

MİNERAL MADDENİN KÖMÜRÜN KARBONİZASYONUNA ETKİSİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kim.Müh. Ayşegül KAŞO

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 21 HAZİRAN 1993

Tezin Savunulduğu Tarih : 7 TEMMUZ 1993

Tez Danışmanı : Prof.Dr.Sadriye KÜÇÜKBAYRAK

Diğer Jüri Üyeleri : Doç.Dr. Hasancan OKUTAN

Doç.Dr. Gündüz ÖKTEN

TEMMUZ 1993

ÖNSÖZ

Çalışmalarım süresince büyük ilgi ve yardımlarını gördüğüm, sonsuz özveri ile beni destekleyen ve tezimi yöneten çok değerli hocam Sayın Prof.Dr. Sadriye KÜÇÜKBAYRAK'a Anabilim Dalı Başkanımız değerli hocam Sayın Prof.Dr.Enis KADIOĞLU'na en içten teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca çalışmalarımda bana yardımcı olan ve destek veren Kim.Yük.Müh. Çiğdem ŞENTORUN, Kim.Yük.Müh.Hanzade HAYKIRI-AÇMA, Kim.Yük.Müh.Nilgün KARATEPE, Kim.Yük.Müh. Burak DÜRÜS, Kim.Yük.Müh.Ayşe ÖZYUĞURAN ve Kim.Yük.Müh. Serdar YAMAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek Lisans çalışmalarım sırasında bana her türlü hoşgörü ve desteği gösteren EAS Akümülatör Plastik ve Isı Sanayi çalışanlarına teşekkürü bir borç bilirim.

Beni bugüne kadar yetiştiren, maddi manevi her türlü desteği gösteren aileme daima minnettarım.

Tezimin yazılmasında büyük gayret ve sabır gösteren Zeynep KILIÇ CERİT'e teşekkür ederim.

HAZİRAN, 1993

Ayşegül KAŞO

İ Ç İ N D E K İ L E R

ÖZET.....	VI
SUMMARY.....	VII
BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
BÖLÜM 2. KÖMÜRÜN KARBONİZASYONU.....	3
2.1. Sıcaklığın Karbonizasyona Etkisi.....	7
2.2. Isıtma Hızının Karbonizasyona Etkisi...	9
2.3. Basıncın Karbonizasyona Etkisi.....	9
2.4. Kömürün Tanecik Çapının Karbonizasyona Etkisi.....	10
2.5. Kömürün Özelliklerinin Karbonizasyona Etkisi.....	10
2.6. Karbonizasyon Sırasındaki Kütle Transferinin Analizi.....	12
2.7. Çeşitli Minerallerin Kömür Karbonizasyona Etkisi.....	14
BÖLÜM 3. KÖMÜRÜN MİNERAL MADDESİ.....	16
3.1. Mineral Madde.....	16
3.2. Mineral Madde Sınıflaması.....	16
3.2.1. Kökenlerine Göre Sınıflama.....	17
3.2.2. Kömüre Katıldıkları Zamana Göre Sınıflama.....	18
3.2.3. Kömürdeki Değişimlerine Göre Sınıflama.....	19
3.3. Kömürün İçerdiği Mineral Maddeler.....	20
3.4. Kömürün İçerdiği Mineral Maddenin Önemi	23
3.5. Kömürün Mineral Maddesini Ayırma Yöntemleri.....	24
3.5.1. Kuru Yöntemler.....	24
3.5.1.1. Yüksek Sıcaklıkta Oksitleme.....	25
3.5.1.2. Düşük Sıcaklıkta Oksitleme.....	26
3.5.2. Yaş Yöntemler.....	27
3.5.2.1. Organik Kısımın Oksitlenmesi.....	27

3.5.2.2. İnorganik Kısımın Ekstrakte Edilmesi.....	28
3.6. Kömürün Mineral İçeriğinin Hesap Yöntemiyle Belirlenmesi.....	29
3.7. Mineral Madde Analiz Yöntemleri.....	30
3.7.1. Kimyasal Yöntemler.....	30
3.7.2. Mineralojik Yöntemler.....	31
BÖLÜM 4. TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ.....	33
4.1. Numunenin Termal Analiz İçin Hazırlanması.....	34
4.2. TG.....	35
4.2.1. TG Eğrilerini Etkileyen Faktörler....	37
BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMADA KULLANILMIŞ OLAN LİNYİT KÖMÜRLERİNİN OLUŞUM BÖLGELERİNİN TANIMI.....	38
5.1. Çayırhan-Ankara Bölgesi.....	38
5.2. Aşkale-Erzurum Bölgesi.....	39
5.3. Bağyaka-Muğla Bölgesi.....	39
5.4. Merkezler-Bolu Bölgesi.....	40
5.5. Dodurga-Çorum Bölgesi.....	40
5.6. Mihalıççık-Eskişehir Bölgesi.....	40
5.7. Milas-Muğla Bölgesi.....	41
5.8. Orhaneli-Bursa Bölgesi.....	41
5.9. Tepebaşı-Konya Bölgesi.....	42
5.10. Yatağan-Muğla Bölgesi.....	42
BÖLÜM 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	43
6.1. Kullanılan TG Sisteminin Tanıtılması....	43
6.2. TG Deneylerinin Çalışma Koşulları.....	46
6.3. Kullanılan Linyit Numunelerine Uygulanan Analizler.....	46
6.3.1. Mineral Madde Tayini.....	46
6.3.2. Mineral Türlerinin Tayini.....	48
6.3.3. Kısa Analiz.....	48
6.3.4. Gözenekliliğin Tayini.....	48
6.4. Deneysel Sonuçlar.....	49
6.5. Sonuçların Değerlendirilmesi.....	53

SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	66
KAYNAKLAR.....	68
EK-A.....	74
EK-B.....	78
EK-C.....	82
ÖZGEÇMİŞ.....	86



ÖZET

Kömür, dünyada en çok üretilen maddelerden biridir ve büyük kısmı ya doğrudan yakılarak enerji üretilmekte veya ikincil yakıtlara dönüştürülmektedir. Kömürün ikincil yakıtlara dönüştürülmesi genellikle; karbonizasyon, gazlaştırma, koklaştırma ve sıvılaştırma yöntemlerinden birinin uygulanmasıyla yapılmaktadır.

Bu çalışmanın amacı, Türkiye'nin 11 değişik yöresinden toplanmış olan linyit kömürü numunelerinin mineral içeriklerinin karbonizasyonlarına etkisini incelemektir.

Orijinal ve minerali giderilmiş linyit numuneleri, termogravimetrik analiz cihazı kullanılarak azot atmosferinde aynı şartlar altında karbonizasyona uğratılmıştır.

Linyit numunelerinin mineral içeriklerinin giderilmesi gaz ürün çıkışında azalmaya sebep olurken, katran akışını önemli ölçüde etkilememiştir.

Orijinal ve mineral maddesi giderilmiş linyit numunelerinden 1423 K sıcaklığına kadar çıkan, kuru-külsüz temeldeki toplam uçucu madde arasındaki fark % 2.8-27.2 arasında değişmekte ve orijinal linyitin mineral içeriği ile doğru orantılı olarak artmaktadır.

Orijinal ve minerali giderilmiş linyit numunelerinin kuru-külsüz temelde hesaplanmış olan ağırlık kayıp yüzdelerini temsil eden eğriler genellikle 873-973 K sıcaklık aralığında farklılaşmaya başlamaktadır.

EFFECT OF MINERAL MATTER ON THE CARBONIZATION OF COAL

SUMMARY

Coal is Turkey's major fossil fuel resource which is used primarily for the production of electrical energy.

With world energy consumption increasing, petroleum resources and reserves limited, and nuclear sources strongly questioned, the emphasis of fuel research has turned increasingly to coal.

World production of coal is more than that of any other single mineral material and most of this is either burned directly as fuel or carbonized to produce secondary fuels by heating in the absence of air. Thermal treatment is thus of great importance in coal utilization, and the application of thermal analysis is of immediate interest to the coal industry. Thermal decomposition characteristics of coals control the behaviour, utilization and value of these fuels.

When heated to progressively higher temperatures in an inert atmosphere, coal progressively decomposes, evolves a complex mix of hydrogen and/or oxygen -rich products, and aromatizes until, at sufficiently high temperatures, coming to resemble a micro-crystalline graphitic solid. But the processes which bring this transformation about, or which in some manner affect its progress, depend upon the nature and prior history of the coal, and are also profoundly influenced by the particular conditions under which the pyrolysis proceeds.

The overall decomposition process of coal shows three successive stages:

1)- Limited thermal alteration of the original molecular structures (mostly by condensation reactions) at temperatures below the active thermal decomposition temperature (T_d);

2)- Active decomposition, leading to generation and discharge of the bulk of the coal's volatile matter, primarily in the form of tars and light oils, between T_d and ~ 823 K; and,

3)- Secondary degasification, resulting in formation and evolution of a variety of hydrocarbon gases, elemental hydrogen and oxides of carbon over an extended temperature range beyond ~ 823 K.

Temperature is the most important variable affecting the composition of carbonisation products from a coal. The role of temperature includes two primary effects, one on the decomposition of the coal and the other on the secondary reactions of volatiles. In the absence of secondary reactions, the yield of a given volatile component increases monotonically with increasing temperature, hence with the extent of the decomposition reactions producing that component. In the presence of substantial secondary reactions, an increase in temperature will enhance the yield of some species and retard the yield of others.

