



YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ağaçlı liny. anorganik art. gid.

Yüksek Lisans Tezi

Vahdet Yılmaz

YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

49

**AĞAÇLI (İSTANBUL) LİNYİTİNİN
ANORGANİK ARTIKLARININ GİDERİLMESİ**

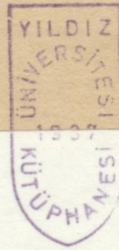
(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

KİM. MÜH. Vahdet YILMAZ

İstanbul - 1987

YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
GENEL KİTAPLIĞI

Kot : R 361
Alındığı Yer : 60
Tarih : 16.3.89
Fatura :
Fiatı : 2500 TL
Ayniyat No : 1/3
Kayıt No : 45963
UDC : 54
Ek : 378.242



YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



AĞAÇLI (İSTANBUL) LİNYİTİNİN
ANORGANİK ARTIKLARININ GİDERİLMESİ

60

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

KİM. MÜH. Vahdet YILMAZ



İstanbul - 1987

ÖZGEÇMİŞ

1963'de Elazığ'da doğdu. İlköğrenimini Elazığ'da, orta öğrenimini, Elazığ'da başlayıp, İstanbul'da tamamladı. 1980 yılında İ.D.M.M.A. Kimya Mühendisliği Bölümünde lisans öğrenimine başlayarak, 1984 yılında tamamladı. Aynı yıl Yıldız Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliğinde Yüksek Lisans'a başladı. 1985 yılında Y.Ü. Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Proses Kontrol ve Reaktör Tasarımı Anabilim Dalına Araştırma Görevlisi olarak atandı. Halen bu göreve devam etmektedir.

OZET

TEŞEKKÜR

Dr. Salih DİNÇER (İstanbul) üniyitinin Meyers yöntemi uygulanarak anorganik artıklarının giderilmesi incelenmiştir. Farklı ekstraksiyon çözültüleri olarak sulu -3- sülfat ve demir -3- sülfatı kullanılmıştır. Tez çalışması olarak bu konuyu bana veren ve çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan Bölüm Başkanımız Prof. Dr. Salih DİNÇER'e ve tez yöneticim Yrd. Doç. Dr. Mehmet FİLİZ'e teşekkür ederim. Araştırmalarım sırasında yardımlarını gördüğüm Doç. Dr. Bedri Doğan EMİR, Doç. Dr. Abdülkadir KUYULU, Yrd. Doç. Dr. Sabriye PİŞKİN'e, ortak çalışmalarımızdaki yardımlarından dolayı Arş. Gör. Melike CEMALOĞLU'na ve çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen tüm arkadaşlara teşekkür ederim.

Original kömür içindeki toplam kükürt içeriği kuru temel üzerinden % 3.921 değerinden, % 2.12 değerine düşürülmüştür. Aynı zamanda, sülfatlık kükürt değeri kuru temel üzerinden % 3.504'den, % 0.198'e, piridik kükürt ise % 1.957'den % 0.313'e indirilmiştir.

Farklı ekstraksiyon çözültüleri kullanıldığında piridik kükürt giderimi açısından en iyi gidermeyi demir -3- sülfatı çözültüsünün yaptığı bulunmuştur. Sülfatlık kükürt gideriminde ise demir -3- sülfatı aynı oranda etkin olduğu görülmüştür.

Original kömür kükürde % 0.36 kükürt içeriği edilmektedir. İşletme sonrası kömür kükürde kükürt içeriği edilmektedir. Bu da işletmede kömürde geriye kalan kükürde kükürt oranında kükürdün havaya geçirildiği göstermektedir.

ÖZET

Bu çalışmada Ağaçlı (İstanbul) linyitinin Meyers yöntemi uygulanarak anorganik artıklarının giderilmesi incelenmiştir. Farklı ekstraksiyon çözeltileri olarak demir -3- sülfat ve demir -3- amonyum sülfat çözeltileri kullanılmıştır. Ayrıca temizlenen kömür numunesi için, kömür külünde kalan kükürt miktarı belirlenmiştir.

Meyers yöntemine dayanılarak yapılan ekstraksiyon çalışmalarında çözücü olarak demir -3- klörür kullanılmıştır. Sıcaklık ve asidite parametreleri seçilen -0.144 mm tane boyutunda incelenmiştir. Asiditenin azalması özellikle piritik kükürdün giderilmesinde olumlu sonuç verdiği, 0.2 M'lık HCl asidinin kullanılmasının uygun olduğu görülmüştür. Sülfatik kükürt giderimi asidite ile artmaktadır. Bu yöntemle organik kükürt giderilememiştir.

Orjinal kömür içindeki toplam kükürt içeriği kuru temel üzerinden % 6.921 değerinden, % 2.19 değerine düşürülmüştür. Aynı zamanda, sülfatik kükürt değeri kuru temel üzerinden % 3.604'den, % 0.198'e, piritik kükürt ise % 1.967'den % 0.313'e indirilmiştir.

Farklı ekstraksiyon çözeltileri kullanıldığında piritik kükürt giderimi açısından en iyi gidermeyi demir -3- klörür çözeltisinin yaptığı bulunmuştur. Sülfatik kükürt gideriminde ise hepsinin aynı oranda etkin olduğu gözlenmiştir.

Orjinal kömür külünde % 0.86 kükürt tesbit edilmiştir. İşlem sonrası kömür külünde kükürt tesbit edilememiştir. Bu da temizlenen kömürde geriye kalan kükürdün yanma esnasında tamamının havaya geçtiğini göstermektedir.

ABSTRACT

In this work, the reduction and removal of inorganic contents from Ağaçlı (İstanbul) lignite was studied using the Meyer's method. Iron -3- sulfate and iron -3- ammonium sulfate were used as the solution medium. The sulfur content in the ash of the reduced lignite samples was also determined.

Iron -3- chloride solution was used for the extraction studies based on the Meyer's method. Effect of temperature and acidity were studied using a particle size of -0.144 mm. Decreasing acidity increased the reduction of pyritic sulfur and 0.2 M acidity was observed to be satisfactory. On the contrary, decreasing the acidity, decreased the reduction of sulfatic sulfur. Organic sulfur couldn't be reduced using this method.

The percentage of the total sulfur in the original lignite was reduced from 6.921 % to 2.19 % based on moisture free basis. The sulfatic and pyritic sulfur percentages were reduced from 3.604 and 1.967 % to 0.198 % and 0.313 %, respectively

Using different extraction medium the best reduction of pyritic sulfur was obtained by using iron -3- chloride. All the different solutions used were equally efficient in the reduction of sulfatic sulfur.

The percentage of sulfur in the ash of original lignite was observed to be 0.86%. No sulfur was observed in the ash of the reduced lignite. This shows that all the sulfur in the reduced lignite goes to atmosphere (as SO_2), during combustion.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

TEŞEKKÜR:.....	I
ÖZET.....	II
ABSTRACT.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
TABLO LİSTESİ.....	VII
ŞEKİL LİSTESİ.....	VIII

I. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK TARAMASI.....	2
2.1. Kömürden Kükürdün uzaklaştırılması.....	2
2.1.1. FİZİKSEL YÖNTEMLER.....	2
2.1.1.1. Köpük Yüzdürme Yöntemi.....	2
2.1.1.2. Elektrostatik Ayırma Yöntemi.....	3
2.1.1.3. Manyetik Ayırma Yöntemi.....	3
2.1.1.4. Diğer Yöntemler.....	4
2.1.2. KİMYASAL YÖNTEMLER.....	4
2.1.2.1. Kimyasal Ufaltma.....	4
2.1.2.2. Biyolojik Yöntemler.....	4
2.1.2.3. Elektrokimyasal Yöntemler.....	5
2.1.2.4. Çeşitli Gaz Ortamlarında Koklaştırma	5
2.1.2.4.1. Piritin Girdiği tepkimeler.....	6
2.1.2.5. YAŞ KİMYASAL YÖNTEMLER...-.....	8
2.1.2.5.1. Kostik Çözeltilisi ile Ekstraksiyon	8
2.1.2.5.2. Meyers Yöntemi.....	10
2.1.2.5.3. Klor Gazı Kullanılarak kükürt	
Giderme.....	11

2.1.2.5.4. Nitrik Asit Çözeltilisi ile kükürt Giderme.....	12
2.1.2.5.5. Sıvılaştırılmış kükürt dioksitle Giderme.....	12
2.1.2.5.6. Hidrojen Peroksit ile Giderme...	12
2.2. LİNYİTTEKİ KÜKÜNDÜN YAPISI VE DAĞILIMI.....	13
2.2.1. Anorganik kükürt.....	13
2.2.1.1. Disülfürler.....	13
2.2.1.2. Sülfürler.....	13
2.2.1.3. Sülfatlar.....	13
2.2.1.4. Elementel Kükürt.....	14
2.2.2. Organik Kükürt.....	14
2.3.KÜKÜRT GİDERME REAKSİYONLARININ KİMYASI.....	15
2.3.1. Piritin Kimyasal Reaksiyonları.....	15
2.3.2. Organik Kükürt Bileşiklerinin Reaksiyonları.....	16
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	18
3.1. ÇALIŞMADA KULLANILAN MATERYALLER.....	19
3.1.1. Kömür Örneklerinin Hazırlanması.....	19
3.1.2. Katı-Sıvı Ekstraksiyon Çözücüleri.....	19
3.1.3. Ekstraksiyon İşlemlerinin Yapıldığı Düzenekler	20
3.1.4. Ekstraksiyon İşlemlerinin yapılışı.....	20
3.1.5. Ekstraksiyon İşlemlerinde Elde Edilen Ürünlerin Analizleri.....	22
3.1.6. Ekstrakte Edilmiş Kömür Örneklerinin Çeşitli Bileşenlerinin Hesaplanması.....	22
3.2. DENEL KISIM.....	22
3.2.1. Sıcaklığın Değiştirilmesi.....	23
3.2.3. Asiditenin Değiştirilmesi.....	24
3.2.3. Ekstaksiyon Çözeltilerinin Değiştirilmesi...	24
3.2.3. Külde Kalan Kükürt.....	24

	SAYFA
4. DENEYSEL SONUÇLARIN İNCELENMESİ VE DEĞERLENDİRİLMESİ.....	33
4.1. MEYERS YÖNTEMİ.....	34
4.1.1 Sıcaklık Değişiminin Kükürt Giderimine Etkisi.	34
4.1.2.Asiditenin Kükürt Giderimine Etkisi.....	35
4.1.3.Ekstraksiyon Çözeltilerinin Değiştirilmesi....	35
4.1.4.Külde Kalan Kükürt.....	35
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	37
KAYNAKLAR.....-	38

EKLER

EK I. ANALİZ YÖNTEMLERİ.....	40
I.1. Kömürde Nem Tayini.....	41
I.2. Kömürde Uçucu Madde - Kok Sabit Karbon Tayinleri	43
I.3. Kömürde Kül Tayini.....	46
I.4. Kömürde Kükürt Türleri Tayini.....	48
I.4.1. Sülfatık Kükürt Tayini.....	48
I.4.2. Piritik Kükürt Tayini.....	50
I.5. Toplam Kükürt Tayini.....	51
I.6. Külde Kükürt Tayini.....	54
EK II HESAPLARIN SABİT KARBON ÜZERİNDEN YAPILIŞI.....	55

TABLO LİSTESİ

SAYFA

TABLO 3.2.1.1	Ağaçlı kömürünün değişik sıcaklıklardaki Ekstraksiyonu sonunda sabit karbon üzerinden analiz sonuçları.....	25
TABLO 3.2.1.2	Ağaçlı kömürünün değişik sıcaklıklardaki Ekstraksiyonu sonunda Kuru Temel üzerinden analiz sonuçları	27
TABLO 3.2.2.1	Farklı asiditede hazırlanmış ekstraksiyon çözeltileri ile ekstraksiyon sonunda sabit karbon üzerinden analiz sonuçları.....	28
TABLO 3.2.2.2	Farklı asiditede hazırlanmış ekstraksiyon çözeltileri ile ekstraksiyon sonunda kuru temel üzerinden analiz sonuçları	30
TABLO 3.2.3	Farklı Ekstarksiyon çözeltileri ile ekstrakte edilmiş kömür örneğinin sabit karbon üzerinden analiz sonuçları.....	31
TABLO 3.2.4	0.75 M HCl asitli 1M demir 3 klorür ile ekstraksiyon sonunda elde edilen kömürün külde kükürt analiz sonuçları.....	32

ŞEKİL LİSTESİ

SAYFA

ŞEKİL 3.1. Ekstraksiyon işleminin yapıldığı düzenek..... 21

ŞEKİL 3.2.1. Ağaçlı kömüründe sıcaklığın kükürt giderimine etkisi..... 26

GİRİŞ

ŞEKİL 3.2.2. Ağaçlı kömürü asidite değişiminin kükürt giderimine etkisi..... 29

Günümüzde enerji kaynağı olarak kömürün rezervlerinin giderek azalması, sanayi tesislerinde kullanılan kömürün kalitesinin düşmesi, kömürün fiyatlarının artması ve kömürün çevre kirliliğine neden olması gibi nedenlerle kömürün kullanımı giderek azalmaktadır. Bu nedenle kömürün kalitesinin artırılması ve kömürün kullanımı için gerekli olan teknolojik gelişmelerin gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Bu çalışmada kömürün kalitesinin artırılması için gerekli olan teknolojik gelişmelerin gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır.

