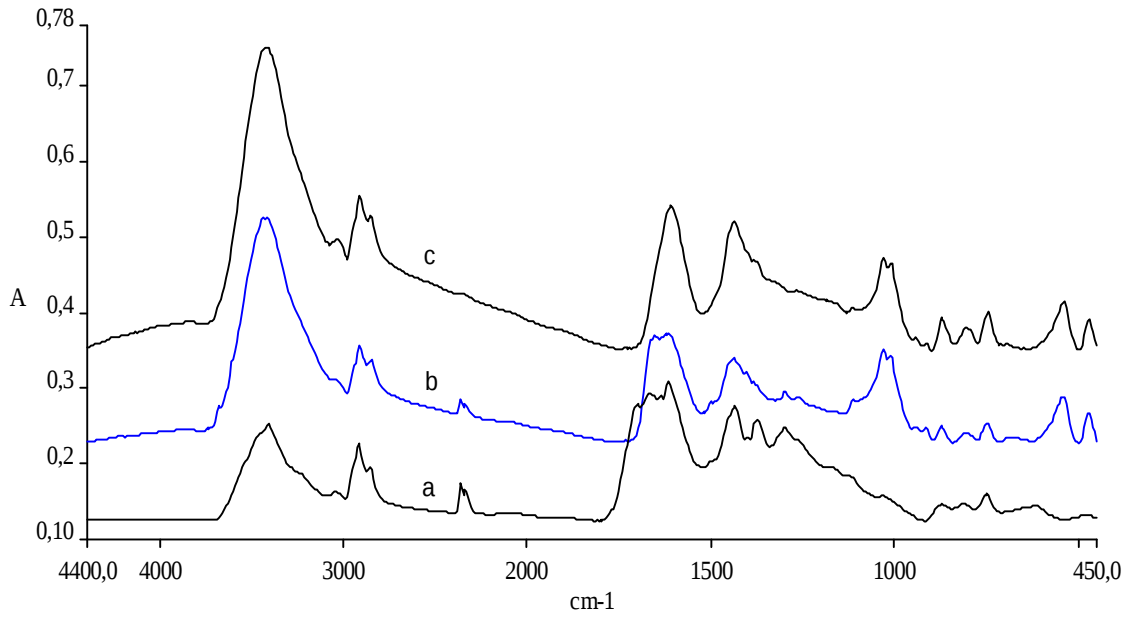
m_2 =Krozenin numune ile birlikte ağırlığı

m_3 =krozenin kül ile birlikte ağırlığı

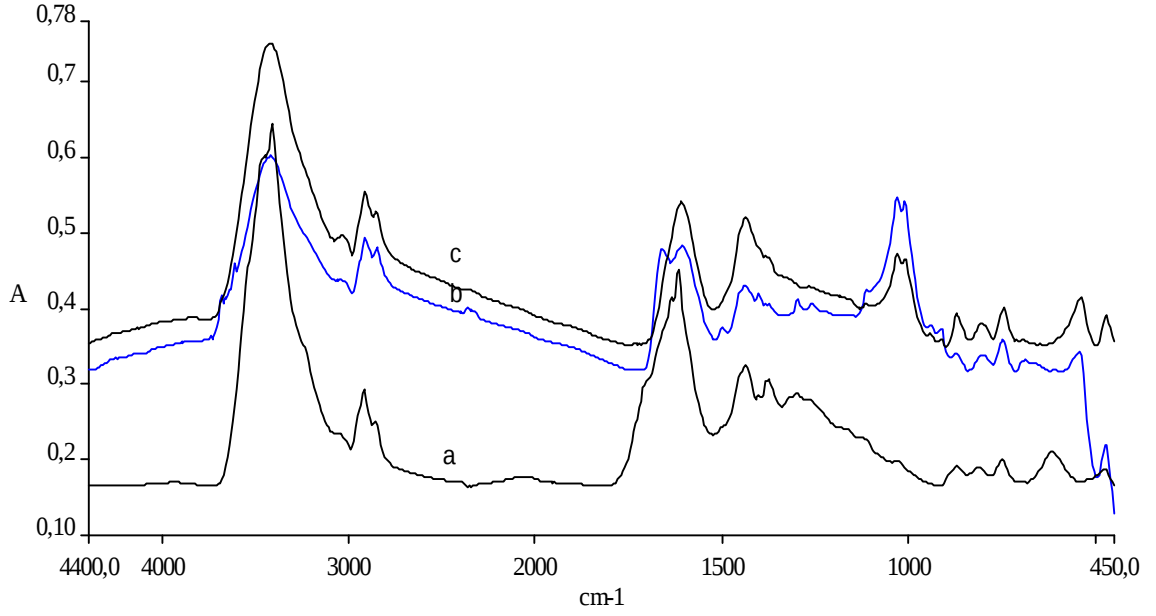
EK B



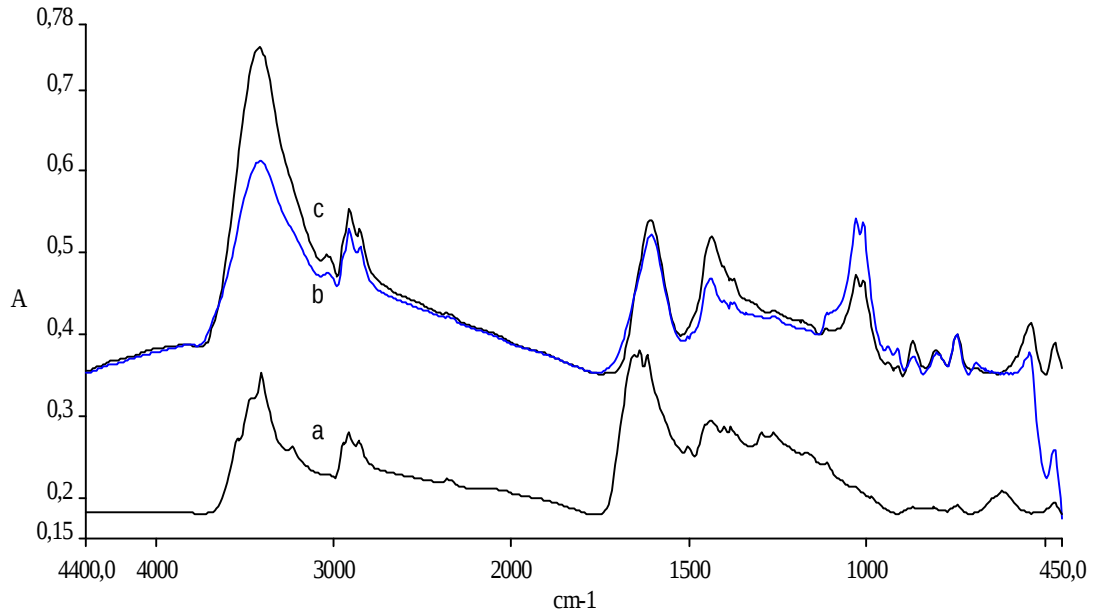
Spektrum 1- Zonguldak kömürünün NMP/CS₂ karışımı ile USE ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu a: ekstrakt, b: artık, c: orijinal kömür



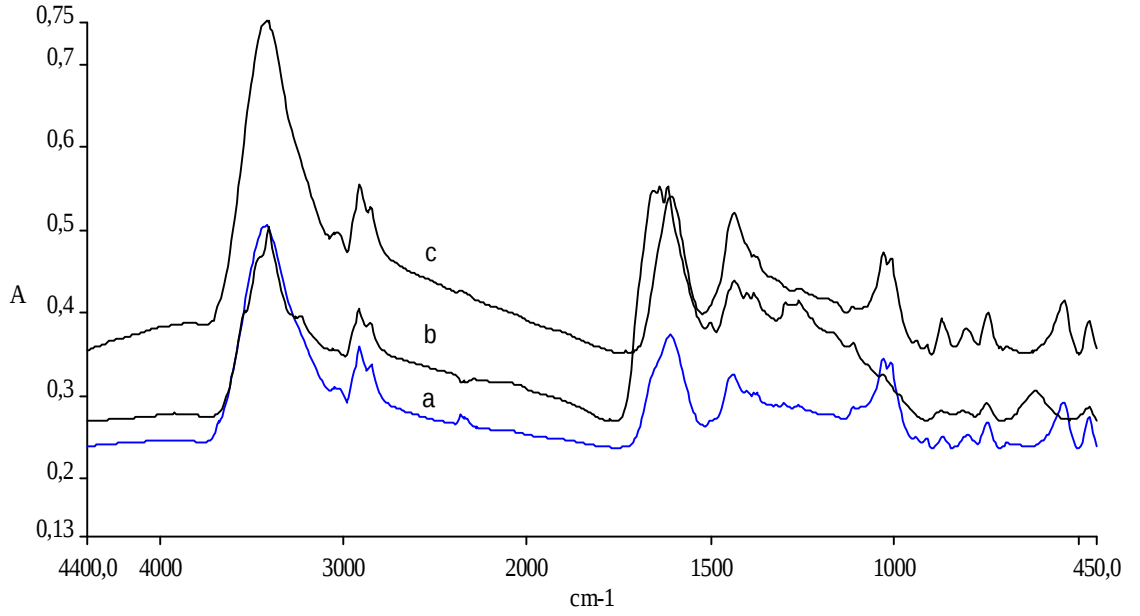
Spektrum 2- NMP ile şişmiş Zonguldak kömürünün NMP/CS₂ karışımı ile USE ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu a: ekstrakt, b:artık, c: orijinal kömür



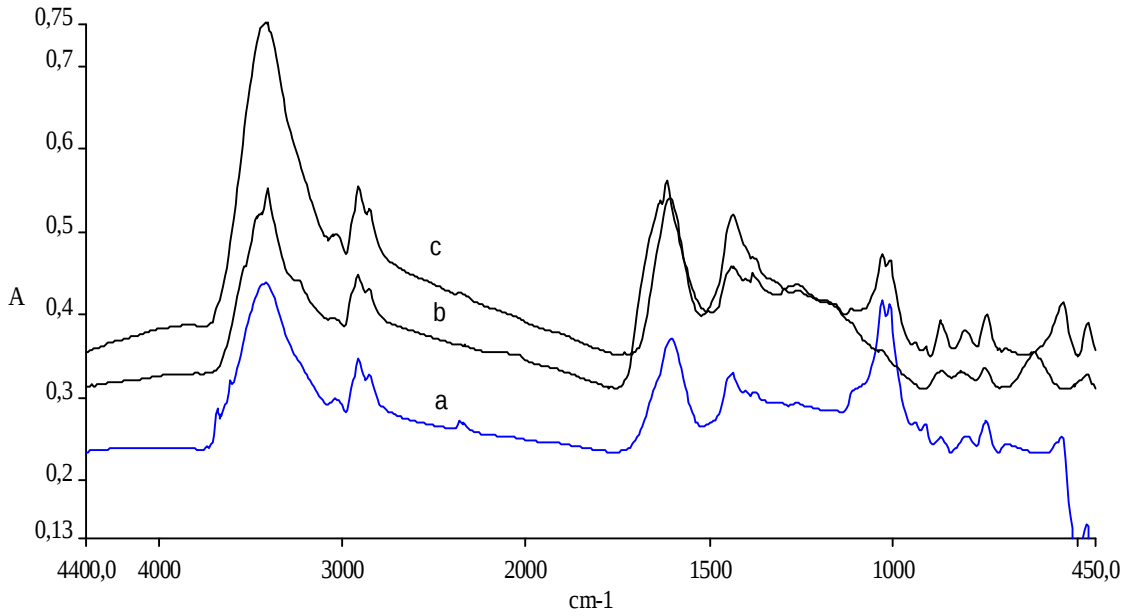
Spektrum 3- EDA ile şişmiş Zonguldak kömürünün NMP/CS₂ karışımı ile USE ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu a: ekstrakt, b: artık, c: orijinal kömür



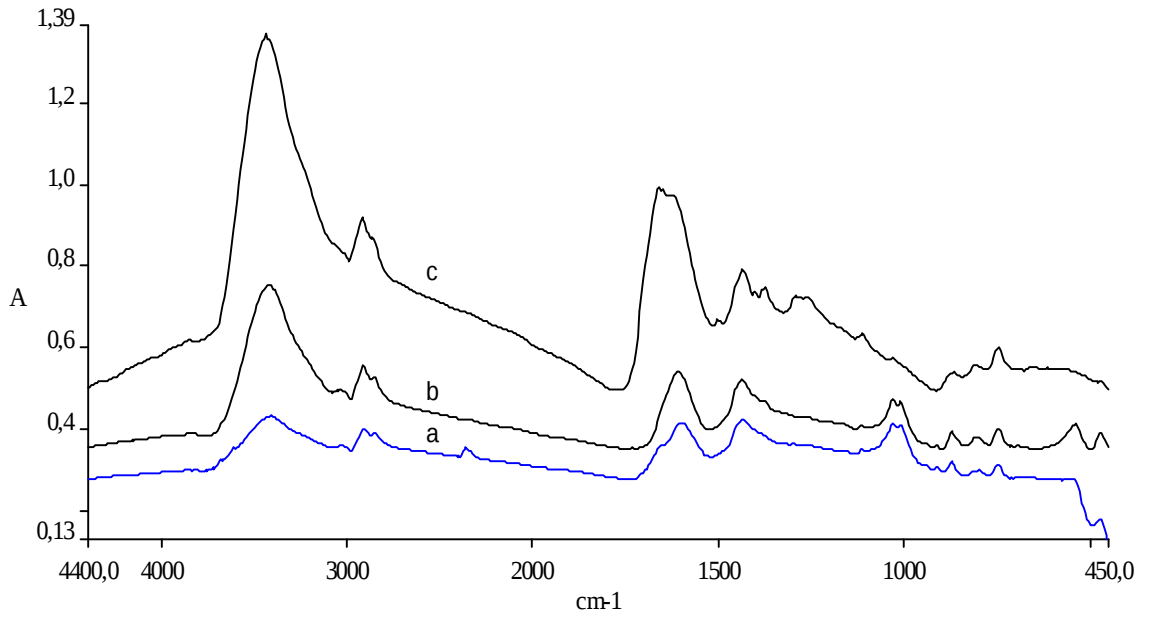
Spektrum 4- Zonguldak kömürünün NMP/EDA karışımı ile USE ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu a: ekstrakt, b: artık, c: orijinal kömür



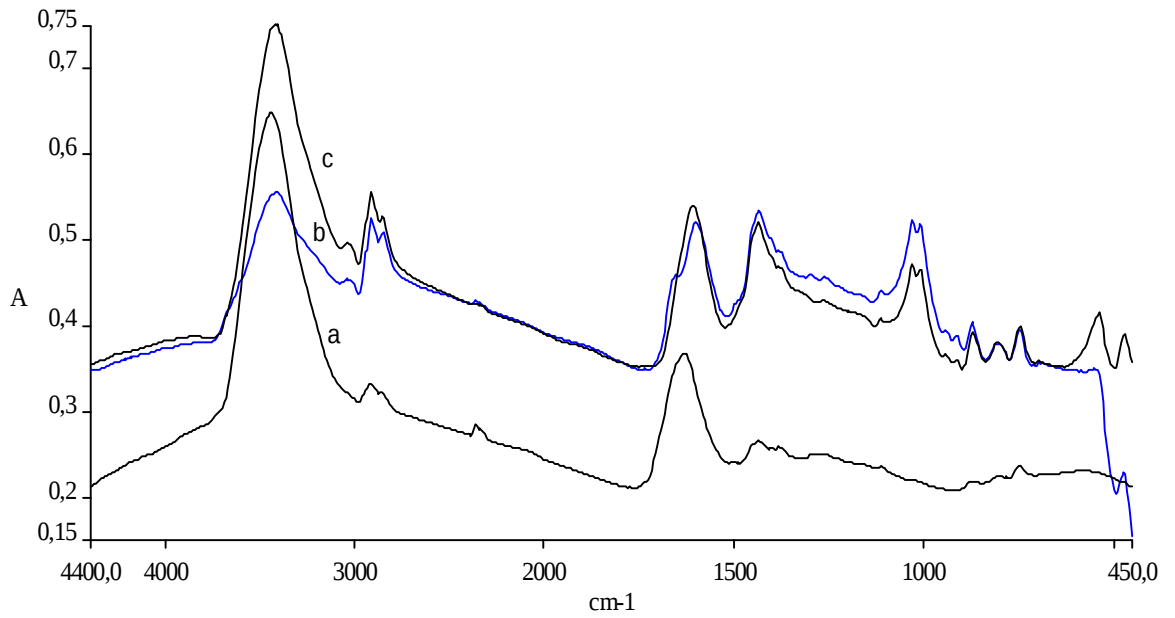
Spektrum 5- NMP ile şişmiş Zonguldak kömürünün NMP/EDA karışımı ile USE ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu a: artık, b: ekstrakt, c: orijinal kömür



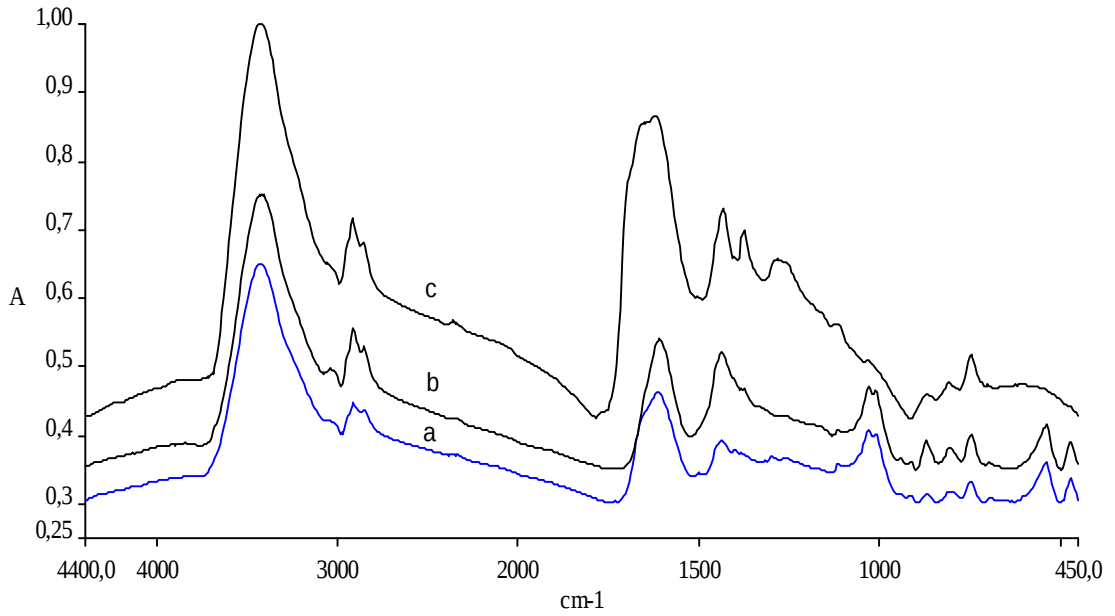
Spektrum 6- EDA ile şişmiş Zonguldak kömürünün NMP/EDA karışımı ile USE ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu a: artık, b: ekstrakt, c: orijinal kömür



