

**TAVŞANLI-ÖMERLER YIKANMIŞ LİNYİT KÖMÜRLERİNİN
YARIKOKLAŞTIRMA VE MANYETİK AYIRMA METODU İLE
İKİ KADEMEDE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ**

DOKTORA TEZİ
Yük. Müh. Dünder RENDA
0593 D 009

100685

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 15 Nisan 1999
Tezin Savunulduğu Tarih: 19 Ağustos 1999

Tez Danışmanı:

Prof.Dr. Güven ÖNAL

Diğer Jüri Üyeleri

Prof.Dr. Suna ATAK (İ.T.Ü.)

Prof.Dr. Ekrem EKİNCİ (İ.T.Ü.)

Prof.Dr.Bedri İPEKOĞLU (İ.Ü.)

Prof.Dr. Gülhan ÖZBAYOĞLU (O.D.T.Ü.)

AĞUSTOS 1999

ÖNSÖZ

Meslek hayatımın kırkuncı yılına doğru yaptığım doktora çalışmalarının yönetimini kabul ederek, bana bu tezi hazırlama olanağı sağlayan, araştırmalarımın her devresinde kendisinden yakın ilgi ve yardım gördüğüm, yarıkoklaştırma ve manyetik ayırma konularındaki yönlendirici ve yol gösterici bilgilerinden yararlandığım Sayın Prof. Dr. Güven ÖNAL'a, beni aydınlatan Sayın Prof. Dr. Zeki DOĞAN'a şükranlarımı sunarım.

Yarıkoklaştırmanın gerçekleştirilmesini sağlayan döner fırının yapımı için maddi olarak sağlayan Cevher-Kömür Hazırlama ve Değerlendirme Anabilim Dalının yöneticilerine teşekkürü bir borç bilirim.

Zenginleştirme mekanizmasının aydınlanması için gaz kromatografi, elektron spin rezonas ve diferansiyel termik analiz etüdlerinin yapımında ve sonuçların incelenmesinde büyük emeği geçen kadirşinas, üstün insanî ve meslekî vasıflara sahip Sayın Prof. Dr. İslam MUSTAFAEV'e sonsuz şükranlarımı sunarım.

Gerek pilot tesis ve gerekse laboratuvarındaki çalışmalarımda değerli yardım ve katkılarını esirgemeyen Cevher-Kömür Hazırlama ve Değerlendirme Anabilimdalının saygıdeğer öğretim üyelerine en derin teşekkürlerimi sunarım.

Doktora çalışmalarım süresince bana moral veren ve destek olan aile bireylerimi sevgiyle kucaklarım.

Nisan 1999

Dündar RENDA

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ	viii
SEMBOL LİSTESİ	x
ÖZET	xi
SUMMARY	xiii
1 GİRİŞ	1
2 GENEL BİLGİLER	5
2.1 Kömürün Oluşumu	5
2.2 Kömür Petrografisi	6
2.3 Kömürün Özellikleri	6
2.3.1 Rutubet	6
2.3.2 Uçucu madde	7
2.3.3 Kül	7
2.3.4 Kükürt	7
2.3.4.1 Organik kükürt	7
2.3.4.1 İnorganik kükürt	9
2.3.5 Isıl değer	11
2.3.6 Manyetik duyarlılık	13
2.4 Dünya ve Türkiye Kömür Rezervleri	13
2.5 Türk Linyitlerinin Özellikleri	14
2.6 Çevre Sorunları	15
2.7 Temiz Kömür Üretim Yöntemleri	17
2.7.1 Fiziksel ve fizikokimyasal yöntemler ile zenginleştirme	18
2.7.1.1 Özgül ağırlık farkı ile zenginleştirme yöntemleri	19
2.7.1.2 Manyetik ayırma ile zenginleştirme	21
2.7.1.3 Flotasyon	22
2.7.2 Kimyasal yöntemler ile zenginleştirme	22
2.7.2.1 Bazik liç yöntemi	22
2.7.2.2 Asit liçi yöntemi	23
2.7.3 Biyolojik yöntemler ile zenginleştirme	23
2.8 Kömürlerin termokimyasal yöntemlerle katı, sıvı ve gaz yakıtlara dönüştürülmesi	24
2.8.1 Isıl işlem ile kömür zenginleştirme	25
2.8.2 Kömürlerin sıvılaştırılması	28
2.8.3 Kömürlerin gazlaştırılması	29

3 TEMİZ KÖMÜR ÜRETİMİNE YÖNELİK DENEYSEL ARAŞTIRMALAR	31
3.1 Materyal ve Metod	31
3.1.1 Deneylerde kullanılan kömür numunesi	31
3.1.2 Deneylerde kullanılan krac ve gereç	34
3.1.3 Metod	39
3.2 Ön Deneyler	39
3.3 Deneyler	40
3.3.1 Yarıkoklaştırma..deneyleri	40
3.3.1.1 Tane boyutunun etkisi	40
3.3.1.2 Sıcaklığın etkisi	42
3.3.1.3 Fırın içi ortamın etkisi	46
3.3.2 Manyetik ayırma deneyleri	47
3.3.2.1 Tane boyunun etkisi	47
3.3.2.2 Tambur hızının etkisi	50
3.3.2.3 Bıçak ayarlarının etkisi	51
3.3.3 Yarıkoklaştırma ve manyetik ayırma	53
3.3.4 Yarıkoklaşmada meydana gelen gazlar	68
3.3.5 Diferansiyel termal analiz (DTA)	60
3.3.6 Elektron spin rezonans ölçümleri	64
4 DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ	66
4.1 Kükürtün Giderilme Mekanizması	66
4.1.1 İnorganik kükürt	66
4.1.2 Organik kükürt	67
4.2 Enerji Verimi	77
4.3 Çevresel Etki	80
5 SONUÇLAR	82
KAYNAKLAR	84
ÖZGEÇMİŞ	92

KISALTMALAR

REMS	: Rare Earth Magnetic Separator
IEA	: Uluslararası Enerji Ajansı
USA	: Amerika Birleşik Devletleri
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
ESR	: Elektron Spin Rezonans
SEM	: Tarayıcı Electron Mikroskop



TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1	Organik kükürtün türlerinin ayrılma sıcaklıkları.....8
Tablo 2.2	Dünya kömür rezervleri.....13
Tablo 2.3	Türkiye linyit rezervleri.....14
Tablo 2.4	Türk linyitlerinin özellikleri.....15
Tablo 2.5	250 MW gücünde ve 1.7×10^{12} kcal/yıl enerji üretim kapasitesindeki bir termik santralde ortaya çıkan zararlı madde emisyonu.....16
Tablo 2.6	Uluslararası Enerji Ajansı'nın Avrupa Topluluğu'ndaki termik santraller için düzenlediği SO ₂ emisyonları16
Tablo 2.7	Kömür teknolojisi işlemleri.....25
Tablo 3.8	Araştırmalarda kullanılan zenginleştirilmiş Tavşanlı-Ömerler kömürüne ait analiz değerleri.....33
Tablo 3.9	Tavşanlı-Ömerler lavvarı linyitin elek analizi ile kül ve toplam kükürt içerikleri.....34
Tablo 3.10	Çeşitli boyutlardaki Tavşanlı-Ömerler linyitin, 480°C sıcaklıkta elde edilen yarıkok ve REMS ürünü KONSANTRE'nin kül ve toplam kükürt değerleri41
Tablo 3.11	-3.35 mm tane boyutundaki linyitten 370°-410°-480°-560° ve 650°C sıcaklıklarda, normal fırın içi ortamında elde edilen yarıkokun analiz değerleri.....42
Tablo 3.12	Değişik fırın içi ortamında 480°C sıcaklıkta -3.35 mm linyitten elde edilen yarıkokların analiz değerleri.....46
Tablo 3.13	480°C sıcaklıkta yarıkoklaştırılan -9 mm, -6 mm ve -3.35 mm tane boyutlarındaki yarıkokların REMS ürünlerinin kütle dağılımı ile kükürt ve kül içerikleri48
Tablo 3.14	30-90-150 d/dak tambur hızlarında elde edilen KONSANTRE'nin toplam kükürt ve kül içerikleri.....50
Tablo 3.15	-3.35 mm linyitten 480°C sıcaklıkta elde edilen yarıkokun REMS ürünlerinin, değişik açılardaki bıçak ayarlarına ait kül ve toplam kükürt içerikleri.....52
Tablo 3.16	-3.35 mm tane boyutundaki linyitten çeşitli sıcaklıklarda, normal fırın içi ortamında elde edilen yarıkokun REMS manyetik ayırma ürünlerinin analiz sonuçları.....54
Tablo 3.17	Çeşitli sıcaklıklardaki kütle kaybı yüzdesi ve kütle kaybı hızları.....59
Tablo 3.18	Linyitin yarıkoklaştırılmasında çıkan gazların sıcaklığa bağlı olarak hacimsel değişimi.....61
Tablo 3.19	480°C sıcaklıkta oluşan yarıkok gazının içeriği.....62
Tablo 3.20	480°C sıcaklıkta oluşan yarıkok gazlarının hesaplanan özgül kütlesi.....63

Tablo 3.21	480°C sıcaklıkta 1 g linyitten oluşan 130.2 mg yarıkok gazının içeriği ve oranları.....	64
Tablo 4.22	REMS ürünlerinin demir ve kükürt içerikleri.....	68
Tablo 4.23	480°C sıcaklıktaki yarıkoklaşmada elde edilen ürünlerin ısı değerleri.....	78



ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : Piritik kükürt ile ikincil organik kükürtün linyitteki kütlesindeki temsili dağılımı.....	10
Şekil 2.2 : Kömürdeki kükürt türlerinin şematik gösterimi.....	12
Şekil 2.3 : Kömürlerde toplam kükürt ve piritik kükürt arasındaki bağıllık.....	12
Şekil 2.4 : Koklaşma ile kömürdeki değişim.....	26
Şekil 2.5 : Kok direncinin G faktörüne bağlı olarak değişimi.....	28
Şekil 3.6 : Merceksi yapılarda incelenen pirit yığılımları.....	36
Şekil 3.7 : Tabakalaşmaya uyumlu bandlar halinde izlenen pirit ve melnikovit	36
Şekil 3.8 : Tabakalaşmaya uyumlu melnikovit ve kil mercekleri.....	33
Şekil 3.9 : Mercek içinde izlenen pirit ve melnikovit kümeleri.....	33
Şekil 3.10 : Döner fırının genel görünümü.....	35
Şekil 3.11 : Döner fırının iç görünümü.....	36
Şekil 3.12 : REMS manyetik ayırıcı.....	37
Şekil 3.13 : Linyitin 480°C sıcaklıkta elde edilen yarıkokun ve REMS ürünü KONSANTRE'nin kül içeriği.....	41
Şekil 3.14 : Linyitin 480°C sıcaklıkta elde edilen yarıkokun ve REMS ürünü KONSANTRE'nin toplam kükürt içeriği.....	42
Şekil 3.15 : -3.35 mm tane boyutundaki linyitten değişik sıcaklıklarda elde edilen yarıkokun kütle azalması	43
Şekil 3.16 : -3.35 mm tane boyutundaki linyitten değişik sıcaklıklarda elde edilen yarıkokun toplam kükürt içeriği.....	43
Şekil 3.17 : -3.35 mm tane boyutundaki linyitten değişik sıcaklıklarda elde edilen yarıkokun kül içeriği.....	44
Şekil 3.18 : -3.35 mm tane boyutundaki linyitten değişik sıcaklıklarda elde edilen yarıkokun uçucu madde içeriği.....	44
Şekil 3.19 : -3.35 mm tane boyutundaki linyitten değişik sıcaklıklarda elde edilen yarıkokun sabit karbon içeriği.....	45
Şekil 3.20 : -3.35 mm tane boyutundaki linyitten değişik sıcaklıklarda elde edilen yarıkokun üst ısı değeri.....	45
Şekil 3.21 : -3.35 mm tane boyutundaki linyitten 480°C sıcaklıkta, değişik fırın içi ortamlarında elde edilen yarıkokun kütle dağılımı	49
Şekil 3.22 : -3.35 mm tane boyutundaki linyitten 480°C sıcaklıkta, değişik fırın içi ortamlarında elde edilen yarıkokun kül içeriği.....	49
Şekil 3.23 : -3.35 mm tane boyutundaki linyitten 480°C sıcaklıkta, değişik fırın içi ortamlarında elde edilen yarıkokun toplam kükürt içeriği.....	50

Şekil 3.24	: 30-90-150 d/dak tambur hızında elde edilen KONSANTRE'nin toplam kükürt ve kül içeriği.....	51
Şekil 3.25	: REMS'in 90 d/d devir hızında ön bıçak 90°-100°-110°, arka bıçak 90° konumlarında elde edilen KONSANTRE'nin kül ve toplam kükürt içerikleri.....	53
Şekil 3.26	: -3.35 mm tane boyutundaki linyitten çeşitli sıcaklıklarda normal fırın içi ortamında elde edilen yarıkokun REMS ürünlerinin kütle dağılımı.....	55
Şekil 3.27	: -3.35 mm tane boyutundaki linyitten çeşitli sıcaklıklarda normal fırın içi ortamında elde edilen yarıkokun REMS ürünlerinin toplam kükürt içeriği.....	55
Şekil 3.28	: -3.35 mm tane boyutundaki linyitten çeşitli sıcaklıklarda normal fırın içi ortamında elde edilen yarıkokun REMS ürünlerinin yanabilen kükürt içeriği.....	56
Şekil 3.29	: -3.35 mm tane boyutundaki linyitten çeşitli sıcaklıklarda normal fırın içi ortamında elde edilen yarıkokun REMS ürünlerinin kül içeriği.....	56
Şekil 3.30	: -3.35 mm tane boyutundaki linyitten çeşitli sıcaklıklarda normal fırın içi ortamında elde edilen yarıkokun REMS ürünlerinin uçucu madde değerleri.....	57
Şekil 3.31	: -3.35 mm tane boyutundaki linyitten çeşitli sıcaklıklarda normal fırın içi ortamında elde edilen yarıkokun REMS ürünlerinin üst ısı değerleri.....	57
Şekil 3.32	: Linyitin yarıkoklaştırılmasında oluşan gazların hacimsel değişimi.....	61
Şekil 4.33	: Piritin oksidasyonu ve pirotine dönüşmesi esnasında meydana gelen topokimyasal tepkimede yüzey tabakası oluşumu.....	67
Şekil 4.34	: LİNYİT, YARIKOK, KONSANTRE, ARA ÜRÜN ve ARTIK numunelerinin X-ışınları kalitatif analizleri	69
Şekil 4.35	: Isıl işlem ve manyetik ayırma sonucunda elde edilen KONSANTRE içerisinde eser miktarda izlenen pirotin.....	70
Şekil 4.36	: ARA ÜRÜN'de izlenen pirit, pirotin ve melnikovit mercekleri.....	71
Şekil 4.37	: ARTIK'da mat kömür içerisindeki kil grubu mineralleri, pirotin, melnikovit ve parlak kömür içerisinde mercekli yapıdaki melnikovit.....	72
Şekil 4.38	: YARIKOKUN'un tarayıcı elektron mikroskop (SEM) görüntüsü.....	73
Şekil 4.39	: KONSANTRE'nin tarayıcı elektron mikroskop (SEM) görüntüsü.....	74
Şekil 4.40	: ARA ÜRÜN'ün tarayıcı elektron mikroskop (SEM) görüntüsü.....	75
Şekil 4.41	: ARTIK'da tarayıcı elektron mikroskop (SEM) görüntüsü.....	76
Şekil 4.42	: -3.35 mm tane boyutundaki linyitten değişik sıcaklıkta elde edilen yarıkokların ve REMS ürünü temiz yakıtların (KONSANTRE) çevresel etki faktörü.....	81

SEMBOL LİSTESİ

Btu	: British Thermal Unit
Kcal	: Kilokalori
MJ	: Mega Joule
MW	: Megawatt
pH	: pH Derecesi
G	: Koklaşma Gücü
H/C	: Hidrojen Karbon Oranı
CO	: Karbon Monoksit
H₂	: Hidrojen
H₂O	: Su
CO₂	: Karbondioksit
CH₄	: Metan
°C	: Derece Celsius
Kcal/m³	: Kilokalori/metrekülüp
Pi	: Pirit
Pr	: Pirotin
Me	: Melnikovit
Ki	: Kil

TAVŞANLI-ÖMERLER YIKANMIŞ LİNYİT KÖMÜRLERİNİN YARIKOKLAŞTIRMA VE MANYETİK AYIRMA METODU İLE İKİ KADEMEDE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

ÖZET

Bu çalışma kapsamında, Tavşanlı-Ömerler yıkanmış linyit kömüründen elde edilen yarıkokun manyetik ayırma yöntemi ile kükürt ve külden arındırılması, ısıl değerinin yükseltilmesi ve ayırma mekanizmalarının açıklanması hedeflenmektedir.

Tavşanlı-Ömerler bölgesi linyit kömürü, Türkiye'nin 8.374 milyar tonluk linyit rezervi içerisinde önemli bir yeri olan Kuzey-Batı Anadolu bölgesinin Domaniç-Tunçbilek havzasında bulunmaktadır. Yıkanmış linyitin toplam kükürtü %3.98, külü %15.16, uçucu maddesi %39.37 ve sabit karbonu %41.49, üst ısıl değeri 5872 kcal/kg ve alt ısıl değeri 5620 kcal/kg'dır. Linyit parlak, siyah renkli görünümündedir. Yapılan ince, parlak kesitlerin mikroskopik etüdlerinde, tabakalaşmaya uyumlu bandlar halinde 2-50 mikron boyutlarında şekilli ve şekilsiz pirit taneleri ile 10 mikron yarıçaplı küresel kristal toplulukları halinde melnikovit gözlenmiştir.

Deneyisel çalışmalarda yarıkoklaştırma ve manyetik ayırma ardışık olarak gerçekleştirilmiştir. Yarıkoklaşma deneylerinin yapıldığı 12 dm³ hacimli döner fırının ısısı, dönme hızı ve eğimi ayar edilebilmektedir. Fırın, vakum ve basınç altında çalışabilmekte, gaz giriş ve çıkışı kontrol altında tutulabilmektedir. Manyetik ayırma, NeodiumDemirBor (NdFeB) alaşımlı nadir toprak elementli (REMS) 1.5 Tesla alan şiddetindeki ayırıcıda yapılmıştır. REMS'in tambur hızı, besleme miktarı ve ürünlerinin ayırma bıçaklarının konumu ayar edilebilmektedir.

Yapılan ön deneyisel çalışmalarda döner fırında yarıkoklaştırılacak linyitin boyutu -3.35 mm, miktarı 1.5-2.2 kg, döner fırının dönme hızı 10 d/dak. eğimi %5, ısınma ısısının artma hızı 2-5°C/d, REMS'in tambur hızı 90d/dak. besleme, miktarı 1.2-1.6 kg/d, ön ayırma bıçağı 110°, arka ayırma bıçağı 90° olarak saptanmıştır.

Deneyisel çalışmalar, ön çalışmalarda saptanan değerler baz alınarak gerçekleştirilmiştir. Yarıkoklaşma 370°, 410°, 480°, 560°, 650°C sıcaklıklarda, normal ve inertgaz ortamlarında, vakum ve basınç altında yapılmıştır. Elde edilen yarıkoklarda kütle, kül, kükürt giderimleri ve üst ısıl değerin gelişmesi ile yarıkok gazları incelenmiştir. Yarıkoklaştırma deneyleri REMS ürünlerinin analiz neticeleri ile paralel yürütülmüştür. REMS'in manyetik ürünlerindeki ikincil organik kükürt miktarı, teorik olarak hesaplanan ve kimyasal analizlerde bulunan değerlere uygun bir şekilde, tarayıcı elektron mikroskopta (SEM) piritin etrafını saran bir bulut halinde izlenmiş ve gözlenmiştir.

En uygun sonuç; -3.35 mm tane boyutundaki yıkanmış kömürden 480°C sıcaklıkta elde edilen yarıkokun, REMS'in manyetik olmayan ürününde (KONSANTRE) toplam kükürt %1.27, kül %8.50 üst ısı değeri 6727 kcal/kg olarak, SO₂'nin çevresel etki faktörü 0.58 g/MJ, enerji verimi %82.0-%94.6 olarak bulunmuştur.



BENEFICATION OF TAVŞANLI-ÖMERLER WASHED LIGNITES BY TWO STAGES METHOD OF SEMICOKING AND MAGNETIC SEPARATION

SUMMARY

In this study, it was aimed that to decrease ash and sulphur content and to increase calorific value by the magnetic separation after semi-coking sample taken from Tavşanlı-Ömerler coal washery.

Tavşanlı-Ömerler lignite occurrence with significant amount considering that 8.374 billion tons of total Turkish lignite reserves, is take place on Domaniç-Tunçbilek province which is the most important part of North-West Anatolia. Washed lignite contains 39.39 % volatile matter, 41.49 % fixed carbon and 5872 Kcal/kg lower calorific value on dry basis.

Lignite is hard and bright and density is 1.4 g/cm^3 . Microscopic studies have shown that pyrite occurs generally in full crystals in sizes of 2-50 μm and semi crystals compatible with bonded structure in bedding and Melnicovite has an average diameter of 10 μm in the shape of spherical crystal agglomerates.

During experiments semi-coking and magnetic separation was performed in consecutive steps. A rotary furnace with a volume of 12 dm³, is adjusted temperatures, rotary speeds and furnace slope. Furnace can be operated under pressure and vacuum conditions and gases input and output can be monitored.

Magnetic separation performed on neodymium iron boron (NdFeB) alloy magnet with 1.5 Tesla magnetic field intensity and rare earth element, having permanent magnetic separator (REMS)

REMS drum rotation, feed and products as well as splitter of drum can be adjusted.

All experiments were carried out based on preliminary experiment results.

In the preliminary experiments, following parameters was determined: feeding size of lignite -3.35 mm, amount of sample 1.5-2.2 kg, rotation speed of furnace 10 rpm, slope of furnace 5 %, heating rate of furnace 2-5°C/min, drum speed of REMS 90 rpm, feeding rate 1.2-1.6 kg/min, front splitter angle 110° and rear splitter angle 90°.

Semi-coking experiments were carried out at 370°, 410°, 480°, 560° and 650°C temperatures at ambient and inert gas medium under pressure and vacuum condition. At semi-coking mass, total sulphur, combustible sulphur, ash removal and the development of upper calorific value were studied in addition to dependence of semi-coking gases. Semi-coking processes were investigated conjunction with REMS product analysis. The secondary organic sulphur in magnetic fraction of REMS was followed by comparable values of chemical analysis on scanning electron

microscope. Secondary organic sulphur formed around pyritic sulphur was observed clearly.

Optimum result in the experimental study with washed lignite of -3.35 mm size fraction was obtained during semi-coking at 480°C temperature and then the semi-coke was treated in REMS magnetic separation so that product in non magnetic fraction concentrate had 1.27% total sulphur, 8.50% ash and the upper calorific value of 6727 kcal/kg. As well as the effect of environmental impact factor of SO₂ was 0.58 g/MJ with on increasing of energy efficiency from 82.0% to 94.6%.



1 GİRİŞ

Enerji üretimi ve tüketimi her ülkenin gelişmişlik düzeyini belirleyen önemli faktörlerden birisidir. Ülkelerin bağımsızlıklarını sağlayan öğelerden biri de enerji rezervlerinin ülkenin enerji gereksinimini karşılayacak seviyelerde olmasıdır. Halen yeryüzünde yaşayan 5 milyar insan 8 milyar ton petrol eşdeğeri enerji tüketmektedir [1]. Dünya nüfusunun devamlı olarak çoğalması ve teknolojik gelişmeler, hızla artan miktarlarda bir enerji gereksinimine neden olmaktadır.

Dünya'nın son yıllardaki enerji kullanımı dengesinde katı-sıvı-gaz fosil yakıtlar %75-80 oranında yer almaktadır. Nükleer, yenilenebilir ve hidrolik enerji üretimlerinin toplamı %20-25 civarındadır. Gelecek 50 yıl içinde bu enerji türlerinin kullanım oranlarının değişmesi beklenmemektedir. Diğer taraftan, bilinen petrol ve doğalgaz rezervleri önümüzdeki 40 ila 60 yıl içinde tükenebilecektir [1].

Fosil yakıtlar arasında yer alan kömür (linyit kömürü dahil), Dünya'nın enerji dengesinde önemli bir yer tutmakta ve zengin rezervlere sahip bulunmaktadır [1-3]. Dünya'nın 1 trilyon tondan fazla olan görünür kömür rezervleri, enerji ihtiyacını 200 yıldan daha uzun süre karşılayacak boyuttadır [1].

Kömür günümüzde Türkiye'nin enerji gereksiniminin %25 ila 30'unu karşılamakta, yılda 61.2 milyon ton kadar üretilmekte ve 9-10 milyon ton da ithal edilmektedir. Türkiye'nin 8.374 milyar tonluk bilinen linyit kömürü rezervi, bugünkü üretim temposuyla, 135 yıllık gereksinimini karşılayabilecek durumda olmasına rağmen, linyit talebinin artarak 2020 yılında 198.7 milyon tona ulaşması beklenmektedir. Bunun için rezervler arttırılmalıdır. Bu rezerv artışını sağlamak üzere henüz etüd edilmemiş olan 70.000 km²'lik Neojen formasyonu ivedilikle incelenmeli, yapılacak olan sondajlarda ortalama 200 metre derine inilmeli ve yeterli sondaj yoğunluğu gerçekleştirilmelidir [4,5].

Gelecekte yaşanması olası bir enerji krizinden sonra petrol ve doğalgazın fiyatının ani olarak yükselmesi halinde, dünya enerji üretiminde kömürün yeri ve rolü çok

artacaktır. Bu durumda Türkiye kendi enerji bağımsızlığını sağlamak amacıyla mevcut rezervlerini hızla arttırarak harekete geçirmek ve enerji üretiminde kullanmak zorundadır [6].

Linyitin, enerji üretiminde ve ısınmada kullanımı esnasında ortaya çıkan SO₂ ve parçacık emisyonlarının önlenmesinde ulusal ve uluslararası standartlara uyulması için kalitesinin iyileştirilmesi ve uygun yakma tekniğinin seçilmesi gerekmektedir. Kömür kalitesini, kömürde bulunan uçucu madde, nem, karbon oranı, ısı değeri gibi kömürün oluşum sürecine bağlı özellikler ile kül ve kükürt gibi safsızlıklar belirlemektedir [7]. Hatalı yakma sonucu baca gazına geçen gaz ve katı emisyonlar insan sağlığı için büyük tehlike oluşturmakta ve kanserojen etki yaratmaktadırlar [8].

Türkiye'nin linyit rezervleri büyük bir çoğunlukla genç kömürlerden oluştuğu için, nitelikleri istenilen düzeyde değildir, içerdikleri kül ve nem çok yüksek oranlardadır. Kül içeriği %14 ile %42, nem %15 ile %52 arasında değişmekte, kükürt ve oksijen içeriğinin yüksek olması, linyitin düşük ısı değere sahip olmasına ve yakma esnasında hava kirliliği meydana getirmesine neden olmaktadır. Bunun için kömürlerin kullanıma arz edilmeden önce iyileştirme işlemine tabi tutulmaları, kül ve kükürttan arındırılmaları ve rutubetinin giderilmesi gerekmektedir [6,9-11].

Kömürlerden oluşan gazların insan, hayvan ve bitkiler için zararlı madde içerdiği saptandığından, 1580 yıllarında Almanya'da kömürün Holzmeiler metodu ile kükürttan arındırıldıktan sonra piyasaya sürülmesi ve ısıtma amacıyla kullanılmasına izin verilmiştir. 1768'de Saar Bölgesi kömürlerinin orta sıcaklıkta koklaştırılma deneylerine başlanmış ve İskoçya'da 1846'dan itibaren tuğla sanayiinde yarıkoklaştırılmış linyit kullanımına geçilmiştir [12].

Kömürdeki şist, kil, pirit gibi maddelerin farklı yoğunluk, renk, sertlik, parlaklık gibi fiziksel özelliklere sahip olmaları kömür zenginleştirme aygıtlarının yapımına olanak tanımıştır. Kömürün petrografik özellikleri ve kimyasal içeriği kömür hazırlama yöntemlerinin belirlenmesinde, cihazların geliştirilmesinde ve kömürlerin değerlendirilmesinde etkin bir rol oynamaktadır [13]. Kömürlerin kaliteleri iyileştirilirken, yakma teknikleri de geliştirilmeli, termik santraller etkin toz ve kükürt tutma birimleri ile birlikte donatılarak planlamalı ve inşa edilmelidir [14].

Linyit kömürlerimiz, Soma ve Tunçbilek lavvarlarında ve sayıları sınırlı özel sektör işletmelerinde zenginleştirme işlemine tabi tutulmakta, diğer yörelerde ise basit el ile ayıklama ve eleme işlemlerinden sonra kullanıma sunulmaktadır [15]. Yoğun şehirleşmenin ve yapılaşmanın yaşandığı büyük yerleşim merkezlerinde kış aylarında yaşanan hava kirliliği yerel yönetimleri ithal kömür veya doğalgaz ile ısınma tedbirleri almaya zorlamaktadır [16].

Kömürün iyileştirilmesi ve kalitesinin geliştirilmesi amacıyla şimdiye kadar yapılan çalışmalarda; ısıtma işlemi, fiziksel, kimyasal ve biyolojik zenginleştirme yöntemleri uygulanmıştır. Bu uygulamalarda koklaştırma ve yarıkoklaştırma ile nem ve uçucu madde giderimi sonunda linyitin kalorifik değerinin iyileştirilmesi, fiziksel ve kimyasal yöntemlerle kül ve inorganik kükürt giderimi, biyolojik yöntemlerle de piritik kükürt giderimi sağlanmıştır [17].

Kömür zenginleştirme ve iyileştirme tesislerinin ürünleri, çağın çevre bilinci şartlarına her zaman cevap verememekte, yeni zenginleştirme teknolojilerinin araştırılması ve uygulamaya konulması zorunlu hale gelmektedir.

Kalitesiz linyitlerin ısınma amaçlı veya termik santrallarda enerji üretimi için kullanımı ve yakılması atmosferin kükürtdioksit ve parçacıklar ile kirlenmesi sonucunu doğurmaktadır. Lavvarlarda zenginleştirilen linyitlerin makro boyuttaki pirit ve kül'den temizlenebileceği düşünülse bile mikroskopik pirit ve organik kükürten arındırılması mümkün değildir. Linyit kömürlerinin yakılarak kullanımı esnasında çevreye vereceği SO₂ emisyonu uluslararası enerji kurumunun 1992 yılında ülkemiz için saptadığı miktarın çok üzerindedir. Bu sebeple sadece yıkama yöntemiyle giderilen iri boyuttaki pirit, kömürün çevreye uyumlu ve temiz birincil enerji hammaddesi özelliği için yeterli olmamaktadır. Bundan sonra yapılması gereken kömürün diğer teknolojik arındırma yöntemleri ile temizlenmesidir [11,18].

Tez çalışmasının amacı, linyit kömürlerini yarı koklaştırma ve bunu takip eden manyetik ayırma işlemlerini içeren iki kademeli bir yöntemle zenginleştirerek kükürt ve külden arındırdıktan sonra ekolojik açıdan temiz ve yüksek kalorifik değere sahip katı yakıt elde edilmesini gerçekleştirmektir. Böylece çevreye uyumlu, ekonomik bir kömür zenginleştirme ve iyileştirme yöntemi geliştirilmesi hedeflenmiştir. Linyitteki birincil organik kükürt ve yarıkoklaştırma işleminde oluşan ikincil organik kükürt,

ıslı işlem sonunda manyetik özellik kazanan piritik inorganik kükürt ile birlikte yüksek alan şiddetindeki manyetik ortamda ayrılarak, linyitin kükürten arındırılması sağlanmaktadır. Yeni bir yöntem olarak ortaya çıkan bu prosesin mekanizması bu tez kapsamında yapılan araştırmalarla ilk kez açıklanmaktadır.

Tez beş bölümden oluşmaktadır. Tezin birinci bölümünde giriş, ikinci bölümünde kömür ve linyitin oluşumları, kalite özellikleri, Dünya'daki ve Türkiye'deki önemi, rezervleri, üretim ve tüketim değerleri ve özellikleri, çevresel etkisi, teknolojisi, zenginleştirme ve iyileştirme metodları ile kullanım alanları hakkında genel bilgiler verilmektedir.

Tezin üçüncü bölümünde, temiz kömür üretiminde önceki uygulamalar özetlenmekte, tezde kullanılan materyal, metod ve deneysel çalışmalar, ölçüm yöntemleri, mekanizmaları hakkında ayrıntılı bilgiler verilmektedir.

Tezin dördüncü bölümünde yapılan çalışmalar irdelenmekte, çalışmaların uygulanabilirliği çevresel ve ekolojik etkileri ile enerji dengesi açıklanmaktadır.

Tezin beşinci bölümünde araştırmadan elde edilen sonuçlar verilmekte, çevreye ve ekonomiye katkısı belirtilmektedir.

2 GENEL BİLGİLER

2.1 Kömürün Oluşumu

Kömür, organik ve inorganik bileşenleri ile esas yapıcı maddesi karbon olan tortul bir kayadır. Bataklıklarda belli ve uygun koşullardaki bitki kalıntılarının, bozulma işlemi ile çürümeye uğramayan kısımları zamanla biyokimyasal ve fiziksel etkilerle değişerek kömürü oluşturmaktadırlar [19].

Kömürün oluşumunda;

- 1) Biyo-kimyasal evre: Turbalaşma
- 2) Fiziksel evre : Kömürleşme

süreci önem taşımaktadır.

Turbalaşma ve kömürleşmeyi denetleyen faktörlerin birbiriyle uyumlu bir şekilde gelişmesi gerekmektedir. Bu faktörlerden birinin yeterli olmayışı kömürleşmeyi durdurur. Tabiatta birbiriyle tam olarak aynı yapı, doku ve bileşenlerden oluşan kömüre rastlamak mümkün değildir [19].

Turbalaşmada birçok olay aynı anda gerçekleşmektedir. Bataklık bitkileri ve burada biriken diğer bitkiler, bakteri etkinlikleri sonucu kimyasal değişime uğrarlar. Bu kimyasal ortam genellikle nötr veya hafif alkalidir. Bu ortamda bakteriler çok iyi gelişirler. Turba bataklıklarında kükürt bakterilerinin etkisi, sülfat anyonlarını kükürte indirgeyerek pirit ve markasit oluşumunu sağlar. Pirit ve markasitteki demir gereksinimi yeraltı suyundan karşılanır. Deniz kökenli turbalarda, tatlı su orijinlilere nazaran daha fazla pirit vardır [19]. Pirit kömür tabakalarının genellikle tavan ve tabanlarında birikim gösterir. Turbalaşan bitki artıkları yukarıdan aşağıya doğru artan oranda % 60'a kadar yükselen karbon içerirler [19].