Ayrıca kömür, ev tesislerinde, yerli sanayi kuruluşlerinde ve diğer alanlarda kullanılmaktadır. Ancak kömürün kullanımı sırasında ortaya çıkan kükürt dioksit ve karbon dioksit gibi gazlar, çevre kirliliğine neden olmaktadır. Bu gazların azaltılması için kömürün kalitesinin artırılması gerekmektedir. Bu çalışmada kömürün kalitesinin artırılması için gerekli olan teknolojik gelişmelerin gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır.

Bu amaçla çalışmada kömürün kalitesinin artırılması için gerekli olan teknolojik gelişmelerin gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. Çalışmalar halen devam etmektedir.

Bu olumsuz etkileri nedeniyle havadaki kükürt bileşiklerinin konsantrasyonunu azaltmak gerekir. Kömürün yakılmadan önce kükürt içeriğinin azaltılması çalışmaları oldukça eskilere dayanmaktadır. Çalışmalar halen devam etmektedir.

2- KAYNAK TARAMASI

2.1. KÖMÜRDEN KÜKÜRDÜN UZAKLAŞTIRILMASI:

Kömürden kükürdün uzaklaştırılması için bir çok yöntemler vardır. Bu yöntemler, fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki ana grupta incelenebilir.

2.1.1. FİZİKSEL YÖNTEMLER

Fiziksel yöntemler, kömürden yalnızca piritik kükürdün uzaklaşmasını sağlar. Bu yöntemlerde organik kükürt içeriği değişmemektedir. Toplam kükürt giderme verimini sadece piritik kükürt yüzdesi belirlemektedir.

Yöntemin başarısı kömürün içerdiği pirit kükürdü miktarı yanında, piritin kömür içindeki dağılımına da bağlıdır. Pirit, kömür içinde çok ince taneler halinde bulunuyorsa, kömürü küçük tane boyutlarına öğütmek gerekir.

Bu yöntemlerle kükürdün tamamen uzaklaştırılamaması nedeniyle, böyle temizlenmiş kömürleri yakarken, baca gazlarındaki kükürtlü bileşikler tutulursa hava kirliliği için bir çözüm olabilir.

2.1.1.1. KÖPÜK YÜZDÜRME YÖNTEMİ:

Bu yöntemde, su içinde çalkalanarak ince taneli kömür süspansiyonlarından hava kabarcıkları geçirilmektedir. Böylece belirli bir yüzey özelliğine sahip olan tanecikler hava kabarcıklarına bağlanmakta ve süspansiyonun üzerinde tutulmaktadır. Bu yüzey özelliğine sahip olmayan diğer tanecikler ise geride kalmaktadır. Bu arada, suyun yüzey gerilimini azaltmak ve süspansiyon üzerinde kararlı bir köpük elde etmek amacıyla sisteme köpük yapıcı bir madde ilave edilmektedir. Pirit çöktürülüp kömürün yüzdürülmesi esasına dayanan bu yöntemde şlamlaşmanın

tam olduğu durumlarda, % 80-90 oranlarında piritik kükürt uzaklaştırılabilir. Ancak aşırı reaktif gereksinimi, maliyetlerin yüksek oluşu, bu yöntemle piritin uzaklaştırılması ekonomik gözükmemektedir (1).

2.1.1.2. Elektrostatik Ayırma Yöntemi:

Yöntem, iletkenlikleri farklı taneciklerin elektrik alanında birbirinden ayrılması esasına dayanır. Yüzey iletkenlikleri düşük olan taneler, döner silindirin yüzeyinde daha uzun süre yapışık kaldığından, tanecikler farklı yerlere düşerler. Pirit ve kömür minerallerinin iletkenlikleri arasındaki farkı artırmak için, ısıtma, ışınlama, yüzeye bir sıvı tabakası adsorpsiyonu gibi ön işlemler uygulanır. Piritik kükürtte % 90 giderme sağlayan bu yöntemin avantajlı yanı, kömür kurutma sorununun olmamasıdır (1).

2.1.1.3. Manyetik Ayırma Yöntemi:

Bu yöntemde, farklı manyetik iletkenliğe sahip tanecikler manyetik alanda birbirlerinden ayrılır. Kömür diyamagnetik, pirit ise saflığına bağlı olarak zayıf paramagnetik veya diyamagnetik özelliğe sahiptir. Piritin ferromagnetik özellik kazanabilmesi için şu işlemler uygulanır:

- Piritin hidrojenle pirotine (Fe_7S_8) indirgenmesi
- Piritin Fe_2O_3 veya Fe_3O_4 'e yükseltgenmesi,
- Kömürün yapısını değiştirmeden manyetik özelliği etkileyecek kimyasal reaktiflerin kullanılması.

Manyetik yöntemle kükürt giderme, hacimce % 50'den fazla pirit ve mineral madde içermesi halinde uygulanır. Bu yöntemle anorganik kükürdün % 70-90'ı yanında külün de önemli bir miktarı giderilebilir (1).

2.1.1.4. Diğer Yöntemler:

Diğer yöntemler olarak, sarsıntılı masalar, seçimli yağ yığıştırmaları, ağır ortam ayırıcıları sayılabilir.

2.1.2 KİMYASAL YÖNTEMLER

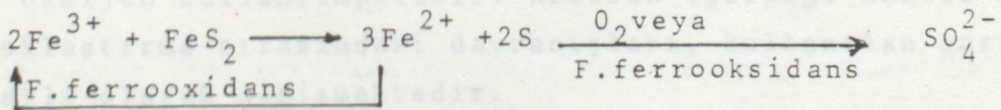
Bu yöntemlerin çoğu piritik kükürdün giderilmesinde etkin olmakla birlikte, bir kısmı, organik kükürdü de önemli oranlarda giderebilmektedir.

2.1.2.1. Kimyasal Ufaltma:

Bu yöntemde kömür, metanol, amonyak gazı, derişik amonyak çözeltileri, sıvılaştırılmış amonyak gibi uygun bir kimyasal madde ile temas ettirilmekte. Bu işlem sonunda, kömür çözünmeksizin dağılmaktadır. Organik ve anorganik bileşenler arasındaki bağlar parçalanmakta, piriti de içeren kül yapıcı maddenin çoğu aşırı derecede ufalmaksızın serbest hale gelmektedir (2).

2.1.2.2. Biyolojik Yöntemler:

Kömürün kükürdünün biyokimyasal yöntemlerle giderilmesi konusunda yapılan araştırmalar, asitli mineral suda bulunan bazı bakterilerin demir ile kükürdü oksitlediklerini, fakat organik kükürt bileşiklerini etkilileyemediklerini göstermiştir. Bazı araştırmacılar asitli mineral sularda bulunan Ferrobacillus ferrooxidans bakterilerinin piritin ve markazitin hava oksidasyonlarında katalizör rolü oynadıklarını saptamışlardır.



Pirit ve markazitin hızla oksitlenmesinde katalizör rolü oynayan bu bakteriler pH: 2,5-4,2 aralığında faaliyet gösterirler.

Kömürün içerdği karbonatlar ve bazı bazik maddeler reaksiyon karışımını nötraleze edebilir. Kömürün tane boyutunun küçülmesi yöntemi olumlu yönde etkiler. Kömüre $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ katılmasıyla giderilen kükürt miktarı artmaktadır.

Termofilik sülfür oksitleyici organizma *sulfolobus acidocaldarius* kullanılmasıyla (pH: 1-4, 60-90°C) % 50'ye varan ölçüde organik kükürt giderilebilmiştir (3).

2.1.2.3 Elektrokimyasal Yöntemler:

Bu yöntemde kömür elektroliz edilmektedir. Bu konuda yapılan araştırmaların birinde(4) 1 M NaOH ile oluşturulan kömür çamuru, Pt elektrod kullanılarak elektroliz edilmiştir. Elektroliz sırasında humik asit, CO_2 , H_2 bir miktar O_2 ve eser miktarda CH_4 , C_2H_2 oluştuğu görülmüştür. Reaksiyon süresi 48 saattir. Sıcaklığın artmasıyla reaksiyon hızı artmaktadır. Pt elektrod kullanıldığında, grafit elektroddan 2-3 kat daha hızlı reaksiyonların olduğu görülmüştür.

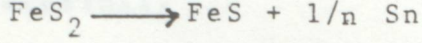
Başka bir çalışmada (5), Pt elektrod, 325 ml $\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ karışımı, 60-75°C sıcaklıkta 15 g. kömür örneği 16 saatlik elektroliz sonunda, kükürtte % 83 oranında temizleme sağlanabilmiştir.

2.1.2.4. Çeşitli Gaz Ortamlarında Koklaştırma

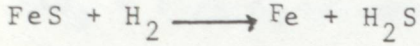
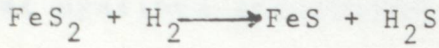
Kömürün kükürdünün giderilmesi amacı ile yapılan koklaştırmada, inert olarak azot veya karbondioksit gazları; indirgen olarak hidrojen, su buharı veya amonyak, oksitleyici gaz olarak hava veya oksijen kullanılmaktadır. Kömürün içerdği kükürt türlerinin koklaştırma sırasındaki davranışları, kullanılan gazın cinsine bağlı olarak değişmektedir.

2.1.2.4.1. Piritin Girdiği Tepkimeler:

Saf pirit 550 - 600°C arasında hızla parçalanarak FeS ve Sn oluşturur:



Bu tepkime ortamdaki gazdan etkilenmektedir. FeS₂ saf hidrojen ile tepkimeye girer:

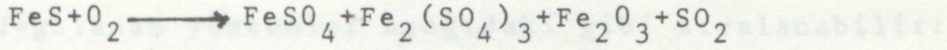
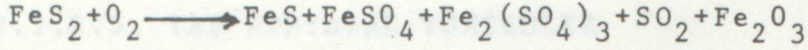


FeS oluşan reaksiyon 500°C'nin üzerinde hızlanır, Fe oluşan tepkime 800°C'de bile yavaştır.

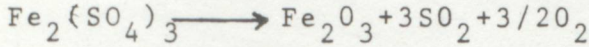
Kömürün içerdği pirit ise 250-300°C gibi düşük sıcaklıklarda sülfüre indirgenmeye başlar. Bunun nedeni organik hidrokarbon bileşiklerin, saf hidrojenden daha iyi indirgen olmalarıdır. Pirit, hidrokarbonlar (C₂H₂, C₄H₆... gibi) ile tepkimeye girerek karbondisülfür, tiyofen... gibi bileşikler oluşturur.

Piritin parçalanmasıyla oluşan kükürt, polimerize olmaya yatkındır. ve S_{2n} molekülleri oluşturur. Kükürt polimerleri hidrokarbonlar ile yavaş da olsa tepkimeye girerler. Hidrokarbon gazlarının kükürtle FeS₂ kristali yüzeyinde tepkimeye girmeleri nedeni ile, pirolizin gaz ürünleri arasında elementel kükürde rastlanmıştır.

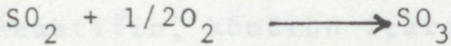
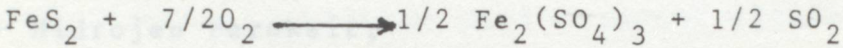
Kömürün koklaşması sırasında oksitleyici ortam olarak kullanılan hava veya oksijen, pirit ile en az 16 tepkimeye girerek FeS, FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃, FeSO₄, Fe₂(SO₄)₃, Sn, SO₂, SO₃... gibi ürünler oluşturur.



Bu tepkimeler 350-400°C arasında gerçekleşir; demir sülfat da parçalanır.



Hava fazlası kullanıldığı zaman piritin oksidasyonu şu denklemler uyarınca gerçekleşir:



1000°C'nin üzerinde karbon piriti ve sülfürü indirger.



Pirit CO ile de tepkimeye girerek FeS ve COS oluşturur:



2.1.2.5. YAŞ KİMYASAL YÖNTEMLER

Uygulanan yöntemler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Kostik çözeltisi,
- Meyers yöntemi,
- Klorlama,
- Nitrik asit çözeltileri,
- Sıvılaştırılmış kükürtdioksit
- Hidrojen Peroksit,

Reaktifin, kömürün içerdiği piritik ve sülfatik veya organik kükürde etkimesi, reaktifin geri kazanılabilmesi, reaktifin kömürden kolay ayrılabilmesi, geri kazanma maliyetinin ucuz olması gibi etmenler, yöntemin seçilmesinde rol oynar.

2.1.2.5.1. Kostik Çözeltisi İle Ekstraksiyon

Erimiş Kostik: 250°C civarında piritin erimiş kostik içinde çözünebilen sülfürlere dönüştüğü saptanmıştır. Ağırlıkça 1:1 oranında NaOH ve KOH karışımından 4 kısım, 1 kısım kömür ile reaksiyona sokulur. İşlem sonunda kostiğin üzerinde bir faz oluşturan kömür ayrılır ve yıkanır.

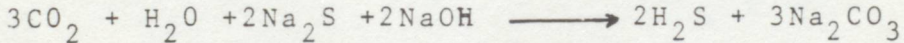
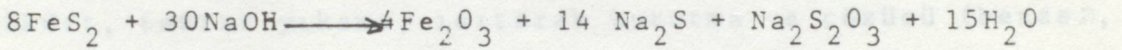
Bu yöntemle piritik kükürdün tamamı kömürden uzaklaştırılmaktadır. 150°C'nin altında piritik kükürt, önemli oranda azalmazken, 225°C'nin üstünde organik kükürdün bir kısmında giderilebilmektedir. Sıcaklığın 400°C olması durumunda, daha ziyade organik kükürt giderilmesi sağlanmaktadır. 400°C'de incelenen bir kömür

örneğinin toplam kükürt içeriği % 1,6'dan % 0,5'e düşürülmüştür. Ancak 250°C'nin üzerine çıkıldığında kömürün uçuculuğu azalmaktadır.