However, both rates of weight loss and final weight losses are also always critically influenced by heating rates, ambient pressures, the degree of comminution of the coal and the nature of the gaseous atmosphere.

An increase in heating rate will displace the entire devolatilization process to higher temperature intervals and dramatically increase maximum devolatilization rates.

As the pressure increases the yield of tar decreases while the yields of hydrocarbon gases increase. Since tar is the predominant product on a weight basis its decrease outweighs the increase in the gases, whence the decrease in the total volatiles (weight loss). The behavior is generally attributed to secondary reactions, including cracking and carbon deposition, which can convert some of the tars to both heavier and lighter species. Those reactions are less favored at lower

pressures owing to the smaller resistance to volatiles flow out of the coal particles.

As particle diameter of the coal increases, there is an increase in char yield and a decrease in tar yield. While appreciable greater evolution of methane and carbon oxide occurs. A molecule generated in the interior of the coal particles requires a certain length of time before it is removed from the particle. During this time the tar molecule may become reattached to the condensed phase to eventually decompose into light gases and solid char. Slow mass transfer thus increases the extent of secondary reactions causing a higher yield of gases, a lower yield of tar and a lower overall production of volatiles.

Mass transfer includes two processes, intraparticle and film mass transfer. Intraparticle mass transfer involves the transfer of a product molecule from its generation site in the condensed phase to the external surface of the particle. Film mass transfer involves the transfer of the molecule from the external particle surface to the bulk of the gas.

Rate constants for the release of tar and for the thermal decomposition of various functional groups during carbonisation have been shown to depend on the type of bridging bonds or functional groups present, but they appear relatively insensitive to rank for lignites, sub-bituminous and bituminous coals. The main effect due to rank is variation in the concentration of functional groups and hence the amount of each carbonisation product. The chemical composition of the tars is essentially that of the raw organic coal, but reduced to lower molecular weight fragments.

Mineral matter of coal influences the pyrolytic or other reactions of coal.

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.

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

- 1)- Cayırhan- Ankara
- 2)- Aşkale- Erzurum
- 3)- Başıyaka- Muğla
- 4)- Merkezler- Bolu
- 5)- Dodurga- Çorum
- 6)- Akpınar- İstanbul
- 7)- Mihalıççık- Eskişehir
- 8)- Milas- Muğla
- 9)- Orhaneli- Bursa
- 10)- Tepebaşı- Konya
- 11)- Yatağan- Muğla

The carbonization of the lignite samples was carried out using a thermogravimetric analyser. The thermal analysis technique of thermogravimetry (TG) is one in which the change in sample mass (mass loss or gain) is determined as a function of temperature and/or time. The resulting mass-change versus temperature curve provides information concerning the thermal stability and composition of the initial sample, the thermal stability, and composition of any intermediate compounds that may be formed, and the composition of the residue, if any.

To yield useful information with this technique, the sample must evolve a volatile product, which can originate by various physical and chemical processes.

The rate of decomposition reactions occurring in coal under the action of heat may best be studied by means of TG. The weight curves obtained make it possible to derive the rate of loss in weight as a function of temperature and time.

Thermogravimetric analysis was carried out using a Shimadzu TG 41 thermal analyser. 40 mg lignite samples which have been ground to pass a 0.25 mm sieve were spread uniformly on the bottom of the crucible made of alumina. Before heating, the system was flushed with dry nitrogen

for 30 min to remove all traces of oxygen. The flow rate of the nitrogen was fixed at 40 cc/min. The chart speed was selected as 5 mm/min. The temperature was raised with a heating rate of 40 K/min to 1423 K and held at this temperature after the weight was constant.

The proximate analyses of the coal samples and the chemical analyses of the ashes were carried out according to the ASTM standards. Determination of the total mineral matter of the lignite samples was carried out according to the ISO-602 standard.

The demineralisation of the lignite samples was performed by treatment with hydrochloric and hydrofluoric acids.

The porosity of the coal samples was measured by using a mercury porosimeter.

The DTG curves of the samples were derived from TG applications.

The TG and DTG curves of the original and demineralised lignite samples were compared and discussed.

The mineral matter content of the lignite samples plays an important role in determining the carbonisation characteristics of the lignite samples.

BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Toplam rezervi 8 milyar ton olan linyit kömürü, ülkemiz fosil enerji kaynakları içinde birinci sırada yer almakta ve hem günümüzde hem de yakın gelecekte vazgeçmeyeceğimiz bir enerji kaynağı durumundadır. Bu nedenle, linyitlerimiz ülkemizde gerçekleştirilen çok sayıda araştırmaların odağı durumundadır.

Kömür, dünyada en çok üretilen maddelerden biridir ve büyük kısmı ya doğrudan yakılarak enerji üretilmekte veya ikincil yakıtlara dönüştürülmektedir. Kömürün ikincil yakıtlara dönüştürülmesi genellikle; karbonizasyon, gazlaştırma, koklaştırma ve sıvılaştırma yöntemlerinden birinin uygulanması sonucu gerçekleştirilmektedir.

Karbonizasyon, kömürün oksijensiz bir ortamda ısıtılarak yakıt değeri olan, katı, sıvı ve gaz ürünlere dönüştürülmesidir. Karbonizasyon ürünlerinin verim ve yapıları; kullanılan kömürün özellikleri ile çalışma şartlarına bağlı olarak değişmektedir.

İçerdiği mineral madde kömürün üretimini, hazırlanmasını ve kullanımını etkiler. Kömür hazırlama tekniklerinin etkinlikleri ne olursa olsun, daima bir miktar mineral madde kömürde kalır ve uygulanan prosesleri etkiler. Kömürün içerdiği mineral maddenin miktarı, türü ve dağılımı karbonizasyon ürünlerinin verimleri ile yapılarını etkileyebilmektedir.

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

Bu çalışmanın amacı, Türkiye'nin 11 değişik yöresinden toplanmış olan linyit kömürü numunelerinin mineral içeriklerinin karbonizasyonlarına etkisini araştırmaktır.



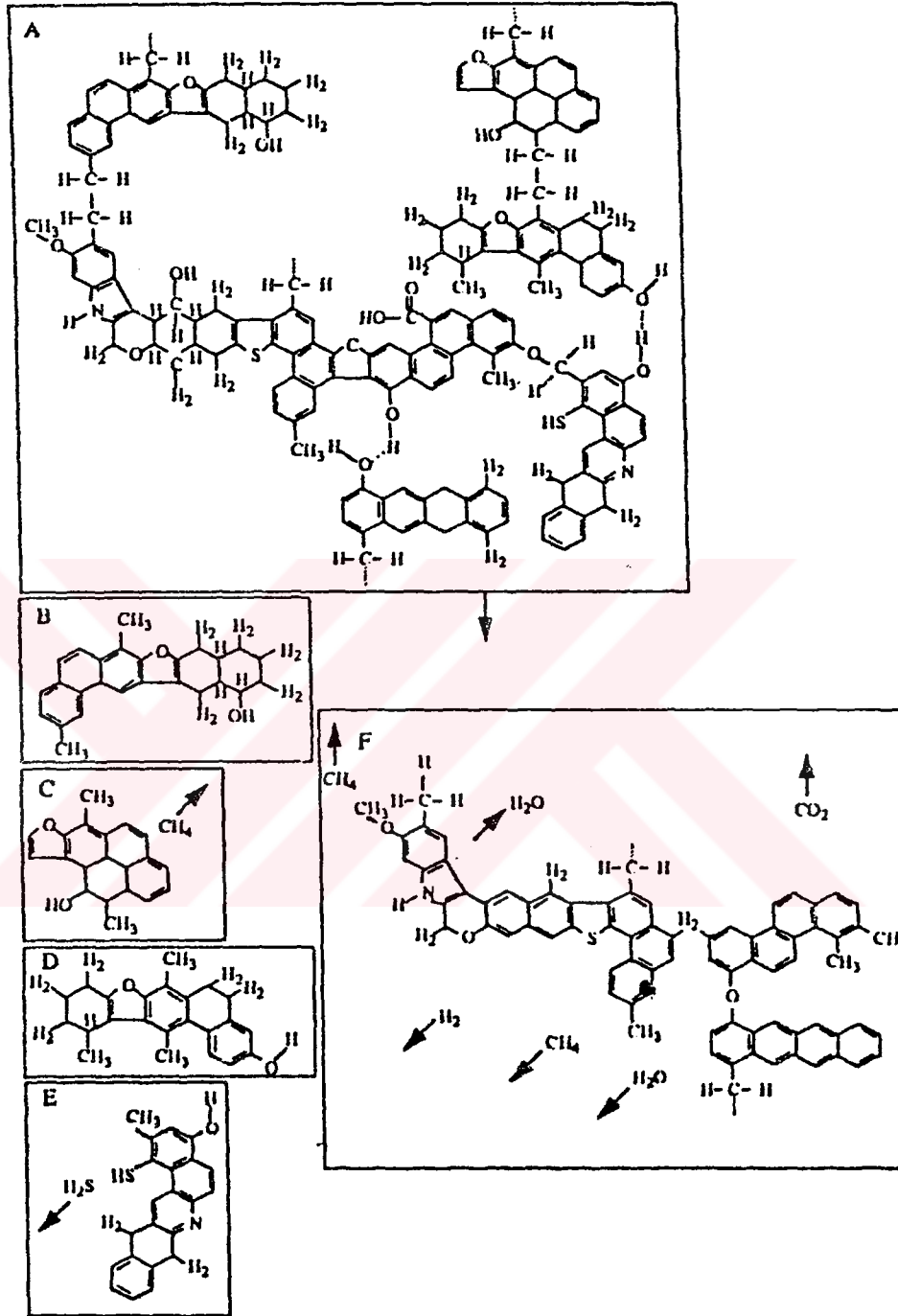
BÖLÜM 2. KÖMÜRÜN KARBONİZASYONU

Karbonizasyon, kömürün oksijensiz bir ortamda ısıtılarak, yakıt olarak kullanılabilen veya kimyasal madde üretiminde değerlendirilebilen, katı bir artık (yarıkok veya kok) ile sıvı ve gaz ürünlere dönüştürülmesidir [1]. 723-973 K sıcaklık aralığında gerçekleştirilen karbonizasyon işlemine "düşük sıcaklık karbonizasyonu"; 973-1173K sıcaklık aralığındakine "orta sıcaklık karbonizasyonu"; 1173 K sıcaklığının üzerinde uygulanana ise "yüksek sıcaklık karbonizasyonu" denir [2].

