

21692

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI TÜRK LİNYİTLERİNİN MİNERAL İÇERİKLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kim.Müh. Serdar YAMAN

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 3 ŞUBAT 1992

Tezin Savunulduğu Tarih : 19 ŞUBAT 1992

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Enis KADIOĞLU

Diğer Jüri Üyeleri : Doç.Dr. Sadriye KOÇOKBAYRAK
Doç.Dr. Gündüz ÖKTEN

Şubat 1992

ÖNSÖZ

Bana Kimya-Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde Yüksek Lisans Eğitimi yapma olanağı sağlayan Sayın Hocam Prof.Dr. Enis KADIOĞLU ile çalışmalarım boyunca destek ve yardımlarını gördüğüm, böyle bir çalışmanın şekillenip ortaya çıkmasında büyük emeği geçen Sayın Hocam Doç.Dr. Sadriye KUÇUKBAYRAK'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Sayın Doç.Dr. Yılmaz TAPTIK'a ve her zaman yardımlarını gördüğüm Kim.Yük. Mühendisleri Sayın Hanzade HAYKIRI, Ayşegül ERSOY-MERİÇBOYU, Cigdem ŞENTORUN, Reha YAVUZ ve Burak DÜRÜS'e, Kim. Mühendisleri Ayşe ÖZYÜĞÜRAN ile Nilgün KARATEPE'ye teşekkürü bir borç bilirim.

Tüm yaşamım boyunca bana maddi ve manevi her konuda destek olan anneme ve ablama daima şükran ve minnet borçluyum.

Ayrıca İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü elemanlarının tümüne de çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	v
SUMMARY	vi
BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
BÖLÜM 2. KÖMÜRÜN MİNERAL MADDESİ	3
2.1. Mineral Madde	3
2.2. Mineral Madde Sınıflaması	3
2.2.1. Kökenlerine Göre Sınıflama	4
2.2.2. Kömüre Katıldıkları Zamana Göre Sınıflama	5
2.2.3. Kömürdeki Derişimlerine Göre Sınıflama	6
2.3. Kömürün İçerdiği Mineral Maddeler....	7
2.4. Kömürün İçerdiği Mineral Maddelerin Önemi	10
2.4.1. Mineral Maddenin Kok Üretimine Etkisi	11
2.4.2. Mineral Maddenin Gazlaştırmaya Etkisi	12
2.4.3. Mineral Maddenin Sıvılaştırmaya Etkisi	13
2.4.4. Mineral Maddeden Kaynaklanan Biri- kimler ve Etkileri	15
2.4.4.1. Cüruf Oluşumu	18
2.4.4.2. Kurum Oluşumu	18
2.5. Kömürün Mineral Maddesini Ayırma Yön- temleri	19
2.5.1. Kuru Yöntemler	20
2.5.1.1. Yüksek Sıcaklıkta Oksitleme.....	20
2.5.1.2. Düşük Sıcaklıkta Oksitleme	21
2.5.2. Yaş Yöntemler	22
2.5.2.1. Organik Kısımın Oksitlenmesi	22
2.5.2.2. İnorganik Kısımın Ekstrakte Edil- mesi	23
2.6. Kömürün Mineral Madde İçeriğinin Hesap Yöntemiyle Belirlenmesi	24
2.7. Mineral Madde Analiz Yöntemleri	26
2.7.1. Kimyasal Yöntemler	26
2.7.2. Mineralojik Yöntemler	26

BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMADA KULLANILMIŞ OLAN LİNYİT NUMUNELERİNİN TANITIMI	29
3.1. Çayırhan-Ankara Bölgesi	31
3.2. Aşkale-Erzurum Bölgesi	31
3.3. Bağyaka-Muğla Bölgesi	32
3.4. Merkezler-Bolu Bölgesi	32
3.5. Çan-Çanakkale Bölgesi	33
3.6. Dodurga-Çorum Bölgesi	33
3.7. Gediz-Kütahya Bölgesi	34
3.8. Ilgın-Konya Bölgesi	34
3.9. Mengen-Bolu Bölgesi	34
3.10. Mihalıççık-Eskişehir Bölgesi	35
3.11. Milas-Muğla Bölgesi	35
3.12. Orhaneli-Bursa Bölgesi	35
3.13. Seyitömer-Kütahya Bölgesi	36
3.14. Soma-Manisa Bölgesi	36
3.15. Tepebaşı-Konya Bölgesi	37
3.16. Tınaz-Muğla Bölgesi	37
3.17. Karakaya-Tekirdağ Bölgesi	37
3.18. Tuncbilek-Kütahya Bölgesi	38
3.19. Yatagan-Muğla Bölgesi	38
3.20. Merzifon-Amasya Bölgesi	38
3.21. Sorgun-Yozgat Bölgesi	39
3.22. Yeniköy-İstanbul Bölgesi	39
3.23. Elbistan-Kahramanmaraş Bölgesi	39
BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLARIN DE- ĞERLENDİRİLMESİ	41
4.1. Kullanılan Linyit Numunelerine Uygu- lanan Analizler	41
4.1.1. Mineral Madde Tayini	41
4.1.2. Pirit Tayini	42
4.1.3. Kısa Analiz	45
4.1.4. Porozite Tayini	45
4.2. Mineral Madde İzolasyonu	46
4.3. X-Işını ile Mineral Madde Analizi ...	47
4.4. Deneysel Sonuçlar	48
4.5. Sonuçların Değerlendirilmesi	55
4.5.1. Toplam Mineral Madde İçerikleri ile ilgili Değerlendirmeler	55
4.5.2. Mineral Madde Türleri ile ilgili Değerlendirmeler	60
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	64
KAYNAKLAR	66
ÖZGEÇMİŞ	71

ÖZET

Kömürün mineral madde veya inorganik bileşenleri, kömürün organik yapısının parçası olmayan elementlerin toplamıdır.

İçerdiği mineral madde kömürün üretimini, hazırlanmasını ve kullanımını etkiler. Kullanılan kömürün mineral maddesinin bileşimi ve miktarı; koklaştırma, gazlaştırma, sıvılaştırma ve yakma süreçlerinin başarısını belirleyici rol oynar.

Bu çalışmada, Türkiye'nin 25 değişik yöresinden toplanmış olan linyit kömürlerinin mineral maddeleri araştırılmıştır.

Linyit numunelerinin, toplam mineral madde ve kül içerikleri kullanılarak, "mineral madde faktörleri" belirlenmiştir.

Kömürlerin organik kısımları performik asit ile oksitlenerek uzaklaştırılmış ve izole edilen mineraller x-ışınları tekniği ile analiz edilmiştir.

Kömürün mineral maddesi içinde bulunabilen birçok bileşik performik asitten etkilenmeden yapısını korumuş ve analiz sonucunda saptanabilmiştir.

THE MINERAL MATTER OF SOME TURKISH LIGNITES

SUMMARY

Mineral matter is generally considered to be the sum of all inorganic minerals (discrete phases) and elements that are present in coal. Thus, all elements in coal except organically combined C, H, O, N, and S are classified by this definition as mineral matter. This adequately classifies most inorganic elements in coals, those that are structurally bound within various minerals, but some other elements are also combined in the organic matter.

For bituminous coals such elements include B, Be, Br, Ge, Sb, and V; for lower rank coals much of the Ca is combined as an organic salt. In addition, many other elements are combined in both the organic and the mineral matter fractions.

The minerals in coal can be classified as to:

- a) Origin,
- b) Time of emplacement,
- c) Relative abundance.

The classification of minerals in coal according to origin, can be subdivided into three categories:

- 1- Detrital,
- 2- Vegetal,
- 3- Chemical.

A detrital origin implies that the mineral was derived from a source external to the peat-forming swamp and was transported as particulate matter into the swamp

by water or wind. It is generally held that the most abundant minerals in coal--clay minerals and quartz-- are detrital in origin, being introduced into the swamp as overbank deposits of streams during times of flood.

Certainly, mineral matter principally of detrital origin occurs in coals that formed from peat accumulated adjacent to stream channels or in peat accumulated in portions of the swamp invaded by crevasse splays.

Detrital materials carried by the wind could be deposited throughout the swamp, but except for unusual cases, wind-born detritus could not be considered a major contribution to the total mineral-matter content of coal.

Minerals of vegetal origin from the inorganic constituents of swamp plants. All plants contain inorganic material with the abundance and composition of the inorganic material depending upon the kind of plant, the type of plant tissue, the climate, and the soil-bedrock geology of the site upon which the plant grew. Woody tissue generally has the lowest concentration of inorganic material, averaging <1-2% on a dry weight basis.

Minerals of chemical origin are those formed from ingredients once in aqueous solution. The individual minerals could have formed by direct chemical precipitation from solution or from chemical reactions between the solutions and inorganic or organic materials already present in the peat or the coal

A variety of sources exist for the dissolved ions. One source is external to the swamp--the weathering of rocks in the surrounding highland, with the ions transported into the swamp as the dissolved load of surface streams or groundwater. A second source of dissolved material is within the swamp itself--the decomposing plant materials. Water-soluble materials exist within the plant tissue as part of the plant ash. Also, other ions originally held as part of the organic components of the plants are released into solution as organometallic bonds are destroyed during decomposition. A similar

source of dissolved ions is provided later, in the early coalification stage, as fundamental changes in the organic composition of the early formed coal take place and various ionic materials are released into solution.

Minerals are emplaced into coal throughout its entire history, beginning in the earliest peat-accumulation stage and continuing up to the most recent times. However, there do appear to be two distinct episodes of mineral emplacement

Coal minerals are subdivided into two basic categories:

- a) Syngenetic,
- b) Epigenetic.

According to this classification, the syngenetic minerals would include those that were incorporated into coal from the very earliest peat-accumulation stage up to the early diagenetic stage of coalification. Which would be before the soft lignite stage. By this definition, most of the minerals in coal are syngenetic. It is also during this interval of time that the organic components of the coal are undergoing major diagenetic modifications. It appears from petrographic data that the syngenetic phase of mineral emplacement ends before the development of cleat. Syngenetic minerals exhibit draping structures, indicating continued compaction.

Following the development of cleat, the final or epigenetic phase of mineral enhancement begins. The development of major fractures throughout the coal bed allows the movement of groundwater solutions of mineral-forming ions through the coal bed. The process of geochemical coalification has by now proceeded to the point where the organic portion of the coal has become relatively inert and therefore no longer serves as a major source of ionic contribution to the groundwater solutions or reacts with groundwater solutions.

The most common epigenetic minerals are the carbonates, pyrite, and kaolinit. Calcite is the

dominant cleat-filling carbonate, although dolomite is not uncommon. Pyrite is by far the dominant disulfide found in epigenetic mineralization, although some of the marcasite occurrences are quite impressive.

Most classifications of coal minerals make some reference to their relative abundance. Descriptive terms and corresponding to another. Relative abundance is designated as major, minor, or trace.

A major concentration is one >10 wt.% of the low-temperature ash, minor is any concentration from 1-2 to 10 wt.%, and trace abundance refers to any occurrence of <1 wt.%. In most cases, concentrations of trace minerals are in the ppm range.

The problems with the commercial use of coal are usually due to the mineral matter present in the coal. The problems are often associated with deposits in boilers. The sticky material may accumulate on the walls of the large furnace cavity. This process is usually referred to as slagging. The large furnaces have suspended tubes in them. Deposits form and grow on these tubes in a process called fouling. Sometimes these deposits grow to a point at which the operation of the boiler must be terminated, called a forced outage, for cleaning of the walls and/or tubes.

Mineral matter in coal is not always a deleterious material for a process. In coal liquefaction, it has been observed that the rate is increased in the presence of pyrite. In gasification, the rate is increased in the presence of alkalies.

The conversion of solid coal to liquid fuels has been a very demanding process in terms of the pressures and, to some extent, the temperatures that have been used. Catalysts have been poisoned by the sulphur and other species in the mineral matter. As a result, catalyst costs and replacement rates can be quite high. A cheap, naturally occurring catalyst that came with the coal would be of significant interest. Pyrite seems to be such a material.

The purpose of this study was to examine the mineral matter of some Turkish lignites. The lignite samples are from:

- 1) Çayırhan-Ankara
- 2) Aşkale-Erzurum
- 3) Başıyaka-Muğla
- 4) Merkezler-Bolu
- 5) Çan-Çanakkale
- 6) Dodurga-Çorum
- 7) Akpınar-Istanbul
- 8) Çiftalan-Istanbul
- 9) Gediz-Kütahya
- 10) Ilgın-Konya
- 11) Mengen-Bolu
- 12) Mihalıççık-Eskişehir
- 13) Milas-Muğla
- 14) Orhaneli-Bursa
- 15) Seyitömer-Kütahya
- 16) Soma-Manisa
- 17) Tepebaşı-Konya
- 18) Tınaz-Muğla
- 19) Karakaya-Tekirdağ
- 20) Tuncbilek-Kütahya
- 21) Yatağan-Muğla
- 22) Merzifon-Amasya
- 23) Sorgun-Yozgat
- 24) Yeniköy-Istanbul
- 25) Elbistan-Kahramanmaraş

All coal samples studied were prepared as for the ASTM standard proximate analysis, i.e. less than 0.25 mm.

The moisture content of the lignite samples varies between 2.0-48.0 %; the ash content between 6.2-40.6 %; the volatile matter content between 22.2-46.4 %; and the heat content between 10.3-27.7 MJ/kg.

The mineral matter content of the lignite samples was determined according to ISO-602 standard, which varies between 7.68-46.22 % on dry basis.

From the ash and the mineral matter content, the mineral matter factor of the lignite samples was calculated, which varies between 0.91-1.72.

Isolation of the mineral matter of the lignite samples by performic acid oxidation via complete removal of organic matter was carried out at about 323-333 K. A 4 gr sample and 100 ml formic acid were taken together in a 1000 ml conical flask, which was placed in a temperature controlled water bath. Hydrogen peroxide was allowed to fall drop by drop in the flask until the complete oxidation. The isolated minerals were separated by filtration and washed with distilled water. The washed minerals were dried at 303 K and analyzed by X-ray technic.

The ash samples prepared according to ASTM standard were also analyzed by X-ray for comparison.

19 different mineral species were found in the isolated minerals of the lignite samples, but only 8 species were determined in the ash samples.

Carbonate and sulphide minerals are likely to be decomposed in acid medium and they are difficult to isolate in their original forms. Therefore, pyrite content of the lignite samples was determined by ASTM standard procedure. All of the lignite samples contain pyrite.

The most common minerals were found to retain their original structure after performic acid treatment.

Isolation of mineral matter by performic acid oxidation is a suitable quick method for low carbonized coals.

BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAC

İçerdiği mineral madde kömürün üretimini, hazırlanmasını ve kullanımını etkiler. Bu işlemlerin başarısı mineral maddenin özelliklerine bağlıdır.

Kömür hazırlama tekniklerinin etkinlikleri ne olursa olsun, daima önemli bir miktar mineral madde kömürde kalır ve kömürün kullanımında önemli rol oynar.

Kömür bir yakma ünitesinde yakıldığında içerdiği mineral maddeler önemli değişikliklere uğrayarak klinker oluşumu, korozyon, cüruf ve kurum gibi sorunlar yaratır.

Kömürün temiz yakıtlara dönüştürülmesi amacıyla uygulanan sıvılaştırma, gazlaştırma ve piroliz işlemleri de kömürün içerdiği mineral maddenin miktarından, türünden ve dağılımından önemli ölçüde etkilenmektedir.

Kömürün içerdiği mineral maddeden kaynaklanan sorunların azaltılabilmesi için, kullanılan kömürün mineral madde içeriği konusunda yeterli bilgi sahibi olmak gerekmektedir.

Kömürün içerdiği mineral maddelerin türleri oluşukları bölgenin jeolojik çevresini yansıtır. Mineral maddeyi oluşturan bileşiklerin derişimleri yerel jeolojik çevrenin yanı sıra kömürün yaşına da bağlıdır. Bu nedenlerle, farklı yörelerden kaynaklanan kömürlerin mineral madde içeriklerinin tür ve miktarı ile dağılımları da farklı olmaktadır.

Birincil enerji kaynağımız olan linyit

kömürlerimizin mineral madde içeriklerinin aydınlatılmasını amaçlayan çalışmamızda Türkiye'nin önemli rezerv potansiyeline sahip 25 değişik yöresinden toplanmış olan linyit numuneleri kullanılmıştır.



BÖLÜM 2. KÖMÜRÜN MINERAL MADDESİ

2.1. Mineral Madde

Mineral madde, kömürdeki inorganik minerallerin ve elementlerin toplamı olarak gözönüne alınır. Organik olarak bağ yapan C,H,O,N ve S dışındaki tüm elementler bu sınıflandırmaya göre mineral madde olarak tanımlanır [1]. Genelde organik olarak kabul edilen bu beş elementin dördü kömürde inorganik kombinasyon halinde de bulunur. Kalsiyum-,magnezyum-ve demir-karbonatlarda karbon; serbest su ve hidrat suyu olarak hidrojen; oksitlerde, suda, sülfatlarda ve silikatlarda oksijen; sülfürler ve sülfatlarda kükürt bulunmaktadır [2]. Organik yapı ile bağ yapmış inorganik maddeler de mineral madde olarak nitelendirilir [1].