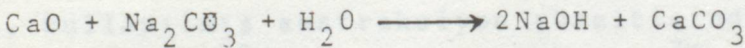
Yöntemin sakıncalı yanları; erimiş kostiğin donmaması için sistemi sürekli olarak belli bir sıcaklıkta tutma zorunluluğu ve erimiş kostiğin korozif etkisidir (2).

Sulu Kostik: Bu yöntemle yapılan çalışmalarda % 10'a kadar NaOH, % 2 civarında Ca(OH)_2 içeren ekstraksiyon çözücüsüyle 225-325°C sıcaklıklarda ve 23-165 atm. basınç altında, kömürden büyük oranda kükürt, kül ve zehirli metallerin giderilebildiği belirtilmiştir. İşlem sonunda ekstraksiyon çözeltisinden CO_2 geçirirerek kostiği Na_2CO_3 'a çevirmek, kükürdü H_2S halinde uzaklaştırmak ve CaO ilavesiyle kostiği geri kazanmak mümkündür (6).

Kimyasal Reaksiyonlar:



Çıkan H_2S elementer kükürde dönüştürülebilir. Kireç ise



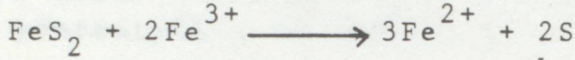
denklemine göre NaOH'ın geri kazanılmasını sağlar oluşan CaCO_3 ısıtılarak CO_2 'de geri kazanılabilir,



2.1.2.5.2. Meyers Yöntemi:

Bu yöntemde piritik kükürt, Fe^{3+} iyonlarını içeren çözeltiler yardımıyla kömürden uzaklaştırılır (7).

İnce öğütülmüş kömür tozu Fe^{3+} iyonlarını içeren bir çözelti ile reaksiyona sokulursa, Fe^{3+} iyonları, Fe^{2+} iyonlarına indirgenir.



Buna göre tepkime ürünleri SO_4^{2-} ve elementel kükürttür.

Ekstrakt süzülerek rafinattan ayrılır. Rafinat yıkandıktan sonra vakum altında ısıtılarak kurutulur. Elementel kükürdün büyük bir kısmı vakumda kurutma sırasında buharlaşır. Kalan elementel kükürt, tekrar yıkama, ısıtarak kurutma ve çözücü (benzen, kerosen, toluen) ile yapılan ekstraksiyon sonunda giderilebilmektedir.

Meyers tarafından yapılan çalışmalarda tüketilen Fe^{3+} iyonlarının geri kazanılması için bir yöntem önerilmiştir. Bu yöntemde, kullanılmış ekstraksiyon çözeltisinden hava geçirilmekte ve çözeltideki Fe^{2+} iyonları yeniden Fe^{3+} iyonlarına yükseltgenmektedir.



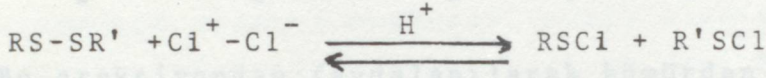
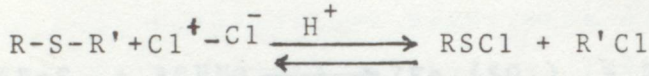
Hava çözeltiden ekstraksiyon sırasında da geçirilebilir.

Meyers yöntemiyle piritik kükürt, % 83-99 oranında uzaklaştırılabilmektedir.

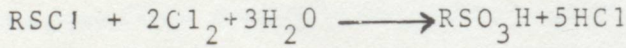
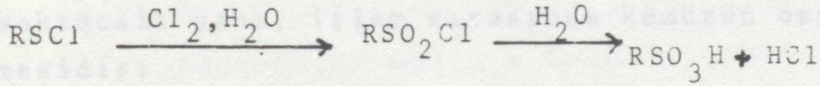
2.1.2.5.3. Klor Gazı Kullanarak Kükürt Giderme

Klor gazı kullanarak kömürden kükürt uzaklaştırılabilir (8). Kömür 0,149 mm. tane boyutuna indirilmekte, çözücü olarak metil kloform su karışımı kullanılmıştır. Kömür süspansiyonundan 1-4 saat klor gazı geçirilmektedir. İşlem 74°C'de yapılmaktadır. Klorlanmış kömür 2 saat 50-70°C'de su ile hidrolize edilir. Kömür süzöldükten sonra kurutulur ve kloru uzaklaştırmak için, vakum veya buhar atmosferinde 1 saat kadar 300-500°C'de ısıtılır. Klorlama yöntemiyle % 76 toplam, % 70 organik % 90 piritik kükürt uzaklaştırılabilir.

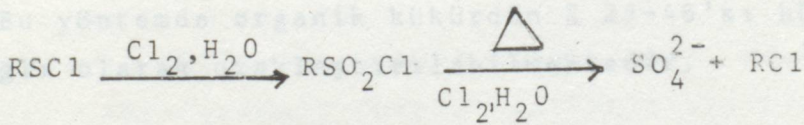
Reaksiyonlar şöyledir;



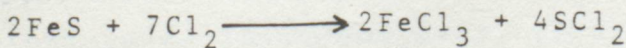
Sülfata dönüşme



veya,



Piritik Kükürt,



2.2. LİNYİTTEKİ KÜKÜRDÜN YAPISI VE DAĞILIMI

Kömürlerin kükürt içerikleri ve kömürde kükürdün bulunma şekilleri, bulunduğu yöreye göre farklılık gösterir. Yapılan araştırmalarda kömürde, anorganik ve organik kükürt olmak üzere iki cins kükürt bulunmaktadır.

2.2.1. ANORGANİK KÜKÜRT

Kömürün yapısında rastlanan anorganik kükürt bileşikleri; disülfürler, sülfürler ve sülfatlar ile elementel kükürttür.

2.2.1.1. Disülfürler: Kömürlerde disülfürler, genellikle demir disülfürler olarak bulunurlar. FeS_2 iki kristal şekilde bulunur. Ortorombik olanına markazit, kübik olanına pirit denilir. FeS_2 'nin çoğunluğu piritik olduğundan pirit ismi bütün FeS_2 için kullanılır. Pirit, 5.0 g/cm^3 yoğunluğundadır ve bozunma sıcaklığı 700°C 'dir. Markazit ise 4.87 g/cm^3 yoğunluğunda olup bozunma sıcaklığı $150-500^\circ\text{C}$ 'dir. Markazitin kömür maktiksiyle içiçe olduğu, piritin ise gevşek tanecikler halinde bulunduğu belirtilmiştir. Pirit ve markazitin demir -3- sülfat çözeltileri ile tepkimelelerinde, piritin daha büyük oranlarda sülfatla dönüştüğü belirlenmiştir.

2.2.1.2. Sülfürler: Kömürde sülfürler, Fe_7S_8 (Pirotit), FeS (troilit), PbS (galen), CuFeS_2 (kalkopirit), FeAs_2S (arsenopirit), ZnS şeklinde az miktarda bulunurlar.

2.2.1.3. Sülfatlar: Kömürlerde rastlanan sülfatlar miktar olarak azdır. Daha çok kömürün hava ile temas eden kısımlarında bulunurlar. Kömürlerde belirlenmiş sülfat mineralleri; jips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), baryum sülfat (BaSO_4) ve demir sülfatlardır. Kömürlerde rastlanan demir sülfat minerallerinin değişik kristal yapılarında bulunduğu da belirlenmiştir. Kömürde bulunabilecek demir

sülfat minerallerinin değişik kristal yapılarında bulunduğu da belirlenmiştir. Kömürde bulunabilecek demir sülfat mineralleri; szomolnokit ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), malenterit ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), kokuimbit ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), vroemerit ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) ve natrojarosit ($\text{Na}_2\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$).

Bu minerallerin, yeni çıkarılmış kömürlerde bulunmamalarına rağmen, havalandırılmış ve oksitlemeye uğramış kömürlerde bulunabilmektedir.

2.2 1.4 Elementel Kükürt: Kömürlerde, ağırlıkça % 0,15'e kadar varan oranlarda elementel kükürt bulunabilir.

2.2.2. ORGANİK KÜKÜRT

Kömürlerde organik kükürt, toplam kükürtün % 65'i kadar bulunabilir. Kömürlerde rastlanan organik kükürt, fonksiyonel gruplarına göre şu şekilde sınıflandırılabilir (2):

Alifatik ve aromatik tiyoller (R-SH , Ar-SH).

Alifatik, aromatik ve karışık tiyoeterler (R-S-R , Ar-S-Ar).

Alifatik, aromatik ve karışık ditiyoeterler (R-S-S-R , Ar-S-S-R , Ar-S-S-Ar).

Tiyofenler ve kondense tiyofenler, gibi hetero gruplar.

Siklik Sülfürler

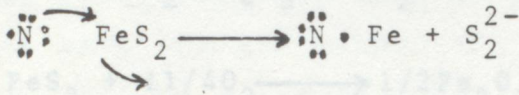
Organik kükürt türleri ve dağılımı ile ilgili verilerin çok az bir kısmı doğrudan kömür üzerinde yapılan gözlemlerin sonucudur. Bilgilerin çoğu, organik yapı kırılarak (depolimerizasyon) daha küçük moleküllü ürünlerin incelenmesi ile edinilmiştir.

Organik sülfür hidrokarbon yapıya bağlı olarak kömürün her yanına homojen bir şekilde dağılmıştır (9).

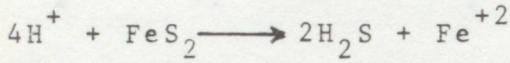
2.3. KÜKÜRT GİDERME REAKSİYONLARININ KİMYASI

2.3.1. Piritin Kimyasal Reaksiyonları: Kömürden piritik kükürdün giderilmesinde, piritin şu reaksiyonlarından faydalanılır (7).

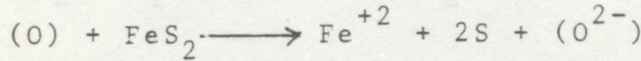
Yer değiştirme reaksiyonları



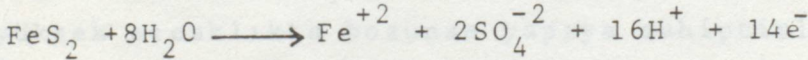
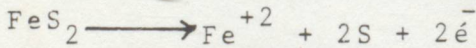
Asit - Baz nötralizasyonu



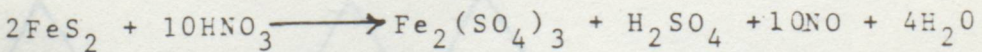
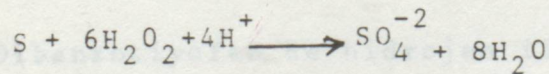
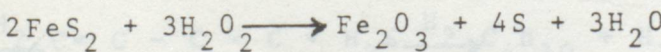
Oksidasyon reaksiyonu

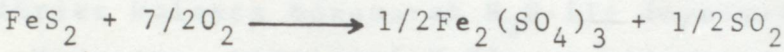
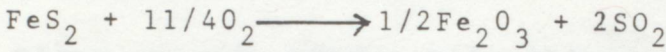
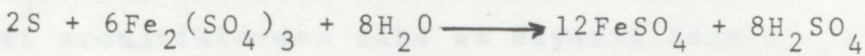
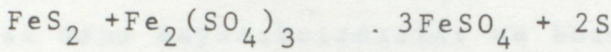
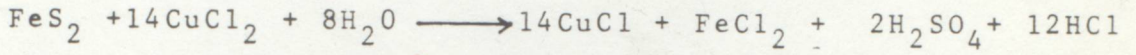
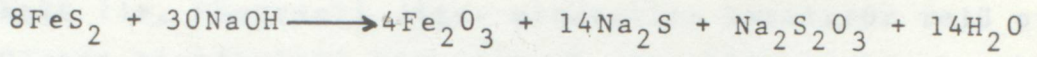
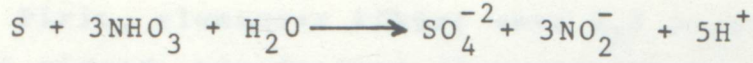


a) Elektrokimyasal potansiyel açısından değerlendirme:

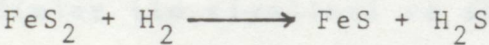


b) Gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar:



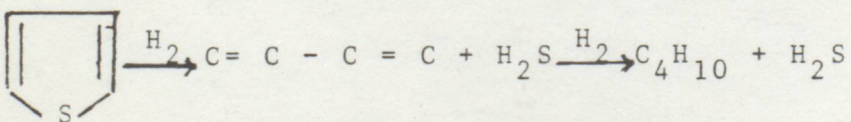


Redüksiyon reaksiyonu

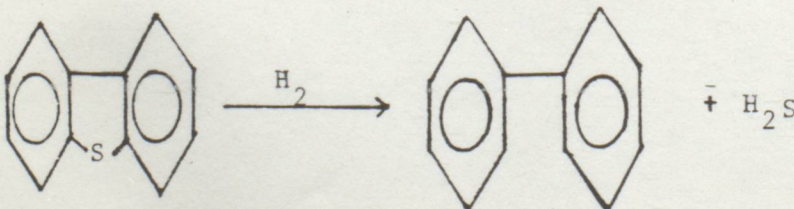


2.3.2 Organik Kükürt Bileşiklerinin Reaksiyonları:

Organik kükürt bileşiklerinden tiyofenler oldukça kararlı ancak yüksek sıcaklıkta bozulan yapıya sahiptirler. Tiyofenik halka 800°C'da parçalanır. Tiyofenin hidrojenasyonu aşağıda denklemler gereğince gerçekleşir (10).