Kömürleşme, bitkilerin turbalaşma evresinde, dinamik kimyasal etkiler ile jeolojik hareketlerle sıkışması sonucunda oluşmaktadır. Bu sıkışma linyit kömüründe 2'ye 1, taşkömüründe 6'ya 1 oranındadır [19]. Ülkemizdeki linyit kömürleri, bitkilerin çok hızlı bir gelişme gösterdikleri, Üst Kratese ve Tersiyerde oluşmuşlardır. Turbalar, üzerindeki katmanların etkisiyle gerek jeolojik hareketlerin dinamiği ve gerekse sıkışmanın oluşturduğu sıcaklıkta, uzun sürede kömürleşmektedirler. Kömürün oluşumunda sıcaklık etkisi arttıkça süre kısalmaktadır [19].

2.2 Kömür Petrografisi

Kömürlerdeki gözle görünen organik bileşenlere litotip, litotipleri oluşturan mikroskopik yapı maddelerine de maseral denilmektedir. Mikroskopik yapı maddesi maserallerin değişik tiplerinin oluşturduğu gruplara ise, mikro-litotip denilmektedir. Mikroskopik yapı maddesi olan maseraller kömürleşmiş bitki kalıntılarıdır. Bitki kalıntıları fiziksel ve kimyasal yapılarına göre, vitrinit, eksinit ve inertinit olarak isimlendirilen üç ana gruba ayrılmışlardır. Vitrinit'in alt grupları callinit ve tellinit, eksinitin alt grupları sporinit, cutinit, alginit, inertinit'in alt grupları fusinit, macrinit ve semi-fusinitdir [18,19].

Mikroskopik boyuttaki mikro-litotiplerin oluşturduğu litotipler vitrain, (parlak kömür), clarain (yarı parlak kömür), durain, (mat kömür), fusain (odunsu kömür), olarak adlandırılmaktadır [18,19].

2.3 Kömürün Özellikleri

2.3.1 Rutubet

Yüzey ve bünye rutubeti ile molekül suyu olarak üç şekilde bulunmaktadır. Kömürün yüzeyindeki boşlukları dolduran yüzey rutubeti, kömürleşme oranı arttıkça azalmaktadır. Turbalarda %60'ın üzerinde bulunan rutubet, yumuşak linyitlerde %40-60, sert linyitlerde %20-30 arasında olmakta, taş kömüründe %1-3'e kadar inmektedir. Yüzey rutubeti kömürün havada uygun süre bırakılmasıyla giderilmiş olur. Bu "havada kuru kömür" olarak isimlendirilir [20].

Bünye rutubeti, kömürün kapilar boşluklarındaki rutubet olup, ince öğütülmüş kömürün ($-250\ \mu\text{m}$) $104-110^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta 60 dakika süre ile bekletilmesiyle saptanmaktadır [20].

Kömürün molekül suyu içeriği kömüre kimyasal olarak bağlı olup, toplam rutubet içerisindeki oranı düşüktür [20].

2.3.2 Uçucu Madde

Oksijensiz ortamda ısıtılan kömürden ayrılan hidrojen, karbon monoksit, metan ve diğer hidro karbonlar gibi yanıcı gazlardan ve karbondioksit ile su buharı gibi yanıcı olmayan gazlardan oluşur. Kömürleşme ile uçucu madde miktarı ters orantılıdır. Linyitte %43-45, antrasitte %6 civarındadır [20].

2.3.3 Kül

Kömür tam yandığı zaman geriye kalan mineral maddelerin toplamıdır. Kömür yandığında içerdiği mineral maddelerin değişimi neticesinde kül oluşur. Mineral maddeler; kil, silikat, sülfat, karbonat, klorit ve diğer (accessory) element gruplarından oluşur [20].

2.3.4 Kükürt

Kömürlerde kükürt organik ve inorganik halde bulunmaktadır. İnorganik kükürt ise sülfatik, piritik ve elementer kükürt olmak üzere 3 şekilde olabilmektedir. Linyitlerin kükürt içeriği genellikle %0.3 ile 10 arasında değişmektedir [21].

2.3.4.1 Organik Kükürt: Kömürün içinde mevcut olan organik kükürt, orijini itibariyle iki türde bulunabilmektedir.

- a) **Birincil organik kükürt:** Bitki atıklarının jenezi ve kömürleşmesi süresince bitkilerde bulunan ve doğrudan doğruya kömürün organik kısmına geçen organik kükürttür [18].
- b) **İkincil organik kükürt:** Piritin oluşumunda meydana gelen elementer kükürtün, kömürün organik kısmı ile kimyasal tepkimeler sonucunda oluşan organik

kükürttür [23]. İkincil organik kükürtün kaynağı olan elementer kükürt, pirit ile aynı zamanda meydana gelirken düşük difüzyon hızından dolayı dağılımı pirit tanelerinin etrafında yoğundur [23].

Organik kükürt fiziki kömür hazırlama yöntemleri ile giderilemez, kimyasal yöntemlerle veya yanma sonunda giderilebilir [21]. Organik kükürt merkaptan ve tiyofenol halinde alifatik veya aromatik tioller şeklinde, sülfür ve tioeter, disülfür ve tioeter ve tiofen tipinde dibenzotiofen halkaları şeklinde bulunur [22].

Her iki türdeki organik kükürt de kömürün metamorfizması sırasında organik yapıdaki çeşitli kimyasal bağlarla kömür bünyesi içerisindeki oluşumunu tamamlamaktadır. Bu oluşumun ve kimyasal bağların durumuna göre kömürlerdeki organik kükürtler 7 türe ayrılmaktadırlar. Bu türlerin her birisi için kimyasal bağların parçalanma ve kükürtün ayrılma sıcaklığı farklıdır [22] .

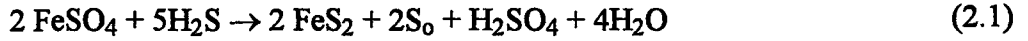
Organik kükürt termal etkiye dayanıklılık bakımından dikkati çekmektedir. Tablo 1'de gösterildiği gibi, organik kükürtün bir bölümü 160°-200°C arasındaki düşük sıcaklıklarda ayrılabilirdiği halde, diğer bir bölümü 500°C sıcaklıkta bile kömürden ayrılmamaktadır. Tablo 2.1.'de organik kükürt türleri ve ayrılma sıcaklıkları gösterilmektedir

Tablo 2.1 Organik kükürt türlerinin ayrılma sıcaklıkları

1- Alifatik tioller	160°-180°C
2- Disülfürler	200°-220°C
3- Aromatik tioller	220°-250°C
4- Alifatik sülfürler	240°-280°C
5- Siklik sülfürler	290°-330°C
6- Aril sülfürler	450°-470°C
7- Tiofenler	500° 'den büyük

2.3.4.2 İnorganik Kükürt: Kömürde piritik, sülfatik ve elementer kükürt olarak 3 şekilde bulunmaktadır.

- a) **Piritik kükürt:** Kömür içerisinde bulunan piritik kükürt bazı hallerde o kadar çok miktarda bulunur ki; piritik kükürtün, bitkilerini kömürleşmesi esnasında bitkiden kömüre geçmiş olabileceğini ifade etmek zorlaşır. Kömürün oluşması ve metamorfizması esnasında sıcak yer altı sularındaki sülfatik tuzların kömürle temas ederek absorbe olması ve bu tuzların bitkilerin çürümesinde ortaya çıkan H_2S gazı ile kimyasal tepkimesi sonucunda piritik kükürt oluşmaktadır[23].



Kömürdeki FeS_2 bileşiği iki çeşit kristal yapıda bulunabilir. Kübik kristal yapıya sahip olan pirit, ortorombik yapıya sahip olan markasit olarak isimlendirilmektedir. Kömürlerde çoğunlukla kübik kristal yapıdaki piritte rastlanmaktadır.

Piritik kükürt gözle seçilebilen iri boyutlarda ise gravite yöntemleri ile kömürden ayrılmaktadır. Eğer pirit mikroskobik boyutlarda ise, (2-50 mikron) kömürden gravite yöntemleri ile ayırlamaz, pirit ile kömür arasındaki yüzey özelliklerinin farklılıklarından faydalanılarak, flotasyon ve seçmeli aglomerasyon yöntemi ile giderilebilir [21].

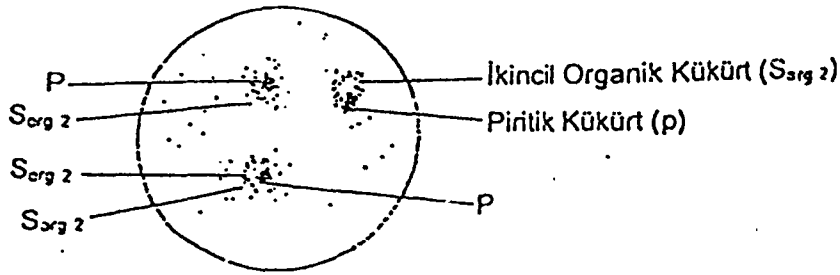
- b) **Sülfatik kükürt:** Sülfatik kükürt, sülfat kökü içeren yeraltı sularının kömürler ile teması sonunda kömür bünyesine geçmesiyle oluşmaktadır. Sülfatik kükürtün diğer bir kaynağında kalsiyum sülfür ve demir sülfür gibi bileşiklerin havada oksitlenerek sülfatik hale geçmesidir. Sülfatik kükürt genellikle demire bağlı melenterit ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) ve ceresit ($K, Na, FeSO_4, H_2O$) ile kalsiyuma bağlı jips ($CaSO_4$) mineralleri halinde bulunan sekonder bir oluşumdur. Kömürde inorganik olarak arsenopirit ($FeAsS_2$), sfalerit (ZnS), galen (PbS), kalkopirit ($CuFeS_2$) v.s. gibi metal sülfürler de bulunabilmektedir[23].

Sülfatik kükürt $800-900^\circ C$ sıcaklığa dayanıklı olduğu için, yanma esnasında küle geçmekte ve böylece hava kirliliği doğurmamaktadır. Sülfat kükürdü suda çözündüğü için kömürlerin kükürtten ayrılmasında sorun yaratmamakta ve linyitteki toplam kükürtün çok az bir miktarını oluşturmaktadır [21].

- c) **Elementer kükürt:** Piritik kükürt oluşumu esnasında elementer kükürtün de ortaya çıktığı yukarıdaki kimyasal reaksiyonda gösterilmektedir. Birçok laboratuvar çalışmalarının ve analizlerin sonucunda kömürlerde bulunan piritik kükürtün elementer kükürte oranının 2 olduğu hassas olarak saptanmıştır [22].

$$\frac{S_{\text{piritik}}}{S_{\text{elementer}}} = 2 \quad (2.2)$$

Bu oran reaksiyon dengesinde de gözlenmektedir. Oluşan elementer kükürt her zaman serbest kalmayabilir, zamanla kömürün organik kısmı ile yeniden tepkimeye girerek "ikincil organik kükürtü" oluşturabilir. Bu tepkime, ısıl işlemde daha da hızlanmaktadır. Böylelikle elementer kükürt ve "ikincil organik kükürtün" orijini yukarıda gösterilen kimyasal tepkime olmaktadır. Elementer kükürt ile ondan oluşan "ikincil organik kükürt", piritik kükürte birkaç moleküler mesafede bulunmaktadır. Piritik merkezlerden uzaklaştıkça kükürt konsantrasyonu ani olarak azalmaktadır. Bunun sebebi elementer kükürt ile "ikincil organik kükürtün" katı fazda difüzyon özelliklerinin çok düşük olmasıdır. Piritik kükürt çevresinde elementer ve "ikincil organik kükürtün" temsili dağılımı Şekil 2.1'de şematik olarak gösterilmektedir [23]. Meydana gelen "ikincil organik kükürte" kömürdeki 5. tip kükürt de denilmektedir [24].



Şekil 2.1 Piritik kükürt ile ikincil organik kükürtün linyit kütlesindeki temsili dağılımı [23].

Kömürlerdeki kükürt türleri şematik olarak Şekil 2.2'de gösterilmektedir [23]. Organik, piritik ve elementer kükürt oksitlenerek dumanla SO₂ şeklinde kömürden

ayrılmaktadır. Sülfatik kükürt ise küle geçmektedir. Toplam kükürt oranı ile piritik kükürt oranları arasında analitik bir ilgi bulunmaktadır. Bu analitik bağılılığı aşağıdaki formül ile gösterebiliriz [23]:

$$S_{\text{pirit}} = 0.737 \times S_{\text{toplam}} - 0.38 \quad (2.3)$$

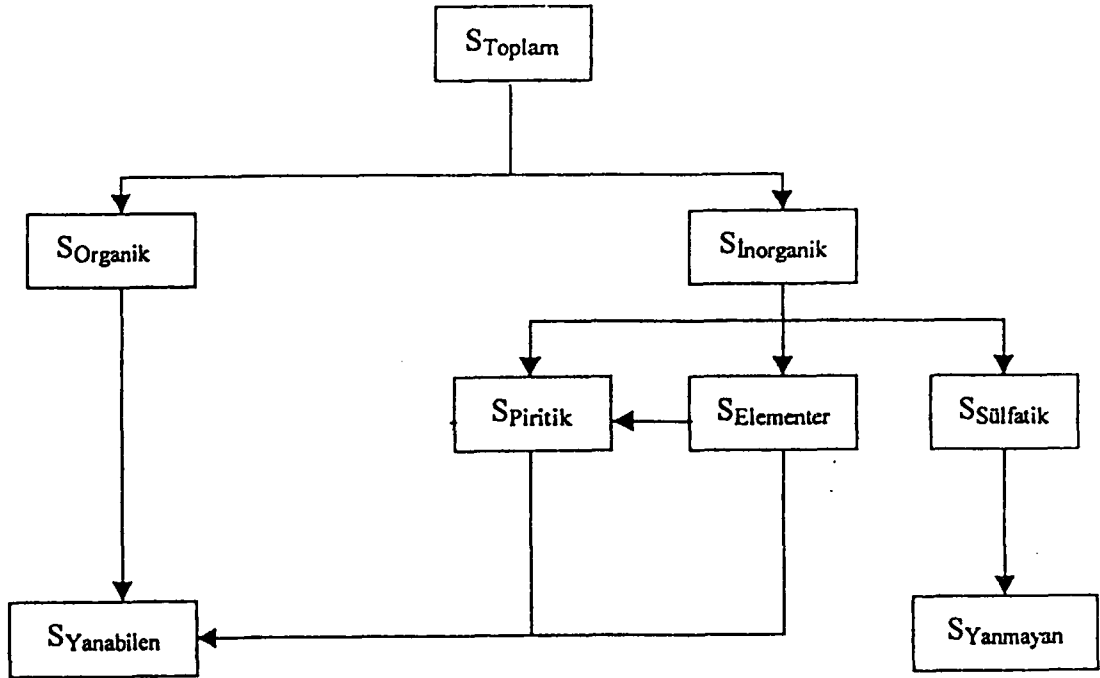
Toplam ve piritik kükürt miktarlarına ait bir doğrusal grafik örneği Şekil 2.3’de verilmektedir. Organik kükürt oranının fazla olduğu bazı kömürlerde toplam kükürt ile piritik kükürt arasındaki bağımlılığı gösteren yukarıdaki formülde sapmalar olduğu da belirtilmektedir[23].

Elementer kükürt kömürde çok seyrek ve az olarak bulunmaktadır. Sülfatik ve piritik kükürte oranla önemsiz miktarda olduğu için kömürlerin kükürten arındırılmasında önemsenmemektedir.

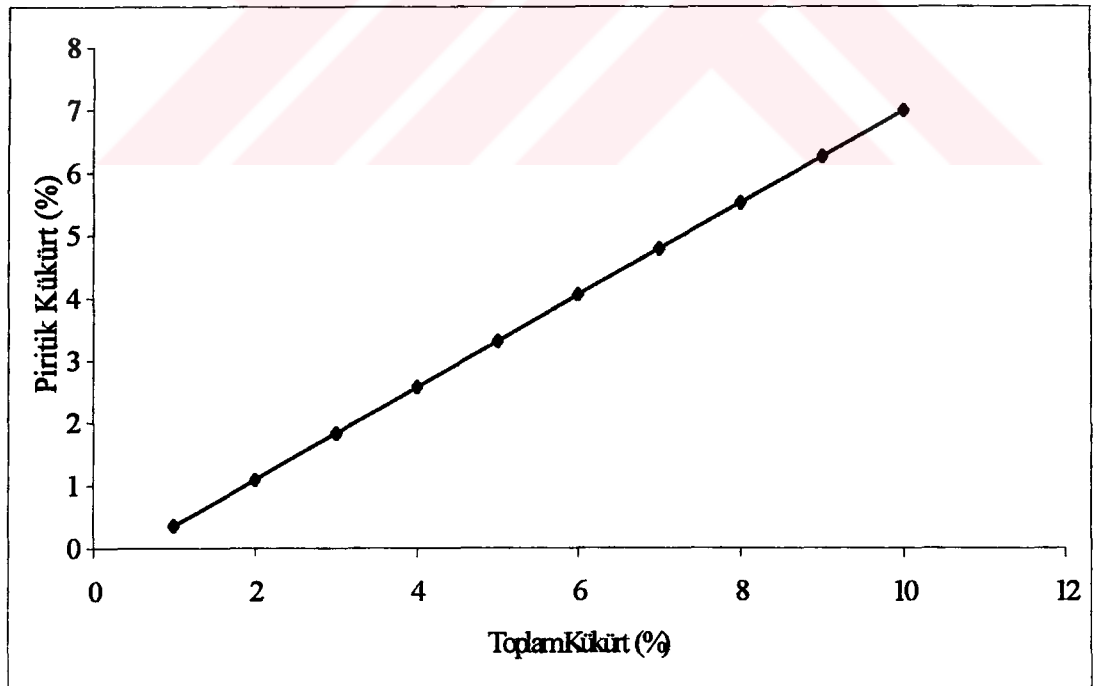
2.3.5 Isıl Değer

Kömür yandığı zaman ısının açığa çıkması, kömürün içerdiği karbon ve hidrojen bileşiklerinin oksitlenmesinin bir sonucudur. Katı bir yakıtın ısı değeri, birim ağırlıktaki yakıtın tamamen yanması sonucu açığa çıkan ısı biriminin sayısıdır [18]. Kömürün ısı değeri, onun yaşına, türüne ve organik yapısındaki yanmayan maddelerin miktarına bağlıdır. Rutubet ve oksijen içeriği fazla olduğu için genç kömürlerin ısı değerleri düşüktür. Kalorimetre cihazında gerçekleşen yakma ile saptanan yanma ısısına üst ısı değeri, havada kuru kömürde bulunan rutubet ve hidrojenin yanma esnasında suda oluşturduğu su toplanmalarının yoğunlaşma ısısının, bundan çıkarılmasıyla bulunan ısıya alt ısı değeri denilmektedir. Yaygın olarak kullanılan ısı değeri birimleri: British Termal Unit (Btu/lb), Kalori (cal/g) veya Kilokalori (kcal/kg) ile Megajul (MJ/kg)’dir. 1 kcal/kg = 0.5556 Btu/lb veya 238.8 MJ/kg’dır.

Türkiye’deki linyit kömürlerinin alt ısı değerleri 1000-6000 kcal/kg arasında değişmektedir. Türkiye’nin linyit rezervleri sahip oldukları alt ısı değerlerine göre sınıflandırıldıklarında; %56’sının 1000-1500 kcal/kg, %12’sinin 1500-2000 kcal/kg, %23.5’unun 2000-3000 kcal/kg, %5.1’inin 3000-4000 kcal/kg ve geriye kalan %3.4’ünün 4000 kcal/kg’dan yüksek olduğu görülmektedir [1].



Şekil 2.2 Kömürdeki kükürt türlerinin şematik gösterimi [23]



Şekil 2.3 Kömürlerde toplam kükürt ve piritik kükürt arasındaki bağıllık

2.3.6 Manyetik Duyarlılık

Linyitin desülfürizasyonu için kömürün ve yarıkokun manyetik duyarlılığının önemi öne çıkmaktadır. Kömürlerin manyetik duyarlılığı hakkında çeşitli araştırmalar yapılarak, üç türlü paramanyetik merkez olduğu saptanmıştır [22,23]. Bunlar;

- a) Kömürlerin bitki çürümesiyle oluşması prosesi esnasında teşekkül eden stabil paramanyetik merkezler,
- b) Kömürlerde ısı işlem ve kimsayal tepkime esnasında oluşan stabil paramanyetik merkezler,
- c) Kömürlerde her türlü ışın, elektrik boşalması ve radyasyon gibi fiziki etkiler neticesinde meydana gelen labil merkezler.

2.4. Dünya ve Türkiye Kömür Rezervleri

Dünya üretilebilir kömür rezervleri 1039.4 milyar tondur. Bu rezervin kıtalara göre dağılımı Tablo 2.2’de verilmektedir [15].

Tablo 2.2 Dünya kömür rezervleri

KİTALAR	MİLYAR TON	%
Avrupa	412.7	39.7
Amerika	260.5	25.1
Asya	213.0	20.5
Okyanusya	91.2	8.7
Afrika	62.0	6.0
Toplam	1039.4	100.0
Türkiye	9.6	0.9

Türkiye’nin bilinen linyit rezervlerinin bölgelere göre dağılımı Tablo 2.3’de verilmektedir [15].

Tablo 2.3 Türkiye linyit rezervleri

BÖLGELER	MİLYAR	%
Güney ve Orta Anadolu Bölgesi (Adana-K.Maraş-Elbistan)	3.7	44.6
Batı Anadolu ve Ege Bölgesi (Kütahya-Balıkesir-Bursa-Ç.kale-Manisa)	1.8	21.7
İç Anadolu Bölgesi (Ankara-Konya-Çankırı-Çorum-Yozgat-Sivas)	1.4	16.9
Güney Batı Anadolu Bölgesi (Aydın-Muğla-Denizli-İsparta-Burdur-Afyon)	0.9	10.8
Trakya Bölgesi (İstanbul-Tekirdağ-Edirne-Kırklareli)	0.35	4.2
Doğu Anadolu Bölgesi (Erzincan-Erzurum-Van-Bingöl)	0.15	1.8
Toplam	8.3	100.0

Türkiye'nin elektrik enerjisi üretiminde linyit ile üretilen enerjinin payının gerilediği görülmektedir. 1996 yılında %30.9 olan linyit kullanım oranının, 2000 yılında %23, 2005 yılında %22, 2010 yılında %27 ve 2020 yılında %24 değerlerinde gerçekleşeceği tahmin edilmekte ve aradaki farkın doğal gaz ve nükleer enerji ile kapatılması planlanmaktadır [1]. Bu talep eksikliği mevcut kömür rezervlerinin arttırılmasıyla kapatılabilir. Bunun için; kömür arama yatırımlarına öncelik verilmesi gerekmektedir. Türkiye kömür rezervinin 40 milyar tonun üzerine çıkartılabileceği uzmanlarca belirtilmektedir [11, 14, 15].

2.5 Türk Linyitlerinin Özellikleri

Türkiye'deki 8.374 milyar tonluk linyit rezervinde; rutubet %15-52 arasında, kül %14-42 arasında, kükürt %0.8-8.5, uçucu madde %16-38 arasında, alt ısı değer 950-4500 kcal/kg ortalama değerleri arasındadır. Türk linyitlerinin özellikleri Tablo 2.4'de verilmektedir [11,15].

Tablo 2.4 Türk linyitlerinin özellikleri (orijinal kömür) [15]

BÖLGELER	RUTUBET %	KÜKÜRT %	KÜL %	ALT ISIL DEĞER kcal/kg
Güney ve Güney Doğu Anadolu Bölgesi	35-55	1.5-2.0	15-20	1300-1500
Batı Anadolu ve Ege Bölgesi	15-20	1.0-2.5	30-35	2500-3000
İç Anadolu Bölgesi	25-40	1.5-3.5	15-20	2500-3000
Güney Batı Anadolu Bölgesi	20-35	1.0-3.0	20-30	2000-3000
Trakya Bölgesi	30-35	1.0-3.0	15-20	2000-3000
Doğu Anadolu Bölgesi	10-20	1.0-3.0	30-50	2500-3000

Kükürt ve uçucu maddenin Türkiye linyitlerinde yüksek olması, duman ve SO₂ gibi zararlı emisyonların havaya bırakılmasına sebep olmaktadır. Bundan başka kül ve rutubet oranının yüksekliği ek nakliye masraflarına, ısı değerinin düşük olması ise aynı miktarda enerji üretimi için daha çok linyit yakılmasına sebep olmaktadır. Bu nedenlerle Türkiye linyitlerinin kullanılmadan önce zenginleştirilmesi, yani kükürten, külden temizlenmesi, rutubet ve uçucu maddelerden arındırılması zorunlu olmaktadır. Bu işlemler tabii olarak linyitlerin ısı değerinin de yükselmesini sağlamaktadır.

2.6. Çevre Sorunları

Fosil enerji kaynaklarının kullanımı esnasında atmosfere verilen SO₂, NO_x ve CO₂ gazları ve parçacıklar ortaya çıkmaktadır. SO₂ emisyonunun büyük bölümü düşük kaliteli linyitin desülfirizasyon işlemine tabi tutulmadan yakılmasından kaynaklanmaktadır. Zararlı maddeler emisyonunun bir diğer önemli kaynağı, linyitlerin uygun olmayan yakma sistemleri ile yakılmasıdır [25]. Linyit kömürü kullanılan 250 Megawatt'lık ve yılda 1.7×10^{12} kcal. enerji üretim kapasitesine sahip bir termik santralda ortaya çıkan zararlı madde emisyonu Tablo 2.5'de verilmektedir [27]. Parçacıklardan kaynaklanan bacagazı kirliliğinin temizlenmesi, siklon ve elektrostatik filtre kullanımı ile büyük ölçüde mümkün olmasına rağmen enerji santralleri SO₂ ve radyasyonlu uçucu kül emisyonlarının çevreye verdikleri zarardan dolayı özellikle Ege Bölgesi ve turistik yörelerde tepki ile karşılanmaktadır.

Tablo 2.5 250 MW gücünde ve 1.7×10^{12} kcal/yıl enerji üretim kapasitesindeki bir termik santralde ortaya çıkan zararlı madde emisyonu [27].

CİNSİ	EMİSYON MİKTARI (mg/kcal)
Parça	0.120
Uçucu Kül	0.034
SO ₂	0.002
No _x	0.001
CO	0.003
CO ₂	1.255
Cüruf-artık	0.097

Uluslararası Enerji Ajansı (IEA) 1992 yılında Avrupa Birliği'nde kömür yakıtlı enerji santrallerinde uyulması zorunlu SO₂ emisyonlarını açıklamıştır. Buna göre yeni kurulacak olan termik santrallarda SO₂ emisyonları, tesislerin güçlerine göre standartize edilmektedir. Bu standartlara ait bilgiler Tablo 2.6'da verilmektedir [16].

Tablo 2.6 Uluslararası Enerji Ajansı'nın Avrupa Topluluğu'ndaki termik santrallar için düzenlediği SO₂ emisyonları [16]

SANTRAL GÜCÜ Megawatt	SO ₂ EMİSYON STANDARTI mg/m ³
50-99	2000
100	2000
101-499	400-2000
>500	400

Diğer taraftan Uluslararası Enerji Ajansı tarafından 1992 yılında yayınlanan Kömür Araştırma Raporunda, ülkeler bazında standartize edilen SO₂ emisyon miktarları, Türkiye için gerek mevcut ve gerekse yeni inşa edilecek termik santrallarda 430-1875 mg/m³ olarak öngörülmekte ancak düşük kükürtlü kömür temin edilemediği durumlarda 2345 mg/m³'e kadar müsaade edilebileceği belirtilmektedir [16].

2.7 Temiz Kömür Üretim Yöntemleri

Kömürün doğadan elde edildiği haliyle kömür hazırlama yöntemleri uygulanmadan enerji kaynağı olarak kullanılması çok ender rastlanan bir durumdur. Bu nedenle

kömürün kullanılmadan önce iyileştirilmesi gerekmektedir [27]. Kömür iyileştirme, doğada farklı özelliklere sahip kömürlerden en verimli şekilde faydalanmak için çeşitli teknolojik işlemler uygulamak suretiyle yüksek ısı değerli, çevreye uyumlu temiz kömür elde edilmesini hedeflemektedir [28].

Kömürdeki belli başlı safsızlıklar; kükürt, külü meydana getiren inorganik maddeler ve nemdir. Kükürt çevre kirliliği yaratmakta, inorganik maddeler ve rutubet ise kömürün ısı değerini düşürmektedir [29,30]. Bu nedenle safsızlıkların kömürden mutlaka uzaklaştırılmaları gerekmektedir. Kömürdeki kükürtü gidermek için kullanılan yöntemlerin başında kömür ile pirit ve mineral maddeler arasındaki büyük ve belirgin yoğunluk farkına dayalı zenginleştirme yöntemleri araştırılmış ve kullanılmıştır. Basit, yüksek verimli, düşük yatırım ve ucuz işletme maliyetli oluklar, sarsıntılı masalar ve büyük çaplı Reichert spiralleri kullanılmış ve sülfür oranı %35 civarında giderilmiş ve pirit ile kömür arasındaki büyük yoğunluk farkından yararlanılarak, ağır ortam ayırıcıları -100+0.5 mm boyut aralıklarında ikili ve üçlü ürün çıkışlı Larcodem ayırıcılar (Large Coal Dance Media), Dyna-Whirpool ve üç kademeli (Tri-Flow) ayırıcılar başarılı olarak kullanılmışlardır. -100+0.5 mm tane aralığında çalışan Tri-Flow ile piritin kömürden ayrılması mümkün olmuştur [29].

İri ve ince kömürlerin yıkanmasında uzun süreden beri kullanılan ve besleme kapasiteleri 900 t/h' a kadar çıkan Batac jigleri kömür yıkamada başarı ile kullanılmaktadır [28]. Çok ince taneli kömürlerin (-0.5 mm) farklı yüzey özelliğine sahip piritten arındırılması için kullanılan flotasyon uygulamaları gittikçe artan bir gelişme göstermiştir. Katı oranı %15-35 arasında değişen pülpe köpürtücü ve toplayıcı reaktifler katılarak pirit taşıyan köpük zonunun sıyrılması ile pirit pülpteki linyitten arındırılmış olmaktadır. Son yıllarda geliştirilen kolon flotasyonu ile -0.075 mm tane boyutundaki linyitte iki kademeli bir uygulama ile piritin %81.8'i, külün %79.4'ü giderilebilmektedir [30].

Diğer taraftan kömürdeki kükürdün ve uçucu maddelerin giderilmesi için yapılan yaygın ve etkin uygulamalardan birisi de yarıkoklaştırmadır. Bu yöntemle elde edilen dumansız yakıt hem çevre ve hem de ekonomik açıdan önem taşımaktadır. 450°C ila 700°C sıcaklıkta yarıkoklaştırılan linyitte kükürt giderimi %37.5'a ulaşmakta, elde

edilen gazların %80-85'i yanar özellik taşımakta ve üretilen dumansız yakıtın ısı değeri 6000 kcal/kg üzerine çıktığı belirtilmektedir [31].

Kömürün, kükürt ve külünün uzaklaştırılması amacına yönelik diğer bir araştırma da yarıkok ürününün yüksek alan şiddetli manyetik ayırmaya tabi tutulmasıdır [32]. Bu yöntem ile linyitteki toplam kükürt %84.3 oranında, kül ise %41.2 oranında giderilmektedir. 600°C'deki ısı işlemi izleyerek, yüksek alan şiddetindeki manyetik ayırıcıya beslenen yarıkoktan, alt ısı değeri 6210 kcal/kg, kükürtü %0.39 ve külü %16 olan temiz kömür elde edildiği belirtilmektedir [33].

Temiz kömür elde etmek amacıyla yapılan diğer bir çalışmada NaOH veya KOH gibi kuvvetli bazlarla karıştırılan ince kömürün 350°-400°C arasındaki tepkime sıcaklıklarında kükürt ve külden arındırılması mümkün olabilmektedir [33]. Tavşanlı-Ömerler kömürleri ile yapılan çalışmalarda kükürtün %68.7 oranında giderildiği belirtilmektedir [34].

Düşük kaliteli kömürler, ısı ve basınç yardımıyla, yüksek ısı değerli, düşük sülfür ve parça emisyonuna sahip yakıtlara dönüştürülebilmektedir. K_x-yakıtı adı verilen bu temiz yakıt, yüksek basınç ve sıcaklık uygulanarak kömür yapısındaki oksijenin karbondioksit, karbonmonoksit ve su buharı halinde uzaklaştırılmasıyla elde edilmektedir. K_x-yakıtının kül, nem ve sülfür içerikleri çevre standartlarına uygun olmaktadır [35,36].

Temiz kömür üretim yöntemleri fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler olmak üzere üçe ayrılmaktadır [11].

2.7.1 Fiziksel ve Fizikokimyasal Yöntemler ile Zenginleştirme

Ocakta farklı boyutlarda üretilen tüvenan linyitin içerisinde ana unsur olan linyitten başka şist, kil, marn, kalsit gibi arakesme ile tavan ve taban taşı yer almaktadır. Bundan başka kömür damarları içerisinde milimetrik kalınlıklardan başlayıp desimetrik kalınlıklara ulaşan iri taneli piritik oluşumlarla mikroskop ile saptanacak boyutlarda çok ince taneli pirit, markasit, melnikovit v.b. kükürt taşıyan minerallere de rastlanmaktadır. Farklı özgül ağırlık, manyetik duyarlılık ve iletkenlik gibi fiziksel özelliklere sahip maddelerden oluşan tüvenanın, kömür hazırlama tesislerinde

fiziksel yöntemler ile zenginleştirilmeleri, kükürtten arındırılmaları, ısı değerlerinin yükseltilerek iyileştirilmeleri mümkündür.

Kömür ile yan taşların ve iri taneli piritin arasındaki büyük yoğunluk farkı, jigler, ağır ortam ayırıcıları, spiraller, sarsıntılı masalar kullanılarak zenginleştirmeye olanak sağlamaktadır. İnce taneli piritin kömürden arındırılması flotasyon ve seçimli aglomerasyon ile mümkündür [21].

Kömürün genelde diyamanyetik piritin paramanyetik olmalarından kaynaklanan manyetik özellik farklılığı, piritin uzaklaştırılmasında manyetik ayırma yöntemini uygulanabilir kılmaktadır [21]. Ayrıca ısı işlem sonucunda daha kuvvetli manyetik özelliğe sahip pirotine dönüşen pirit, yüksek alan şiddetindeki manyetik ayırıcılar ile kömürden uzaklaştırılabilmektedir [31].