Kömürün yapısı tam olarak bilinmediğinden termal bozunma mekanizması da tahminlere dayanmaktadır; ancak, yapılan araştırmalar bu tahminlerin büyük ölçüde isabetli olduğunu göstermektedir. Fuchs ve Sandhoff [3] kömürün termal bozunmasının şeklini çizmişlerdir (Şekil 2.1); bu şekle göre, katran ve gaz moleküllerinin oluşumu, hetero atomları içeren halkaların parçalanması sonucunda başlamaktadır.

Unsworth ve Ç.A. [4], kömürün moleküler yapısı için önerilen hipotetik bir model ile termal bozunma arasındaki ilişkiyi (Şekil 2.2)'de görüldüğü gibi açıklamışlardır; bu şekle göre:

- 1)- Su hidroksil gruplar tarafından oluşturulmakta,
- 2)- Karbon monoksit eter bağlarından oluşmakta,
- 3)- Metil ve alifatik yan zincirler metan ve diğer alifatik hidrokarbonları oluşturmakta,
- 4)- Karboksil gruplar karbon dioksiti oluşturmakta,



ŞEKİL: 2.2. Kömürün Hipotetik Molekülü (A) İle Termal Bozunma Sonucu Katran (B-E) ve Çeşitli Gazların Oluşumu (F) [4].

- 5)- Azot ve kükürt içeren fonksiyonel gruplar hidrojen siyanür ile hidrojen sülfürü oluşturmakta,
- 6)- Polimerin aromatik omurgası ise katranları oluşturmaktadır.

Üç boyutlu polimerik bir yapıya sahip olduğuna inanılan kömür molekülünün yapısında, yoğunlaşmış ve sıkışık olarak bağlanmış aromatik halka birimleri ve birimleri birbirine bağlayan alifatik hetero atom bağları ve fonksiyonel gruplar bulunmaktadır [5]. Termal etkiyle öncelikle zayıf bağlar kırıldığı için alifatik bağlar ve hetero atom köprüleri parçalanarak karbonizasyon ürünleri oluşmaktadır [5].

Kömürün karbonizasyonu sonucu oluşan sıvı ürünler, düz ve dallanmış zincirli yapıdaki bileşiklerin yanı sıra altı halkaya kadar çıkan polisiklik aromatik hidrokarbonlardan oluşabilirler [5]. Gaz ürünler ise esas olarak, hidrojen, karbon dioksit, karbon monoksit, metan ve daha az olarak da etan, propan ve etilen gibi hidrokarbonlardan oluşurlar.

Karbonizasyon işleminin gerçekleştirildiği şartlar ile kömürün özellikleri, oluşan katı, sıvı ve gaz ürünlerin verimleri ile bileşimlerini belirlemektedir. Bu nedenle; katı, sıvı ve gaz ürünlerden hangisinin üretimi amaçlanıyorsa, çalışma şartları ve uygun kömür seçimi o ürünün verimi en yüksek düzeyde olacak şekilde yapılır; diğerleri ise yan ürün olarak değerlendirilir.

Çıkkılan son sıcaklık, ısıtma hızı, çevre basıncı, kömürün tanecik çapı, kullanılan sistem, ortam gazının cinsi, kömürün kimyasal ve fiziksel özellikleri karbonizasyon ürünlerinin dağılım ve yapısını etkileyen en önemli değişkenlerdir.

2.1. Sıcaklığın Karbonizasyona Etkisi

Kömürün karbonizasyon ürünlerinin verim ve bileşimini belirleyen en önemli değişken sıcaklıktır.

Sıcaklığın karbonizasyon olayında oynadığı rol iki birincil etkiyi içerir [6]: biri kömürün bozunmasına, diğeri ise uçucuların tepkimelerine. İkincil tepkimeler gerçekleşmediği takdirde, sıcaklığın artması uçucu ürün (katran + gaz) oluşumunu teşvik eder; çünkü bunlar ayrışma tepkimelerinin ürünleridir [6]. İkincil tepkimelerin gerçekleşmesi halinde ise, sıcaklığın artması bazı bileşiklerin oluşumunu teşvik ederken bazılarınıninkini ise engellemektedir [6].

Kömürün karbonizasyonunun üç aşamada gerçekleştiği düşünülmektedir [7]:

1)- Orijinal moleküler yapıların, aktif bozunma sıcaklığının altında, sınırlı bir termal değişikliğe uğraması (genellikle kondensasyon tepkimeleriyle),

2)- Kömürün uçucu maddesinin, öncelikle katranlar ve hafif yağlar şeklinde çıktığı aktif bozunma aşaması, kömürün bozunma sıcaklığı ile yaklaşık 823 K arasında gerçekleşir,

3)- Yaklaşık 823 K'den itibaren başlayan ve geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleşen ikincil gazlaştırma aşamasında ise, hidrokarbon gazları, hidrojen ve karbon oksitleri oluşur ve çıkar.

Kömürün karbonizasyonu sırasında sıcaklığın yükselmesiyle meydana gelen değişiklikler aşağıdaki şekilde özetlenebilir [4,6]:

423 K'nin altında : Adsorblanmış su ağığa çıkar,
353-573 K : Adsorblanmış karbon dioksit, metan ve etan çıkar,
573-673 K : Pirolitik olarak oluşan su çıkar,
573-1173 K : Karbon dioksit çıkar,
653-973 K : Etan çıkar,
673-1073 K : Metan çıkar,
923-973 K : Benzen çıkar,
773-823 K : C₅-C₇ alifatikler, toluen ve ksilen çıkar,
673 K'nin üzerinde: Karbon monoksit ve hidrojen çıkar.
823 K'nin üzerinde: Azot çıkar.

Yukarıdaki özetten de anlaşılacağı üzere, kömürün karbonizasyonu sırasında çıkılan son sıcaklık ürünün yapısını belirleyici rol oynamaktadır. 573 K civarında başlayan sıvı ürün oluşumu, 823-873 K civarında sona ermektedir. Gaz ürün çıkışı ise 1273 K'de bile tamamlanamamaktadır. Kömüre düşük sıcaklıkta uygulanan karbonizasyon sıvı yakıt üretmeyi amaçlar. Gaz yakıt üretimi amaçlandığında ise yüksek sıcaklık karbonizasyonu uygulanır.

Kömürün karbonizasyonu sırasında düşük sıcaklıkta çıkan metan ve etan, kömürün oluşumu sırasında meydana gelmiş ve adsorbsiyonla tutulmuş olan gazlardandır; 653 K'den itibaren yayılan metan ve etan ise kömürün ayrışma tepkimeleri sonucunda oluşmaktadır.

Hidrojen, karbon monoksit ve azot çıkışının 1273 K'de bile henüz tamamlanmamış olması, hidrojen, oksijen ve azotun kokun yapısına kuvvetle bağlı olduğunu göstermektedir [6].

2.2. Isıtma Hızının Karbonizasyona Etkisi

Karbonizasyon sırasında kömüre uygulanan ısıtma hızı oluşan ürünlerin verimleri ile bileşimlerini etkilemektedir.

Isıtma hızının değişmesi kömürün hem ağırlık kayıp hızına hem de toplam ağırlık kaybına etkili olmaktadır; çünkü uçucu maddenin (katran + gaz) kömürün içinden çevreye transferi ile ikincil tepkimeler ısıtma hızından etkilenmektedir. Isıtma hızının artması uçucu madde çıkışını daha yüksek sıcaklıklara kaydırır; maksimum uçucu hızını artırır ve toplam uçucu madde çıkışını yükseltir [7]. Isıtma hızının yüksek olması ve sıvı ürünlerin hızla soğutulması halinde, sıvı ürünlerin ikincil tepkimelelere girmesi büyük ölçüde önlenerek sıvı ürün verimi artırılabilir. Hızlı ısıtma karbonizasyon ürünü olan katranın bileşenlerinin molekül ağırlığı daha büyüktür ve daha yüksek sıcaklıklarda kaynar [6].