Dibenzotiyofen de hidrojen ile H₂S verir.



Pirit, elementer kükürt veya H_2S organik moleküller ile tepkimeye girerek tiyofenleri oluşturabilirler. Alüminyum ve silisyum oksit ile, kömürdeki diğer mineraller katalizör rolü oynarlar. Oluşan tiyofenleri bozundurmamak veya hidrojenlemek çok zordur.

Kömürün içerdığı organik kükürt bileşiklerinden olan sülfürler, aril, siklik veya alifatik olabilirler. Aril sülfürler kolay bozunmazlar ve hidrojenlenmeleri de zordur. Alifatik sülfürler ise daha dayanıksızdırlar ve bozunarak doymamış bileşikler ile H_2S oluştururlar. Siklik sülfürler alifatiklerden daha çok, fakat aromatiklerden daha az dayanıklıdırlar. Sülfürler genel olarak hava ile etkilenmezler.

Diğer organik kükürt bileşiklerinden olan tiyoller ve disülfürler kolayca bozunarak H_2S ile doymamış bileşikler verirler. Hidrojen, tiyolları H_2S 'e ve hidrokarbonlara indirger. Oksijen ise disülfürlere oksitler: Oksijen, disülfürleri de sulfonlara ve sulfoksitlere veya hepsini sulfonik asitlere oksitler. H_2S , olefinler ile tiyolları ve sülfürleri oluşturur (6).

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. ÇALIŞMADA KULLANILAN MATERYALLER

3.1.1. KÜMÜR Ürneklerinin Hazırlanması.

Çalışmanın yapıldığı kükür, İstanbul Ağaçlı bölgesinden alınmıştır.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Öncelikle alınan kükür, kapalı kaplar içinde laboratuvara getirilmiş ve alınan numuneler geneli kırıcıda 3 mm tane boyutuna kadar kırılmıştır. Havada sabit ısıya gelinceye kadar kurutulup, küresel değirmenle 0,144 mm. elek altına geçecek şekilde öğütülmüştür. Çerçesiz kükür analizleri, gerekse ekstraksiyon işlemleri bu tane boyutunda yapılmıştır.

3.1.2. Sıvı Ekstraksiyon Çözeltileri

Asiditlerin kükür giderimine etkiyi çalıştırırken, 1M demir-3- klorür konsantrasyonunda, 0,1M HCl, 0,2M HCl, 0,5M HCl, 0,75M HCl esit derisimleri olan çözeltiler hazırlanmıştır. Ayrıca 1M demir-3- klorür çözeltili hazırlanmıştır.

Özellikle kükür giderimine etkiyi araştırırken, 1M HCl esit 1M demir-3- klorür çözeltili kullanılmıştır.

Farklı ekstraksiyon çözeltileri kullanılan deneylerde, 0,5M demir -3- Anonyum Sülfat ve 0,5M demir -3- sülfat 1M H_2SO_4 'de hazırlanmıştır.

3.1.3. Ekstraksiyon İşlemlerinin Yapıldığı Düzenek

Çalışmalar 300 ml'lik H₂ boyunda cam balonda yapılmıştır. Balon içinde konsantrasyon değişimi olmaması için, üzerine bir belli geri solunum takılmıştır. Karıştırma ve ısıtma işlemleri, elektrikli bir magneetik karıştırıcı ile sağlanmıştır.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. ÇALIŞMADA KULLANILAN MATERYALLER

3.1.1. Kömür Örneklerinin Hazırlanması.

Çalışmanın yapıldığı kömür, İstanbul Ağaçlı bölgesinden alınmıştır.

Ocaktan alınan kömür, kapalı kaplar içinde laboratuara getirilmiş ve alınan numuneler çeneli kırıcıda 3 mm tane boyuna kadar kırılmıştır. Havada sabit tartıma gelinceye kadar kurutulup, küreli değirmenle 0.144 mm. elek altına geçecek şekilde öğütülmüştür. Gerek kömür analizleri, gerekse ekstraksiyon işlemleri bu tane boyutunda yapılmıştır.

3.1.2. Katı - Sıvı Ekstraksiyon Çözücüler

Asiditenin kükürt giderimine etkisi çalışmalarında, 1M demir -3- klörür konsantrasyonunda, 0.1M HCl, 0,2M HCl, 0.5M HCl, 0,75M HCl asit derişimleri olan çözeltiler hazırlanmıştır. Ayrıca asitsiz 1M Demir -3- klorür çözeltisi hazırlanmıştır.

Sıcaklığın kükürt giderimine etkisi araştırılırken, 1M HCl asidi ile hazırlanmış 1M demir -3- klörür çözeltisi kullanılmıştır.

Farklı ekstraksiyon çözeltileri kullanılan deneylerde, 0,5M demir -3- Amonyum Sülfat ve 0.5M demir -3- sülfat 1M H_2SO_4 'de hazırlanmıştır.

3.1.3. Ekstraksiyon İşlemlerinin Yapıldığı Düzenek

Çalışmalar 500 ml'lik üç boyunlu cam balonda yapılmıştır. Balon içinde konsantrasyon değişimi olmaması için, üzerine bir bullu geri soğutucu takılmıştır. Karıştırma ve ısıtma işlemleri, ısıtıcılı bir magnetik karıştırıcı ile sağlanmıştır.

Sıcaklık etkisi incelenirken ısıtıcı ($20 \pm 5^\circ C$), ($50 \pm 5^\circ C$) ($65 \pm 5^\circ C$), ($80 \pm 5^\circ C$) olacak şekilde ayarlanmıştır.

Ekstraksiyon işlemlerinde kullanılan düzenek şekil 3.1.'de görülmektedir.

3.1.4. Ekstraksiyon İşlemlerinin Yapılışı

Şekil 3.1.'de gösterilen düzende yapılan ekstraksiyon işlemlerinde, 100 ml çözelti, 40g kömür örneği ile karıştırılmıştır. 500 ml'lik bir cam balonda ve geri soğutucu altında istenilen sıcaklığa kadar ısıtılmış, bu sıcaklığa gelindikten sonra sabit hızla 1 saat karıştırmaya devam edilmiştir.

Ekstraksiyon işlemlerinden sonra, karışım bir hunide süzölmüş ve ekstrakt alınarak sülfat tayini yapılmıştır. Rafinat önce seyreltik HCl ile sonra saf su ile yıkanarak bir sonraki ekstraksiyon işleminde kullanılmak üzere kurutulmuştur.

Kömür örneği bu şekilde üç defa ekstrakte edilmiş, elde edilen temiz kömür analizleri yapılmak üzere kurtulup hazırlanmıştır.

3.1.5. Ekstraksiyon İşlemlerinde Elde Edilen Ürünlerin Analizleri

Carek orijinal ve gerekse ekstrakte edilmiş kömür örnekleri analiz edilmiştir.

Elde edilen ekstrakte ürünlerin analizleri yapılmıştır.

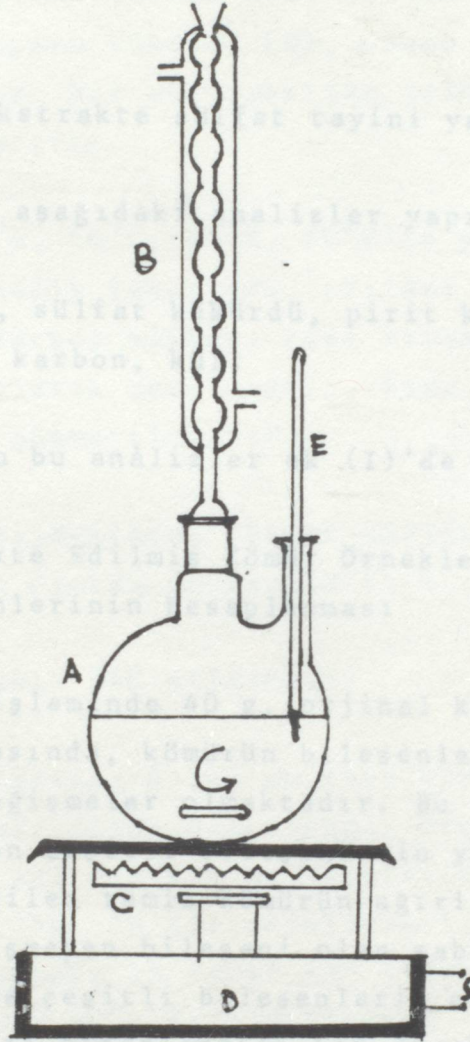
Analiz üründen aşağıdaki analizler yapılmıştır:

Toplam kükürt, sülfat, pirit kükürdü, nem, kül, uçucu madde, kol, sabit karbon.

Kömüre yapılan bu analizler (1)'de verilmiştir.

3.1.6. Ekstrakte Edilen Ürünlerin Çeşitli Bileşenlerinin Analizleri

Ekstraksiyon işleminde 40 g orijinal kömür kullanılmaktadır. Fakat işlemler sırasında, kömürün bileşenlerinin yüzde miktarlarında meydana gelen değişimler gözlemlenmiştir. Bu nedenle, işlemler sırasında, kömürde, giderilen bileşenlerin yüzde miktarının hesaplanmasında, elde edilen ürünün ağırlığı yerine, orijinal kömürün miktarı değeri kullanılmıştır. Bu şekilde, sabit karbon miktarı hesaplanmıştır. Bu ilave edilen bileşenlerin miktarları, sabit karbon üzerinden hesaplanmıştır. Bu işlemler, Şekil 3.1.'de gösterilmiştir.



3.2. GENEL KISIM

Şekil 3.1.: Ekstraksiyon işlemlerinin yapıldığı düzenek.
A- Tepkime kabı, B- Geri soğutucu C- Isıtıcı, D- Magnetik karıştırıcı, E- Termometre.

3.1.5. Ekstraksiyon İşlemlerinde Elde Edilen Ürünlerin Analizleri

Gerek orijinal ve gerekse ekstrakte edilmiş kömür örnekleri analiz edilmiştir.

Elde edilen ekstrakte sülfat tayini yapılmıştır.

Katı ürünlere aşağıdaki analizler yapılmıştır:

Toplam kükürt, sülfat kükürdü, pirit kükürdü, nem, kül, uçucu madde, kok, sabit karbon, kül.

Kömüre yapılan bu analizler ek (I)'de verilmiştir.

3.1.6. Ekstrakte Edilmiş Kömür Örneklerinin Çeşitli Bileşenlerinin Hesaplanması

Ekstraksiyon işleminde 40 g. orjinal kömür kullanılmıştır. Fakat işlemler sırasında, kömürün bileşenlerinin yüzde miktarlarında meydana gelen değişimler olmaktadır. Bu nedenle, işlem görmüş kömürde, giderilen çeşitli bileşenlerin yüzde miktarının hesaplanmasında, elde edilen temiz kömürün ağırlığı yerine, orjinal kömürün miktarı değişmeyen bileşeni olan sabit karbon miktarı esas alınmıştır. Ek II'de çeşitli bileşenlerin miktarlarının, sabit karbon üzerinden nasıl hesaplandığı bir örnekte gösterilmiştir.

3.2. DENEL KISIM

Bölüm 3.1.'de belirtildiği gibi yapılan ekstraksiyon işlemleri sonunda elde edilen kömür örnekleri ek (I)'de anlatılan yöntemlerle analiz edilmiştir.

3.2.1. SICAKLIĞIN DEĞİŞTİRİLMESİ

3.2.1.1. EKSTRAKSİYON ÇÖZELTİLERİNİN DEĞİŞTİRİLMESİ

0.144 mm elek altına geçen tane iriliğindeki linyit örnekleri, 1M HCl'de hazırlanmış 1M demir -3- klörür çözeltisi ile ekstrakte edilmiştir. İşlem sonunda elde edilen kömürde sülfat kükürdü, pirit-kükürdü, toplam kükürt, kül, uçucu madde, sabit karbon tayinleri yapılmıştır. Her ekstraksiyon işlemi sonunda ekstrakte SO_4^{-2} tayinleri yapılmıştır.

Denemeler sonunda elde edilen kömürler analiz edilip,

sonuçlar Denemeler, 20°C, 50°C, 65°C, 80°C'de yapılmıştır. Elde edilen kömüre yapılan analiz sonuçları, orjinal Ağaçlı linyit örneğinin içerdiği sabit karbon miktarı esas alınarak hesaplanmış ve Tablo 3.2.1.1'de toplu olarak verilmiştir. Kuru temel üzerinden sonuçlar Tablo 3.2.1.2'de gösterilmiştir.

Sıcaklığın değişmesinin, kükürt türleri giderimine etkisi Şekil 3.2.1'de grafik olarak gösterilmiştir.

3.2.2. ASİDİTENİN DEĞİŞTİRİLMESİ

Bu çalışma sırasında 0.144 mm tane boyutunda ağaçlı kömür örnekleri, değişik asiditede hazırlanmış demir -3- klörür çözeltileri ile ekstrakte edilmiştir. Bu çözeltilerin hazırlanması için 0.1M, 0.2M, 0.5M, 0.75M, 1M HCl çözeltileri, çözücü olarak kullanılmıştır. Birde asitsiz 1M demir -3- klörür çözeltisi hazırlanmıştır. Ekstraksiyon 80°C'de yapılmıştır.