2.7.1.1 Özgül Ağırlık Farkı ile Zenginleştirme Yöntemleri

Aralarında yoğunluk farkı bulunan mineral tanelerinin akışkan ortamdaki farklı çökme hızları parçaların birbirlerinden ayrılmasını sağlamaktadır. Tanelerin akışkan ortamdaki hareketleri, tane şekli, büyüklüğü ve özgül ağırlıkları ile yakından ilişkilidir. Özgül ağırlık farkı ile zenginleştirme, diğer yöntemlere göre daha geniş bir boyut aralığında uygulanabilmektedir. Boyut aralığı 0.5 mm ile 200 mm arasında olabilmektedir [32].

Ağır Ortam: Belirli özgül ağırlıktaki maddeler kullanılarak, özgül ağırlığı 1.4-1.7 g/cm³ arasında değişen bir ağır ortam oluşturulur. Ağır ortam banyosuna giren tuvenan kömürde, özgül ağırlığı akışkanın özgül ağırlığından küçük olan linyit yüzer, ağır olan şist, pirit gibi maddeler batır. Böylece batan ve yüzen iki ürün alınarak ayrışma sağlanır. Ağır ortam ayırma yöntemi statik ve dinamik olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Statik yöntem 3 mmden büyük iri boyutlarda, dinamik yöntem alt limiti 0.5 mm'ye kadar inen ince tane boyutlarında kullanılmaktadır [32].

İri tane boyutunda kömürlerde kullanılan statik ağır ortam ayırma yöntemi ayırıcıları genellikle tekne (oluk), koni ve tambur şeklindedir. Tekne tipindeki ayırıcılara Tromp yıkayıcısı, tambur şeklindeki ayırıcılara Wemco, Teska ve Drewboy ayırıcıları örnek gösterilebilir. Son yıllarda geliştirilen Larcodems ayırıcıları, geniş boyut aralığında (-100+0.5 mm) tek bir ortam yoğunluğu ile temiz kömür, ara ürün

ve artık ayırımı yapabilmektedir [28]. Dinamik ağır ortam yönteminin en son uygulaması olan üç ürlü Larcodems ayırıcıdan başka ağır ortam siklonları ile Dyna-Whirlpool ayırıcısı da ince tane boyutundaki linyitlerin iyileştirilmesinde kullanılan ağır ortam ayırıcısı aygıtlardır [37, 42].

Jig: Özgöl ağırlıkları farklı olan minerallerin, akışkan ortamda yerçekimi ve ortama verilen düşey hareketin etkisiyle ayrılması neticesinde ağır mineraller altta hafif mineraller üstte yer alırlar. Farklı tabakaların jigden ayrı ayrı alınmaları sonucunda zenginleştirme işlemi meydana gelmiş olmaktadır. Üstte toplanan hafif mineraller taşma ile uzaklaştırılırken altta bulunan ağır mineraller ya eleğin üzerinden veya altından alınmaktadırlar. Akışkan ortama verilen basma (aşağıdan yukarıya) hareketi ve emme (yukarıdan aşağıya) hareketi etkisiyle oluşan dinamik, tanelerde engelli çöküş ve ivme farklılığı meydana getirmekte bu da tabakalaşmaya neden olmaktadır [42].

Uygulamada Baum ve Batac jigleri kullanılmaktadır. Bu jiglerde akışkan ortam hareketi basınçlı hava ile sağlanmaktadır. Baum jiginde akışkan ortam hava odasıyla elde edilen hava basıncı ile hareket kazanmaktadır. Batac jiginde hava odaları sabit eleğin altında bulunmakta hava vanaları elektronik olarak kontrol edilmektedir [37].

Spiraller: Spiraller helezon şeklinde imal edilmiş oluktur. Serbest çökme şartlarında akan pülpe, çapraz dönme kuvvetinin ve merkezkaç kuvvetin birlikte etki ederek, ortada ağır minerallerin, yanlarda hafif minerallerin birikmesi, spirallerdeki ayırma mekanizmasını izah etmektedir. Kömür zenginleştirme tesislerinde son yıllarda genellikle -1 mm tane boyutu için (özellikle -0.5 mm kömürlerin kazanılmasında) Reichert spiralleri tercih edilmektedir. Özel profil ve hafif poliüretan malzemeden imal edilen, 10-12 sarımlı, 8-16 spiralden oluşan bataryalar halindeki Reichert spiralleri lavvarlarda yüksek kapasite ve randıman ile kullanılmaktadır [27, 40].

Sarsıntılı Masa: Özgöl ağırlık farkına dayalı akışkan ortamda zenginleştirme yöntemleri arasında yüzyıldan beri kullanılan sarsıntılı masada etkin bir ayırma sağlanmaktadır. Hareketli masa; dikdörtgen, paralelkenar, yamuk vs. gibi geometrik, köşeli şekildedir. Uzun eksen doğrultusunda ileri geri hareket ettirilen masa yüzeyi uzun ve dar eşiklerle kaplı olup, yataydan %2 ila %8 arasında bir eğimle yerleştirilmektedir. Sarsıntılı masalarda beslenen linyitin tane boyutu 8 mm'ye kadar

çıkmakta, masa eğimi %6-8, hızı 240-270 d/d, genliği 18-25 mm, su sarfiyatı 1.2-1.4 m³/t arasında değişmektedir [40]. Masa üzerindeki eşikler, yüzeye çakılan çıtalar veya yüzeyde açılan oyuklar ile meydana getirilmekte, yükseklikleri malzeme çıkış bölgesinde sıfırlanmaktadır. Masa yüzeyine beslenen kömür, tabaka halinde akan akışkan ortamın hareketi ile buna dik olan ileri-geri hareketin diyagonal bileşkesi doğrultusunda şist, pirit gibi ağır minerallerden ayrılmaktadırlar. Hafif olan kömür en kısa mesafeyi katederek masayı terk etmektedir. Masanın üzerindeki besleme kutusu tuvenan linyitin besleme miktarını, su kutusu ise masa üzerindeki akışkanın su miktarını ayarlamaktadır. Masanın ileri-geri hareketi eksantrik mekanizma ile sağlanmaktadır. Günümüzde kullanılan masalar Wilfley ve Deister tipi su ile çalışan masalardır [40].

2.7.1.2 Manyetik Ayırma ile Zenginleştirme

Tuvenan kömürdeki piritin paramanyetik kömürün diamanyetik özellikte olmasından kaynaklanan farklılıktan dolayı bir ayırım gerçekleşebilmektedir [41]. Manyetik alan şiddetinin yükseltilmesi düşük manyetik duyarlılığa sahip minerallerin de ayrılmasını sağlamaktadır [42]. Çok zayıf manyetik özelliğe sahip olan piritin (demir %100 ise pirit %0.23) ısıtma işlemleri sonucunda (yarı koklaştırma) pirotine dönüşmesi onun manyetik duyarlılığını arttırdığı için (demir %100-pirotin %15.43) kükürtün manyetik ayırıcılar kullanılarak kömürden uzaklaştırılmasına olanak sağlamaktadır [43]. Manyetik separatörlerin gelişmesi sonucu üretilen yüksek alan şiddetli (1.5 Tesla) manyetik ayırıcılar ile linyitteki piritik kükürtlerin ayrılmasının flotasyon yönteminden daha etkin olduğu gözlenmiştir [44]. Geliştirilen nadir toprak elementli manyetik ayırıcılar ile daha iri tane boyutundaki linyitlerin (-10+0.7 mm), piritik kükürt giderimi ile iyileştirilmeleri mümkün olmaktadır [45]. Nadir toprak elementli manyetik ayırıcılar (Rare Earth Magnetic Separator REMS), neodim-bor-demir veya samaryum-kobalt alaşımları olarak imal edilmektedir [46].

2.7.1.3 Flotasyon

İnce kömür (-0.5+0.2 mm) kullanım oranının artması ve ekonomik nedenlerle, Lavvarlarda yıkanan ürün içindeki küçük boyutlu kömürün kazanılması, kömürde flotasyon ve flokülasyonu gündeme getirmiştir. Böylece yıkama suyundaki kömür

kazanılmakta, atık suyunun çevreye uyumu sağlanmakta, kömürdeki kükürt giderilmekte ve maserallerin ayrılması ile koklaşabilir ürünler elde edilebilmektedir [37]. Doğal yüzme özelliğine sahip kömür bu özelliği bulunmayan şist ve greden kolaylıkla ayrılabilir [47]. Kömür flotasyonunda genellikle kerosen tipi yağlar, nötr hidrokarbonlar ve fuel oil toplayıcı reaktifler, metil izobütil karbinol ve izooktanol gibi kısa zincirli alkoller köpürtücü olarak kullanılmaktadır. Gelişen ve yaygınlaşan kömür flotasyonunda basınçlı hava ile karıştırılmalı jet flotasyonu ve kolon flotasyonu sistemleri kullanılmaya başlanmıştır. Bu sistemler ile daha küçük flotasyon hücrelerinde kısa flotasyon süresi sonunda büyük üretim rakamlarına ulaşılabilir [37, 48].

Farklı çökeltme ve selektif flokülasyon, klasik kömür desülfürizasyonuna alternatif metod olarak çok ince kömürlerin (30-40 mikron) zenginleştirilmesinde kullanım alanı bulabilmektedir. Süspansiyon halindeki kömür taneleri, pülpteki polimerler (F 1029 D, NP) ile bazik ortamda (pH 9) çok kısa sürede (4 dak.) bir araya gelerek toplanmakta bu özelliği göstermeyen pirit, şist vb. gibi maddeler ise ayrılmaktadırlar [48].

2.7.2 Kimyasal Yöntemler ile Zenginleştirme

2.7.2.1 Bazik Liç Yöntemi

Kimyasal yöntemlerle temiz kömür elde etme olarak bilinen Gravimelt yönteminde linyit, sodyum veya potasyum hidroksit gibi kuvvetli bazlarla birlikte 350°-400°C sıcaklıktaki döner fırında 1-2 saatlik tepkime ve karıştırma evresinden sonra dışarı alındığında kömürdeki kükürt ve kül alkali maddeye geçmekte, daha sonra bol su ile yıkanarak alkali maddeden temizlenmekte ve reaktif geri kazanılmaktadır. Yöntemin kimyasal tepkime formülü aşağıda verilmektedir [49]:



Gravimelt yönteminin uygulanmasından sonra Çek Cumhuriyeti Bohemya linyitlerinde ve USA-Bitümlü kömürlerinde kükürt oranının %84-92, kül oranının %95-98 azaldığı, ısı değeri %24 oranında arttığı gözlenmiştir. Türkiye'deki linyit

kömürleri ile yapılan çalışmalarda, Tunçbilek-Ömerler linyitlerinde, kükürt ve kül miktarlarının %83 oranında azaldığı saptanmıştır [50].

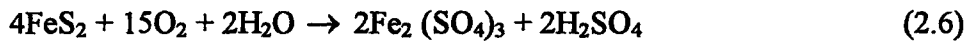
2.7.2.2 Asit Liçi Yöntemi

Linyit kömürlerinin kükürt ve külden arındırılması için uygulanmakta olan bu yöntemde piritik kükürtün giderilmesi için nitrik asit, sülfatik kükürtün giderilmesi için hidroklorik asit kullanılmaktadır. Türkiye İç Anadolu linyitlerinde yapılan araştırmalarda, piritik kükürtün %98, sülfatik kükürtün %80 oranında giderildiği, külden arındırma oranının %31-40 arasında olduğu gözlenmiştir. Her iki asit liçi işleminde de tane boyutu küçüldükçe liçteki asit oranı arttıkça ve asit konsantrasyonu %15-20 arasında, liç süresi 10 dakikada sabit tutulduğunda optimum değerler elde edilmiştir [51].

2.7.3 Biyolojik Yöntemler ile Zenginleştirme

Kömür hazırlamada piritik kükürtün thiobacillus tipi bakteriler yardımıyla çözeltiye alınması olasıdır. Suda çözülmeyen pirit, biyolojik tepkime sonucunda suda çözünebilen ferrik sülfata dönüşmekte ve sülfürik asit ortaya çıkmaktadır [52]. Piritin bakteriler ile %70-80 oranındaki ekstraksiyonu sonucunda meydana çıkan Fe^{+3} iyonu pirit yüzeylerini oksitlemekte ve hidrofil (suda ıslanan) yüzeyler oluşturmaktadır [53].

Bakteri



Piritik kükürtün bakterilerle çözündürülmesi süre olarak günlerle ifade edilmektedir. Asidik ortamda (PH 2-2.5), 200 mesh'den küçük tanelerin 5 günde piritik kükürtün %97 oranında giderilmesi olasıdır [45].



Bakteri



Thiobacillus ferrooxidans türü bakteriler yardımıyla 1-3 günlük şartlandırmayı takip eden flotasyon ile suda ıslanmayan (hidrofob) bir yapıya sahip olan linyit yüzdürülerek hidrofil yapıdaki piritten arındırılmaktadır [45]. Linyit kömürlerinin biyolojik yöntemlerle kükürtten arındırılmasının fiziksel ve kimyasal yöntemlere göre göreceli avantajları mevcuttur. Bunları, yöntemin düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi nedeniyle enerji tasarrufu sağlanması (25°-75°C), uygulamada az yatırım ve işletme masraflarına gereksinim duyulması olarak özetleyebiliriz [52].

2.8 Kömürlerin Termokimyasal Yöntemlerle Katı, Sıvı ve Gaz Yakıtlara Dönüştürülmesi

Dünya ve Türkiye nüfusunun ve enerji gereksiniminin artmasına paralel olarak gelişen enerji tüketimi, kısıtlı rezerve sahip sıvı ve gaz fosil yakıtlarının yanında zengin kömür rezervlerinin ileriki yıllarda daha fazla oranlarda kullanılacağını göstermektedir. Türkiye’de ve Dünya’da kullanılabilir yakıt rezervlerinin büyük bölümünü kömür oluşturmaktadır [1]. Bu nedenle evlerde, enerji santrallerinde, sanayi tesislerinde geniş kullanım alanı bulan kömürün; koklaştırma, sıvılaştırma ve gazlaştırma yöntemleri ile ekonomik ve çevreye uyumlu katı yakıt haline dönüşebilmesi büyük önem taşımaktadır [54]. Ayrıca kömür sadece enerji kaynağı değildir. Kömürden katran, aromatik hidrokarbonlar, benzol, naftalin, fenol ve diğer başka ürünler de elde edilmektedir.

Tablo 2.7’de kömürden elde edilmesi mümkün ürünler ve kullanılan teknolojik prosesler verilmektedir [18].

Tablo 2.7 Kömür teknolojisi işlemleri [18].

İŞLEMLER	ÜRÜNLER
Gazlaştırma	Hidrojen, Karbon Monoksit, Metan
Koklaştırma	Kokgazı, Benzol, Amonyak, Hidrokarbonlar, Naftalin
Sıvılaştırma	Sıvı yakıtlar
Oksidasyon	Gübre, Hüyük Asit ve Diğer Asitler, Flot Reaktifleri
Ekstraksiyon	Katran, Gres, Hidrokarbon gazı, Alkol, Eter ve Asitler, Azot
Metal Ürünlerin Teknolojisi	Kalsiyum karbür üretimi küllerde mevcut Rhenium, Lantan, Tungsten, Nikel Molibden, Bor, Altın-Gümüş, Arsenik ve Vanadyum elementlerinden metal üretimi

2.8.1 Isıl İşlem ile Kömür Zenginleştirme

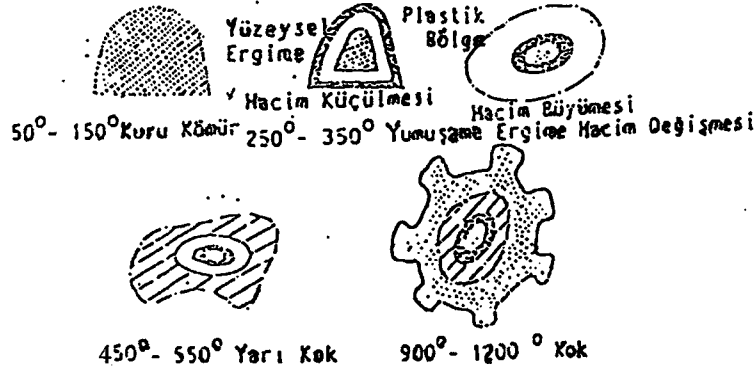
Kömürün içinde bulunan safsızlıkları uzaklaştırmadan ısı değerleri yükseltilerek kömür kalitesini iyileştirmeye yönelik işlemlerden birisi termik susuzlandırma dır. Kurutucu olarak sıcak gazlar (110°C) veya yüksek basınçlı buhar kullanılmakta ve kömürün nemi %3'e kadar düşürülmektedir. Özel olarak imal edilmiş termik kurutucularla rutubetin yanında kükürtün bir miktarının da giderilmesi mümkün olmaktadır [28].

Kömürün oksijensiz ortamda ısı işleme tabi tutulma esnasında sıcaklığa bağlı olarak gaz ve sıvı ürünler çıkmakta, kömür bozulmakta ve geriye karbon yüzdesi yüksek, gözenekli ve süngerimsi yapıdaki sert ve katı bir ürün olan kok kalmakta ve bu olaya koklaşma denilmektedir. Bu koklaşma işlemi 550°C civarında gerçekleşiyorsa düşük sıcaklık koklaşması, 700°C civarında oluyorsa orta sıcaklık koklaşması ve 900°C sıcaklığın üzerinde gerçekleşiyorsa yüksek sıcaklık koklaşması olarak isimlendirilmektedir [55,56].

Havasız ve oksijensiz ortamda ısıtılan kömür, 50°-150°C sıcaklıklarda suyunu kaybederek kurumakta ve hacmen genişlemeye başlamaktadır. 350°C'deki kritik sıcaklıktan itibaren kömürde yumuşama ve yüzeysel ergime görülmekte, hacim küçülmesi ve kısmen ergime saptanmaktadır. Kömürde izlenen ergime ve bozulma içeriye doğru gelişirken yüzeyde plastik bir tabaka oluşmaktadır. Burada, özelliğini kaybeden ve dekompoze olan kömürde uçucu gazlar ve katran meydana gelmeye başlamaktadır. Sıvı ve katran çıkışı 550°-600°C'de sona ermekte, gaz çıkışı 900°-1000°C'ye kadar devam etmektedir [56].

Yumuşadığı ve katran verdiği için gözenekliliğini ve plastik özelliğini 450° - 550°C'de kaybeden yüzeyde gaz çıkışına karşı bir direnç oluşmakta ve bunun sonucunda da kömür şişmektedir. Gazların kütleyi terk etmesiyle plastik bölge tekrar sertleşmekte ve büzülerek yarıkok haline gelmektedir. Sıcaklığın artmasıyla hidrojen ve karbonmonoksit gazları çıkmakta, yarıkok bozulmakta, 800°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda grafit oluşmaktadır. Sıcaklığın artmaya devam etmesiyle, 900°C ila

1200°C arasında kok oluşmaktadır [57]. Şekil 2.4’de koklaşma ile kömürdeki değişim verilmektedir.



Şekil 2.4 Koklaşma ile kömürdeki değişim [57]

Kömürlerin koklaşma özellikleri petrografik yapısına, fiziksel ve kimyasal özelliklerine ve plastikleşme derecesine bağlıdır.

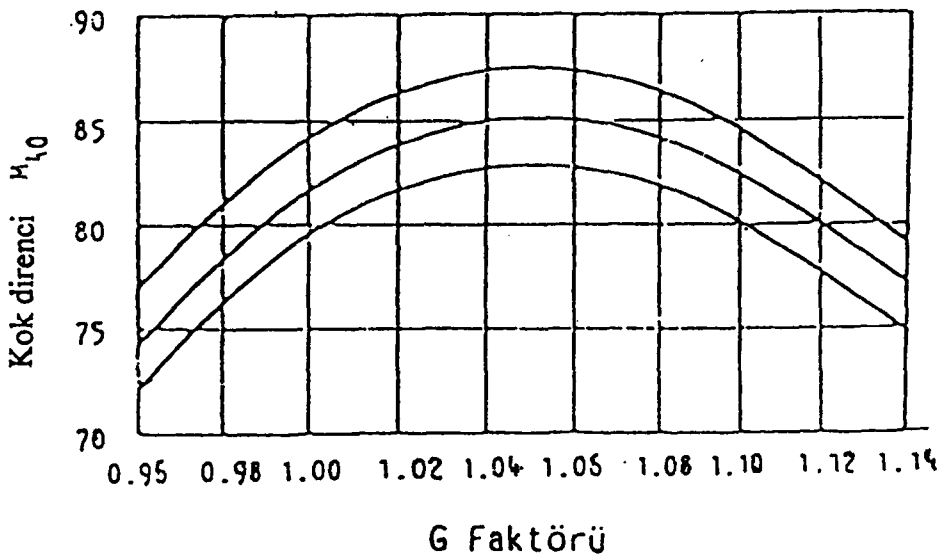
Kömürün petrografik yapısını meydana getiren maseral kompozisyonu ve kül içeriği koklaştırma için en önemli faktörlerdir. Koklaşmaya uygun olan maserallere etken maseral, koklaşmayı zorlaştıran maserallere asal maseral denilmektedir. Etken maseraller çok fazla şişme endeksi gösterdikleri için tek başlarına koklaştırıldıklarında uygun vasıflı kok elde edilememekte, bu nedenle mikrinit, füzinit, semifüzinit gibi asal maserallerin katılımı ve oranlarının düzenlenmesi suretiyle koklaşmaya en uygun petrografik şartlar yaratılmaktadır [57].

Kömürün koklaşması için gerekli olan fiziksel özelliklerinde tane boyunun $-3/+0.2$ mm olması istenmektedir. Koklaşacak kömürün %80’i 3 mm’den küçük olmalıdır. Lavvar flotasyon ünitelerinden elde edilen 0.5 mm tane boyutundaki temiz kömürlerin daha iri tane boyutundaki kömürlere katılımıyla oluşan harmanlanmış karışımdan elde edilen kokun sağlamlığının arttığı saptanmıştır [57]. Koklaşmada kullanılacak kömürlerin ortalama tane boyu $d_o = \frac{LT}{f} \times m \times n$ formülü ile ifade edilmektedir. Burada LT ölçülen toplam boyut, f ölçülen tane sayısı, m hata faktörü, n şekil faktörüdür [57].

Kömürlerin kimyasal yapısı ile koklaşabilme özellikleri arasındaki ilişkiyi tam ve ayrıntılı olarak izah etmek mümkün olamamaktadır. Ancak koklaşabilir kömürlerin %64-91 arasında karbon, %4-4.5 arasında hidrojen, %1-1.5 arasında azot ve %0.6-0.9 arasında organik kükürt içerdikleri saptanmıştır [57]. Kömürlerin hidrojen/oksijen oranlarının %58'den fazla olduğu hallerde iyi koklaştıkları, bu oranın %55'den düşük olması halinde koklaşmadıkları, %55-56 arasında ise koklaşabildikleri gözlenmiştir. Ayrıca kömürlerin koklaşabilmesi için uçucu madde oranının %30 civarında olması gerekmektedir. Uçucu madde oranının bundan düşük olması halinde ısıtma işlemi, uçucu maddenin kömürü terk etmesi esnasında, yeterli süngerimsi yapı oluşamamakta ve böylece koklaşma tamamlanamamaktadır [57].

Tek başlarına koklaşma özelliği bulunmayan kömürler, optimum oranlarda harmanlanarak elde edilen karışımlar çok iyi koklaşmakta ve maksimum kok mukavemeti (M_{40}) elde edilmektedir. Yapılacak kömür karışımı, koklaşma gücü (G) yüksek olan kömürler ile düşük koklaşma gücü olan, az uçucu maddeli antrasitlerin belli oranda karıştırıldıktan sonra petrol veya kok tozu gibi inert maddelerin ilave edilmesinden meydana gelmektedir [58].

G koklaşma gücü faktörü; kömürün yumuşama ve katılaşma sıcaklığı ile büzülme (kontraksiyon) ve şişme (dilatasyon) oranları arasındaki bir bağıntıdır. M_{40} kok parça direnci; kömürün koklaşma özelliğinin, tane boyu dağılımının ve koklaşma koşullarının bir fonksiyonudur. M_{40} kok parça direncinin G koklaşma gücü faktörü ile olan ilişkisi Şekil 2.5'de verilmektedir [59,60].



Şekil 2.5 Kok direncinin G faktörüne bağlı olarak değişimi [59-60]

2.8.2 Kömürlerin Sıvılaştırılması

Gerek sıvı ve gerekse gaz yakıtlar, kömürün karbonca fakirleştirilip hidrojenle zenginleştirilmesi suretiyle elde edilmektedir. Böylece kömürden üretilen sıvı yakıtta hidrojenin karbona oranı yüksek olmaktadır. Kömürün sıvılaştırılması için önemli olan H/C oranı, kömürleşme oranının artmasıyla küçülmektedir. H/C oranı yüksek olan kömürler kolay sıvılaşılabilmektedirler [61].

Kömürlerin sıvılaştırılması, kokun yan ürünü olarak yüzelli yıldan beri bilinse de ilk kez 1.Dünya Savaşı sırasında aydınlatma amaçlı sıvı yakıt motor yağı ve kimyasal ürünlerin üretimi ile gerçekleştirilmiştir. Savaşın sona ermesiyle hızlanan petrol üretiminin getirdiği maliyet koşulları ile rekabet edemeyen kömür türevi sıvılar yerini petrole bırakmıştır. Daha sonra 2.Dünya Savaşı sırasında ithalatı imkansızlaşan petrol yerine Almanya akaryakıt gereksiniminin tümünü karşılayacak sentetik benzin ve kimyasal madde üretim tesislerini devreye sokmuştur. Ancak savaşın sona ermesiyle birlikte kömürden sıvı yakıt elde etme işi yerini kimyasal kömür yan ürünleri elde etmeye terk etmiştir. Halen Almanya'da bir pilot tesis Güney Afrika'da ise endüstriyel boyutta bir tesis kömürden akaryakıt üretmektedir [62].

Kömürün sıvılaştırılması için uygulanan yöntemler esas itibarıyla sentez ve bozundurma olarak ikiye ayrılmaktadır. Sentez yönteminde kömür pirolizini takiben hidrojen ve karbondioksit gazları elde edildikten sonra katalizör yardımıyla CO/H₂ oranı ayarlanır. CO₂ gazı karışımdan uzaklaştırılır ve istenilen ürünler sentezlenir. Bu yöntemin uygulandığı sabit yataklı tesiste dönüştürme reaktöründeki katalizörün uzun süre ile (bir yıl) kullanılması mümkün olmakta akışkan yataklı tesiste ise katalizörün sürekli olarak rejenerasyonunun yapılması zorunlu bulunmaktadır. Sentez yönteminde kullanılan kömürlerin belirleyici özelliklerinin olmaması, sıvı ürünlerde azot ve kükürtün hiç bulunmaması gibi üstünlüklerinin yanında yüksek yatırım ve işletme maliyetleri ile bozundurucu sıvılaştırma yöntemlerinin ürünlerine göre ısı verimliliğinin düşük olması, elde edilen ürün bileşim aralığının çok geniş olması gibi göreceli sakıncaları mevcuttur. Yöntem 232°-327°C sıcaklık aralıklarında gerçekleştirilmektedir. Bozundurucu yöntemler, kömürün yapısını kısmen bozan, ısı bozunma tepkimelerinin hızlandığı 400°-450°C sıcaklık aralıklarında gerçekleşmektedir. Isıl bozundurma ürünü çoğu kararsız parçacıklar ve radikaller,

diğer parçacıklardan ya da hidrojen gazından aktarılan hidrojen atomları vasıtasıyla kararlı hale getirilmektedirler [63].

2.8.3 Kömürün Gazlaştırılması

Kömürlerin gazlaştırmadaki amaç, kömürü su buharı, hava, oksijen ve hidrojen ile ısıtma işlem ve basınç altında tepkimeye sokarak gaz ürünler elde etmektir. Üretilen gaz miktarı, bileşimi ve ısıtma değeri kullanılan kömürün aktivitesine, cinsine ve uygulanan gazlaştırma yöntemi ile kullanılan gazların türüne bağlıdır [64]. Kullanılan kömürlerin rutubeti sabit yataklı gazlaştırıcılarda %35'i geçmemelidir. Sürüklenmeli yatak sisteminde daha yüksek oranlı rutubet, verilen su buharına yardımcı olduğu için pozitif etki yapmaktadır. Kömürün kül içeriği %10'u geçmemelidir. Kül içeriği arttıkça kömürün ısıtma değeri ve gazlaştırma verimi azalmakta, gazlaşma güçleşmekte ve hatta belli bir değeri aşınca imkansızlaşmaktadır. Sabit yataklı sistemlerde, kömür yatağının tabanında indirgeme bölgesinde biriken katı veya sıvı haldeki kül dışarı atılır. Isınma sırasında kömürü terk eden gazlar, uçucu madde olarak adlandırılmakta ve katran, yağ, CO, CO₂, H₂O, H₂, hidro karbonlar ve azotlu bileşiklerden oluşmaktadırlar. Kömürleşme arttıkça uçucu madde azalmaktadır. Antrasit gibi yaşlı ve kömürleşmesi gelişmiş kömürlerde bu oran %5, linyit gibi genç ve alt bitümlü kömürlerde %50 civarındadır. Isıtma işlemleri sonucu uçucu madde kaybına uğrayan kömürlerin şişme ve kekleşme özellikleri maseral yapılarıyla ilgili olup bazı kömürler şişerek kekleşirken bazıları az bazıları da hiç kekleşmemektedirler [64]. Sabit ve akışkan yataklı gazlaştırıcılar kekleşen kömürler için uygun değildir. Sürüklenmeli yataklarda her türlü kekleşme özelliği gösteren kömürler kullanılabilir. Kömürün sabit karbon içeriği gazlaştırıcının verimini etkilemektedir. Gazlaştırma işleminde kullanılan gazlar hava, su buharı, oksijen veya bunların karışımı olup kullanılan gazların bileşimi sistemden elde edilen gazların cinsini belirlemektedir [64].

Elde edilen gazlar ısıtma değerlerine göre:

Düşük ısıtma değeri (800-1800 kcal/m³): Yüksek fırın gazı ve koktan veya linyitten elde edilen jeneratör gazları,

Orta ısıl değeri (1800-3600 kcal/m³): Kömürden ve koktan elde edilen su gazları ve yüksek fırın gazı ile kok fırını gazı karışımı olan karışık gaz,

Yüksek ısıl değeri (3600-8500 kcal/m³): Kok fırını gazı ile koktan elde edilen su gazının karışımı olan şehir gazı, kok fırını gazı ile kokdan elde edilen jeneratör gazının karışımı olan şehir gazı, kokdan elde edilen su gazı ilaveli propan, koktan elde edilen jeneratör gazı ilaveli propan ve kok fırını gazıdır [64].

Gazlaştırıcılar gaz ve kömür akımlarının birbirleri ile olan durumları ve külün uzaklaştırma yöntemlerine göre sınıflandırılmaktadırlar [64]. Buna göre:

Sabit yatak gazlaştırıcı: 5-60 mm tane boyutundaki iri kömür üstten beslenmekte, gereksinimi duyulan gazlar alttan üflenmekte gazlaştırma sıcaklığı 540°C ila 1200°C arasında olmakta ve karbon monoksit, hidrojen gazları ile sıvı ürünler elde edilmektedir.

Akışkan yatak gazlaştırıcı: 1.6-6.4 mm tane boyutundaki ince kömür yukarı doğru çıkan gazlaştırma gazları ile yüksek verimde 1000°-1100°C sıcaklıkta tepkimeye girmekte, karbon monoksit, hidrojen ve metan gazları elde edilmektedir.

Sürüklemeli yatak gazlaştırıcı: 75 mikrona kadar öğütülmüş kömür üfleme gazı ile birlikte sürüklenmekte, gazlaştırma sıcaklığı 1400°-1500°C olup karbon monoksit ve hidrojen elde edilmektedir.

Erimiş yatak gazlaştırıcı: 600 mikrona kırılmış ince kömür, buhar, hava veya oksijen ile birlikte tuz eriyiği ya da demir banyosu içine enjekte edilmekte olup, gazlaştırma sıcaklığı 1700°C civarındadır. Eriyik, kükürt ve mineral maddeleri tuttuğu için elde edilen karbon monoksit, hidrojen ve azot gibi gazlar kükürten ve diğer safsızlıklardan arındırılmış olmaktadır [64].

3 TEMİZ KÖMÜR ÜRETİMİNE YÖNELİK DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere Tavşanlı-Ömerler lavvarından alınan yıkanmış linyit kömürünün çeşitli boyutlardaki kimyasal ve fiziksel kalitesi belirlenmiş, mikroskopik yapısı incelenmiştir. Özel olarak yaptırılan döner fırının ve REMS manyetik ayırıcının çalışma ön koşulları saptanmıştır.

Yarıkoklaştırma deneyleri 370°, 410°, 480°, 560° ve 650°C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiş ve linyit kömürü her defasında tartılarak döner fırına konulmuş ve soğuduktan sonra döner fırından çıkartılarak, fiziksel ve kimyasal kalitesi belirlenmiştir.

Yarıkok gazları gaz kromatografında sürekli olarak analiz edilmiştir.

Yarıkoklaştırma, döner fırının normal fırın içi atmosferinde, vakum altında ve değişik gaz ortamlarında denenmiştir.

Yarıkok manyetik ayırıcıya beslenerek elde edilen REMS ürünlerinin miktarı ve kalitesi belirlenmiştir.

Elde edilen yarıkokun ve REMS ürünlerinin, diferansiyel termik analizi (DTA), elektron spin rezonans etüdü (ESR) ile cevher mikroskobu ve tarama elektron mikroskop (SEM) incelemeleri ve gözlemleri yapılmıştır.

3.1 Materyal ve Metod

3.1.1 Deneylerde Kullanılan Kömür Numunesi

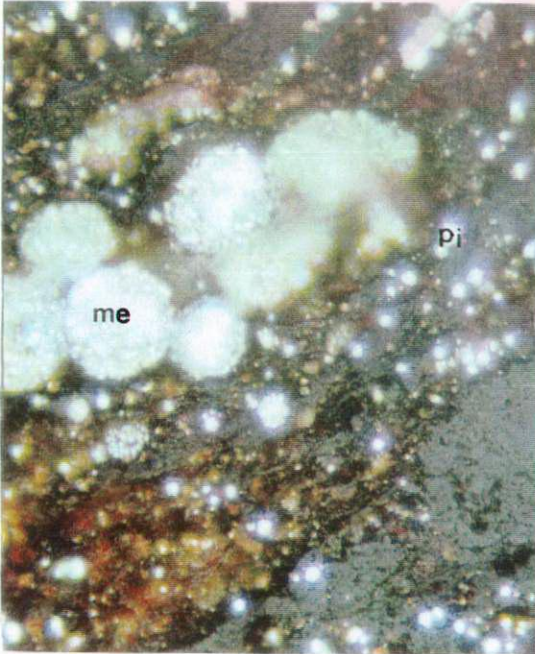
Türkiye'deki linyitlerin %21.7'sini oluşturan Kuzey-Batı Anadolu Bölgesi'nin 1.8 milyar tonluk rezervi içerisinde deneysel çalışmalarda kullanılan Tavşanlı-Ömerler linyitlerinin de bulunduğu Tunçbilek-Domanıç havzası 264.4 milyon tonluk rezerv ile önemli bir yer tutmaktadır [65]. Bu nedenle araştırmalarımızda esas olarak

kükürtü yüksek olan Tavşanlı-Ömerler linyit kömürünün seçilmesi kararlaştırılmış ve numuneler kömür zenginleştirme tesisinden elde edilen $-18+0.5$ mm tane boyutundaki yıkanmış kömürden alınmıştır.