Kömürün, 5000-10000 K/s gibi çok yüksek hızlarla ısıtılmasına "flaş piroliz" denir; bu şekilde ani bir ısıtma ile depolimerize olmuş ürünlerin ikincil bozunmaları önendiği için sıvı ürün veriminde önemli artış sağlanabilmektedir.

2.3. Basıncın Karbonizasyona Etkisi

Çevre basıncı, karbonizasyon sırasında hem kömürün ağırlık kayıp hızını hem de toplam ağırlık kaybını etkilemektedir [7].

Çevre basıncının yüksek olması, kömürün karbonizasyonu sırasında uğradığı ağırlık azalmasını olumsuz yönde etkilemektedir [6,8]. Basıncın artmasıyla katran oluşum verimi azalmakta, hidrokarbon gazlarının ve karbon .

oksitlerin oluşum verimi ise artmaktadır [6,8]. Kütle bazında ağırlıklı olan piroliz ürünü katran olduğundan, gaz çıkış verimindeki artış, kömürün ağırlık azalmasına etkili bir ölçüde yansıyamamaktadır. Bu nedenlerle, karbonizasyon sırasında basınç uygulanması katı ürün (kok veya yarıkok) verimini artırır. Karbonizasyon sırasındaki çevre basıncının yüksek olması, uçucu maddenin kömür taneciği içindeki kalma süresini artırmaktadır [7]; bu nedenle ikincil tepkimeler basınç artışıyla teşvik edilmekte, kraking ve kok oluşumu artmaktadır [6].

2.4. Kömürün Tanecik Çapının Karbonizasyona Etkisi

Karbonizasyonun uygulandığı kömürün tanecik çapı, uçucuların kömürün içinden çevreye transfer süresini ve dolayısıyla da ikincil tepkimeleri etkilemektedir.

Kömürün tanecik çapının artması kok verimini artırmakta, katran verimini, ikincil bozunmayı teşvik ettiği için, düşürmekte ve metan, karbon monoksit ile karbon dioksit çıkışını artırmaktadır [6,7,9].

2.5. Kömürün Özelliklerinin Karbonizasyona Etkisi

Kömürün karbonizasyonu sonucunda oluşan ürünlerin verimleri ile yapıları, karbonizasyonun gerçekleştirildiği şartların yanısıra kömürün yaşına ve petrografik bileşimine de bağlıdır [7].

Kömürün karbon içeriği arttıkça uçucu madde içeriği de azalmakta, aktif bozunma daha yüksek sıcaklıklarda ve daha dar bir sıcaklık aralığında gerçekleşmekte; maksimum ağırlık kayıp hızları ile toplam ağırlık kaybı ise azalmaktadır [7].

Karbonizasyon ürünlerinin verimleri kömürün kısa

analiz sonuçlarıyla yakından ilgilidir. Kok verimi karbonizasyona uğratılan kömürün sabit karbon içeriği ile; yağ ve gaz ürün verimleri ise uçucu madde içeriği ile orantılıdır [1]. Kömürün uçucu madde içeriğinin % 14'ün altında olması halinde karbonizasyon sonucunda sıvı ürün olarak katran oluşmaz [1].

Karbonizasyona uğratılan kömürün elementer analiz sonuçları da ürün verimleri konusunda bir fikir vermektedir. Kömürün oksijen içeriği arttıkça sıvı ürün verimi azalmakta, gaz çıkış verimi artmakta [5]; gaz ürün içindeki su ve karbon oksitlerinin derişimi yükselmektedir [6]. Kömürün hidrojen içeriğinin artması ise sıvı ürün oluşturma eğilimini artırmaktadır [5].

Azot içeriği hemen hemen aynı olan çeşitli yaşlardan kömürlerin piroliz ürünü olan gazlar içindeki azot derişiminin, kömürün artan yaşı ile azalması, kömürün yaşı arttıkça içerdiği azotun daha kuvvetli bağlarla organik yapıya bağlı olduğunu göstermektedir [10].

Karbonizasyon sırasında katranın çıkış ve çeşitli fonksiyonel grupların termal bozunma hız sabitleri, köprülerin bağlarına ve mevcut fonksiyonel gruba bağlıdır; kömürün yaşı ile olan ilişkisi nisbeten daha zayıftır [4]. Kömürün yaşının başlıca etkisi, fonksiyonel grupların derişimlerinin ve bu nedenle de her karbonizasyon ürününün miktarının farklı oluşudur [4]. Katranın kimyasal yapısı aslında kömürün organik kısmının yapısıyla aynıdır; ancak daha küçük molekül ağırlıklı parçalara ayrılmıştır [4].

Isıtma hızı, kömürün tanecik çapı ve çevre basıncının karbonizasyonuna etkileri; kömürün yaşı ve petrografik bileşimiyle ilgili olan gözenekliliği ile uçucu hale geçen bileşiklerin yapısına bağlıdır [7].

2.6. Karbonizasyon Sırasındaki KütLe Transfèrinin Analizi [8]

Isı etkisiyle kömür taneceğinin içinde oluşan bir molekülün tanecikten uzaklaşabilmesi için belirlişbir şüreye gereksinim vardır. Katran molekülü bu süre zarfında tekrar kondanse faza bağlanarak hafif gazlar ile koku oluşturmak üzere parçalanabilir. Bu nedenle, kütLe transferinin yavaş olması ikincil tepkimeleri teşvik ederek gaz ürün veriminin yükselmesine; katran veriminin düşmesine ve toplam kütLe kaybında düşüşe yol açar.

Kömürün karbonizasyonu sırasında gerçekleşen kütLe transferi iki prosesi içerir: tanecik içi ve film kütLe transferi. Tanecik içi kütLe transferi, oluşan bir uçucu ürün molekülünün kondanse faz içinde olduğu yerden taneciğın dış yüzeyine transferini içerir. Film kütLe transferi ise, molekülün, kömür taneciğının dış yüzeyinden gaz kütlesi içine transferini içerir.

Film kütLe transferi yumuşayan ve yumuşamayan kömürlerde aynı mekanizmaya sahiptir, ancak yumuşayan kömürlerde şişme nedeniyle tanecik boyutunun değişimi gözönünde bulundurulmalıdır.

Tanecik içi kütLe transferi ise bu iki tip kömür için farklı şekilde gerçekleşmektedir. Yumuşayan kömürlerin içindeki uçucu ürün transferi, taneciğın plastik durumu süresince baloncukların oluşumu, büyümesi ve birleşmesi yoluyla gerçekleşir. Yumuşamayan kömürler için ise, difüzyon ve gözenekli yapı içinde oluşan zorlanmış akım, transfer mekanizmasını oluşturur.

Yumuşayan kömürlerdeki tanecik içi kütLe transferi kömürün plastik durumunda, baloncuk ve gözenekler yardımıyla gerçekleşir. Mevcut gözeneklere ilaveten

karbonizasyon sırasında yeni gözenekler de oluşmaktadır. Bağların ısı etkisiyle kırılması sonucunda sıvı ve gaz ürünlerin çıkışının olması gözenek hacmini artırır. 60-300 Å çapındaki gözeneklerin kütle transferinin gerçekleşmesinde rol oynadığına inanılmaktadır; ancak gene de asıl rolü oluşturan baloncukların oynadığı ve gözeneklerin katkısının az olduğu düşünülmektedir. Lewellen [11] baloncukların kütle transferindeki rolünü ayrıntılı olarak araştırmıştır; bu araştırmada baloncukun oluşumunun çeşitli etkenlere bağlı olduğu (ısıtma hızı gibi) belirtilmiştir. Uçucu bileşiklerin baloncuk yüzeyinde ikincil tepkimelere girdiği ve bu olayın da baloncuk yüzeyinin genişliği ile basınca bağlı olduğu ileri sürülmüştür. Söz konusu basınç tanecik boyutu ile çevre basıncına bağlıdır. Hafif hidrokarbon gazları, su buharı ve karbon oksitleri erimiş kömür içinde çok az çözündüğünden, büyüyen, birleşen ve nihayet erimiş tanecik sınırında patlayan baloncukları kolayca oluştururlar. Buna karşın, katran molekülleri nisbeten daha düşük buhar basınçlarına sahip olduklarından baloncuk oluşum hızına önemli bir katkıda bulunamazlar. Erimiş kömür içinde çözünen katran ikincil tepkimelere girer; baloncuklar içindeki katran buharları ise ikincil tepkimelerde daha az yer alırlar.

Yumuşamayan kömürlerdeki tanecik içi kütle transferi sırasında, küçük moleküllü gazlar (metan, su buharı, karbon monoksit ...) hızla difüze olduklarından ikincil tepkimelere girmeleri zordur. Katran molekülleri ise büyük olduğundan çok yavaş difüze olurlar; bu nedenle de ikincil tepkimelere girmeleri mümkündür. Gözenek çap dağılımı difüzyon yolunu belirleyici rol oynar. Çapları 300 Å -1 µm aralığında değişen gözeneklerin başlıca kütle transfer kanallarını oluşturduğuna inanılmaktadır. Kömür taneciğinin çapı ile çevre basıncı da uçucu ürünlerin tanecik içi transferini etkiler.

2.7. Çeşitli Minerallerin Kömür Karbonizasyonuna Etkileri

Ibarra ve Ç.A. [12], mineral maddesi giderilmiş İspanyol kömürlerine % 5 (ağırlıkça) oranında kattıkları çinko klorürün karbonizasyon ürünlerine etkisini incelemiş ve bu maddenin hidrojen çıkışını artırdığı, katran oluşum verimini ise düşürdüğü sonucuna varmışlardır.