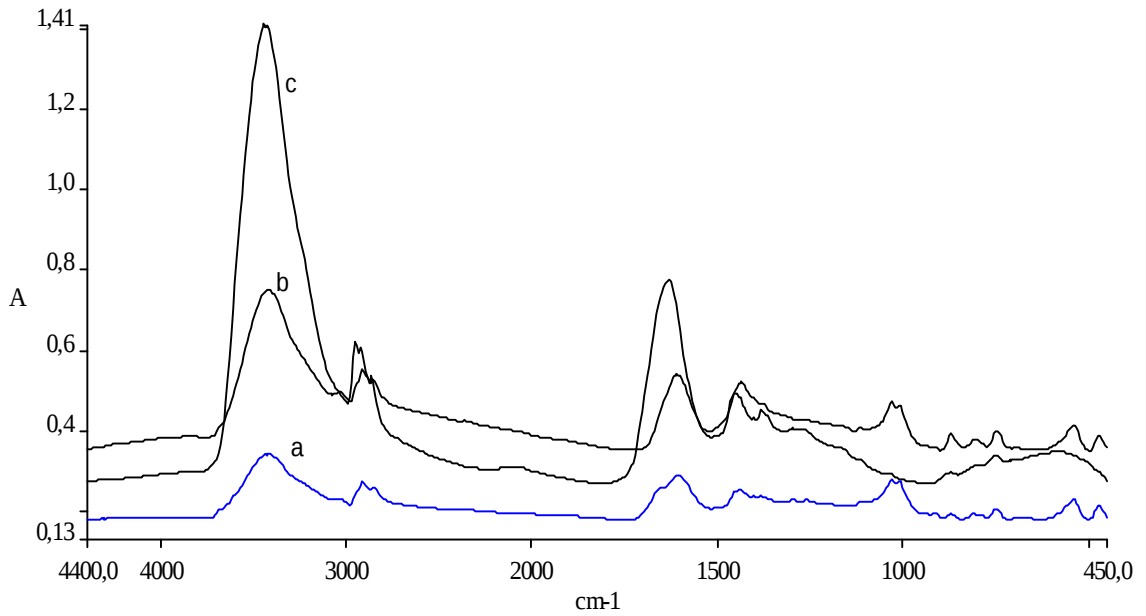
Spektrum 7- Zonguldak kömürünün NMP ile GSK ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu a: artık, b: orijinal kömür, c: ekstrakt



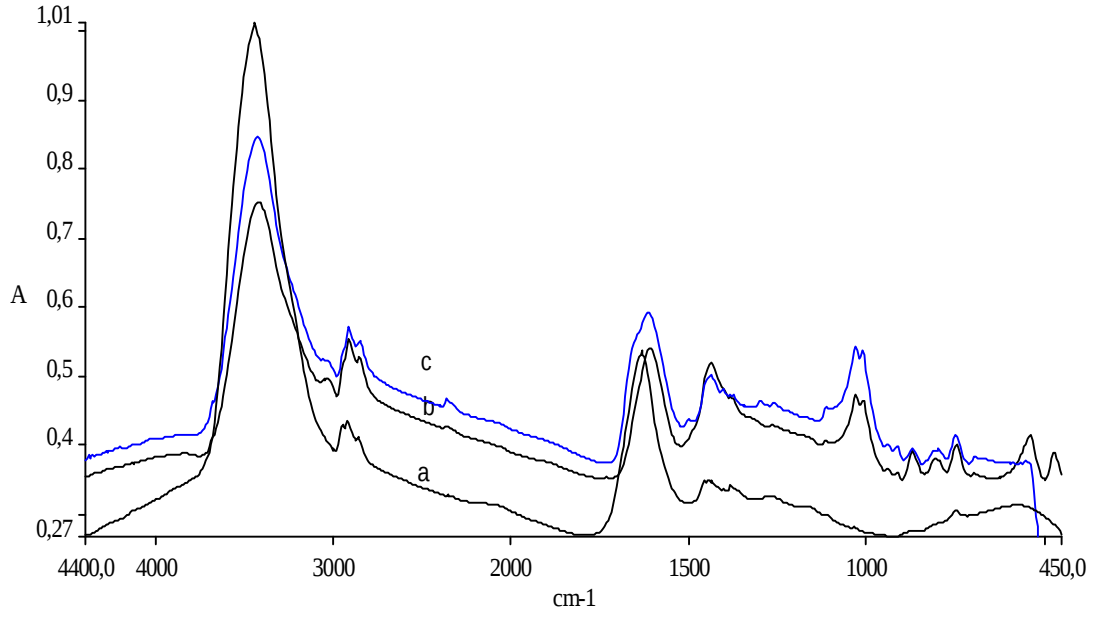
Spektrum 8- NMP ile şişirilmiş Zonguldak kömürünün NMP ile GSK ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu a: ekstrakt, b: artık, c: orijinal kömür



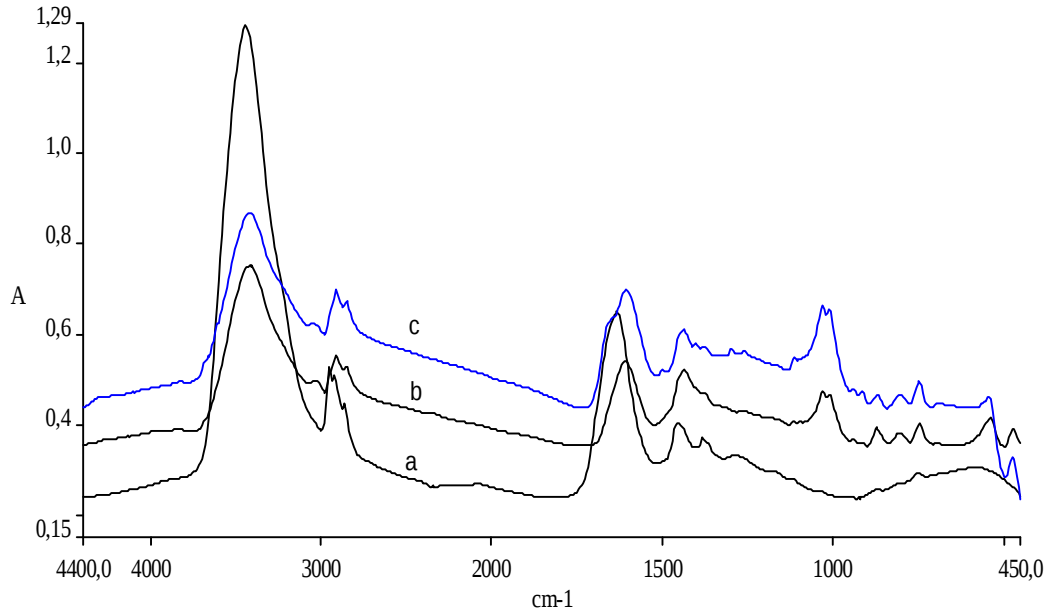
Spektrum 9- EDA ile şişirilmiş Zonguldak kömürünün NMP ile GSK ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu a: artık, b:orijinal kömür, c:ekstrakt



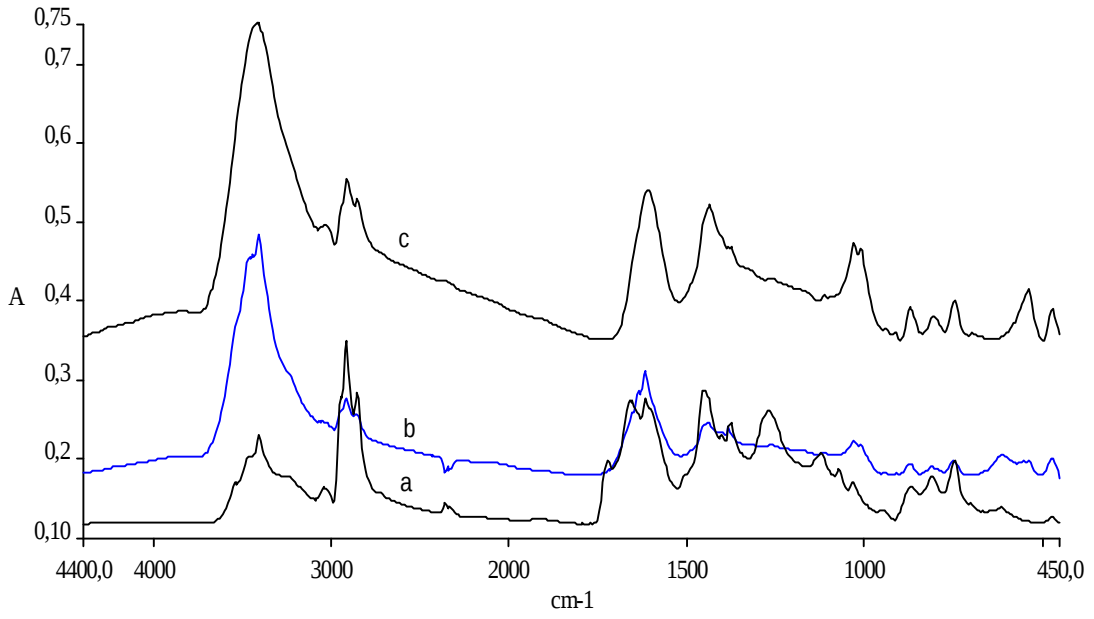
Spektrum 10- Zonguldak kömürünün NMP/EDA ile GSK ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu a: artık, b: orijinal kömür, c: ekstrakt



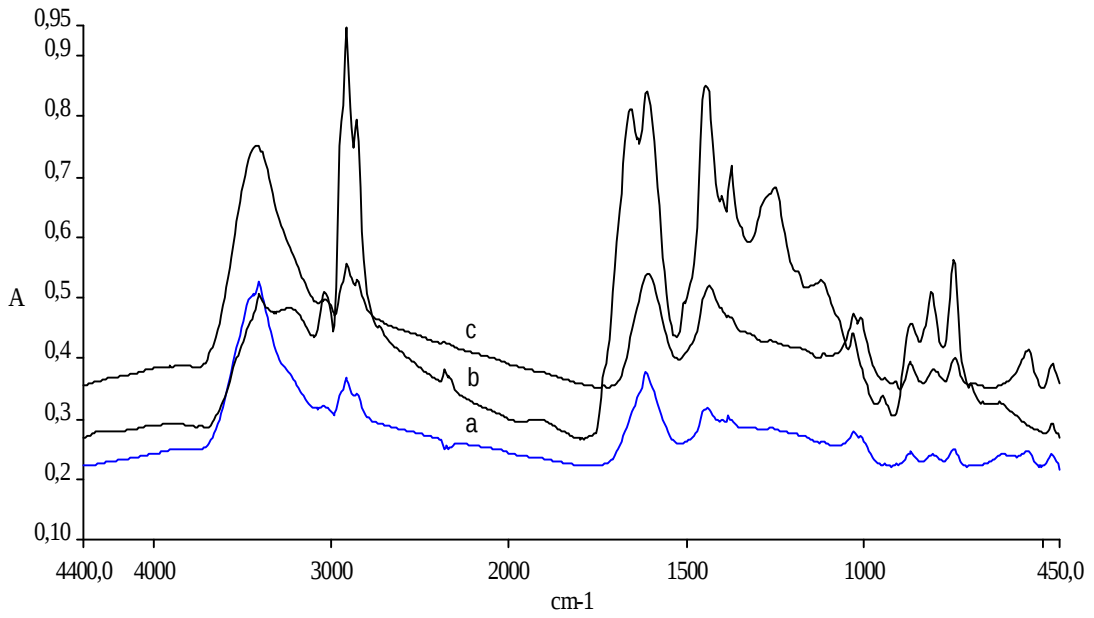
Spektrum 11- NMP ile şişirilmiş Zonguldak kömürünün NMP/EDA ile GSK ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu a: ekstrakt, b: orijinal kömür, c: artık



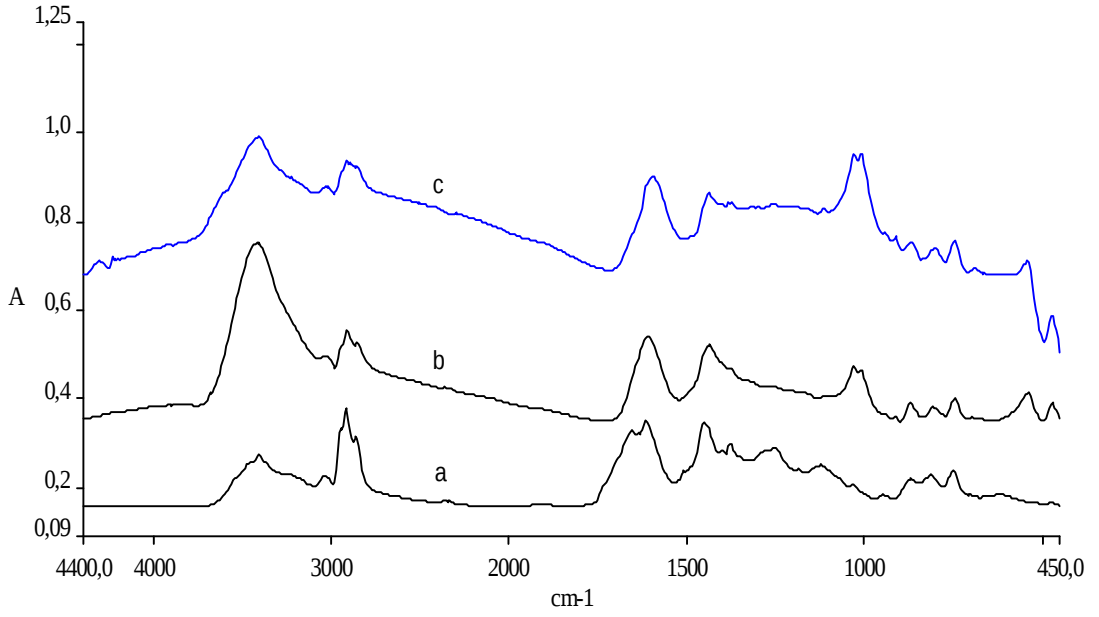
Spektrum 12- EDA ile şişirilmiş Zonguldak kömürünün NMP/EDA ile GSK ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu a: ekstrakt, b: orijinal kömür, c: artık



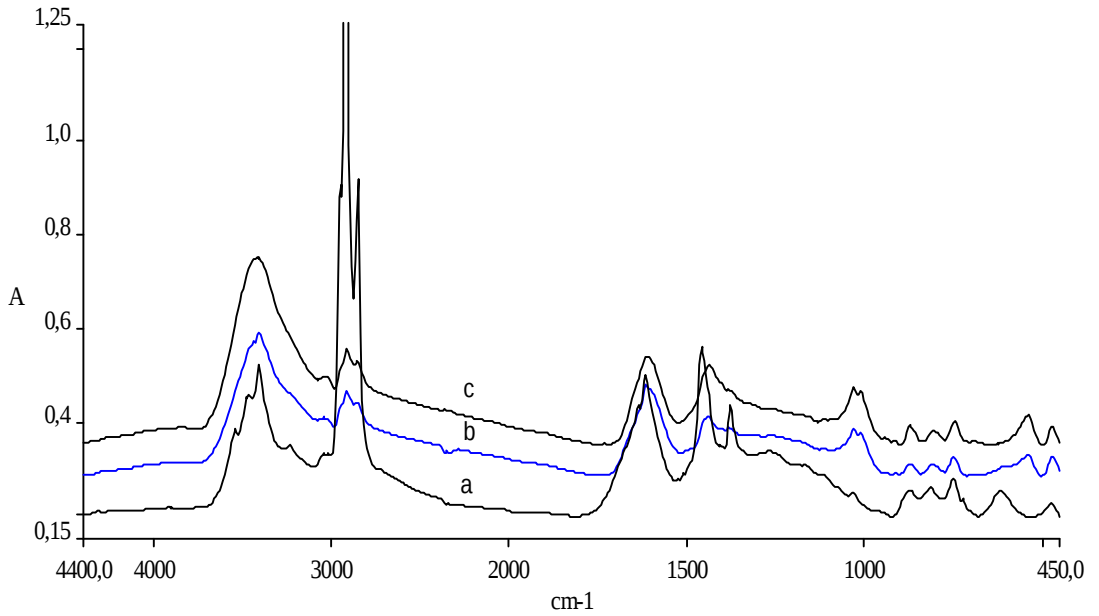
Spektrum 13- Zonguldak kömürünün NMP ile 350 °C’de Isıl ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu, a: Ekstrakt, b: artık, c: orijinal kömür



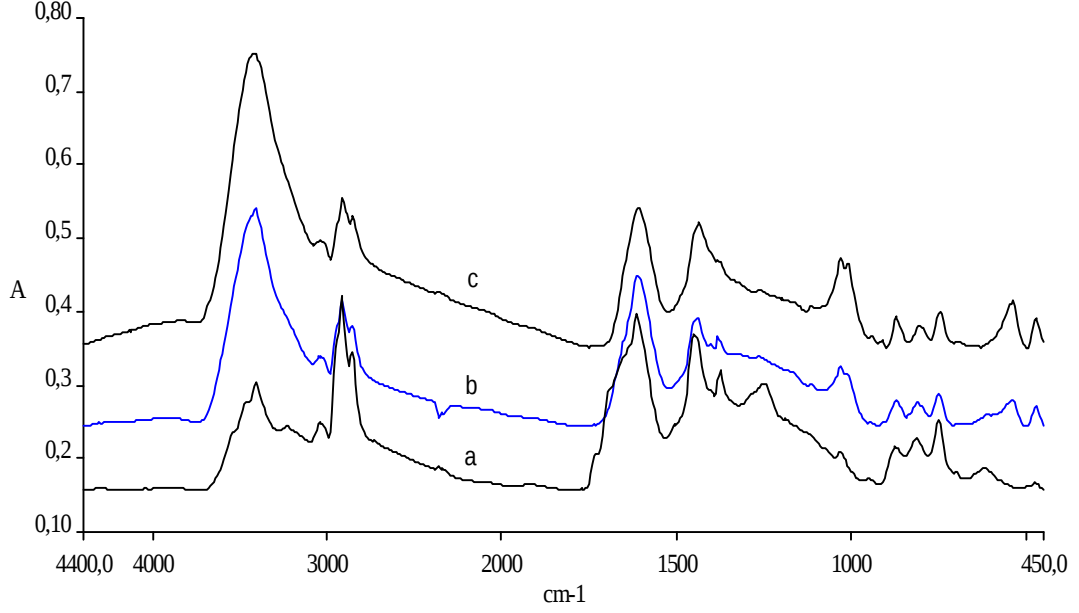
Spektrum 14- NMP ile şişmiş Zonguldak kömürünün NMP ile 350 °C’de Isıl ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu, a: artık, b: Ekstrakt, c: orijinal kömür



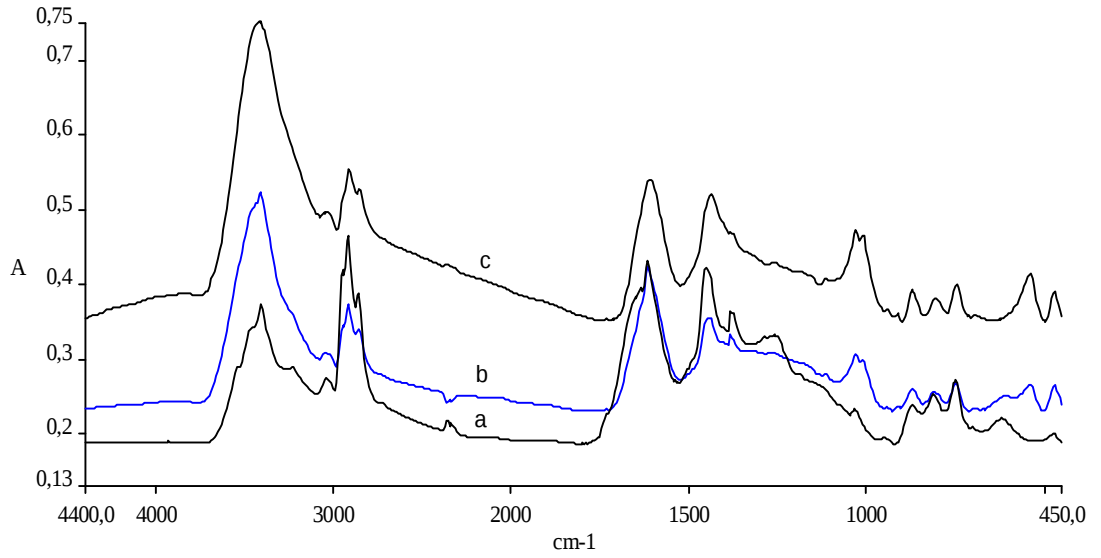
Spektrum 15- EDA ile Şişmiş Zonguldak kömürünün NMP ile 350 ° C’de Isıl ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu, a: ekstrakt, b: orijinal kömür, c: artık