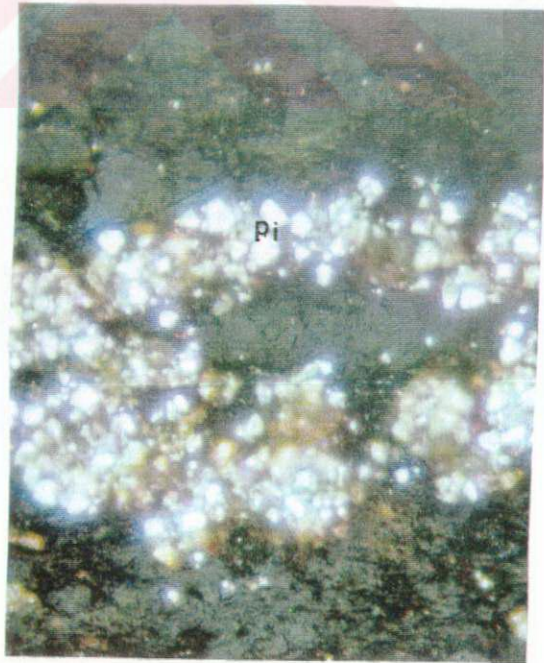
Çalışmalarda kullanılan Tavşanlı-Ömerler serisi linyit kömürü; Miyosende oluşmuş, $5-20^{\circ}$ kuzeye yatımlı, mostra veren ve yeryüzünden 828 m. derinliğe kadar inen, kalınlığı 90 cm. ile 14.75 m. arasında değişen, fiziksel yapısı sert, parlak, siyah renkli bir kömür olup yoğunluğu 1.4 g/cm^3 dür [66].

Kömürün mineralojik özelliklerini saptamak üzere alınan örneklerden hazırlanan parlak-ince kesitlerin mikroskopik etüdlerinde, kömür içerisinde pirit, melnikovit, kalsit, kuvars, serisit ve kil grubu mineraller izlenmiştir. Pirit genellikle şekilli ve yarı şekilli, 2 ila 50 mikron boyut aralığında ve ortalama 10 mikron boyutundadır. Pirit kristalleri yer yer tabakalaşmaya uyumlu, paralel bantlar halindedir (Şekil 3.6, 3.7).

Melnikovit (jel halinde oluşmuş pirit), çapları 10 ila 50 mikron arasında değişen, ortalama çapları 10 mikron dolaylarında, tabakaya uyumlu bandlar halindeki küresel kristal toplulukları şeklindedir (Şekil 3.8, 3.9).



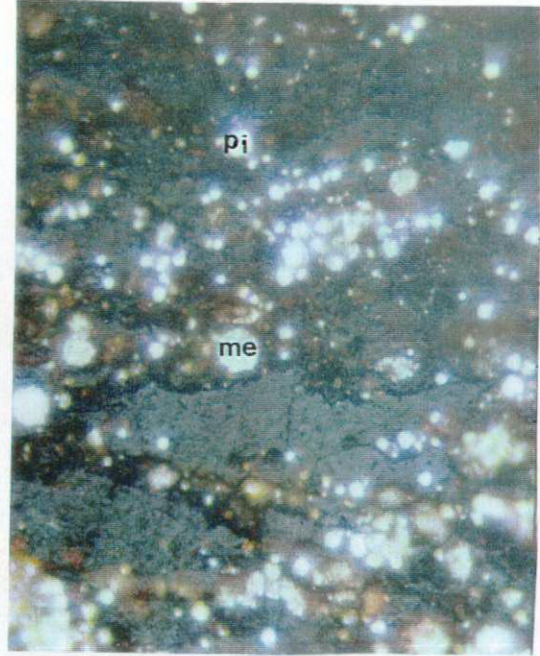
Şekil 3.6 Merceksi yapılarda incelenen pirit yığılımları (pi)



Şekil 3.7 Tabakalaşmaya uyumlu bandlar halinde izlenen pirit (pi) ve melnikovit (me)



Şekil 3.8. Tabakalaşmaya uyumlu
Melnikovit (me) ve kil mercekleri (ki)



Şekil 3.9. Mercek içinde izlenen
pirit (pi) ve melnikovit (me) kümeleri

Linyitin tabaka ve dilinim yüzeyleri boyunca kil bantları içerisinde, yer yer merceksi yapılaşmalardaki pirit ve melnikovit yığılımlarına rastlanmaktadır. Pirit ve melnikovit kümeleri ve yığılımları; daha yaygın olarak kömür yapısındaki eksinit ve inertinit içerisinde gözlenmiştir.

Araştırmalarda kullanılan özgül ağırlık farkına göre zenginleştirilmiş Tavşanlı-Ömerler linyit kömürüne ait analiz değerleri Tablo 3.8'de verilmektedir.

Tablo 3.8 Araştırmalarda kullanılan zenginleştirilmiş Tavşanlı-Ömerler kömürüne ait analiz değerleri

	ZENGİNLEŞTİRİLMİŞ KÖMÜR	HAVADA KURU KÖMÜR	KURU KÖMÜR
Rutubet %	14.90	5.00	-
Kül %	13.31	14.86	15.64
Toplam Kükürt %	3.47	3.87	4.08
Uçucu Madde %	32.65	35.77	37.56
Sabit Karbon %	35.67	40.50	42.72
Üst Isıl Değer kcal/kg	5030	5499	5776
Alt Isıl Değer kcal/kg	4815	5255	5528

Deneysel çalışmalarda kullanılan zenginleştirilmiş linyitin elek analizi ile her boyutun kül ve toplam kükürt içerikleri Tablo 3.9'da verilmektedir.

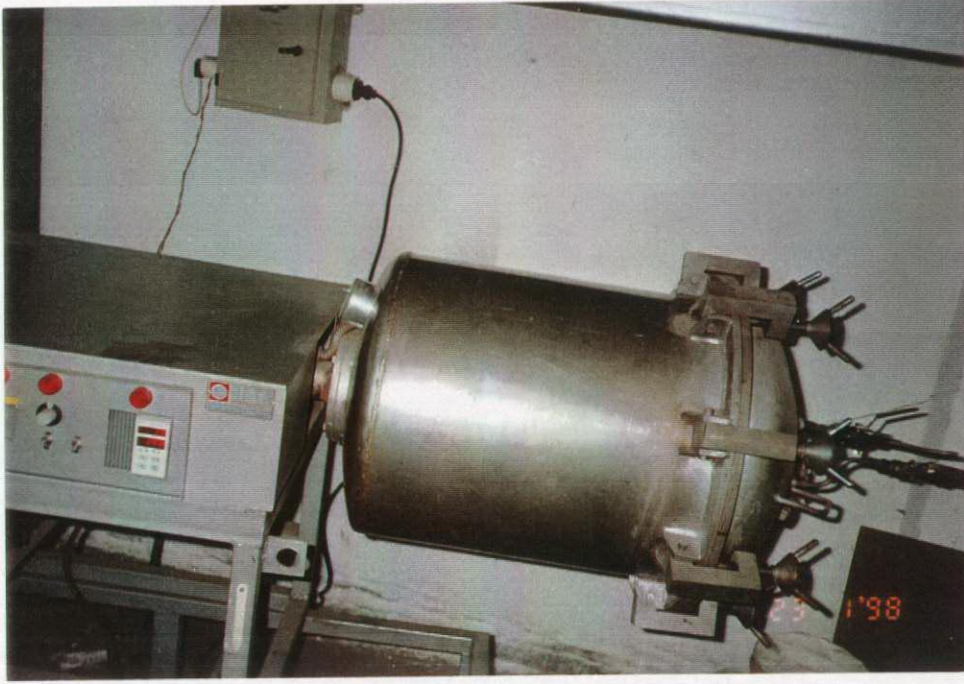
Tablo 3.9 Tavşanlı-Ömerler lavvarı linyitin elek analizi ile kül ve toplam kükürt içerikleri

Tane boyu mm	Miktar %	Kül %	Toplam Kükürt %
+13	11.0	16.40	4.10
-13 +9	20.5	17.02	4.25
-9 +6	21.7	14.41	3.86
-6 +3.35	16.5	14.61	4.32
-3.35 +1	20.6	15.16	3.98
-1 +0.5	4.6	15.74	3.92
-0.5	5.1	18.94	4.09
Toplam	100.0	15.64	4.08

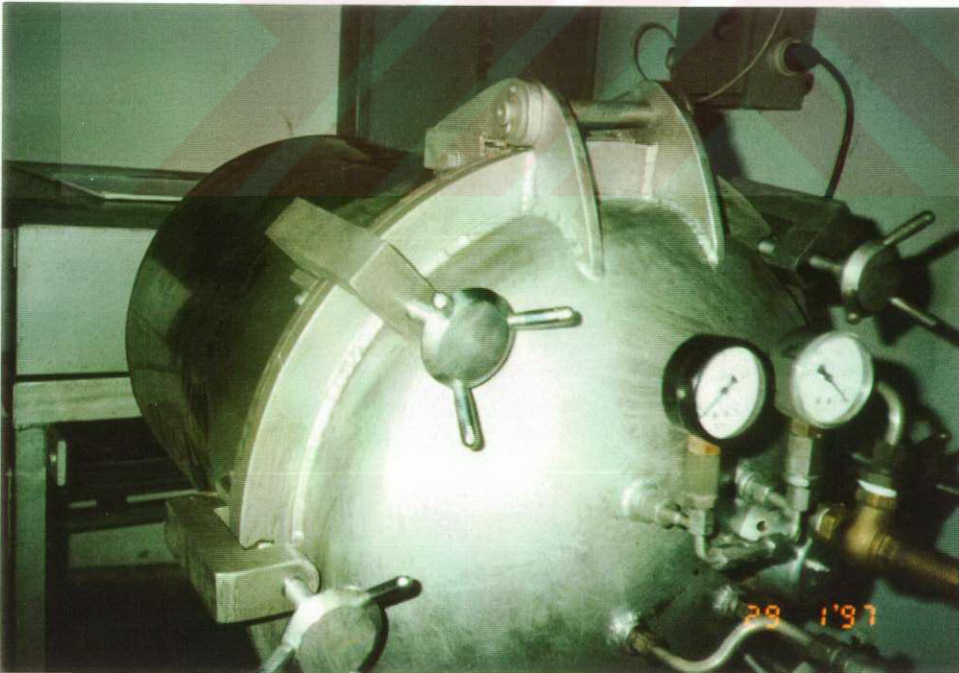
Tablo 3.9'daki sonuçlar, zenginleştirilmiş kömürün çeşitli tane boylarındaki kül ve toplam kükürt içeriklerinin büyük sapmalar yapmadığını ve her boyut aralığının birbirine oldukça yakın kül ve kükürt içerdiklerini göstermektedir. Ayrıca ince ve iri kömür miktarları da düşük olmaktadır.

3.1.2 Deneylerde Kullanılan Araç ve Gereç

Döner Fırın: Koklaştırma deneyleri için, resimleri Şekil 3.10 ve 3.11 'de verilen, 195 mm çapında 12 dm³ lük bir döner fırın imal ettirilmiştir. Döner fırın 1100°C 'ye kadar ısıtılabilmekte ve maksimum 30 d/dak. hız elde edilmektedir. Döner fırının sıcaklığı, sıcaklığın artma hızı ve istenilen sıcaklıkta kalma süresi programlanabilmektedir. Fırın, yüksek basınç ve vakum altında çalışabilen, eğimi ayarlanabilen, dışarıya ısı transferi olmayan nitelikte, paslanmaz çelikten imal edilmiştir. Döner fırının beslenmesi ve boşaltılması, sızdırmaz olan ön kapaktan gerçekleştirilmektedir. Deney süresince gaz numuneleri alınabilmekte ve fırın içinde basınç ve vakum ortamı yaratılabilmektedir.



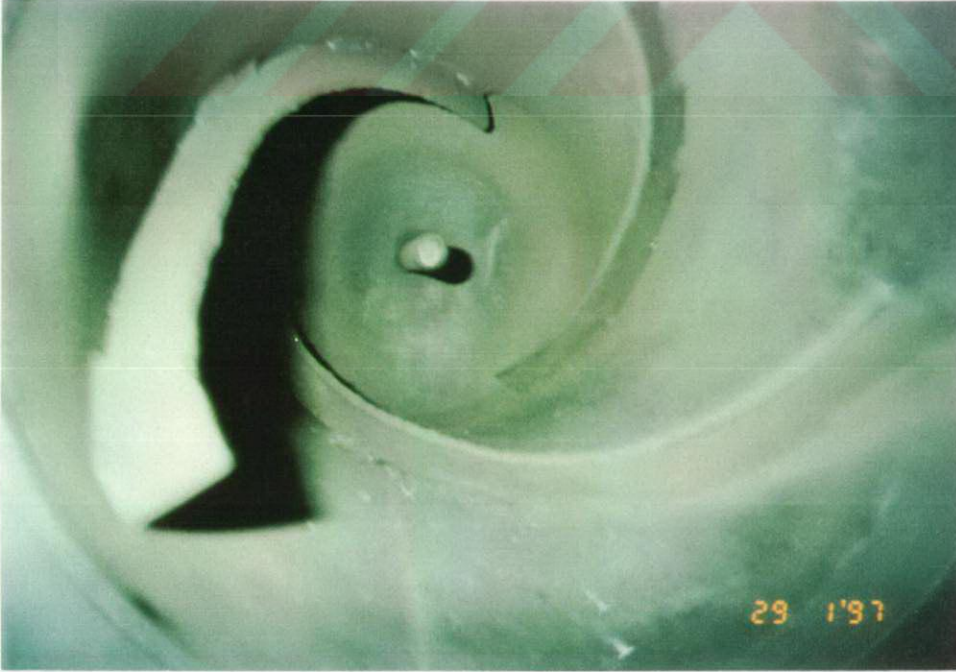
(a)



Şekil 3.10 (a)-(b) Döner fırının değişik genel görünüşleri

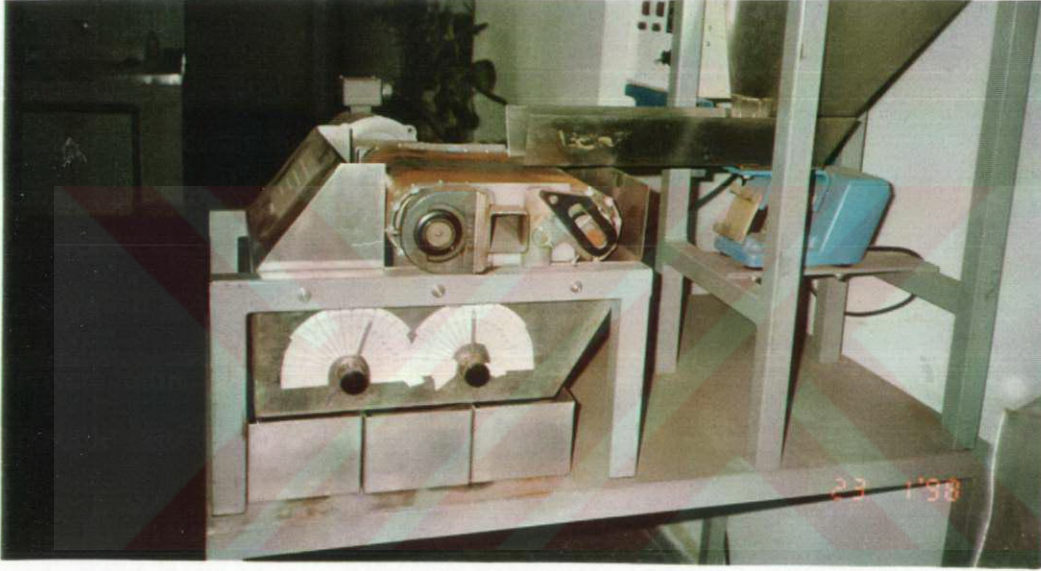


(a)



Şekil 3.11 (a)-(b) Döner fırının iç değişik görünümleri

Manyetik Ayırıcı: Çalışmalarda Şekil 3.12'de gösterilen REMS (Rare Earth Magnetic Separator) manyetik ayırıcı kullanılmıştır. REMS manyetik ayırıcı neodim-bor-demir alaşımlı, 4 inç çaplı tanburun üstü emprenye edilmiş 0.13 mm kalınlıktaki koruyucu malzeme ile kaplı olan band tipi permanent manyetik ayırıcıdır. Manyetik alan şiddeti 1.5 Tesla'ya kadar çıkartılabilmektedir. Tahrik tanburu 0.186 KW 'lık motor ile hareket ettirilmekte ve tanbur devri ayarlanabilmektedir. Besleme bandı 396 mm eninde olup besleme vibratörü ayar edilebilmektedir. Paslanmaz ve antimanyetik malzemeden imal edilmiş besleme konisi ile üç adet ürün kabı mevcuttur. REMS ürünlerinin ayrılmasını sağlayan, düşey ile açısı ayarlanabilen 2 adet ayırıcı bıçak mevcuttur.



Şekil 3.12 REMS Manyetik ayırıcı

Diferansiyel Termik Analiz cihazı DTA: Kömürlerin ısı işlem etkisiyle deforme olmasının karakteristiğini, parçalanma noktasını, gaz oluşum sıcaklığını, ekzotermik ve endotermik tepkimelerini saptamak için Azerbaycan-Bakü Bilimler Akademisindeki MOM-System, Paul-Paul DTA cihazından yararlanılmıştır. Kütlesi 1 g olan kömür numunesi, 110°C sıcaklıkta 4 saat süre ile susuzlaştırıldıktan sonra derivatografin argon gazı doldurulmuş olan özel bölmesine yerleştirilmekte ve kömürde 1000°C sıcaklığa kadar meydana gelen değişimler incelenmektedir.

Gaz Kromatografı: Yarıkoklaşma sırasında oluşan hidrojen, karbonmonoksit, karbondioksit, metan, azot, oksijen gazları Gazochrom 3101 gaz kromatografında analiz edilmiştir. Gaz taşıyıcısı olarak 180 mA akım direnci ile çalışan ve 80 ml/d

gaz debisine sahip 2 adet dedektörü mevcuttur. Hava ile çalışan dedektörlerde hidrojen, karbonmonoksit ve metan gibi yanıcı gazların analizleri yapılmaktadır. Diğer dedektör argon gazı ile çalışmakta ve burada karbondioksit, azot, oksijen gibi yanmayan gazların analizi yapılmaktadır. Enjektörle alınan gaz numunesi (2-5 cm³) dedektöre verildikten sonra cihaz üzerinde seçilen skala (n=1/10, 1/50) maksimum noktadaki pik yüksekliği (h) milimetrik olarak ölçülmekte ve her gaz için ayrı ayrı belirlenmiş cihazın hassasiyet katsayısı ($K_{(H_2)} = 6.4 \times 10^{13}$ vb.) değerleri birbirleriyle çarpıldıktan sonra bulunan rakam Löschmidt sabit sayısına ($L = 2.689 \times 10^{19}$ molekül/cm³) bölünerek ölçülen gazın yüzdesi bulunmaktadır.

Elektron Spin Rezonans cihazı (ESR): Linyitin, yarıkokun ve REMS ürünlerinin organik ve inorganik kısımlarının paramanyetik özellikleri, Azerbaycan Bilimler Akademisinde +2 değerli metalik manganın paramanyetik yoğunluğu müşahit olarak kullanılarak 3 cm boyundaki radyo dalgalarının paramanyetik maddeler tarafından kuvvetli manyetik alanlarda emilmesi prensibi ile çalışan PE-1306-Smolensk ESR'de ölçülmüştür. Bunun için kömür numunesi 4-5 mg. lık miktarlarda, cam boru içerisinde, elektron spin rezonans (ESR) cihazının rezonotörü içine bırakılmakta ve okunan değerler kaydedilmektedir.

Analiz Yöntemleri: Linyit, yarıkok ve REMS ürünlerinin kalitatif ve kantitatif analizlerinde Eşka yöntemi kullanılarak toplam kükürt, piritik kükürt, sülfatik kükürt ve organik kükürt değerleri bulunmuştur.

X-ışınları difraktometresi (Philips, PW 1710) ile ürünlerin mineralojik analizleri yapılmıştır.

Isıl değerler IKA C 7000 izoperibolik kalorimetrede ölçülmüştür.

Cevher Mikroskobu ve Tarayıcı Elektron Mikroskop (SEM): Laboratuvar tipi cevher mikroskobu ile 50 defa büyütülerek ve TÜBİTAK Gebze Marmara Araştırma Merkezinin tarama elektron mikroskobu (SEM) Jeol J x A, 840 A ve buna bağlı X-ışınli enerji dağılım spektrometresi (EDS) ile 300, 750 ve 2500 defalık büyütmelede, ince ve parlak kesitlerin içindeki safsızlıkları meydana getiren pirit, melnikovit, kil mineralleri ve organik kükürt gözlenmiş, kömürün minerolojik yapısı incelenmiştir.

3.1.3 Metod

Yarıkoklaşmada kullanılan döner fırının sabit koşulları saptandıktan sonra kömür tane boyutu, yarıkoklaştırma sıcaklığı ve döner fırının çalışma ortamı araştırılmıştır.

Yarıkoklaştırma ve REMS manyetik ayırma deneyleri, yarıkoklaştırmadan sonra manyetik ayırma uygulaması birlikte yapılmıştır. Manyetik ayırmada tambur devri, bıçak ayarları ve tane boyutu değişkenleri araştırılmıştır.

Deneylerde elde edilen ürünler kimyasal analiz, mikroskopik analiz, diferansiyel termik analiz, x-ışınları difraksiyon analizi, gaz kromatografik analizi ve elektron spin rezonans yöntemi ile incelenmiştir.

Deneylerde elde edilen sonuçlar kül ve kükürt giderimi açısından yorumlanmış ve özellikle kükürt gideriminin mekanizması açıklanmıştır.

Deneylerden sonra elde edilen temiz kömür enerji verimi ve çevreye uyumluluk açısından da değerlendirilmiştir.

3.2 Ön Deneyler

Koklaştırma fırınının ve REMS manyetik ayırıcısının yapısal özellikleri ile ilgili deney sabitlerini saptamak üzere çok sayıda ön deney yapılmıştır.

Kok fırını ile yapılan ön deneylerde, yarıkokun ufalanmasının, malzemenin fırın kapağının yakınında birikmesinin engellenmesini sağlayacak koşullar ile fırına ve astar malzemeye zarar vermeyecek ısınma hızı seçilmiştir. Ayrıca besleme miktarı ile yarıkokun fırında kalma süresi saptanmıştır.

Belirlenen en uygun sabit koşullar:

Fırın dönme hızı : 10 d/dak.

Fırın eğimi : +5°

Fırın ısınma ısısı değişimi: 150°C sıcaklığa kadar 3-4°C/dak.

150°-650°C sıcaklık arasında 2-3°C/dak.

Fırın besleme miktarı: 1.5-2.2 kg

Fırında yarıkoklaşma sıcaklığında kalma süresi : 30 dak.

Ön deneyler sırasında, kömür numunesinin döner fırına beslendikten sonra fırının ısıtılmasının uygun olacağı ve yarıkoklaşma için istenilen sıcaklığa ulaşıldıktan sonra yarıkokun soğuma sıcaklığına kadar fırında kalmasının ve fırın kapağının bundan sonra açılmasının uygun olacağı sonucuna varılmıştır.

REMS manyetik ayırma ön deneylerinde manyetik alan şiddeti 1.5 Tesla ve besleme miktarı 1.2 kg/dak. olarak tespit edilmiş ve bunlar sabit koşul olarak kullanılmıştır.

3.3 Deneyler

Deneyisel çalışmalar; yarıkoklaştırma ve manyetik ayırma işlemi olarak, birbirini izleyen iki kademede gerçekleştirilmiştir.

Yarıkoklaştırmada ve manyetik ayırmada, beslenen miktar ile elde edilen ürünler her deneyde ayrı ayrı tartılmış ve bunların fiziksel ve kimyasal analizleri ile mikroskopik etüdüleri yapılmıştır.

3.3.1 Yarıkoklaştırma Deneyleri

Yarıkoklaştırma işlemi döner fırının belirlenen en uygun çalışma koşulları sabit tutularak gerçekleştirilmiştir. Yarıkoklaştırma, fırın içi normal koşullarından başka vakum ve inertgaz ortamlarında da denenmiştir.

Yarıkoklaştırma deneylerinde; tane boyutunun, sıcaklığın ve fırın içi ortamının etkisi gibi değişkenler araştırılmıştır.

Meydana gelen yarıkoklaştırma gazları gaz kromatografında analiz edilmiştir.

3.3.1.1 Tane Boyutunun Etkisi

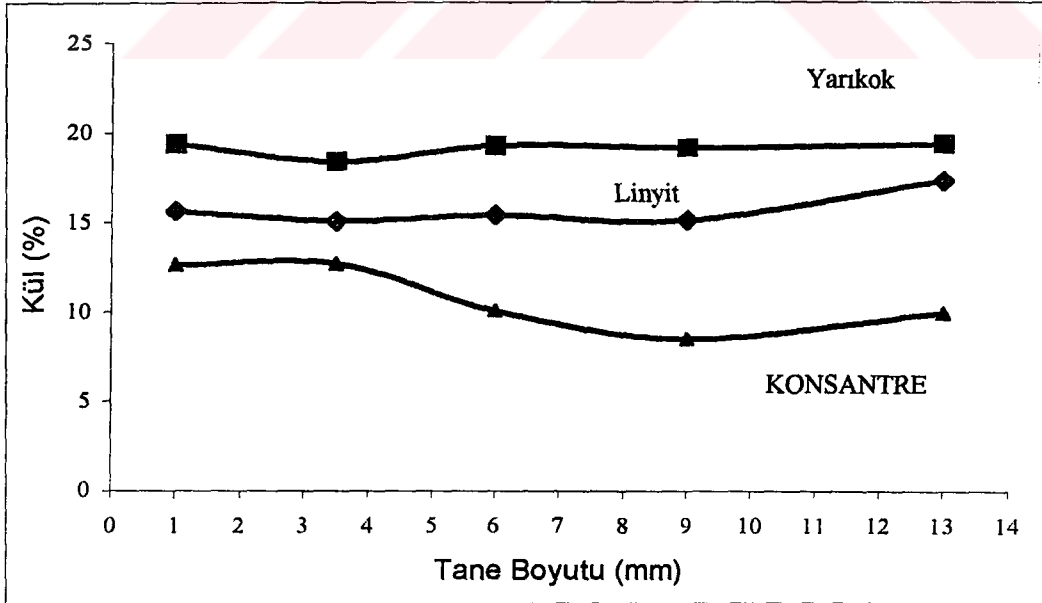
Tespit edilen koşullar sabit tutularak, belirlenen boyutların altına indirilen linyit kömüründen 480°C sıcaklıkta elde edilen yarıkokun ve REMS ürünü

KONSANTRE'nin REMS'in manyetik olmayan ürünü kül ve kükürt analiz değerleri Tablo 3.10 ile Şekil 3.13 ve 3.14'de verilmektedir.

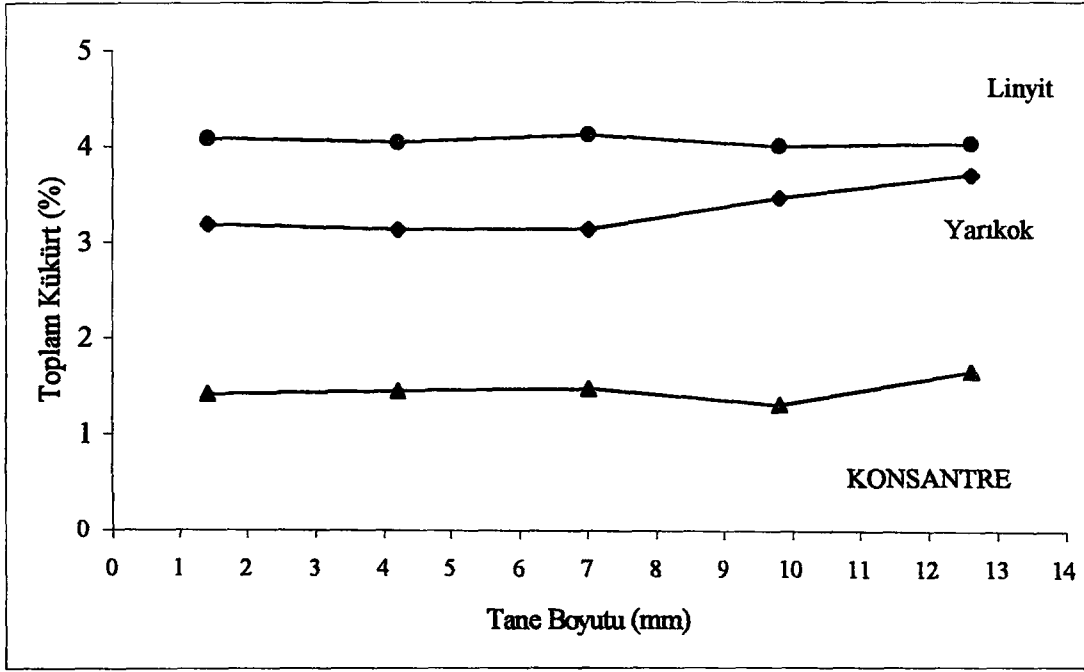
Tablo 3.10 Çeşitli boyutlardaki Tavşanlı-Ömerler linyitin, 480°C sıcaklıkta elde edilen yarıkok ve REMS ürünü KONSANTRE'nin kül ve toplam kükürt değerleri

Tane boyu mm	Linyit		YARIKOK		REMS KONSANTRE (manyetik olmayan ürün)	
	Kül (%)	Toplam Kükürt (%)	Kül (%)	Toplam Kükürt (%)	Kül (%)	Toplam Kükürt (%)
-13	15.64	4.08	19.41	3.18	12.67	1.41
-9	15.11	4.03	18.43	3.12	12.72	1.43
-6	15.44	4.11	19.32	3.12	10.08	1.45
-3.35	15.16	3.98	19.23	3.44	8.50	1.27
-1	17.42	4.01	19.48	3.68	9.97	1.62

Bu deneylerde en uygun sonuç manyetik olmayan REMS ürününün -3.35 mm tane boyutunda elde edilmiştir.



Şekil 3.13 Linyitin, 480°C sıcaklıkta elde edilen yarıkokun ve REMS ürünü KONSANTRE'nin kül içeriği



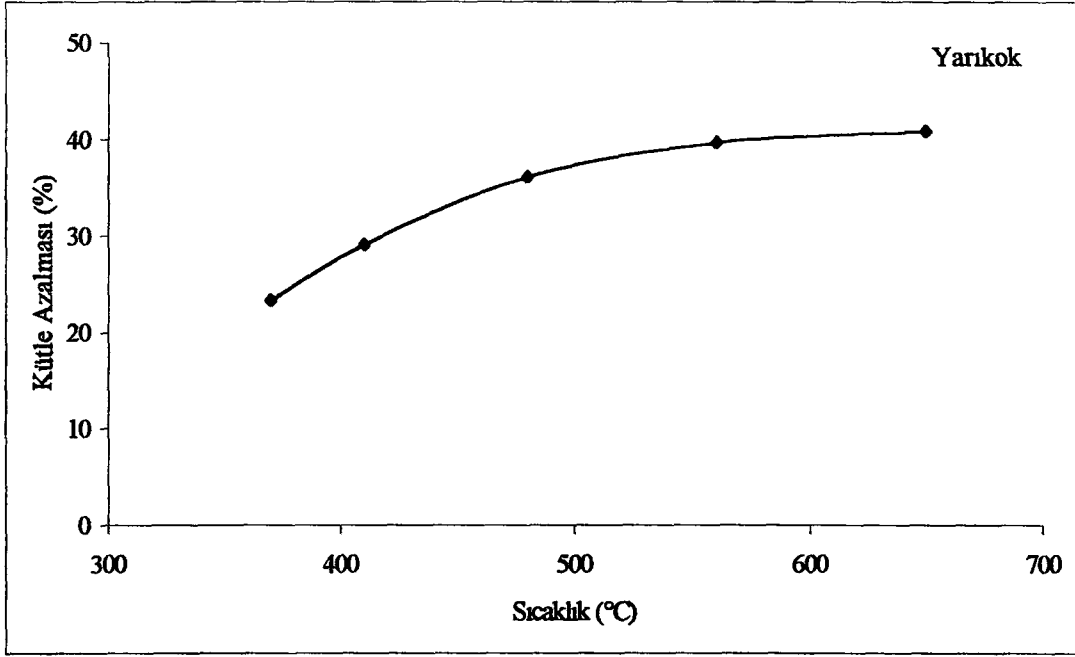
Şekil 3.14 Linyitin, 480°C sıcaklıkta elde edilen yarıkokun ve REMS ürünü KONSANTRE'nin toplam kükürt içeriği

3.3.1.2 Sıcaklığın Etkisi

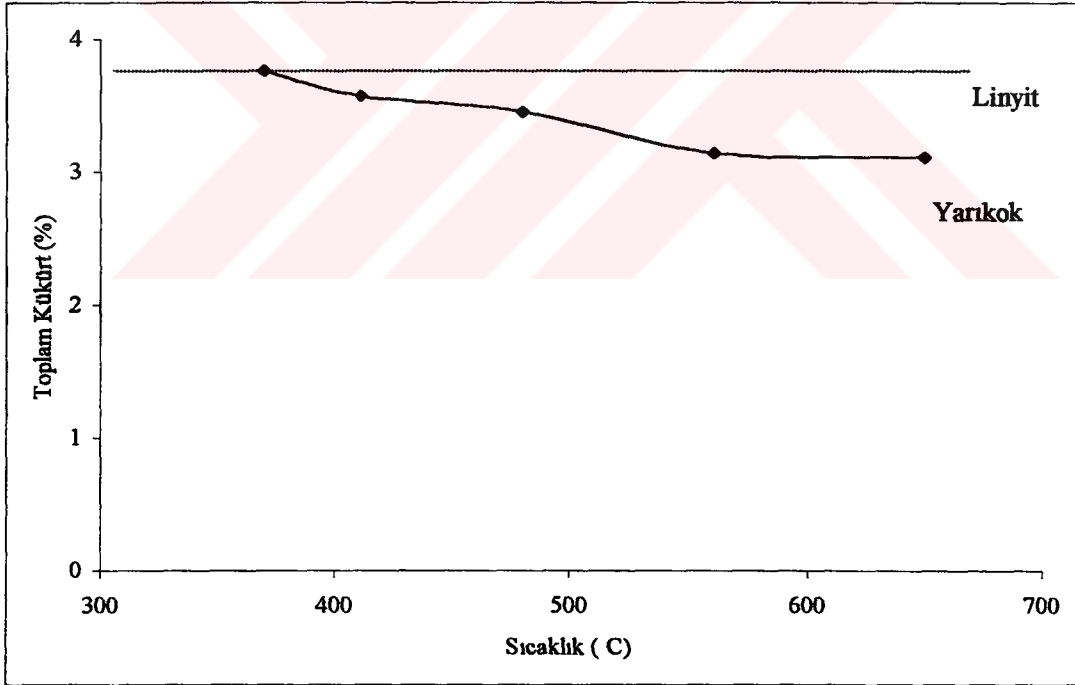
Ön deneylerde saptanan sabit koşullar altında ve -3.35 mm tane boyutundaki, 370°-650°C sıcaklık aralığında normal fırın içi ortamında yapılan yarıkoklaştırma deneylerinin sonuçları Tablo 3.11 ile Şekil 3.15-3.18'de verilmiştir.