Yapılan ekstraksiyon sonunda elde edilen kömür örneklerinin analiz sonuçları, orjinal Ağaçlı linyit örneklerinin içerdiği sabit karbon miktarı esas alınarak hesaplanmıştır. Sonuçlar Tablo 3.2.2.1.'de toplu olarak verilmiş, ayrıca kuru temel üzerinden Tablo 3.2.2.2.'de gösterilmiştir. Asiditenin kükürt giderimine etkisi şekil 3.2.2.' de grafik olarak gösterilmiştir.

3.2.3. EKSTRAKSİYON ÇÖZELTİLERİNİN DEĞİŞTİRİLMESİ

Farklı ekstraksiyon çözeltileri olarak 0,5M demir -3- amonyum sülfat ve 0.5M demir -3- sülfat kullanılmıştır. Her iki çözelti de 1M H_2SO_4 'de hazırlanmıştır. Ekstraksiyonlar 80°C'de yapılmıştır.

Denemeler sonunda elde edilen kömürler analiz edilip, sonuçlar sabit karbon üzerinden Tablo 3.2.3'de gösterilmiştir.

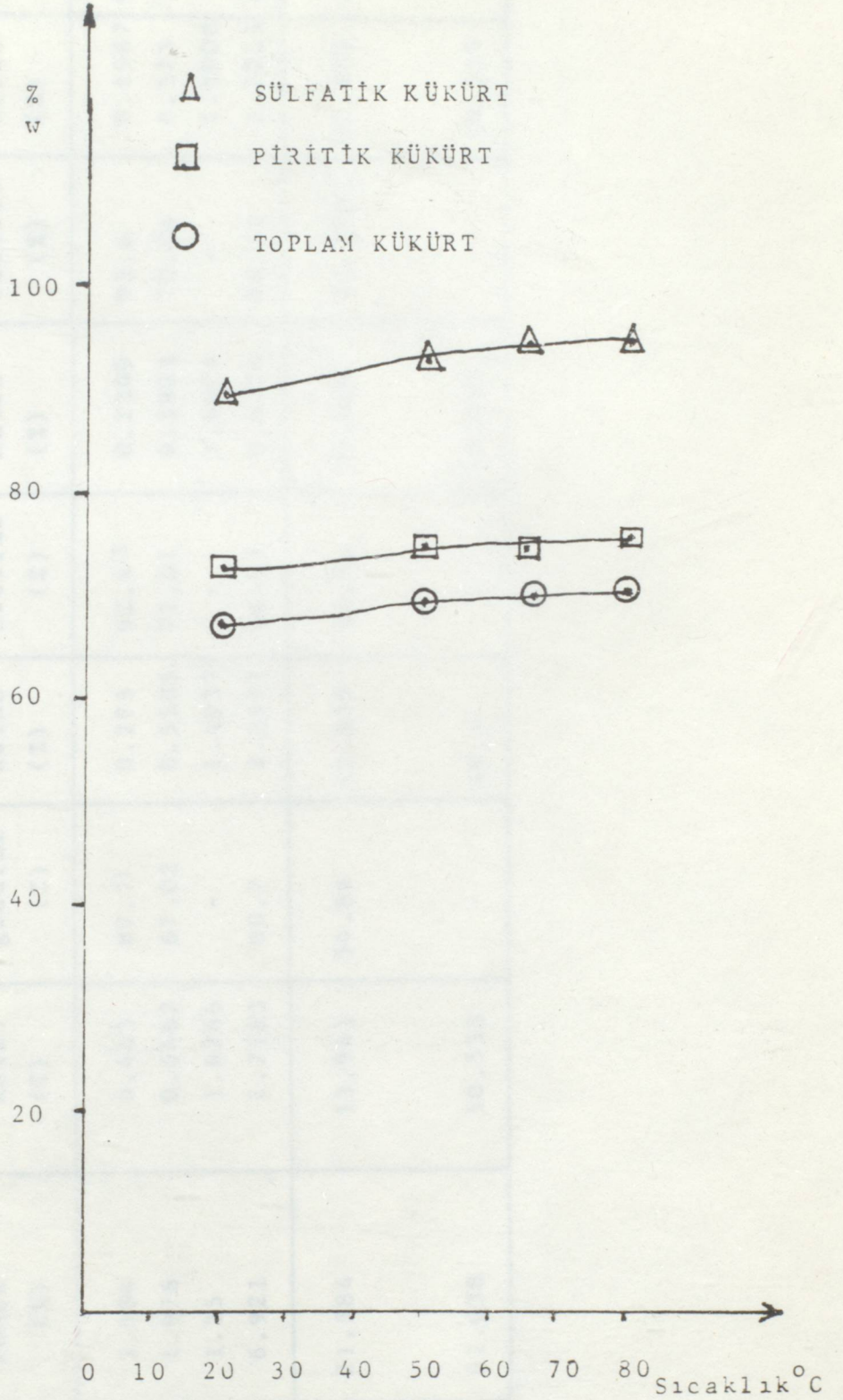
3.2.4. KÜLDE KALAN KÜKÜRT

Bu denemede, orjinal Ağaçlı kömürün külünde kalan kükürt tayin edilmiştir. Bu yöntem ek (I)'de anlatılmıştır. Kömür örneği, 0.75M HCl'de hazırlanmış 1M demir -3- klörür ile 80°C'de ekstrakte edilmiştir. Elde edilen kömürün külünde kalan kükürt tayin edilmiştir. Sonuçlar Tablo 3.2.4.'te verilmiştir.

Tablo 3.2.1.1.1.: 1M HCl çözeltisinde hazırlanmış 1M demir -3- klörür çözeltisi ile değişik sıcaklıklarda ekstrakte edilmiş kömür örneği analizi.
(Değerler kuru bazda 100 g. Ağaçlı kömüründeki sabit karbon miktarı esas alınarak hesaplanmıştır).

KİRLİTİCİ BİLEŞENLER	ORJİNAL KÖMÜR (%)	SICAKLIKLAR °C							
		20±5		50±5		65±5		80±5	
		Kalan (%)	Giderme (%)	Kalan (%)	Giderme (%)	Kalan (%)	Giderme (%)	Kalan (%)	Giderme (%)
KÜKÜR TÜRLERİ	SÜLFAT	0.3676	89.8	0.2468	93.15	0.194	94.62	0.179	95.03
	PIRİT	0.5384	72.63	0.4976	74.7	0.495	74.83	0.4712	76.05
	TOPLAM	2.256	67.4	2.0944	69.74	2.039	70.54	2.002	71.07
DİĞER BİLEŞENLER	KÜL	11.57	45.89	12.328	42.35	11.26	47.34	11.253	47.38
	UÇUÇU								
	MADDE SABİT KARBON	29.563	19.39	36.1	1.58	30.792	16.04	36.843	-
		50.533	-	46.4	-	94.932	-	46.554	-

Kuru Temelde Sabit Karbon Üzerinden Kükürt Gidermeler



Şekil 3.2.1.: Aşğılı kömüründe sıcaklığın kükürt giderimine etkisi.

Tablo 3.2.1.2: 1M HCl çözeltisinde hazırlanmış 1M demir -3- klörür çözeltisi ile değişik sıcaklıklarda ekstrakte edilmiş Ağaçlı kömür örneğinin kuru temel üzerinden analiz sonuçları.

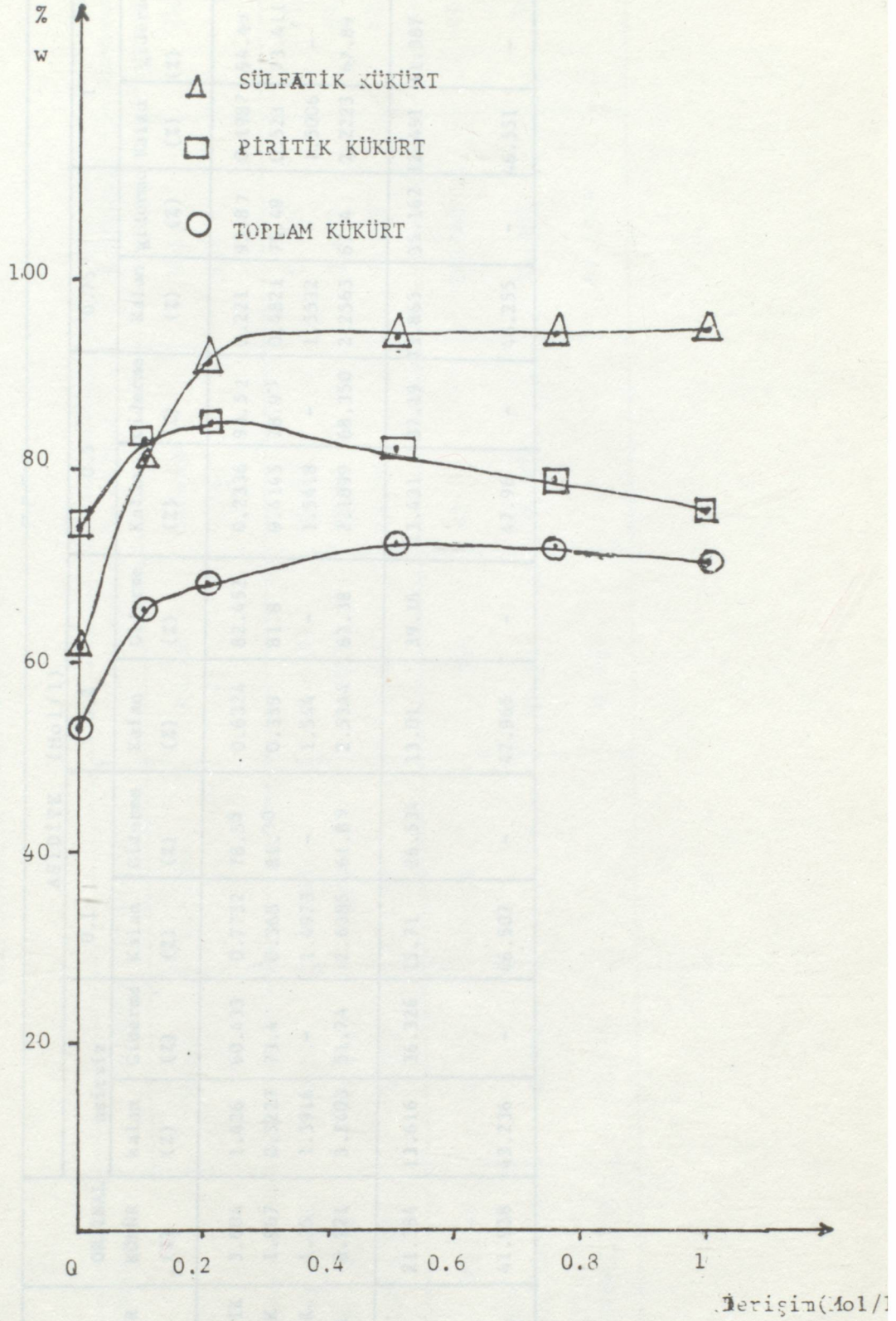
KİRLİTİCİ BİLEŞENLER	ORJİNAL KÖMÜR (%)	SICAKLIKLAR °C							
		20±5		50±5		65±5		80±5	
		Kalan (%)	Giderme (%)	Kalan (%)	Giderme (%)	Kalan (%)	Giderme (%)	Kalan (%)	Giderme (%)
SÜLFAT	3.604	0.443	87.71	0.273	92.43	0.2309	93.6	0.1987	94.49
PIRİT	1.976	0.6487	67.02	0.5505	72.01	0.5893	70.04	0.523	73.41
ORGANİK	1.35	1.6266	-	1.4937	-	1.6074	-	1.5006	-
TOPLAM	6.921	2.7183	60.7	2.3172	66.62	2.4276	64.92	2.2223	67.89
KÜL	21.384	13.941	34.81	13.639	36.22	13.406	37.308	12.491	41.59
SABİT KARBON	41.938	50.533	-	46.4	-	49.932	-	46.554	-

Tablo 3.2.2.1.1.: Farklı asit derişimleriyle hazırlanmış 1M demir -3- klörür çözeltisi ile ekstrakte edilmiş kömür örneğinin analiz sonuçları.

(Değerler kuru bazda 100g Ağaçlı kömür örneğindeki sabit karbon miktarı esas alınarak hesaplanmıştır).

[illegible]

Küru temelde sabit karbon üzerinden kükürt giderimleri



Şekil 3.2.2.: Ağaçlı kömürü asidite değişiminin kükürt giderimine etkisi

Tablo 3.2.2.2.: Farklı asit derişimleriyle hazırlanmış 1 M demir -3- klörür çözeltisi ile ekstrakte edilmiş Ağaalı kömür örneğinin kuru temel üzerinden analiz sonuçları

KİRLİTİCİ BİLEŞENLER	ORJİNAL KÖMÜR (%)	ASİDİTE (Mol/l)											
		asitsiz		0.1		0.2		0.5		0.75		1	
		kalan (%)	Giderme (%)	Kalan (%)	Giderme (%)	Kalan (%)	Giderme (%)	Kalan (%)	Giderme (%)	Kalan (%)	Giderme (%)	Kalan (%)	Giderme (%)
KÜKÜRT TİRLERİ	SÜLFATİK	1.426	60.433	0.7732	78.55	0.6324	82.452	0.2336	93.52	0.221	93.87	0.1987	94.49
	PİRİTİK	0.5227	73.4	0.368	81.30	0.358	81.8	0.4145	78.93	0.4821	75.49	0.523	73.411
	ORGANİK	1.3916	-	1.4973	-	1.544	-	1.5418	-	1.5532	-	1.5006	-
	TOPLAM	3.3403	51.74	2.6385	61.89	2.5344	63.38	2.1899	68.350	2.2563	67.4	2.2223	67.89
KÜL		13.616	36.326	15.71	26.534	13.01	39.16	13.431	37.19	13.865	35.162	12.491	41.587
SABİT KARBON		43.236	-	46.507	-	47.965	-	47.96	-	48.255	-	46.551	-

Tablo 3.2.3.: Farklı Ekstraksiyon çözeltileri ile ekstrakte edilmiş kömür örneğinin analiz sonuçları.