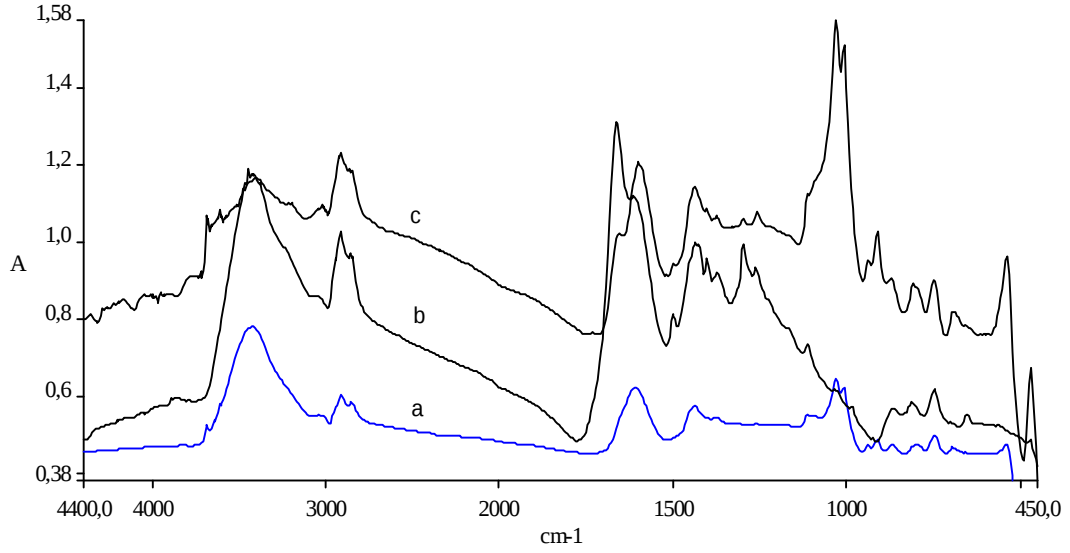
Spektrum 16- Zonguldak kömürünün NMP/EDA ile 350° C’de Isıl ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu, a: ekstrakt, b: artık, c: orijinal kömür



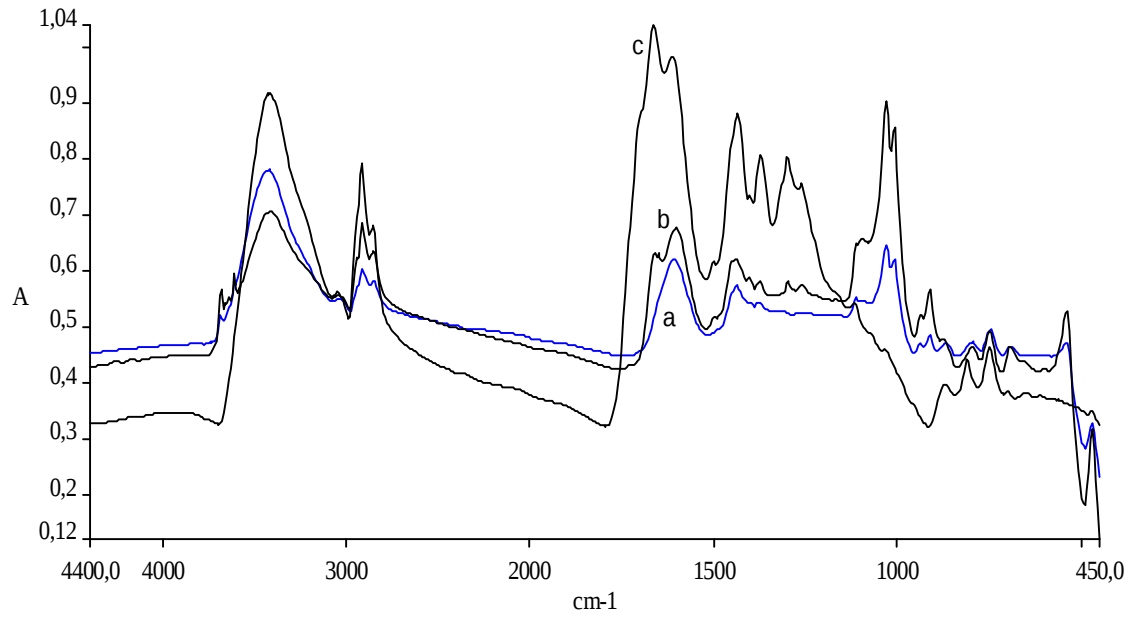
Spektrum 17- NMP ile Şişmiş Zonguldak kömürünün NMP/EDA ile 350° C’de Isıl ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu, a: ekstrakt, b: artık, c: orijinal kömür



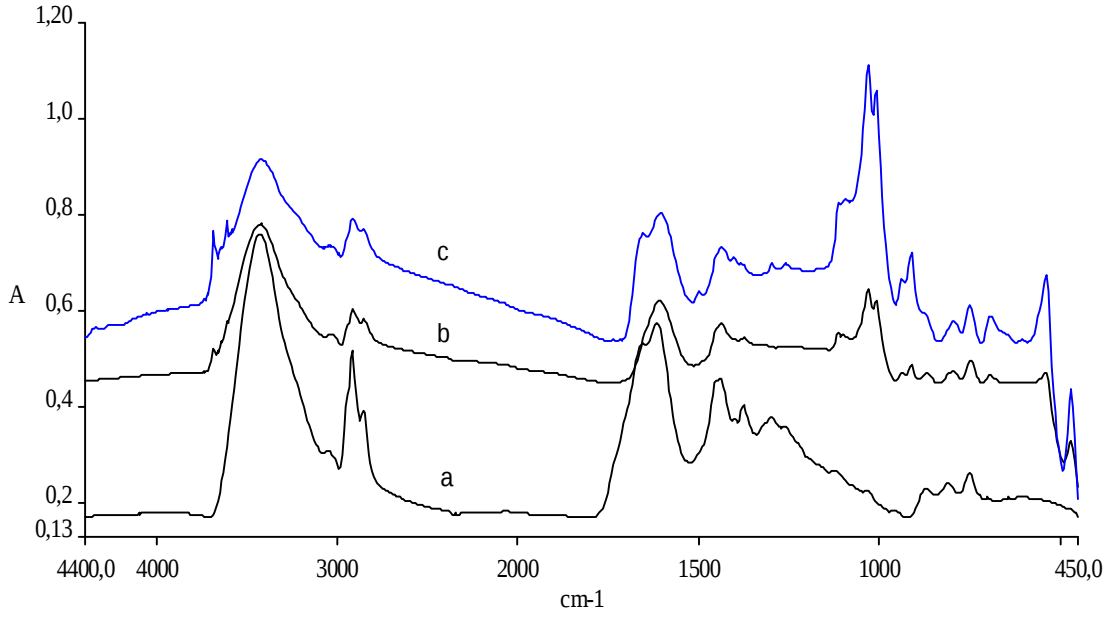
Spektrum 18- EDA ile Şişmiş Zonguldak kömürünün NMP ile 350 °C’de Isıl ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu, a: ekstrakt, b: artık, c: orijinal kömür



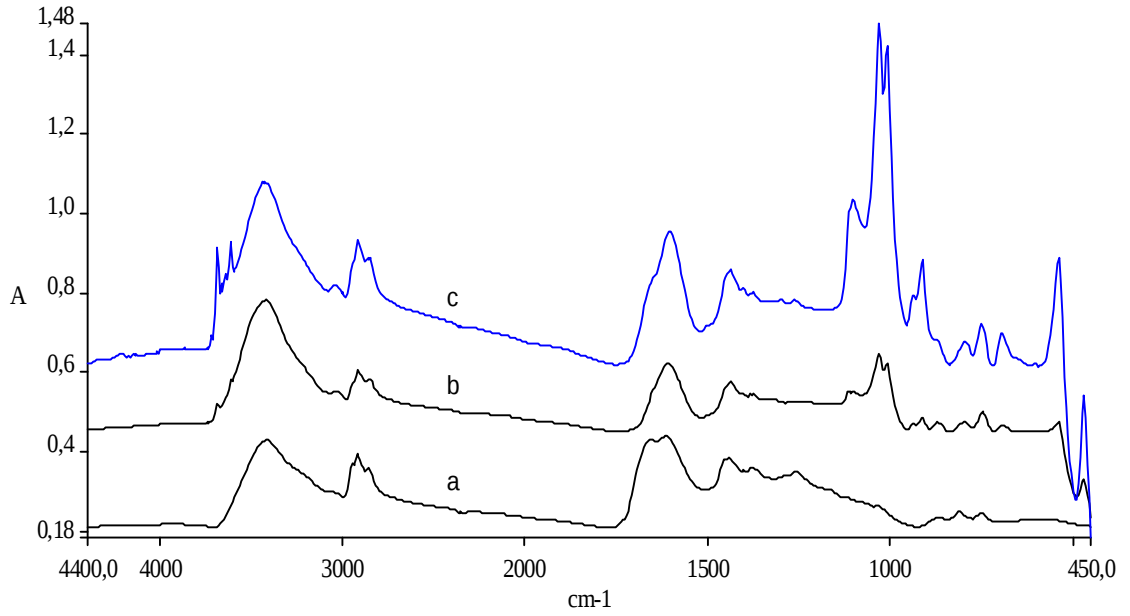
Spektrum 19- Karadon NMP/CS₂ karışımı ile USE ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu a: orijinal kömür, b ekstrakt, c: artık



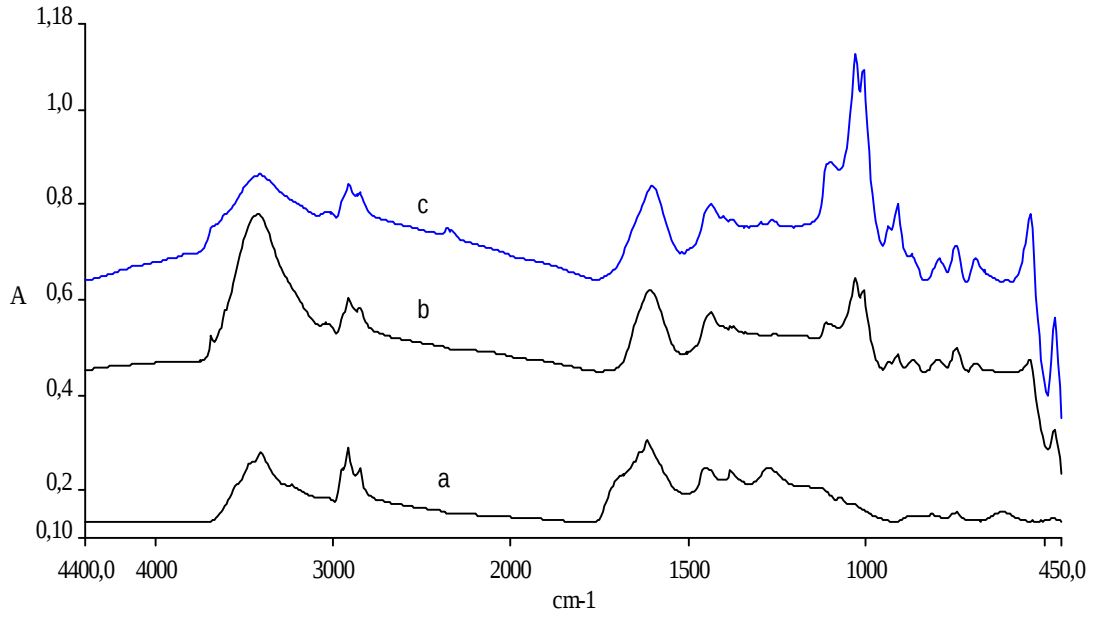
Spektrum 20- NMP ile şişmiş Karadon kömürünün NMP/CS₂ karışımı ile USE ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu a: orijinal kömür, b:artık, c: ekstrakt



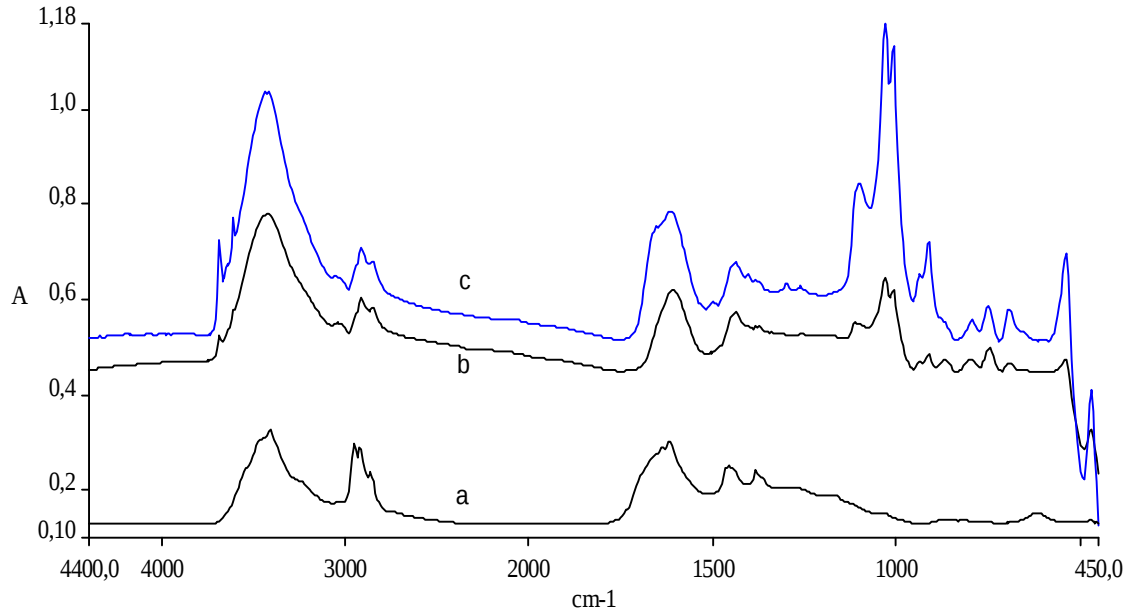
Spektrum 21- EDA ile şişmiş Karadon kömürünün NMP/CS₂ karışımı ile USE ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu a: ekstrakt, b: orijinal kömür, c: artık



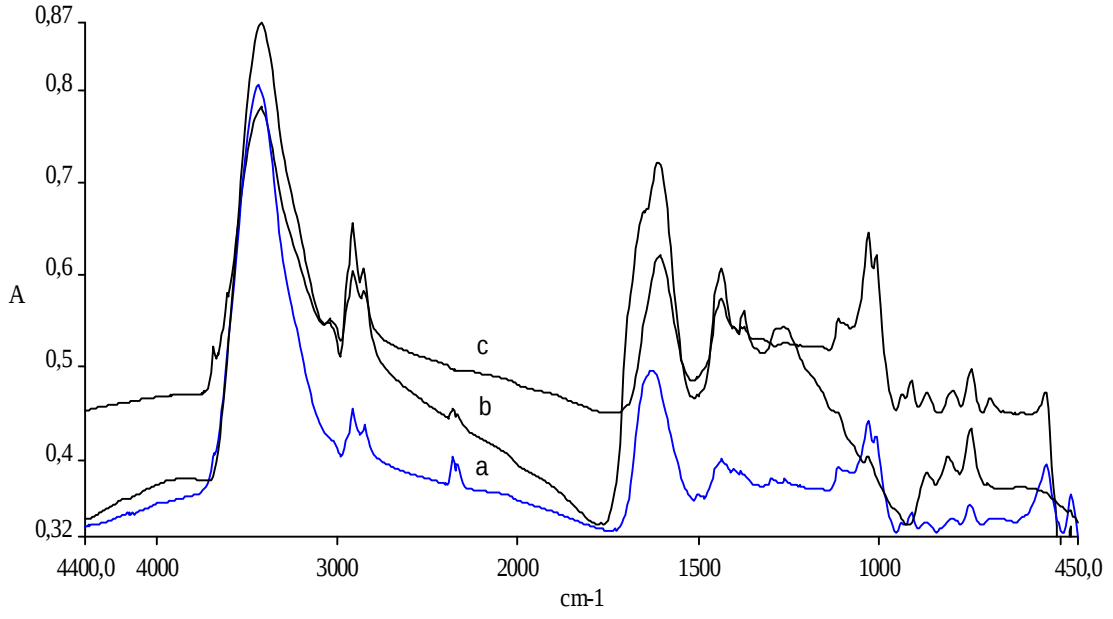
Spektrum 22- Karadon kömürünün NMP/EDA karışımı ile USE ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu a: ekstrakt, b: orijinal kömür, c: artık



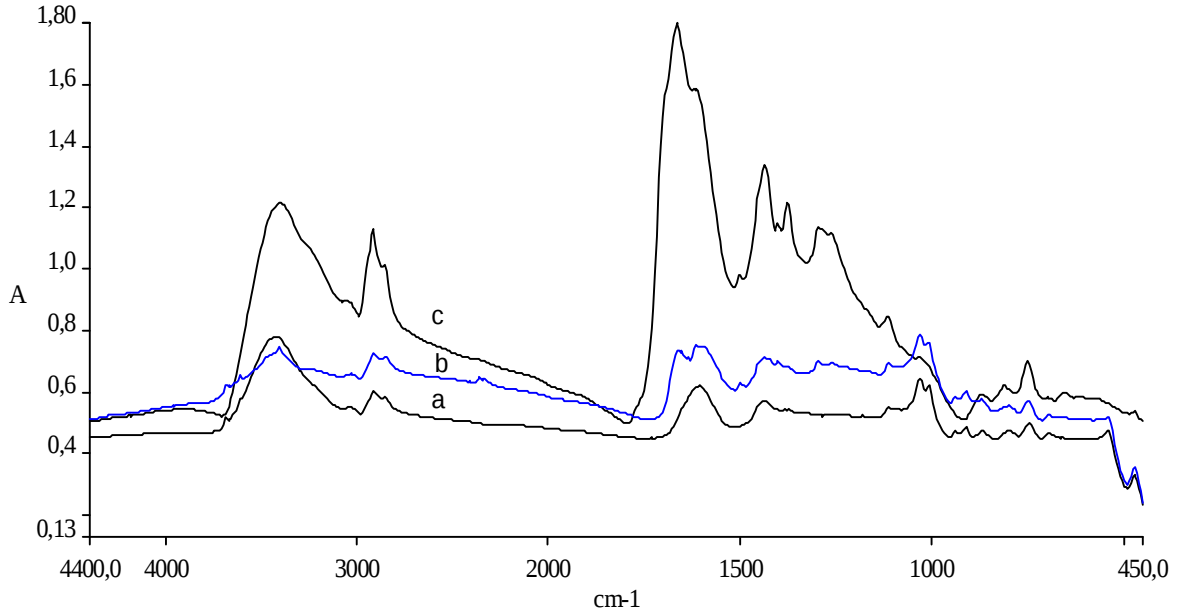
Spektrum 23- NMP ile şişmiş Karadon kömürünün NMP/EDA karışımı ile USE ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu a: ekstrakt, b:orijinal kömür, c: artık