Kömürdeki mineral maddeler çıplak gözle görülebilecek büyüklükten optik veya elektron mikroskobu ile görülebilen mikron boyutlarına kadar çeşitli büyüklüklerde olabilmektedir [1].

2.2. Mineral Madde Sınıflaması

Mineral maddeler çok çeşitli şekillerde sınıflandırılabilir. Şöyle bir sınıflandırma pratikte yararlıdır:

- 1) Bünye (inherent) mineral maddesi,
- 2) Dış (adventitious) mineral madde.

"Bünye mineral maddesi", turbaya ve daha sonra kömüre dönüşen bitkilerin inorganik kısmından kaynaklanmaktadır.

"Dış mineral madde" oluşumu tamamlandıktan sonra kömüre katılmıştır. Bünye mineral maddesi kömür zenginleştirme yöntemleriyle uzaklaştırılmaz. Dış mineral maddeler kömürün organik yapısına dağılmamış olduğundan, fiziksel yöntemler ile kömürden ayrılabilir [2].

Diğer bir sınıflandırmaya göre ise mineral maddeler

- 1) Kökenlerine,
- 2) Kömüre katıldıkları zamana, veya
- 3) Kömürdeki derişimlerine

göre sınıflandırılır.

2.2.1. Kökenlerine Göre Sınıflama

Kömür mineralleri kökenlerine göre üç gruba ayrılabilir [3]:

a) Aşınma kökenli: Bu gruba giren mineral maddelerin kaynağı turbanın olduğu bataklıkta dışındadır ve tanecikler su veya rüzgar yardımıyla bataklığa taşınmıştır. Killi mineraller ile kuvarsın aşınma kökenli olduğu kabul edilir.

b) Bitkisel kökenli: Bu grubu oluşturan mineraller bataklık bitkilerinin inorganik bileşenlerinden kaynaklanır. Bütün bitkiler inorganik madde içerirler; içerdikleri inorganik madde miktarı ve bileşimi bitkinin türüne, dokusuna, yetiştiği toprağa ve iklime bağlı olarak değişir. En az inorganik madde derişimine odunun dokusu sahiptir (kuru temelde ortalama <1-2) [4]. Kükürt, bitkilerin beslenmeleri için gerekli bir element olduğundan kükürt bileşiklerinin kömürde bulunması şaşırtıcı değildir. Bataklık bitkilerinin odunsu dokusundaki alümina ve silika derişimi yüksektir. Bitkilerin kabuk ve yaprakları daha fazla inorganik madde içerirler; örneğin yaprakların kuru temeldeki kül içeriği %15-20 kadardır.

Bitkisel kökenli mineral madde demir, fosfor, kalsiyum, potasyum ve magnezyumca zengindir; çünkü bu elementler bitkinin yaşaması için gereklidir [5].

c) Kimyasal kökenli: Bu tür mineraller bataklık sulu çözeltisindeki karışımlardan kaynaklanmaktadır. Kömürün bünyesindeki mineraller inorganik maddelerin kimyasal olarak çökmeleri veya çözeltiler ile turba veya kömürde önceden varolan organik veya inorganik maddelerin tepkimeye girmesi sonucu oluşmuş olabilir.

Sulu çözeltideki iyonların kaynağı çeşitlidir. Kaynaklardan biri bataklık çevresindeki kayalardan yeraltı veya yüzey sularıyla bataklığa taşınan iyonlardır. Çözünmüş maddelerin diğer kaynağı ise bataklığın içindedir; bitkilerin bozunması sonucu bitki dokusunda bulunan ve suda çözünebilen maddeler de çözeltiye geçer. Bitkisel maddelerin organik bileşenlerinin bazıları da bozunma sırasında organometalik bileşikler halinde çözeltiye geçmektedir. Kömürün içerdiği pirit ve karbonatlar bu tür minerallerdendir [6].

2.2.2. Kömüre Katıldıkları Zamana Göre Sınıflama

Mineraller kömüre tüm oluşum aşamalarında katılırlar; fakat kömüre mineral madde girişi iki önemli dönemde gerçekleşir. Mackowsky [7] kömürün içerdiği mineralleri iki gruba ayırmıştır: (a) Syngenetic ve (b) Epigenetic

a) Syngenetic mineraller: Turba birikimi aşamasından yumuşak linyit oluşumuna kadar olan süreçte kömüre katılmış olan mineral maddeler bu grubu oluşturmaktadır. Bu tanıma göre kömürün içerdiği minerallerin çoğu syngenetic'tir.

b) Epigenetic mineraller: Sertleşme başladıktan sonra epigenetic faz başlar. Kömürün organik kısmı i-
nertleşmiştir ve çözeltilerden etkilenmez. Kömür yata-
ğında oluşan önemli çatlaklar mineral oluşturu-
cuyu iyonlar içeren yeraltı sularının yatağa girmesine neden olur.

Karbonatlar, sülfür mineralleri ve kuvars hem syngenetic hem de epigenetic kökenli; kil mineralleri syngenetic; tuz mineralleri ise epigenetic kaynaklıdır [8].

Bataklık pH'ı kömürün mineral maddesini kontrol eden önemli bir faktördür. Düşük pH koşullarında demir ferro durumuna indirgenir ve asitte çözülebilen fazlar ekstrakte olduğundan sülfatı indirgeyen bakteriler olumsuz yönde etkilenir; bu da fermentasyonu engeller [1]. Asidik bataklık suyu koşullarında oluşan kömürlerin mineral maddeleri karbonatlarca zengindir; buna karşın, nötral pH aralığındaki su koşullarında karbonat ve di-sülfürlerin miktarları birbirine yakındır [4].

2.2.3. Kömürdeki Derişimlerine Göre Sınıflama

Kömür minerallerinin sınıflandırılması genellikle kömürdeki derişimleri esas alınarak yapılır; ancak çeşitli sınıflamaların dayandırıldıkları derişim sınırları farklıdır. Meyers [3] kömürün içerdiği mineral maddeleri; majör, minör ve iz mineraller olmak üzere üç gruba ayırmıştır. Majör mineraller kömürdeki toplam mineral maddenin %10'undan fazlasını oluşturan bileşiklerdir; minör mineral maddelerin derişimleri %1-2; iz minerallerinki ise %1'in altındadır. İz mineraller bitkisel kökenlidir [2].

2.3. Kömürün İçerdiği Mineral Maddeler

Kömürün içerdiği mineral maddelerin %95'inden fazlasını majör bileşenler oluşturur. Majör bileşenler dört gruba ayrılmaktadır:

a) Killi mineraller: illit, kaolinit, montmorillonit ve illit-montmorillonit'lerin karışımı olarak ortaya çıkan aluminosilikatlar toplam mineral maddenin %50'sini teşkil eder.

b) Karbonat mineralleri: Kalsit, siderit, dolomit ve ankerit'in yanı sıra kalsiyum, demir, magnezyum ve mangan'ın çeşitli kompleks karbonatları da kömürün içerdiği majör bileşenlerdendir.

c) Kükürtlü mineraller: Genellikle FeS_2 'nin iki kristal şekli olan pirit ve markasit kükürtlü mineralleri oluşturur; piritin kristal şekli kübik, markasitinki ise rombiktir.

d) Silikat mineralleri: Büyük miktarı kuvars şeklinde ortaya çıkar ve toplam mineral maddenin %15-20'sini oluşturur [8, 9].

Minör bileşenler ve iz mineraller periyodik cetveldeki elementlerin birçoğunu içerir [10]. Potasyum, sodyum, titan ve zirkon silikat fazında derişik halde bulunurken; arsenik, kadmiyum, bakır, kurşun, civa ve selenyum sülfür oluşturma eğiliminde olup FeS_x ile birlikte bulunur. Berilyum, bor ve germanyum kömürün organik kısmına dağılmış halde bulunurken; arsenik, kadmiyum, kurşun, mangan, civa, molibden, çinko ve zirkonyum genellikle inorganik kısımda görülür.

Kömürde bulunabilen mineral maddeler Tablo 2-1'de görölmektedir.

Tablo 2-1 Kömürün içerdığı Mineraller [11]

Mineral ismi	Kimyasal Formülü
Killi mineraller	
Montmorillonit	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot xH_2O$
Illit-serisit	$KAl_2(AlSi_3O_{10})$
Kaolinit	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
Halloysit	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$
Klorit	$Mg_3Al_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$
Sülfür mineralleri	
Pirit	FeS_2 (kübik)
Markasit	FeS_2 (ortorombik)
Sphalerit	ZnS
Galen	PbS
Kalkopirit	$CuFeS_2$
Pirhotit	FeS
Arsenopirit	$FeAsS$
Millerit	NiS
Karbonat mineralleri	
Kalsit	$CaCO_3$
Dolomit	$(Ca, Mg)CO_3$
Siderit	$FeCO_3$
Ankerit	$(Ca, Fe, Mg)CO_3$
Witerit	$BaCO_3$
Sülfat mineralleri	
Barit	$BaSO_4$
Gips	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
Anhidrit	$CaSO_4$
Bassanit	$CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$
Jarosit	$(Na, K)Fe_3(SO_4)_2(OH)_4$
Szomolnokit	$FeSO_4 \cdot H_2O$
Rozenit	$FeSO_4 \cdot 4H_2O$
Melanterit	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$
Coquimbit	$Fe_2(SO)_3 \cdot 9H_2O$
Roemerit	$FeSO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$
Mirabilit	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$
Kieserit	$MgSO_4 \cdot H_2O$
Sideronatrit	$2Na_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 7H_2O$
Klorür mineralleri	
Halit	$NaCl$
Silvit	KCl
Bişofit	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$
Silikat mineralleri	
Kuars	SiO_2
Biotit	$K(Mg, Fe)_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$
Zirkon	$ZrSiO_4$
Tourmalin	$Na(Mg, Fe)_3Al_6(BO_3)_3(Si_6O_{18})(OH)_4$
Garnet	$(Fe, Ca, Mg)_3(Al, Fe)_2(SiO_4)_3$
Kyanit	Al_2SiO_5
Staurolit	$Al_4FeSi_2O_{10}(OH)_2$
Epidot	$Ca_2(Al, Fe)_3Si_3O_{12}(OH)$

Tablo 2-1 ...

Albit	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
Sanidin	KAlSi_3O_8
Ortoklas	KAlSi_3O_8
Augit	$\text{Ca}(\text{Mg, Fe, Al})(\text{Al, Si})_2\text{O}_6$
Hornblende	$\text{NaCa}_2(\text{Mg, Fe, Al})_3(\text{SiAl})_6\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
Topaz	$\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH, F})_2$
Oksit ve hidroksit mineralleri	
Hematit	Fe_2O_3
Magnetit	Fe_3O_4
Rutil	TiO_2
Limonit	$\text{FeO.OH.nH}_2\text{O}$
Goethit	FeO.OH
Lepidocrocit	FeO.OH
Diaspore	AlO.OH
Fosfat mineralleri	
Florapatit	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F, Cl, OH})$

2.4. Kömürün İçerdiği Mineral Maddenin Önemi

İçerdiği mineral madde kömürün üretimini, hazırlanmasını ve kullanımını etkiler. Mineral madde kömür üretim ve taşımacılığında arzu edilmeyen bir yakıt bileşenidir. Kömür hazırlama ve zenginleştirme işlemleri kömürün içerdiği mineral maddeyi azaltmaya yöneliktir. Bu işlemlerin başarısı, mineral maddenin özelliklerine (özgül ağırlık, boyut, şekil gibi) bağlıdır. Kömür hazırlama tekniklerinin etkinlikleri ne olursa olsun, daima önemli bir miktar mineral madde kömürde kalır ve kömürün kullanımında önemli rol oynar.

Kömür bir yakma ünitesinde yakıldığında içerdiği mineral maddeler önemli değişikliklere uğrayarak klinker oluşumu, korozyon, cüruf ve kurum gibi sorunlar yaratır. Kömürün içerdiği mineral maddelerin sıvılaştırma ve gazlaştırma işlemlerinde de önemli rol oynadığı bilinmektedir.

Bir yakma ünitesinin etkinliği seyreltici özelliğinden ötürü oluşan kül miktarı ile ilişkilidir. Külün atılması ekonomik değildir. Kül yapı malzemesi olarak kullanılabilmekte ve refraktör üretiminde yararlanılmaktadır [11]. Ayrıca, birçok killi mineral seramik endüstrisi için hammadde durumundadır [12].

Minerallerin tepkime ürünleri, kömür gazlaştırma süreçlerinde kullanılan metan oluşumunu hızlandırıcı katalizörlerin zehirlenmelerine yolaçabilir. Sıvılaştırma süreçlerine kömür minerallerinin etkisi henüz tam olarak anlaşılamamıştır. Ancak demir sülfürlerin kömür sıvılaştırılmasında katalitik bir rol oynadığına inanılmaktadır. Bu süreçlerde karşılaşılan önemli sorunlardan biri çözünmeyen maddelerin (mineraller, tepkimeye girmemiş kömür ve çözünmeyen ürünler) ürün akımından uzaklaştırılmasıdır. Belirli kömürlerin sıvılaştırma

birimlerinde kullanılması, pompa ve vanaların aşınmasını arttırır. Bu tür bir olay beslenen kömürün mineralojik bileşimi ile ilgili olabilmektedir.

2.4.1. Mineral Maddenin Kok Üretimine Etkisi

Kullanılan kömürün mineral maddesinin bileşimi ve miktarı, üretilen kokun kalitesini etkileyen kül ve kü-kürt içeriklerini belirleyici rol oynadığı için, önemlidir. Koklaşabilen kömürlerin inorganik bileşenleri, karbonizasyon ürünlerinin verimlerini ve reaktifliğini önemli ölçüde etkiler. Kokun içerdiği inorganik bileşenlerin bazıları kataliz etkisine sahiptir.

Bir kok fırınındaki atmosfer, teorik olarak, hidrojen ve metandan ibarettir. Bunun sonucu olarak pirit; demir sülfür ve demir metalinin bir karışımına indirgenir. Oluşan demir metalinin miktarı sıcaklığa ve fırın atmosferinin bileşimine bağlıdır. Yüksek fırın işleminin verimli olması için demir sülfürün demir metaline indirgenmesi istenmektedir. Kalsit, serbest kalan kü-kürt ile kalsiyum sülfat oluşturmak üzere tepkimeye girerek kükürdü tutar.

Koktaki potasyum illit'den türeyen potasyum-alüminasilikat bileşiği halindedir. Kokta bulunan potasyum, demir üretimi sırasında yüksek fırınlarda istenmeyen bir maddedir. Potasyum, yüksek fırının yanma ve onu izleyen diğer bölgelerinde uçucu hale gelebilmektedir. Bu uçucu potasyum kok üzerinde ve yüksek fırının daha soğuk olan üst bölgelerinde yoğunlaşmakta ve bazı olumsuz etkilere yol açmaktadır. Bu etkiler arasında kokun aşırı reaktif olması, fırın cidarlarına alkali hücumu ve birikmesi ile korozyonu saymak olasıdır [1].

2.4.2. Mineral Maddenin Gazlaştırmaya Etkisi

Kömürün gazlaştırılması iki aşamada gerçekleştirilir. Bunlar:

- 1) Uçucu madde çıkışı ve
- 2) Char'ın gazlaştırılmasıdır.

Kömürün 673 K'nin üzerindeki bir sıcaklığa ısıtılmasıyla uçuculaşma hemen başlar. Bu kademe sırasında az reaktif bir katı (char), katran, yoğunlaştırılabilen sıvılar ve hafif gazlar oluşur. Az reaktif olan char daha yavaş bir hızla gazlaşır.

Kömür minerallerinin bitümlü kömürün hızlı pirolizine etkileri Franklin [13] tarafından incelenmiş ve piroliz ürünlerinin sadece kalsiyum minerallerinden etkilendiği saptanmıştır. Kalsiyum sülfat'ın ilavesi; katran, hidrokarbon gazı ve sıvı ürün miktarlarını %20-30 oranında azaltmıştır [14]. Kalsiyum mineralleri kömürden oksijen çıkış mekanizmasını da etkilemektedir. Bu etkiler kalsiyum karbonat'ın kalsiyum oksit'e indirgenmesinden kaynaklanmaktadır; çünkü kalsiyum oksit, karbon monoksit ile suyu oluşturan bir keto-enol izomerizasyon tepkimesini katalize etmektedir.

Walker [14]; hava, karbondioksit, hidrojen ve istimle gerçekleştirilen gazlaştırma süreçlerinde çeşitli kömürlerin reaktivitesini incelemiştir. Bu incelemede reaktivite ve küldeki kalsiyum oksit miktarı arasında lineer bir ilişki bulunmuş; MgO ile reaktivitenin arttığı gözlenmiş; reaktivite ile kömürün demir, potasyum veya sodyum içeriği arasında bir ilişki bulunamamıştır. Hidrojen ve istim gazlaştırması konularında yapılmış olan bu çalışmada mineral madde etkilerini incelemek amacıyla asit ile yıkanarak mineralleri uzaklaştırılmış kömürler kullanılmıştır. Bu incelemelerde gözlenen

değişimleri katalitik veya fiziksel etkilere bağlamak zordur.

