



Araştırma Makalesi / Research Article
LIQUEFACTION OF PRETREATED TURKISH COALS WITH MICROWAVE ENERGY

Rengin ZERVENT, Emine YAĞMUR*, Emir H. ŞİMŞEK, Taner TOĞRUL

Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Tandoğan-ANKARA

Geliş/Received: 18.01.2006 Kabul/Accepted: 15.05.2006

ABSTRACT

Liquefaction of the original and pretreated Beypazarı and Tunçbilek lignites along with Zonguldak bituminous coal in the presence of tetralin as a H-donor solvent by using microwave energy was studied. In order to remove earth alkaline metals from coal structure such as Ca^{++} , Mg^{++} , three Turkish coals having different rank were pretreated with 1N HCl. After pretreating coals, it was observed that the mineral matter contents of those coals were considerably reduced. Oils have the highest percentage among the liquid products obtained from original and pretreated coals. Liquid product yields of original coals seem to be higher except for pretreated Tunçbilek lignites.

Keywords: Coal, microwave energy, mineral matter, pretreatment, liquefaction.

ÖNİŞLEM GÖRMÜŞ TÜRK KÖMÜRLERİNİN MİKRODALGA ENERJİ ETKİSİ İLE SIVILAŞTIRILMASI

ÖZET

Orijinal ve önışlem görmüş Beypazarı ve Tunçbilek linyiti ile Zonguldak bitümlü kömürünün, hidrojen verici bir çözücü olan tetralin varlığında mikrodalga enerji etkisi ile sivilaştırılması araştırılmıştır. Farklı karbon içeriğine sahip üç Türk kömürü, yapılarında mevcut Ca^{++} , Mg^{++} gibi toprak alkali metallerinin giderilmesi amacı ile 1N HCl ile yıkanarak önışleme tabi tutulmuştur. Bu önışlem sonucunda kömürlerin mineral madde içeriklerinde belirgin azalmalar gözlenmiştir. Orijinal ve önışlem görmüş kömürlerden elde edilen sıvı ürünlerde, en yüksek yüzdeye yağların sahip olduğu, Tunçbilek linyiti hariç sıvı ürün verimlerinin orijinal kömürlerde daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Kömür, mikrodalga enerji, mineral madde, önışlem, sivilaştırma.

1. GİRİŞ

Türkiye, linyit rezervleri ve üretim miktarları açısından dünya ölçeğinde orta düzeydedir. Linyit rezervlerinin Türkiye genelinde geniş bir yayılım göstermesine karşın, bilinen rezervlerin büyük bir kısmının düşük ısı değerine sahip olmasından dolayı, üretim ve tüketim miktarları sınırlıdır [1]. Kömürler çoğunlukla kullanılmadan önce demineralize edilirler. Bu nedenle demineralizasyon işleminin kömür yapısına ve reaktivitesine etkisini bilmek önemlidir. Demineralizasyon işlemi genellikle sulu hidroklorik asit ve hidroflorik asit ile yıkama işlemidir

* Sorumlu Yazar/Corresponding Autor: e-mail/e-ileti: emine.yagmur@eng.ankara.edu.tr, tel: (0312) 212 67 20 / 1121

[2-3]. Demineralizasyon sulu asitler ile kömürlerin yıkanması işlemi, özellikle linyit ve alt bitümlü kömürlerin dönüşüm proseslerinde, kömürlerin çözünürlük ve depolimerizasyon reaktivitesinin artmasında etkili olmaktadır [4,5]. Demineralizasyon işleminin; kömürlerin taşınımında, depolanmasında, gazlaştırma, piroliz ve sıvılaştırma gibi kömür dönüşüm proseslerinde kömürün kalitesini artırdığına inanılmaktadır [6-8].

Sıvılaştırma veriminin artırılması için çeşitli araştırmalar yapılmaktadır. Seçimli kömür demineralizasyonu yöntemi de bunlardan birisidir. Düşük ranklı kömürlerde hidroklorik asidin, mevcut katyonik köprülerin kırılmasında, böylelikle katyonik köprülerle oksijen içeren fonksiyonel grupların koordinasyonunun azaltılmasında etkin olduğu ve çözünmenin ilk aşamalarında kömür çözücü etkileşimini arttırdığı belirtilmektedir [9]. Literatürde ısı yöntemleri ile yapılan çalışmalar sonucunda, sıvı verimini azaltan minerallerin kömür yapısına zarar vermeden bazı ön işlemler uygulanarak giderildiği ifade edilmiştir. Linyitlerin seyreltik HCl ile yıkanması sonucu çözünürlüklerinin arttığı ve iyi bir çözünmenin olabilmesi için ester bağlarının kırılması gerektiği tespit edilmiştir [10]. Joseph, Forrai (1992) ise yaptıkları çalışmada, Wyodak alt bitümlü kömürü ve Kuzey Dakota linyitinden çeşitli katyonları gidermek için iyon değişim yöntemlerini kullanmışlardır. Sonuçta alkali ve toprak alkali metal iyonlarının linyitlerden uzaklaştırılması ile sıvı veriminin ve ürün kalitesinin arttığını belirtmişlerdir [6].