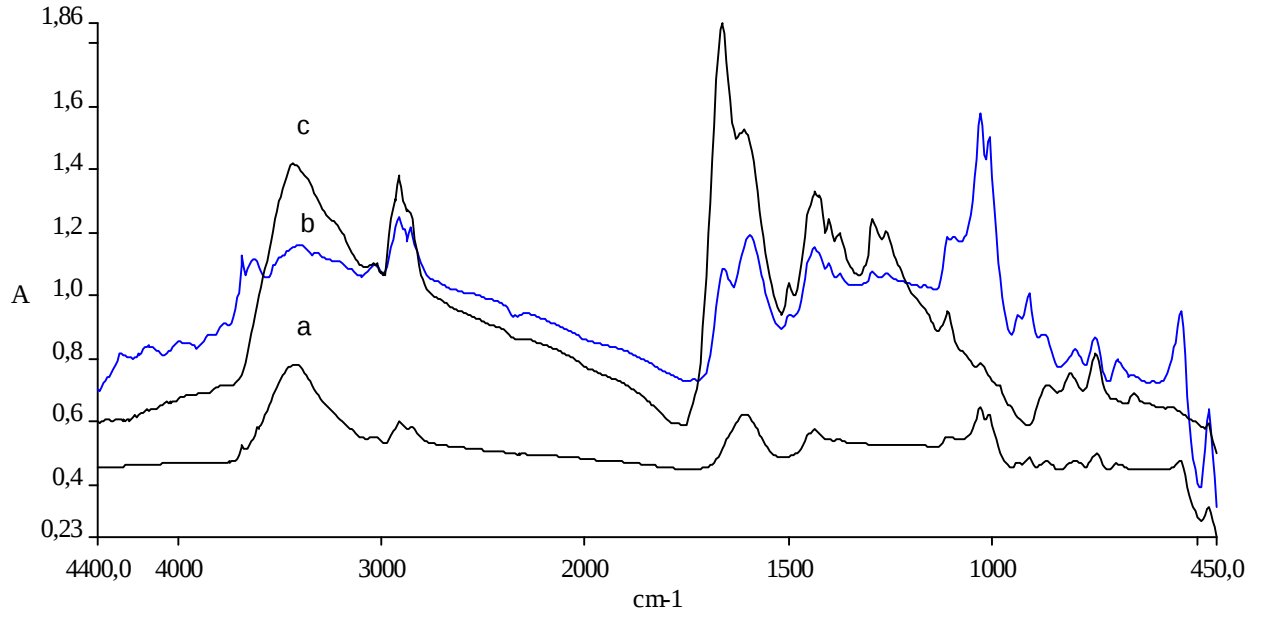
Spektrum 24- EDA ile şişmiş Karadon kömürünün NMP/EDA karışımı ile USE ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu a: ekstrakt, b:orijinal kömür, c: artık



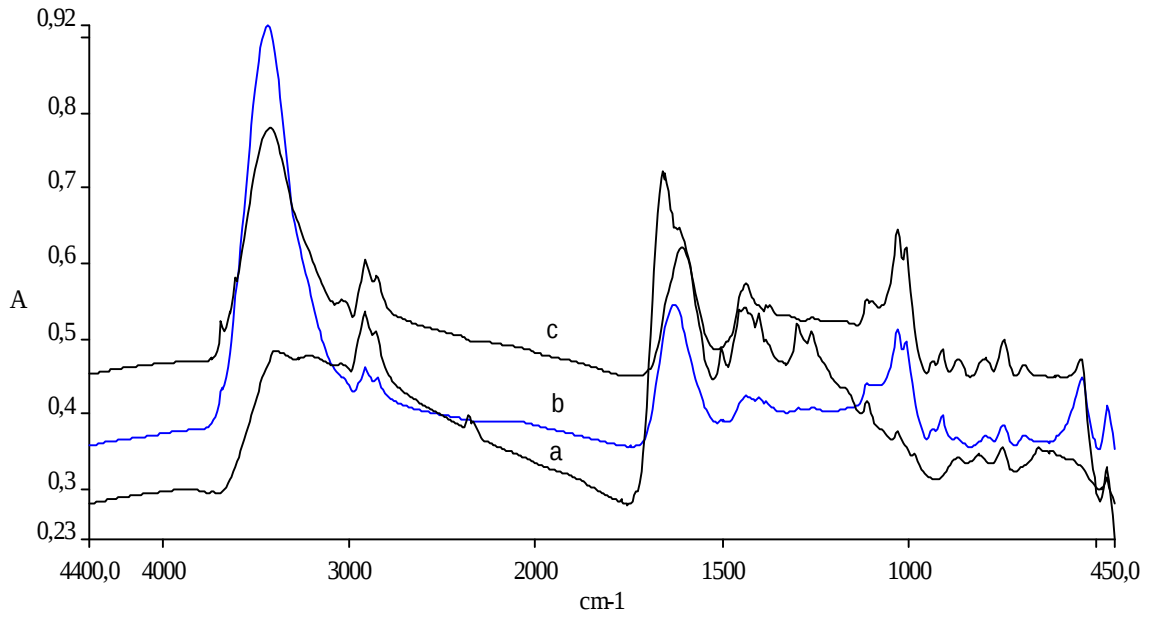
Spektrum 25- Karadon kömürünün NMP ile GSK ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu a: artık, b:ekstrakt, c: orijinal kömür



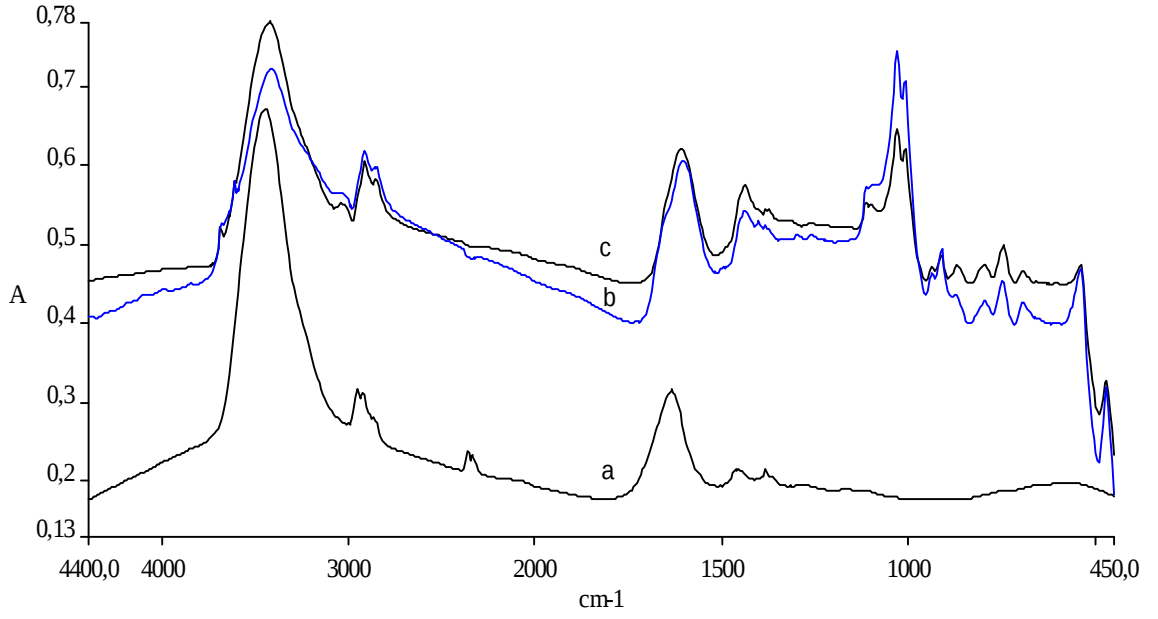
Spektrum 26- NMP ile şişirilmiş Karadon kömürünün NMP ile ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu a: artık, b:ekstrakt, c: orijinal kömür



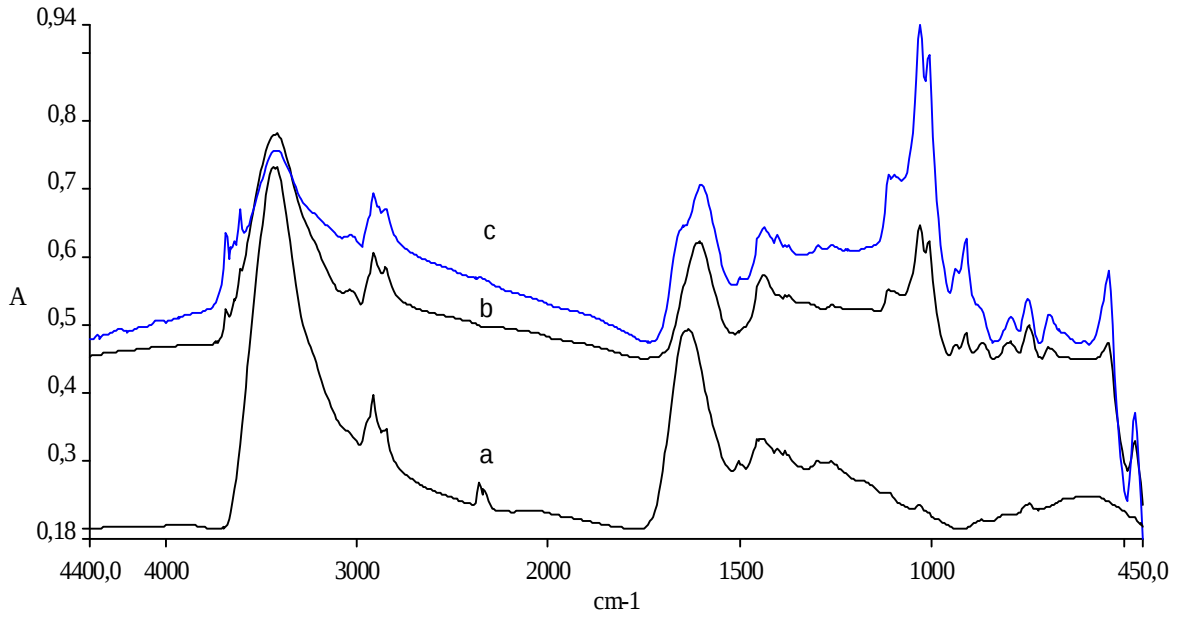
Spektrum 27- EDA ile şişirilmiş Karadon kömürünün NMP ile ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu a: orijinal kömür, b:artık, c: ekstrakt



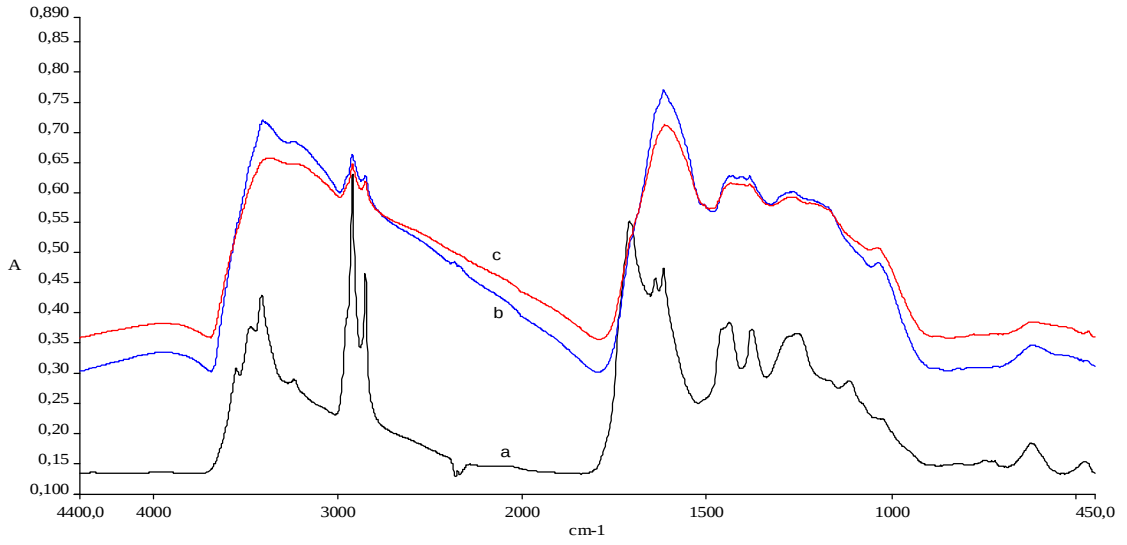
Spektrum 28- Karadon kömürünün NMP/EDA ile GSK ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu a: ekstrakt, b:artık, c: orijinal kömür



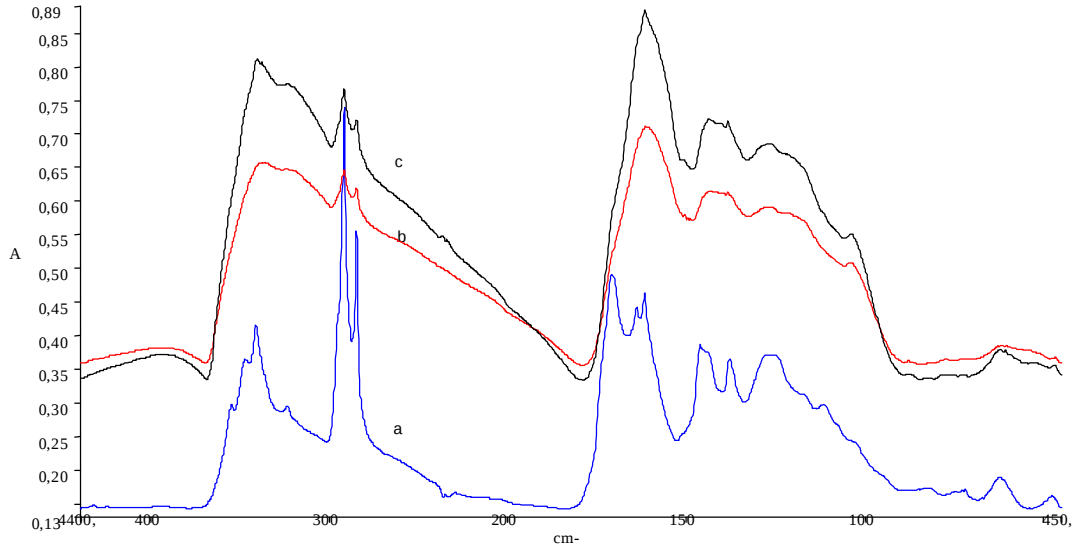
Spektrum 29- NMP ile şişirilmiş Karadon kömürünün NMP/EDA ile GSK ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu a: ekstrakt, b:artık, c: orijinal kömür



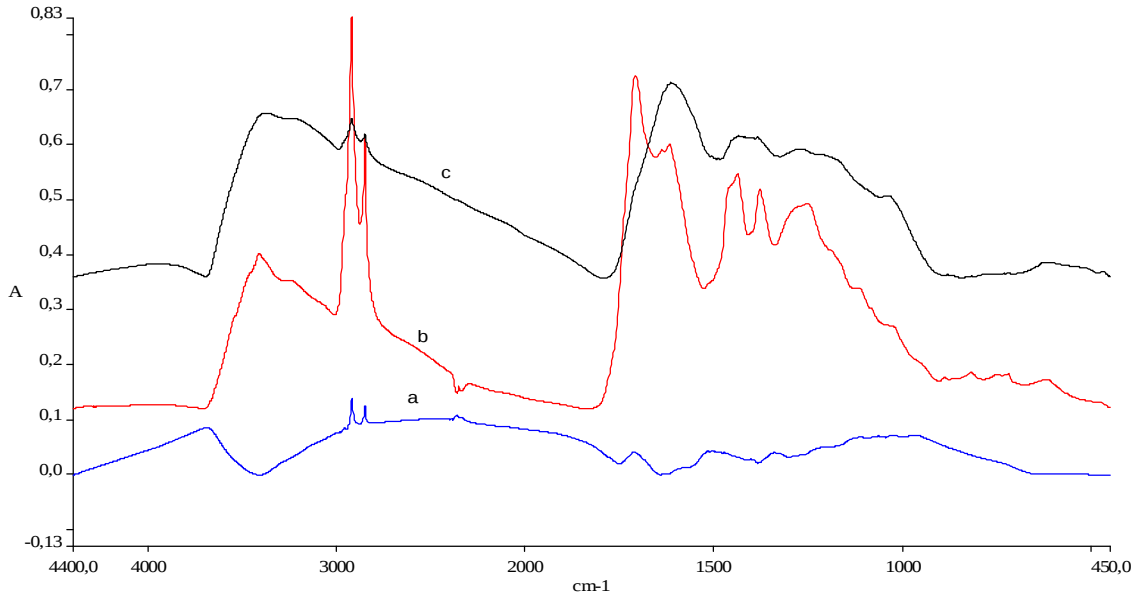
Spektrum 30- EDA ile şişirilmiş Karadon kömürünün NMP/EDA ile GSK ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu a: ekstrakt, b: orijinal kömür, c: artık



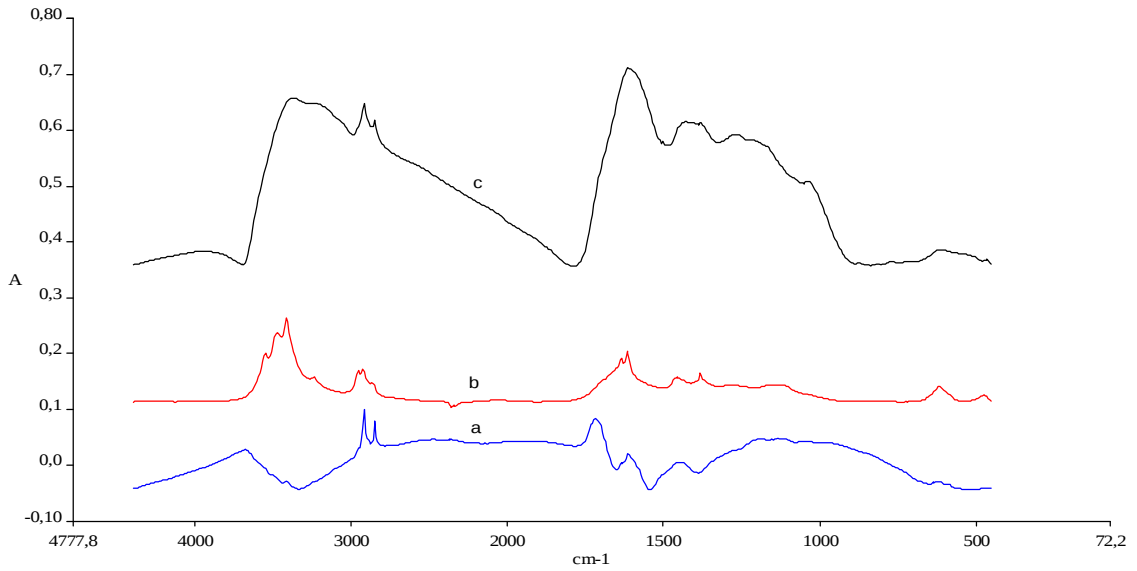
Spektrum 31-Çayırhan Kömürünün NMP/CS₂ karışımı ile USE ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu a: ekstrakt, b: orijinal kömür, c: artık.



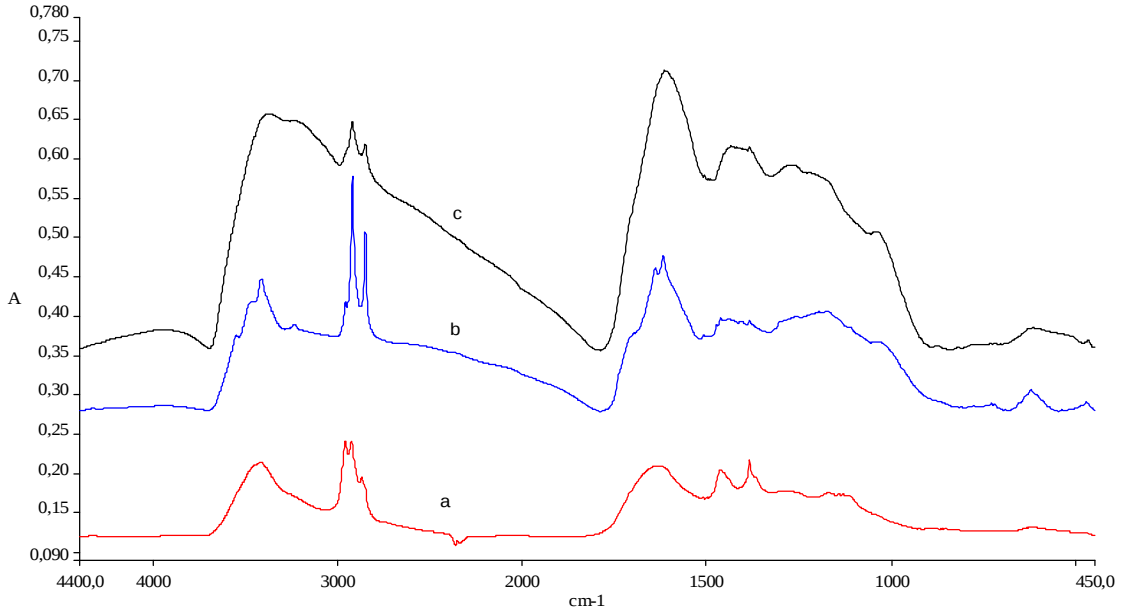
Spektrum 32- NMP ile şişirilmiş Çayırhan Kömürünün NMP/CS₂ ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu a: Ekstrakt, b: Artık, c: orijinal kömür.