(Değerler kuru temel üzerinden 100g Ağaçlı kömür örneğindeki sabit karbon miktarı esas alınarak hesaplanmıştır).

ORJİNAL KÖMÜR (%)	1M demir -3- Klörür		0.5M demir -3- sülfat		0.5M demir -3- Amonyum sülfat	
	Kalan (%)	Giderme (%)	Kalan (%)	Giderme (%)	Kalan (%)	Giderme (%)
KÜKÜRİ TÜRLERİ	SÜLFAT 3.604	0.179	95.03	96.83	0.153	95.75
	PİRİT 1.967	0.4712	76.05	48.06	1.002	49.06
	TOPLAM 6.921	2.002	71.07	64.08	2.505	63.8
DİĞER BİLEŞENLER	KÜL 21.384	11.253	47.376	47	10.745	49.752
	UCUCU MADDE 36.676	36.847	-	8.305	36.387	0.78
	SABİT KARBON 41.938	46.554	-	-	47.1825	-

Tablo 3.2.4.: 075M HCl asitli 1M Demir -3- klörür ile ekstraksiyon sonunda elde edilen kömürün külde kükürt analizi sonucu.

Kükürt	Orjinal Kömür (%)	İşlem görmüş kömür (%)
Toplam	6.921	2.256
Külde Kükürt	0.8616	-
Uçucu kükürt	6.0594	2.256

4- DENEYSEL SONUÇLARIN İNCELENMESİ VE DEĞERLENDİRİLMESİ

4. DENEYSEL SONUÇLARIN İNCELENMESİ VE DEĞERLENDİRİLMESİ

4.1. DENEYSEL SONUÇLARIN İNCELENMESİ

4- DENEYSEL SONUÇLARIN İNCELENMESİ VE DEĞERLENDİRİLMESİ

Deneylerin amacı, ...

Tablo 1.2.3. ...

Deneylerin amacı, ...

Tablo 1.2.3. ...

Tablo 1.2.3. ...

Deneylerin amacı, ...

Deneylerin amacı, ...

Deneylerin amacı, ...

Deneylerin amacı, ...

Deneylerin amacı, ...

Deneylerin amacı, ...

Şekil 3.2.1'deki grafiğin incelenmesiyle, sıcaklığın artmasıyla sülfatik kükürt ve piritik kükürt gideriminin arttığı belirlenmiştir.

4.1.2. ASİDİTENİN KÜKÜRT GİDERİMİNE ETKİSİ

Tablo 3.2.2.1'in incelenmesiyle sülfatik kükürde % 61.626 95.03 oranında giderme olduğu, piritik kükürde giderme ise % 74.2 76.05 oranında olduğu görülmektedir.

4. DENEYSEL SONUÇLARIN İNCELENMESİ VE DEĞERLENDİRİLMESİ

4.1.MEYERS YÖNTEMİ

Bölüm 3.1'de anlatılan şekilde yapılan ekstraksiyon işlemleri sonucunda elde edilen kömür örneğinin analiz sonuçları bölüm 3.2.'deki tablolarda toplu olarak verilmiş grafik olarak gösterilmiştir.

Sonuçların değerlendirilmesiyle; ekstraksiyon çözeltisi asiditesinin, sıcaklığın değiştirilmesinin kükürt giderimine etkileri belirlenmiştir.

Tablo 3.2.3.'de ise farklı ekstraksiyon çözeltileri kullanıldığında kükürt gideriminin ne olduğu gösterilmiştir.

Ayrıca Tablo 3.2.4.'de sonuçlardan orjinal Kömür külünde ve işlem görmüş kömür külünde kalan kükürt miktarları belirlenmiştir.

4.1.1. SICAKLIK DEĞİŞİMİNİN KÜKÜRT GİDERİMİNE ETKİSİ

Tablo 3.2.1.1'in incelenmesiyle; 1M HCl ile hazırlanmış 1M demir -3- klörür çözeltisi ile ekstraksiyon sonucunda; sülfat kükürdünün % 89.8-95.03'nün, piritik kükürdün % 72.628.- 76.05'nin giderilebildiği görülmektedir. Kül içeriğinde de % 47.376 oranında azalma olduğu belirlenmiştir. Organik kükürt miktarında bir değişiklik olmamaktadır. Toplam kükürt ise % 67.4 - 71.07 oranında azalmıştır.

Şekil 3.2.1'deki grafiğin incelenmesiyle, sıcaklığın artmasıyla sülfatik kükürt ve piritik kükürd gideriminin arttığı belirlenmiştir.

4.1.2. ASİDİTENİN KÜKÜRT GİDERİMİNE ETKİSİ

Tablo 3.2.2.1'in incelenmesiyle sülfatik kükürdde % 61.626 95.03 oranında giderme olduğu, piritik kükürdde giderme ise % 74,2 76.05 oranında olduğu görülmüştür.

Fakat şekil 3.2.2.'nin incelenmesiyle; sülfatik kükürt giderimi asitsiz ortamda % 61.626 olmasına rağmen, asidite arttıkça giderme gittikçe artarak % 95.03 değerine ulaştığı görülmektedir. Piritik kükürt asitsiz ortamda % 74.2 oranında giderilmektedir. Düşük asiditelerde piritik kükürt giderimi % 84.08 oranına kadar artmaktadır. Asiditenin daha artmasıyla piritik kükürt giderimi gittikçe azalarak % 76.05 değerine ulaşmaktadır.

Kül içeriğinde ise % 38.234 - 47.376 oranında azalmalar olmaktadır.

4.1.3. EKSTRAKSİYON ÇÖZELTİLERİNİN DEĞİŞTİRİLMESİ

Tablo 3.2.3 incelendiğinde her üç çözelti ile yapılan ekstraksiyonda sülfatik kükürt giderimi aynı olmaktadır.

Piritik kükürt gideriminde ise en iyi giderimin demir -3-klörür ile olduğu görülmektedir. Kül içeriklerinin aynı oranda azaldığı belirlenmiştir.

4.1.4 KÜLDE KALAN KÜKÜRT

Tablo 3.2.4'ün incelenmesiyle, orjinal Ağaçlı kömürü örneği külünde kalan kükürt miktarı % 0.86 olarak bulunmuştur. Havaya geçen kükürt, toplam kükürt içeriğinin % 87.55'i kadardır.

İşlem görmüş kömür külünde kükürt tesbit edilememiştir. Dolayısıyla kömürde geriye kalan kükürdün tamamı havaya geçmektedir.

5- SONUÇ VE ÖNERİLER

1- Asiditenin artmasıyla sülfatik kükürdün gideriminin artması nedeniyle, sülfatik kükürt miktarı yüksek olan kömürlerde yüksek asidite; piritik kükürt miktarı yüksek olan kömürler ile çalışırken düşük asidite seçilmelidir.

5- SONUÇ VE ÖNERİLER

2- Demir -3- klorür ile ekstraksiyon sonunda olabilecek elementel kükürdün tahrib edilmesi ile giderim verimlerinin daha doğru fayda edilmesi olasıdır. Elementel kükürt oluşumunu azaltacak gerek reaktif gerek katalizör olarak uygun maddelerin araştırılması gereklidir.

3- Ekstraksiyon çözeltisi olarak kullanılan $FeCl_3$ yerine uygun Fe^{3+} tuzları da denemelidir. Bu çalışmada demir -3- sülfat ve demir -3- amonyum sülfat ekstraksiyon çözeltisi olarak kullanılsa da rağmen özellikle piritik kükürtte yeterli kükürt giderimi sağlanamamıştır. Ancak bu Fe^{3+} tuzlarının kullanılması ile asidite, viskozite, derişim, tane boyutu, çözelti hacmi parametrelerinin kükürt giderimine etkisi incelenmelidir.

5- SONUÇ VE ÖNERİLER

KAYNAKLAR

1- Asiditenin artmasıyla sülfatık kükürdün gideriminin artması nedeniyle, sülfatık kükürt miktarı yüksek olan kömürlerde yüksek asidite; piritik kükürt miktarı yüksek olan kömürler ile çalışırken düşük asidite seçilmelidir.

Organik kükürdü yüksek olan kömürler için klorlama gibi başka yöntemler kullanılmalıdır.

2- Demir -3- klörür ile ekstraksiyon sonunda oluşabilecek elementel kükürdün tesbit edilmesi ile giderim yüzdelerinin daha doğru tayin edilmesi olasıdır. Elementel kükürt oluşumunu azaltacak gerek reaktif gerek katalizör olarak uygun maddelerin araştırılması gereklidir.

3- Ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanılan $FeCl_3$ yerine uygun Fe^{3+} tuzları da denenmelidir. Bu çalışmada demir -3- sülfat ve demir -3- amonyum sülfat ekstraksiyon çözeltisi olarak kullanılmasına rağmen özellikle piritik kükürtte yeterli kükürt giderimi sağlanamamıştır. Ancak bu Fe^{3+} tuzlarının kullanılması ile asidite, sıcaklık, derişim, tane boyutu, çözelti hacmi parametrelerinin kükürt giderimine etkisi incelenmelidir.

7. Meyers, R.A., "Coal Desulfurization", Marcel Dekker, Inc. New York, 1977.

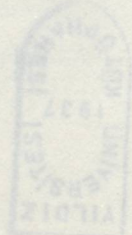
8. HSU, C.C., Kalvinskas, J.J., Ganguli, P.S., Cavalas, G.R.,
"Coal Desulfurization by Low Temperature Chlorinolysis,
California Institute of Technology.

9. Lowry, H.H., "Chemistry of Coal Utilization", Printed in The
United States Of America, Vol 1.1945.

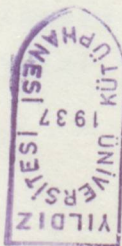
10. Attar, A., "The Fundamental Interactions of Sulfur and The
of Sulfur Distribution in the Products of Coal
Pyrolysis", Chemical Engineering University of Houston,

KAYNAKLAR

1. Ateşok, G.,: "Kömür Hazırlama", İ.T.Ü., İstanbul 1986
2. Kocakerim, M.M.,: "Bazı Türkiye Kömürlerinin Kimyasal Yol-
larla Anorganik Kirleticilerinden Arındırılması", Doçent-
lik Tezi, Atatürk Üniversitesi Temel Bilimler ve Yabancı
Diller Yüksek Okulu Kimya Bölümü, Erzurum, 1981.
3. Doğan, Z., Özbayoğlu, G. Hiçyılmaz, C., Sarıkaya, M., Özcen-
giz, G., "Bakterilerle Özütleme ve Bakterilerle Şartlan-
dırma Flotasyon Yöntemleriyle Üç Değişik Kömürden Piritik
Kükürdün Arındırılması", Doğa Bilim Dergisi B, 9,3, 1985.
Philadelphia, 1976.
4. Lalvani, S., Pata, M., Coughim, R.W., "Electrochemical Oxidation
of Lignite in Basic Media", Fuel, Vol 65, January 1986.
and Coke; Atmospheric Analysis, Method D - 2492 - 68, ASTM.
5. Lalvani, S.B., "Electrochemical Desulfurization of Coal Slurries",
Southern Illinois University, Carbondale, Final Report, 1984.
13. TSE "Ecehka Metodu ile Maden Kömüründe Toplam Kükürt Tayini",
1968.
6. Küçükbayrak, S., "Farklı Kükürt Giderme Yöntemlerinin Çeşitli
Türk Linyitlerine Uygulanması", Doktora Tezi, İ.T.Ü., İs-
tanbul, Şubat 1984.
16. Annual Book of ASTM Standards, Part 26, Gaseous Fuels, Coal
and Coke, Atmospheric Analysis Method D- 3177 - 73, ASTM.
7. Meyers, R.A., "Coal Desulfurization", Marcel Dakker, Inc.
New York, 1977.



8. HSU, G.C., Kalvinskas, J.J., Ganguli, P.S., Gavalas, G.R.,
"Coal Desulfurization by Low Temperature Chlorinolysis,
California Institute of Technology.
9. Lowry, H.H., "Chemistry of Coal Utilization", Printed in The
United States Of America, Vol 1.1945.
10. Attar, A., " The Fundamental Interactions of Sulfur and The
Modeling of Sulfur Distribution in the Products of Coal
Pyrolysis", Chemical Engineering University of Houston,
October, 1976.
11. Bolat, E., "Extraction of Lignites From Can, Soma and Tunç-
bilek With Donor and Non - Donor, Solvents in Soxhlet
Extractor and Autoclave", Master Tezi, Boğaziçi Üniversitesi,
İstanbul, 1983.
12. TSE, "Turba ve Linyitlerde Kül Tayini", TS 1042, 1974.
13. Annual Book of ASTM standards, Part 26, Gaseous Fuels, Coal
and Coke; Atmospheric Analysis, Method D- 3174-73, ASTM,
Philadelphia, 1976.
14. Annual Book Of ASTM Standarts, Part 26, Gaseous Fuels, Coal
and Coke; Atmospheric analysis, Method D - 2492 - 68, ASTM,
Philalelphia, 1974.
15. TSE "Eschka Metodu ile Maden Kömüründe Toplam Kükürt Tayini",
TS 363, 1966
16. Annual Book of ASTM Standarts, Part 26, Gaseous Fuels, Coal
and Coke, Atmospheric Analysis Method D- 3177 - 75, ASTM,
Philadelphia, 1976.