Isıl işlemlerle demineralize edilmiş kömürlerin sıvılaştırılmasına uzun yıllar çalışılmıştır [6,10-13]. Ancak son yıllarda bir çok alanda yaygın olarak kullanılmaya başlanılan mikrodalga ışınım enerjisi, kömür teknolojisinde girmiştir. Kömürlerin pirolizi [14,15], desülfürizasyonu [16] ve sıvılaştırılması [17,18] gibi reaksiyonlarda da enerji kaynağı olarak kullanılmaya başlanmıştır.

Bu çalışmada, farklı ranktaki üç Türk kömürünün (Zonguldak taş kömürü ve Tunçbilek, Beypazarı linyiti) tetralin ortamında mikrodalga enerji ile sıvılaştırılması sonucu elde edilen sıvı ürün verimine ve tetrahidrofuranda çözünen ürünlerin ürün dağılımlarına demineralizasyon ön işleminin ve mikrodalga ısıtma süresinin etkisi incelenmiştir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMA

Deneylerde Zonguldak taşkömürü, Tunçbilek ve Beypazarı linyitleri kullanılmıştır. Kömür numuneleri önce çekiçli kırıcı yardımı ile küçük parçalara bölünmüş, daha sonra bilyeli seramik değirmenlerde öğütülmüştür. Eleme işlemi için ISO 3310-1 standartlarında çelik elekler kullanılarak, kömür numuneleri 212 µm'nin altına elenmiştir. Havada kurutulan bu numuneler koyu renkli, ağız kapalı cam şişelerde saklanmıştır.

Çalışmalarda kullanılan orjinal ve işlem görmüş kömürlerin kısa analizleri TS 1042, TS 1051 ve ASTM-D 3173-77 standartlarına göre yapılmıştır. Kömür numunelerinin elementel analizi ise Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü Laboratuvarlarına yaptırılmıştır.

Deneylerde kullanılan orjinal kömür örnekleri 1 N HCl ile mineral maddeleri uzaklaştırmak üzere yıkanmıştır. 100 g kömüre 450 ml HCl eklenmiş ve oluşan süspansiyon çözelti oda sıcaklığında, her yarım saatte bir karıştırılarak 24 st bekletilmiş ve daha sonra süzülümüştür. Süzülerek ayrılan kömürler son olarak ortam sıcaklık ve basıncında sabit tartıma gelene kadar kurutulmuştur.

Orjinal ve ön işleme tabi tutulmuş kömürlerin tetralin varlığındaki sıvılaştırılması, frekansı 2.45 GHz olan ve %100 güçte çalışan modifiye mikrodalga fırında, kömür/ çözücü oranı 1/8 alınarak 250 ml'lik cam balonda geri soğutucu altında gerçekleştirilmiştir. Sıvılaştırma işlemi 5- 30 dk aralığında 5'er dk'lık artışla yapılmıştır. İşlem sonunda elde edilen karışım, süzülerek katı ve sıvı ürünlere ayrılmıştır. Katı ürünler, THF ile Soxhlet ekstraksiyonuna tabi tutulmuştur. Ekstraksiyon sonrası elde edilen süzüntü, ilk süzüntü ile birleştirilerek, sıvılaştırma sonucu elde edilen sıvı ürünler, zamanla değişimlerinin belirlenmesi için fraksiyonlarına ayrılmıştır.

Fraksiyonlama işlemi; karışımında bulunan THF ve tetralinin döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılması ile başlamıştır. Daha sonra karışıma 200 ml hegzan eklenmiş ve 24 saat içerisinde

yağların hegzanda çözünmesi sağlanmıştır. Hegzanda çözünen yağlar, süzülerek asfaltten ve preasfaltenden ayrılmıştır. Süzüntüdeki hegzan döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra yağlar elde edilmiştir. Hegzanda çözünmeyenlerin üzerine 200 ml toluen eklenmiş ve 24 saat içerisinde asfalttenler çözünmesi sağlanmıştır. Toluende çözünen asfalttenler süzülerek preasfaltenden ayrılmış ve döner buharlaştırıcıda toluen uzaklaştırılarak asfalttenler elde edilmiştir. Toluende çözünmeyen ürünler ise preasfalttenler olarak alınmıştır.