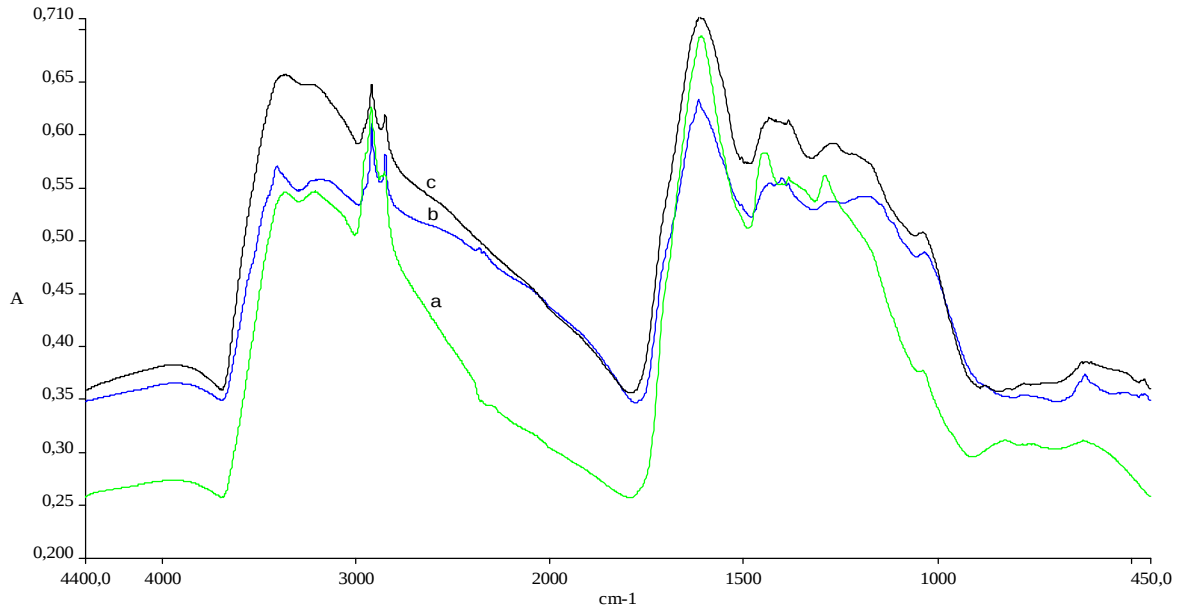
Spektrum 33- EDA ile şişirilmiş Çayırhan kömürünün NMP/CS₂ karışımı ile USE ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu a: artık, b: ekstrakt, c: orijinal kömür



Spektrum 34- Çayırhan kömürünün NMP/EDA karışımı ile ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu a: artık, b: ekstrakt, c: orijinal kömür



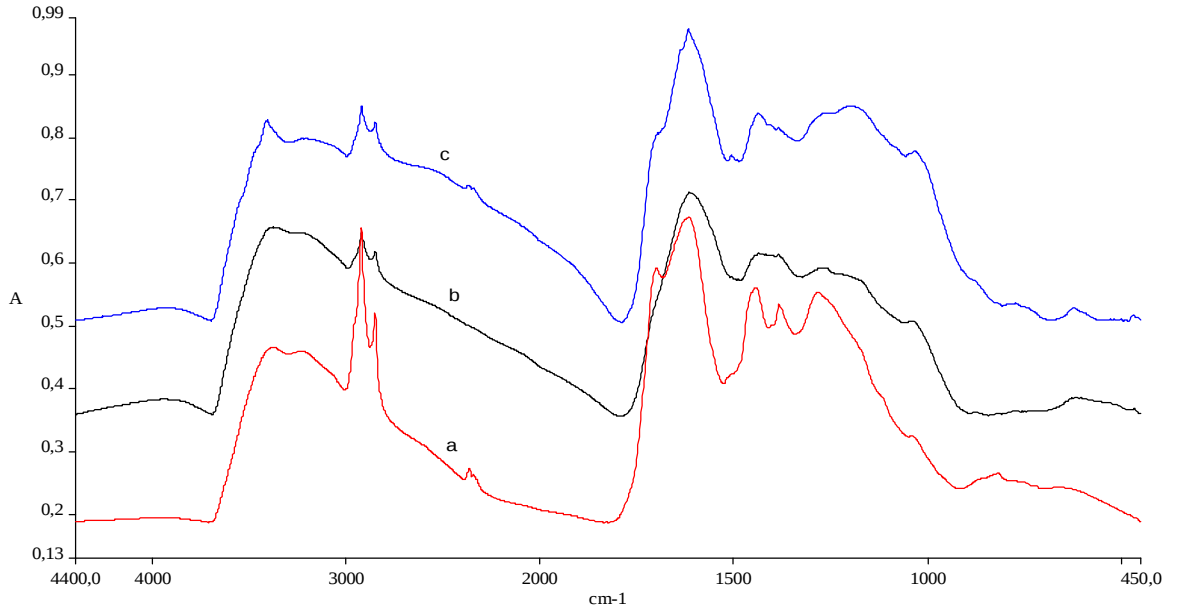
Spektrum 35- NMP ile Şişirilmiş Çayırhan kömürünün NMP/EDA karışımı ile USE ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu, a: Ekstrakt, b: artık, c: orijinal kömür



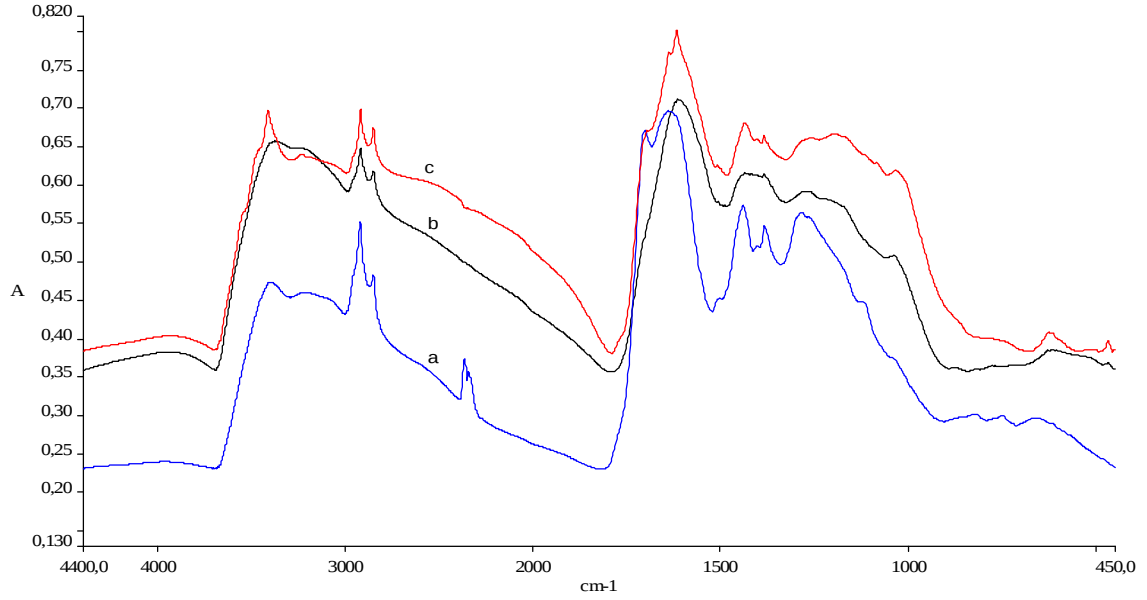
Spektrum 36- EDA ile Şişirilmiş Çayırhan kömürünün NMP/EDA karışımı ile USE ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu, a: Ekstrakt, b: artık, c: orijinal kömür



Spektrum 37- Çayırhan kömürünün NMP ile GSK ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu, a: Ekstrakt, b orijinal kömür, c: artık.



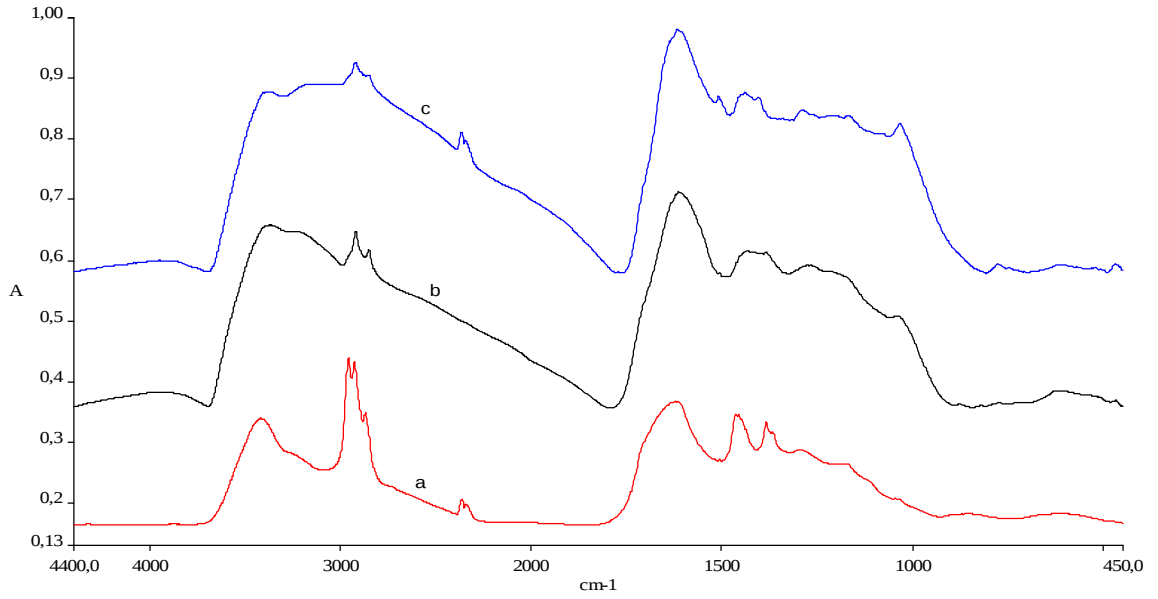
Spektrum 38-NMP ile Şişirilmiş Çayırhan kömürünün NMP ile GSK ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu, a: Ekstrakt, b orijinal kömür, c: artık.



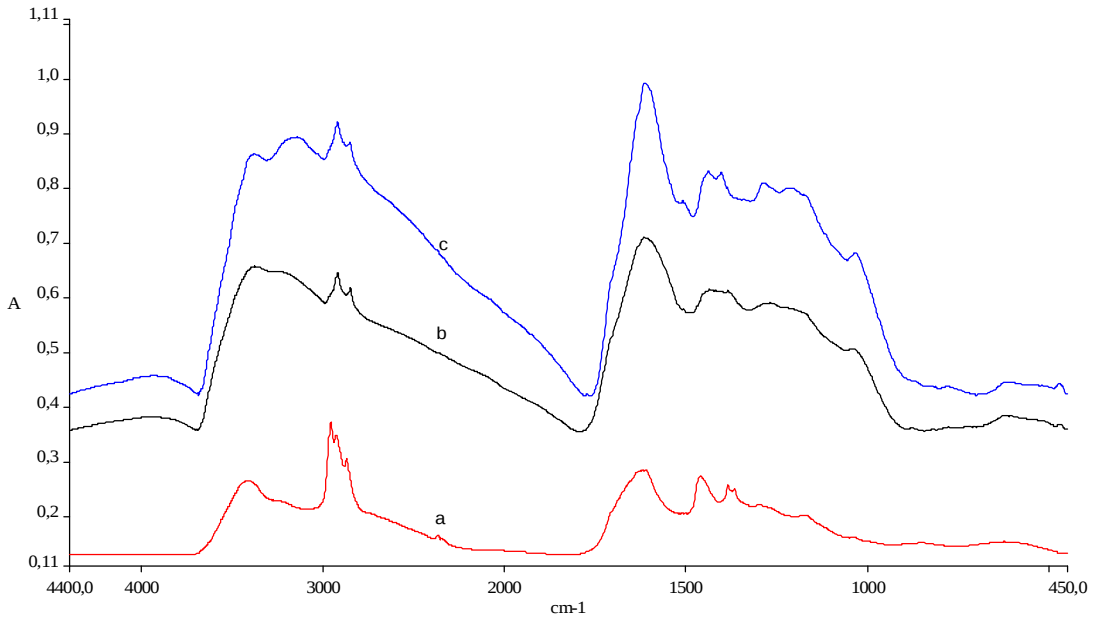
Spektrum 39-EDA ile Şişirilmiş Çayırhan kömürünün NMP ile GSK ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu, a: Ekstrakt, b: orijinal kömür, c: artık.



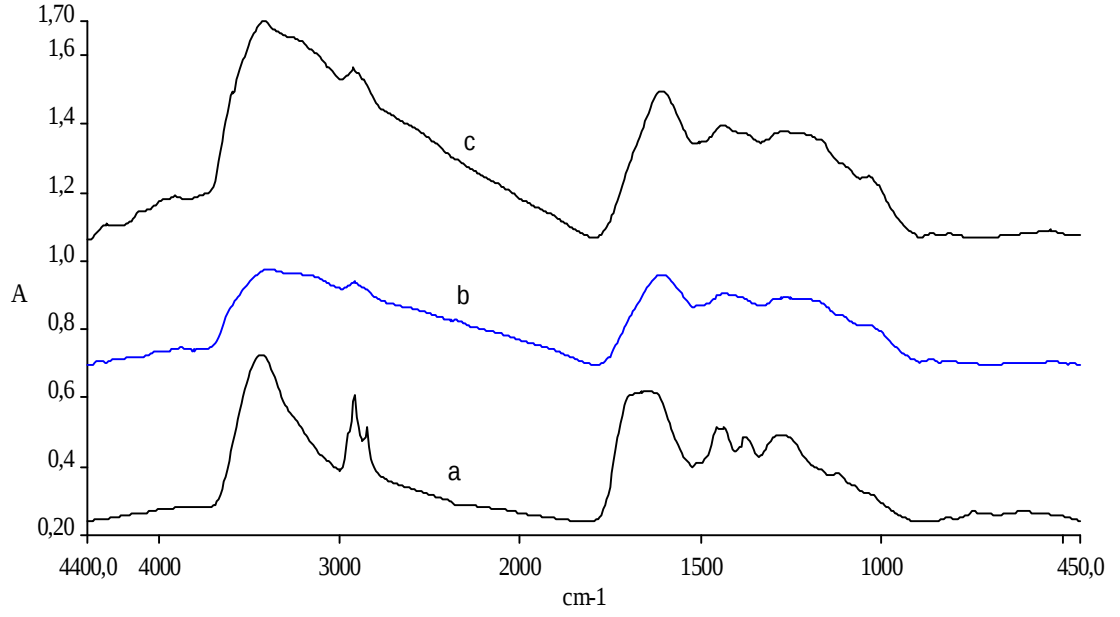
Spektrum 40- Çayırhan kömürünün NMP-EDA ile GSK ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu, a: orijinal kömür, b: Ekstrakt, c: artık.



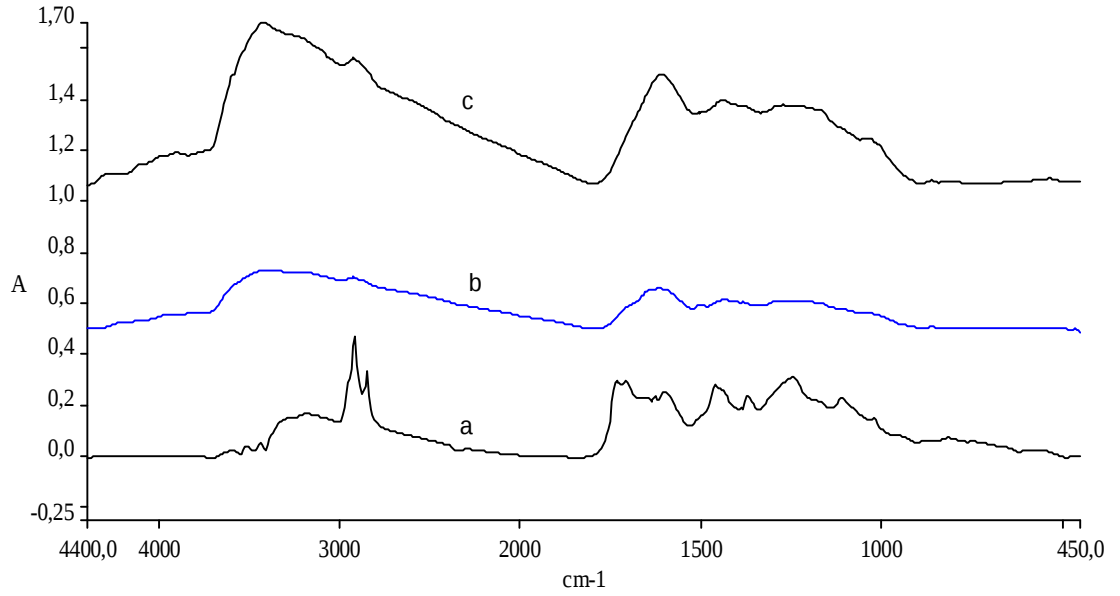
Spektrum 41- NMP ile Şişirilmiş Çayırhan kömürünün NMP-EDA ile GSK ekstraksiyonuna FTIR Spektrumu, a: ekstrakt, b: orijinal kömür, c: artık.



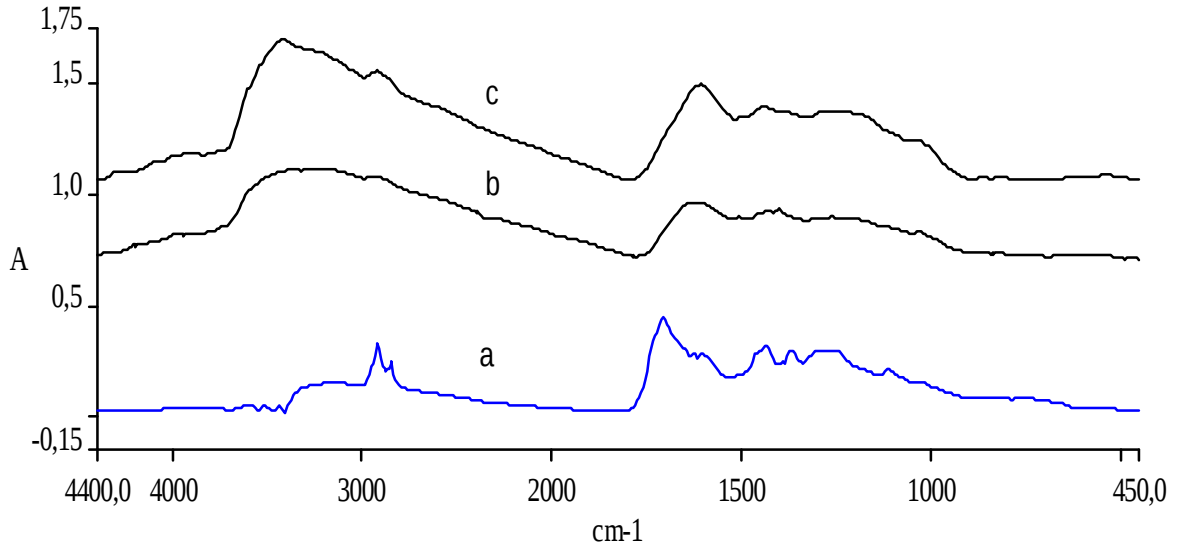
Spektrum 42- EDA ile Şişirilmiş Çayırhan kömürünün NMP-EDA ile GSK ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu, a: Ekstrakt, b: orijinal kömür, c: artık.