Tablo 3.11 -3.35 mm tane boyutundaki linyitten 370°, 410°, 480°, 560° ve 650°C sıcaklıklarda, normal fırın içi ortamında elde edilen yarıkokun analiz değerleri

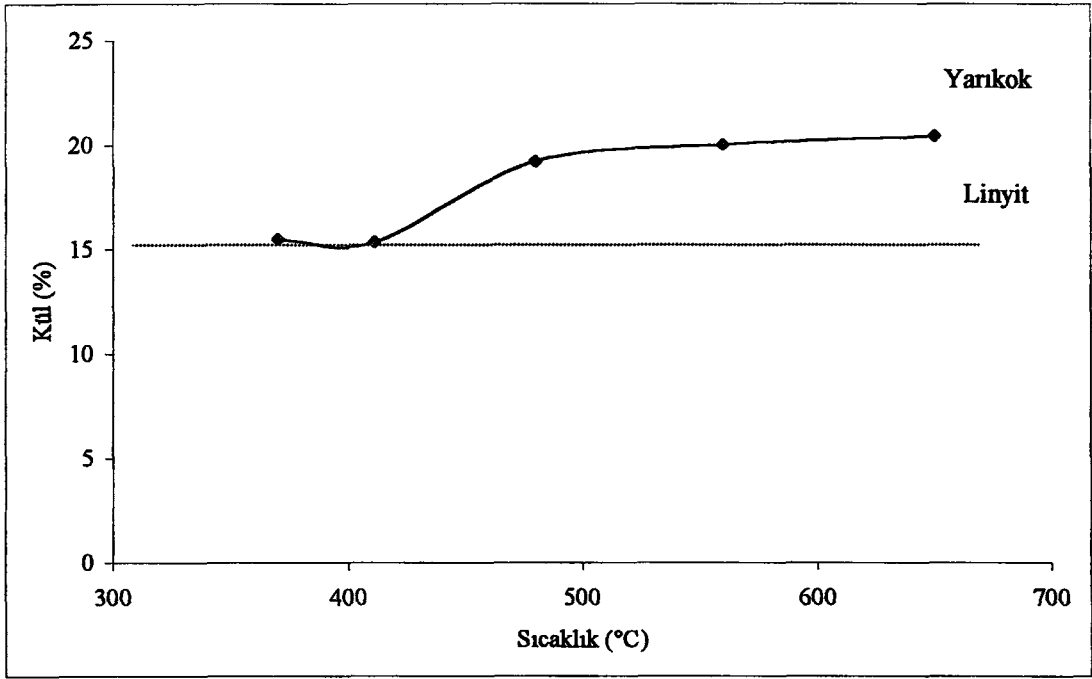
		LİNYİT	YARIKOK				
			370°C	410°C	480°C	560°C	650°C
Kütle Azalması	%	---	23.34	29.15	36.13	39.72	40.88
Toplam Kükürt	%	3.98	3.76	3.57	3.45	3.14	3.11
Yanabilen Kükürt	%	2.38	3.64	2.93	2.50	2.82	3.09
Kül	%	15.16	15.49	15.37	19.23	20.03	20.44
Uçucu Madde	%	39.37	30.36	25.69	20.45	12.95	11.65
Sabit Karbon	%	41.49	50.39	55.37	56.87	63.88	64.80
Üst Isıl Değer	kcal/kg	5872	6243	6307	6396	6474	6480



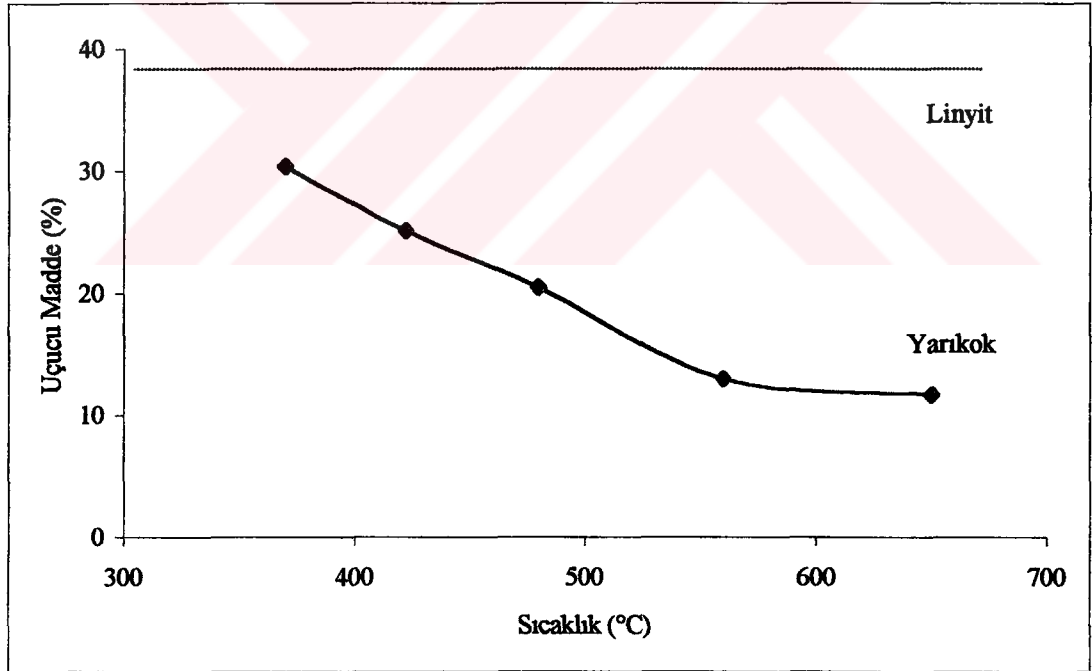
Şekil 3.15 –3.35 mm tane boyutundaki linyitten değişik sıcaklıklarda elde edilen yarıkokun kütle azalması



Şekil 3.16 –3.35 mm tane boyutundaki linyitten değişik sıcaklıklarda elde edilen yarıkokun toplam kükürt içeriği

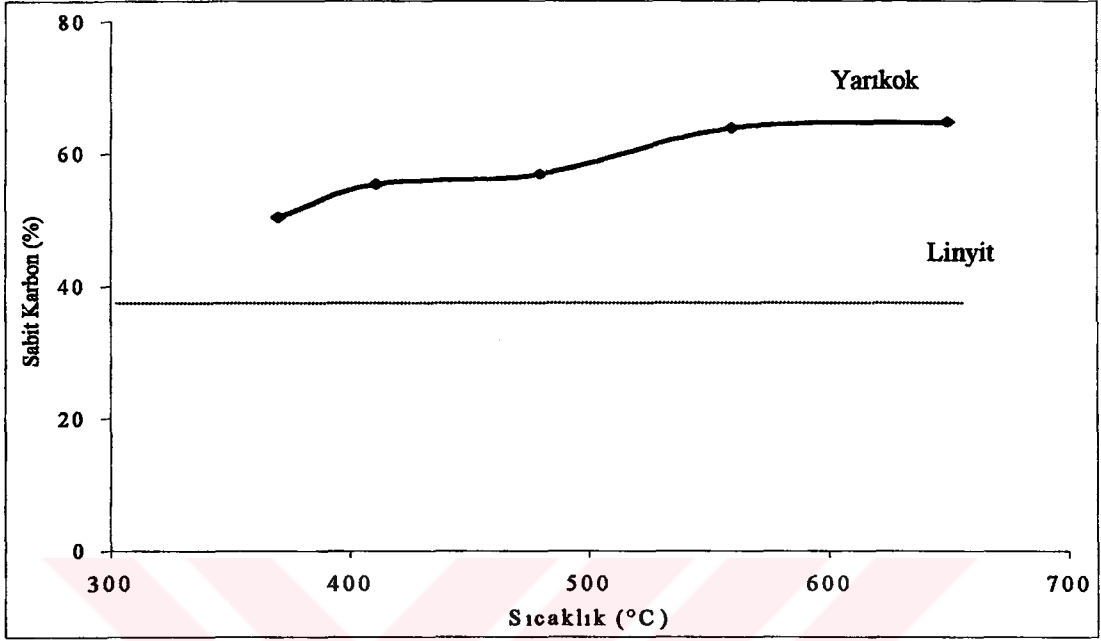


Şekil 3.17 –3.35 mm tane boyutundaki linyitten değişik sıcaklıklarda elde edilen yarıkokun kül içeriği

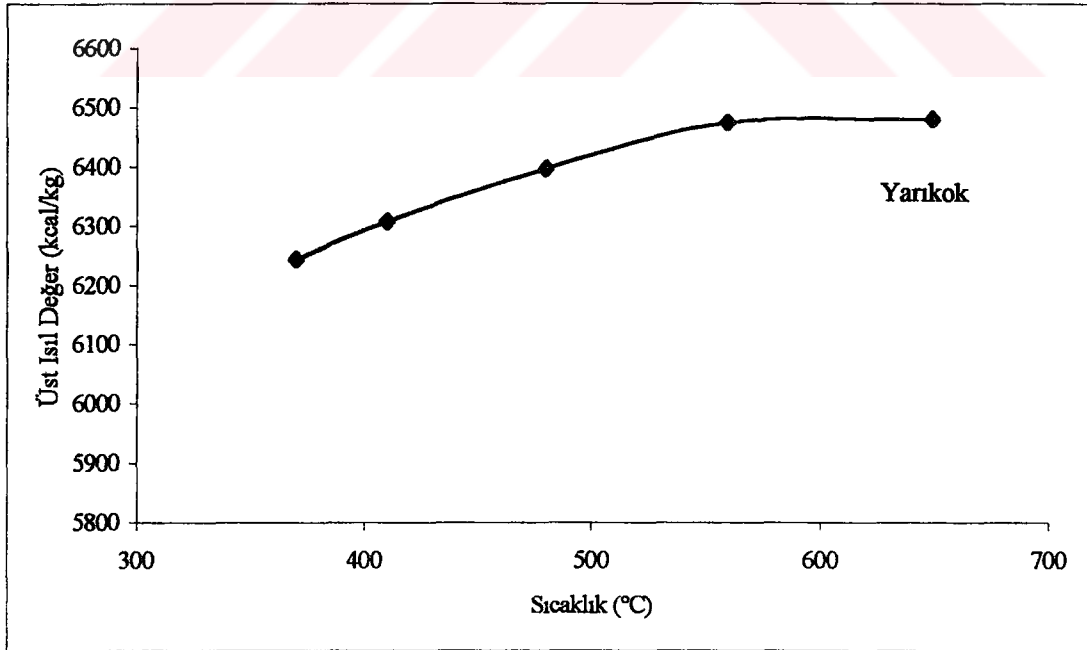


Şekil 3.18 –3.35 mm tane boyutundaki linyitten değişik sıcaklıklarda elde edilen yarıkokun uçucu madde içeriği

Normal fırın içi sıcaklıklarında elde edilen yarıkokun sabit karbon içeriği ve üst ısı değeri Şekil 3.19 ve 3.20’de verilmiştir. 560 °C’den sonra yarıkokun sabit karbon içeriği ile üst değerinin önemli ölçüde değişmediği görülmektedir.



Şekil 3.19. -3.35 mm tane boyutundaki linyitten değişik sıcaklıklarda elde edilen yarıkokun sabit karbon içeriği



Şekil 3.20 -3.35 mm tane boyutundaki linyitten değişik sıcaklıklarda elde edilen yarıkokun üst ısı değeri

3.3.1.3 Fırın İçi Ortamının Etkisi

Normal fırın içi ortamında yapılan ısıt işlemlerde elde edilen yarıkokların analiz değerleri ve özellikleri belirlendikten sonra -3.35 mm linyit, seçilen 480°C sıcaklıkta, çeşitli gazların bulunduğu fırın içi ortamlarında yarıkoklaştırılarak, meydana gelen değişiklik incelenmiştir. Değişik gazların bulunduğu fırın içi ortamında 480°C sıcaklıkta -3.35 mm linyitten elde edilen yarıkokların analiz değerleri Tablo 3.12’de verilmektedir.

Tablo 3.12 Değişik gazların bulunduğu fırın içi ortamında 480°C sıcaklıkta -3.35 mm linyitten elde edilen yarıkokların analiz değerleri

		Hava	CO ₂	CH ₄	Vakum	Argon
Kütle Giderimi	%	30.95	35.75	53.79	31.44	31.78
Toplam Kükürt	%	3.76	3.01	3.08	3.39	4.04
Yanabilen Kükürt	%	3.70	2.96	3.01	3.37	4.03
Kül	%	19.48	17.56	24.58	17.52	19.71
Uçucu Madde	%	24.72	28.59	31.11	24.60	25.85
Sabit Karbon	%	46.96	50.84	41.23	54.49	50.40
Üst Isıl Değer	kcal/kg	5886	5541	4600	6063	5766

480°C sıcaklıkta değişik gazların bulunduğu fırın içi ortamında elde edilen yarıkokların analiz değerleri ile aynı sıcaklıkta normal ortamda gerçekleştirilen yarıkoklaştırma arasında yapılan karşılaştırmada, CO₂ ve CH₄ gazların bulunduğu fırın içi ortamlarında elde edilen yarıkokların kükürt içeriklerinin en düşük bulunduğu, üst ısıt değerlerinin de en az olduğu gözlenmiştir. Ayrıca kül içeriğinin düşük olduğu vakum ortamındaki yarıkoklaşmada ise toplam kükürt içeriği ile ısıt değerinin normal koşullardaki yarıkoklaştırma değerlerine yakın olduğu görülmektedir.

Bu nedenle deneylerin yapay gaz ortamları ve vakum altında yapılması yerine normal fırın içi ortamında sürdürülmesi kararlaştırılmıştır.

3.3.2 Manyetik Ayırma Deneyleri

Manyetik ayırma işlemi, yarıkokun iyileştirilmesi için gerekli olan ikinci adımı oluşturmaktadır. Belirlenen ön koşullar sabit tutularak, (REMS'in manyetik alan şiddeti 1.5 Tesla, besleme miktarı 1.2 kg/dak.) yarıkokun tane boyutunun ve REMS manyetik ayırıcının tambur hızı ve ayırma bıçaklarının konumunun manyetik ayırmadaki etkisi araştırılmıştır.

3.3.2.1 Tane Boyutunun Etkisi

Manyetik ayırmada kömür tanelerine etki eden yerçekimi, sürtünme ve merkezkaç kuvvetleri ile REMS'in manyetik alanının çekme kuvveti arasındaki bileşke kuvveti rol oynamaktadır [45].

Manyetik çekme kuvveti $\Phi = I_s \times dH / dx - F / p.v > 0$ denklemiyle ifade edilmektedir [45].

Formülde, I_s kömür tanesine etki eden manyetik alan kuvveti, dH / dx REMS'in manyetik gradyenini, F yerçekimini, sürtünme ve merkezkaç kuvvetlerini, p kömür tanesinin yoğunluğunu, v kömür tanesinin hacmini ifade etmektedir.

Manyetik ayırma koşullarının optimizasyonu, REMS'in manyetik alan şiddetine, linyitin tane boyutu ve sürüklenme hızı ile tanenin manyetik duyarlılığına bağlıdır [67,69].

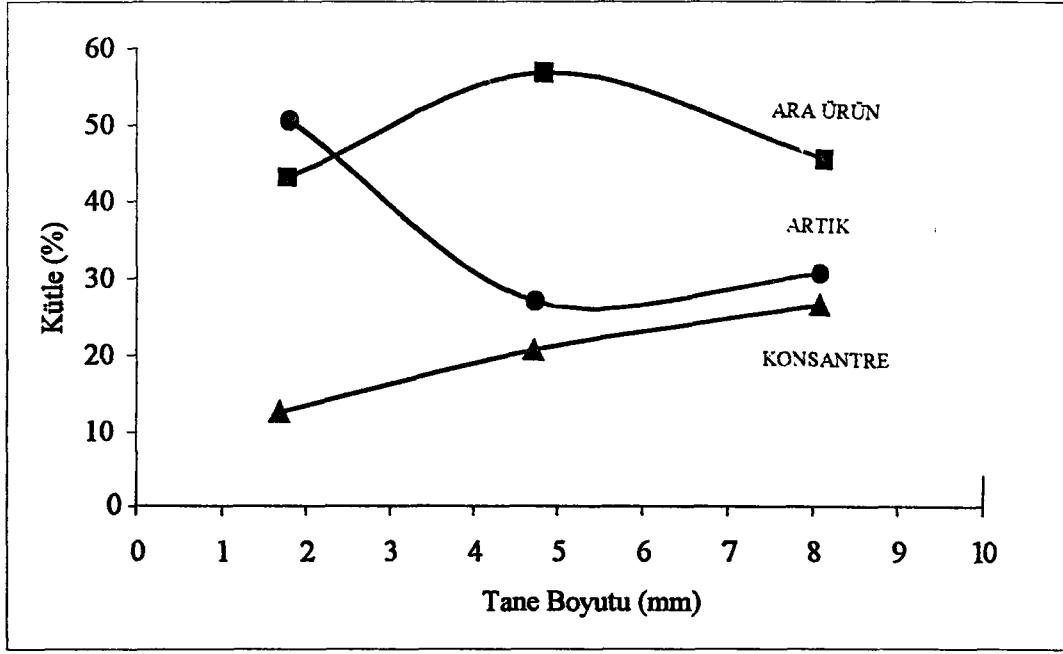
480°C sıcaklıkta elde edilen değişik tane boyutlarındaki yarıkok, REMS manyetik ayırıcıya beslenerek tane boyunun etkisi araştırılmıştır.

480°C sıcaklıkta yarıkoklaştırılan -9 mm, -6 mm ve -3.35 mm tane boyutlarındaki linyitten elde edilen yarıkokların REMS ürünlerindeki kütle dağılımı ile kükürt ve kül içerikleri Tablo 3.13 ile Şekil 3.21-3.23'de verilmektedir.

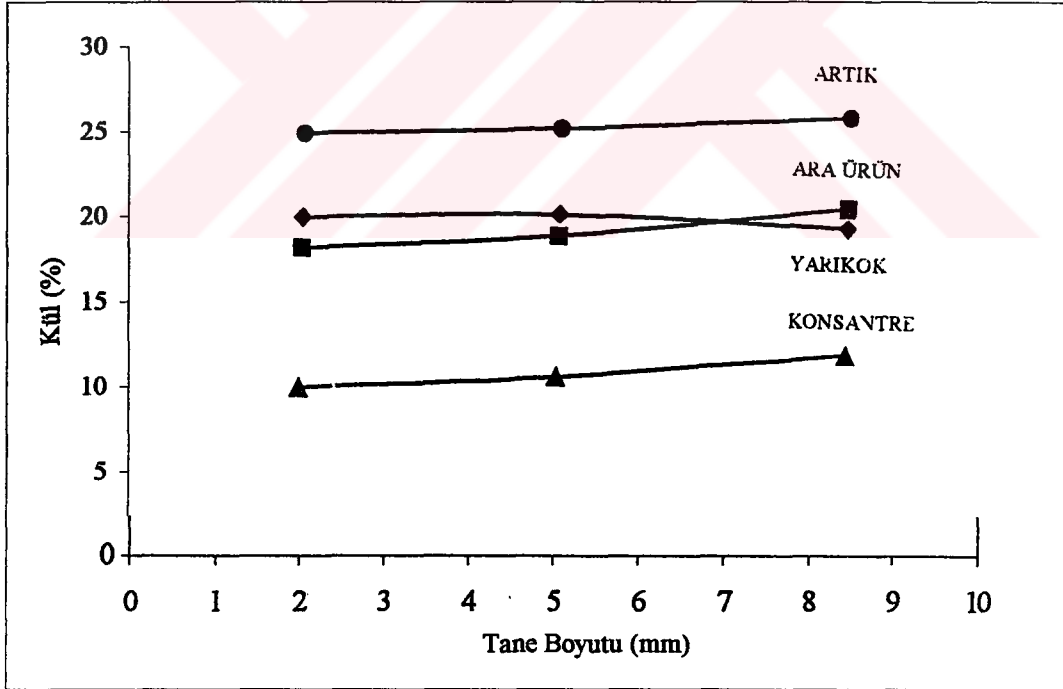
Tablo 3.13 480°C sıcaklıkta yarıkoklaştırılan –9 mm, –6 mm ve –3.35 mm tane boyutlarındaki yarıkokların REMS ürünlerinin kütle dağılımı ile kükürt ve kül içerikleri

	Kütle %	Kül %	Kükürt %
YARIKOK			
–9 mm	100.0	19.28	3.25
–6 mm	100.0	19.75	3.39
–3.35 mm	100.0	19.23	3.44
KONSANTRE			
–9 mm	25.4	11.27	1.44
–6 mm	18.9	9.53	1.42
–3.35 mm	9.9	8.50	1.27
ARA ÜRÜN			
–9 mm	44.9	20.52	3.16
–6 mm	55.7	18.40	2.75
–3.35 mm	41.3	17.28	2.42
ARTIK			
–9 mm	29.7	26.30	5.97
–6 mm	25.4	25.22	5.93
–3.35 mm	48.8	24.56	4.85

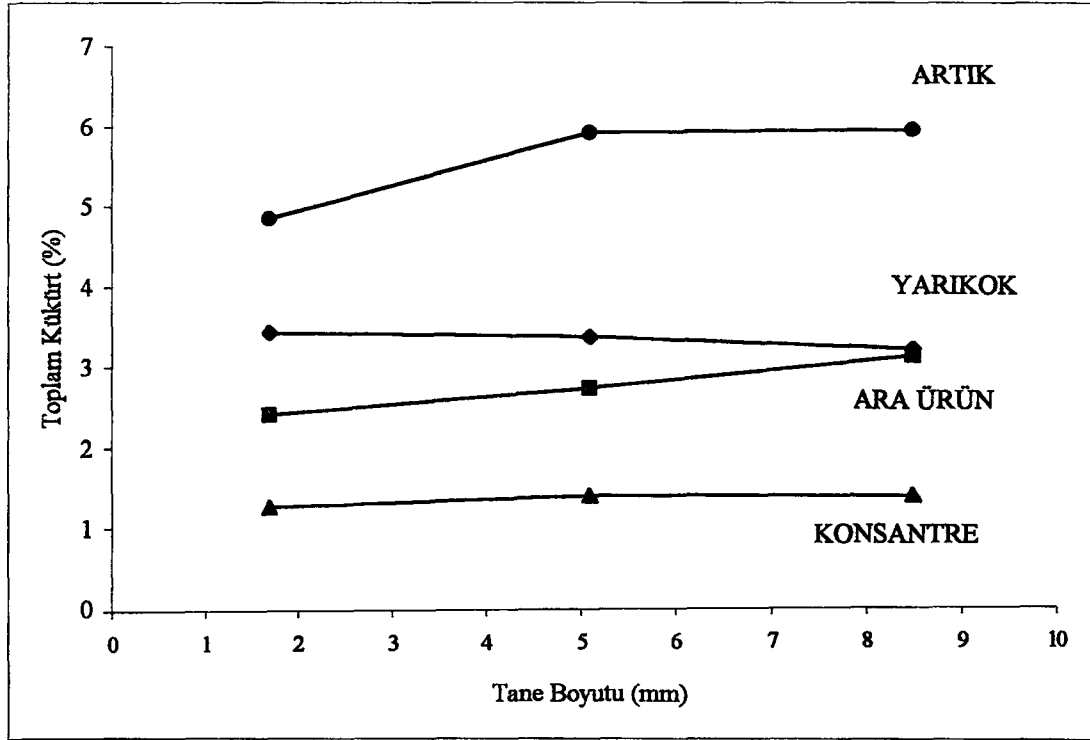
Tablo 3.13’de –9 ve –6 mm tane boyutlarındaki linyitten elde edilen yarıkoklaşmadaki analiz değerlerinin, Tablo 3.10’daki değerlerden değişik olması numune farklılığından kaynaklanmaktadır. Kömür irileştikçe KONSANTRE miktarının arttığı görülmektedir. İri taneli REMS ürünü KONSANTRE’de kül ve kükürten arındırma etkin olmamaktadır. Bu nedenle deneylerin minimum kül ve kükürt içeren, –3.35 mm tane boyu ile sürdürülmesi kararlaştırılmıştır.



Şekil 3.21 480°C sıcaklıkta yarıkoklaştırılan -9 mm, -6 mm ve -3.35 mm tane boyutlarındaki yarıkokların REMS ürünlerinin kütle dağılımı



Şekil 3.22. 480°C sıcaklıkta yarıkoklaştırılan -9 mm, -6 mm ve -3.35 mm tane boyutlarındaki yarıkokların REMS ürünlerinin kül içeriği



Şekil 3.23 480°C sıcaklıkta yarıkoklaştırılan –9 mm, –6 mm ve –3.35 mm tane boyutlarındaki yarıkokların REMS ürünlerinin toplam kükürt içeriği

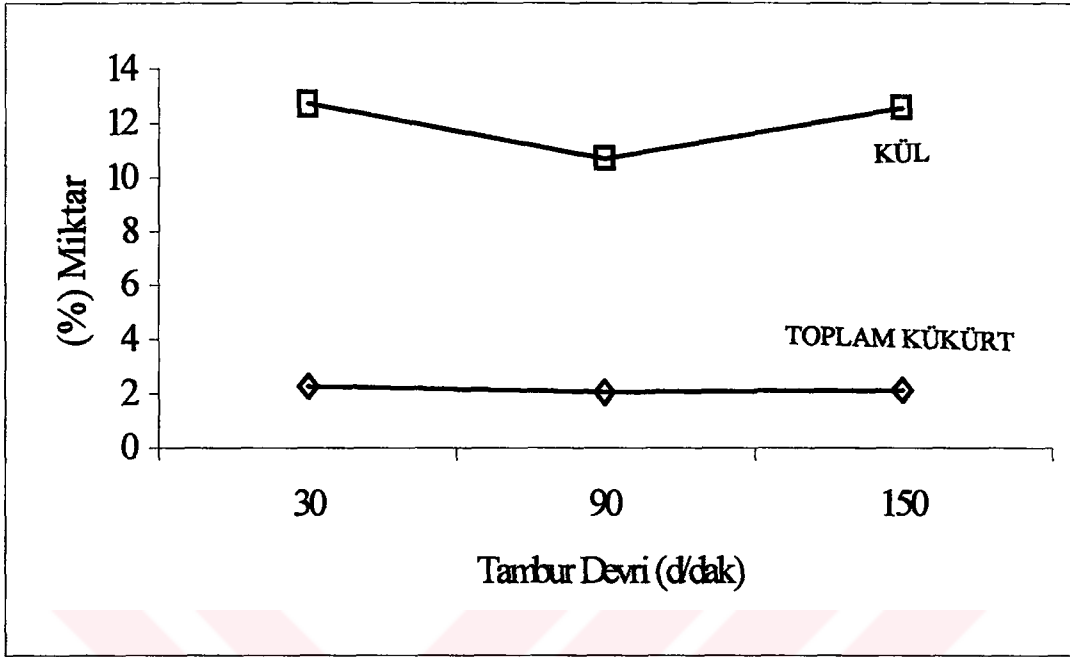
3.3.2.2 Tambur Hızının Etkisi

REMS tambur hızının etkisi, manyetik ayırmada belirlenen sabit koşullar ve seçilen –3.35 mm tane boyutu esas alınarak incelenmiştir. Bunun için REMS manyetik ayırıcı tamburu 30-60-90 d/d dönme hızları ile denenmiştir. Yapılan deneysel çalışmada, manyetik olmayan REMS ürününün kükürt ve kül değerleri göz önüne alınmıştır. Deneyler sonucunda elde edilen KONSANTRE'nin, toplam kükürt ve kül içerikleri Tablo 3.14 ve Şekil 3.24'da verilmektedir. KONSANTRE'nin toplam kükürt ve kül içeriğinin, REMS'in düşük tambur hızında (30 d/dak) gravitenin, yüksek tambur hızında ise (150 d/dak) merkezkaç kuvvetin etkisi ile yüksek olduğu gözlenmiştir.

Tablo 3.14 30-90-150 d/dak. Tambur hızlarında elde edilen KONSANTRE'nin toplam kükürt ve kül içerikleri

		30 d/dak.	90 d/dak.	150 d/dak.
Toplam Kükürt	%	2.27	2.05	2.15
Kül	%	12.70	10.67	12.57

En uygun kül ve toplam kükürt içeriği 90 d/dak.'lık tambur hızında elde edilmektedir.



Şekil 3.24 30-90-150 d/dak. tambur hızında elde edilen KONSANTRE'nin toplam kükürt ve kül içerikleri.

3.3.2.3 Bıçak Ayarlarının Etkisi

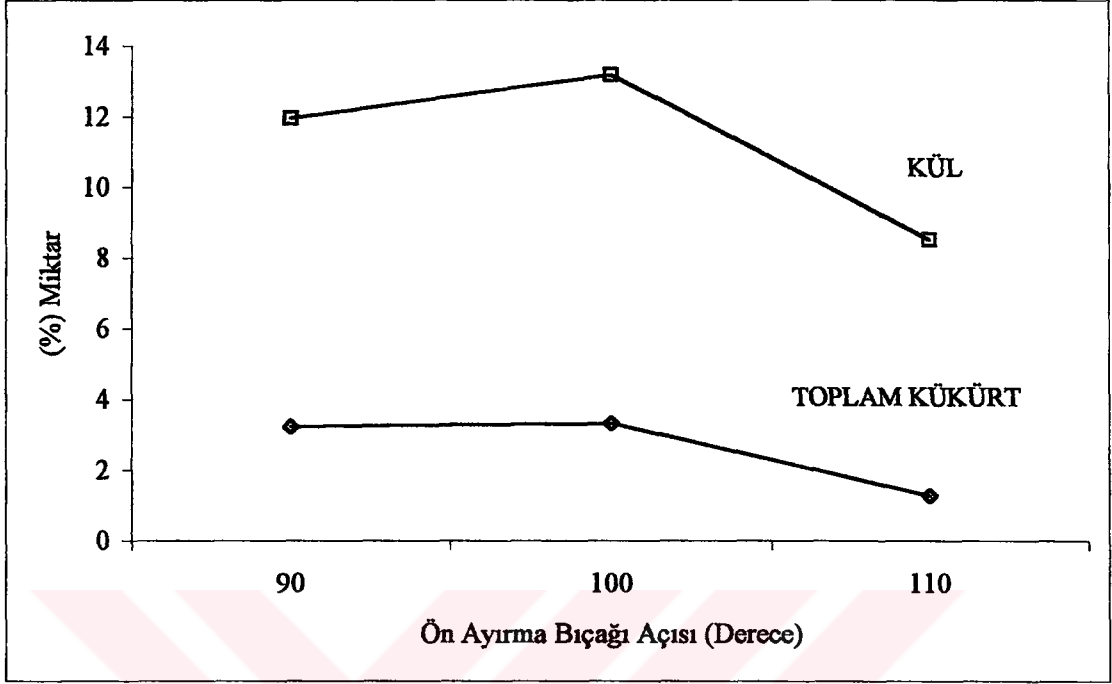
REMS'in belirlenen ön koşulları ile tane boyutu -3.35 mm ve tambur hızı 90 d/dak. sabit tutularak, manyetik ayırıcıda bulunan ön ve arka ayırma bıçaklarının ürünlerin nicelik ve niteliklerini belirlemedeki etkisi incelenmiştir. Ön ve arka bıçaklar 90°-100° ve 110° konumlarında denenmiştir.

Deneyler sonucunda elde edilen kül ve toplam kükürt içerikleri Tablo 3.15'de verilmektedir.

Tablo 3.15 –3.35 mm linyittten 480°C sıcaklıkta elde edilen yarıkokun REMS ürünlerinin, değişik açılardaki bıçak ayarlarına ait kül ve toplam kükürt içerikleri

	Bıçak Ayar Açılıarı	Toplam kükürt %	Kül %	Ağırlık %
KONSANTRE	Ön bıçak 90°	3.23	11.94	12.3
	Arka bıçak 90°			
	Ön bıçak 100°	3.31	13.17	14.4
	Arka bıçak 90°			
	Ön bıçak 110°	1.27	8.50	9.9
	Arka bıçak 90°			
ARA ÜRÜN	Ön bıçak 90°	4.38	21.42	43.3
	Arka bıçak 90°			
	Ön bıçak 100°	5.74	22.86	46.7
	Arka bıçak 90°			
	Ön bıçak 110°	2.42	17.28	41.3
	Arka bıçak 90°			
ARTIK	Ön bıçak 90°	2.57	28.48	44.4
	Arka bıçak 90°			
	Ön bıçak 100°	2.11	33.52	38.9
	Arka bıçak 90°			
	Ön bıçak 110°	4.85	24.56	48.8
	Arka bıçak 90°			

Ön bıçağın konumundaki açı değişikliği, manyetik ayırmanın işlevini etkilemekte ve bu nedenle de KONSANTRE'nin kalitesi değişmektedir (Şekil 3.25).



Şekil 3.25. REMS'in 90 d/dak. devir hızında, ön bıçak 90°-100°-110°, arka bıçak 90° konumlarında elde edilen KONSANTRE'nin kül ve toplam kükürt içerikleri.

REMS'in arka ayırma bıçak ayarı, ARA ÜRÜN ve ARTIK ürün miktarını ve kalitesini etkilemektedir.

Ön bıçak 110°, arka bıçak 90° ayar konumlarında en uygun KONSANTRE ve ARTIK elde edilmiştir.