Elde edilen yağ, asfaltten, preasfalttenler ve kalan katı artık, vakum etüvünde 60°C'de kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Sıvılaştırma işlemi sonucunda elde edilen ürün dönüşümleri aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\% (\text{Yağ, Asfaltten, Preasfaltten}) = [\text{Yağ, Asfaltten, Preasfaltten}] * 100 / \text{kömür (kkt)}$$

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Deneylerde kullanılan kömür numunelerinin kısa ve elementel analizleri sırası ile Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Kömür numunelerinin kısa ve elementel analizleri

	Zonguldak	Tunçbilek	Beypazarı
Kısa analizler (ağ.%)			
Uçucu madde	23.63	29.38	41.31
Sabit karbon	59.45	40.49	15.55
Kül	16.05	16.07	30.10
Nem	0.87	14.06	13.37
Elementel analizler (ağ.%) (kkt)			
C	85.57	76.56	57.74
H	5.01	5.44	5.50
N	1.07	2.76	6.08
S	0.06	1.87	3.56
O ^a	8.29	19.40	27.1

3.1. Önişlemin Mineral Madde Giderimi Üzerine Etkisi

Orijinal ve 1 N HCl ile işlem görmüş kömür numunelerinin atomik absorpsiyonda yapılan mineral madde analizleri Çizelge 2'de verilmiştir. Çizelge 2 'den görüldüğü gibi, kömürlerin CaO, MgO, Na₂O, Fe₂O₃ ve K₂O içeriklerinde genel olarak azalmalar olmuştur.

Çizelge 2. Orijinal ve işlem görmüş kömür numunelerinin mineral madde içerikleri

	% Na ₂ O	% K ₂ O	% CaO	% MgO	% Fe ₂ O ₃
Beypazarı	0,30	0,25	36,70	18,00	6,30
Beypazarı 1N HCl	0,20	0,40	27,50	15,00	10,65
Tunçbilek	0,35	1,25	1,10	5,15	9,95
Tunçbilek 1N HCl	0,20	1,20	0,15	3,00	7,10
Zonguldak	0,40	2,00	9,40	3,10	7,40
Zonguldak 1N HCl	0,35	2,40	0,65	1,30	4,20

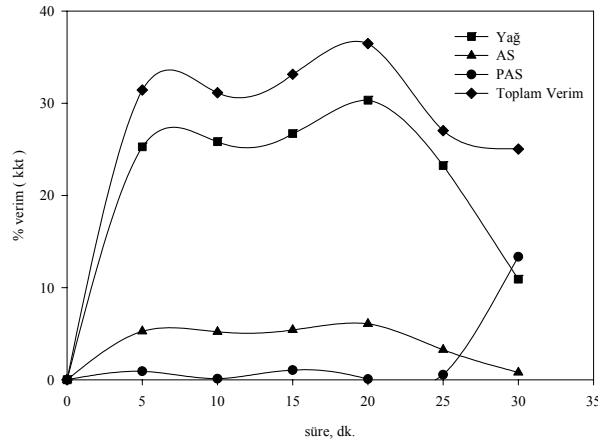
Bu durum literatürde daha önce yapılan çalışmalarla uyum göstermektedir [19-24]. Beypazarı linyitinin K₂O ve Fe₂O₃ içerikleri ile Zonguldak bitümlü kömürünün Fe₂O₃ içeriğinde artış varmış gibi görünmektedir. 1 N HCl ile önişlem, kömürlerin mineral madde içeriğini önemli oranda azaltmaktadır. Bu kömürlerde önişlem ile K₂O ve Fe₂O₃ içerikleri çok fazla değişim

göstermemiş olabilir ve dolayısıyla mineral madde içeriği azaldığından bu bileşiklerin % miktarlarında artış varmış gibi görünmektedir.

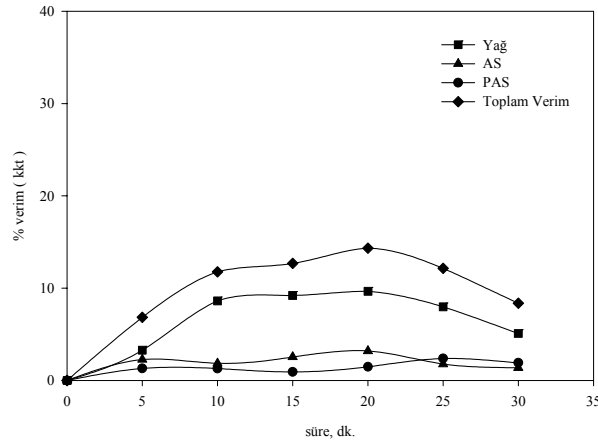
3.2. Orijinal ve Önışlem Görmüş Kömürlerin Dönüşümüne Sürenin Etkisi

Kömürlerin ısı etkisiyle hidrojen verici bir çözücüde sıvılaştırma davranışları, daha önce yapılan çalışmalarda geniş oranda incelenmiştir [10-13]. Literatürde, hidrojen verici çözücüde mikrodalga enerji etkisiyle kömürlerin sıvılaştırılmasına yönelik sınırlı sayıda çalışmaya rastlanmaktadır [17,18]. Bu çalışmada orijinal ve 1N HCl ile önışlem görmüş kömürlerin sıvılaştırma davranışları incelenerek sonuçlar kıyaslanmıştır.