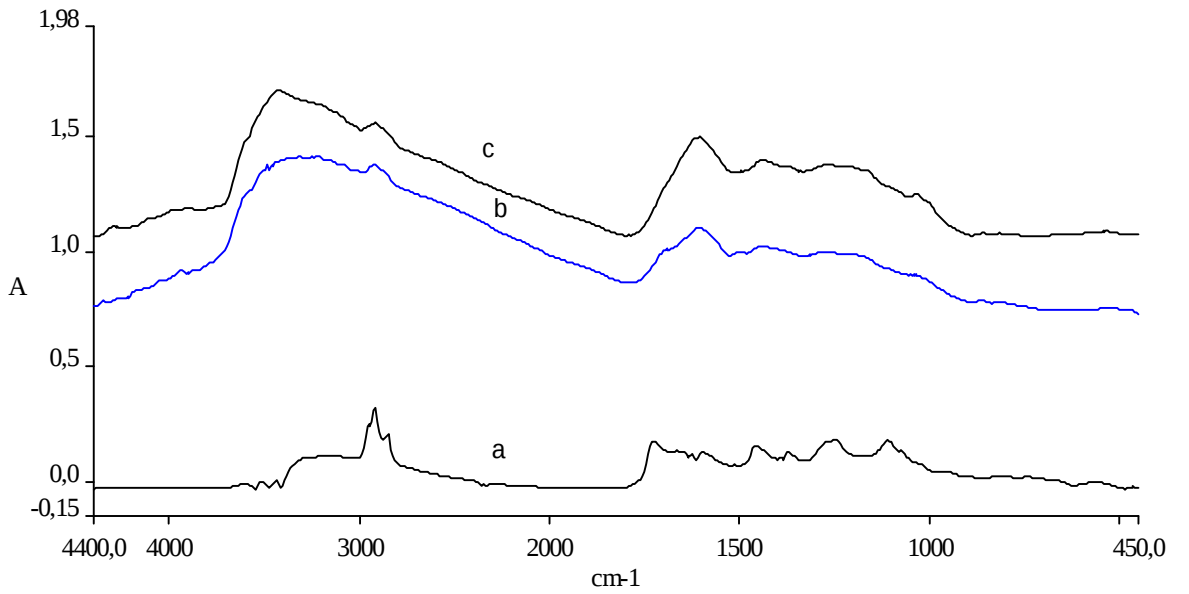
Spektrum 43- Soma Kömürünün NMP/CS₂ karışımı ile USE ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu a: ekstrakt, b: artık., c: orijinal kömür



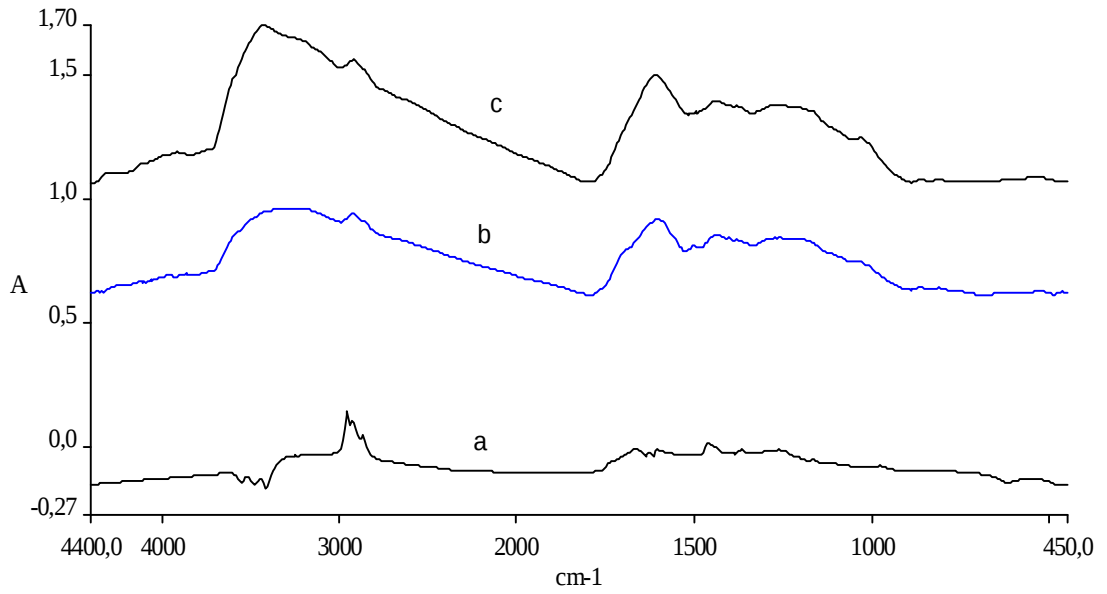
Spektrum 44- NMP ile şişirilmiş Soma Kömürünün NMP/CS₂ karışımı ile USE ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu a: ekstrakt, b: artık, c: orijinal kömür.



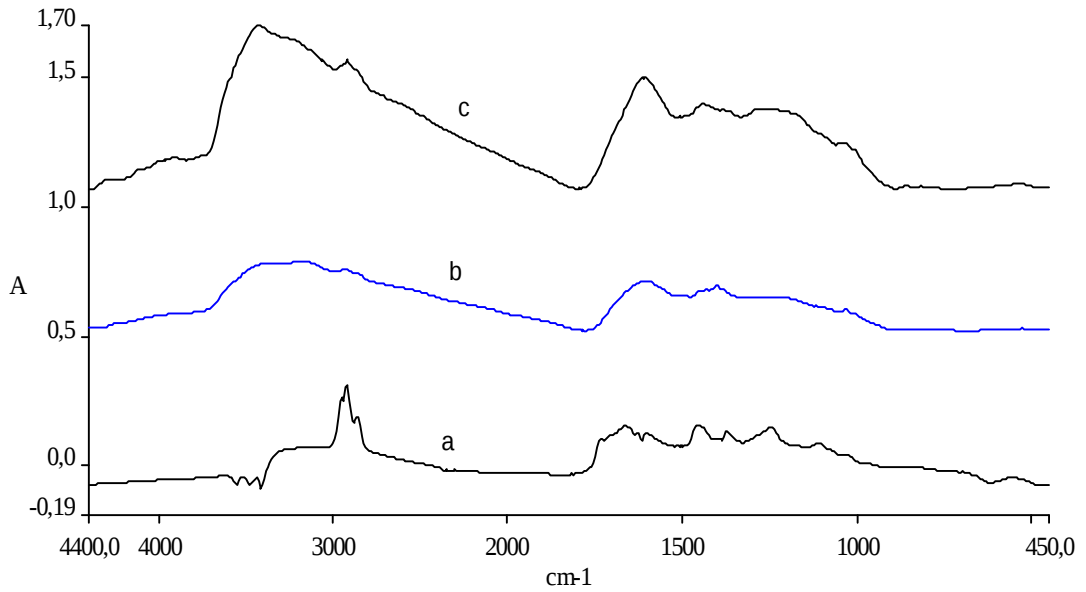
Spektrum 45- EDA ile şişirilmiş Soma kömürünün NMP/CS₂ karışımı ile USE ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu a: ekstrakt, b: orijinal kömür, c: artık



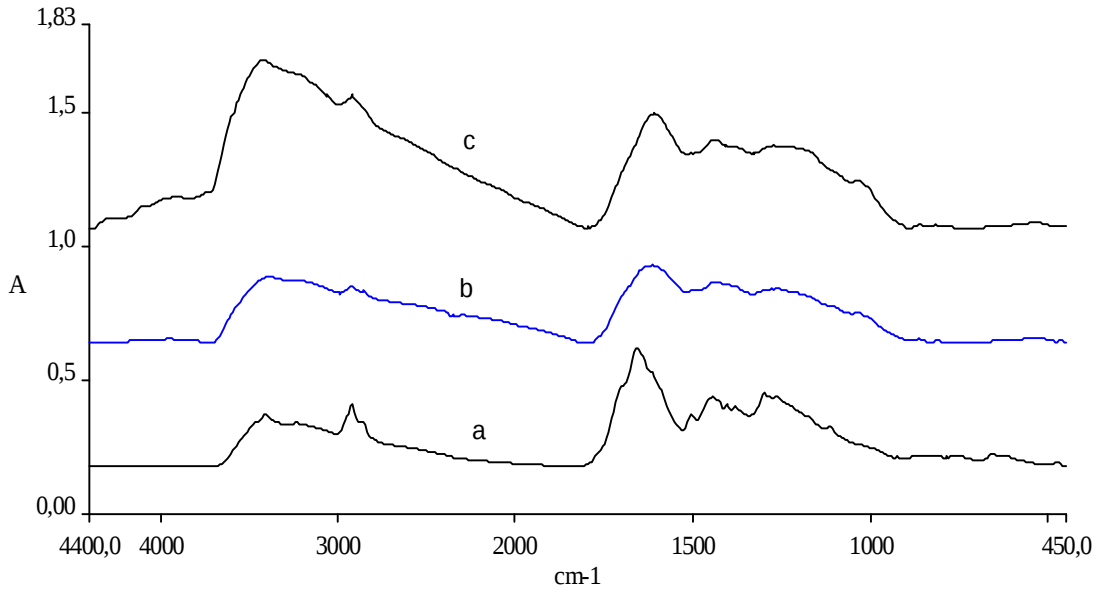
Spektrum 46- Soma kömürünün NMP/EDA karışımı ile USE ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu a: ekstrakt, b: artık, c: orijinal kömür



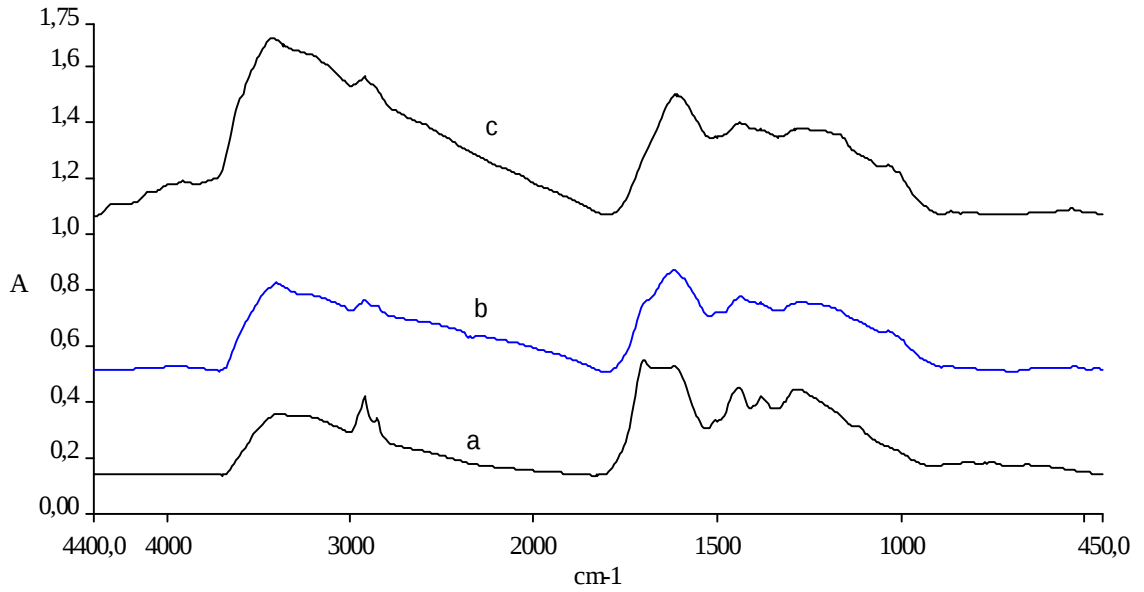
Spektrum 47- NMP ile Şişirilmiş soma kömürünün NMP/EDA karışımı ile USE ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu, a: ekstrakt, b: artık, c: orijinal kömür



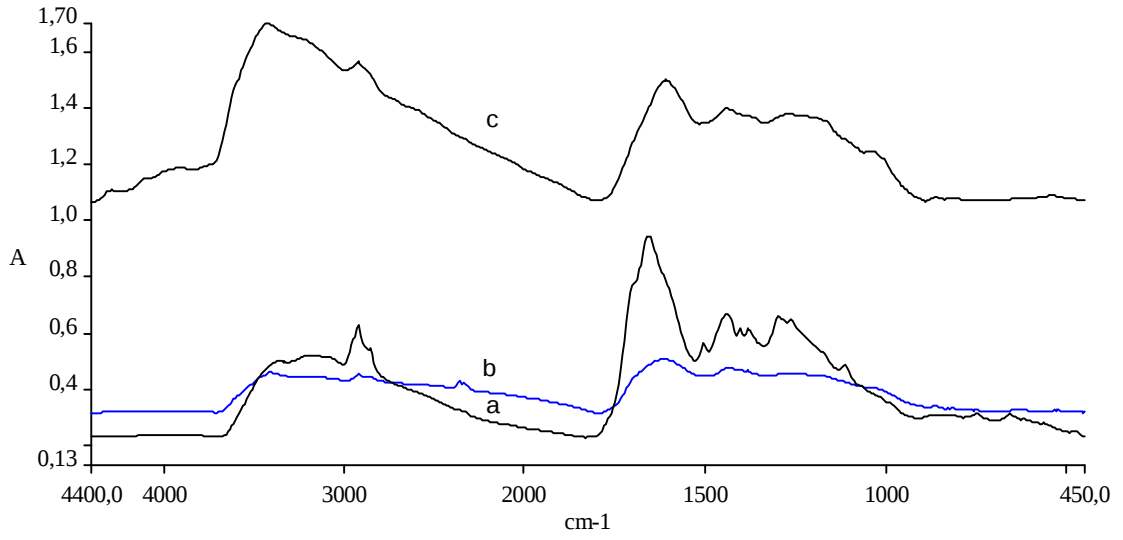
Spektrum 48- EDA ile Şişirilmiş Çayırhan kömürünün NMP/EDA karışımı ile USE ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu, a: Ekstrakt, b: artık, c: orijinal kömür



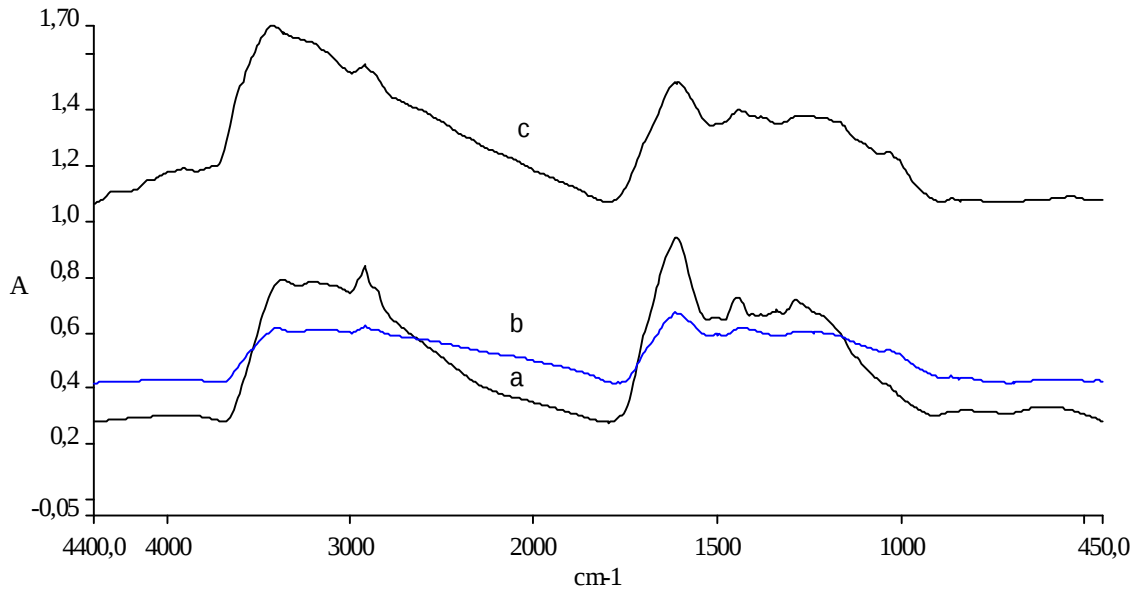
Spektrum 49- Soma kömürünün NMP ile GSK ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu, a: Ekstrakt, b: artık., c: orijinal kömür



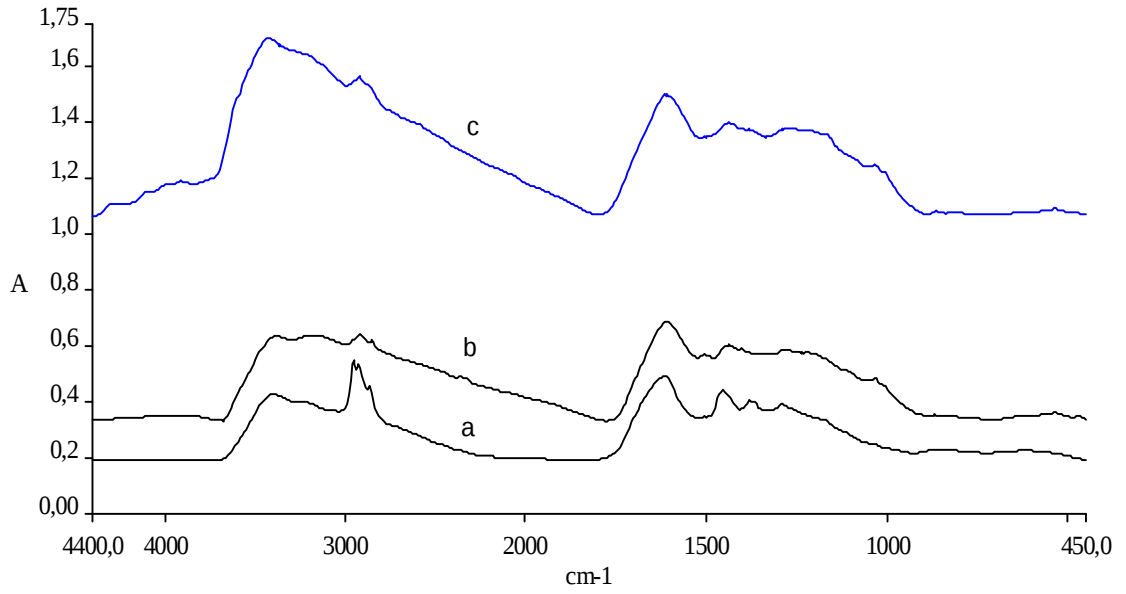
Spektrum 50-NMP ile Şişirilmiş Çayırhan kömürünün NMP ile GSK ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu, a: Ekstrakt, b orijinal kömür, c: artık.