3.3.3 Yarıkoklaştırma ve Manyetik Ayırma

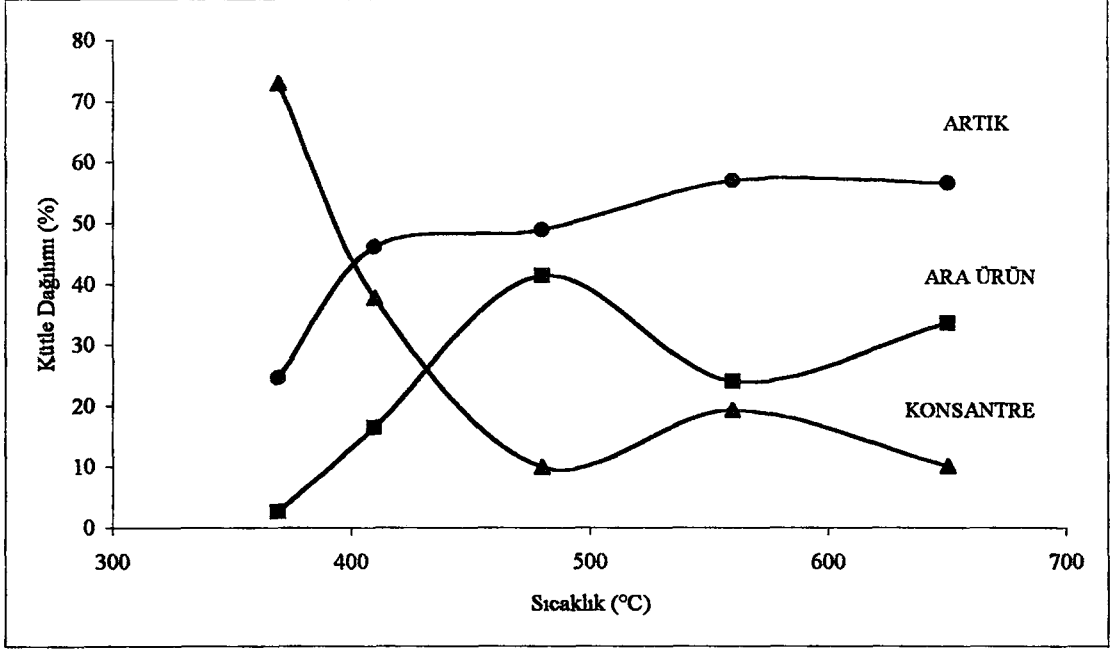
Temiz ve yüksek kaliteli katı yakıt elde etmek için linyitin yalnızca ısı işlem ile normal ve inertgaz ortamlarında yarıkoklaştırılarak zenginleştirilmesinin yeterli olmadığı Tablo 3.11 ve 3.12'de görülmektedir. Amaca ulaşmak için linyitin sadece manyetik ayırma ile iyileştirilmesi de mümkün olmamaktadır. Bu nedenle iyileştirmenin, yarıkoklaştırma ve manyetik ayırmanın birlikte uygulanması ile etkin olacağı düşünülmüştür.

Yarıkoklaştırma ve manyetik ayırma için belirlenen koşullar sabit tutularak, değişik sıcaklıklarda elde edilen yarıkokun manyetik ayırmaya tabi tutulma sonucunda elde edilen ürünler incelenmiştir.

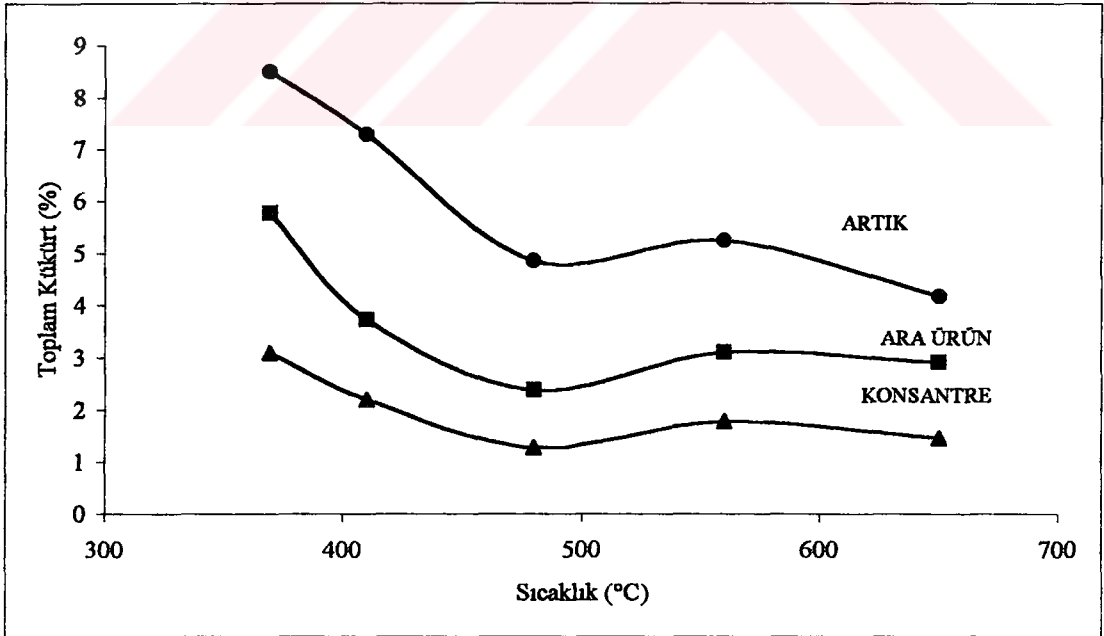
Çeşitli sıcaklıklarda –3.35 mm tane iriliğindeki linyitten, döner fırın normal ortamında elde edilen yarıkokun, REMS manyetik ayırma ürünlerinin kütle dağılımı ile toplam ve yanabilen kükürt ile kül içerikleri Tablo 3.16 ve Şekil 3.26-3.29’da verilmektedir.

Tablo 3.16 –3.35 mm tane boyutundaki linyitten çeşitli sıcaklıklarda, normal fırın içi ortamında elde edilen yarıkokun REMS manyetik ayırma ürünlerinin analiz sonuçları

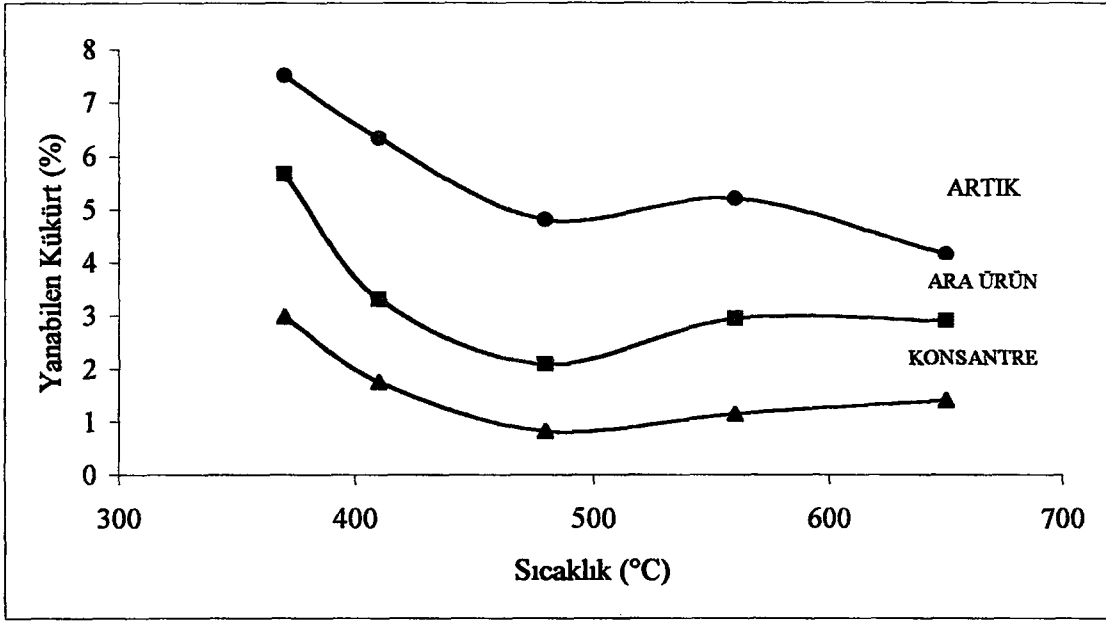
			370°C	410°C	480°C	560°C	650°C
KÜTLE DAĞILIMI	KONSANTRE	%	72.90	37.60	9.90	19.20	10.00
	ARA ÜRÜN	%	2.60	16.40	41.30	23.90	33.50
	ARTIK	%	24.50	46.00	48.80	56.90	56.50
TOPLAM KÜKÜRT	KONSANTRE	%	3.08	2.19	1.27	1.78	1.46
	ARA ÜRÜN	%	5.77	3.72	2.37	3.10	2.92
	ARTIK	%	8.50	7.29	4.85	5.24	4.18
YANABİLEN KÜKÜRT	KONSANTRE	%	2.98	1.74	0.82	1.14	1.39
	ARA ÜRÜN	%	5.67	3.30	2.08	2.94	2.89
	ARTIK	%	7.51	6.33	4.80	5.20	4.15
KÜL	KONSANTRE	%	12.99	10.78	8.50	12.43	10.42
	ARA ÜRÜN	%	24.08	19.92	17.28	20.03	19.44
	ARTIK	%	36.61	29.14	24.56	29.95	24.86
UÇUCU MADDE	KONSANTRE	%	31.80	26.42	22.08	13.62	11.70
	ARA ÜRÜN	%	28.50	24.89	21.13	13.64	11.82
	ARTIK	%	29.03	22.99	20.35	13.28	11.93
ÜST ISIL DEĞER	KONSANTRE	kcal/kg	6318	6470	6727	6973	7238
	ARA ÜRÜN	kcal/kg	5454	5830	6099	6296	6518
	ARTIK	kcal/kg	4200	5070	5445	5468	6000



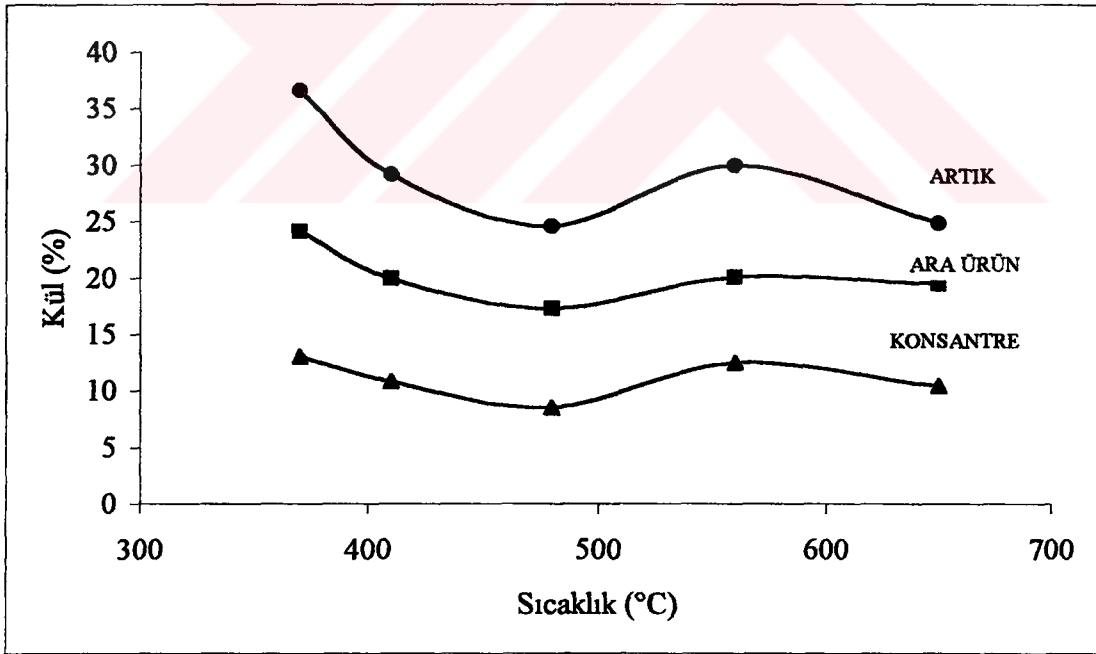
Şekil 3.26 –3.35 mm tane boyutundaki linyitten çeşitli sıcaklıklarda normal fırın içi ortamında elde edilen yarıkokun REMS ürünlerinin kütle dağılımı



Şekil 3.27 –3.35 mm tane boyutundaki linyitten çeşitli sıcaklıklarda normal fırın içi ortamında elde edilen yarıkokun REMS ürünlerinin toplam kükürt içeriği

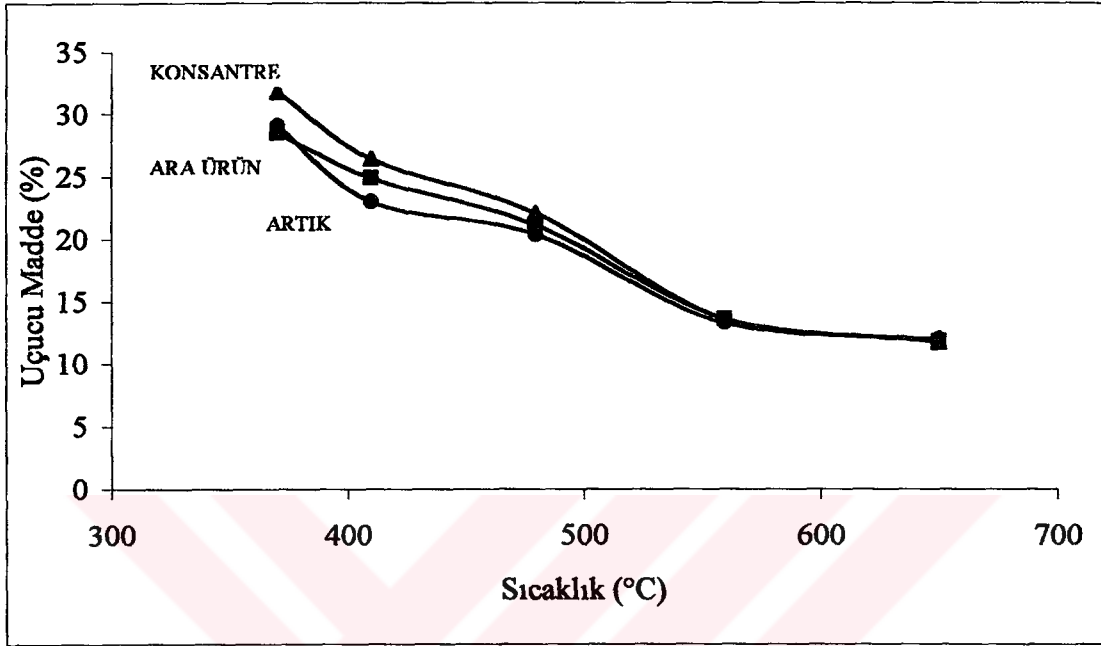


Şekil 3.28 –3.35 mm tane boyutundaki linyitten çeşitli sıcaklıklarda normal fırın içi ortamında elde edilen yarıkokun REMS ürünlerinin yanabilen kükürt içeriği

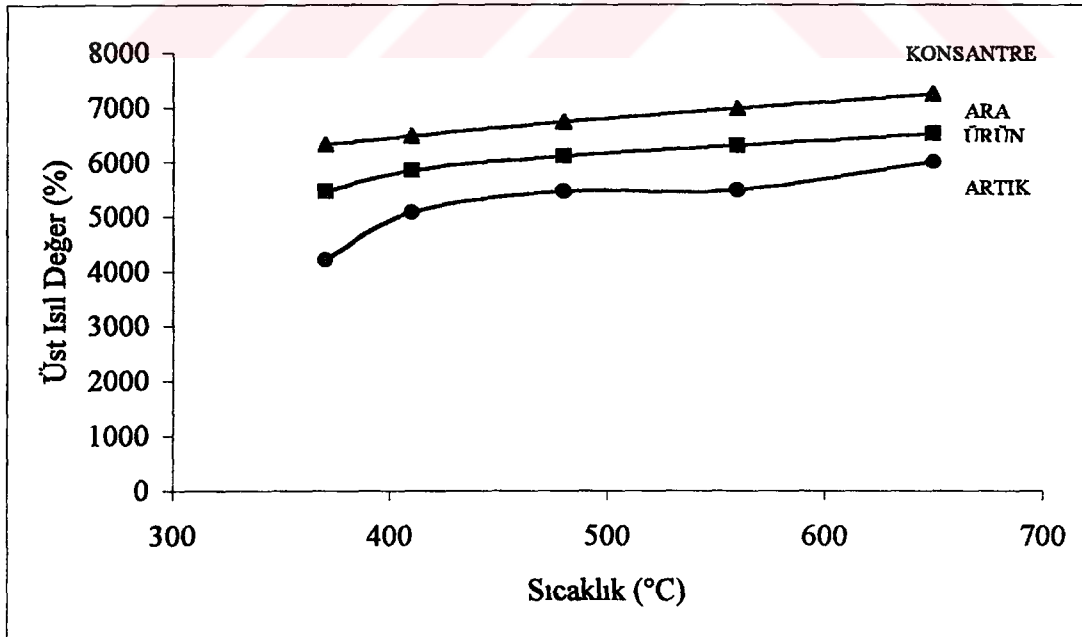


Şekil 3.29 –3.35 mm tane boyutundaki linyitten çeşitli sıcaklıklarda normal fırın içi ortamında elde edilen yarıkokun REMS ürünlerinin kül içeriği

Normal fırın içi ortamında, çeşitli sıcaklıklarda elde edilen yarıkokun REMS ürünlerinin uçucu madde içeriği ve üst ısıl değeri Şekil 3.30 ve 3.31’de verilmektedir. REMS ürünlerinin uçucu madde içeriğinin 560 °C’den sonra birbirine yakın değerlerde olduğu gözlenmektedir.



Şekil 3.30 –3.35 mm tane boyutundaki linyitten çeşitli sıcaklıklarda normal fırın içi ortamında elde edilen yarıkokun REMS ürünlerinin uçucu madde değerleri



Şekil 3.31 –3.35 mm tane boyutundaki linyitten çeşitli sıcaklıklarda normal fırın içi ortamında elde edilen yarıkokun REMS ürünlerinin üst ısıl değerleri

3.3.4 Diferansiyel Termik Analiz (DTA)

Yarıkoklaşma süresince linyitte parçalayıcı ve birleştirici tepkimeler oluşmaktadır. Organik kısım parçalanmakta ve daha sonra stabil ürünler meydana gelmektedir. Kömürde ısıtma işlemiyle ortaya çıkan parçalayıcı tepkimeler endotermik, birleştirici tepkimeler ise ekzotermiktir [70,71].

Diferansiyel Termik Analizde, ısı etkisiyle linyitin parçalanma hızı ve en etkili tepkime sıcaklık aralığı belirlenmiştir. Tavşanlı-Ömerler linyit kömüründen alınan 1g. numune 110°C sıcaklıkta 4 saat kurutulduktan sonra DTA aygıtının özel bölmesine yerleştirilmiş ve 20°-1000°C aralıklarında ısıtma etkileri incelenmiştir. Linyitin yanmasını önlemek amacıyla DTA'nın özel bölmesi argon gazı ile doldurulmuştur. DTA cihazının hassasiyeti DTA - 1/5, DTT - 1/10, linyit numunesinin ısıtma hızı 10°C/dak dır.

DTA analizlerinde linyitin parçalanmasında 4 kademe saptanmıştır.

1.nci Kademe: Parçalanmanın başlaması ile 170°-250°C arasındaki sıcaklıklarda rutubet ve hafif uçucu gazlar linyiti terk etmektedirler.

2.nci Kademe: Linyitin organik kütlesi 250°-500°C arasındaki sıcaklıklarda etkili bir biçimde parçalanmaya başlamakta ve yarıkok gazları oluşmaktadır.

3.ncü Kademe: Organik kütle 500°-760°C arasında yeniden gruplaşmakta ve gaz çıkışı azalmaktadır.

4.ncü Kademe: Mineral kısmı 760°C-940°C arasında parçalanmaktadır.

Linyit kütlesinin %10-12'si 1.nci kademede, %31-33'ü 2.nci kademede parçalanmaktadır. DTA analizlerinden alınan bu sonuçlar deneysel çalışmalar süresince döner fırında da izlenmiştir. Gaz oluşması etkin bir biçimde 2.nci kademede gözlenmiştir. Çalışmalarda 160°-600°C sıcaklık arasında endotermik etki izlenmektedir. 160°C'deki endotermik etki, hafif gazların ayrılması 600°C'deki endotermik etki ise aromatik bileşiklerin parçalanması şeklindedir. 390°-700°C sıcaklıklarda ekzotermik etkiler görülmüştür. 390°C sıcaklıktaki ekzotermik etki ile

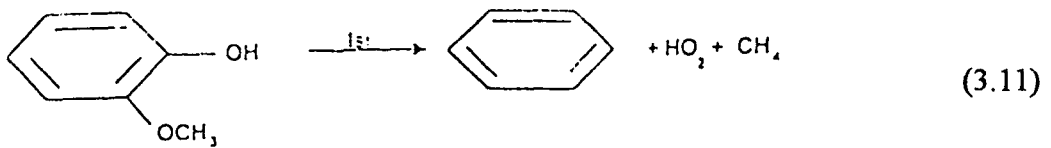
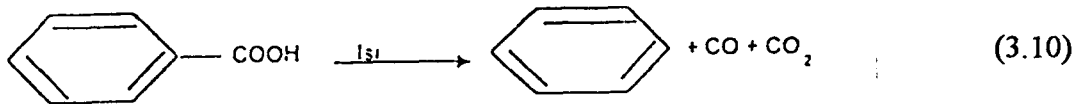
karbon bağlarının ayrılması neticesinde oluşan serbest bağların yeniden birleşmesini sağlanmaktadır. 700°C'de ise yarıkok yapısının oluşumu gözlenmiştir. 900°C civarındaki sıcaklıklarda linyitteki gaz çıkışı sona ermektedir. DTA'nın özel bölümündeki argon gazı ile yaratılan inert ortamda yanma olmamakta kok meydana gelmektedir.

DTA deneylerinde elde edilen sıcaklık değişikliklerine bağlı kütle kaybı yüzdesi ve kütle kaybı hızları Tablo 3.17'de verilmektedir.

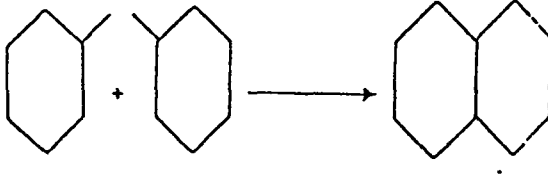
Tablo 3.17 Çeşitli sıcaklıklardaki kütle kaybı yüzdesi ve kütle kaybı hızları

SICAKLIK ARALIĞI °C	KÜTLE KAYBI YÜZDESİ %	KÜTLE KAYBI HIZI %/dak
180-250	10-12	0.9-1.0
250-550	31-33	1.1-1.3
550-760	6.4	0.4-0.5
760-940	8.0	0.4
Toplam kütle kaybı	55.4 - 59.4	

Deneysel çalışmalarda ısı işlemin etkisi ile linyitteki absorbe su ve gazların dışarı atılması gözlenmiştir. 100°-200°C sıcaklıklarda su buhar halinde ayrılmış ve 160°C sıcaklıktaki endotermik tepkime meydana gelmiştir. Daha yüksek sıcaklıklarda (>200°C) karbonmonoksit ve karbondioksit gazlarının çıkışı kromatografik olarak saptanmıştır. Bu kömürün oksijenli fonksiyonel gruplarının ayrılmasından sonra geriye kalan makro radikallerin tekrar birleşmesi işleminin tamamlandığını ve kömür bağlarının sıklaştığını göstermektedir [69].



Parçalanma (Dekombinasyon) endotermik reaksiyon:



(3.12)

Tekrar Birleşme (Polikondenzasyon) ekzotermik reaksiyon:

Tavşanlı Linyit kömürlerinde organik kütle kaybının en hızlı olduğu ve doğal olarak güçlü gaz çıkışı 370°-410°C aralarında gözlenmektedir. Bu durum hem DTA ve hem de kromatografik analizlerde kanıtlanmıştır.

3.3.5 Yarıkoklaşmada Oluşan Gazlar

Linyitlerin yarıkoklaştırılması süresince organik kısım ısı etkisi ile parçalanmakta ve gazlar oluşmaktadır. Bu gazlar hidrojen, karbonmonoksit, karbondioksit, metan, hidrojen sülfür ve hafif hidrokarbonlardan ibarettir [61]. Gaz oluşma hızının, gaz hacminin ve içeriğinin incelenmesi, yarıkoklaştırmanın mekanizması hakkında fikir vermekte ve bu işlemin denetimli olarak uygulanmasında rol oynamaktadır.

Döner fırında 150°-600 °C sıcaklıklar arasındaki yarıkoklaşmada oluşan gazların kromatografik analizinde görülen gazlar 180°C sıcaklık civarında kömürdeki zayıf oksijenli bağların kırılması sonucu oluşan karbonmonoksit ve karbondioksittir.

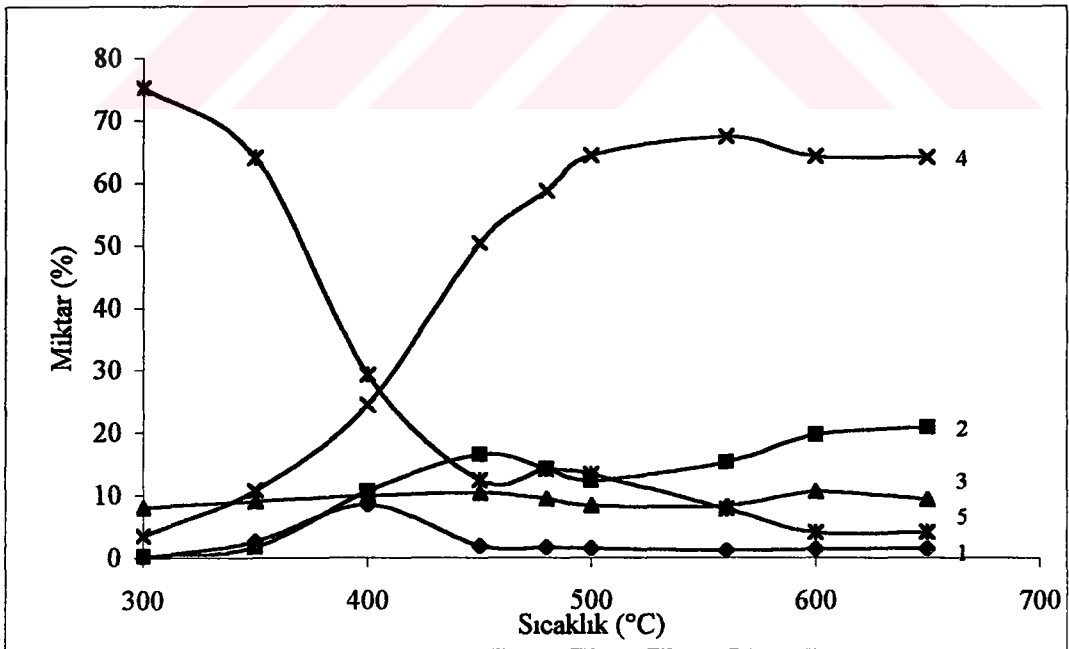
Tavşanlı-Ömerler linyitinin çeşitli sıcaklıklarda yarıkoklaştırılmasında elde edilen gazların sıcaklığa bağlı hacimsel değişimleri Tablo 3.18 ve Şekil 3.32’de verilmektedir.

Meydana gelen gazların hacmi gaz sayacı ile ölçülmüştür.(480 °C’de 150 cm³/1g-kömür,650 °C’de 180 cm³/1g-kömür).

Tablo 3.18 Linyitin yarıkoklaştırılmasında çıkan gazların sıcaklığa bağlı olarak hacimsel değişimi

SICAKLIK °C	H ₂ S(1) %	H ₂ (2) %	CO(3) %	CH ₄ (4) %	CO ₂ (5) %	Diğer %
300	-	0,25	8,0	3,5	75,2	13.05
350	2,6	1,6	9,0	10,7	64,0	12.10
400	8,5	10,6	9,9	24,4	29,2	17.40
450	1,8	16,4	10,3	50,3	12,4	8.80
480	1,6	14,2	9,4	58,6	14,1	2.10
500	1,4	12,3	8,3	64,3	13,3	0.40
560	1,1	15,2	8,3	67,3	7,8	0.30
600	1,3	19,6	10,5	64,2	4,0	0.40
650	1,4	20,8	9,3	64,1	4,1	0.30

Hidrojen sulfürün oluşumu, yarıkoklaştırma işleminde kükürtün giderilmesiyle yakından ilgilidir. Bu nedenle hidrojen sulfürün meydana gelmesinin sıcaklığa bağlılığının incelenmesi de önem taşımaktadır. Hidrojen sulfür 350°C civarındaki sıcaklıklarda meydana gelmeye başlamakta, 400°C de en üst düzeye (%8.5) ulaşmakta ve sıcaklık arttıkça oluşumu azalmaktadır.



Şekil 3.32 Linyitin yarıkoklaştırılmasında oluşan gazların hacimsel değişimleri. Hidrojen (1), karbonmonoksit (2), metan (3), karbondioksit (4), hidrojen sulfür (5),

Yarıkoklaştırma işleminde, 380°-410°C sıcaklık aralığında, linyitteki labil gruplar (C-O, C-OH, C-OOH, C-OCH₃) parçalanarak, yarı koklaşma gazlarını oluşturmaktadırlar [61]. Sıcaklığın 450°C'nin üzerine çıkmasıyla C-H ve C-C bağları da parçalanmakta ve hidrojen ve metan gazlarının miktarı artmaktadır.

Yarıkoklaştırmayı izleyen manyetik ayırmada elde edilen KONSANTRE'nin kükürt ve kül giderimi, 480°C'de en iyi olduğundan, bu sıcaklıkta elde edilen yarıkok gazının içeriği daha ayrıntılı olarak incelenmiştir. Önce gaz kromatografında elde edilen değerlerden (Tablo 3.18), 480 °C'de oluşan gazın hacimsel gaz içeriği alınmış (Tablo 3.19), buradan hareket ile gazların özgül ağırlıkları (Tablo 3.20) ve kütesel içerikleri (Tablo 3.21) hesaplanmıştır.

Tablo 3.19 1 g kömürden 480°C sıcaklıkta oluşan yarıkok gazının hacimsel içeriği

GAZLAR	HACİM	
	Cm ³	%
Yanabilen H ₂	21.30	14.20
CO	14.10	9.40
CH ₄	87.90	56.80
H ₂ S	2.40	1.16
	125.70	83.80
Yanmayan CO ₂	21.15	14.10
Hava	0.15	0.10
Diğer	3.00	2.00
	24.30	16.20
Toplam	150.00	100.00

Yarıkoklaşmada meydana gelen gazların özgül kütlesi; $Q_i = M_i / V$ ve

$M_i = m_i \times X_i$ formülü ile hesaplanmaktadır [70,72]:

M_i i' gazının relatif kütlesi g/mol

m_i i' gazının moleküler ağırlığı g/mol

X_i i' gazının molekül yüzdesi

V Gaz sabiti (normal şartlardaki gaz hacmi) 0.0224 m³/mol

Formülden hesaplanan gazların yoğunlukları Tablo 3.20'de verilmiştir.

Tablo 3.20 480°C sıcaklıkta oluşan yarıkok gazlarının hesaplanan özgül kütlesi

GAZLAR	İÇERİĞİ %	MOLEKÜL YÜZDESİ X_i %/100	MOLEKÜL AĞIRLIĞI M_i g/mol	RELATİF KÜTLE $M = X_i \times m_i$ g/mol	ÖZGÜL KÜTLE Q_i g/m ³
Hidrojen	14.20	0.142	2	0.284	12.670
Karbonmonoksit	9.40	0.094	28	2.632	117.421
Metan	58.60	0.586	16	9.376	418.291
Hidrojen Sülfür	1.60	0.016	34	0.544	24.269
Karbondioksit	14.10	0.141	44	6.204	276.779
Hava	0.10	0.001	28	0.028	1.249
				19.068	850.679
Diğer	2.00			0.389	17.361
Toplam	100.00			19.457	868.040

480°C sıcaklıkta oluşan yarıkok gazının toplam hacmi 150 cm³/ 1 g- linyit olduğu için gazın miktarı 150 cm³ x 0.868 mg/cm³=130.2 mg bulunmuştur. Bu da fırına giren kömürün %13.02'sidir. (130.2 mg / 1g = %13.02). Her gaz için ayrı ayrı hesaplanan miktar ve oranlar Tablo 3.21'de verilmektedir.

Tablo 3.21. 480°C sıcaklıkta 1 g linyitten oluşan 130.2 mg yarıkok gazının içeriği ve oranları

GAZLAR	GAZLARIN MİKTARI	
	mg	%
Yanabilen H ₂	1.90	1.46
CO	17.60	13.52
CH ₄	62.794	48.19
H ₂ S	3.65	2.80
	85.89	65.97
Yanmayan CO ₂	41.52	31.89
Hava	0.19	0.14
Diğer	2.60	2.00
	44.31	34.03
Toplam	130.20	100.00

3.3.6 Elektron Spin Rezonans Ölçümleri

-3.35 mm tane boyutundaki linyitin, 480°C sıcaklıktaki yarıkokun ve REMS ürünlerinin organik ve inorganik kısımlarının paramanyetik özellikleri Elektron Spin Rezonans'da (ESR) ölçülmüştür.

Isıl işlemdeki tekrar birleşme (polikondenzasyon) kömürün organik bağlarının konsantrasyonunun artmasına neden olmaktadır [73,74]. Elektron Spin Rezonans (ESR) cihazında ölçülen değerler, KONSANTRE'de 24.65×10^{17} spin/g, ARA ÜRÜN'de 7.30×10^{17} spin/g, ARTIK'da 3.60×10^{17} spin/g dir. Isıl işleme tabi tutulmamış olan linyit kömürünün ESR değeri 8.50×10^{17} spin/g olarak ölçülmüştür.

KONSANTRE'deki yüksek ESR değeri, manyetik olmayan REMS ürününün sık ve yoğun karbon bağları arasında safsızlık bulunmadığını, ARA ÜRÜN'de ve

ARTIK'da ölçülen düşük ESR değerleri ise safsızlıkların karbon bağlarının konsantrasyonuna engel olduğunu göstermektedir.

Karbon bağlarının sıklığını engelleyen organik ve inorganik kükürtün meydana getirdiği safsızlıklar, manyetik üründe (ARTIK) toplanmaktadır. Yapılan kimyasal analizler ve hesaplamalar, piritik inorganik kükürt yanında birincil ve ikincil organik kükürtlerin de manyetik alandan etkilendiğini kanıtlamaktadır.