Mahajan [15], piritin 843 K'de hidrojenasyona olumlu bir katalitik etki yaptığını gözlemiş ve bu katalitik aktivitenin pirohit oluşumundan kaynaklandığını ileri sürmüştür. Hüttinger ve Krauss [16] piritin katalitik aktivitesi konusunda araştırma yaparak benzer bir sonuca ulaşmışlar ve hidrojen basıncı yeterince yüksek olduğunda demirin metan oluşumunu artırıcı etki yaptığını göstermişlerdir.

Padrick [17], demir içeren çeşitli minerallerin kömür ile karıştırıldığında 1273 K de gerçekleştirilen hidrogazlaştırma hızını artırdığını gözlemiştir.

2.4.3. Mineral Maddenin Sıvılaştırmaya Etkisi

Kömürün, basınç ve sıcaklık etkisi ile sıvı yakıtlara dönüştürülmesi istenilen bir süreçtir. Bu süreçte katalizör kullanılması gereklidir. Mineral maddedeki kükürt ve diğer türevlerinin bu katalizörlere zehirleyici etkisi olması, katalizör fiyatlarının yüksek olmasından ötürü büyük harcamalara neden olmaktadır. Kömürün içerdiği ve doğal olarak ortaya çıkan ucuz bir katalizör özel bir ilgi çekebilir. Pirit, işte bu tür bir madde görünümündedir [1].

Doğrudan kömür sıvılaştırmada, toz haline getirilmiş kömüre, kömür türevli bir çözücü karıştırılarak yüksek sıcaklıkta (673-723 K) ve 10-20 MPa'lık basınç altında hidrojen uygulanır. Sürecin bazı aşamalarında distilat ürününü iyileştirmek, sıvı ürünlerin hidrojen içeriğini artırmak ve heteroatom (S, N, O) içeriğini azaltmak için bazı katalizörler kullanılır.

Kömür; alüminasilikatlar, metalsülfürler (pirit gibi) ve metal içeren diğer birçok maddeyi içerdüğinden doğal olarak ortaya çıkan bir katalizör sisteminin önerilmesi mantıklıdır. Bu fikir 1920'li yıllarda ortaya atılmış ve araştırmalar kömür dönüştürme süreçlerinde mineral maddelerin katalitik etkileri konusunda yoğunlaşmıştır [1].

Demir-II-klorür içeren demir esaslı katalizörler sıvılaştırmayı hızlandırır ya da ürünü artırır. Kömüre demir-II-hidroksit ilavesinin önemli etkisi olduğu görülmüştür. Daha sonra yapılan incelemelerde demirli katalizörlerin aktivitesinin az miktarda elementel kükürt ilavesi ile önemli ölçüde arttığını göstermiştir. X 1-sını ile yapılan incelemelere dayanılarak bunun $FeS_{1.04}$ - $FeS_{1.10}$ aralığındaki bileşimler ile ferromagnetik sülfürlerin oluşmasından kaynaklandığı söylenebilir. Bu düşünce, sıvılaştırmanın kömürde bulunan mineral maddelerin içindeki FeS_x ile katalizlendiği görüşü ile uygunluk göstermektedir ve sıvılaştırma reaktörüne demirce zengin mineral maddenin geri döndürülmesi hidrojenleme hızını artırır.

Demir esaslı katalizörlerin çözücü kullanılmadığında etkili olduğu görülmüştür.

Linyitlerin ve yarıbitümlü kömürlerin özellikle karbonmonoksit-istim veya karbonmonoksit-hidrojen yardımıyla sıvılaştırılması alkali bileşikler ($NaHCO_3$, Na_2CO_3 veya mineral maddedeki alkaliler) ile katalizlenebilir.

Mineral madde bileşenleri hidrojenasyonun ve hidrokraking katalizörlerinin aktivitelerini kaybetmelerine neden olabilir. Diğer taraftan katalizör zehirlenmesinin yaygın nedenlerinden biri olan karbon birikimi ve

aktif yüzeylerin istimle kimyasal olarak etkileşmesinden, bu deaktivasyonun doğrudan doğruya organometalik bileşikler ve çözünebilen kül (0.45 μm 'lik elekten geçebilen kül) ile ilgili olduğu söylenebilir. Katalizörleri zehirleyen en önemli maddeler alkali veya toprak alkali metalleri içeren maddelerdir. Bunların katalizör aktivitesi üzerindeki etkileri katalizör yüzeyinin kaplanması ve gözeneklerin tıkanması şeklindedir [8].

1930 yılından İkinci Dünya Savaşı'nın sonuna kadar Almanlar kömür sıvılaştırmayı ticari ölçekte uygulamış ve bir katalizörün sıvı ürünleri artırdığını ve heteroatomların uzaklaştırılmasına yardım ettiğini bulmuşlardır. Bergius sürecinde kömürün ağırlığının %2-3 ü oranında demir oksit-alüminyum katalizör kullanılmıştır.

Son yıllarda Bergius sürecinde kullanılan katalizörün oynadığı role benzer şekilde kömür sıvılaştırmada mineral maddenin önemli bir rol oynaması sağlanmıştır.

Piritik kükürtçe ya da demirce fakir bitümlü kömürlere pirit katılmasıyla sıvılaştırma verimi, yüksek pirit içerikli kömürlerle kıyaslanabilecek seviyelere yükselmiştir [1].

2.4.4 Mineral Maddeden Kaynaklanan Birikimler ve Etkileri

Kömürdeki enerjiyi farklı bir şekle dönüştürmeye yönelik işlemlerin çoğuna olumsuz etki gösteren inorganik bileşenlerin birçoğu kömürde bulunmaktadır. Kömür ısıtıldığında bu inorganik fazlar; katı, sıvı ve uçucu türlerinin kompleks bir karışımını veren dönüşüm ve tepkimeler gösterirler. Bu türler cüruf-kurum birikimine, korozyona, kirliliğe ve diğer sorunlara neden olurlar. Bu tür sorunlarla genellikle elektrik enerjisi üretiminde kömür kullanılmasında karşılaşılmamasına karşın,

kömürün gazlaştırılmasında ve sıvılaştırılmasında, koklaştırılmada ve çelik üretiminde de bu sorunlar ile karşılaşılır [1, 18].

Kömürün ticari olarak kullanımındaki sorunlar genellikle kömürün içerdiği mineral maddeden kaynaklanır. Yakma sistemlerinde serbest kalan mineral madde, birkaç saniye içinde fırını ve hemen sonrasında baca yolu üzerindeki kısımları geçer. Mineral maddenin çoğu nispeten yüksek erime sıcaklığına sahip küle dönüşmüştür "uçan kül" terimi kullanılır. Bu uçan kül, fırın içinden ince tanecikleri uzaklaştırmak için tasarlanmış bazı donanımlara doğru hareket eder. Külün erime sıcaklığı nispeten düşükse küçük tanecikler yumuşar ve yapışkan hale gelir; bunlar duvarlara yapışabilir veya fırın boşluğundaki borular üzerinde birikebilir. Uçan kül ve biriken tortuların varlığı ısı iletimini ve istim üretimini düşürür; fırın boşluğundaki gaz akımına engel olur; fırının iç kısımlarında aşındırıcı etkilere yol açar.

Birikim oluşumunu modellemek üzere çeşitli teknikler uygulanmıştır. Bunlardan birinde, yanmayı kontrol altında tutmak ve yanma koşullarını iyi bir şekilde gözlemek için küçük bir fırın inşa edilir; kömür yakılır ve borular üzerinde birikim oluşmasına izin verilir. Farklı koşullar altında birikimin ağırlığındaki artış zamanın fonksiyonu olarak kaydedilir. Kül kimyasındaki değişimler önemli miktarda ise bu yaklaşım yararlıdır.

Bir kömürün bir yakıcıda sürekli olarak kolayca yakılıp yakılamayacağını belirlemede içerdiği mineral türlerinin özellikleri çok önemlidir. Düşük erime sıcaklıklı türleri oluşturabilecek hızdaki mineraller arasındaki tepkimeler veya düşük erime sıcaklıklı türleri oluşturabilen uçucu bileşiklerin ortaya çıkışı genellikle sorunların büyüklüğünü belirler.

Kömür külünün birikim oluşturmasından kaynaklanan kurumu veya cürufu belirleyebilen ve herkes tarafından kabul edilmiş olan bir cihaz yoktur [1].

Bazı kömür külü tanecikleri ısıtıcı içindeki metal parçalarını aşındırma özelliğine sahiptir. Özellikle sert kül tanecikleri fırın ve ısıtıcı yüzeylerine çarptığında önemli bir aşınmaya neden olur.

Alkali elementlerin ve özellikle belirli kömürlerde klor ile birlikte bulunan sodyum elementinin, kesintileri ve bakım masraflarını artıran aşındırıcı etkisi vardır. Klorlu bileşikler kömür kullanılan donanımlarda aşınma hızının artmasına neden olmaktadır.

Kömürde bulunan otuz iki minör ve iz element çevre sorunlarına neden olmaktadır. Kükürt, kömür yakılan bazı tesislerden çıkan baca gazlarında bol miktarda bulunması ve asit yağmurlarına yolaçması nedeniyle çevre kirliliği açısından kömürün içerdiki en önemli elementdir. Sülfatların asidik iyonları halindeki kükürt, yeraltı ve yerüstü sularının kirlenmesine katkıda bulunmaktadır. Çevre kirliliğine yolaçan diğerk önemli elementler; arsenik, bor, kadmiyum, kurşun, civa, molibden ve selenyumdur. Bor ve selenyum dışındaki bu elementler kömürdeki mineral maddede yoğunlaşmış halde bulunur ve kömür zenginleştirme tesislerinden çıkan atıklarda birikirler. Atıklar kapalı bir alanda saklanmazsa o bölgedeki yeraltı sularının kirlenmesi söz konusu olur. Mineral maddede veya organik bileşenlerle birlikte bulunabilen bor ve selenyum elementleri, kirliliğın artmasına katkıda bulunabilir. Diğerk taraftan bazı kömür madeni atıkları çinko ve kadmiyum gibi değerkli metallerin geri kazanılmasında önemli bir potansiyele sahiptir [1].

2.4.4.1. Cüruf Oluşumu

Mineral maddenin yakıcının cidarlarında eriyip sertleşmesi olarak tanımlanan cüruf oluşumu, ısı iletimi azaltır ve fırını terk eden atık gazların sıcaklıklarının yüksek olmasına neden olur. Cüruf oluşumunun en önemli etkisi, üzerinde cüruf oluşmuş metal parçalarına verdiği zarardan ötürü ısıtıcının bakım masraflarını artırmasıdır. Cüruf blokları fırının üst kısmında 1.5 metreden daha fazla bir kalınlığa erişebilir ve sonunda kendi ağırlığından ötürü düşüp fırının alt kısmında parçalanır. Elektrik enerjisi üretiminde ısıtıcı kapasitesi, cüruf oluşumu ile önemli miktarda düşer.

Toz kömür yakılması sırasında kömür alevinin içinde bulunduğu atmosferik koşullar, demirin stabil iyonik formunun ferro olmasından ötürü indirgeyici olarak gözönüne alınır. Kül tanecikleri alev bölgesini terk ettikten sonra daha oksitleyici bir çevre ile karşılaşır ve havanın yakıtta olan oranına bağlı olarak demirin başlıca ferrik veya ferro ile ferrik'in bir karışımı halinde olabildiği birikimleri ve uçan külü oluşturur.

2.4.4.2. Kurum Oluşumu

Kurum, genellikle konvektif ısı iletim yüzeylerinde nisbeten düşük sıcaklıklarda (873 K den 1273 K'ye kadar) oluşmaktadır. Alkali elementler (sodyum, potasyum) bu tür birikimlerin oluşmasındaki başlıca etkenlerdir. Bu elementler alev içerisinde uçucu hale gelir. Organik bağ yapmış alkalilerin 1673-1773 K lik alev sıcaklıklarında kolayca uçucu hale gelmesi beklenir. Bitümlü kömürlerde sodyumun en yaygın şekli olan sodyum klorür; bu şekilde davranmaktadır. illit'in içerdiği potasyumun kolayca uçucu hale gelemeyeceği beklenebilir; çünkü illit bu sıcaklıklarda kolayca erimiş cürufa dönüşmektedir. Bu nedenlerden ötürü kömürün suda çözünen alkali

içeriği toplam alkali içeriğine göre güvenilir bir kurum belirteci olarak gözönüne alınabilir [1, 19].

Bu birikimler, özellikle, yumuşak ve oldukça viskoz taneciklerin sıcak metal yüzeylerinde bozunması ve yapışmasından kaynaklanır. Yapılan incelemeler, boruların yüzeyleri üzerinde düşük sıcaklıkta eriyen bir fazın oluşumunu içeren ilk aşamanın, birikim oluşumuna izin veren bir çeşit yapışkan madde temin ettiğini göstermektedir. Başlangıç tabakasının oluşumu ile ilgili olan düşük erime sıcaklığına sahip madde; alkali sülfatları, demir-veya alüminyum-sülfatları içerir [1].

2.5. Kömürün Mineral Maddesini Ayırma Yöntemleri

Mineral madde, kısmen kömürün organik kısmı ile kaynaşmıştır [20]; bu nedenle mineral maddeyi kömürden ayırmak oldukça zor bir işlemdir.

Yüzdürme teknikleriyle kömürün mineral maddesini kısmen ayırmak olasıdır. Kömürün organik kısmı 1.2-1.4 arasında düşük bir özgül ağırlığa sahiptir; oysa kömürdeki minerallerin özgül ağırlığı 2-5 arasında değişmektedir [2]. Mineraller organik yapı içerisinde çok ince dağılmış olduğundan bu yöntemle mineralleri kömürden ayırmanın etkin bir şekilde yapılabilmesi için kömürün tanecik boyutunun 15 mikronun altına indirilmesi gerekmektedir [1].

İnceleme amacıyla mineralleri kömürden ayırmada kullanılan bazı yöntemler vardır. Bu yöntemler:

- a) Kuru yöntemler,
- b) Yaş yöntemler

olarak sınıflandırılabilir.

2.5.1. Kuru Yöntemler

Bu yöntemler kolay oksitlenen organik kısmın mineral maddeden ayrılmasını amaçlar. Oksitleme sıcaklığına bağlı olarak

a) Yüksek sıcaklıkta oksitleme,

b) Düşük sıcaklıkta oksitleme

şeklinde bir sınıflama yapılabilir.

2.5.1.1. Yüksek Sıcaklıkta Oksitleme

Bu yöntem kömürün yakılarak minerallerin kül halinde elde edilmesi esasına dayanır. Kömürün yüksek sıcaklıkta oksitlenmesi organik maddeleri gidermesine karşın inorganik bileşenleri önemli değişikliğe uğratar. Stinespring [21], X ışını teknikleri (XRD ve XRF) ile yaptığı incelemelerde minerallerinin hemen tamamı illit, kaolinit, pirit ve kuvars'dan oluşan bitümlü kömürleri yüksek sıcaklıklarda oksitleyerek mineral maddelerini elde etme yoluna gitmiştir; fakat, yine aynı teknikler ile yaptığı incelemelerde elde ettiği minerallerin illit, kuvars, magnetit, hematit, kalsit ve anhidrit olduğunu saptamıştır. Zygarlicke [22], SEM (Scanning Elektron Mikroskop) tekniği kullanarak benzer sonuçlar elde etmiştir. Vorres [1], X ışını tekniği (XRD) kullanılarak düşük kömürleşme derecesine sahip bazı kömürleri 1023 K ve 1273 K de okside ederek Tablo 2.2. de görülen sonuçları elde etmiştir.

Tablo 2-2 Orijinal Kömürün ve Oksitlenmiş Kömürün Mineral İçerikleri [1]

Numune No	Orijinal Mineraller	1023 K de oksitlenmiş	1273 K de oksitlenmiş
1	Kuvars Pirit Kaolinit Bassanit	Kuvars Hematit Magnetit Anhidrit	Anhidrit Pyroxene Magnetit Hauyne Hematit Kuvars
2	Kuvars Kaolinit Pirit Kalsit Sodyum Sülfat	Anhidrit Kuvars Hematit Magnetit Nosean Melilit	Anhidrit Melilit Hauyne Kuvars

Wall [23] yanma sırasında sıcaklığın etkisi ile minerallerde fiziksel değişimlerin de meydana geldiğini saptamıştır.

Hidrat suyuna sahip minerallerin sularını kaybettiği, karbonatların bozunduğu ve sülfürlü minerallerin oksitlendiği hususu da gözönüne alındığında 1023 K ve daha yüksek sıcaklıklarda elde edilmiş küllerden mineral madde analizlerinin yapılması durumunda gerçek sonuçlar elde edilemeyeceği görülmektedir.

2.5.1.2. Düşük Sıcaklıkta Oksitleme

Minerallerin kimyasal yapılarını bozmadan kömürün organik kısmından ayırmak için düşük sıcaklıkta oksitleme adı verilen LTA (Low Temperature Ashing) tekniği geliştirilmiştir. LTA, bir kömür numunesinin radyo-frekans osilatörü ile aktive edilmiş bir oksijen akımında oksitlendiği bir süreçtir [24,25]. Bu süreçte oksidasyon 423-473 K arasında bir sıcaklıkta gerçekleşmektedir.