1. ANALİZ YÖNTEMLERİ

1. 1. KÖMÜRDE NEM TAYİNİ

İLKE: Kömür örneğinin ağırlığı, kömür, bir eşvde 105°C'de kurutulduğunda, nem kaybı nedeniyle zamanla değişir. Uzun süre açık havada bırakılan kurutulmuş kömür, havadaki oksijen ile reaksiyon verir ve oksidasyon ürünleri serbest hale geçer; sonuçta saptadığımız ağırlık farkı ortaya çıkar. Bu eğriler çizilir ve kömürün kuruması için gerekli zaman kurutma eğrisinde ilk pik ile görüldüğü an olarak saptanır. Kurutma eğrisinde ilk pikten sonra görülen pikler, kömürün oksidasyonundan ileri gelen ağırlık kayıplarına karşılık gelir (11).

CİHAZ:

- Fırın: 105 - 110°C'ye ayarlanabilen,
- Terazisi: 0,1 mg duyarlılıkta,
- Porselen kroze: Sabit tartıma getirilmiş,

İŞLEM: Havada kurutulup sabit tartıma getirilmiş kömür örneği, 0.144 mm'lik elekten geçecek şekilde öğütülür. 1g'lık kömür örnekleri porselen kroselere ayrı ayrı konular. Her 10 dakika aralıklarla kroseler çıkartılıp ağırlatılır ve tartılır. Maydana gelen ağırlık kaybının yüzde değerleri hesaplanır. Zamana karşılık gelen yüzde ağırlık kaybı grafiği çizilir. Eğride görülen ilk pik noktası kuruma zamanını verir. Bu zamana karşılık gelen yüzde nem kaybı, kömür örneğinin higroskopik nemini verir.

I. ANALİZ YÖNTEMLERİ

I. 1. KÖMÜRDE NEM TAYİNİ

İLKE: Kömür örneğinin ağırlığı, kömür, bir etüvde 105°C 'de kurutulduğunda, nem kaybı nedeniyle zamanla değişir. Uzun süre açık havada bırakılan kurutulmuş kömür, havadaki oksijen ile reaksiyon verir ve oksidasyon ürünleri serbest hale geçer; sonucta saptadığımız ağırlık farkı artar. Bu nedenle kurutma eğrileri çizilir ve kömürün kuruması için gerekli zaman kurutma eğrisinde ilk pik'in görüldüğü an olarak saptanır. Kurutma eğrisinde ilk pikten sonra görülen pikler, kömürün oksidasyonundan ileri gelen ağırlık kayıplarına karşılık gelir (11).

CİHAZ:

- Etüv: $105 - 110^{\circ}\text{C}$ 'ye ayarlanabilen,
- Terazî: 0,1 mg duyarlılıkta,
- Porselen kroze: Sabit tartıma getirilmiş.

İŞLEM: Havada kurutulup sabit tartıma getirilmiş kömür örneği, 0.144 mm'lik elekten geçecek şekilde öğütülür. 1g'lık kömür örnekleri porselen krozelere ayrı ayrı konulur. Her 10 dakika aralıklarla krozele çıkarılıp soğutulur ve tartılır. Meydana gelen ağırlık kaybının yüzde değerleri hesaplanır. Zamana karşılık gelen yüzde ağırlık kaybı grafiği çizilir. Eğride görülen ilk pik noktası kuruma zamanını verir. Bu zamana karşılık gelen yüzde nem kaybı, kömür örneğinin higroskopik nemini verir.

1.2. KÖMÜRDE UÇUCU MADDE - KÖE - SABİT KARBON TAYİNLERİ

HESAP:

İLKE: Kömür Büneginde uçucu madde miktarı (Nem haric),

$$\% \text{ Nem} = \frac{M_3 - M_2}{M_3 - M_1} \times 100$$

M_1 = Sabit tartıma getirilmiş krozetartımı (g)

M_2 = Kurutulmuş kömür + kroze (g).

M_3 = Nemli kömür + kroze tartımı (g).

CİHAZ

Muffel fırın,

Karbondieksit gazı

Terazi: 0,1 mg duyarlılık

İŞLEM: 1 g havada kurutulmuş kömür, sabit tartıma getirilip darası alınmış krozelere tartılır. Nem tayini yapıldıktan sonra, krozelere, porselen kapaklar kapatılır; soğuk olan fırına yerleştirilir. Fırın kapagi kapatılarak, fırın içerisine, inert bir atmosfer yaratmak için karbondieksit gazı gönderilir. Gazın geçici bir yıkama sıvısından geçilebilir. Fırın içindeki havanın dışarı atılması için bir süre gaz geçişi sağlanarak, fırın çalıştırılır. 600°C'a kadar ısıtılır. Bu sıcaklığa gelindiğinde 30 dakika bekletilir. ve fırının ısıtıcı devresi kapatılır. Fırın sıcaklığı 150-200°C'a düşüncüye kadar karbondieksit gazı geçirmeye devam edilir ve sonra kesilir. Krozeler çıkarılıp desikatörde soğutulur, tartılarak dawa ile farkı alınır. Elde edilen köe miktarıdır. Buradan yüzdeye geçilebilir.

I.2. KÖMÜRDE UÇUCU MADDE - KOK - SABİT KARBON TAYİNLERİ

İLKE: Kömür örneğinde uçucu madde miktarı (Nem hariç), kömür önreğinin inert bir ortamda, hava dolayısıyla oksijenle temas edip yanmanın olmasını engelleyerek ısıtılıp ve kömür örneğindeki ağırlık azalması hesaplanarak bulunur. Deneyin ampirik olması nedeniyle sonuçların birbirini tutması için; ısıtma hızının, deney sonundaki sıcaklığın ve deney süresinin dikkatle kontrol edilmesi gerekmektedir. Hata oranının azaltılması bakımından bu analizleri higroskopik nem tayinini yaptığımız numunelerle devam etmekte fayda vardır.

CİHAZ

Muffel fırın,

Karbondioksit gazı

Terazi: 0,1 mg duyarlıkta

İŞLEM: 1 g havada kurutulmuş kömür, sabit tartıma getirilip darası alınmış krozelerde tartılır. Nem tayini yapıldıktan sonra, krozelere, porselen kapaklar kapatılır; soğuk olan fırına yerleştirilir. Fırın kapağı kapatılarak, fırın içerisine, inert bir atmosfer yaratmak için karbondioksit gazı gönderilir. Gazın geçişi bir yıkama şişesinden gözlenebilir. Fırın içindeki havanın dışarı atılması için bir süre gaz geçişi sağlanarak, fırın çalıştırılır. 600°C'a kadar ısıtılır. Bu sıcaklığa gelindiğinde 30 dakika bekletilir. ve fırının ısıtıcı devresi kapatılır. Fırın sıcaklığı 150-200°C'a düşünceye kadar karbondioksit gazı geçirmeye devam edilir ve sonra kesilir. Krozeler çıkarılıp desikatörde soğutulur, tartılarak dara ile farkı alınır. Elde edilen kok miktarıdır. Buradan yüzdeye geçilebilir.

Koklaştırma işleminden sonra geri kalan kömür numuneleri kül tayini için saklanır.

HESAP:

$$\text{Kuru kömür} = \frac{M_3 - M_1}{M_2 - M_1} \times 100$$

Nemsiz Kuru kömür = Uçucu madde + sabit karbon + kül olduğundan, uçucu madde yüzdesi ile kül yüzdesinin toplamı 100' den çıkarılarak sabit karbon yüzdesi bulunabilir. Burada nemsiz kuru kömür, higroskopik nemi de uzaklaştırılmış kömürdür.

KOK:

$$(\% \text{ Kok}) = \frac{(M_3 - M_1)}{(M_2 - M_1)} \times 100$$

M_1 = Boş kroze tartımı,

M_2 = Kroze + havada kurutulmuş kömür,

M_3 = Koklaştırmadan sonraki tartım.

Kuru temel üzerinden:

$$(\% \text{ Kok})_{kt} = (\% \text{ Kok}) \frac{100}{100 - (\% \text{ Nem})}$$

Uçucu Madde:

Kuru kömür = Kok + uçucu madde

$$100 = (\% \text{ kok})_{kt} + (\% \text{ U.M.})_{kt}$$

$$(\% \text{ U.M.})_{kt} = 100 - (\% \text{ kok})_{kt}$$

I.3. KÖMÜRDE KÜL TAYİNİ

Kül tayinleri, TSE TS. 1042 nolu standart ve ASTM D - 3174-73 standardına göre yapılmıştır (12-13).

İLKE: Yanma sırasında; kömürün tabakalı yapısından su kaybı, karbonatlardan CO_2 kaybı ve piritin oksitlenmesiyle demir oksitlerin meydana gelişi gibi birçok değişimler olmaktadır. Bu nedenle turb veya linyit tamamen yandığı zaman kalan kül miktarı ve içeriği farklıdır. Kükürt oksitleri de alkaliler tarafından tutulur. Bunlardan dolayı turb ve linyitlerde kül tayin metodu ampiriktir. Çünkü reaksiyonların meydana gelişi yakma koşullarına bağlıdır. Uyarlı sonuçlar elde edebilmek için işlem aynen uygulanmalıdır.

Linyit sırayla; $250^{\circ}C$ 'a kadar 30 dakika, $250^{\circ}C$ 'dan $500^{\circ}C$ 'a kadar 30 dakika, $500^{\circ}C$ 'dan $815^{\circ}C$ 'a kadar da 60 dakika ısıtılır. son sıcaklıkta değişmez ağırlığa gelinceye kadar bekletilir. Kül yüzdesi, yakma işleminden sonra kalıntının ağırlığından hesaplanır.

CİHAZ:

- Analitik terazi, 0,1 mg duyarlılıkta
- Muffel fırın,
- Porselen Kroze.

İşlem: Analize başlamadan önce havada kurutulan numune karıştırılarak 0.144 mm olan elekten elenir. Temiz ve sabit tartıma getirilmiş bir kab, kapağı ile birlikte tartılır. 1 g'lık kömür numunesi düzgün bir şekilde içine yayılır. İçerisine konan numune miktarını saptamak için kroze, kapağı kapalı olarak tartılır; kroze ve kapağı birbirinden ayrı olarak oda sıcaklığındaki fırına konulur. Yukarıda anlatılan sıcaklık koşulları sağlanarak yakma işlemi yapılır. Kroze kapağı ile kapatılarak fırından çıkarılır. Önce 5 dakika soğuk ve kalın bir metal levha üzerinde, daha

sonra bir desikatöre koyarak soğutulur. Desikatörde yaklaşık 15 dakika bekletilen krozeler, kapağı ile birlikte tartılır. Kızdırma işlemi, numune sabit tartıma gelinceye kadar tekrarlanır.

HESAP

$$(\% \text{ Kül}) = \frac{(M_3 - M_1)}{(M_2 - M_1)} \times 100$$

M_1 = Boş kabın kapağı ile birlikte ağırlığı (g),

M_2 = Kabon numune ve kapağı ile birlikte ağırlığı (g),

M_3 = Kabın kül ve kapağı ile birlikte ağırlığı (g).

Kuru temel üzerinden;

$$(\% \text{ Kül})_{kt} = (\% \text{ Kül}) \times \frac{100}{100 - (\% \text{ Nem})}$$

1.4.1. SULFATİK KÜKÜRT TAYINI

Reaktifleri

1) Hidroklorik asit.

2) Baryum klorür çözeltisi. 100 g lı 100 ml suya

30 baryum klorür soda çözeltisi ve 1 litreye kadar su eklenir. Çözeltiden önce asitle iki kez yıkandıktan sonra baryum klorür çözeltisi eklenir.

I.4. KÖMÜRDE KÜKÜRT TÜRLERİ TAYİNİ

Kömürde kükürt türleri tayini ASTM D 2492 standardına göre yapılmıştır (14).

İLKE: Kömürdeki kükürdün tayini için uygulanacak ilke, kömürdeki kükürt bileşiğinin şekline bağlıdır. Kükürt, genel olarak kömürün içinde; inorganik sülfat, piritik ve organik kükürt bileşik-leri gibi üç şekilde bulunur. Bu şekilde birleşmiş olan kükürt sırasıyla; sülfat kükürdü, pirit kükürdü ve organik kükürt olarak ayrı ayrı tayin edilir.

Sülfat Kükürdü: Kömürü seyreltik hidroklorik asitle ekstrakte edip, ekstraktaki kükürt ya gravimetrik veya volumetrik metodla tayin edilerek tesbit edilir.

Pirit Kükürdü: Seyreltik hidroklorik asitte çözünmez, fakat tarif edilen deneysel koşullar altında seyreltik nitrik asitle kantitatif olarak çözünür; önce pirit halinde birleşmiş olan demir tayin edilip, sonra bu demire eşdeğer kükürt hesaplanmak suretiyle pirit kükürdü tayin edilir.

Organik Kükürt: Sülfat ve pirit kükürdü yüzdesinin toplamını, kömürdeki toplam kükürt miktarından çıkararak, organik miktarı hesaplanabilir.

I.4.1. SÜLFATİK KÜKÜRT TAYİNİ

Reaktifler:

1) Hidroklorik asit.

2) Baryum Klörür Çözeltisi: 100 g iki kristal sulu baryum klörür suda çözülür ve 1 litreye tamamlanır. Kullanmadan önce asitle iki kez yıkanmış beyaz bant süzgeç kağıdından süzülür.