4 DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ

Linyit kömürünün ısıtma işlemi ve bunu izleyen manyetik ayırma ile iyileştirilmesi bu bölümde irdelenmektedir.

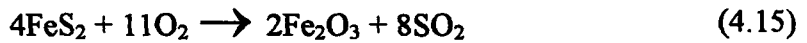
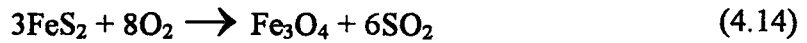
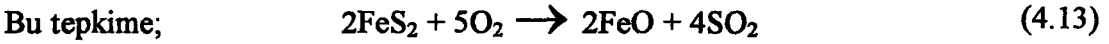
4.1 Kükürtün Giderilme Mekanizması

Kömürün içerdiği pirit ısıtma işlemi manyetik özellik taşıyan pirotin haline dönüşmeden önce 120-350°C sıcaklıklarda parçalanarak oksitlenmekte ve piritin etrafında manyetit (Fe_3O_4) oluşmaktadır [23]. Piritin oksitlenmesi için gerekli olan ortam, 300°C civarında döner fırını terk eden gazlarda bulunan %12-13 oranındaki oksijenin varlığı ile gerçekleşmektedir.

4.1.1 İnorganik Kükürt

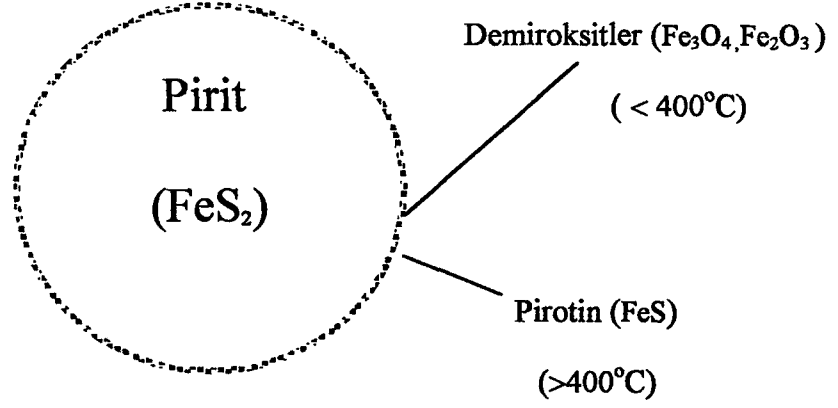
Piritin pirotin haline dönüşmesi 0.3 mm ye öğütülmüş piritin, 450°C sıcaklıkta 30 dak süre ile hava ve hidrokarbon ortamlarında ısıtılması yöntemi ile incelenmiştir.

Pirit numunesi hava ortamında 400°C sıcaklıktan itibaren demir oksit (FeO , Fe_3O_4 ve Fe_2O_3) haline dönüşmüştür [23].



formülleri ile açıklanmaktadır [23]. Hava ortamından sonra, hidrokarbon ortamının egemen olduğu 450°C sıcaklıktaki ısıtma işlemi, piritte, $2\text{FeS}_2 \xrightarrow{\text{hidrokarbon}} 2\text{FeS} + \text{S}_2$ şeklinde bir termokimyasal tepkime meydana gelmektedir [75,76].

Piritin oksitlenmesinin ve pirotine dönüşmesinin yüzeysel olduğu, derine işlemediği ve pirit yüzeyinde topokimyasal bir tepkimenin meydana geldiği belirtilmektedir [23]. (Şekil 4.33)



Şekil 4.33 Piritin oksidasyonu ve pirotine dönüşmesi esnasında meydana gelen topokimyasal tepkimede yüzey tabakası oluşumu

480°C sıcaklıkta fırın içi ortam oksitleyici olmadığından pirit yüzeysel olarak pirotine dönüşmektedir [78]. Bu durum Şekil 4.34’de izlenen, X-ışınların difraksiyon analizi ile de saptanmıştır.

4.1.2 Organik Kükürt

Kömürdeki organik kükürtlere ait bilgiler daha önce Bölüm 2.3’de verilmiştir. Pirit tanecikleri etrafında yoğun halde bulunan ikincil organik kükürt, manyetik alandan etkilenerek piritin oksitlenen ya da pirotin haline dönüşen kısmı ile birlikte sürüklenmektedir [23,69]. Bu tez çalışması kapsamında; ikincil organik kükürtün oluşumu ayrıntılı olarak araştırılmıştır.

Linyitten 480°C sıcaklıkta elde edilen yarıkok, manyetik ayırma ürünleri ile yıkanmış linyitin, demir, pirit, kükürt, sülfatik kükürt ve organik kükürt analizleri yapılarak, değişik ürünlerin davranışları incelenmiştir (Tablo 4.22).

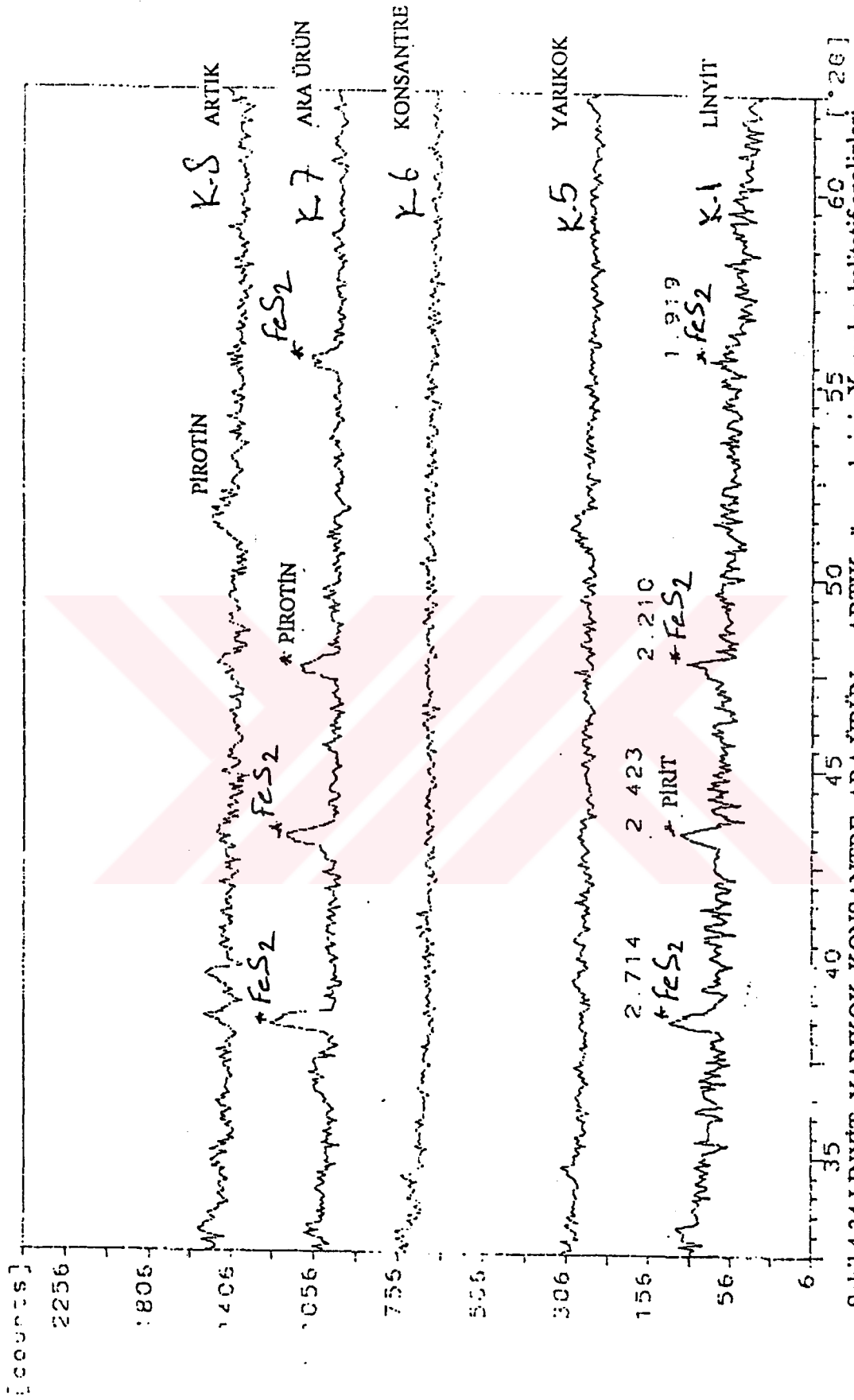
Tablo 4.22'den görüldüğü gibi yarıkoklaşmadaki ısıtma işlemi sonucunda, piritik kükürt ve sülfatik kükürt miktarlarında azalma, organik kükürt miktarlarında ise artma gözlenmektedir. Bu artış ikincil organik kükürt oluşumu ile açıklanabilir. Ayrıca yarıkoktan elde edilen manyetik olmayan üründe (KONSANTRE) piritik, sülfatik ve organik kükürt içeriklerinin en düşük düzeyde olduğu, manyetik üründe (ARTIK) ise bunların çoğaldığı ve organik kükürtün %3 civarına yükseldiği görülmektedir.

Kükürt miktarındaki azalma ve artışın ürünlerdeki demir içeriği ile doğru orantılı olması, kükürt içeriği ile demir arasındaki ilişkiyi kanıtlamaktadır.

Tablo 4.22'de linyitten 480°C sıcaklıkta elde edilen yarıkokun ve REMS ürünlerinin demir ve kükürt içerikleri verilmektedir.

Tablo 4.22 REMS ürünlerinin demir ve kükürt içerikleri

ÜRÜN	Demir (%)	Piritik kükürt (%)	Sülfatik kükürt (%)	Organik kükürt (%)	Toplam kükürt (%)
Linyit	1.88	1.46	0.42	2.10	3.98
YARIKOK	2.60	0.73	0.28	2.44	3.45
KONSANTRE	0.60	0.10	0.11	1.06	1.27
ARA ÜRÜN	1.75	0.38	0.30	1.69	2.37
ARTIK	3.99	1.14	0.74	2.97	4.85

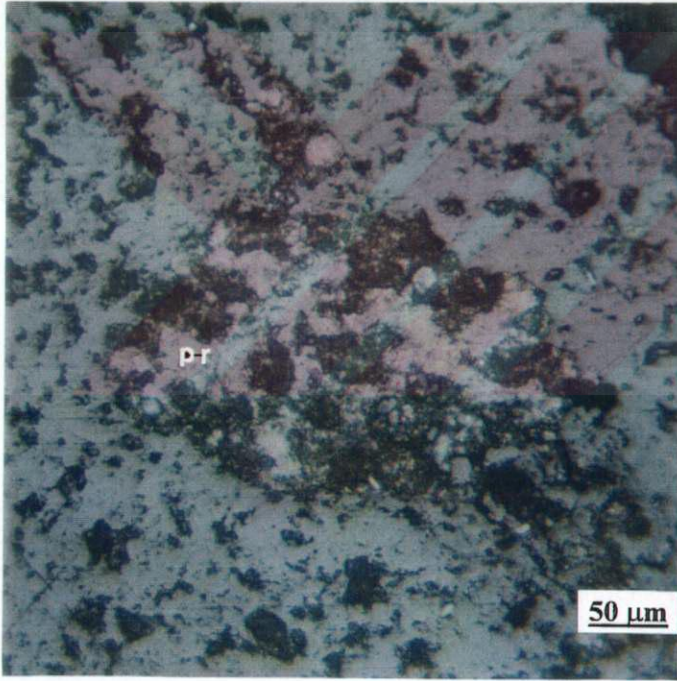


Şekil 4.34 Linyit, Yarıkok, Konsantre, Ara Ürün ve Artık numunelerinin X-ışınları kalitatif analizleri.

Mikroskopik İncelemeler

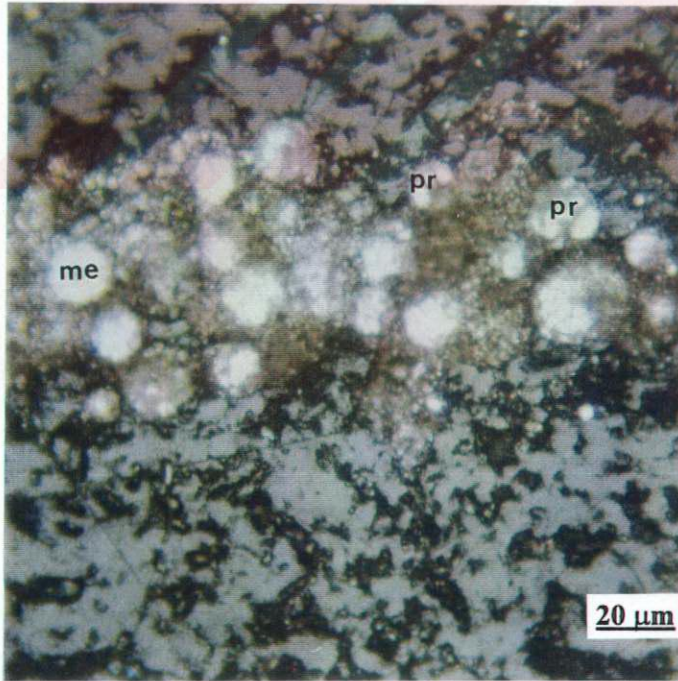
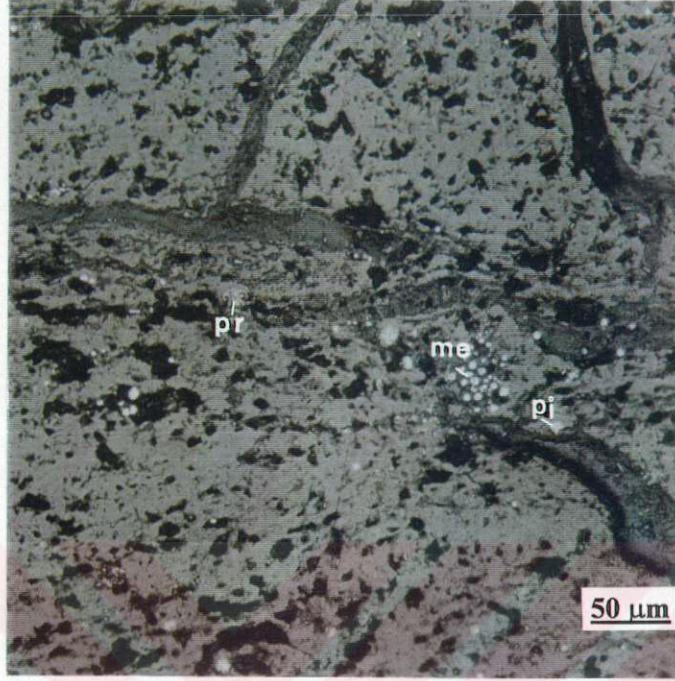
Isıl işleme tabi tutularak yarıkoklaştırılan ve daha sonra manyetik ayırma ile yapılan zenginleştirmeden elde edilen ürünlerden hazırlanan parlak kesitlerde, ürünlerin yapısal özellikleri cevher mikroskobu ve tarayıcı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir.

Cevher mikroskobu ile yapılan incelemelerde yarıkokta piritin deformasyona uğradığı, melnikovit topluluklarının ısıtma işlemi sonucunda şiştiği ve kabardığı saptanmıştır. Manyetik ayırma sonunda elde edilen manyetik olmayan ürün incelendiğinde (KONSANTRE), genellikle parlak kömür görünümünde olduğu, pirit ve melnikovitin eser miktarda bulunduğu gözlenmiştir (Şekil 4.35).



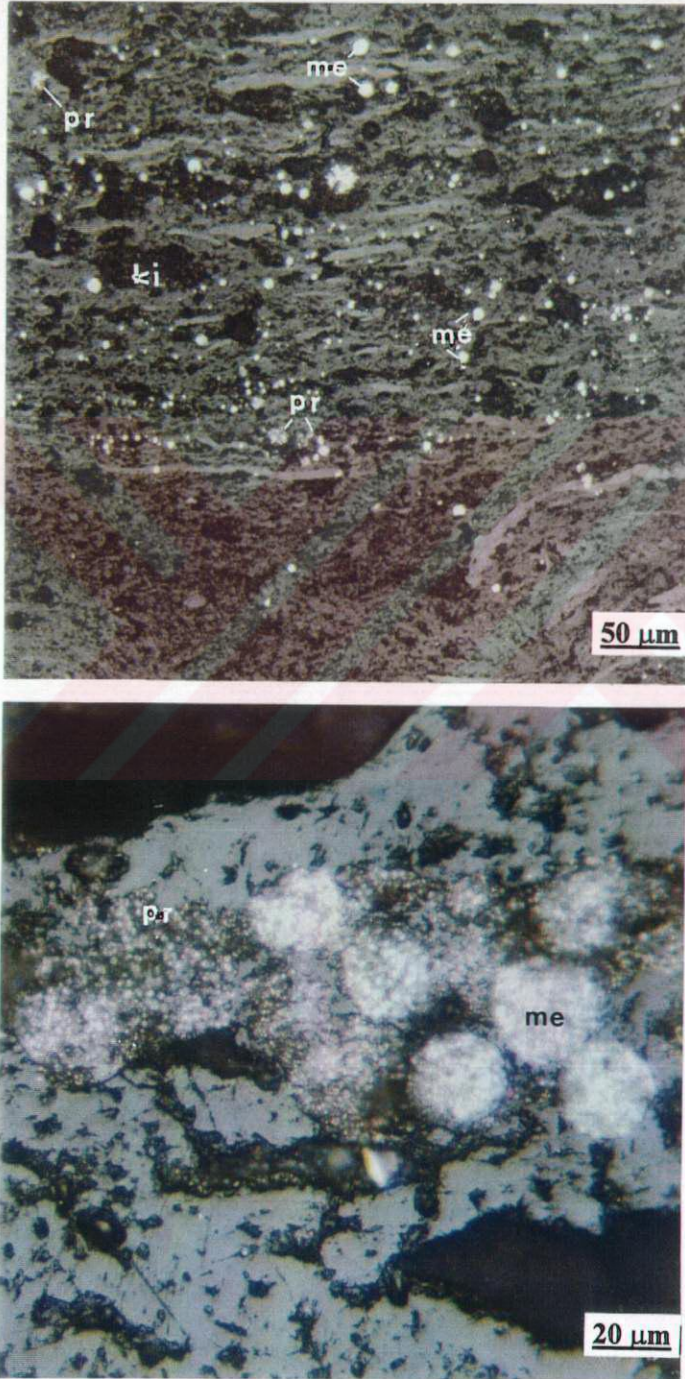
Şekil 4.35 Isıl işlem ve manyetik ayırma sonucunda elde edilen KONSANTRE içerisinde eser miktarda izlenen piritin (pr)

Zayıf manyetik özellik taşıyan ARA ÜRÜN’de hem parlak hem de mat kömürlerin birlikte bulunduğu saptanmıştır. Mat renkli yarıkoklarda pirotin ve melnikovit merceklerine yaygın olarak rastlanmıştır (Şekil 4.36).



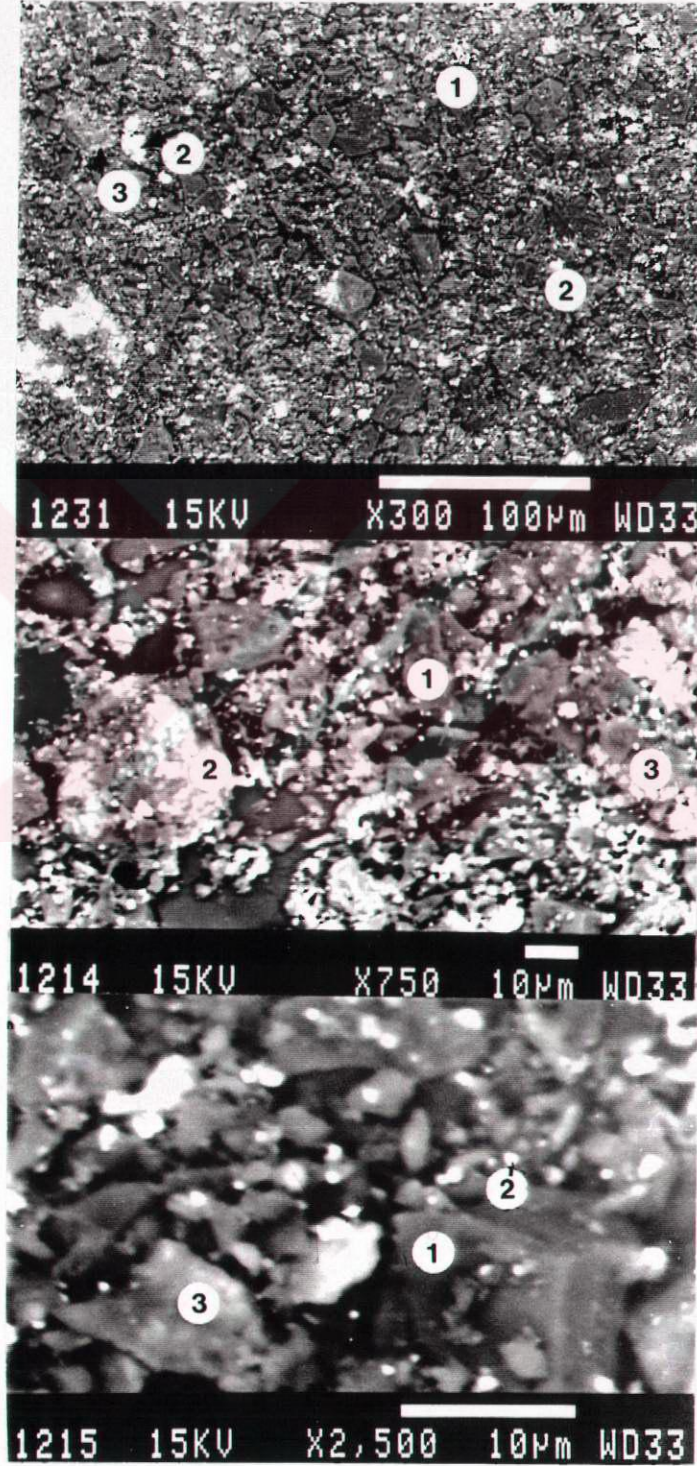
Şekil 4.36 ARA ÜRÜN’de izlenen pirit (pi), pirotin (pr) ve melnikovit (me) mercekleri

Kuvvetli manyetik özelliğe sahip ARTIK'da ise genellikle eksinit ve inertinit bakımından zengin olan mat kömür zonlarda, tabakalaşmaya uyumlu bantlar halinde melnikovitlerin yaygın olduğu gözlenmiştir. Parlak kömür içerisinde piritlerin pirotine dönüştüğü görülmüş ve merceksi yapıdaki melnikovit kümelerine rastlanmıştır (Şekil 4.37).



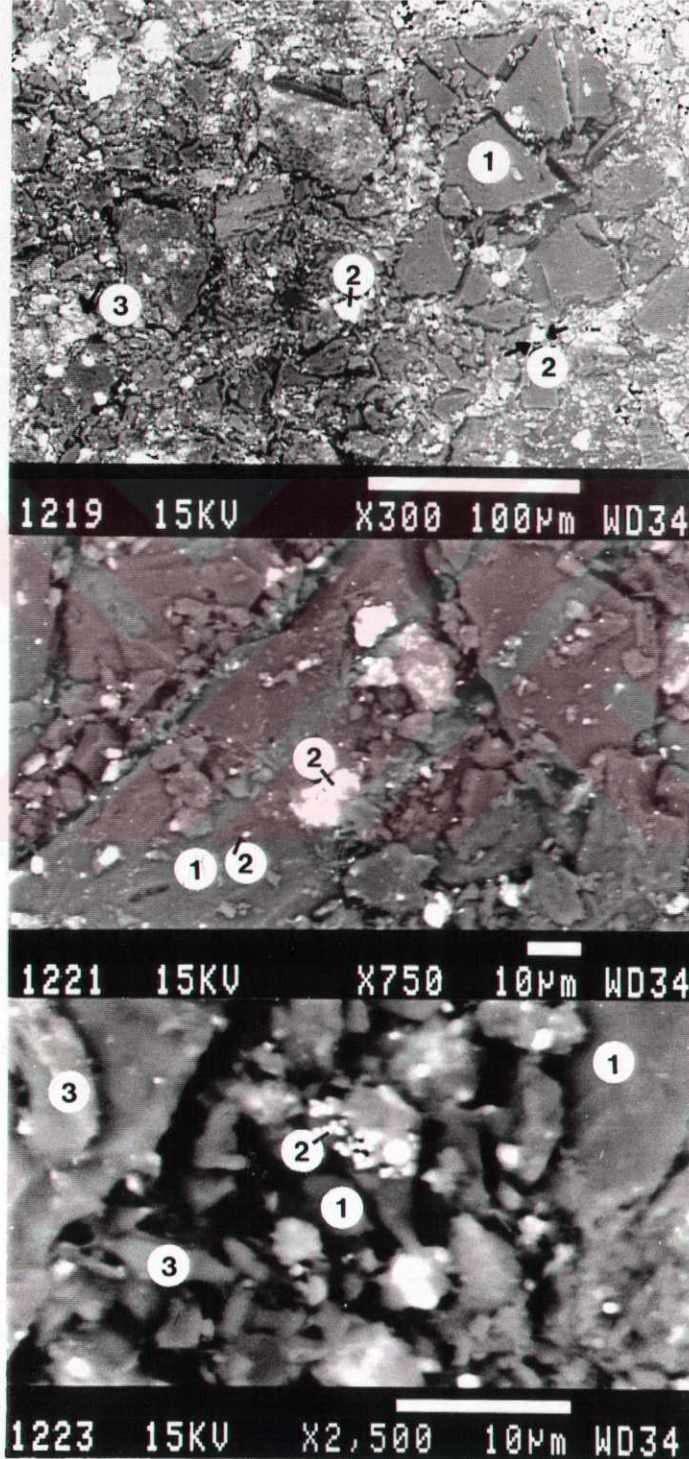
Şekil 4.37 ARTIK'da mat kömür içerisindeki kil grubu mineralleri (ki), pirotin (pr), melnikovit (me) ve parlak kömür içerisinde merceksi yapıdaki melnikovit (me)

Tarayıcı elektron mikroskop (SEM) ile yapılan incelemeler: Yarıkok ve REMS ürünlerindeki koyu kontrast tane, organik kükürtü (1); açık kontrast tane, “demir ve kükürt” elementlerince zengin olan pirotini (2); gri renkli taneler (Si, Al, Ca, Mg, ve Fe elementlerini içeren) kil grubu minerallerini (3) göstermektedir (Şekil 4.38, 4.41).



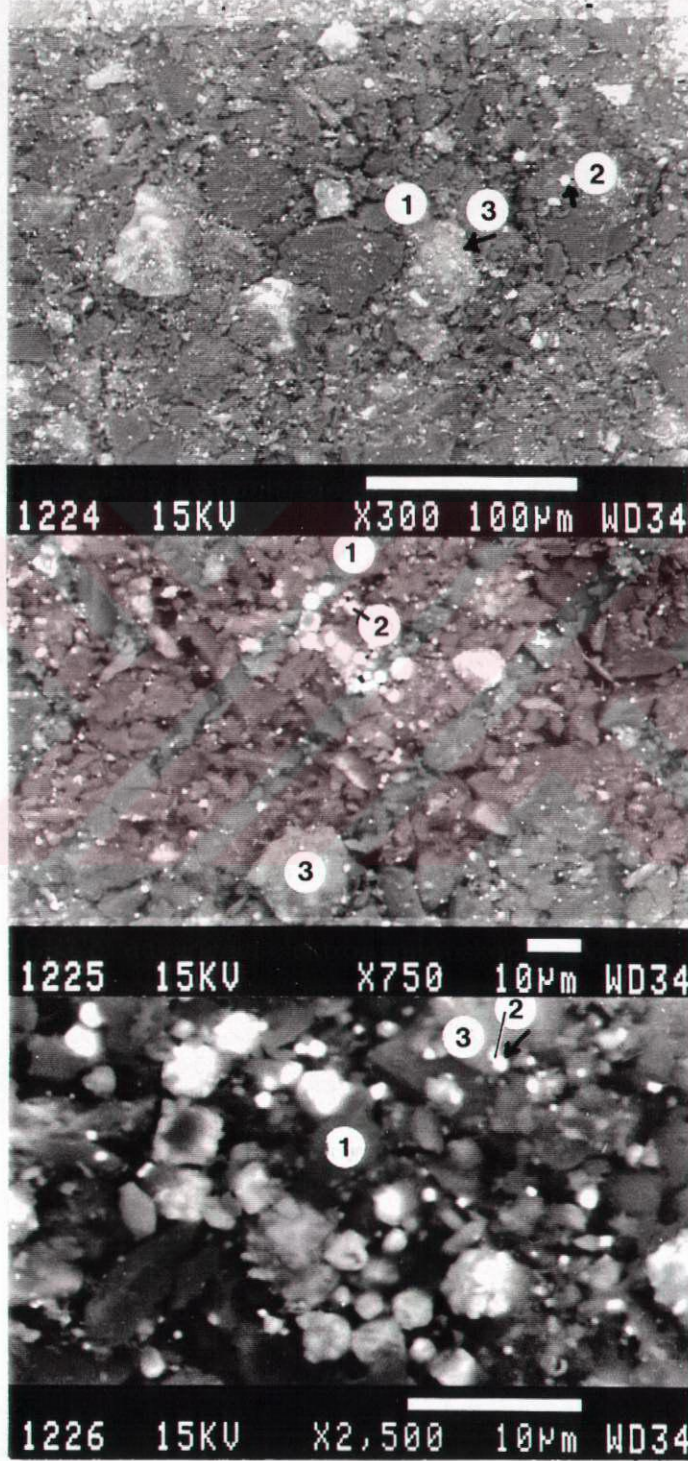
Şekil 4.38 YARIKOK'un tarayıcı elektron mikroskop (SEM) görüntüsü. Organik kükürt (1), pirotin (2), kil grubu minarelleri (3).

KONSANTRE’de (Şekil 4.39) parlak kömürlerin çok fazla olduğu, seyrek olarak 5-10 mikron boyundaki pirotin (2) taneleri ve melnikovit (2) kümeleri izlenmektedir. Bunların etrafında; 25-50 mikron boyutlarındaki ikincil organik kükürtler (1) ve yer yer kil grubu mineralleri (3) inertinit ve eksinit çevrelemektedir.



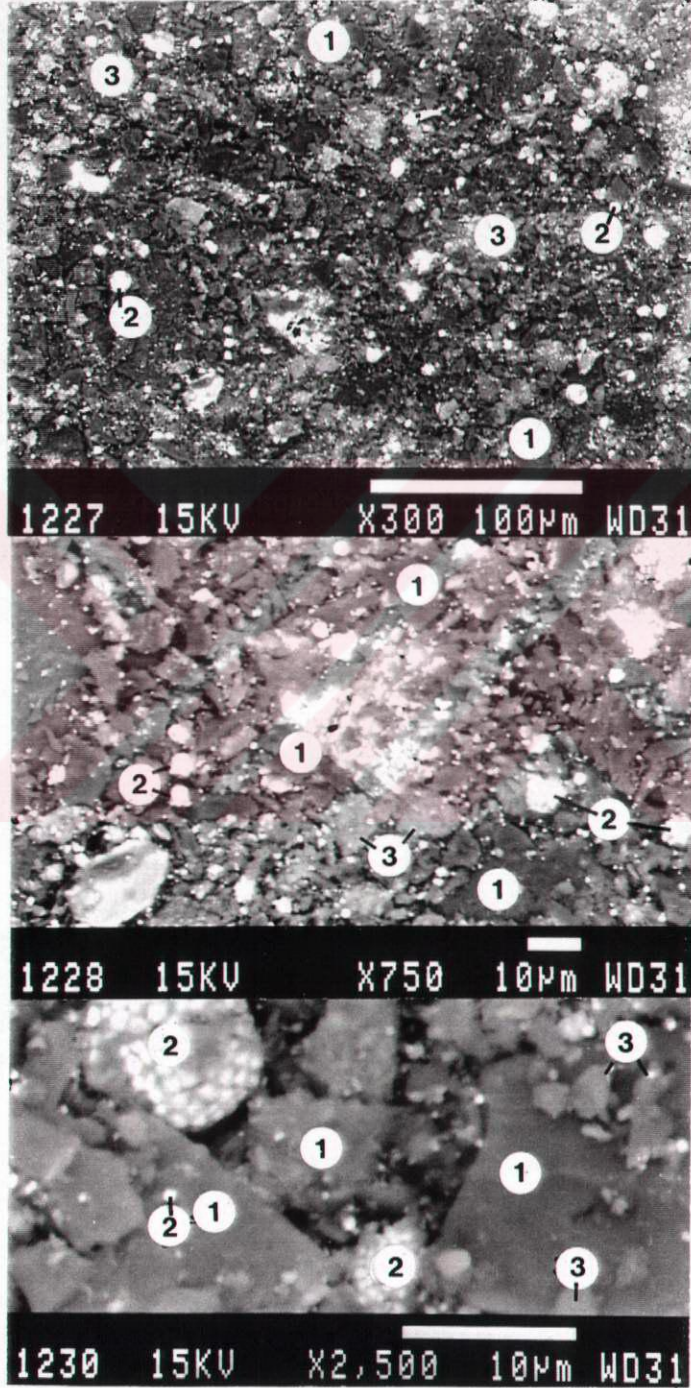
Şekil 4.39. KONSANTRE’nin tarayıcı elektron mikroskop (SEM) görüntüsü. Organik kükürt (1), pirotin (2), kil grubu mineralleri (3).

ARA ÜRÜN'de (Şekil 4.40) hem parlak kömürler hem de 20-30 mikron boyutlarındaki kil minerallerinin (3) mevcut olduğu, bol miktarda pirotin taneleri (2) ile melnikovit (2) kümeleri ve bunların etrafında oluşan ikincil organik kükürtler (1) görülmektedir.



Şekil 4.40 ARA ÜRÜN'ün tarayıcı elektron mikroskop (SEM) görüntüsü. Organik kükürt (1), pirotin (2), kil grubu minarelleri (3).

ARTIK'da (Şekil 4.41) yoğun miktarda pirotin tanecikleri (2) ve melnikovit kümeleri (2) ile bunların etrafında oluşan ikincil organik kükürt (1) ve kil gurubu mineralleri (3) gözlenmektedir. 2500 defa büyütülmüş görüntüde, 5 mikron çapındaki pirotinin çevresinde 10-20 mikron boyutundaki ikincil organik kükürt belirgin olarak görülmektedir.



Şekil 4.41 ARTIK'ın tarayıcı elektron mikroskop (SEM) görüntüsü. Organik kükürt (1), pirotin (2), kil grubu minarelleri (3).