Pirit'in kısmen oksitlenmesinin dışında önemli bir kimyasal değişim olmamasına rağmen LTA, tekniği mineral-lerin mikroskopik yapılarında önemli fiziksel değişimlere yolaçmaktadır [26]. Fiziksel özelliklerini incelemek amacıyla bu yöntemle mineral madde elde etmek hataya neden olabilmektedir. Kullanılan cihazın pahalı olması, oksitleme için uzun süre gerektirmesi ve başka amaçlarla kullanımının mümkün olmaması bu tekniğin yaygın olarak kullanılamamasının nedenlerindendir.

2.5.2. Yaş Yöntemler

Bir kimyasal madde kullanılarak kömürün organik ve inorganik kısımlarının birbirinden ayrıldığı yöntemlerdir. Bu yöntemler:

- a) Organik kısmı oksitleme,
- b) İnorganik kısmı ekstrakte etme

olarak iki gruba ayrılır.

2.5.2.1. Organik Kısımın Oksitlenmesi

Kömürün organik kısmının oksitleyici bir madde tarafından oksitlenerek mineral maddenin derişikleşmiş halde izole edilmesidir. Ward [27], öğütölmüş 1 gram kömür numunesinin organik kısmını 358 K de, 100 ml hidrojen peroksit kullanarak oksitlemiş ve mineralleri organik kısımdan ayırmıştır. Piritçe zengin kömürlerle çalışıldığında hidrojen peroksit ısıtıldıktan hemen sonra katalitik bileşenlerden ötürü su ve oksijen açığa çıkarak bozunmaktadır. Bu tür numunelerin oksitlenmeleri ilerledikçe tehlikeli ekzotermik tepkimeler ortaya çıkabilmektedir; bu nedenle, piritik kükürt içeriği yüksek kömürlerin hidrojen peroksit kullanılarak oksitlenmesi tercih edilmemektedir. Bu yöntemle kömürün organik kısmının tamamen oksitlenmesi birkaç gün alabilmektedir.

Hidrojen peroksit ile oksitleme bitümlü kömürlerden mineral madde izole etmek için yararlı ve düşük masraflı bir yöntem olmasına karşın, sınırlamalardan ötürü kantitatif bir teknik değildir.

Banerjee [28], hidrojen peroksit ile yapılan oksitlemeyi, ortama formik asit ilave ederek performik asit ile oksitleme şeklinde geliştirmiştir. Bu incelemede tepkime sıcaklığı 353 K'in altında kalmıştır. Kömürlerde en sık rastlanan minerallerden kaolinit, illit ve kuvars orjinal yapıları değişmeden elde edilmiştir. XRD, DTA ve mikroskopik incelemeler; karbonat- ve kükrütlü minerallerin asidik ortamdan ötürü bozunmaya uğradığını göstermektedir.

Oksitleyici madde olarak performik asit kullanılmasıyla elde edilen deney sonuçları, LTA tekniği kullanılarak elde edilen deney sonuçları ile uygunluk göstermektedir.

Kömürün organik kısmının performik asit ile okside edilmesi, hem hidrojen peroksit ile oksitleme, hem de LTA tekniğiyle oksitleme için gereken süreden daha kısa bir sürede, kömürün organik kısmının tamamen oksitlenmesi için uygun bir yöntemdir.

Performik asitle oksitleme tekniğinin LTA tekniğine göre diğer üstünlükleri; çok pratik ve ucuz bir yöntem olmasıdır.

2.5.2.2. İnorganik Kısımın Ekstrakte Edilmesi

Kömürdeki mineralleri çözebilen fakat organik kısmı etkilemeyen bir çözücü kullanarak organik ve inorganik kısımların birbirinden ayrılmasını esas alır.

Wang [29] kostik çözeltisi kullanarak minerallerin ekstrakte edilmesini araştırmıştır. Bu incelemede kuvars ve kaolinit'in organik kısımdan kolayca ayrılabil- diği görülürken kalsiyum ve demir bileşiklerinin ayrıl- masının mineral maddenin türüne yakından bağlı olduğu görülmüştür. Radmacher [30]; klorür ve florür asitleri kullanarak kömürden mineralleri uzaklaştırmıştır. Bu incelemede kullanılan reaktifler minerallerin ekstrakte edilmesi için en uygun maddelerdir. Klorür asidi; kar- bonatları, klorürleri ve sülfatları çözelti fazına alır- ken; florür asidi; silikatları ve kuvars'ı çözebilmekte- dir. Disülfürleri ise her iki asit de çözmemektedir [31, 32].

2.6. Kömürün Mineral Madde İçeriğinin Hesap Yöntemiyle Belirlenmesi

Bir kömür numunesinin içerdiği mineral madde mikta- rını belirlemek için türetilmiş çeşitli formüller var- dır.

Yüksek sıcaklıkta külleştirmeden yararlanılan Parr formülleri geliştirilmiştir [9, 33]. Bu formüller:

$$M.M.(%) = 1.08 * KÜL(%) + 0.55 * S \quad (2.1)$$

$$M.M.(%) = 1.1 * KÜL(%) + 0.1 * S \quad (2.2)$$

şelindedir. Bu ifadelerdeki M.M.(%) mineral madde yüz- desini, S ise kömürün toplam kükürt içeriğini göstermek- tedir. Bu formüle bazı terimlerin eklenmesiyle King Formülü adı verilen diğer bir formül türetilmiştir [9]:

$$\begin{aligned} \text{M.M.}(\%) = & 1.13 * \text{KUL}(\%) + 0.8 * \text{CO}_2 + 0.5 * \text{S}_{\text{pyr}} \\ & - 2.8 * (\text{S}_{\text{ku1}} - \text{S}_{\text{so4}}) + 0.5 * \text{Cl} \end{aligned} \quad (2.3)$$

Daha sonra bu formül aşağıdaki şekilde kısaltılmıştır:

$$\text{M.M.}(\%) = 1.06 * \text{KUL}(\%) + 0.55 * \text{S} + 0.74 * \text{CO}_2 - 0.32 \quad (2.4)$$

(2.3) ve (2.4) numaralı formüllerde geçen terimlerden S_{pyr} , piritik kükürdü; S_{ku1} , kömürün külündeki sülfat kükürdünü; S_{so4} ise kömürün içerdği sülfat kükürdünü; Cl, kloru; CO_2 , karbondioksit'i yüzde olarak göstermektedir.

KMC (King, Maries ve Crossley) adı verilen bir başka formül birçok araştırmacı tarafından kullanılmıştır [34]. Bu formül

$$\begin{aligned} \text{M.M.}(\%) = & 1.09 * \text{KUL}(\%) + 0.5 * \text{S}_{\text{pyr}} + 0.8 * \text{CO}_2 \\ & + 2.5 * \text{S}_{\text{so4}} - 2.5 * \text{S}_{\text{ku1}} + 0.5 * \text{Cl} \end{aligned} \quad (2.5)$$

şeklindedir.

Given Formülü adı verilen bir başka formül ise

$$\text{M.M.}(\%) = 1.13 * \text{KUL}(\%) + 0.47 * \text{S}_{\text{pyr}} + 0.5 * \text{Cl} \quad (2.6)$$

şeklindedir [9].

2.7. Mineral Madde Analiz Yöntemleri

2.7.1. Kimyasal Yöntemler

Kömürdeki mineral maddenin karakterizasyonu için bazı yöntemler geliştirilmiştir. En yaygın olarak kullanılan yöntemler X-ray fluorescence (XRF), atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), optik emisyon spektroskopisi (OES) ve kütle spektroskopisi (MS)'dir. Daha az sıklıkta kullanılan yöntemler ise iyon seçici elektrot (ISE) ve iyon kromatografisi (IC)'dir. Farklı laboratuvarlarda bu yöntemlerden herbiri isteğe bağlı olarak birkaç yaklaşım veya teknikten birinin kullanılmasıyla uygulanabilir. Örneğin aktivasyon analizleri termal nötron aktivasyon analizini, hızlı nötron aktivasyon analizini, hızlı gama aktivasyon analizini veya radyo kimyasal ayırmalı aktivasyon analizini içerebilir [1].

2.7.2. Mineralojik Yöntemler

Kömürdeki mineralleri karakterize etmek için birçok yöntem vardır. En çok bilinen yöntemler aşağıda kısaca belirtilmiştir.

XRD Yöntemi : XRD yöntemi kömürdeki mineralleri karakterize etmede en yaygın olarak kullanılan tekniktir. Bu yöntem kömürdeki, kömür külündeki ve kömürle ilişkili maddelerdeki majör minerallerin belirli kantitatif sonuçlarını $\pm\%$ 5-7 hassasiyetinde bulma kapasitesindedir [1].

Kristal yapıya sahip olan maddelerin XRD yöntemi ile belirlenmesinde öngörülen temel ilke, her kristal yapıdaki maddenin bir diğerinden bağımsız ve karakteristik bir diyagram vermesi esasına dayanır. Araştırılan yapının birden fazla kristal yapıya sahip madde içermesi durumunda ise, herbir maddeyi simgeleyen karakteristik

çizgilerin aynı diyagram üzerinde bulunması gerekir [35].

Kömürdeki mineral fazların belirlenmesi için en yaygın olarak kullanılan yöntem XRD yöntemidir. Bu teknik organik kısım ayrıldıktan sonra kömürdeki mineral maddelere uygulanabilmektedir [2].

Elektron Mikroskobu : Scanning Elektron Mikroskobu ve Enerji Dispersiv X ışını mikroanalizi, kömürdeki ve diğer maddelerdeki her bir mineral taneciği hakkında hem yapısal hem de elementel bilgi elde etmek için birlikte etkin bir şekilde kullanılabilir [1, 36]. Transmisyon elektron mikroskobu, minerallerin daha ayrıntılı karakterizasyonuna izin veren daha yüksek kararlılık avantajına sahiptir [1].

Termal Analiz : Termal analizin ICTA (International Confederation for Thermal Analysis) ve Mackenzie [37 ,38] tarafından tanımlanan tanımı şöyledir: Kontrollü bir ısıtma programına tabi tutulan bir maddenin ve/veya tepkime ürününün fiziksel bir özelliğinin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir grup tekniktir.

DTA yöntemi, termal açıdan inert davranan bir madde ile analizi yapılmak istenen numunenin, kontrollü olarak ısıtılan veya soğutulan bir ortamda aynı sıcaklık değişimine maruz bırakıldıklarında aralarında oluşan sıcaklık farkının kaydedilmesi tekniklerini içermektedir [39]. Bu yöntem ısılcıların hassas sıcaklık ölçerleri olarak mükemmelleştirilmesinden sonra geliştirilmiştir.

TG yöntemi, termoanalitik bir yöntem olup, incelenecek numunenin belirli bir ortamda sabit bir hızla ısıtıldığı veya soğutulduğu zaman ağırlığının, zamanın veya sıcaklığın bir fonksiyonu olarak $m = f(t \text{ veya } T)$ kaydedildiği teknikleri kapsamaktadır. TG eğrilerine

dayanarak numunenin ağırlığının termal enerjinin etkisiyle nasıl değiştiğini saptamak olasıdır [40].

DTG yöntemi, termoanalitik bir yöntem olup, kütle değişiminin zamana göre birinci türevini [$dm/dt = f'(t)$] deneysel olarak kaydeden teknikleri kapsamaktadır. Bu yöntem TG ile çok yakından ilgilidir; çünkü, bu yöntemde $m=f(T)$ eğrisinin zamana göre türevi kaydedilmektedir.

Infrared Spektroskopisi : Fourier transformlu infrared spektroskopisi (FT-IR) ile en küçük kareler eğri uydurma yaklaşımı minerolojik analizler için en etkili yöntem olarak görülmektedir. Yapılan incelemeler bu yöntemin diğer tekniklerden daha hızlı olduğunu ve bu yöntemle elde edilen sonuçların diğer analitik yöntemlerden elde edilen sonuçlarla uygunluk gösterdiğini ortaya koymuştur. Normal infrared spektroskopisi de kömürdeki mineralleri analiz etmek için başarılı bir şekilde uygulanmaktadır [1, 41, 42].

Mössbauer Spektroskopisi : Mössbauer Spektroskopisinin kömürdeki ve kömürle ilişkili maddelerdeki çoklu (multiple) demir türlerini belirlemede önemli bir teknik olduğu bulunmuştur. Mössbauer spektroskopisinin ve FT-IR nin bir kombinasyonu bitümlü kömürdeki minerallerin düşük sıcaklık oksidasyonunu incelemek için kullanılmıştır [1,43].

**BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMADA KULLANILMIŞ OLAN LİNYİT
KÖMÜRLERİNİN OLUŞUM BÖLGELERİNİN TANITIMI
[44,45]**

Ülkemizin bugün belirlenmiş toplam linyit rezervi 7.6 milyar ton olup, bunun yaklaşık %79'u görünür, %15'i muhtemel, %6'sı ise mümkün rezervlerdir.

Büyükölük bakımından Orta Anadolu Bölgesi 3.7 milyar tonluk rezerv ile Türkiye genelinde birinci sırada yer almaktadır; buna karşın, ısıı değeri en düşük olan linyitlerimiz bu bölgede bulunmaktadır.

Kuzeybatı Anadolu Bölgesi toplam 1.325 milyar ton ve görünür 1.058 milyar tonluk rezervi ile ikinci sırada yer almaktadır. Bu bölgede üretilen kömür, ısıı değeri nispeten yüksek olduğu için ülkemiz linyitleri içerisinde çok önemli bir yer tutmaktadır.

Türk linyitlerinin toplam rezervinin %16'sı görünür, görünür rezervinin ise %6'sı Kuzey Orta Anadolu Bölgesi'ndedir.

Rezerv büyüklüğü açısından Güneybatı Anadolu Bölgesi dördüncü sırada yer almaktadır. Türkiye toplam rezervinin %7.9'u, görünür rezervinin ise %9.4'ü bu bölgede bulunmaktadır.

Türkiye toplam rezervinin %4.46'sı Trakya Bölgesinde bulunmaktadır. Bölgedeki linyitlerin ortalama ısıı değeri yaklaşık olarak 2500 Kcal/kg'dır.

Rezerv büyüklüğü bakımından sonuncu sırada Doğu Anadolu Bölgesi yer almaktadır. Toplam 276 milyon tonluk rezervin %52'si görünür, %47'si muhtemel ve %0.87'si ise mümkün rezerv olarak belirlenmiştir.

Ülkemiz linyit kömürlerinin mineral madde analizlerinin saptanmasını amaçlayan çalışmamızda kullanılmış olan linyit kömürü örnekleri Türkiye'nin farklı özelliklere sahip çeşitli yörelerinden kaynaklanmaktadır.

- L-1 Çayırhan-Ankara
- L-2 Aşkale-Erzurum
- L-3 Bağyaka-Muğla
- L-4 Merkezler-Bolu
- L-5 Çan-Çanakkale
- L-6 Dodurga-Çorum
- L-7 Akpınar-İstanbul
- L-8 Ciftalan-İstanbul
- L-9 Gediz-Kütahya
- L-10 Ilgın-Konya
- L-11 Mengen-Bolu
- L-12 Mihalıççık-Eskişehir
- L-13 Milas-Muğla
- L-14 Orhaneli-Bursa
- L-15 Seyitömer-Kütahya
- L-16 Soma-Manisa
- L-17 Tepebaşı-Konya
- L-18 Tınaz-Muğla
- L-19 Karakaya-Tekirdağ
- L-20 Tuncbilek-Kütahya
- L-21 Yatagan-Muğla
- L-22 Merzifon-Amasya
- L-23 Sorgun-Yozgat
- L-24 Yeniköy-İstanbul
- L-25 Elbistan-Kahramanmaraş

yörelerindeki kamu veya özel şirketlerce işletilen ocaklardan alınmış olan linyit kömürü örnekleriyle çalışılmıştır.

Türkiye genelinde toplam rezervi en yüksek olan 5 bölgeye ait linyit kömürü numuneleri çalışmamızda yer almıştır. Kullanılan Türk linyitlerine ait örnekler içerisinde toplam rezerv bakımından 3146 milyon ton ile Elbistan-Kahramanmaraş birinci; 300 milyon ton ile Çayırhan-Ankara ikinci; 253.104 milyon ton ile Tunçbilek-Kütahya üçüncü; 227.202 milyon ton ile Seyitömer-Kütahya dördüncü; 207 milyon ton ile Karakaya-Tekirdağ beşinci; 180.7 milyon ton ile Soma-Manisa altıncı sıradadır.

3.1. Çayırhan-Ankara Bölgesi

Ankara'ya 100 km uzaklıktaki Beypazarı'nın yaklaşık 30 km batısında bulunan bu bölgede kömür 80-95 cm'lik bir kalker arakesme ile birbirinden ayrılmış iki damar halindedir. Üst damar 0.55-1.50 m kalınlıkta olmasına rağmen, arakesmelerin fazlalığı ve kalınlık değişmesi nedeniyle işletilemez durumdadır; esas işletilen alt damardır ve kalınlığı 0.6-2.0 m arasında değişmektedir. Kömürün yayılım alanı 60 km²'dir. Alt Miosen yaşlı olan bu linyit parlak renklidir. Bölgedeki zuhurlar; Karaköy, Uluköy, Çayırhan, Tepeköy, Hırkaköy ve Mustafa'dır. Toplam rezerv 300 milyon ton'dur.

3.2. Aşkale-Erzurum Bölgesi

Bu linyit yatağı Aşkale'nin yaklaşık 13 km güneybatısındadır.