Morgan ve Jenkins [13], Montana linyitinden karboksilik fonksiyonel grupları ile katranın çıkışına, iyon değişimi yöntemiyle kömüre katılmış olan kalsiyum iyonunun etkisini incelemişler ve hem dekarboksilasyonun hem de katran çıkışının olumsuz etkilendiğini saptamışlardır.

Otake ve Walker [14], mineral maddesi giderilmiş Texas linyitini daha sonra sodyum, potasyum, magnezyum, kalsiyum ve baryum asetat çözeltileri ile muamele ederek karbonizasyona uğratmışlardır. Kömüre katılan bu katyonların gaz ürünün bileşimini etkilediğini ve özellikle karbondioksit ile hidrojen derişiminin arttığını; toplam ağırlık kaybında ise önemli bir değişiklik olmadığını belirlemişlerdir.

Ma ve Ç.A. [15], çeşitli linyit kömürlerinin mineral maddelerini giderdikten sonra; bakır, demir, kurşun, çinko, nikel, kobalt ve kalsiyum katyonlarını yükleyerek, termal analiz yöntemleri yardımıyla, karbonizasyona olan etkilerini araştırmışlardır. Bakır, demir ve kurşun katyonlarının, kullandıkları linyit kömürlerinin karbonizasyonunu en fazla etkileyen metal iyonları olduğu sonucuna varmışlar ve aktivasyon enerjilerine olan etkilerini de ölçmüşlerdir.

Wigmans ve Ç.A. [16], potasyum karbonatın bir Rus kömürünün karbonizasyonuna etkisini araştırmışlar ve katran ile gaz ürün oluşum sıcaklıklarında düşme olduğu sonucuna varmışlardır.

Bir başka araştırmada ise [2], karbonizasyona uğratılan kömüre çinko klorür ve alüminyum klorür ilavele-
rinin, ağırlık kayıp hızlarının maksimum olduğu sıcaklı-
ğın ve maksimum ağırlık kayıp hızlarının düşmesine neden
olduğu; katran çıkış veriminin azaldığı; gaz çıkış veri-
minin ise yükseldiğı sonucuna varılmıştır. Gaz ürünün
bileşimi çinko klorür ilavesinden önemli ölçüde etkilen-
miştir; H_2/CH_4 oranı yaklaşık 0.3'ten 2.0'a çıkmıştır.

Rus araştırmacılar [17], üç sodyum bileşiğinin
(sodyum hidroksit, sodyum karbonat ve sodyum klorür) kö-
mürün karbonizasyonuna etkisini araştırmışlardır. Birin-
cil katran veriminde düşme; gaz ve düşük sıcaklıkta kay-
nayan hidrokarbon bileşikleri verimlerinde artma; yüksek
sıcaklıkta kaynayan hidrokarbon bileşiklerinde azalma ve
doymamış hidrokarbon bileşiklerinde artma olduğunu saptan-
mışlardır. Gaz ürünlerin hidrojen içeriğinde artış,
metan içeriğinde ise azalma görülmüştür. Kullanılan kat-
kı maddelerinin etkisinin ölçüsü ise $NaOH > Na_2CO_3 > NaCl$
şeklinde olmuştur.

BÖLÜM 3. KÖMÜRÜN MİNERAL MADDESİ

3.1. 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 [18]. 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 nitelenir [18].

Kömürdeki mineral maddeler çıplak gözle görülebilecek büyüklükten optik veya elektron mikroskobu ile görülebilen mikron boyutlarına kadar çeşitli büyüklüklerde olabilmektedir [18].

3.2. 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.

3.2.1. Kökenlerine Göre Sınıflama

Kömür mineralleri kökenlerine göre üç grubu ayrılabilir [19]:

a)- Aşınma kökenli: Bu gruba giren mineral maddelerin kaynağı turbanın oluştuğu 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 < % 2-1) [20]. 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 [21].

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. Çözülmüş 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 [22].

3.2.2. Kömüre Katıldıkları Zamana Göre Sınıflama

Mineraller kömüre tüm oluşum aşamalarında katılırlar; fakat kömüre mineral madde girişi iki önemli dönemde gerçekleşir. Mackowsky [23] 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 inertleşmiştir ve çözeltilerden etkilenmez. Kömür yatağında oluşan önemli çatlaklar mineral oluşturunca 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 [18]. Asidik bataklık suyu koşullarında oluşan kömürlerin mineral maddeleri karbonatlarca zengindir; buna karşın, nötral pH aralığındaki su koşullarında karbonat ve disülfürlerin miktarları birbirine yakındır [20].

3.2.3. Kömürdeki Derişimlerine Göre Sınıflama

Kömür minerallerinin sınıflandırılması genellikle kömürdeki derişimleri esas alınarak yapılır; ancak çeşitli sınıflamaların dayandırıldıkları derişim sınırları farklıdır. Meyers [19] 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].

3.3. Kömürün İçerdiği Mineral Maddeler

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

a)- Killi mineraller: İllit, 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, markasitin-ki ise rombiktir.

d)- Silikat mineralleri: Büyük miktarı kuvars şeklinde ortaya çıkar ve toplam mineral maddenin % 15-20'sini oluşturur [7,24].

Minör bileşenler ve iz mineraller periyodik cetveldeki elementlerin birçoğunu içerir [25]. 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 3.1'de görölmektedir.

TABLO: 3.1. Kömürün İçerdiği Mineraller [26].

Mineral İsmi	Kimyasal Formülü
Killi mineraller	
Montmorillonit	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot xH_2O$
İllit-serisit	$KAl_2(AlSi_3O_{10})$
Kaolinit	$Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$
Halloysit	$Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$
Klorit	$Mg_5Al(AlSi_3O_{10})(OH)_8$
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	$(Na,K)Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$
Szomolnokit	$FeSO_4 \cdot H_2O$
Rozenit	$FeSO_4 \cdot 4H_2O$
Melanterit	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$
Coquimbit	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$
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	$NaCl$

TABLO: 3.1.. kömürün İçerdiği Mineraller [26] (Devamı)

Mineral İsmi	Kimyasal Formülü
Silvit	KCl
Bişofit	MgCl ₂ ·6H ₂ O
Silikat mineralleri	
Kuars	SiO ₂
Biotit	K(Mg,Fe) ₃ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂
Zirkon	ZrSiO ₄
Tourmalin	Na(Mg,Fe) ₃ Al ₆ (BO ₃) ₃ (Si ₆ O ₁₈)(OH) ₄
Garnet	(Fe,Ca,Mg) ₃ (Al,Fe) ₂ (SiO ₃) ₃
Kyanit	Al ₂ SiO ₅
Staurolit	Al ₄ FeSi ₂ O ₁₀ (OH) ₂
Epidot	Ca ₂ (Al,Fe) ₃ Si ₃ O ₁₂ (OH)
Albit	NaAlSi ₃ O ₈
Sanidin	KAlSi ₃ O ₈
Ortoklas	KAlSi ₃ O ₈
Augit	Ca(Mg,Fe,Al)(Al,Si) ₂ O ₆
Hornblende	NaCa ₂ (Mg,Fe,Al) ₅ (SiAl) ₈ O ₂₂ (OH) ₂
Topaz	Al ₂ SiO ₄ (OH,F) ₂
Oksit ve hidroksit mineralleri	
Hematit	Fe ₂ O ₃
Magnetit	Fe ₃ O ₄
Rutil	TiO ₂
Limonit	FeO·OH·nH ₂ O
Geothit	FeO·OH
Lepidocrocit	FeO·OH
Diaspore	AlO·OH
Fosfat mineralleri	
Florapatit	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (F,Cl,OH)

3.4. 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 [18]. Ayrıca, birçok killi mineral seramik endüstrisi için hammadde durumundadır [27].

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.

3.5. Kömürün Mineral Maddesini Ayırma Yöntemleri

Mineral madde, kısmen kömürün organik kısmı ile kaynaşmıştır [28]; 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 [18].

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

- a)- Kuru yöntemler,
 - b)- Yaş yöntemler
- olarak sınıflandırılabilir.

3.5.1. 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.

3.5.1.1. 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 [29], 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 mulit, kuvars, magnetit, hematit, kalsit ve anhidrit olduğunu saptamıştır. Zygarlicke [30], SEM (Scanning Elektron Mikroskop) tekniği kullanarak benzer sonuçlar elde etmiştir. Vorres [18], X ışını tekniği (XRD) kullanılarak düşük kömürleşme derecesine sahip bazı kömürleri 1023 K ve 1273 K'de okside ederek Tablo 3.2'de görülen sonuçları elde etmiştir.

TABLO: 3.2. Orijinal Kömürün ve Oksitlenmiş Kömürün Mineral İçerikleri [18].

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 [31] 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 sonuçların elde edilemeyeceği görülmektedir.

3.5.1.2. 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 [32,33]. Bu süreçte oksidasyon 423-473 K arasında bir sıcaklıkta gerçekleşmektedir.

Pirit'in kısmen oksitlenmesinin dışında önemli bir kimyasal değişim olmamasına rağmen LTA tekniği minerallerin mikroskopik yapılarında önemli fiziksel değişimlere yol açmaktadır [34]. 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.