Kömür dönüşümüne mineral madde gideriminin etkisini araştırmak ve süreyle değişimini incelemek amacıyla, mikrodalga enerji etkisiyle 8/ 1 çözücü/ kömür oranında Orijinal Beypazarı, Tunçbilek ve Zonguldak kömürlerinden elde edilen sıvı ürün verimleri Şekil 1-3 ' de verilmiştir.



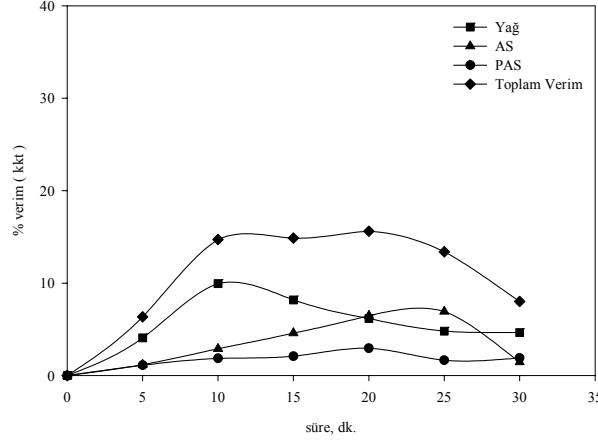
Şekil 1. Orijinal Beypazarı linyitinin sıvı ürün veriminin süre ile değişimi



Şekil 2. Orijinal Tunçbilek linyitinin sıvı ürün veriminin süre ile değişimi

Şekil 1 ve Şekil 2' den görüldüğü gibi, Beypazarı ve Tunçbilek linyitlerinin dönüşümü mekanizma olarak birbirine benzemektedir. Her iki kömürde de sürenin artışıyla, yağ, asfaltten ve toplam sıvı ürün verimi önce artmış ve daha sonra azalmaya başlamıştır. Preasfaltten verimleri ise sürenin artışıyla pek fazla değişim göstermemişse de 20. dakikadan sonra, yani yağ ve asfaltten veriminin azalmaya başlamasından sonra, artma eğilimine geçmiş ve miktarı asfaltten veriminden fazla olmuştur.

Şekil 3'de Zonguldak bitümlü kömürünün sıvı ürün veriminin süre ile değişimi görülmektedir. Zonguldak kömürünün sıvılaştırma mekanizması, Beypazarı ve Tunçbilek linyitlerine göre farklılık göstermektedir.



Şekil 3. Orijinal Zonguldak bitümlü kömürünün sıvı ürün veriminin süre ile değişimi

Şekil 3'den görüldüğü gibi toplam sıvı ürün ve preasfaltten verimi 20. dakikaya kadar artış daha sonra da azalma gösterirken, yağ verimi 10. dakikaya kadar artış ve 10. dakikadan sonra azalma göstermiştir. Asfaltten verimi 25. dakikada bir maksimum vermiş ve bu süreden sonra azalmıştır.

Şekil 1-3'den görüldüğü gibi her üç kömürde en yüksek yüzdeye yağlar sahip olduğu halde, asfaltten ve preasfaltten de verimlerin yüksekliği tepkime süresiyle değişmektedir. Sıvı ürün fraksiyonları arasında en yüksek yüzdeye yağların sahip olduğu literatürdeki çalışmalarla da uyumludur [25,26]. Kömürlerin sıvılaştırma mekanizmasının serbest radikaller üzerinden yürüdüğü uzun yıllardır iddia edilen ve en çok kabul gören görüştür. Bu mekanizmaya göre, enerji etkisiyle kömür ve çözücünden serbest radikaller oluşmakta ve oluşan kömür radikallerine hidrojen aktararak, kömür radikalleri stabilize edilmektedir. Kömür radikallerine çözücünden yeterince hidrojen aktarılamıyorsa, kömür radikalleri kendi aralarında birleşerek tekrar polimerleşmektedir ve dolayısıyla sıvı ürün verimi azalmaktadır. Şekil 1-3'den görüldüğü gibi her üç kömürde de yağ, asfaltten ve toplam sıvı ürün verimi bir maksimumdan geçtikten sonra azalmaktadır. PAS verimi ise artan reaksiyon sürelerinde artma eğilimine geçmektedir. Bu da yukarıda belirtildiği gibi çözücünden kömür radikallerine yeterince hidrojen aktarlamadığını göstermektedir. Dolayısıyla radikaller kendi aralarında birleşerek katılaştığından yağ, asfaltten ve toplam sıvı ürün verimleri azalmaktadır. Yüksek molekül ağırlığına sahip olan PAS veriminin artması da radikallerin kendi aralarında birleşerek katılaştığının göstergesidir.