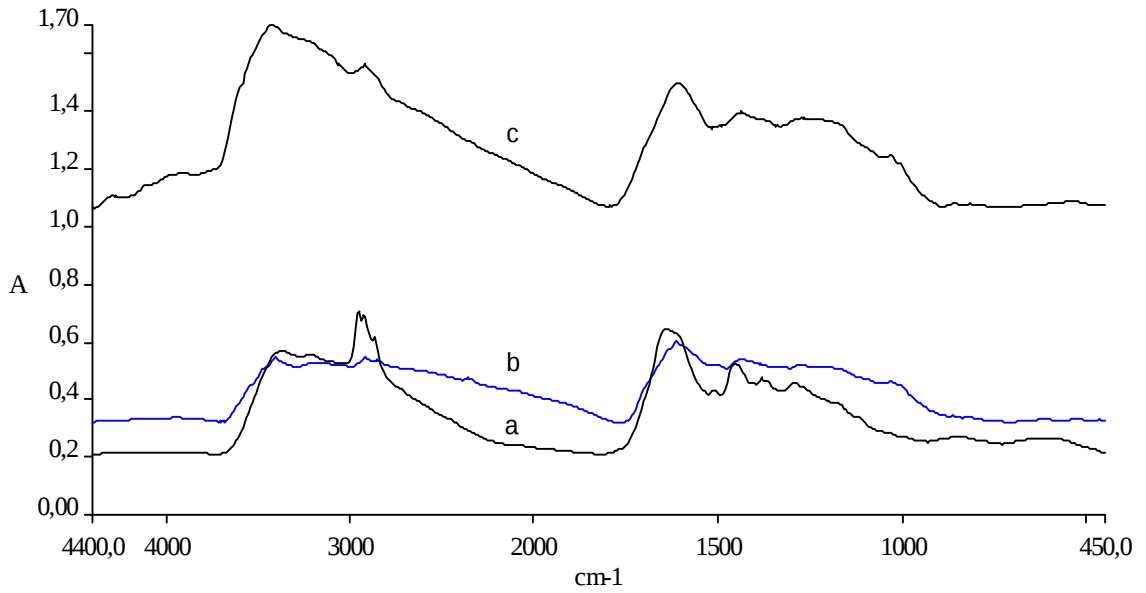
Spektrum 51- EDA ile Şişirilmiş Soma kömürünün NMP ile GSK ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu, a: Ekstrakt, b: artık, c: orijinal kömür



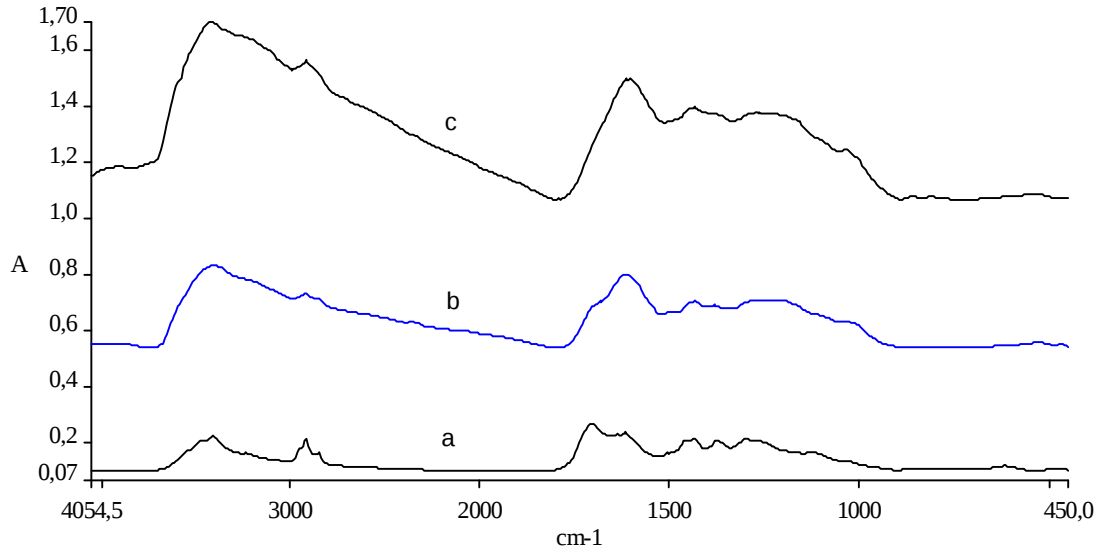
Spektrum 52- Soma kömürünün NMP-EDA ile GSK ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu, a orijinal kömür:, b: Ekstrakt, c: artık.



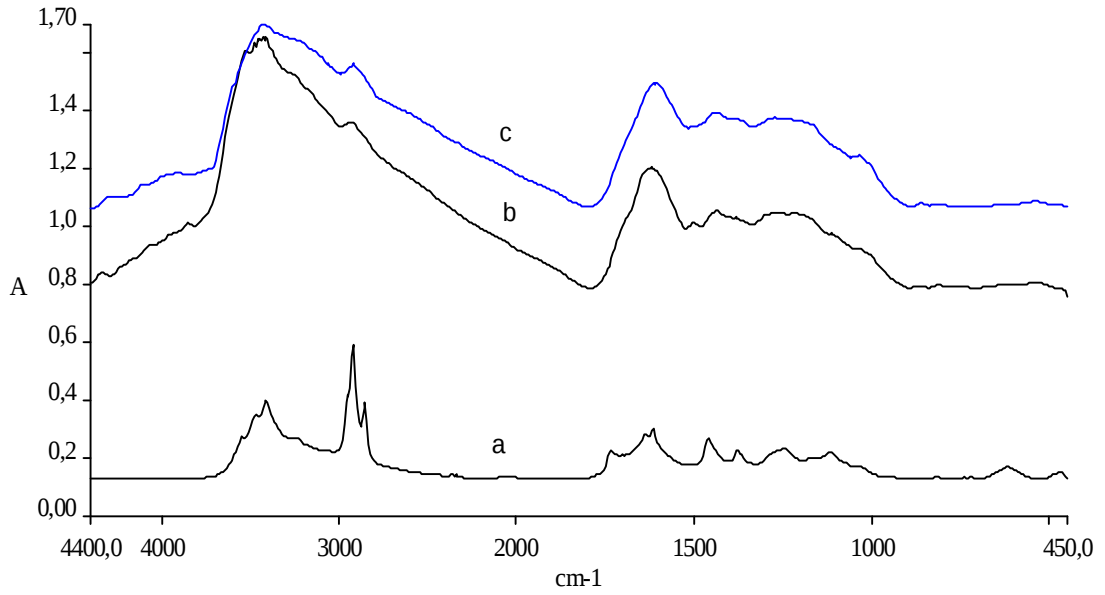
Spektrum 53- NMP ile Şişirilmiş soma kömürünün NMP-EDA ile GSK ekstraksiyonuna FTIR Spektrumu, a: Ekstrakt, b: artık, c: orijinal kömür



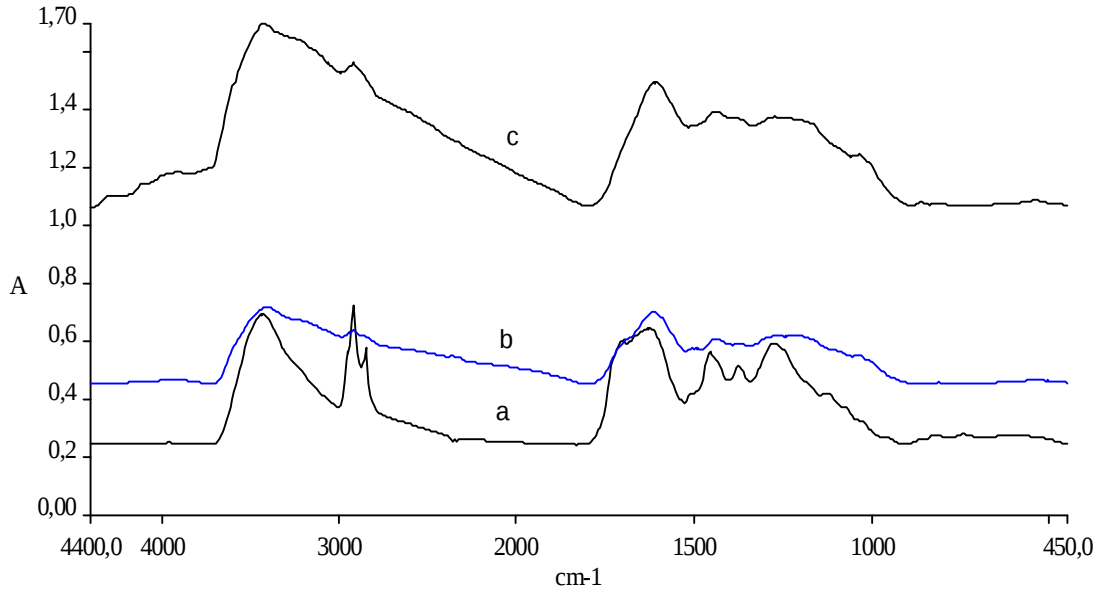
Spektrum 54- EDA ile Şişirilmiş Soma kömürünün NMP-EDA ile GSK ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu, a: Ekstrakt, b: artık., c: orijinal kömür



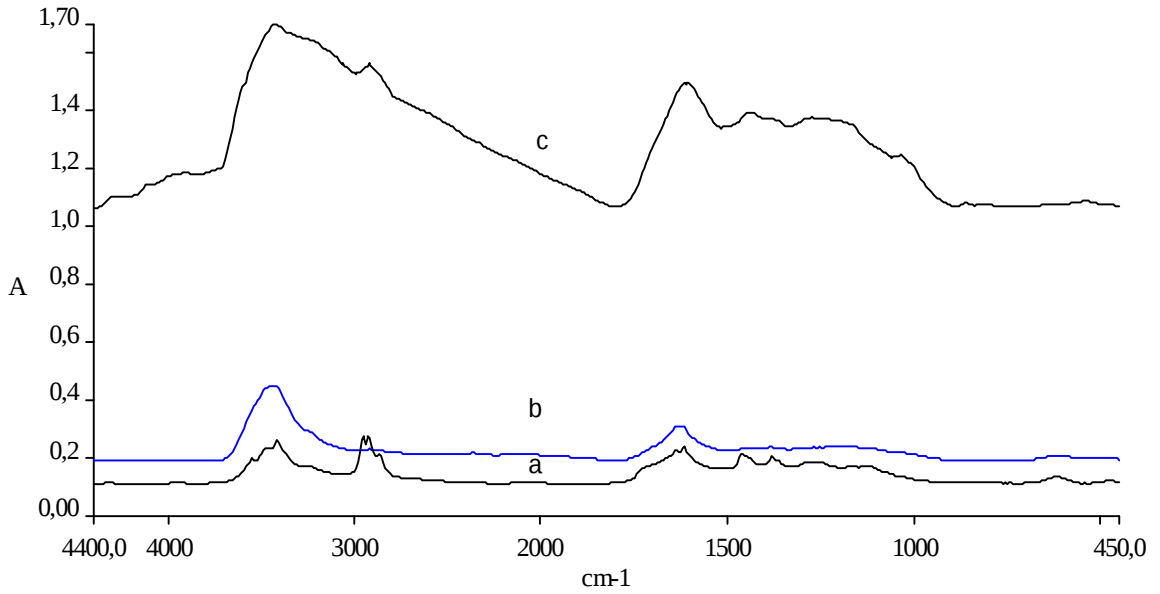
Spektrum 55- 0.1 M FA ile işlemden geçmiş Soma Kömürünün NMP/CS₂ karışımı ile USE ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu a: ekstrakt, b: artık., c: orijinal kömür



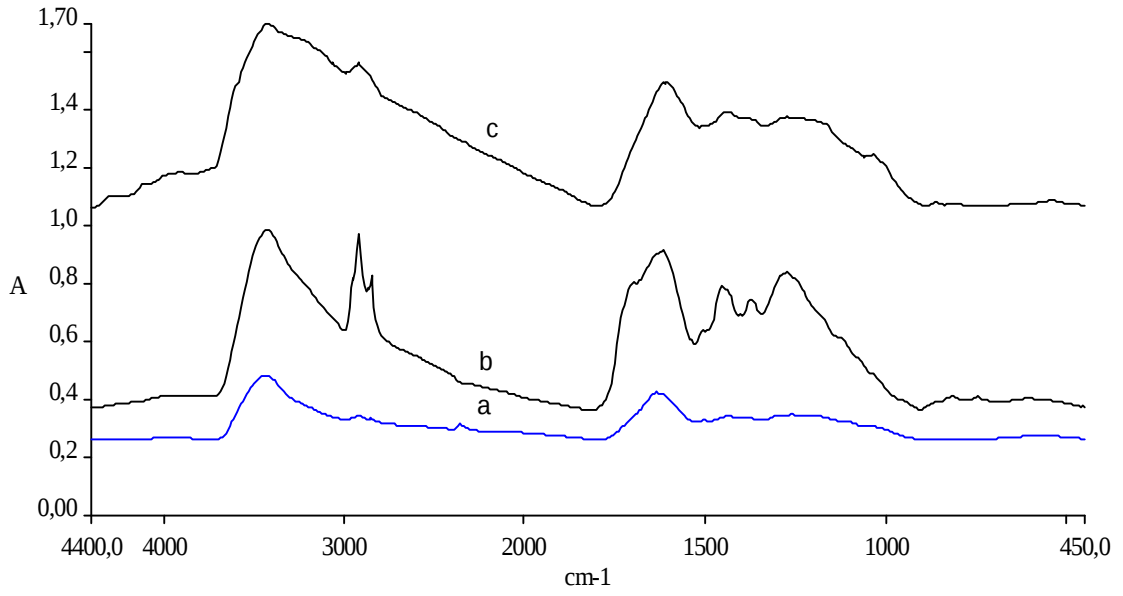
Spektrum 56- 0.1 M FA ile işlemden geçmiş Soma Kömürünün NMP/EDA karışımı ile USE ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu a: ekstrakt, b: artık., c: orijinal kömür



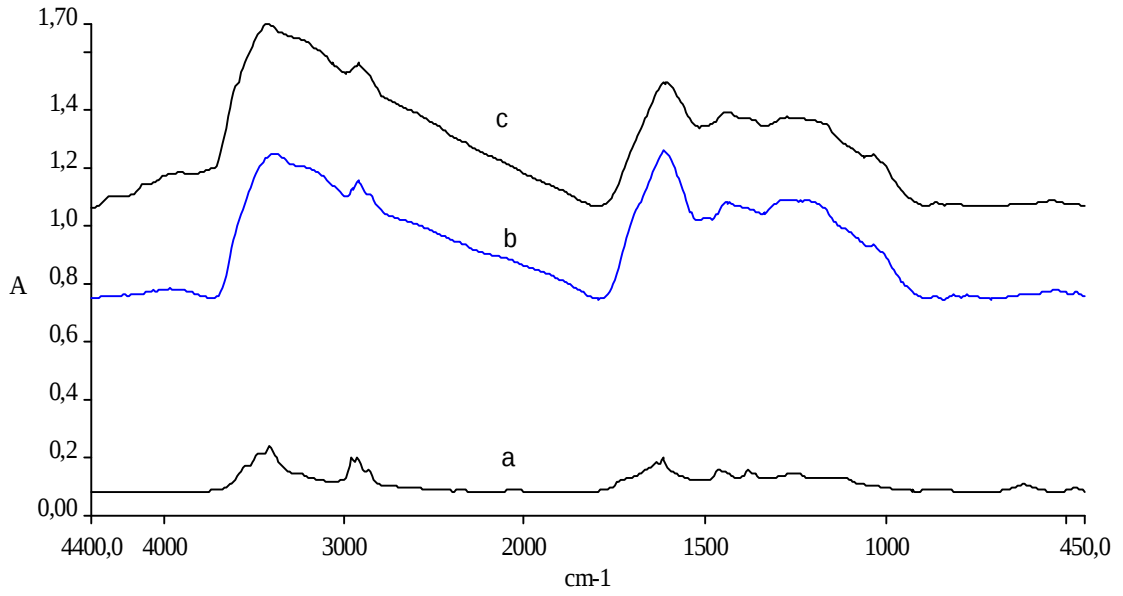
Spektrum 57- 0.5 M FA ile işleminden geçmiş Soma Kömürünün NMP/CS₂ karışımı ile USE ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu a: ekstrakt, b: artık., c: orijinal kömür



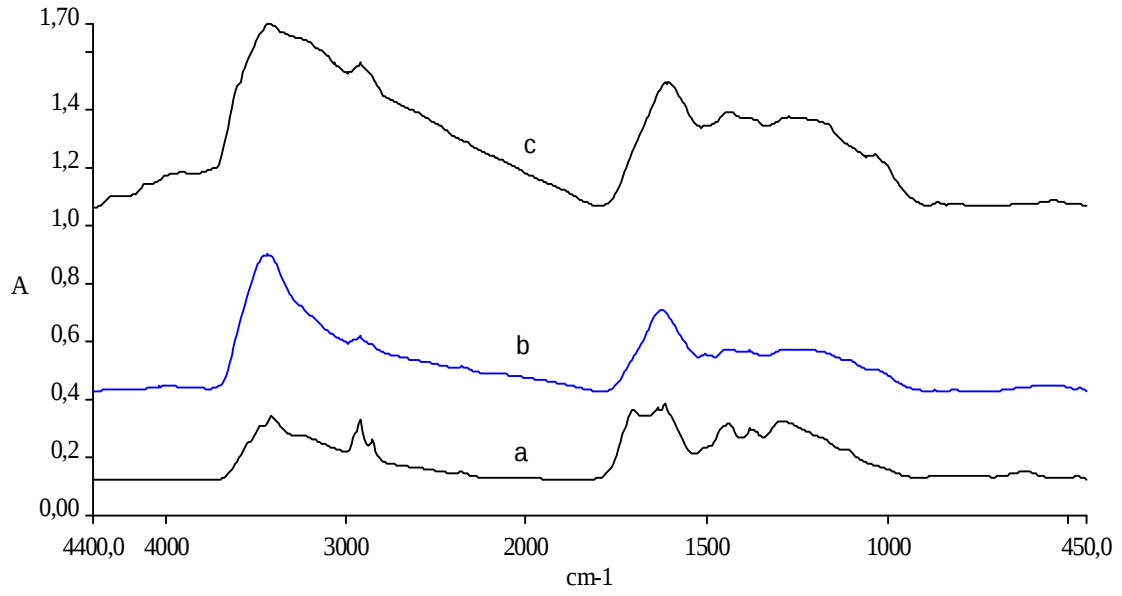
Spektrum 58- 0.5 M FA ile işleminden geçmiş Soma Kömürünün NMP/EDA karışımı ile USE ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu a: ekstrakt, b: artık., c: orijinal kömür



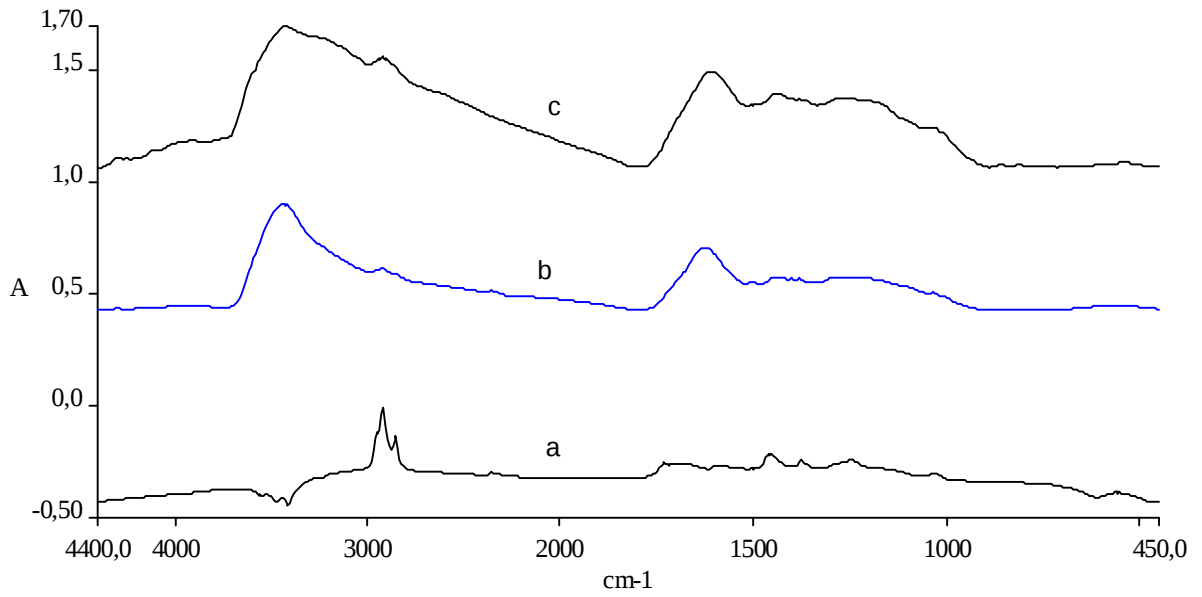
Spektrum 59- 0.1 M OA ile işlemden geçmiş Soma Kömürünün NMP/CS₂ karışımı ile USE ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu a: artık, b: ekstrakt, c: orijinal kömür