3.5.2. 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.

3.5.2.1. Organik Kısımın Oksitlenmesi

Kömürün organik kısmının oksitleyici bir madde tarafından oksitlenerek mineral maddenin derişikleşmiş halde izole edilmesidir. Ward [35], 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 içeriğı 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 [36], 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

göre diğerk üstünlükleri; çok pratik ve ucuz bir yöntem olmasıdır.

3.5.2.2. İnorganik Kısımın Ekstrakte Edilmesi

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

Wang [37] kostik çözültisi kullanarak minerallerin ekstrakte edilmesini araştırmıştır. Bu incelemede kuvars ve kaolinit'in organik kısımdan kolayca ayrılabil-diği görölürken kalsiyum ve demir bileşiklerinin ayrıl-masının mineral maddenin türüne yakından bağılı olduğı görölmüştür. Radmacher [38]; klorür ve florür asitleri kullanarak kömürden mineralleri uzaklaştırmıştır. Bu incelemede kullanılan reaktifler minerallerin ekstrakte edilmesi için en uygun maddelerdir. Klorür asidi; kar-bonatlari, klorürleri ve sülfatları çözülti fazına

alırken; florür asidi; silikatları ve kuvars'ı çözebilir. Disülfürleri ise her iki asit de çözmemektedir [39,40].

3.6. Kömürün Mineral Madde İçeriğinin Hesap Yöntemiyle Belirlenmesi

Bir kömür numunesinin içerdiği mineral madde miktarını belirlemek için türetilmiş çeşitli formüller vardır.

Yüksek sıcaklıkta külleştirmeden yararlanılan Parr formülleri geliştirilmiştir [24,41]. Bu formüller:

$$M.M.(%) = 1.08 \times KÜL(%) + 0.55 \times S \quad (3.1)$$

$$M.M.(%) = 1.1 \times KÜL(%) + 0.1 \times S \quad (3.2)$$

şeklinde. Bu ifadelerdeki M.M.(%) mineral madde yüzdesini, S ise kömürün toplam kükürt içeriğini göstermektedir. Bu formüle bazı terimlerin eklenmesiyle King Formülü adı verilen diğer bir formül türetilmiştir [24]:

$$M.M.(%) = 1.13 \times KÜL(%) + 0.8 \times CO_2 + 0.5 \times S_{py}, \\ - 2.8 \times (S_{kül} - S_{SO_4}) + 0.5 \times Cl \quad (3.3)$$

Daha sonra bu formül aşağıdaki şekilde kısaltılmıştır:

$$M.M.(%) = 1.06 \times KÜL(%) + 0.55 \times S + 0.74 \times CO_2 - 0.32 \quad (3.4)$$

(3.3) ve (3.4) numaralı formüllerde geçen terimlerden S_{py} , piritik kükürdü; $S_{kül}$, kömürün külündeki sülfat kükürdünü; S_{SO_4} ise kömürün içerdiği 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 [42]. Bu formül;

$$\begin{aligned} \text{M.M.(\%)} = & 1.09 \times \text{KÜL(\%)} + 0.5 \times S_{\text{py}_1} + 0.8 \times \text{CO}_2 \\ & + 2.5 \times S_{\text{SO}_4} - 2.5 \times S_{\text{kül}} + 0.5 \times \text{Cl} \end{aligned} \quad (3.5)$$

şeklindedir.

Given Formülü adı verilen bir başka formül ise

$$\text{M.M.(\%)} = 1.13 \times \text{KÜL(\%)} + 0.47 \times S_{\text{py}_1} + 0.5 \times \text{Cl} \quad (3.6)$$

şeklindedir [24].

3.7. Mineral Madde Analiz Yöntemleri

3.7.1. 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 [18].

3.7.2. 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 [18].

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 [43].

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 [18,44]. Transmisyon elektron mikroskobu, minerallerin daha ayrıntılı karakterizasyonuna izin veren daha yüksek kararlılık avantajına sahiptir [18].

Termal Analiz: Bu yöntem 4. Bölümde ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

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 [18,45,46].

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 [18, 47].

BÖLÜM 4. TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ

Termal analizin ICTA (International Confederation for Thermal Analysis) ve Mackenzie [48,49] tarafından tanımlanan tarifi şöyledir: Kontrollü bir ısıtma programına tabi tutulan bir maddenin ve/veya tepkime ürününün fiziksel bir özelliğinin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir grup tekniktir.

Bu tanıma göre, bir termal tekniğin termoanalitik olarak kabul edilebilmesi için aşağıdaki şartları yerine getirmesi zorunluluğu vardır:

- a)- Fiziksel bir özellik ölçülmelidir,
- b)- Ölçüm, doğrudan veya dolaylı olarak sıcaklığın bir fonksiyonu şeklinde ifade edilmelidir ve
- c)- Ölçüm, kontrollü bir sıcaklık programı ile gerçekleştirilmelidir.

Bu prensiplerden hareket ederek, incelenmek istenen madde ile termal olarak inert davranan diğer bir maddenin, kontrollü bir ısıtma sırasında, kütle, hacim ve sıcaklıkları arasında oluşan farklara dayanan çok çeşitli entrümental analiz yöntemleri geliştirilmiştir. En yaygın olarak kullanılan teknikler, maddenin bileşimi konusunda en doğru sonuçları veren DTA (Differential Thermal Analysis) , TG (Thermogravimetry) ve DTG (Derivative Thermogravimetry)'dir. Bu yöntemler günümüzde ayrı ayrı veya aynı numunenin her üç termal eğrisi ile fırın sıcaklığının değişimini aynı anda kaydedebilen karmaşık sistemler kullanılarak uygulanabilmektedir. Birçok durumda tek bir termal analiz tekniğinin uygulanması

araştırma konusu olan madde ile ilgili yeterli bilgi vermez. Bu nedenle, hemen hemen tüm DTA verilerine TG verileri de eşlik etmektedir.

Termoanalitik yöntemler Le Chatelier'den beri minerolojide uygulanan standart yöntemlerden biri haline gelmiştir. Bir minerale veya diğer bir maddeye uygulanan termal işlemler (ısıtma veya soğutma) sırasında meydana gelen tepkimeler nedeniyle olan kütle ve enerji değişimleri saptanabilmekte ve net bir şekilde de ölçülebilmektedir.

Termal analiz teknikleri kullanılarak en yaygın şekilde incelenen maddeler inorganiktir; onları yüksek polimerler, metaller ve metal alaşımları ile organik maddeler izlemektedir.

4.1. Numunenin Termal Analiz İçin Hazırlanması [50]

Kömürün termal analiz yöntemleriyle incelenmesinde numunenin hazırlanış şekli sonucu önemli ölçüde etkilemektedir. Kömür numunesinin hazırlanış şekli analizin amacıyla çok yakından ilgilidir. Genellikle, önce kömür örneği iyice karıştırılarak tekdüze hale getirildikten sonra ince öğütülerek yakıtı iyi temsil eden bir numune hazırlanmaktadır.

Bazı durumlarda kömür numunesine özel hazırlama yöntemleri uygulanır; fiziksel veya kimyasal işlemler yapılır. Bu özel hazırlıkların amacı bileşenlerin teşhisini daha kesinleştirmek ve ısıtma sırasında gerçekleşen, ancak aksi takdirde örtülü kalacak olan bazı prosesleri belirginleştirmektir.

Kömür, organik ve anorganik olmak üzere iki ana gruptan oluşan doğal bir maddedir ve bu nedenle de termal

analizi sırasında özel sorunlar ortaya çıkar. Bu zorluk kendini, bir yandan organik maddelerin oksidasyonu, diğer yandan da anorganik maddelerin yapısal dönüşümlere uğramasının birbirini etkilemesinde göstermektedir. Bu etkileşimi azaltmak için kömür numunesine özel hazırlama yöntemleri uygulanabilmektedir.

4.2. TG

Bu termoanalitik yöntem, incelenecek numunenin belirli bir ortamda ve sabit bir hızla ısıtıldığı veya soğutulduğu zaman ağırlığının, zamanın veya sıcaklığın fonksiyonu olarak $[m=f(t \text{ veya } T)]$ kaydedildiği teknikleri kapsamaktadır. TG eğrilerine dayanarak numunenin ağırlığının termal enerjinin etkisiyle nasıl değiştiğini saptamak olasıdır.

TG eğrilerinde genellikle üç bölge vardır: ağırlık artış bölgesi, ağırlık azalma bölgesi ve ağırlığın sabit kaldığı yatay bölge. Termoanalitik uygulama açısından, özellikle de bir bileşiğin stabilitesi kontrol edilirken

2)- Numunenin, artan bir seri sıcaklıktan herbirinde kütlesi sabit kalana kadar ısıtıldığı quasi-izotermal termogravimetri,

3)- Numunenin, sıcaklığı önceden belirlenmiş bir şekilde (tercihen lineer hızla) değiştirilen bir ortamda ısıtıldığı dinamik termogravimetri. Dinamik termogravimetri genellikle TG olarak tanımlanmaktadır.

Termogravimetrik analiz sonucunda oluşan sıcaklığa bağlı kütle değişim eğrisi; orijinal numunenin stabilitesi ve bileşimi, oluşabilecek herhangi bir ara ürünün termal stabilitesi ile bileşimi ve eğer varsa artığın bileşimi konusunda bilgi verir. Bu teknikle yorumlanabilir bilgi edinebilmek için numunenin çeşitli fiziksel ve kimyasal prosesler sonucu oluşan uçucu bir ürün içermesi gerekmektedir.