Şimşek (2002); farklı Türk kömürlerinin sıvılaştırma mekanizmasını incelemiş ve kömürlerin sıvılaştırma mekanizmasının, kömürlerin doğasına ve hidrojen derişimine bağlı olarak değiştiğini göstermiştir [27]. Zonguldak bitümlü kömürünün, Beypazarı ve Tunçbilek linyitinden farklı sıvılaştırma mekanizması göstermesi de bu düşünce ile uyum içerisindedir.

Agun (2001) yaptığı çalışmada, kömürün karbon oranının arttıkça sıvı ürün veriminin azaldığını ve kömür dönüşümünün sürenin artışıyla belli bir noktadan sonra azalma göstermesinin sebebinin, tekrar polimerleşmesi olduğunu ifade etmiştir [26].

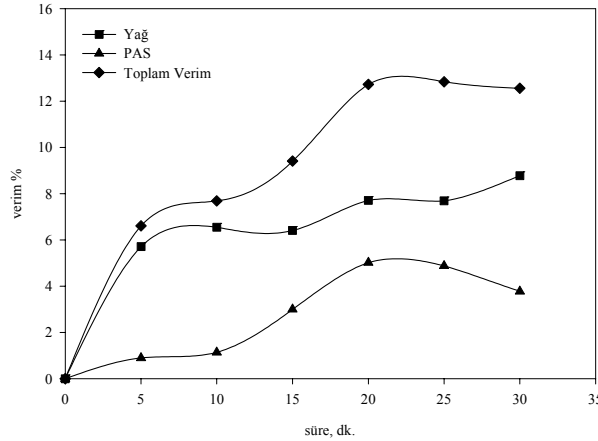
Beypazarı linyiti, Tunçbilek ve Zonguldak kömürlerine göre daha yüksek sıvı ürün verimi vermiştir. Beypazarı linyiti düşük ranklı kömür grubuna dahil olması nedeniyle, özellikleri diğer kömürlere göre farklılık göstermektedir. Bu özelliklere dayanarak sıvı ürün veriminin yüksek oluşuna dair bazı varsayımlar yapılmaktadır. Bunlardan biri düşük ranklı kömürlerin gözenekliliği ile ilgilidir. Linyitlerin gözenekliliği yüksek olup, % 27-37 arasında değişmektedir, bu da kömürlere çözücü difüzyonunu kolaylaştırmaktadır [28]. Bir diğeri kömür yapısındaki fonksiyonel gruplar arasındaki iyonik bağların ve hidrojen bağlarının yüksek ranklı kömürlere göre daha fazla olduğu ve bu bağların çözücüler tarafından parçalanmasının daha kolay olmasına dayanmaktadır [29]. Ayrıca Beypazarı linyitinin kül içeriği, kullanılan diğer kömürler içerisinde en yüksek olanıdır. Şimşek (1997) yılında yaptığı çalışmada, 9 Türk kömürünün mikrodalga enerji etkisi ile tetralinli ortamda sıvılaştırılmasını incelemiş ve 10 dakikalık reaksiyon süresinde sıvı ürün verimi ile kömürlerin kül içeriği arasındaki ilişkiyi araştırmıştır. Sonuçta kömürlerin kül içeriğinin artışı ile toplam dönüşümün ve yağ oluşumunun arttığını, asfalten ve preasfalten oluşumunun ise kül içeriğinin artışı ile önce arttığını, sonra azaldığını gözlemiştir. Buna göre kömürlerin sıvılaştırılmasında mineral maddenin etkili olduğunu ifade etmiştir [25].

Mikrodalga ışınım ile ısıtmada da nem ve bazı mineral maddeler önemli rol oynamaktadır. Ayrıca bazı mineraller, kömür sıvılaşmasında katalizör görevi görmektedirler. Beypazarı linyiti, Tunçbilek ve Zonguldak kömürüne göre daha yüksek mineral madde içeriği ve neme sahip olduğundan, yukarıda belirtilen nedenlerden dolayı daha yüksek sıvı ürün verimi olabilir.

Yüksek ranklı bir kömür olan Zonguldak bitümlü kömüründe ise aromatiklerin oranı fazla, fonksiyonel grupların ve alifatik yapıların oranı az olup, kolaylıkla parçalanamayan kovalent bağlar içermektedir. Kömürün ağır aromatik yapısının parçalanması oldukça zor olduğundan, elde edilen sıvı ürün veriminin düşük oluşu bu gerekçelere bağlanabilir.

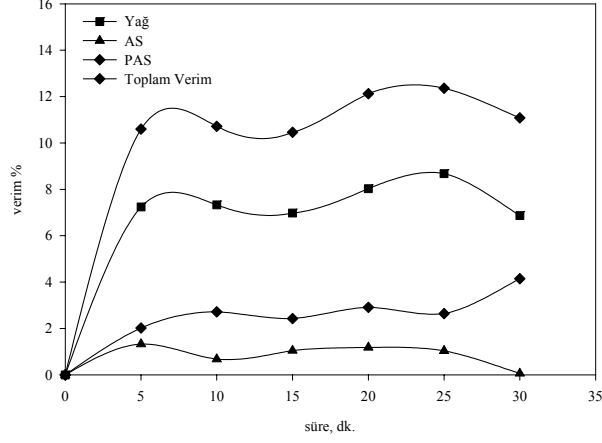
3.3. İşlem Görmüş Kömürlerin Dönüşümüne Sürenin Etkisi

Şekil 4-6 1N HCl ile yıkanmış Beypazarı, Tunçbilek, Zonguldak kömürlerinin sıvı ürün verimlerinin süreyle değişimini göstermektedir.