Kükürtlü linyit formasyonunun alt kısımları sarıgri kumtaşı ve konglomeralardan, yukarı kısımları koyu gri ve sıkı marnlardan oluşmuştur. Marnların içinde birkaç linyit damarı vardır. Linyit formasyonunun yaşı

henüz kesinlikle belirlenmiş olmamakla beraber, Üst Mio-sen olduğu düşünülmektedir. Kükürtlü işletmesinde 0.55-1.20 m kalınlıkları arasında altı damar vardır. Kömür damarlarında çok sayıda marnlı arataş görülür.

Bu bölgede küçük bir linyit yatağı söz konusu olmakla beraber, Doğu Türkiye'nin yakıt sıkıntısı nedeniyle yöresel açıdan önemlidir. 1.5 milyon ton olan toplam rezervi ile bu çalışmada kullanılmış linyit numuneleri arasında en düşük rezerve sahip olanıdır.

3.3. Bağıyaka-Muğla Bölgesi

Bağıyaka Muğla'ya 29 km uzaklıktadır. Yerkesik'in batısından Bağıyaka'ya kadar çoğu tektonik bakımdan sınırlı bloklar halinde Neojen sedimentleri vardır ve bunlar Turgut, Sekköy ve Yatağan formasyonlarına dahildirler. Ortalama kömür kalınlığı 13 m'dir. 17.3 milyon ton'luk toplam rezerve sahiptir.

3.4. Merkezler-Bolu Bölgesi

Bolu'nun 35 km kuzeydoğusunda uzanan bu kömürlü saha, 1.0-2.5 km genişliğinde, 50-60 km uzunluğundadır. Kalkerli çökellerin depolanmasından hemen sonra linyit oluşumu başlamış, yeşilimsi gri-yeşil, kil ve killi marnların teşkil ettiği seride bu oluşum devam etmiştir. Lütesien'e (Orta Eosen) dahil edilen kömürlü formasyonun kalınlığı 90 m civarındadır. Kömür sahada üç damar halinde görülür; alttaki iki damarın kalınlıkları 0.4-2.7 m arasında, üst damarınki ise 0.5-1.8 m arasındadır. Bölgenin muhtemel toplam rezervi yaklaşık 12 milyon ton kadardır.

3.5. Çan-Çanakkale Bölgesi

Çan ilçesi civarında doğu-kuzeydoğu, batı-güneybatı yönünde uzanan kömürlü bir alan bulunmaktadır.

Havzayı linyit jeolojisi bakımından üç büyük alan halinde incelemek olasıdır:

- a) Çomaklı, Helvacı ve Yenice yörenleri: Bazı yerlerde kalınlığı 15-20 m'ye ulaşabilen ortalama 2 m kalınlığında bir damar bulunmaktadır. Havzanın güneyi çok faylanmıştır,
- b) Çan-Duraliğa yöresi: Linyitli horizon 50 m kalınlığa sahiptir. Havzanın doğusunda açık olarak işletilen bir damar bulunmaktadır. Batıda bu damar yatay olarak steril formasyonlara geçer,
- c) Bayatlı yöresi: Oldukça önemli bir rezerve sahiptir.

Çan-Duraliğa önemli bir rezerve sahip olup, açık işletme ile üretilebilecek toplam rezervi 115 milyon ton; kapalı işletme ile üretilebilecek toplam rezervi ise 13 milyon tondur.

3.6. Dodurga-Çorum Bölgesi

Dodurga kömür zühurları, Çorum'un yaklaşık 40 km kuzeybatısında, Dodurga-Alpagut ve Totusköy civarındadır.

Linyit horizonunun yaşı genç olup Orta ve Üst Miyo-sen'dir. Linyit, siyah, parlak ve kolay kırılabilir. En önemli damar üst damar olup 9.2 m kalınlığındadır. Toplam rezervi 22 milyon tondur.

3.7. Gediz-Kütahya Bölgesi

Zuhurlar, Gökler Köyü'nün 2 km, Sazköy'ün 3 km kuzey-doğusundadır. Kömürlü saha 6 km uzunluğunda, 3 km genişliğindedir; aralarında kalınlığı 3-6 m arasında değişebilen bir sediman topluluğu bulunan iki damar vardır. Üst damar 1.15-1.50 m, alt damar ise, 1.0-1.5 m kalınlıktadır. Gediz linyiti sert ve parlaktır. Çalışmamızda kullanılmış olan örnekler arasında en yüksek ısı değere ve en düşük nem içeriğine sahip olmasına karşın, kükürt içeriği en yüksek olan numunelerdendir. Bu kömür yatağının toplam rezervi 12.5 milyon tondur.

3.8. Ilgın-Konya Bölgesi

Ilgın-Konya arası yaklaşık 60 km'dir. Tabakalı kum, konglomera ve pliyosen marnları içinde yaklaşık 1.5 m kalınlığında humuslu bir tabaka oluşmuş ve içinde yumrulu marnlar ile 0.50 m kalınlığında donuk bir linyit tabakası meydana gelmiştir. Yatay yönde değişik kalınlıklar görülmektedir; zuhur yerel olarak önem taşımaktadır ve toplam rezervi 10 milyon tondur.

3.9. Mengen-Bolu Bölgesi

Bu bölge Bolu'nun 50 km kuzeydoğusundadır. Kömür burada üç damar halindedir. Toplam kömür kalınlığı 1.5-3.0 m arasında değişmektedir. Bölgede Kuzgölköy, Seyreköy, Göçesu, Hızlardere gibi işletmeye uygun olmayan küçük damarlar vardır. Toplam rezervi 20 milyon ton olan ve yayılım alanı 8 km² olan Mengen linyitinin jeolojik yaşı Orta Eosen olarak belirlenmiştir. Çalışmamızda kullanılmış olan linyit örnekleri içerisinde en yüksek kükürt içeriğine sahip olmaktadır. Türk linyitleri içerisinde oldukça yüksek bir ısı değere sahiptir.

3.10. Mihalıçcık-Eskişehir Bölgesi

Mihalıçcık, Eskişehir'e 100 km uzaklıktadır. Kömürün yayılım alanı yaklaşık olarak 29 km²'dir. Linyit yatağının özellikleri:

- a) Kömürün kalınlıkları: en az 1.00 m
en çok 5.60 m
ortalama 2.24 m
- b) Kömürün derinlikleri: en az 22.10 m
en çok 366.45 m
ortalama 187.00 m

Bölge 1982 yılı itibariyle 57.40 milyon ton görünür ve 33.40 milyon ton üretilebilir rezerve sahiptir. kapalı işletme yöntemiyle üretim yapılmaktadır.

3.11. Milas-Muğla Bölgesi

Sekköy zuhuru Ören'e yaklaşık 17 km uzaklıktadır. Kömür kapsayan tabakalar doğudaki havza kenarında bir fayla sınırlanmış olup, kuzeyde havza kenarında bulunmaktadır. Sahanın tümü içinde pek az kaymış ve kıvrılmış bir fay tektoniği hüküm sürmüştür. Kömür kapsamlı sahanın güney kenarında yaklaşık 8 m kalınlığındaki damar içinde kömür açık işletme ile üretilmektedir. Kömür tabakaları çoğunlukla ince tabakalı, bol bitki ve odun artıklı yumuşak linyitden oluşmuştur. Bunlar genellikle hafif killi veya kil ve tatlı su molüskleri bakımından zengindir. Bölgenin toplam rezervi 44 milyon tondur.

3.12. Orhaneli-Bursa Bölgesi

Orhaneli yerleşme merkezinin batısına düşen Burmu kömür havzasında Neojen öncesi kayalar şistlerden ve volkanik kayalardan ibarettir. Neojene dahil edilen çökeller Alt-Orta Miyosen yaşlı kaide konglomeralarından

sonra gelen kömürlü marn horizonundan oluşmuştur. Daha üstte Pliosen'de meydana gelmiş volkanik kökenli kayalar vardır. Kömürün yaşı Mio-Pliosen'dir. Bu bölgede üretilen kömür sert ve kaliteli bir linyittir. 58.164 milyon ton toplam rezerve sahiptir.

3.13. Seyitömer-Kütahya Bölgesi

Seyitömer yaklaşık 24 km'lik bir yol ile Kütahya'ya bağlıdır. Seyitömer sahası yaklaşık 500 km² büyüklüğünde ve genç Tersiyer'e ait bir havza olup, Tunçbilek ve Soma sahalarının yanı sıra Batı Türkiye'nin en önemli linyit zuhurlarını kapsar. Çok sayıda arataş katları ile 22 m kalınlığa erişen linyit kapsayan anadamar horizonu, ekonomik bakımdan büyük önem taşır; buna karşın, humuslu üst damar 0.2-1.0 m kalınlığında kömür içermektedir. Seyitömer kömürü yumuşak linyit karakterindedir. Anadamarın en alttaki 5.0-6.0 m'lik kısmı çok küllüdür. Batıya gidildikçe kül ve arataş miktarının arttığı görülmektedir. Seyitömer linyiti 227.202 milyon tonluk toplam rezerve sahiptir.

3.14. Soma-Manisa Bölgesi

Türkiye'nin en önemli kömür yataklarından birine sahip olan Soma, Merkez (Işıklar), Deniz, Bakırçay ve Ünen linyit zuhurlarını içermektedir. Alt Miosen yaşı adı verilen bu kömür siyah renkli ve parlaktır. Ekonomik açıdan çok değerli olan anadamar 10-15 m kalınlığındadır.

180 milyon ton toplam rezerve sahip olan Soma bölgesi linyiti koklaşma özelliği gösterir. Isıl değer açısından ülke linyitleri içinde önemli bir yeri vardır.

3.15. Tepebaşı-Konya Bölgesi

Tepebaşı bölgesi Konya'dan yaklaşık 200 km uzaklıktadır. Kömür yatağının özellikleri şöyledir:

- a) Kömür kalınlıkları: en az 0.82 m
en çok 5.72 m
ortalama 3.50 m
- b) Kömür derinlikleri: en az 22.55 m
en çok 112.55 m
ortalama 67.00 m

Saha açık ve kapalı olarak işletilmekte ve 6.2 milyon ton'luk toplam rezerve sahiptir.

3.16. Tınaz-Muğla Bölgesi

Tınaz köyü 6 km'lik bir yolla Muğla-Yatağan asfaltına bağlıdır. Tınaz-Muğla arası yaklaşık 20 km'dir. Tınaz'dan yaklaşık 1.0-1.5 km genişliğinde ve 3 km uzunluğunda bir neojen şeridi, Haramipınar'ın güneyinde güneybatıya uzanmaktadır ve çepeçevre faylarla sınırlanmıştır. Havzada 7.2 ve 15.3 m kalınlığında iki damar bulunmaktadır. Damar kalınlığı kuzeydoğu ve güneybatıya doğru artmaktadır. Saf kömür ancak 3 m kalınlığındadır. Linyit kömür damarının örtüsü kuzeydoğuda 5-8 m, güneybatıda 150-170 metredir. Kül ve nem içeriği oldukça yüksek olup, 27.23 milyon ton'luk toplam rezerve sahiptir.

3.17. Karakaya-Tekirdağ Bölgesi

Bölgedeki kömür yatakları, Oligosen yaşlıdır. Kömür damarının kalınlıkları 0.50-5.47 m arasında değişmektedir. Bölgenin toplam linyit rezervi 207 milyon ton'dur.

3.18. Tunçbilek-Kütahya Bölgesi

Tunçbilek linyiti Tavşanlı'nın batı ve kuzeyindeki genişce bir alana 70-90 m kalınlığındaki tek bir damar halinde yayılmış bulunmaktadır. Kömür horizonunun kapsadığı jeolojik damarın 7 m kalınlığı bulunmaktadır. Damarda çok sayıda killi marnlı arataşı vardır. Bu bölgede üretilen kömür sert ve parlaktır. Tunçbilek havzasının toplam rezervi 253 milyon ton'dur.

3.19. Yatağan-Muğla Bölgesi

Zuhur Yatağan'a 8 km uzaklıktadır. Eskihisar Neojen bloku, batı, doğu ve güneyden faylarla sınırlanmıştır.

Kömür üst Miyosen yaşlıdır. Kömür üç yörede mevcuttur: 1) Eskihisar'da 2.5 km²'lik bir alanda ortalama 11 m kalınlıkta bir kömür damarı mevcuttur; 2) Bağcılar'da 3.5 km²'lik bir alanda ortalama 4 m kalınlıkta bir kömür damarı vardır; 3) Taşkesik'de ise 4 km²'lik bir alanda ortalama 1 m kalınlıkta bir kömür damarı bulunur. Bu bölgenin kömürü hafif killi, yumuşak linyitten ibarettir. Kömür yatağında ince arataş tabakaları mevcuttur. Yatağanın büyük bir kısmının açık işletmeye alınması mümkündür. Bölgenin toplam rezervi 130 milyon tondur.

3.20. Merzifon-Amasya Bölgesi

Halen Eski ve Yeni Çeltik çevresinde işletilmekte olan linyit damarı 1.5-2.5 m kalınlığında ve kıvrımsızdır. Alt-Orta Eosen yaşlı linyit kömürü; kaba, sıkı, parlak ve yüksek kalitelidir. Ekonomik bakımdan önemli olan bu bölgede çeşitli etüdler yapılmak suretiyle muhtemel rezervin 2.5 milyon ton, mümkün rezervin ise 1.5 milyon ton olduğu belirlenmiştir. Bölgedeki zuhurlar

Kelleci Hanı, Diphacı Köy, Aşağı ve Yukarı Şamba Köyleridir. Bu bölgede üretilen linyit kömürü kükürt içeriğinin diğer bölgelere oranla az ve ısı değeri yüksek oluşu nedeniyle ülkemiz linyitleri içinde önemli bir yere sahiptir.

3.21. Sorgun-Yozgat Bölgesi

Sorgun, Yozgat'a yaklaşık 38 km mesafededir. Havza yaklaşık 100 km² büyüklüğündedir ve linyit Alt Eosen yaşlıdır. Kömür kalınlığının en fazla olduğu alan sahalarının doğu kesiminde 0.5 km² büyüklüğündedir, daha güneydeki kalınlıklar 0.5-0.9 metreden ibarettir. Bölgede iki arataş ile birbirinden ayrılan bu damarlardan alttaki 2 m, üstteki ise 1 m kalınlığındadır. Bölge 20 milyon ton'luk toplam rezerve sahiptir.

3.22. Yeniköy-İstanbul Bölgesi

Bu kömür yatağı Karaburun-Terkoz yoluna 4 km mesafededir. Linyit kömür zuhurlarının çoğunun kalınlığı 0.3-2.0 m arasında değişmektedir ve Oligosen yaşlıdır.

3.23. Elbistan-Kahramanmaraş Bölgesi

Yukarı Ceyhan havzasında yer alan Elbistan-Göksun-Afşin Ovalarının kuzey ve kuzeybatısındaki 120 km²'lik bir alana yayılan kömür zuhuru, Türkiye'nin en büyük linyit yatağını oluşturur.

Elbistan linyit zuhurları, çoğunlukla Paleozoyik ve Mesozoyik masif kalkerlerden meydana gelmiş olan dağlar arası Toros Havzasına bağlıdır. Bölgedeki kömür oluşumu Pliyosen yaşlıdır. Şimdiye kadar rastlanan en büyük kömür kalınlıkları, 84 m ile Çöllolar Havzasında Kışlaköy'de saptanmıştır. Kömür 120 km²'lik bir alana yayılmış olup ortalama damar kalınlığı 39 metredir. Kömür

sahanın büyük bir kısmında açık işletmeyle elde edilecek oranda yüzeye yakındır. Nem ve kül içeriği yüksek olan bu linyitin ısı değeri ise oldukça düşüktür.

Bölgenin rezervi; görünür 1.770 milyar ton muhtemel rezerv ise 1.376 milyar ton olarak hesaplanmıştır.



BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

4.1. Kullanılan Linyit Numunelerine Uygulanan Analizler

4.1.1. Mineral Madde Tayini

Türkiye'nin 25 değişik yöresinden toplanmış olan linyit numunelerine uygulanan mineral madde tayini ISO-602 standardına göre gerçekleştirilmiştir.

Bu analizde izlenen yöntem; kömür numunelerinin inorganik kısmının klorür ve florür asidi çözeltileri kullanılarak ekstrakte edilmesini esas almaktadır.

Kullanılan Kimyasal Maddeler:

- 1) Klorür asidi ($d=1.18$ g/ml , 10 N),
- 2) Klorür asidi ($d=1.09$ g/ml , 5 N),
- 3) Florür asidi ($d=1.13$ g/ml)

dir.