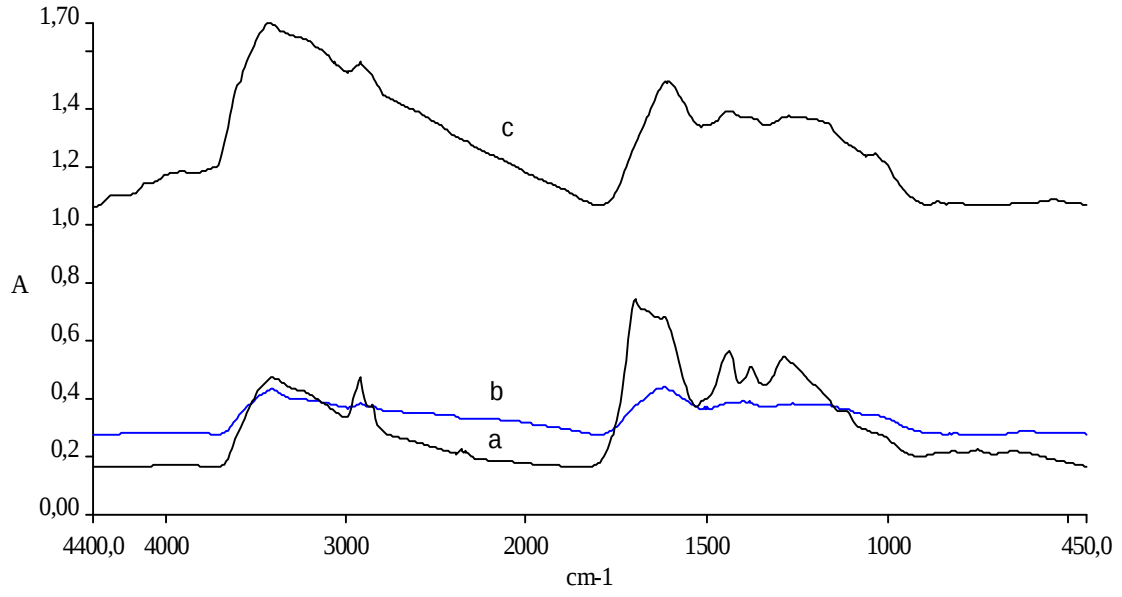
Spektrum 60- 0.1 M OA ile işlemden geçmiş Soma Kömürünün NMP/EDA karışımı ile USE ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu a: ekstrakt, b: artık., c: orijinal kömür



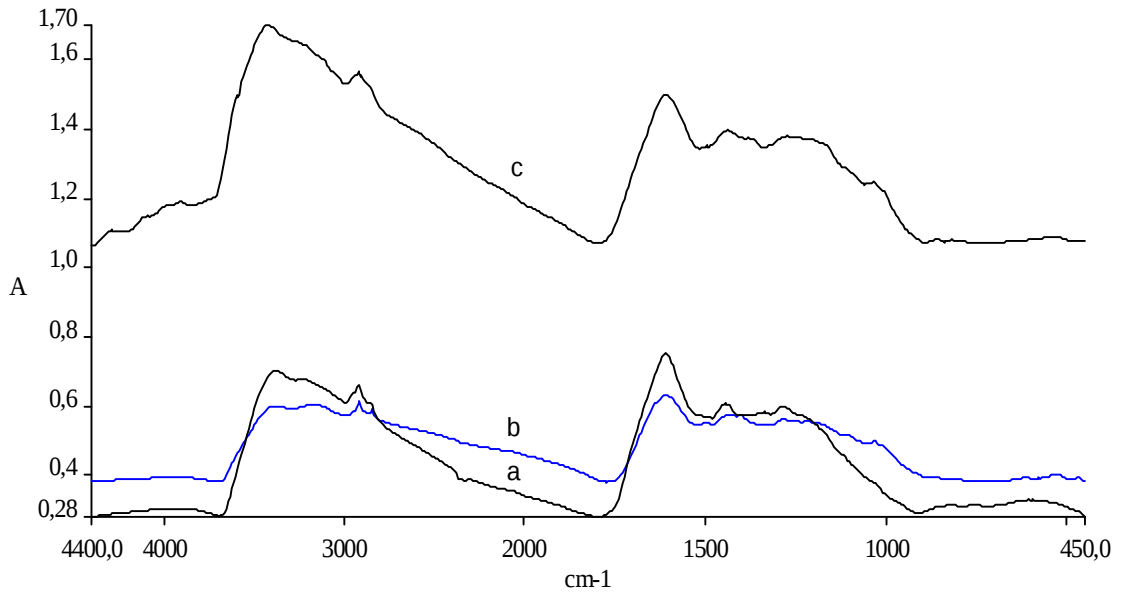
Spektrum 61- 0.5 M OA ile işlemden geçmiş Soma Kömürünün NMP/CS₂ karışımı ile USE ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu a: artık, b: ekstrakt, c: orijinal kömür



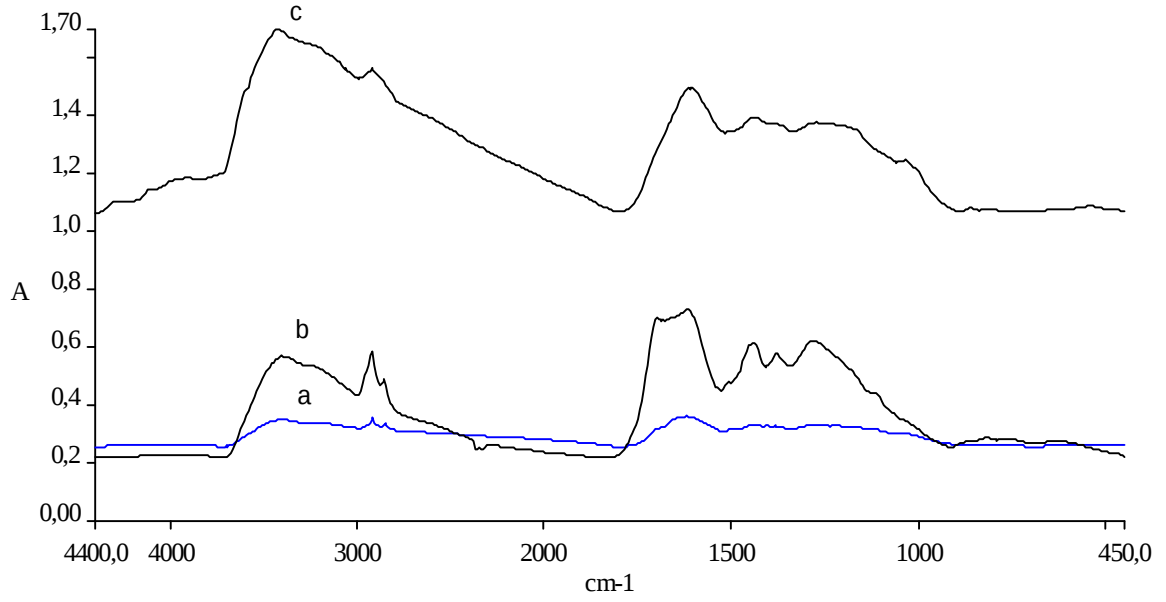
Spektrum 62- 0.5 M OA ile işlemden geçmiş Soma Kömürünün NMP/EDA karışımı ile USE ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu a: ekstrakt, b: artık., c: orijinal kömür



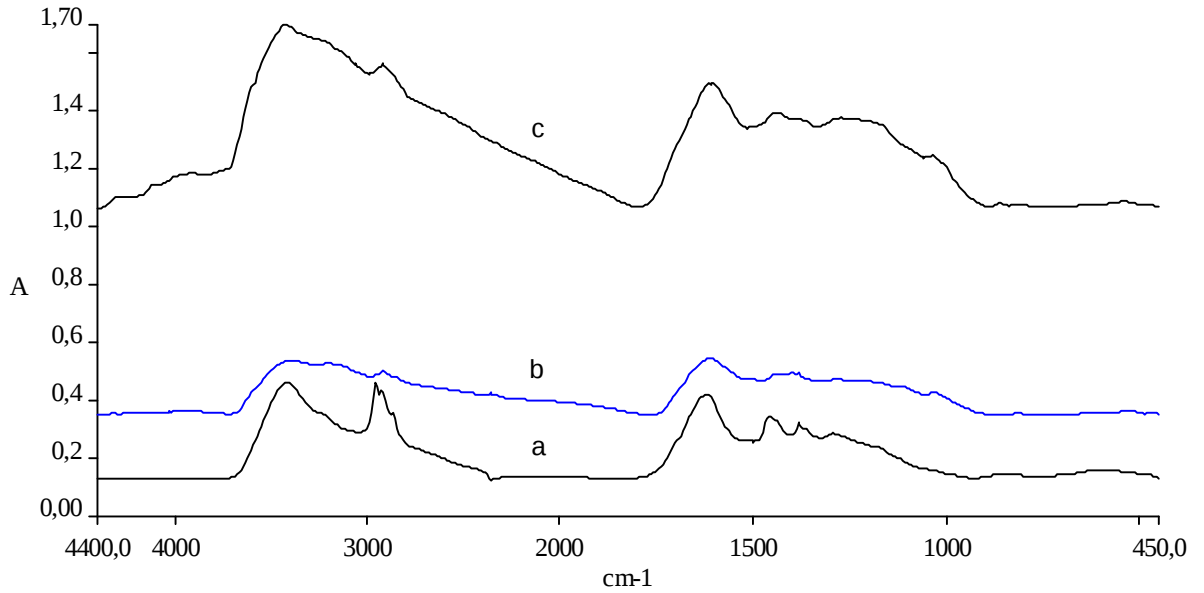
Spektrum 63- 0.1 M FA ile işlemden geçmiş Soma Kömürünün NMP karışımı ile GSK ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu a: ekstrakt, b: artık., c: orijinal kömür



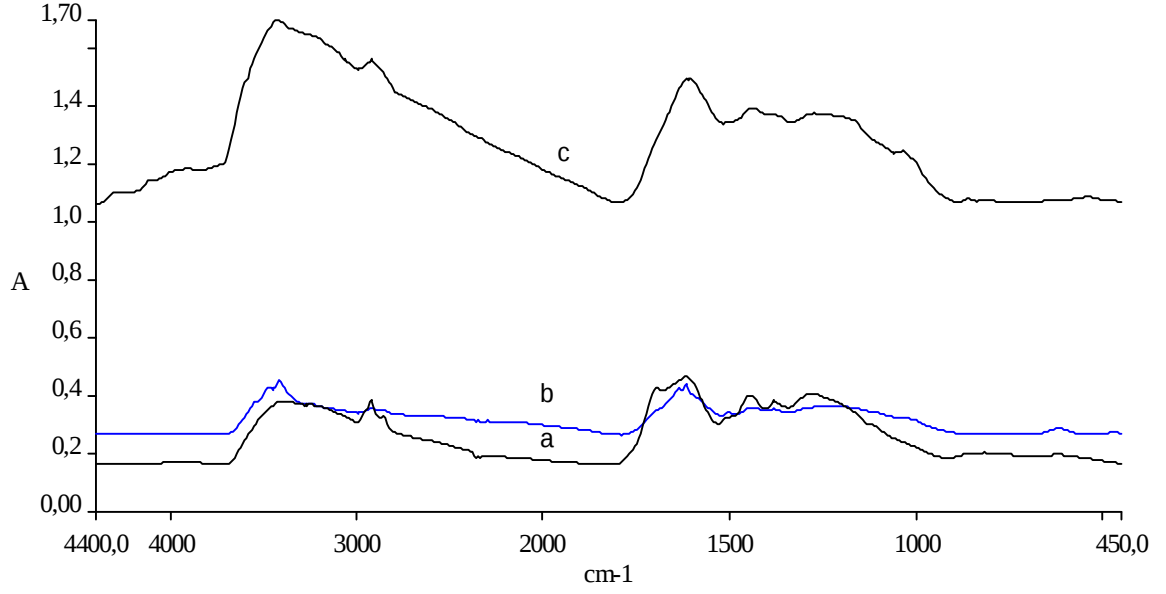
Spektrum 64- 0.1 M FA ile işlemden geçmiş Soma Kömürünün NMP/EDA karışımı ile GSK ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu a: ekstrakt, b: artık., c: orijinal kömür



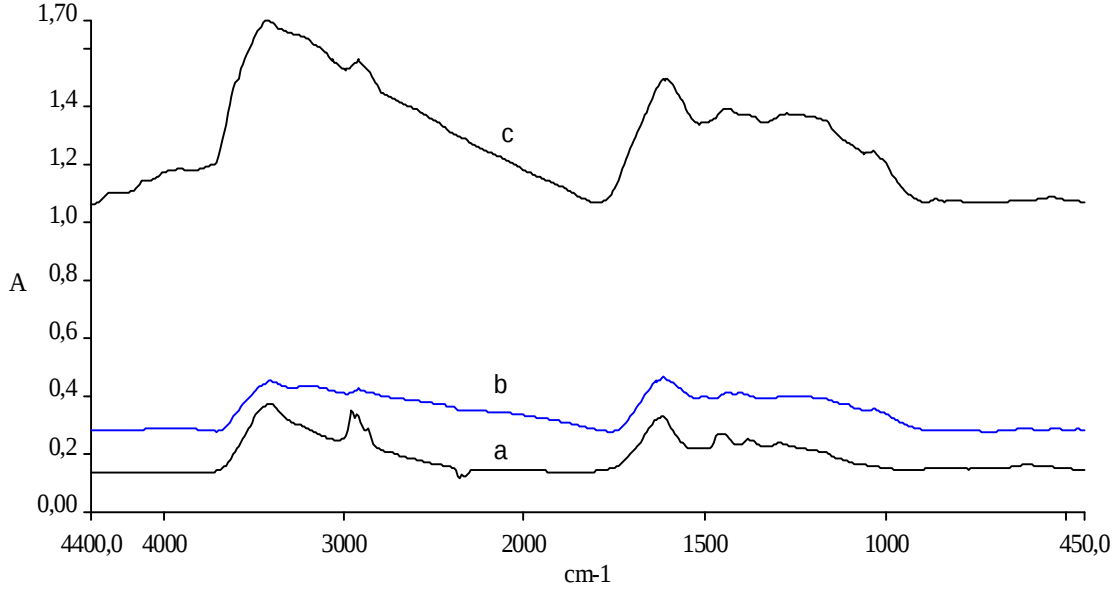
Spektrum 65- 0.5 M FA ile işleminden geçmiş Soma Kömürünün NMP karışımı ile GSK ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu a: artık, b: ekstrakt, c: orijinal kömür



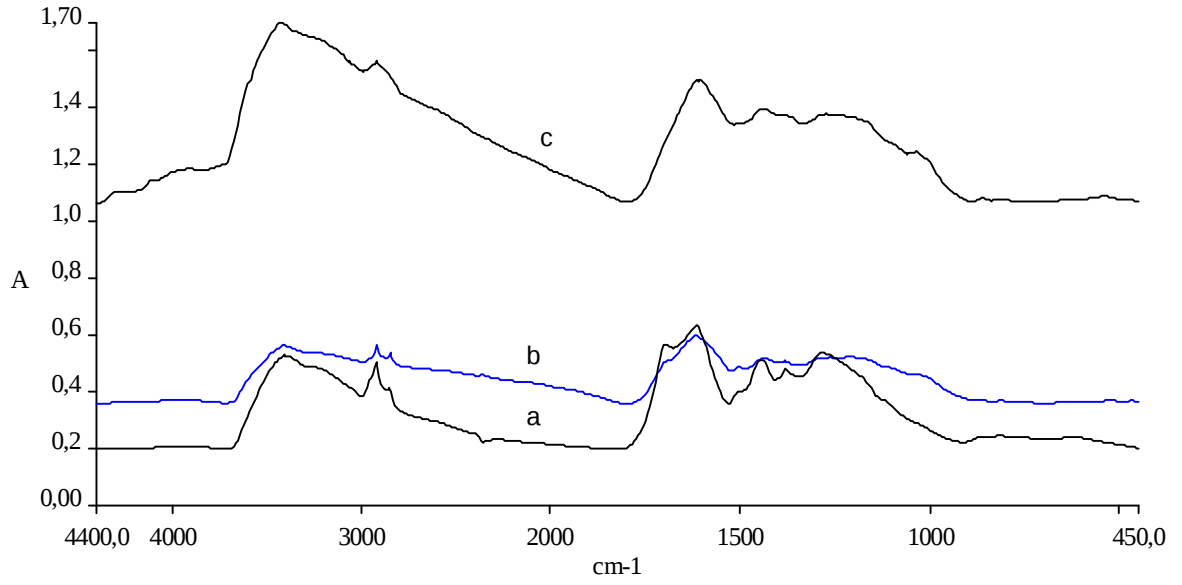
Spektrum 66- 0.5 M FA ile işleminden geçmiş Soma Kömürünün NMP/EDA karışımı ile GSK ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu a: ekstrakt, b: artık, c: orijinal kömür



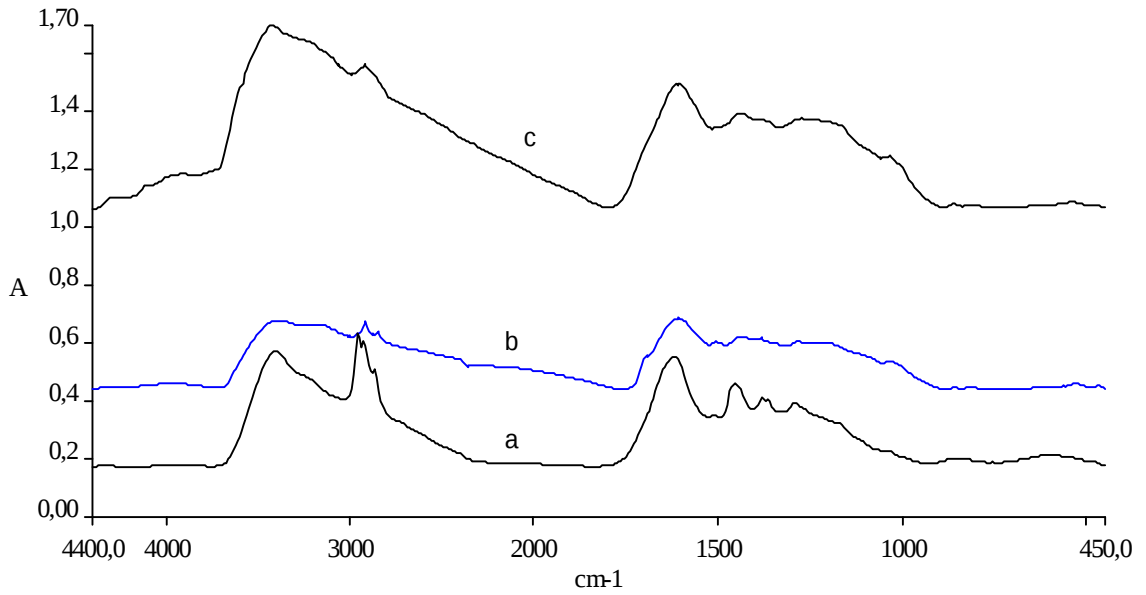
Spektrum 67- 0.1 M OA ile işlemden geçmiş Soma Kömürünün NMP karışımı ile GSK ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu a: ekstrakt, b: artık., c: orijinal kömür



Spektrum 68- 0.1 M OA ile işlemden geçmiş Soma Kömürünün NMP/EDA karışımı ile GSK ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu a: ekstrakt, b: artık., c: orijinal kömür



Spektrum 69- 0.5 M OA ile işlemden geçmiş Soma Kömürünün NMP karışımı ile GSK ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu a: ekstrakt, b: artık, c: orijinal kömür



Spektrum 70- 0.5 M OA ile işlemden geçmiş Soma Kömürünün NMP/EDA karışımı ile GSK ekstraksiyonuna ait FTIR Spektrumu a: ekstrakt, b: artık, c: orijinal kömür