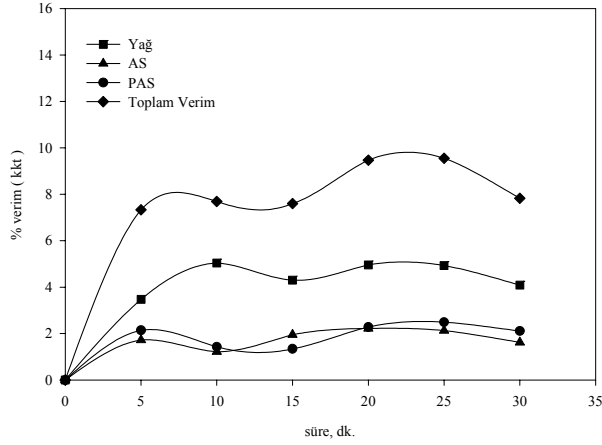
Şekil 4. 1N HCl ile yıkanmış Beypazarı linyitinin sıvı ürün veriminin süre ile değişimi

Şekil 4'den de görüldüğü gibi önışlem gömüş Beypazarı linyitinde toplam sıvı ürün verimi 20. dakikaya kadar artmış ve daha sonra sabit kalmıştır. Yağ verimi tepkime süresiyle artarken, PAS verimi 20. dakikadan sonra azalmaya başlamıştır. 1N HCl ile yıkanmış Beypazarı linyitinden AS elde edilememiştir. Toplam sıvı ürün veriminin 20. dakikadan sonra sabit kalması, yağ veriminin süreyle artması ve PAS' ların 20. dakikadan sonra azalma göstermesi, PAS' ların bu süreden sonra yağlara dönüştüğünü göstermektedir.



Şekil 5. 1N HCl ile yıkanmış Tunçbilek linyitinin sıvı ürün veriminin süre ile değişimi

1N HCl ile yıkanmış Tunçbilek linyitinin sıvı ürün verimine tepkime süresinin etkisi Şekil 5'de gösterilmiştir. Şekil 5'den de görüldüğü gibi toplam sıvı ürün verimi ve yağ verimi 25. dakikaya kadar bir artış eğilimi gösterirken, bu süreden sonra azalmaya başlamıştır. PAS verimi ise 25. dakikadan sonra artış eğilimi göstermiştir. AS verimi ise tepkime süresiyle çok fazla bir değişim göstermemişse de bir azalma eğilimindedir. 25. dakikadan sonra yağların ve toplam dönüşümün azalması ve PAS veriminin artması, çözücünün kömür radikallerine hidrojen aktaramamasından dolayı, oluşan radikallerin kendi aralarında birleşerek tekrar katılaştığını (polimerleştiğini) göstermektedir.



Şekil 6. 1N HCl ile yıkanmış Zonguldak bitümlü kömürünün sıvı ürün veriminin süre ile değişimi

Şekil 6, 1N HCl ile yıkanmış Zonguldak kömürünün dönüşümüne tepkime süresinin etkisini göstermektedir. Toplam sıvı ürün verimi ve yağ verimi tepkime süresiyle önce artmış, daha sonra azalmaya başlamıştır. PAS ve AS verimleri ise tepkime süresiyle dramatik bir değişim göstermiştir.

Karboksil grupları ile iyon çiftleri oluşturan metaller arasında en sık rastlanılan katyonlardan olan Ca^{++} 'un, kömür makromoleküllerindeki farklı bölgelerden iki karboksilat iyonunu bağlaması olasıdır. Bu nedenle Ca^{++} 'un uzaklaştırılması kömür yapısındaki çapraz bağların yoğunluğunun azalmasına ve dolayısıyla sıvılaştırma sırasındaki çözücü kömür etkileşiminin artmasını sağlayabilmektedir. Böylelikle sıvı ürün veriminin artması da beklenen bir sonuç olmaktadır. Joseph (1992) yılında yapmış olduğu çalışmada; amonyum asetatla işlem görmüş kömürlerin alkali ve toprak alkali metallerinin giderildiğini, sonradan kalsiyum asetatla muamelesi sonucunda Ca içeriğinin artarak dönüşümlerinin tekrar düştüğünü ifade etmiştir [6]. Sıvı ürün veriminde etkili olan iyonların ise Ca^{++} , K^+ , Na^+ olduğunu saptamıştır. Bu sonuçlar, kalsiyum asetat eklendiğinde iyon değişebilir kalsiyumun tekrar çapraz bağ oluşturarak, sıvı ürün veriminin azalmasına sebep olduğu fikrini desteklemektedir.