Termogravimetrimin uygulama alanlarından bazıları şunlardır:

- 1)- İnorganik, organik ve polimerik maddelerin termal ayrışmaları,
- 2)- Metallerin yüksek sıcaklıklarda ve çeşitli atmosferlerdeki korozyonu,
- 3)- Katı-hal tepkimeleri,
- 4)- Minerallerin kalsinasyon ve kavrulmaları,
- 5)- Sıvıların distilasyon ve evaporasyonu,
- 6)- Kömür, petrol ve odunun pirolizi,
- 7)- Nem, uçucu madde ve kül içeriğinin saptanması ve
- 8)- Evaporasyon ve süblimasyon hızlarının belirlenmesi.

Termogravimetride çeşitli hata kaynakları vardır. Bunlardan en önemlilerini aşağıdaki şekilde özetlemek olasıdır:

- 1)- Numune kabına etkiyen kaldırma kuvveti,
- 2)- Fırındaki konveksiyon akımları ve türbülans,
- 3)- Kaydetme mekanizmasındaki ve terazideki rastgele oynamalar,
- 4)- Fırın indüksiyon etkileri,
- 5)- Terazi mekanizmasına olan elektrostatik etkiler,
- 6)- Termobalansın çevresi,
- 7)- Numune desteği üzerindeki yoğunlaşma,
- 8)- Sıcaklık ölçüm ve kalibrasyonu,
- 9)- Numunenin içinde bulunduğu kap ile tepkimeye girmesi,
- 10)- Sıcaklık oynamaları.

4.2.1. TG Eğrilerini Etkileyen Faktörler

Her enstrümental teknikte olduğu gibi, termogravimetrik sonuçların hassasiyeti de çok sayıda çeşitli faktörlere bağlıdır. Bir numunenin TG eğrisini etkileyen önemli faktörleri aşağıdaki şekilde sınıflandırmak olasıdır [52].

- 1)- Enstrümental faktörler
 - a)- Fırın ısıtma hızı,
 - b)- Kaydedici hızı,
 - c)- Fırın atmosferi,
 - d)- Numune kabı ile fırının geometrisi,
 - e)- Kaydedici mekanizmanın hassasiyeti,
 - f)- Numune kabının malzemesi,
- 2)- Numunenin özellikleri
 - a)- Numune miktarı,
 - b)- Çıkan gazların numune içindeki çözünürlüğü,
 - c)- Tane boyutu,
 - d)- Tepkime ısısı,
 - e)- Numunenin yığın yoğunluğu,
 - f)- Numunenin yapısı,
 - g)- Termal iletkenlik.

BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMADA KULLANILMIŞ OLAN LİNYİT KÖMÜRLERİNİN OLUŞUM BÖLGELERİNİN TANIMI [53,54]

Ülkemizin belirlenmiş toplam linyit rezervi 8 milyar ton olup, büyüklük bakımından Orta Anadolu Bölgesi 3.7 milyar ton'luk rezerv ile Türkiye genelinde birinci sırada yer almaktadır; buna karşın, ısı değerleri en düşük olan linyitlerimiz bu bölgede bulunmaktadır.

Ülkemiz linyit kömürlerinin mineral içeriklerinin karbonizasyonlarına etkisini araştırmayı amaçladığımız çalışmamızda kullanılmış olan linyit kömürü örnekleri Türkiye'nin farklı özelliklere sahip çeşitli yörelerinden kaynaklanmaktadır:

- L1 Çayırhan- Ankara
- L2 Aşkale- Erzurum
- L3 Bağyaka- Muğla
- L4 Merkezler- Bolu
- L5 Dodurga- Çorum
- L6 Akpınar- İsdanbul
- L7 Mihalıççık- Eskişehir
- L8 Milas- Muğla
- L9 Orhaneli- Bursa
- L10 Tepebaşı- Konya
- L11 Yatağan- Muğla

5.1. 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 0.55-1.50m 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 yaşı olan bu linyit parlak renklidir. Bölgedeki zuhurlar, Karaköy Uluköy, Çayırhan, Tepeköy, Hırkaköy ve Mustafa'dır. Toplam rezerv 300 milyon ton'dur.

5.2. Aşkale - Erzurum Bölgesi

Bu linyit yatağı Aşkale'nin yaklaşık 13 km güneybatısındadır.

Kükürtlü linyit formasyonunun alt kısımları sarı gri 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 Miosen 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.

5.3. Başıyaka - Muğla Bölgesi

Başıyaka Muğla'ya 29 km uzaklıktadır. Yerkesik'in batısından Başıyaka'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.

5.4. Merkezler - Bolu Bölgesi

Bolu'nun 35 km kuzeydoğusunda uzanan bu kömürlü saha, 1.0-2.5 km genişliğinde, 50-60 km uzunluğundadır. Kalınlıkları çökellerin depolanmasından hemen sonra linyit oluşumu başlamış, yeşilimsi, gri-yeşil, kil ve killi marnların teşkil ettiği seride bu oluşum devam etmiştir. Lütetien'e (Orta Eosen) dahil edilen kömürlü formasyonun kalınlığı 90m 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.

5.5. Dodurga - Çorum Bölgesi

Dodurga kömür zuhurları, Çorum'un yaklaşık 40km kuzeybatısında, Dodurga-Alpagut ve Totusköy civarındadır. Linyit horizonunun yaşı genç olup Orta ve Üst Miyosen'dir. Linyit, siyah, parlak ve kolay kırılabilir. En önemli damar üst damar olup, 9.2m kalınlığındadır. Toplam rezervi 22 milyon tondur.

5.6. Mihalicçık - Eskişehir Bölgesi

Mihalicçık, 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.

5.7. 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 linyitten oluşmuştur. Bunlar genellikle hafif killi veya kil ve tatlı su molüskleri bakımından zengindir. Bölgenin toplam rezervi 44 milyon tondur.

5.8. 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.

5.9. 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.

5.10. Yatağan - Muğla Bölgesi

Zuhur Yatağan'a yaklaşık 8 km uzaklıktadır. Eski-hisar Neojen bloku, batı, doğu ve güneyden faylarla sınırlanmıştır.

Kömür Üst Miosen yaşlıdır. Kömür üç yörede mevcuttur : 1)- Eskihasar'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. Yatağın büyük bir kısmının açık işletmeye alınması mümkündür. Bölgenin toplam rezervi 130 milyon tondur.

BÖLÜM 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

6.1. Kullanılan TG Sisteminin Tanıtılması

Deneysel çalışmalarda kullanılan TG cihazı Shimadzu Firması'nın TG 41 modelidir. Cihazın en yüksek çalışma sıcaklığı 1773 K'dir. Sıcaklık ölçümünün yapıldığı ısıtıcı Pt-Rh alaşımıdır. Numune kabının yapıldığı malzeme aluminadır; silindirik bir şekle sahip olan numune kabının çapı 10 mm, yüksekliği ise 14 mm' dir.

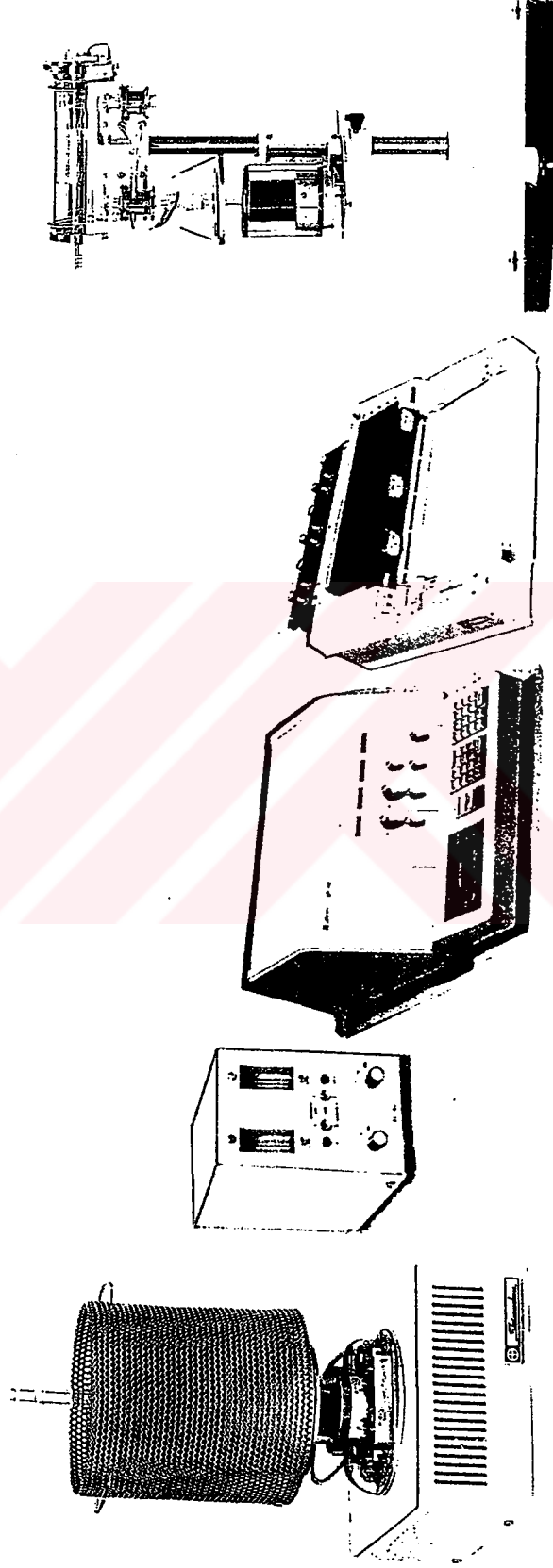
TG cihazı çeşitli gaz atmosferlerinde çalışılabilecek şekilde tasarımlanmıştır. Kullanılabilecek en yüksek gaz hızı 50 ml/dak'dır. Gerektiğinde 10^{-3} Torr'a kadar vakum altında çalışmak da olasıdır.