Özellikle SEM etüdları, ikincil organik kükürtün pirotin ve melnikovit çevresinde oluştuğunu açıkça göstermektedir. Bu görüntüler ARTIK numunesinin SEM görüntüsünde pirotin haline dönüşen melnikovitin etrafında koyu kontrast renkli organik kükürt belirgin olarak gözlenmektedir.

Değişik ürünlerin analiz sonuçları ve SEM görüntüleri ikincil organik kükürtün pirotin çekirdeği etrafında oluştuğunu kanıtlamaktadır. Manyetik ayırma sırasında organik kükürtün manyetik üründe (ARTIK) büyük oranda toplanması, pirotin etrafındaki organik kükürt kümesinin, manyetik duyarlılığı yüksek pirotin ile birlikte hareket etmesinden kaynaklanmaktadır. Gerek ikincil organik kükürtün oluşum şekli, gerekse organik kükürtün manyetik üründe toplanması bu araştırma ile saptanmakta ve kanıtlanmaktadır.

4.2 Enerji Verimi

Araştırmalardan elde edilen sonuçlar, enerji verimi bakımından da incelenmiştir. Enerji veriminde genel verim hesaplama formülü kullanılmıştır [77]. Buna göre elde edilen yakıtların ısı değerleri toplamının yarıkoklaştırma ve manyetik ayırma işlemlerinde harcanan enerji ile linyitin ısı değerinin toplamına bölünmesiyle elde edilmektedir.

Deneysel çalışmaların enerji dengesi

$$\eta = \frac{\sum Q_i}{\sum Q_j} = \frac{Q_{i(YK)} + Q_{i(gaz)} + Q_{i(siv)} + Q_{i(katran)}}{Q_{j(YK)} + Q_{j(linyit)} + Q_{j(nem)} + Q_{j(mag)}} \quad (4.16)$$

$\sum Q_i$; Elde edilen ürünlerin ısı değerleri, $Q_i (YK)$, yarıkoklaştırmada elde edilen yarıkokun ısı değeri, $Q_i (gaz)$, yanıcı gazların ısı değeri, $Q_i (siv)$ katranın ısı değeri, $Q_i (katran)$ katranın ısı değeri, Q_j sarf edilen enerji toplamı, $Q_j (YK)$ yarıkoklaştırmada harcanan enerji $Q_j (nem)$ linyiti kurutmak için gerekli enerji, $Q_j (linyit)$ linyitin ısı değeri, $Q_j (mag)$ manyetik ayırma için gerekli enerji miktarıdır.

$$\sum_i Q_i = Q_i (YK) + Q_i (gaz) + Q_i (siv) + Q_i (katran) \quad (4.17)$$

Araştırmalarda kullanılan nem içeriği % 14.9 olan (Tablo 3.8) linyit kömüründen 480°C sıcaklıktaki yarıkoklaştırmada %63.87 oranında yarıkok (Tablo 3.11), %13.02

oranında (Tablo 3.21) gaz elde edilmiş ve tartım farkı olarak %8.10 oranında da katran çıkmıştır.

Tablo 4.23’de 480°C sıcaklıktaki yarıkoklaşmada elde edilen ürünlerin ısı değerleri verilmektedir.

Tablo 4. 23. 480°C sıcaklıktaki yarıkoklaşmada elde edilen ürünlerin ısı değerleri

	İçeriği		Birim Isıl Değer		Toplam Isıl Değer
	%	kg	kcal/kg	MJ/kg	MJ
YARIKOK	-	63.87	6396	26.8	1712.5
Yanıcı Gazlar					
H ₂	14.2	1.865	34417	14.4	26.9
CO	9.4	1.234	2458	10.3	12.7
CH ₄	58.6	7.694	11472	48.0	369.3
H ₂ S	1.6	0.210	2390	10.0	2.1
TOPLAM	83.8	11.003			411.0
Yanmayan Gazlar	16.2	2.017	-	-	-
Katran		8.10	9560	40.0	324.0
TOPLAM					2447.5

Yarıkoklaşmada elde edilen ürünlerin toplam ısı değerleri $\sum Q_i = 2447.5$ MJ dir.

Yarıkoklaştırma işleminde kullanılan enerji $Q_{j(YK)} = k \times C \times m \times \Delta T$ formülüyle hesaplanmaktadır [79]. Formülde; k kayıp katsayısını (1.2), C linyit kömürünün özgül ısısını (0.5 kcal/kg = 2.1 kJ/kg), m linyit kütlesini (%100 = 100 kg), ΔT yarıkoklaşma sıcaklığı ile başlangıç sıcaklık farkını (480°C – 20° = 460°C) ifade etmektedir. Buna göre; $Q_{j(YK)} = 1.2 \times 2.1 \text{ kJ/kg} \times 100 \text{ kg} \times 460^\circ\text{C} = 115.9 \text{ MJ}$ dir.

Linyitin kurutulması için gereksinim duyulan enerji miktarı, %1 nem için:

2.4 kcal/kg = 10 kJ/kg dır [80]. Buna göre nemi %14.9 olan linyitin (Tablo 3.8) kurutulması için gerekli enerji $Q_{j(nem)} = 100 \text{ kg} \times 14.9 \times 10 \text{ kJ} = 14.9 \text{ MJ}$ bulunmaktadır. 100 kg linyitin kurutulması ve yarıkoklaştırılması için:

$Q_j = 115.9 \text{ MJ} + 14.9 \text{ MJ} = 130.8 \text{ MJ}$ enerji gereklidir.

100 kg linyitin ısı değeri;

$$Q_{j(\text{linyit})} = 5872 \text{ kcal/kg} \times 100 \text{ kg} \times 4.184 \text{ kcal/kg} = 2456.8 \text{ MJ dir.}$$

Manyetik ayırma işlemi esnasında harcanan enerji $Q_{j(\text{mag.})}$, endüstrideki REMS'lerin ortalama enerji sarfiyatı 4.5 kwh/t esas alınarak hesaplanmıştır. 100 kg linyitten 63.87 kg yarıkok elde edilmekte ve REMS'e beslenmektedir. Buna göre harcanan enerji miktarı; $Q_{j(\text{mag.})} = 4.5 \text{ kwh/t} \times 3.6 \text{ MJ/kwh} \times 0.06387 \text{ t} = 1.6 \text{ MJ}$ dir.

Hesap edilen değerler yerine konularak;

$$\Sigma Q_j = 115.9 \text{ MJ} + 14.9 \text{ MJ} + 2456.8 \text{ MJ} + 1.6 \text{ MJ} = 2588.6 \text{ MJ bulunmuştur.}$$

Toplam Enerji Verimi

$$\eta = \frac{\Sigma Q_t}{\Sigma Q_j} = \frac{2447.5 \text{ MJ}}{2588.6 \text{ MJ}} = \%94.5 \text{ olarak hesaplanmıştır.} \quad (4.6)$$

Yarıkoklaşmada çıkan katrandan enerji kaynağı olarak yararlanılamaz ise bu halde

$$\eta = \frac{2123.5 \text{ MJ}}{2588.6 \text{ MJ}} = \%82.0 \text{ olmaktadır.} \quad (4.7)$$

Enerji verimi $\eta = \%82.0 - \%94.6$ arasında değişmektedir.

Linyit (100 kg) kurutulduktan sonra yarıkoklaştırılma ve manyetik ayırma işlemleri için gereksinim duyulan enerji miktarı;

$Q_j = 115.9 \text{ MJ} + 14.9 \text{ MJ} + 1.6 \text{ MJ} = 131.8 \text{ MJ}$ yarıkoklaştırma gazlarının kullanılmasıyla karşılanabilir.

Gaz kullanımı;

$$\frac{Q_t}{Q_{t(\text{gaz})}} = \frac{131.8 \text{ MJ}}{411.0 \text{ MJ}} = 0.321 (\%32.1) \quad (4.8)$$

100 kg linyitin iyileştirme için; yarıkoklaştırma işleminde çıkan gazların $\%32.1$ 'inin kullanılması yeterli olmaktadır.

4.3 Çevresel Etki

Bu araştırmada incelenen Tavşanlı Ömerler linyitinin yanabilir kükürt içeriği %2.38 dir (Tablo 3.11). Kömürün yakılması esnasında atmosfere atılan kükürtdioksit gazı konsantrasyonu,

$[SO_2] = \frac{2S \times 10^6}{V}$ formülüyle ifade edilmektedir [80]. 100 kg linyitteki yanabilen kükürt içeriği $S = 2 \times 2.38 \times 10^6 \text{ mg} = 4.76 \times 10^6 \text{ mg}$ dır. 100 kg linyitin yanmasından 1000 m^3 duman oluşmaktadır [81].

Buna göre emisyon miktarı $\frac{4.76 \times 10^6}{10^3} = 4760 \text{ mg/m}^3$

Bu değer, Uluslararası Enerji Kurumu kömür araştırmalarında kabul edilebilir olarak bildirilen $430\text{-}1875 \text{ mg/m}^3$ 'den 2.5-11 kat daha yüksektir [16].

Yarıkoklaşmada elde edilen katı yakıt da kükürtdioksit emisyonu bakımından isteklere cevap vermemektedir. Çeşitli sıcaklıklarda elde edilen yarıkokdaki yanabilen kükürt oranları %2.50-3.64 arasındadır (Tablo 3.11). Hesaplanan SO_2 emisyonu da $5000\text{-}7200 \text{ mg/m}^3$ oranında değişmektedir. Bu değerler, uluslararası enerji kurumunun kabul edilebilir emisyon değerinden yüksektir [16].

Çeşitli sıcaklıklarda elde edilen yarıkoktan manyetik ayırma ile elde edilen KONSANTRE'nin yanabilen kükürt içerikleri %0.82 ile %2.98 (Tablo 3.16) ve hesaplanan kükürtdioksit emisyonları da 1640 mg/m^3 ile 5960 mg/m^3 arasında bulunmaktadır. Ancak 480°C 'deki yarıkokdan elde edilen REMS ürünü KONSANTRE'nin (temiz katı yakıt) yakılmasıyla atmosfere yayılan SO_2 'nin emisyon değeri 1640 mg/m^3 Uluslararası Enerji Kurumu tarafından öngörülen kabul edilebilir sınırlar içindedir [16].

Yanan kömürün ekolojiye olan etkisinin, evrensel parametreler ile incelenmesi daha uygundur. Bunun için "çevresel etki faktörünün" hesaplanması gerekmektedir. Bu faktör, enerji birimi kadar ısı üretimi yapıldığı vakit atmosfere atılan zararlı madde miktarına eşittir.

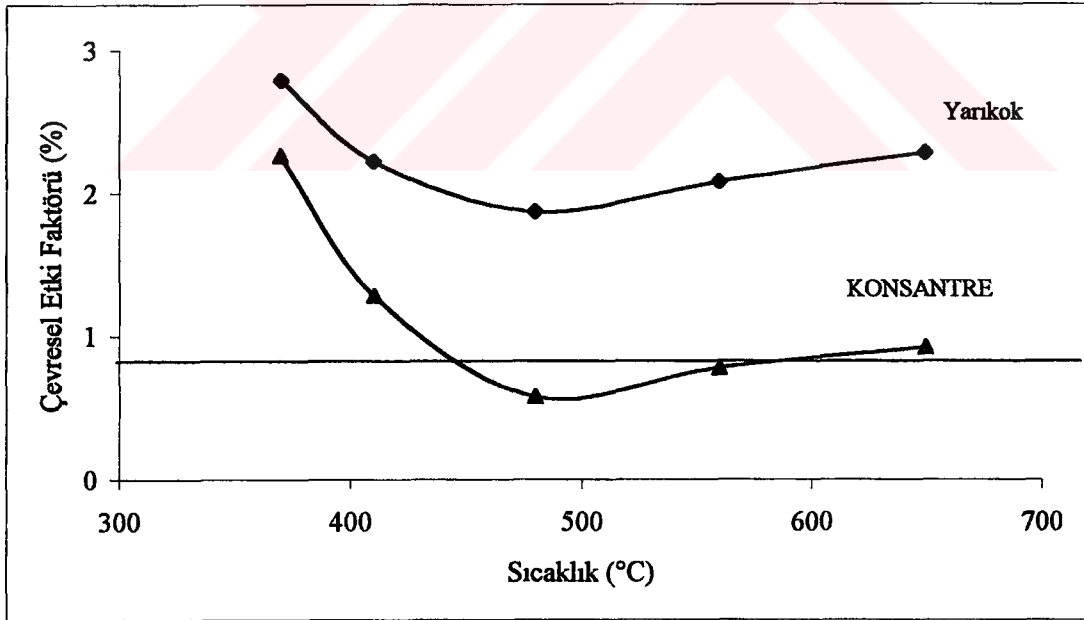
SO₂'nin çevresel etki faktörü: $[SO_2]_{ef} = \frac{d[SO_2]}{dQ}$ formülüyle hesaplanmaktadır.

KONSANTRE'nin yanabilen kükürt içeriği %0.82 dir. 1 kg KONSANTRE'deki kükürt miktarı 8.2 g ve çıkan SO₂ gazı 16.4 g olduğundan, $d[SO_2] = 16.4 \text{ g/kg}$ ve ısı değeri, $dQ = 6727 \text{ kcal/kg} = 28.1 \text{ MJ/kg}$ esas alınarak hesap edilen çevresel etki faktörü;

$$[SO_2]_{ef} = \frac{16.4 \text{ g/kg}}{28.1 \text{ MJ/kg}} = 0.58 \text{ g/MJ bulunmuştur.} \quad (4.9)$$

Uluslararası Enerji Kurumu tarafından müsaade edilen kükürtdioksit gazının çevresel etki faktörü Türkiye için 0.76 g/MJ olarak belirlenmiştir [16]. Bu nedenle çalışmalarda elde edilen temiz yakıtın çevresel etki faktörü 0.58 g/MJ standartlara uygundur.

Tavşanlı-Ömerler yıkanmış linyit kömüründen, değişik sıcaklıklarda elde edilen yarıkokların ve REMS ürünü KONSANTRE'lerin çevresel etki faktörleri Şekil 4.42'de verilmektedir.



Şekil 4.42 -3.35 mm tane boyutundaki linyitten değişik sıcaklıkta elde edilen yarıkokların ve REMS ürünü temiz yakıtların (KONSANTRE'lerin) çevresel etki faktörü

5 SONUÇLAR

1. Deneyisel çalışmalarda Tavşanlı-Ömerler lavvarı ürünü linyit kullanılmıştır. Alınan numunenin toplam kükürt içeriği %3.98, külü %15.16 ve üst ısı değeri 5872 kcal/kg'dır.
2. Yapılan deneylerde en uygun yarıkoklaştırma koşullarının döner fırının 10 d/dak dönme hızı, 2-4°C ısınma hızı, + %5 eğimde çalışması halinde normal fırın içi atmosferinde, -3.35 mm tane boyutundaki linyitte, 480°C sıcaklık ve 30 dak sürede gerçekleştiği saptanmıştır.
3. En uygun manyetik ayırma koşulunun REMS'in 1.5 Tesla alan şiddetinde ve 1.2 kg/dak malzeme besleme ile çalışması halinde 3.35 mm tane boyutundaki yarıkokda, 90 d/dak tambur dönme hızında, REMS'in ön ayırma bıçağı 110° arka ayırma bıçağı 90° konumunda iken gerçekleştiği saptanmıştır.
4. En uygun koşullarda yapılan yarıkoklaştırma ve manyetik ayırma ile üretilen KONSANTRE'deki toplam kükürt % 1.27, kül %8.5 ve üst ısı değeri 6727 kcal/kg olarak saptanmıştır. Linyitteki % 2.1 organik kükürt ve % 1.88 inorganik kükürt içerikleri, 480° C sıcaklıktaki yarıkoklaştırmayı izleyen manyetik ayırma işlemi sonunda %1.06 ve %0.21'e düşmektedir.
5. Linyitin %2.1 olan organik kükürt içeriği yarıkoklaştırmadan sonra 2.44'e yükselmekte ve manyetik ayırma ile % 49.5 oranında uzaklaştırılmaktadır. İnorganik kükürt ise yarıkoklaştırma ile %51.6 ve manyetik ayırma ile toplam %88.8 oranında giderilmektedir.
6. 480°C sıcaklıkta yapılan ısı işlem sonucunda organik kükürtün pirotin tanelerinin etrafında kümeleştiği saptanmıştır. Piritin oluşumunda meydana gelen elementer kükürtün, ısı işlem esnasında kömürün organik kısmı ile yaptığı bu yeni tür organik kükürte "ikincil organik kükürt" denilmektedir.

7. Pirotin etrafında kümeleşen ikincil organik kükürt pirotin ile birlikte manyetik üründe toplanmaktadır.
8. Manyetik ürünün scanning elektron mikroskop görüntüleri, x-ışınları difraksiyon analizleri ve kimyasal analizler, pirotin etrafındaki organik kükürt birikimini belirgin bir biçimde ortaya koymaktadır.
9. Organik kükürtün manyetik ayırma ile büyük ölçüde ayrılmasının mekanizması bu araştırma ile ilk kez saptanmaktadır.
10. Yarıkoklaştırma ve bunu izleyen manyetik ayırma işleminin enerji verimi %82.0 ile %94.6 arasında olup enerji gereksinimi yarıkoklaşmada çıkan gazların %32'sinin kullanımı ile karşılanmaktadır.
11. Elde edilen KONSANTRE çevreyi kirletmeyen katı yakıt niteliğindedir. Kullanım esnasında meydana gelen kükürtdioksit emisyonu 1640 mg/m^3 ve çevresel etki faktörü 0.58 g/MJ dır. Bu değerler Uluslararası Enerji Kurumu'nun Türkiye için öngördüğü sınır değerlerin altındadır.

KAYNAKLAR

- [1] **Dünya Enerji Konseyi, Türk Milli Komitesi 1998. 1997 Enerji Raporu,** Ankara.
- [2] **Kemal, M., 1993. Dünya’da Kömür Kullanım Eğilimi ve 2000 Yıllarda Kömür, Kömür Teknolojisi ve Kullanımı Semineri, TKİ Sosyal Tesisleri, Didim, 7-8 Ekim, s 21-29.**
- [3] **International Energy Outlook. 1998. BP Statistical Review of World Energy, London, UK.**
- [4] **Arioğlu, E., 1996. Türkiye’de Kömür Aramalarının Kısa İstatistiksel Değerlendirilmesi ve Arama İlke ve Hedeflerinin Belirlenmesi, Türkiye Kömür Arama Hedeflerinin Belirlenmesi ve Arama Yöntemlerinin Saptanması Semineri, İ.T.Ü. İstanbul, 4 Aralık, s 38-51**
- [5] **Narin, R., 1996. “Türkiye’deki Kömür Aramacılığında MTA’nın Yeri”, Türkiye Kömür Arama Hedeflerinin Belirlenmesi ve Arama Yöntemlerinin Saptanması Semineri, İ.T.Ü. İstanbul 4 Aralık, s 90-104.**
- [6] **Mustafaev, İ., 1994. Bağımsız Devletler Topluluğunda Kömür Kullanımı ve Bu Konudaki Teknolojik Araştırmalar, Kömür Kalitesini İyileştirme Semineri, İ.T.Ü. İstanbul, 11-12 Mart , s 18-22**
- [7] **Atalay, Ü., 1997. Madencilik ve Çevre, Madencilik ve Çevre Toplantısı, Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas, 10 Temmuz, s 31-41.**
- [8] **Ekinci, E., Tırıs, M., Türe, İ.E., 1996. Ulusal Çevre Eylem Stratejisi ve Eylem Planı, Enerji ve Çevre Draft Report, İstanbul.**

- [9] Irimie, I., I., et. all. 1996. Quantification of Environment Pollution Around a Coal-Fired Power Plant, *Proceedings Swemp '96*, Cagliari, Italy, 7-11 Ekim, s 249-254
- [10] Ateşok, G., 1986. Kömür Hazırlama, Kurtiş Matbaası, İstanbul.
- [11] Önal, G., 1991. Kömür ve Kömür Teknolojisinin Önemi, *Kömür Kullanımı ve Teknolojisi Semineri*, Didim, 16-18 Ekim, s 17-20.
- [12] Schaefer, H. G., 1991. Entgasung der Braunkohle, Entgasungsprodukte, Industrielle Herstellung, *Eigenschaften und Verwendung von Feinkoks*, *Chemiker Zeitung*, 11, Germany, 19-24.
- [13] Kemal, M., 1991. Linyit Kömürü Değerlendirmesi ve Kullanımında Kömür Özelliklerinin Etkileri, *Kömür Teknolojisi ve Kullanımı Semineri*, TKİ Sosyal Tesisleri Didim, 16-18 Ekim, s 270-282.
- [14] Önal, G., 1996. *İTÜ Vakfı Dergisi* 18, 46-48.
- [15] TC Başbakanlık DPT Müsteşarlığı, 1996. Yedinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Kömür, DPT 2440-ÖİK-496, Ankara.
- [16] Trubshaw J. 1996. IEA Coal Research London, U.K.
- [17] Kural, O., 1991 Linyit ve Kullanım Alanları, *Kömür*, s 294-332, Eds. Kural, O., Kurtiş Matbaası, İstanbul.
- [18] Önal, G., 1993. Kişisel Görüşme, Coal Technology.
- [19] Özpeker, L., 1991. Kömürün Oluşumu, Petrografisi ve Sınıflandırılması, *Kömür*, s 8-37, Eds. Kural O., Kurtiş Matbaası, İstanbul.
- [20] Küçükbayrak, S., 1991. Kömürün Fiziksel ve Diğer Bazı Teknolojik Özellikleri, *Kömür*, s 75-96, Eds. Kural, O., Kurtiş Matbaası, İstanbul.
- [21] Doğan, Z., 1988. Kömürün Kükürtten Arındırılması, *Kömür Kimyası ve Teknolojisi*, s 169-178, Eds. Kural, O., Güney Grafik, İstanbul.

- [22] Attar, A., 1978. Chemistry, Thermodynamics and Kinetics of Reactions of Sulphur in Coal-Gas Reactions, a Review, *Fuel*, 57, 201-204
- [23] Yavorsky, A. Z., 1978. Sulphur in Bituminous Coals, Moskova.
- [24] Baruah, M.K., Gogoi, P.C., 1998. A new Form of Sulphur in Coal: the Discovery of an Iron-Sulphur Coordination Compaund, *Fuel* 77, June, 979-985.
- [25] İstanbul Mahalli Çevre Kurumu 1996. 13.5.1996 tarihli 3 No.lu karar, Resmi Gazete, 22686.
- [26] Mustafaev, İ., 1997. Bağımsız Devletler Topluluğunda Kömür Konusunda Teknolojik Araştırmalar, *İTÜ Maden Fak. Semineri*, İstanbul, 6 Mart.
- [27] Hızal, T., Öz, Z., 1995. Soma Kömürü Yıkama Uygulaması, *Kömür Teknolojisi ve Kullanımı Semineri III*, TKİ OAL Mües. 13-14 Ekim, Çayırhan, s 76-82.
- [28] Güney, A., Ateşok, G., Önal, G., Altaş, A., 1995. Kömür Zenginleştirme Teknolojisindeki Yenilikler, *Kömür Teknolojisi ve Kullanımı Semineri III*, TKİ OAL Mües. , Çayırhan, s 59-74.
- [29] Bohle, B., 1994. Environmental Applications of Spiral Concentrators in Europe, 5. *Uluslararası Cevher Hazırlama Sempozyumu*, Kapadokya 6-8 Eylül, s 46-50.
- [30] Salopek, B., 1994. Clean Coal Technologies and Environmental Protection, 5. *Uluslararası Cevher Hazırlama Sempozyumu*, Kapadokya, 6-8 Eylül, s 65-70.
- [31] Önal, G., Mustafaev, İ., Yıldırım, İ., Mahmudov, O., Çelik, M. S., 1995. Linyitlerin Yarıkoklaştırılarak Hava Kirliliğinin Önlenmesi, II. *Hava Kirlenmesi, Modellenmesi ve Kontrolü Sempozyumu*, Mart, İstanbul, s 27-34.
- [32] Önal, G., Mustafaev, İ., Asmatülü, R., Yıldırım, İ., Acarkan, N., Çelik, M. S., 1995. Desulphurization of Turkish Lignites by Semicoking,

Proceeding of ECOS'95 Symposium, 11-14 Temmuz, İstanbul, s 640-645.

[33] Yıldırım, İ., Yüce, H., Önal, G., Çelik, M. S., 1996. Upgrading of a Low-rank Semicoked Lignite by High Intensity Dry Magnetic Separator, 6. *Uluslararası Cevher Hazırlama Sempozyumu*, 24-26 Eylül, Kuşadası, s 137-142.

[34] Renda, D., Önal, G., Yüce, H., Doğan, M. Z., 1996. Desulphurization of Turkish Lignites by NaOH Leaching, 6. *Uluslararası Cevher Hazırlama Sempozyumu*, 24-26 Eylül, Kuşadası, s 489-491.

[35] Gentile, R. H., 1995. Temiz Yakıt Teknolojisinde K- Yakıtı, *Kömür Teknolojisi ve Kullanımı Semineri VI*, 13-14 Ekim Çayırhan, s 113-121.

[36] Sondreal, A. A., Mann M. D., Weber G. W., Young, B. C., Sirkeci, A. A., 1995. Temiz Kömür Teknolojilerinin Linyitlere Uygulanması, *Kömür Teknolojisi ve Kullanımı Semineri III*, 13-14 Ekim, TKİ OAL Mües.Çayırhan, s 145-170.

[37] Acarkan, N., Önal, G., Kaytaç, Y., 1993. Linyit Kömürlerinin Zenginleştirme Olanakları ve Endüstriyel Uygulamaları, *Kömür Teknolojisi ve Kullanımı Semineri II*, TKİ Sosyal Tesisleri, 7-8 Ekim, Didim, s 49-60.

[38] Köse, R., 1996. Düşük Kaliteli Kömürlerin Değerlendirilmesi ve SO₂ Emisyonu Kontrolü, *Türkiye 10. Kömür Kongresi*, Zonguldak, 20-24 Mayıs, s 51-57.

[39] Önal G., Mustafaev, İ., Yıldırım İ., Çelik, M. S., 1995. Linyitlerin Isıl İşleme Zenginleştirilmesinin Ekonomik Analizi, *Türkiye 14. Madencilik Kongresi*. Ankara

[40] Doğan, Z., 1994. Özgöl Ağırlık Farkı (Gravite) ile Zenginleştirme, *Cevher Hazırlama El Kitabı*, s 147-172, Eds. Önal, G., Ateşok, G., Vitrin Tanıtım ve Org. Tic. Ltd., İstanbul.

- [41] Özbayoğlu, G., Arol, A. İ., 1994. Manyetik Ayırma, *Cevher Hazırlama El Kitabı*, s 173-195, Eds. Önal, G., Ateşok, G., Vitrin Tanıtım ve Org. Tic. Ltd., İstanbul.
- [42] Schubert, H., 1991. "Cevher Hazırlama Teknolojisinde Bazı Gelişmeler", *Kömür Teknolojisi ve Kullanımı Semineri*, TKİ Sosyal Tesisleri, 16-18 Ekim, Didim, s 56-76.
- [43] Kelly, E. G., Spotoswood, D. J., 1982. Introduction to Mineral Processing, Wiley Interscience, New York, USA.
- [44] Özbayoğlu, G. İ., 1986. Desulphurization of Lignites by High Gradient Magnetic Separation, *Uluslararası Cevher Hazırlama Sempozyumu*, E.Ü. Atatürk Kültür Merkezi, İzmir, 29 Eylül-1 Ekim, s 636-645.
- [45] Parekh, B. K., Pland, A. E., Norrgran, D. A., Merwin, R. A., 1987. Dry Coal Cleaning Using a Rare Earth Magnetic Separator, *4th Pittsburg Coal Conf.*, 28 Eylül 2 Ekim.
- [46] Arvidson, B. R., Rademeyer, L., 1997. Rare Earth Magnetic Separators for Mineral Sands Applications, *SAIMM Journal*, 10, 1-17
- [47] Atak, S., Tolun, R., 1989. *Cevher Hazırlama El Kitabı*, s 207-295, Eds. Önal, G., Ateşok, G., Vitrin Tanıtım ve Org. Tic. Ltd. İstanbul.
- [48] Alvarez, R., Clemente, C., Gomez-Limon, D., 1990. Differential Sedimentation and Selective Flocculation for Sulphur Removal from Teruel Lignites, *Fuel*, 69, 166-174.
- [49] Gala, H. B., Srivectave, R. D., Ree, K. Hucko, R. E., 1989. TRW's Gravimelt Process, An Overview of the Chemistry of Molten Caustic Leaching Process, *Coal Preparation*, 7, 1-28.
- [50] Renda, D., Önal, G., Doğan, Z., 1997. Desulphurization and De-ashing of West Anatolian Lignite by Chemical Method, *7th Balkan Conference on Mineral Processing*, 26-30 Mayıs, Romanya, s 150-152.

- [51] Güneş, A. N., Deniz, V., 1997. Desulphurization and Ash Disposal of Lignites by Using Hydrochlorid and Nitric Acids, *7th Balkan Conference on Mineral Processing*, 26-30 Mayıs, Romanya, s 197-201.
- [52] Kargı, F., Robinson, J. M., 1985. Biological Removal of Pyritic Sulphur From Coal by the Thermophilic Organism *Sulfolobus Acidocaldarius*, *Biotechnology and Bioengineering*, 27, 41-49.
- [53] Doğan, Z., Özbayoğlu, G., Küçükbayrak, S., 1991. Kömürün Kükürdünün Giderilmesi, *Kömür*, 333-350, Eds. Kural, O., Kurtiş Matbaası, İstanbul.
- [54] Hahn, H., 1982. Thermische Veredelung der Kohle mit Ausnahme von Kokoreien, *Technische Mitteilungen* 75. Jahrgang, 2/3, 117-128.
- [55] Kurtz, R., Kohle, Schwelung u. Verkokung von Braunkohle, 1977. *Ullmans Encyclopaedie von Tech. Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim-New York.
- [56] Ekinci, E., Okutan, H., 1991. Piroliz-Düşük Sıcaklık Karbonizasyonu, *Kömür*, s 632-650, Eds. Kural, O., Kurtiş Matbaası, İstanbul.
- [57] Ateşok, G., 1988. Koklaşma, *Kömür Kimyası ve Teknolojisi*, s 322-406, Eds. Kural, O., Güney Grafik, İstanbul.
- [58] Simonis, W., Et Al., 1966. Der Einfluss des Kokbildungsvermögens auf die Koksfestigkeit, *Glückauf-Forschungshefte*, 27, 105-113.
- [59] Toroğlu, İ., 1990. Amasra Bölgesi Kömürlerinin Değerlendirilme Olanaklarının Araştırılması, *Doktora Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [60] Çalışkan, N., 1984. Kok Üretiminde Kömür, Ereğli Demir-Çelik Fab. T.A.Ş. Eğitim Yayınları, Ankara.
- [61] Pişkin, S., 1988. Kömürlerin Sıvılaştırılması, s 411-456, *Kömür Kimyası ve Teknolojisi*, Eds. Kural, O., Güney Grafik, İstanbul.
- [62] Schaefer, H. G., 1991. Thermische und Chemische Veredelung von Braunkohle, Erdöl und Kohle Erdgas, 10, 369-374.

- [63] Erdem-Şenatalar, A., 1991. Kömürlerin Sıvılaştırılması, s 738-781, *Kömür*, Eds. Kural, O., Kurtiş Matbaası, İstanbul.
- [64] Pişkin, S., 1991. Kömür Gazlaştırma, s 654-718, *Kömür*, Eds. Kural, O., Kurtiş Matbaası, İstanbul,.
- [65] Koçak, Ç., Ünal, Y., 1996. TKİ Linyit Sahalarında Yapılan Aramaların Genel Değerlendirilmesi ve Öneriler, *Türkiye Kömür Arama Hedeflerinin Belirlenmesi ve Arama Yöntemlerinin Saptanması Semineri*, İTÜ İstanbul, 4 Aralık, s 104-114.
- [66] Türkiye Linyit Envanteri, 1993. MTA Genel Müdürlüğü, Ankara.
- [67] Nagata, T., 1961. Rock Mechanics, Maruzen, Tokyo Japan.
- [68] *International Process Systems Inc. High- Force Laboratory Magnetic Separator Features*, Model B/P 10-30:10 *Tanıtım Broşürü*, 14522 W. Archer Ave. Golden, CO. 80401 U.S.A.
- [69] Ruschev, D. D., 1976. Solid Fuels Chemistry in Russian, Leningrad.
- [70] Stadnikov, G. L., 1932. Coal Chemistry, Leningrad.
- [71] Kessler, M. F., Romovaokova, H., 1961. Experience with Differential Thermal Analysis of Coal and Coke, *Fuel*, 40, 210-218.
- [72] Aybers, N., 1971. Termodinamik, Özkardeş Matbaası, İstanbul.
- [73] Petrakis, L., Grandy, D. W., 1981. Electron Spin Resonance Characterization of Coal and Coal Conversions, *American Institute of Physics*, 101-120, Pittsburg.
- [74] Toyoda, S., 1963. Electron Spin Resonance of Gama Irradiatcal Coal, *Fuel*, 42, 431-443.
- [75] Allen, O., 1911. Washington Acad. *Journal*,1, 20-27.
- [76] Blutum- D. D., 1982. Selective Magnetic Enhancement of Pyrit in Coal by Dielectric Recating, Ameslabrotary Iowa State University, Ames Iowa.

- [77] **Grimsehl**, 1968. Physik II, Ernts Klett Verlag. Stuttgart.
- [78] **Retcofsky, U. L., Charrey, A. G., Freidel, R. A.**, 1967. Electron Paramagnetic of Coals During Electron Irradiation, *Fuel*, **46**, 109-114,.
- [79] **Lipovich, V. D.**, 1988. Khimya I, Perarobotka Ugliya, Moskova.
- [80] **Gryaznov, N.S.**, 1983. Piroliz Ugley v. Prosese, Moskova.
- [81] **Tiŝenko, N.**, 1991. Oxhrana Atmosfernogo Vozdukha, Moskova.



ÖZGEÇMİŞ

1937 yılında Çanakkale’de doğan Dünder Renda, orta öğrenimini İzmir’de tamamladıktan sonra, 1955 yılında İTÜ Maden Fakültesi’ne girmiştir. 1961 yılında Maden Yüksek Mühendisi olarak mezun olduktan sonra, 1961-1963 yılları arasında askerlik görevini yedeksubay olarak tamamlamıştır. 1963-1965 yıllarında Etibank Şark Kromları İşletmesi’nde, 1965-1997 yıllarında Eskişehir’de özel sektörde İşletme Mühendisi, Müdür, Genel Müdür Yardımcılığı ve Yönetim Kurulu Başkan Yardımcılığı görevlerinde bulunmuştur. Almanca ve İngilizce bilen Dünder Renda evli olup üç çocuk babasıdır.