Yukarıda belirtilen varsayımlara dayanarak, karboksilat iyonlarına bağlı olan Ca^{++} 'un uzaklaştırılmasının sıvı ürün verimini arttıracağı düşünülmekte idi. Fakat gerçekleştirilen ön işlem sonucunda, kömürlerin yağ, asfaltan ve toplam sıvı ürün verimlerinin orijinale göre azalmış olduğu, preasfaltan verimlerinin ise artmış olduğu görülmektedir. 1N HCl ile yıkanmış kömürlerin sıvı ürün verimlerinde yalnız Ca^{++} iyonunun değil, sıvılaştırma prosesinde katalitik etkiye sahip olabilecek başka iyonlarında giderilmiş olabileceği sonucuna varılabilir.

Orijinal ve 1N HCl ile yıkanmış kömürlerin sıvı ürün verimlerinin süreyle değişimleri kıyaslandığında, tepkime mekanizmalarının orijinal ve yıkanmış kömürlerde farklılık gösterdiği görülmektedir. Kömürün yapısında bulunan bazı mineral maddelerin tepkime sırasında katalizör görevi yaptığı bilinmektedir. Katalizör ise bir tepkimenin yol izini değiştirmektedir. Orijinal ve yıkanmış kömürlerin tepkime mekanizmalarının farklı olması, 1N HCl ile yıkanmış kömürlerde, katalizör görevi gören bazı mineral maddelerin uzaklaşması, dolayısıyla tepkime mekanizmalarının değişmesiyle açıklanabilir.

Grafiklerden de açıkça görüldüğü gibi, Beypazarı ve Tunçbilek linyitleri ile Zonguldak bitümlü kömürünün orijinal yağ, asfaltan ve toplam verim değerleri, işlem görmüş olanlardan daha yüksektir. Ön işlem görmüş Beypazarı ve Tunçbilek linyitlerinin preasfaltan miktarları, işlem görmemiş olanlarından daha yüksek, Zonguldak bitümlü kömürünün her iki hali için ise preasfaltan miktarları birbirine çok yakındır.

Daha önce de belirtildiği gibi mineral madde, mikrodalga ısıtım ile ısıtmada etkin olduğu gibi katalizör görevi de görmektedir. 1N HCl ile yıkama işlemi sonucunda katalitik etkiye sahip bazı mineral maddeler uzaklaşmış olabilir. Ayrıca, orijinal ve yıkanmış kömürlerin tepkime mekanizmalarının farklı oluşu da toplam dönüşüm değerlerini etkilemektedir.