Tanecik boyutu 250 mikron'un altına indirilmiş olan 4 gr'lık kömür numunesi, 600 ml'lik kapaklı bir behere konur ve üzerine 40 ml 5 N klorür asidi çözeltisi ilave edilerek 328-333 K de tutulan bir su banyosu üzerinde 45 dakika bekletilir. Bu süre boyunca her 5 dakikada bir karıştırılır. Bu süre sonunda beher su banyosu üzerinden alınarak sıvı ve kömür fazlarının birbirinden ayrılması için 10 dakika bekletilir ve çözelti nuçe erleni ile siyah bantlı süzgeç kağıdı kullanılarak süzülür. Filtre edilen kömür, yaklaşık 100 ml sıcak destile su

ile yıkanır ve 373 K'deki havalandırmalı bir etüvde kurumaya bırakılır. Kömür, kurumuş süzgeç kağıdının üzerinden dikkatlice alınarak behere konur ve üzerine 40 ml florür asidi çözeltisi ilave edilerek su banyosu üzerinde 45 dakika bekletilir. Yukarıda anlatıldığı şekilde tekrar süzme, yıkama ve kurutma işlemleri yapılır. Süzgeç kağıdı üzerinden alınan kömür, 50 ml 10 N klorür asidi çözeltisi ile birlikte behere konularak 45 dakika su banyosu üzerinde bekletilir. Kömür-asit çözeltisi karışımı nuçe erleni ile siyah bantlı süzgeç kağıdı kullanılarak süzülür ve yıkama suyunun pH'ı yaklaşık 7 olana kadar sıcak su ile yıkanır. Daha sonra, filtre edilmiş kömür 373 K'deki havalandırmalı etüvde kurumaya bırakılır; kurumuş kömürün topakcıkları giderildikten sonra etüvden çıkarılıp tartımı alınır.

İncelenen linyit numunesinin % mineral madde içeriği aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanır:

$$M.M.(%) = \frac{M_1 - M_2 + P + HCl + 1.1 * A}{M_1} * 100 \quad (4.1)$$

Bu ifadede M.M.(%), yüzde mineral madde içeriğini; M_1 , orijinal kömür numunesinin miktarını; M_2 , ekstraksiyon sonunda ele geçen kömür numunesinin miktarını; HCl, ekstrakte edilen kömür numunesinin bünyesinde tuttuğu klorür asidi miktarını; A, ekstrakte edilen kömür numunesinin içerdiği kül miktarını göstermektedir.

4.1.2. Pirit Tayini

Pirit tayini, ASTM D 2492 standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir.

Kullanılan Kimyasal Maddeler:

- 1) Nitrik asit çözeltisi (1 + 7),
- 2) Hidrojen peroksit (% 30'luk),
- 3) Amonyak (d=0.90 g/ml),
- 4) Amonyum klorür (katı),
- 5) Klorür asidi çözeltisi (2 + 3),
- 6) Kalay klorür çözeltisi (5 gram $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 10 ml derişik klorür asidi çözeltisinde çözölüp destile su ile 100 ml'ye tamamlanır),
- 7) Civa klorür çözeltisi (8 gram civa klorür 100 ml sıcak destile suda çözölüp soğutulur ve filtre edilir),
- 8) Sülfürik asit-fosforik asit-mangan sülfat karışımı (75 gram $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 500 ml soğuk destile suda çözölür ve yavaşca 150 ml derişik sülfirik asit, 150 ml derişik fosforik asit ilave edilerek destile su ile 1 litreye tamamlanır),
- 9) Potasyum permanganat çözeltisi (0.0503 N).

1 gr'lık kömür numunesi, 50 ml nitrik asit çözeltisi ile birlikte 500 ml'lik şilifli bir erlene konur ve geri soğutucu altında manyetik karıştırıcılı bir ısıtıcı üzerinde 30 dakika süreyle ısıtılır. Bu süre sonunda, erlendeki çözelti, nitrik asit çözeltisi ile iki kez yıkanmış bir beyaz bantlı süzgeç kağıdından süzölür. Süzgeç kağıdı üzerindeki kömür, 6 kez nitrik asit çözeltisi ile yıkandıktan sonra kömür atılır; süzöntü ise daha sonraki analizler için 600 ml'lik bir beherde toplanır.

Süzöntünün turuncu-kırmızı arasında bulunan rengi, 2 ml %30'luk hidrojen peroksit ilave edilip 5 dakika süreyle kaynatılmakla giderilir.

Rengi giderilmiş olan süzöntü, kaynama noktasına kadar ısıtılır ve damla damla eklenen amonyak ile demir iyonları, demir hidroksit halinde çöktürölür.

Demiri çöktürülmüş süzünüyü içeren beher, bir saat camı ile kapatılır ve 1 dakika süreyle kaynatıldıktan sonra beyaz bantlı süzgeç kağıdından süzölür; süzgeç kağıdının üzerindeki çökelti, eser miktarda amonyum klorür ve amonyak ilave edilmiş sıcak su ile altı kez yıkanır. Süzünü atılır; çökelti daha sonraki analizler için saklanır.

Süzgeç kağıdı üzerindeki demir hidroksit, 15-25 ml sıcak klorür asidi çözeltisi ile çözölür ve sıcak su ile yıkanır; çözelti kaynayınca kadar ısıtılır; ferrik demirin rengi kaybolana kadar damla damla kalay klorür eklenerek karıştırılır; beherin cidarları su ile yıkanır ve çözelti hızlı bir şekilde oda sıcaklığına soğutulur; 10 ml doymuş civa klorür çözeltisi konularak karıştırılır; beherin içi tekrar su ile yıkanır ve çözelti 2-3 dakika kendi haline bırakılır; 20 ml sülfürik asit-fosforik asit-mangan sülfat karışımı ilave edilerek çözelti 200 ml'ye tamamlanır ve potasyum permanganat ile titre edilir.

İncelenen linyit numunelerinin piritik demir dışındaki demir içeriği çok düşük olduğundan, piritik kükürt hesaplamalarında kullanılan formüller basitleştirilmiş ve aşağıdaki ifade elde edilmiştir.

$$\% \text{ Pirit} = \frac{A}{W_1} \cdot N \cdot 6.412 \quad (4.2)$$

Bu ifadede A, titrasyon çözeltisinin hacmi; W₁, nitrik asit ile ekstrakte edilen kömür numunesinin miktarı; N, titrasyon çözeltisinin normalitesidir.

4.1.3. Kısa Analiz

Kullanılmış olan tüvonan linyit numunelerine ASTM standartlarına uygun olarak; nem [46], uçucu madde [47], kül [48] ve ısı değeri [49] tayinleri yapılmıştır.

4.1.4. Porozite Tayini

Kömür numunelerinin gözeneklerinin ve yüzey alanlarının saptanmasında kullanılan Quantachrome marka cihaz iki kısımdan oluşmaktadır:

- 1) Doldurma hücresi ve
- 2) AUTOSCAN-33 basınç hücresi.

Birinci kısımda, gözeneklerde tutulan hava vakum uygulanarak alınır ve civanın numune kabına girmesi sağlanır. İkinci kısımda ise yüksek basınç uygulanarak civanın gözeneklere girmesi sağlanır. Birinci kısımda, yarıçapı 4-200 µm olan gözeneklerin hacmi ölçülür; ikinci kısımda ise basınç sabit bir hızla 33 000 psig'a artırılarak çapları 0.032-7 µm aralığında olan gözeneklerin hacmi saptanır. Her iki kısımda da civanın gözeneklere girmesi sonucu düşen civa seviyesi ölçülür ve gözenek hacmi ile aşağıdaki Washburn eşitliği [50] kullanılarak gözenek yarıçapı hesaplanır.

$$p \cdot r = -2 \cdot \gamma \cdot \cos \theta \quad (4.3)$$

p = Uygulanan basınç (psig),
 r = Gözenek yarıçapı (A°),
 γ = Civanın yüzey gerilimi (dyn/cm),
 θ = Civanın ıslatma açısı

Ölçülen değerler bir paket bilgisayar programı yardımı ile değerlendirilerek numunenin yüzey alanı ve gözenek çap dağılımları saptanır.

4.2. Mineral Madde İzolasyonu

Ülkemizin çeşitli bölgelerinden toplanmış olan 15 linyit numunesinin mineral maddesi, performik asit oksidasyonu yöntemi ile izole edilmiştir.

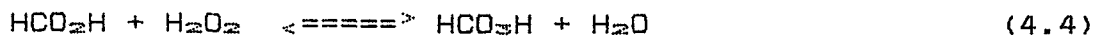
Kullanılan Kimyasal Maddeler:

- 1) Formik asit (%99'luk)
- 2) Hidrojen peroksit (%35'lik)

Hassas bir şekilde tartılan 4 gr'lık kömür numunesi, 1000 ml'lik şilifli bir erlene konularak, üzerine 100 ml formik asit ilave edilir. Erlen 323 K de tutulan bir su banyosuna oturtulur. Erlenin üzerine, bir geri soğutucu ve bir ayırma hunisi yerleştirilir. Karıştırma amacıyla manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Çözeltinin sıcaklığı işlem süresince ölçülerek kontrol altında tutulur.

Ayırma hunisine konan hidrojen peroksit ,başlangıçta çok yavaş olmak üzere damla damla erlen içine gönderilir. Sıcaklık yükselmesi gözlemlendiğinde hidrojen peroksit beslemesi durdurularak sıcaklık, su banyosu içindeki sıcaklığa eşit oluncaya kadar beklenir. Sabit sıcaklığa ulaşıldığında yeniden hidrojen peroksit beslemeye devam edilir.

Hidrojen peroksit ile formik asit arasında oluşan tepkime aşağıdaki denklemle ifade edilebilir:



Tepkime sonunda oluşan performik asidin kömürü oksitlediği, çözelti içerisinde kabarcık çıkışının görülmesinden anlaşılmaktadır. Oksidasyon hızlı olduğunda, bu kabarcıklar çözeltinin yüzeyinde bir köpük tabakası şeklinde birirmektedir.

Koyu kahverengi ile siyah arasında değişen çözelti rengi, oksidasyon ilerledikçe açılmaya başlar. Kömürün tümü oksitlendiğinde çözeltinin rengi kullanılmış olan linyit numunesinin külünün rengine çok yaklaşır.

Kömürün organik kısmının oksidasyonu tamamlandığında çözelti mavi bantlı süzgeç kağıdından süzülür. Süzgeç kağıdının üzerindeki derişikleşmiş mineral madde, yıkama suyunun pH'ı 7 olana kadar su ile yıkanıp 303 K'deki bir etüvde 24 saat süreyle kurutulur.

4.3. X-Işını ile Mineral Madde Analizi

Tanecik boyutu 150 mikronun altına indirilmiş mineral maddelere, bileşenlerinin belirlenmesi amacıyla XRD yöntemi uygulanmıştır.

XRD diyagramlarının elde edilmesinde, bakır hedef maddeli Philips marka (PW 1140/90) X-ışınları difraktometresi kullanılmıştır. 50 KV-20 mA'de çalıştırılan cihazda, elde edilecek K β ışınlamalarının etkisini azaltmak amacıyla Ni filtre kullanılmıştır. Numunelere ait X-ışınları difraksiyon diyagramları $2\theta = 5-70^\circ$ aralığında kaydedilmiş ve elde edilen veriler, söz konusu numunelerde oluşan kristal yapıları maddelerin karakteristik çizgilerinin belirlenmesi için yeterli olmuştur.

4.4. Deneysel Sonuçlar

Kömür numunelerine ASTM standartlarına göre uygulanmış olan kısa analizin sonuçları Tablo 4.1.'de görülmektedir. Numunelerin nem içerikleri %2.0-48.0; kül içerikleri %6.2-40.6; uçucu madde içerikleri ise %22.2-46.4 arasında değişmektedir. Görüldüğü gibi bu çalışmada kullanılmış olan linyit numunelerinin kısa analiz sonuçları geniş aralıklarda değişmektedir.

Numunelerin oksijen kalorimetre bombasında saptanmış olan ısı değerleri 10.3-27.7 MJ/kg arasında değişmektedir (Tablo 4.2.).

İzole edilmiş mineral maddelerin X-ışını analiz sonuçları Tablo 4.3.'te, ASTM standardına göre üretilmiş olan küllerinki ise Tablo 4.4.'te görülmektedir.

Linyit numunelerinin mineral madde içerikleri Tablo 4.5.'de görüldüğü gibi, % 7.68-47.97 arasında değişmektedir.

Linyit numunelerinin porozite, yüzey alanı ve ortalama gözenek çapları Tablo 4.6.'da görülmektedir.

Tablo 4-1 Linyit Numunelerinin ASTM Standartlarına Göre Gerçekleştirilmiş Olan Kısa Analiz Sonuçları

Numune Kodu	Nem (%)	Uçucu Madde (%)	Sabit Karbon (%)	Kül (%)
L 01	10.5	32.2	25.1	32.2
L 02	4.4	22.2	32.8	40.6
L 03	15.7	36.1	16.4	31.8
L 04	9.6	39.2	40.2	11.0
L 05	10.5	36.8	40.6	12.1
L 06	19.9	30.3	35.8	14.0
L 07	27.6	39.8	22.8	9.8
L 08	24.2	38.4	31.2	6.2
L 09	2.0	32.0	51.6	14.4
L 10	14.0	36.1	23.3	26.6
L 11	7.2	46.4	39.1	7.3
L 12	25.3	28.7	16.7	29.3
L 13	16.2	40.9	10.3	32.6
L 14	15.9	41.0	36.4	6.7
L 15	35.4	32.2	23.4	9.0
L 16	12.5	32.3	32.3	22.9
L 17	17.9	37.3	26.1	18.7
L 18	27.0	34.4	18.0	20.6
L 19	14.1	33.4	39.8	12.7
L 20	13.9	24.6	22.3	39.2
L 21	40.4	32.1	12.3	15.2
L 22	6.4	28.6	37.4	27.6
L 23	5.9	31.8	53.4	8.9
L 24	27.5	34.4	24.0	14.1
L 25	48.0	28.2	11.8	12.0

Tablo 4-2 Linyit Numunelerinin
Isıl Değerleri (MJ/kg)

Numune Kodu	Üst Isıl Değer	Alt Isıl Değer
L 01	11.6	10.47
L 02	15.3	14.45
L 03	12.9	11.40
L 04	23.1	21.68
L 05	22.1	20.75
L 06	18.6	16.95
L 07	18.8	16.87
L 08	19.2	17.23
L 09	28.2	27.08
L 10	15.5	14.23
L 11	27.4	26.01
L 12	13.2	11.59
L 13	13.6	12.13
L 14	21.6	20.01
L 15	15.5	13.38
L 16	20.5	19.24
L 17	17.6	16.10
L 18	16.5	14.64
L 19	21.1	19.68
L 20	13.4	12.13
L 21	14.8	12.80
L 22	20.1	19.02
L 23	28.9	27.68
L 24	13.8	12.26
L 25	12.4	10.27

Tablo 4.3. X-Işını Analiz Sonuçları

Numune Kodu	Kuvars	Tridimite	Hematit	Magnetit	Goethit	Szomolnokit	Rozenit	Bassanit	Kaolinit	Ca-SO ₄ -hidrat	Epidot	Diaspor	Ankerit	İllit	Ortoklas	Na-Al-SiO ₂ -hidrat	Na _{0.4} -K _{0.6} -Al-Si-oksit	Anhidrit	Rutil	Pirit*
L1	X					X					X	X	X	X		X				X
L3	X			X					X					X						X
L4	X								X											X
L5	X	X	X	X	X		X		X	X										X
L6	X	X				X	X		X	X										X
L10	X													X	X			X		X
L12	X		X			X		X			X		X			X				X
L15	X	X					X		X	X	X			X						X
L16	X			X		X	X	X	X											X
L17	X													X	X					X
L18	X								X					X			X		X	X
L19	X			X			X		X											X
L20	X	X	X	X	X		X		X	X										X
L24	X	X		X			X		X											X
L25	X	X	X	X	X				X	X				X		X				X

* Kimyasal yöntemle saptanmıştır.

Tablo 4.4. Kül Numunelerinin X-Işını Analiz Sonuçları

Numune Kodu	Kuvars	Hematit	Anhidrit	Anortit	Feldspars	Mullit	Gehlenit	Metakaolinit
L1	X	X	X	X	X	X	X	X
L3	X	X	X	X	X	X		X
L4		X	X		X			
L5	X	X	X	X		X	X	
L6	X	X	X	X	X		X	
L10	X	X	X	X	X	X		X
L12	X	X	X	X	X	X		X
L15	X	X	X	X	X	X	X	
L16	X	X	X	X	X	X		X
L17	X	X	X	X	X	X	X	
L18	X	X	X			X		X
L19	X	X	X	X	X		X	
L20	X	X						
L24	X	X	X	X	X		X	X

Tablo 4-5 Linyit Numunelerinin Mineral Madde Analiz Sonuçları (Kuru temel) ile Mineral Madde Faktörleri

Numune Kodu	Mineral Madde İçeriği (%)	Mineral Madde Faktörü
L 01	41.90	1.16
L 02	44.37	1.04
L 03	46.22	1.22
L 04	11.92	0.98
L 05	16.51	1.22
L 06	16.42	0.94
L 07	12.30	0.91
L 08	7.68	0.94
L 09	17.04	1.16
L 10	34.72	1.15
L 11	12.46	1.58
L 12	38.34	0.98
L 13	44.14	1.14
L 14	13.67	1.72
L 15	15.27	1.10
L 16	27.66	1.06
L 17	28.88	1.27
L 18	26.80	0.95
L 19	15.14	1.02
L 20	47.97	1.05
L 21	35.60	1.40
L 22	33.94	1.15
L 23	8.84	0.93
L 24	27.62	1.42
L 25	30.24	1.31

Tablo 4-6 Nemi Giderilmiş Linyit Numunelerinin Porozite, Yüzey Alanı ve Ortalama Gözenek Çapları

Numune Kodu	Porozite (%)	Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Çapı (Å)
L 01	49.88	5.19	1.46•10 ³
L 02	35.10	6.76	1.89•10 ²
L 03	33.74	2.26	9.42•10 ³
L 04	26.89	6.99	1.87•10 ³
L 05	24.73	16.00	8.08•10 ²
L 06	25.98	9.43	1.00•10 ³
L 07	37.91	6.37	2.18•10 ³
L 08	28.34	7.32	1.92•10 ³
L 09	20.29	6.30	1.43•10 ³
L 10	38.41	8.28	1.66•10 ³
L 11	29.63	7.25	2.04•10 ³
L 12	22.60	2.84	1.21•10 ²
L 13	38.98	7.23	2.58•10 ³
L 14	45.37	6.94	3.44•10 ³
L 15	34.57	7.47	3.74•10 ³
L 16	25.01	6.50	1.30•10 ³
L 17	26.07	7.06	1.20•10 ³
L 18	26.65	10.97	1.86•10 ³
L 19	24.40	6.53	1.69•10 ³
L 20	31.86	19.90	5.04•10 ²
L 21	29.31	2.57	1.74•10 ³
L 22	26.55	9.10	1.07•10 ³
L 23	26.74	16.47	7.20•10 ²
L 24	28.99	5.08	2.52•10 ³
L 25	42.37	6.94	3.02•10 ³

4.5. Sonuçların Değerlendirilmesi

4.5.1. Toplam Mineral Madde İçerikleri ile İlgili Değerlendirmeler

Bu çalışmada yeralan 25 linyit kömürünün mineral madde içerikleri oldukça geniş bir aralıkta değişmektedir: % 7.68-47.97.