3) Amonyak Çözeltisi

4) Ayarlı Sülfat Çözeltisi: 0,600 g potasyum sülfat suda çözülür ve 1000 ml'ye tamamlanır. 10 ml ayarlı sülfat çözeltisi 0.0080 g BaSO_4 'a eşdeğerdir.

5) Hidrojen peroksit çözeltisi.

İŞLEM:

5 g'lık kömür örneği alınır. Bu örnekler bir şilifli erlen içinde ve geri soğutucu altında 50 ml'lik HCl çözeltisiyle (2 hacim % 37'lik HCl + 3 hacim su) 30 dakika kaynatılır. Daha sonra karışım süzülür ve bakiye tamamen yıkanır. Süzüntüye hidrojen peroksit katıp kaynattıktan sonra içerdiği Fe^{3+} iyonları amonyakla çöktürülerek ayrılır ve piritik kükürt tayini için saklanır.

Sülfat tayini için süzüntüye, metil kırmızımsı katılır. Renk kırmızılaşınca kadar HCl katıp, 1 ml fazlası katılır. CO_2 'i uzaklaştırmak için çözelti kaynatılır. Çözeltideki SO_4^{-2} iyonları baryum klörür çözeltisi ile çöktürülür, süzülür, iyice yıkanır. Çöktelti kurutularak 800°C sıcaklıkta kızdırılıp tartılır. Ayrıca bir de şahit deneme yapılır.

HESAP:

$$\% (S_s) = \frac{13.734 (a - b)}{M}$$

M= Numunenin ağırlığı

a = Esas deneyle bulunan baryum sulfatın ağırlığı (g)

b = Şahit deneyle bulunan baryum sulfatın ağırlığı

$\% S_s$ = Sülfat kükürdü yüzdesi

Kuru temel üzerinden ise

$$\% (S_s)_{kt} = \% (S_s) \frac{100}{100 - \% \text{ Nem}}$$

I.4.2. PİRİTİK KÜKÜRT TAYİNİ

Şilifli bir erlen içinde ve geri soğutucu altında 1 g'lık örnek, 50 ml HNO_3 çözeltisi ile (1 hacim % 65'lik HNO_3 + 7 hacim su) 30 dakika kaynatılır. Süzülüp yıkanır ve süzüntüye H_2O_2 ilave edilerek kaynatılır. İçerdiği Fe^{3+} iyonları amonyakla çöktürülür. Gererek bu şekilde çöktürülen ve gerekse sülfat kükürdü tayini sırasında çöktürülen Fe^{3+} iyonu miktarı tayin edilir. Bu değerlerden örnekteki piritik kükürt yüzdesi;

$$\% (P_s) = \frac{6400}{56} \left(a - \frac{a_o}{5} \right)$$

CİHAZ:

a = 1 g örnekteki toplam demirin miktarı (g)

a_o = 5 g örnekteki toplam demirin miktarı (g)

% (P_s) = Piritik kükürt yüzdesi

Kuru temel üzerinden ise:

$$\% (P_s)_{kt} = \% (P_s) \frac{100}{100 - \% \text{Nem}}$$

REAKTİFLER:

Kullanılan bütün reaktifler analitik saflıkta olmalıdır.

1- Eschka Karışımı: Hafif kavrulmuş magnezyum oksit, ağır-
lığının yarısı kadar sodyum karbonat veya potasyum karbonatla ka-
rıştırılır. Karışımın hepsi 0.20 gr'lık elekten geçirilmelidir.

2- Hidroklorik asit

3- Ayrık Sülfat Çözeltisi: 0.600 g potasyum sülfat soda
çözülür ve 1000 ml'ye tamamlanır. Bu çözeltinin 10 ml'si 0.0060 g
baryum sülfata eşdeğerdir.

1.5. TOPLAM KÜKÜRT TAYİNİ

Kömürde toplam kükürt tayini Türk Standartları Enstitüsü TS 363 nolu standardından, ASTM D 3177 nolu standardından faydalanılarak Eschka yöntemi ile yapılmıştır (15 - 16).

İLKE: Kömür numunesi, yanabilen maddelerin giderilmesi ve sülfür kükürdünün sülfat kükürdüne çevrilmesi için Eschka karışımı ile iyice karıştırılarak, oksitleyici bir atmosferde yakılır. Gravimetrik veya volumetrik yöntemlerden biri ile tayin edilir.

CİHAZ:

İŞLEM:

- Tartımlarda kullanılan terazinin 0,1mg duyarlılıkta olması gerekmektedir. İlk bir nikel kroze 0,5g Eschka karışım ($2MgO + K_2CO_3$) düzgünce yayılır. Numuneden alınan 1g'lık örnek uygun bir kapta

- Elektrik muffel fırını, ısıtma bölgesinin her tarafını $800 \pm 25^\circ C$ sıcaklıkta tutabilmelidir.

- Nikel kroze ve porselen kroze içerisinde $800 \pm 25^\circ C$ 'a erişecek şekilde ısıtılır. Bu sıcaklıktayken kroseler 1,5 saat bekletilir. REAKTİFLER: a sonunda çıkarılarak soğutulur.

Kullanılan bütün reaktifler analitik saflıkta olmalıdır.

1- Eschka Karışımı: Hafif kavrulmuş magnezyum oksit, ağırlığının yarısı kadar sodyum karbonat veya potasyum karbonatla karıştırılır. Karışımın hepsi 0,20 mm'lik elekten geçirilmelidir.

2- Hidroklorik asit

3- Ayarlı Sülfat Çözeltisi: 0,600 g potasyum sülfat suda çözülür ve 1000 ml'ye tamamlanır. Bu çözeltinin 10 ml'si 0,0080 g baryum sülfata eşdeğerdir.

4- Baryum Klörür Çözeltisi: % 8,5'luk hazırlamak için, iki kristal sulu baryum klorürden 100 g alınarak suda çözülür ve 1 litreye tamamlanır. Çözelti iki defa asitle yıkanmış ince gözenekli bir süzgeç kağıdından süzülür.

5- Metil Kırmızısı Çözeltisi: 1 g 0- karboksi- benzen azodimetil anilin (metil kırmızısı) 600 ml etanolde çözülür ve su ile litreye seyreltilir.

6- Amonyak Çözeltisi,

7- Hidrojen peroksit, % 30'luk,

İŞLEM:

25 ml'lik bir nikel krozeye 0.5g Eschka karışım ($2\text{MgO} + 1\text{K}_2\text{CO}_3$) düzgünce yayılır. Numuneden alınan 1g'lık örnek uygun bir kaptaki 2.5 g'lık Eschka karışımı ile iyice karıştırılır. Karışım krozeye aktarılır. Kroze masaya yavaşça vurulmak suretiyle düzeltilir ve üzeri 1g Eschka karışı ile düzgünce örtülür. Kroze soğuk fırına konmalıdır. Fırın 1 saat içerisinde $800 \pm 25^\circ\text{C}$ 'a erişecek şekilde ısıtılır. Bu sıcaklıktayken krozeler 1.5 saat bekletilir. Bu süre sonunda çıkarılarak soğutulur.

Yakılmış karışım, krodeden içerisindeki 25-30 ml su bulunan 400 ml'lik bir behere aktarılır. Eğer yanmamış parçalar varsa tayin kabul edilmemelidir.. Kroze, 50 ml'lik sıcak su ile yıkanarak, yıkama suları da beherin içindekilere ilave edilir. Beherin içindekilere 1 ml H_2O_2 katılır. 30 dakika süre içinde 80°C 'a ısıtılır, süzülür. Süzüntü 400 ml'lik geniş ağızlı bir erleninde toplanır. Süzgeç kağıdı 5 defa 20 ml sıcak su ile yıkanır. Hidrojen peroksidi gidermek için kaynatılır ve bu işlemin tamamlandığını göstermek için indikatör olarak metil kırmızısı kullanılır. Renk kırmızıya dönünceye kadar hidroklorik asit katılır ve 1 ml fazlası katılır.

CO_2 'i uzaklaştırmak için 5 dakika kaynatılır. Bu işlemlerin sonucunda çözeltinin hacmi 150 - 200 ml arasında olmalıdır. Kapalı erlen, çözelti kaynayınca kadar ısıtılır ve kaynama kesilinceye kadar sıcaklık yavaş yavaş azaltılır. Bundan sonra yaklaşık olarak 20'sn'lik bir katma zamanı içerisinde bir pipetten 10 ml soğuk BaCl_2 çözeltisi katılır. Çözelti kaynama noktasına çok yakın bir sıcaklıkta 30 dakika bekletilir.

Uzun boyunlu 60'lık bir huniye yerleştirilen külsüz, ince gözenekli, asitle iki defa yıkanmış bir süzgeç kağıdından süzülür. Süzgeç kağıdı 250 ml kadar sıcak su ile yıkanır. Son yıkama suyu, 20 mgümüş nitrat çözeltisi ile ancak hafif bir bulanıklık vermedir. Islak süzgeç kağıdı önceden sabit tartıma getirilmiş porselen kroze konulur, kroze $800 \pm 25^\circ\text{C}$ sıcaklıktaki bir fırında 15 dak. süre ile kızdırılır.

Şahit Deney: Aynı koşullar altında fakat kömürsüz bir şahit deneme yapılır. Metil kırmızısı çözeltisini katmadan önce süzün-tüye 10 ml ayarlı sülfat çözeltisi katılmalıdır. Esas tayinde bulunan kükürtten, şahit deneyde elde edilen BaSO_4 miktarı ve ilave edilen ayarlı sülfat çözeltisinin eşdeğeri olan BaSO_4 miktarı karşılanmalıdır.

HESAP:

$$\%S = \frac{13.734 (a-b+0.0080)}{m}$$

m: Kömür miktarı

a: Esas tayinde bulunan BaSO_4 ağırlığı (g)

%S: Kükürt yüzdesi

Kuru temel üzerinden ise:

$$\%(S)_{kt} = \%S \frac{100}{100 - \%Nem}$$

1.6. KÜLDE KÜKÜRT TAYİNİ

0.5 g örnek seyreltik 20 ml HCl (1 HCl + 3Su) ile beherde 15-20 dakika, yavaş bir şekilde kaynatılır. Üstü saat camı ile kapatılır. Numune çözülür. Beyaz bant süzgeç kağıdından süzülür. Süzüntü 150 ml'ye tamamlanır. Sıcakta % 10'luk BaCl₂ çözeltisinden 10 ml ilave edilir. Kaynama noktası altında 1 saat bekletilir. 12 saat oda sıcaklığında bekletilir. Mavi bant süzgeç kağıdından süzülür. 700 - 800°C'de 20 dakika yakılır.

HESAP:

$$\%s = \frac{13.734 \times a}{M} \times 100$$

a = Tartılan BaSO₄ miktarı (g)

M = Alınan numune miktarı (g)

II. HESAPLARIN SABİT KARBON ÜZERİNDEN YAPILMASI

Örnek: 0.75M HCl ile hazırlanmış olan 1.0 demir -3-
klorür çözeltileriyle ekstrakte edilmiş Ağaçlı kömürün örneğinin
cegitli bileşenlerinin hesabı:

Temel: 100 g orjinal Ağaçlı kömüründeki sabit karbon miktarı

HESAPLARIN SABİT KARBON ÜZERİNDEN YAPILMASI

Sulfat Kükürd	: 3.604
Pirit Kükürd	: 1.967
Toplam Kükürt	: 5.571
Kül	: 21.384
Uçucu madde	: 38.676
Sabit Karbon	: 41.938

İşlenmiş kömürün analiz sonuçları (X) gr

Sulfat Kükürd	: 0.2209
Pirit Kükürd	: 0.4821
Toplam Kükürt	: 0.7030
Kül	: 13.865
Uçucu Madde	: 37.876
Sabit Karbon	: 48.255

1. Sulfat kükürdü miktarı hesabı:

0.225g sabit karbon için 0.2209g Sulfat kükürdü

41.938g sabit karbon için X Sulfat kükürdü

0.225g 0.2209

41.938g 0.192

II. HESAPLARIN SABİT KARBON ÜZERİNDEN YAPILMASI

Örnek: 0.75M HCl ile hazırlanmış olan 1.0 demir -3- klörür çözeltileriyle ekstrakte edilmiş Ağaçlı kömürü örneğinin çeşitli bileşenlerinin hesabı:

Temel: 100 g orjinal Ağaçlı kömüründeki sabit karbon miktarı

Orjinal kömür örneğinin analiz sonuçları (%)_{kt}:

Sulfat kükürdü : 3.604

Pirit Kükürdü : 1.967

Toplam Kükürt : 6.927

Kül : 21.384

Uçucu madde : 36.676

Sabit Karbon : 41.938

İşlem görmüş kömürün analiz sonuçları (%)_{kt}

Sulfat kükürdü : 0.2209

Pirit Kükürdü : 0.4821

Toplam Kükürt : 2.2563

Kül : 13.865

Uçucu Madde : 37.876

Sabit Karbon : 48.255

a) Sülfat kükürdü miktarı hesabı:

48.255g sabit karbon için 0.2209g sülfat kükürdü

41.938g sabit karbon için X sülfat kükürdü

$$x = \frac{41.938 \times 0.2209}{48.255} = 0.192$$

b) Pirit kükürdü miktarı hesabı:

48.255g sabit karbon 0.4821g pirit kükürdü

41.938g sabit karbon X pirit kükürdü

$$x = \frac{41.938 \times 0.4821}{48.255} = 0.419$$

c) Toplam kükürt miktarı hesabı

48.255g sabit karbon 2.2563g toplam kükürt ise

41.938g sabit karbon X g toplam kükürt oluşur.

$$x = \frac{41.938 \times 2.2563}{48.255} = 1.961$$