4. SONUÇLAR

1N HCl ile işlem sonucunda mineral madde giderimi gerçekleştirilmiştir. Kömürlerin CaO, MgO, Na_2O , Fe_2O_3 ve K_2O içeriklerinde gözlenen azalmalar literatürde yapılan çalışmalarla uyumludur. Fakat literatürde ifade edildiği gibi HCl ile yıkamanın kömür çözücü etkileşimini arttırdığı söylenememektedir. Zonguldak kömürünün sıvılaştırma mekanizması, Beypazarı ve Tunçbilek linyitlerine göre farklılık göstermektedir. Sıvı ürün fraksiyonları arasında en yüksek yüzdeye yağların sahip olduğu literatürdeki çalışmalarla da uyumludur. Orijinal kömürlerden elde edilen sıvı ürün verimleri, ön işlem görmüş kömürlere göre daha yüksektir. Mineral madde, mikrodalga ısıtım ile ısıtmada etkin olduğu gibi katalizör görevi de görmektedir. Beypazarı linyitinin kül içeriği, dolayısıyla da mineral madde içeriği diğer kömürlere göre daha yüksek olduğundan, en yüksek sıvı ürün verimi orijinal Beypazarı linyitinden elde edilmiştir. Hem orijinal hem de işlem görmüş kömürlerin C oranı arttıkça dönüşüm azalmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, DPT, 2001; Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı İnternet Sitesi, <http://www.enerji.gov.tr>.
- [2] Sharma, D.K. and Mirza, Z.B., "Role of mineral matter in the chemical reactivity of coal", *Fuel*, 62,8,916-917,1983.
- [3] Karr C.Jr., Ed. Analytical Methods for coal and coal products, Academic Press; New York, 1978;Vol II.
- [4] Mochida, I., Yufu, A., Sakanishi, K., Korai, Y., "Influence of Donor Amount in the Hydrogen-Transfer Liquefaction of Australian Brown Coal", *Fuel*, 67,1,114-118,1988.
- [5] Mochida, I., Sakata, R., Sakanishi, K., "Effects of Deashing and Low-Pressure Hydrogen on Hydrogen Transferring Liquefaction at Reduced Solvent/Coal Ratio", *Fuel*, 68,3,306-310,1989.
- [6] Joseph, J.T., Forrai, T.R., "Effect of exchangeable cations on liquefaction of low rank coals", *Fuel*, 7,1,75-80,1992.
- [7] Schafer, H.N.S., "Factors Affecting the Equilibrium Moisture Contents of Low-Rank Coals", *Fuel*, 51,1,4-9,1972.
- [8] Cronauer, D.C., Joseph J.T., Davis A., Quick, J.C., Luckie, P.T., "The beneficiation of Martin Lake Texas lignite", *Fuel*, 71,1,65-73,1992.
- [9] Mochida, I., Shimohara, T., Korai, Y., Fujitsu, H., Takeshita, K., "Enhanced reactivity of some lignites by deashing pretreatment in hydrogen-transferring liquefaction under atmospheric conditions", *Fuel*, 62,4, 471-473,1983.
- [10] Van Bodegom, B., Van Veen, J.A.R., Van Kessel, G.M.M., Sinnige-Nijssen, M.W.A., Stuiver, H.C.M., "Action of Solvents on Coal at Low Temperatures", *Fuel*, 63,3,346-354, 1984.
- [11] Öztaş, N. A., Yürüm, Y., "Pyrolysis of Turkish Zonguldak bituminous coal. Part 1. Effect of mineral matter", *Fuel*,79,10,1221-1227,2000.
- [12] Shevkoplyas, V.N., "Coal carbonization with addition of hydrochloric acid as a way of improving coke quality", *Fuel*, 81,7, 947-950,2002.
- [13] Yürüm Y., (ed.), "Clean Utilization of Coal, Coal Structure and Reactivity, Cleaning and Environmental Aspects", NATO ASI series, Kluwer Academic Publishers,London,1992, 65-75.
- [14] Djebabra, D., Dessaux, O., Goudmand, P., "Coal gasification by microwave plasma in water vapour", *Fuel*,70,12, 1473-1475,1991.
- [15] Monsef- Mirzai, P., Ravindran, M., McWhinnie, W.R., Burchill, P., "Rapid microwave pyrolysis of coal", *Fuel*, 7,1, 20-27,1995.
- [16] Andres, J.M., Ferrando, A.C. and Membrado, L., "Chemical Desulfurization of coal with hydriodic acid", *Energy&Fuels*, 10, 425-430,1996.
- [17] Andres, J.M., Ferrando, A.C. and Ferrer, P., "Liquefaction of low-rank coals with hydriodic acid and microwave", *Energy&Fuels*, 12, 563-569, 1998.
- [18] Şimşek, E. H., Karaduman, A., Olcay, A. "Liquefaction of Turkish coals in tetralin with microwaves", *Fuel Processing Technology*, 73, 111-125, 2001.
- [19] Khan, M.A., Ahmad, I., Jan, M.T., Karim, I., "Mineral matter identification in some Pakistani coals", *Fuel Processing Technology*, 75,1-8, 2002.
- [20] Matsuoka, K., Rosyadi, E., Tomita, A., "Mode of occurrence of calcium in various coals", *Fuel*, 81,11-12,1433-1438,2002.
- [21] Mukherjee, S., Borthakur, P. C., "Chemical demineralization/ desulphurization of high sulphur coal using sodium hydroxide and acid solutions", *Fuel*, 80, 2037-2040,2001.
- [22] Bolat, E., Sağlam, S., Pişkin, S., "Chemical demineralization of a Turkish high ash bituminous coal", *Fuel Processing Technology*, 57,93-99, 1998.

Liquefaction of Pretreated Turkish Coals with ...

- [23] Zareie, H., Öztaş, N., Gündoğan, M., Pişkin, E., Yürüm Y., “Images of demineralized coal surfaces by scanning tunnel microscopy”, *Fuel*, 75, 855-857, 1996.
- [24] Hayashi, J., Takeuchi, K., Kusakabe, K., Morooka, S., “Removal of calcium from low rank coals by treatment with CO₂ dissolved in water”, *Fuel*, 70, 1181-1186, 1991.
- [25] Şimşek, E.H.. Türk Kömürlerinin Mikrodalga Enerji Etkisiyle Tetralindeki Hidrojenasyonu. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi, Ankara, 1997.
- [26] Agun, E., “Mikrodalga Enerji İle Kömür Sıvılaştırılmasına Ön Şişirmenin Etkisi”, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 2001.
- [27] Şimşek, E. H., Karaduman, A., Çalışkan, S., Toğrul T., “ The effect of preswelling and/ or pretreatment of some Turkish Coals on the supercritical fluid extract yield”, *Fuel*, 81, 503-506, 2002.
- [28] Kural, O. (ed.), “Kömür”, İstanbul, 1991.
- [29] Joseph, J.T., “Beneficial effects of preswelling on conversion and catalytic activity during coal liquefaction”, *Fuel*, 70, 459- 464, 1991.