Linyit numunelerinin ISO-602 standardına uygun olarak saptanmış olan mineral madde içerikleri ile, ASTM D 3174-73 standardı uygulanmak suretiyle gerçekleştirilmiş olan kül analiz sonuçları arasındaki ilişki araştırılmıştır. Numunelerin, kuru temelde hesaplanmış olan, mineral madde içerikleri ile bıraktıkları kül miktarları arasında oldukça kuvvetli bir ilişki olduğu Şekil 4.1'de görülmektedir. Yapılan regresyon analizi sonucu saptanan regresyon doğrusunun denklemi aşağıdaki gibidir:

$$\text{Mineral Madde (\%)} = 1.067 \cdot \text{Kül (\%)} + 1.537 \quad (4.5)$$

Regresyon katsayısı 0.9668 olarak belirlenmiştir.

25 değişik yöreden toplanmış olan Türk linyitlerinin kullanılması sonucu saptanmış olan (4.5) numaralı denklem, linyitlerimizin mineral madde içeriklerinin hesaplanmasında iyi bir yaklaşıklıkla kullanılabilir.

Kömürün mineral madde içeriğinin kül içeriğine oranına "mineral madde faktörü" adı verilmektedir. Bu çalışmada yeralan linyit numunelerinin mineral madde faktörleri 0.91-1.72 arasında değişmektedir. Sadece 5 linyit numunesi için bu faktör 1.3'ün üzerinde kalmaktadır; diğer 20 numune için ise 0.9-1.3 arasında değişmektedir.

Hidrat suyu kaybı ile karbonatların ve sülfürlerin ayrışması sonucu gerçekleşen ağırlık kaybı, kömürün yanması sırasında oluşan metal oksitlerin organik ve piritik kükürdün bir kısmı sülfat halinde tutmasıyla görülen ağırlık artışından fazla olduğunda, mineral madde faktörü birden büyük olmaktadır. Bu durum kullanılmış olan linyitlerden 18'i için geçerlidir. 7 linyit numunesinin yanması sırasında ise ağırlık artışına neden olan olayların fazlalığı nedeniyle mineral madde faktörü birin altında kalmıştır.

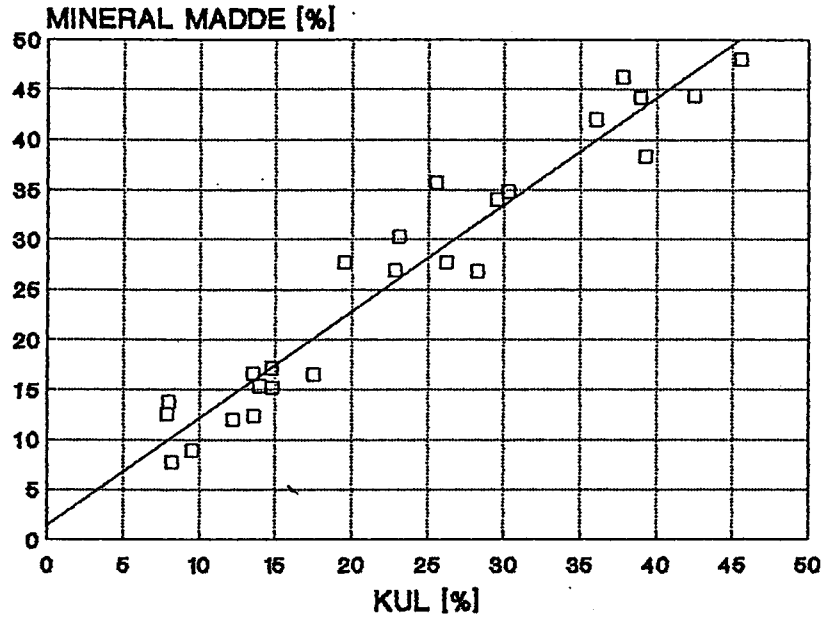
Bu çalışmada kullanılmış olan linyit numunelerinin mineral madde ve kül içerikleri ile, mineral madde faktörleri arasında net bir ilişki saptanamamıştır.

Kömürün yanabilen kısmı, yani, uçucu madde ve sabit karbon içeriklerinin toplamı "aktif madde içeriği" olarak tanımlanmaktadır. Linyit numunelerinin kuru temelde hesaplanmış mineral madde içerikleri ile aktif madde miktarları arasındaki ilişki Şekil 4.2'de görülmektedir. Mineral ve aktif madde içerikleri arasında doğrusala yakın bir ilişki mevcuttur. Gerçekleştirilmiş olan regresyon analizi sonucu saptanmış olan regresyon doğrusunun denklemi aşağıdaki gibidir:

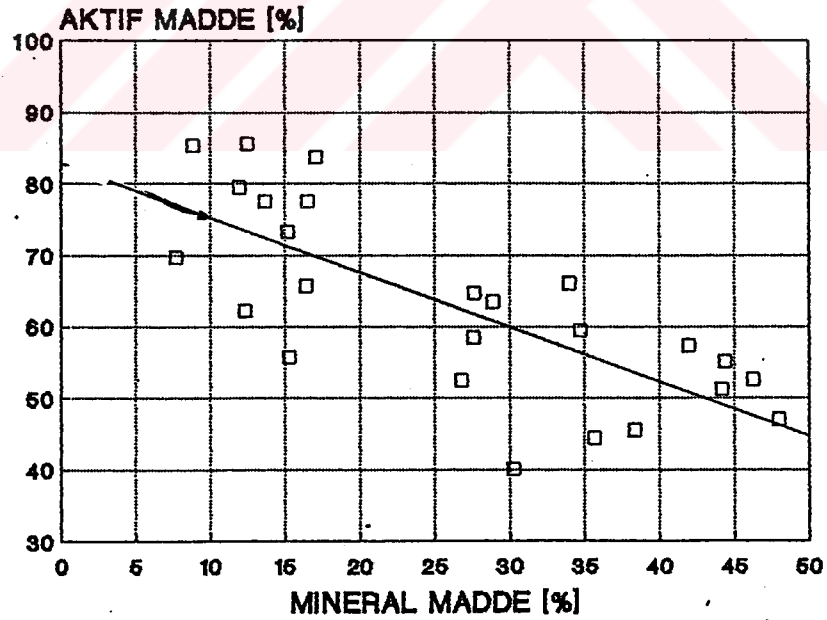
$$\text{Aktif Madde(\%)} = -0.7653 \cdot \text{M.M(\%)} + 82.869 \quad (4.6)$$

Regresyon katsayısı -0.747 olarak belirlenmiştir.

Linyit numunelerinin kuru temelde hesaplanmış mineral madde içerikleri ile, oksijen kalorimetre bombasında yakarak ve hidrojen içeriklerinin ölçmek suretiyle saptanmış olan kuru temeldeki alt ısı değerleri arasındaki ilişki de araştırılmıştır. Şekil 4.3, bu ilişkiyi yansıtmaktadır. Yapılan regresyon analizi sonucunda saptanmış olan regresyon doğrusunun denklemi aşağıdaki gibidir:



Sekil 4.1. Linyit Numunelerinin Mineral Madde ve Kül İçeriklerinin İlişkisi (Kuru Temel)



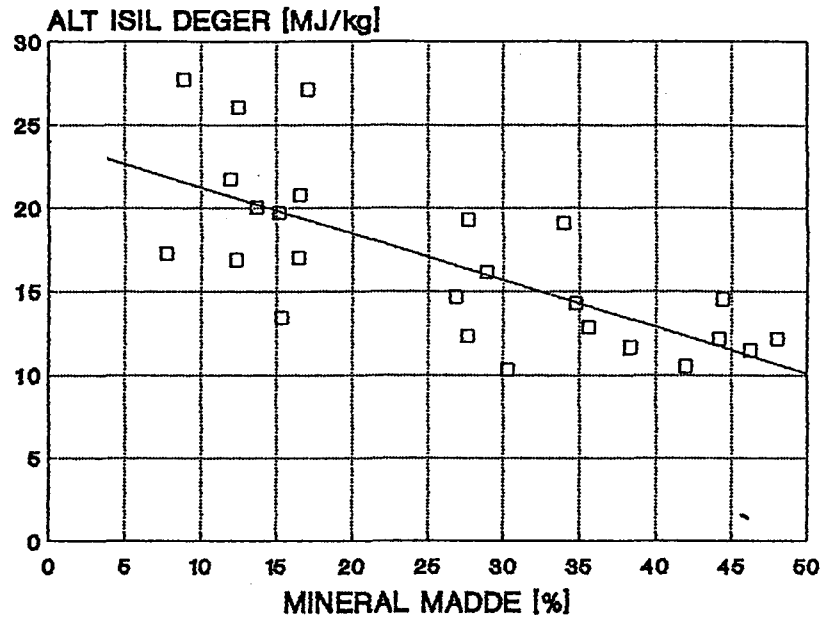
Sekil 4.2. Linyit Numunelerinin Aktif Madde İçeriklerinin Mineral Madde İçerikleri ile Değişimi (Kuru Temel)

$$\text{Alt Isıl Deg. (MJ/kg)} = -0.2790 \cdot \text{M.M. (\%)} + 24.04 \quad (4.7)$$

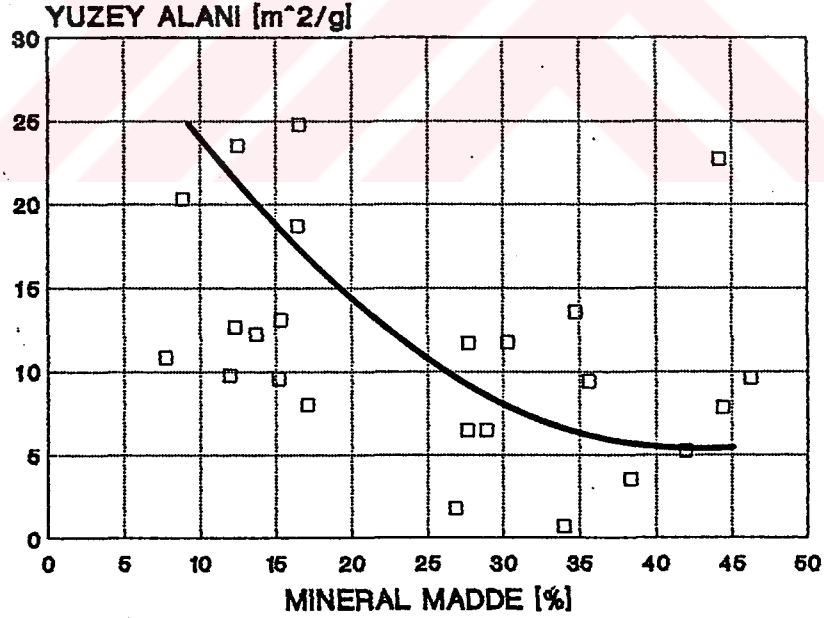
Regresyon katsayısı -0.7116 olarak belirlenmiştir.

Şekil 4.3'ten anlaşıldığı gibi, numunenin mineral madde içeriğinin artması ısıl değerini önemli ölçüde etkilemektedir. Bu etki iki nedenden ötürü kaynaklanmaktadır. Birincisi; mineral madde kömürün yanmayan bir bileşeni olduğundan, ısı verici bir özelliği olmayan bir bileşen olmasından kaynaklanmaktadır. İkincisi ise, kömürün yanması sırasında sıcaklığın yükselmesi nedeniyle, mineral maddeyi oluşturan bileşiklerin endotermik ayrışma tepkimeleri sonucunda, kömürün verdiği ısının bir kısmının harcanmasıdır. Bu ikinci etkinin büyüklüğü, kömürün içerdiği mineral maddelerin türüne ve yanma ortamının sıcaklığına bağlıdır. Yanma ortamının sıcaklığında inert davranan mineral madde türleri kömürün yanabilen kısmının verdiği ısıyı azaltıcı etki yapmazlar. Karbonatlarca zengin olan kömürler ile hidrat suyu fazla olan mineral madde türleri kömürün yanması sonucu yayılan ısıyı önemli ölçüde etkileyebilirler.

Linyit numunelerinin yüzey alanları, azot altında gerçekleştirilen kurutma işleminden sonra ölçülmüş ve mineral madde içerikleriyle olan ilişkisi araştırılmıştır. Şekil 4.4'te görüldüğü gibi, numunenin kuru temelde hesaplanmış olan mineral madde içeriğinin artması, kömürün yüzey alanını düşürücü etki yapmıştır. Bu sonuç, kömürün organik kısmının gözenekliliğinin inorganik bileşenlerinden yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Kömürün organik kısmı 1.2-1.4 arasında düşük bir özgül ağırlığa sahipken, kömürün minerallerinin özgül ağırlığı 2-5 arasında değişmektedir.



Sekil 4.3. Linyit Numunelerinin Mineral Madde içerikleri ile Alt Isıl Değerleri Arasındaki İlişki (Kuru Temel)



Sekil 4.4. Linyit Numunelerinin Mineral Madde içerikleri ile Yüzey Alanları Arasındaki İlişki (Kuru Temel)

4.5.2. Mineral Madde Türleri ile ilgili Değerlendirmeler

Linyit numunelerinin mineral madde içerikleri, 4.2'de anlatıldığı gibi, performik asit kullanmak suretiyle izole edilme yoluna gidilmiştir. Amaç; kömürün organik kısmını, içerdiği mineral madde türlerinin bozunmaya uğramayacağı kadar düşük bir sıcaklıkta oksidasyona uğratarak, inorganik kısmı ayırmaktır. Ancak, Aşkale-Erzurum, Akpınar-İstanbul, Çiftalan-İstanbul, Gediz-Kütahya, Mengen-Bolu, Orhanlı-Bursa, Yatağan-Muğla ve Merzifon-Amasya yörelerinden kaynaklanan linyit kömürleri için oksitleme işlemi iki-üç gün sürdürülmüş olmasına rağmen, içerdikleri mineral maddeleri izole etmek mümkün olmamıştır.

Söz konusu linyit numunelerinin, kuru temelde hesaplanmış olan sabit karbon ve elementer analiz sonucu saptanan karbon içerikleri incelenmiş ve bu değerlerinin genellikle diğer numunelerden yüksek olduğu görülmüştür. Bu numunelerin karbonizasyon derecelerinin yüksek olmasının, yöntemin kısa sürede sonuç vermesini engellediği söylenebilir.

Linyit numunelerinin mineral maddeleri izole edilirken gerekli süre ve hidrojen peroksit sarfiyatı, numunenin karbonizasyon derecesinin artmasıyla yükselmiştir, işlem süresi 8-20 saat arasında değişmiştir.

Organik kısımları oksitlenebilen ve analiz edilebilecek miktarlarda izole edilebilen numunelerin içerdikleri mineral madde türleri X-ışınları kullanılarak analiz edilmiştir (Tablo 4.3).

Kömürün içerdiği mineral madde türlerinden en sık rastlanan karbonatlar ve sülfür mineralleri asitli ortamda ayrılmaktadır. Bu nedenle, linyit numunelerinin içerdiği mineral madde türleri X-ışınları yöntemiyle

saptanırken ancak iki numunenin karbonatlı bir bileşik olan ankerit'i ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{FeCO}_3$) içerdigi belirlenebilmiştir.

Sülfür bileşikleri kömürde genellikle pirit şeklinde bulunduğundan, tüm linyit numunelerine pirit analizi uygulanmak suretiyle pirit Tablo 4.3'te yer alabilmiştir.

Kuvars (SiO_2) yeryüzünün bileşiminde en büyük paya sahip olan bileşiktir. Kumtaşının yaklaşık %95'i kuvars'tan ibarettir. Mineral madde analizi yapılmış tüm linyit numunelerinin kuvars içerdigi saptanmıştır (Tablo 4.3). Kuvars, kömürün içerdigi majör mineral madde grubuna dahildir.

Linyit numunelerinin mineral maddeleri içinde, kuvars'ın dışında, 4 değişik silikat bileşimine daha rastlanmıştır:

- 1) $4\text{CaO} \cdot 3(\text{Al}, \text{Fe})\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Epidot
- 2) $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, Ortoklas
- 3) $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.4\text{SiO}_2 \cdot 6.7\text{H}_2\text{O}$
- 4) $\text{Na}_{0.41}\text{K}_{0.39}\text{Si}_3\text{O}_8$

Kömürün majör mineral maddelerinden olan killi minerallerin en yaygın olarak rastlanan iki türü olan illit [$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$] ve kaolinit [$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$] de yapılan X-ışınları analizinde saptanabilmıştır.

Rutil (TiO_2), anhidrit (CaSO_4) ve diaspor'a ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) sadece birer linyit numunesinin mineral madde içinde rastlanmıştır.

Demir oksit bileşiklerinden; hematit (Fe_2O_3), magnetit (Fe_3O_4) ve gothit (FeOOH) bazı linyitlerin mineral maddesi içinde yer almıştır. Her üçü de kömür minerallerinde sıkça rastlanabilen bileşiklerdir.

Demir- ve kalsiyum-sülfat'ın çeşitli bileşiklerine numunelerin çoğunda rastlanmış olmasının nedeni, bu metallerin sülfürlerinin izolasyon sırasında okside olmuş olması olabilir.

Görüldüğü gibi, linyit numunelerinin performik asit ile muamele edilmiş olması, birçok mineral türünün orijinal yapılarını korumalarını engellememiştir.

Performik asit kullanılarak yapılan izolasyon sonucu saptanan mineral madde bileşenleri ile linyit numunelerinin ASTM standardına göre üretilmiş olan küllerine uygulanan X-ışını analiz sonuçları karşılaştırılmıştır.

İzolasyon sonucu elde edilen mineral maddelerin X-ışınları analizinde 19 değişik tür saptanmış olmasına rağmen, küllerde ancak 8 tür saptanabilmıştır.

Kuvars 1273 K'e kadar inaktif olduğundan kül numunelerinde de bileşimini muhafaza etmiştir.

Hidratlı kil mineralleri yaklaşık 300 K'de endotermik dehidrasyona uğrayarak yüzeyde absorplanmış sularıyla kristal sularını kaybederler [5]. Kaolinit ve illit kimyasal olarak bağlı sularını 650 K'de verirler [5]. Kaolinit'in yapısı dehidratasyon sonucu çöker ve kristal düzeni büyük ölçüde bozulur; zayıf kristal yapıya sahip olan metakaolinit oluşur [1]. Kaolinit saptanmış olan linyit numunelerinin bazılarının küllerinde metakaolinit'e rastlanmamış olması amorf halde bulunduğu olmalıdır.

Anortit de kaolinitik yapının çökmesi sonucu oluşan bileşiklerdendir.

Küllerde saptanmış olan müllit killi minerallerin bozunması sonucu oluşmuş olabilir.

Tüm kül numunelerinde bulunan hematit, piritin oksidasyonu sonucu oluşmuştur; pirit yaklaşık 773 K'de oksitlenmektedir [1].

Bassanit, 673 K civarında dehidrasyona uğrar ve anhidrit oluşur [1].



SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Genel Sonuçlar

Türkiye'nin değişik yörelerinden toplanmış olan linyit kömürlerinin mineral madde içeriklerinin araştırıldığı bu çalışmanın genel sonuçları aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

1. Linyit numunelerinin mineral madde içerikleri geniş bir aralıkta değişmektedir.
2. Linyit numunelerinin mineral madde faktörleri 0.91 - 1.72 gibi geniş bir aralıkta değişmektedir.
3. Linyit numunelerinin mineral madde içeriğinin artması, kömürün yüzey alanını düşürücü etki yapmaktadır.
4. Performik asit ile mineral madde izolasyonu yöntemi, karbonizasyon derecesi yüksek linyitler için pratik bir yöntem değildir.
5. Linyit numunelerinin mineral maddeleri içinde; beşi silikat, ikisi kil minerali, beşi sülfat ve üçü demir oksit olmak üzere ondokuz değişik bileşik saptanmıştır.
6. İzolasyon sonucu elde edilen mineral maddelerin analizinde ondokuz değişik tür saptanmış olmasına rağmen küllerde ancak sekiz tür saptanmıştır.
7. Performik asit kullanılarak yapılan izolasyon işlemi birçok mineral türünün orjinal yapılarını bozmamıştır.

8. Performik asit yöntemi, karbonizasyon derecesi düşük kömürlerin mineral maddelerinin izolasyonunda uygulanabilecek pratik bir yöntemdir.

Öneriler

Kömürün mineral maddesinin performik asit kullanılarak izole edilmesinden sonra, içerdği türlerin belirlenmesinde uygulanmış olan x-ışınları analizi, diferansiyel termal analiz (DTA) ile desteklenmelidir.

Performik asidin, kömürün içerdği başlıca mineralere etkisinin araştırılmasının da gerekli olduğu kanısındayız.

Performik asit ile mineral madde izolasyon yöntemi, karbonat ve sülfatların bozunmadan izole edilebildiği diğer bir yöntemle birleştirilmelidir.

KAYNAKLAR

- [1] VORRES, K.S., Mineral Matter and Ash in Coal, American Chemical Society, Washington, 1984.
- [2] LOWRY, H.H. Chemistry of Coal Utilization, Supplementary Volume, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1963.
- [3] MEYERS, R.A., Coal Structure, Academic Press, Inc., New York, 1982.
- [4] RENTON, J.J., CECIL, C.B., STANTON, R., DULONG, F., Carboniferous Coal Guidebook (A.C. Donaldson, M.W. Presley, J.J. Renton, eds.), West Virginia Geological and Economic Survey, Morgantown, (3 numaralı kaynaktan), 1979.
- [5] RAASK, E., Mineral Impurities in Coal Combustion, Hemisphere Publishing Corporation, Washington, 1985.
- [6] JENKINS, R.G., WALKER, P.L. Jr., Analytical Methods for Coal Products (C. Karr, ed.), Vol.2, Academic Press, New York, 1978.
- [7] MACKOWSKY, M.T., Coal and Coal Bearing Strata (D. Murchison, and T.S. Westoll, eds.), Am. Elsevier, New York, (3 numaralı kaynaktan), 1968.
- [8] BERKOWITZ, N., The Chemistry of Coal, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1985.
- [9] KEMZYS, M., TAYLOR, G.H., The Institute of Fuel, Symposium on The Inorganic Constituents of Fuel, 1964.
- [10] GOODARZI, F., FOSCOLOS, A.E., CAMERON, A.R., Mineral Matter and Elemental Concentrations in Selected Western Canadian Coals, Fuel, Vol.64, pp.1599-1605, 1985.

- [11] GLUSKOTER, H.J., An Introduction to the Occurrence of Mineral Matter in Coal, Proceedings of the International Conference on Ash Deposits and Corrosion from Impurities in combustion Gases, pp. 3-19, New Hampshire, June 26-July 1, 1977.
- [12] EARNEST, C.M., Thermogravimetry of Selected Clays and Clay Products, Proc. of. Symp. on Compositional Anal. by Thermogravimetry, Philadelphia, pp. 272-287, 1987.
- [13] FRANKLIN, F.W., BELCHER, C.B., Quantitative Determination of the Mineral Matter Content of Coal by A Radiofrequency-Oxidation Technique, Fuel, Vol.52, pp.41-46, 1973.
- [14] WALKER, P.L.Jr., JENKINS, R.G., NANDI, S.P., Fuel, Vol.52, pp.288, (1 numaralı kaynaktan), 1973.
- [15] MAHAJAN, D.P., TOMITA, A., NELSON, J.R., WALKER, P. L.JR., Fuel, Vol.56, pp.33, (1 numaralı kaynaktan), 1977.
- [16] HUTTINGER, K.J., KRAUSS, W., Fuel, Vol.60, pp.93, (1 numaralı kaynaktan), 1981.
- [17] PADRICK, T.D., RICE, J.K., MASSIS, T.M., Preprints, Amer.Chem.Soc., Div. Fuel Chem.27, No.3, pp.300, (1 numaralı kaynaktan), 1982.
- [18] BROWN, H.R., SWAINE, D.J., Inorganic Constituents of Australian Coals, The Institute of Fuel, Symposium on The Inorganic Constituents of Fuel, pp.23-44, 21-22 May, 1964.
- [19] MRAW, S.C., DE NEUFVILLE, J., FREUND, H., BASET, Z., GORBATY, M.L., WRIGHT, F.J., The Science of Mineral Matter in Coal, Coal Sci., Vol.2, Eds.: M.L.Gorbaty, J.W.Larsen, I.Wender, Academic Press, London, pp.1-63, 1983.
- [20] VAN DER FLIER, E., FYFE, W., Relationships Between Inorganic Constituents and Organic Matter in A Northern Ontario lignite, Fuel, Vol.67, pp.1048-1051, 1988.

- [21] STINESPRING, C.D., ZULKOSKI, M., MAZZA, M.H.,
Chemical Transformation of the Minerals in
Eastern Bituminous Coals Under Simulated
Pulverized Coal Firing Conditions,
Proceedings of The International Conference
on Ash Deposits and Corrosion Due to
Impurities in Combustion Gases (R.W.Bryers,
ed.), New Hamisphere, pp.233-241, June 26-
July 1, 1977.
- [22] ZYGARLICHE, C.J., STEADMAN, E.N., BENSON, S.A.,
PUFFE, W.H., Studies of Transformation of
Inorganic Constituents in a Texas Lignite
During Combustion, Energy Combust. Sci.,
Vol.16, pp.195-204, 1990.
- [23] WALL, T.F., LOWE, A., WIBBERLEY, L.J., STEWART, I.
Mineral Matter in Coal and the Thermal Per-
formance of Large Boilers, Prog.Energy Com-
bus. Sci., Vol.5, No.1-A, pp.1-29, 1979.
- [24] GLUSKOTER, H.J., Electronic Low-Temperature Ashing
of Bituminous Coal, Fuel, Volume 44,
pp.285-291, 1965.
- [25] ADOLPHI, P., STORR, M., Glow Discharge Excited Low
Temperature Ashing, Fuel, Vol.64, pp.151-
155, 1985.
- [26] ALLEN, R.M., CARLING, R.W., Microstructural Changes
in Coal During Low Temperature Ashing,
Fuel, Vol.65, pp.321-326, 1986.
- [27] WARD, C.R., Isolation of Mineral Matter from
Australian Bituminous Coals Using Hydrogen
Peroxide, Fuel, Vol.53, pp.220-221, 1974.
- [28] BANERJEE, D.D., CHOUDHURY, S.S., BANERJEE, A., Iso-
lation of Mineral Matter by Performic Acid
Oxidation of Coal, Fuel Sci.and Tech.,
Vol.6, No.2, pp.77-79, 1987.
- [29] WANG, Z.Y., OHTSUKA, Y., TOMITA, A., Removal of Mi-
neral Matter from Coal by Alkali Treatment,
Fuel Processing Technology, Vol.13, pp.
279-289, 1986.
- [30] RADMACHER, V.W., MOHRHAUER, P., Die Direkte Bestim-
mung des Mineralstoffgehaltes von Stein-
kohlen, Brennstoff-Chemie, Nr.15/16, Bd.36,
S.236-239, 1955.

- [31] MILLER, R.N., GIVEN, P.H., The Association of Major, Minor and Trace Inorganic Elements with Lignites. I. Experimental Approach and Study of A North Dakota Lignite, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.50, No.9, pp.2033-2043, 1986.
- [32] MILLER, R.N., GIVEN, P.H., The Association of Major, Minor and Trace inorganic Elements with Lignites. II. Minerals, and Major and Minor Element Profiles, In Four Seams, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.51, No.5, pp.1311-1322, 1987.
- [33] POLLACK, S.S, Estimating Mineral Matter in Coal from Its Major Inorganic Elements, *Fuel*, Vol.58, pp.76-78, 1979.
- [34] BROWN, H.R., DURIE, R.A., SCHAFER, H.N.S., The Inorganic Constituents in Australian Coals I- The Direct Determination of the Total Mineral Matter Content, *Fuel*, Vol.38, pp.295-308, 1959.
- [35] TAPTIK, Y., B_2O_3 -CaO- Na_2O - SiO_2 Dörtlü Sistemini Oluşturan Üçlü Denge Diyagramlarında Katı Hal Faz Bağıntıları, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 1984.
- [36] FINKELMAN, R.B., STANTON, R.W., Identification and Significance of Accessory Minerals from a Bituminous Coal, *Fuel*, Vol.57, pp.763-768, 1978.
- [37] MACKENZIE, R.C., *Thermochimica Acta*, 28, 1, 1979
- [38] MACKENZIE, R.C., *Isr. J.Chem*, 22, 203, 1982.
- [39] WARNE, S.St.J., Identification and Evaluation of Minerals in Coal by DTA, *J.of the Inst. of Fuel*, Vol.38, pp.207-217, 1965.
- [40] EYSEL, W., Thermal Analysis in Earth Sciences, *Thermochimica Acta*, Vol.110, pp.495-499, 1987.

- [41] PAINTER, P.C., COLEMAN, M.M., JENKINS, R.G., WHANG, P.L., WALKER, Jr.P.L., Fourier Transform Infrared Study of Mineral Matter in Coal. A Novel Method For Quantitative Mineralogical Analysis, Fuel, Vol.57, pp.337-344, 1978.
- [42] BURCHILL, P., RICHARDS, D.G., WARRINGTON, S., A Study of Reactions of Coal Minerals Under Combustion-Related Conditions by Thermal Analysis-Mass Spectrometry and Other Techniques, Fuel, Vol.69, pp.950-956, 1990.
- [43] GUILIANELLI, J.L., WILLIAMSON, D.L., Comparison Microwave and Radiofrequency Low-Temperature Ashing of Coal Using ^{57}Fe Mossbauer Spectroscopy of Sulphur Forms, Fuel, Vol.61, pp.1267-1272, 1982.
- [44] KALAFATÇIOĞLU, A., KONYALI, Y., MEMİKOĞLU, O., DAĞLI, M., NAKOMAN, E., Türkiye Kömür Envanteri, M.T.A.: Yayınları, No:171, Ankara, 1978.
- [45] Türkiye Linyit Envanteri, M.T.A. Yayınları, No:196, Ankara, 1986
- [46] Annual Book of ASTM Standarts, Part 26, D3173-73, Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke, 1977.
- [47] Annual Book of ASTM Standarts, Part 26, D3175-77, Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke, 1977.
- [48] Annual Book of ASTM Standarts, Part 26, D3174-73, Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke, 1977.
- [49] Annual Book of ASTM Standarts, Part 26, D2015-66, Gross Calorific Value of Solid Fuel by the Adiabatic Bomb Calorimeter, 1977.
- [50] WASHBURN, E.W., Physical review, 17, P.173, 1921.

ÖZGEÇMİŞ

Serdar YAMAN 1968 yılında İstanbul'da doğdu. İlk, Orta ve Lise öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 1986 yılında girdiği İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünden 1990 Haziran döneminde Kimya Mühendisi olarak mezun oldu. Halen İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Yüksek Lisans Eğitimi görmektedir. Mart 1991'den beri Termodinamik ve Enerji Teknolojisi Anabilim Dalı'nda araştırma görevlisi olarak görev yapmaktadır.

ANABİLİM DALI : Kimya Mühendisliği
PROGRAMI : Kimya Mühendisliği
DANIŞMANI : Prof.Dr. Enis KADIOĞLU
DÖNEMİ : 1991-1992 Kış

BAZI TÖRK LİNYİTLERİNİN MİNERAL İÇERİKLERİ

Serdar YAMAN

Anahtar Kelimeler: Kömür, Mineral Madde

Özet: Bu çalışmada, Türkiye'nin değişik yörelerinden toplanmış olan 25 linyit kömürü numunesinin mineral madde içerikleri, performik asit kullanmak suretiyle kömürün organik kısmından ayrılmış; derişikleşmiş mineral maddedeki bileşenler X ışınları kullanılarak incelenmiştir. Bu çalışmada kullanılmış olan linyit numunelerinin toplam mineral madde içeriğinin %7.68-47.97 arasında değiştiği saptanmıştır. Linyit numunelerinin, toplam mineral madde ve kül içerikleri kullanılarak, "mineral madde faktörleri" belirlenmiştir. Kömürün mineral maddesi içinde bulunabilen birçok bileşik, performik asitten etkilenmeden orijinal yapısını korumuş ve analiz sonucunda saptanabilmıştır.

THE MINERAL MATTER OF SOME TURKISH LIGNITES

Serdar YAMAN

Keywords: Coal, Mineral Matter

Abstract: In this study, the mineral matter of 25 lignite samples from different regions of Turkey was separated from the organic part of coal by using performic acid and the species of the concentrated mineral matter were investigated by X-ray diffractometer. The total mineral matter content of the lignite samples used in this study varies between %7.68-47.97. The mineral matter factors were calculated. The most common minerals were found retain their original structure after performic acid treatment.