Isıtma veya soğutma hızı 0.1-99.9 K/dak arasında değiştirilebilmekte ve belirli bir sıcaklıktaki bekleme süresi ise 0.1-999 dakika arasında olabilmektedir.

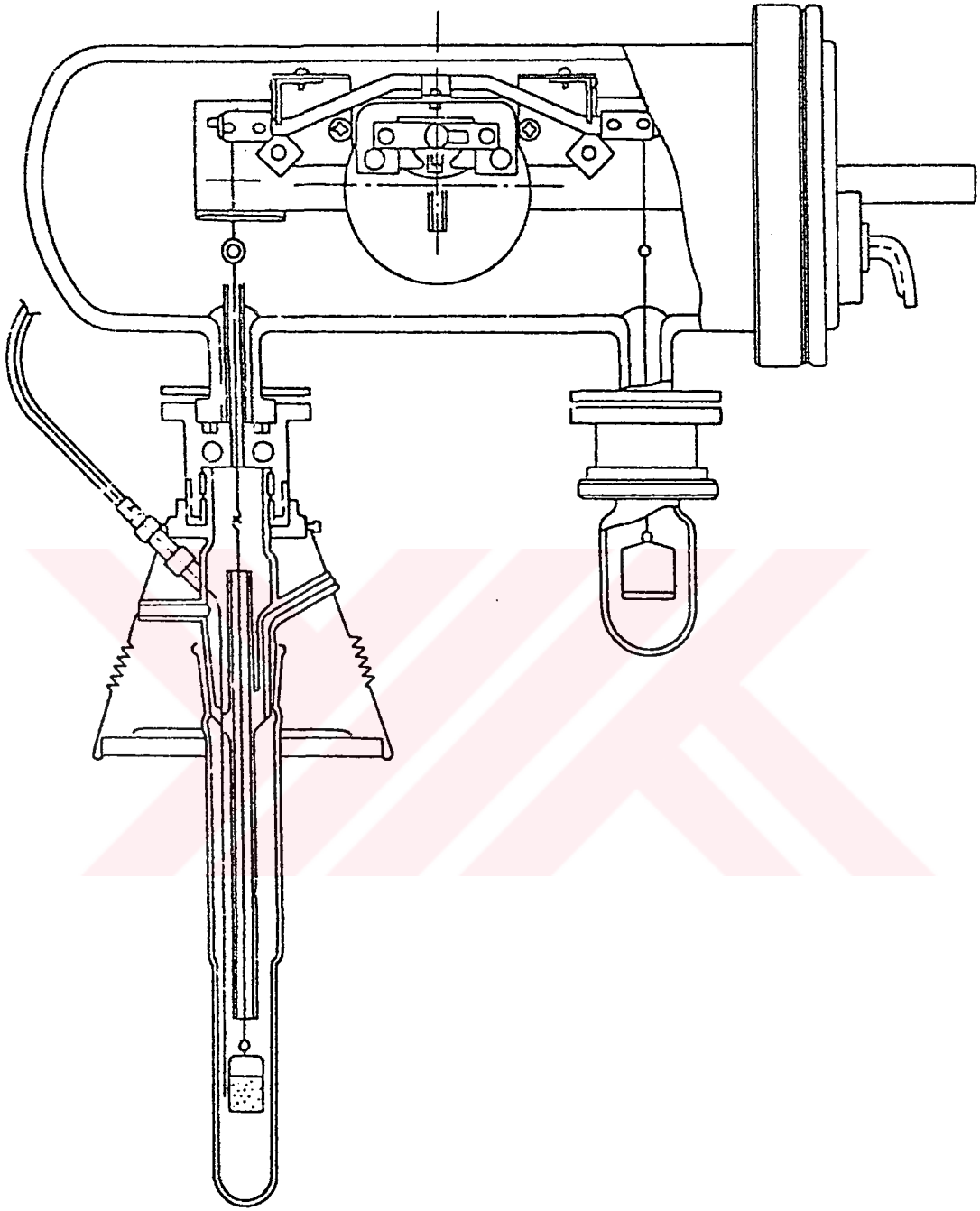
Kaydedici cihazın kağıt hızı 1.25, 2.5, 5.0, 10.0, 20.0 ve 40.0 mm/dak olarak ayarlanabilmektedir.

Analiz için kullanılabilecek madde miktarı en fazla 10 gr olabilmektedir ve duyarlılık 0.001 mg'dir.

TG sistemi Şekil 6.1'de; TG Ünitesinin kesiti ise Şekil 6.2'de görülmektedir.



ŞEKİL: 6.1. DTA ve TG Analiz Sistemleri



ŞEKİL: 6.2. TG Ünitesinin Kesiti

6.2. TG Deneylerinin Çalışma Koşulları

Linyit numunelerinin karbonizasyon deneyleri termogravimetrik analiz cihazı kullanılarak ve azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Azot gazının debisi gaz tüpü çıkışındaki regülatör, iğne vana ve akımölçer yardımıyla daima 40 cc/dak olacak şekilde sabit tutulmuştur.

Kaydedici kağıt hızı bütün TG deneyleri sırasında 5 mm/dak. olarak seçilmiştir ve tane boyutu -0.25 mm olan linyit numunelerinden 40'ar miligram kullanılmıştır.

Isıtma işlemi başlatılmadan önce 30 dakika süreyle sistemden azot gazı geçirilerek ortamdaki havanın tamamen uzaklaşması sağlanmıştır. Daha sonra sistem 40 K/dak'lık birhızla 1423 K'e kadar ısıtılmış ve numune ağırlığı sabit kalana kadar bu sıcaklıkta beklenmiştir.

6.3. Kullanılan Linyit Numunelerine Uygulanan Analizler

6.3.1. Mineral Madde Tayini

Türkiye'nin 11 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.

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:

$$M.M.(%) = \frac{M_1 - M_2 + P + HCl + 1.1 \times A}{M_1} \times 100 \quad (6.1)$$

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.

6.3.2. Mineral Türlerinin Tayini

Linyit numunelerinden ASTM standardına uygun olarak üretilmiş olan küllere; SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O ve K_2O analizleri yapılmıştır [55].

6.3.3. Kısa Analiz

Kullanılmış olan linyit numunelerine ASTM standartlarına uygun olarak; nem [56], uçucu madde [57] ve kül [58] tayinleri yapılmıştır. Sabit karbon içerikleri ise farktan bulunmuştur.

6.3.4. Gözenekliliğin 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 227.7 MPa'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 [59] kullanılarak gözenek yarıçapı hesaplanır.

$$p.r = 2.\gamma . \cos\theta \quad (6.2)$$

P : Uygulanan basınç (Pa)
r : Gözenek yarıçapı (μm),
 γ : Civanın yüzey gerilimi (N/m),
 θ : Civanın ıslatma açısı

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

6.4. Deneysel Sonuçlar

Kömür numunelerine ASTM standartlarına göre uygulanmış olan kısa analizin sonuçları Tablo 6.1'de görülmektedir. Numunelerin nem içerikleri % 2.8 - 26.9; kül içerikleri % 5.2-44.4; uçucu madde içerikleri ise % 26.0-47.3 arasında değişmektedir.

TABLO: 6.1. Linyit Numunelerinin Kısa Analiz Sonuçları

Numune Kodu	Nem	Uçucu Madde	Sabit Karbon	Kül(%)
L01	10.5	39.5	21.9	28.1
L02	2.8	26.0	26.8	44.4
L03	14.0	39.7	18.6	27.7
L04	10.0	43.8	37.4	8.8
L05	19.8	35.8	35.7	8.7
L06	21.1	42.4	25.7	10.7
L07	20.0	28.8	18.4	32.8
L08	17.4	47.3	8.1	27.2
L09	18.8	42.4	33.6	5.2
L10	16.2	41.0	23.6	19.2
L11	26.9	35.6	15.6	21.9

Görüldüğü gibi, bu çalışmada kullanılmış olan linyit numunelerinin kısa analiz sonuçları geniş aralıklarda değişmektedir.

Linyit numunelerinin mineral madde içerikleri Tablo 6.2'de görüldüğü gibi, % 11.9-46.2 arasında değişmektedir.

TABLO: 6.2. Linyit Numunelerinin Mineral Madde Analiz Sonuçları (Kuru Temel)

Numune Kodu	Mineral Madde İçeriği (%)
L01	41.9
L02	44.4
L03	46.2
L04	11.9
L05	16.4
L06	12.3
L07	38.3
L08	44.1
L09	13.7
L10	28.9
L11	36.6

Linyit numunelerinin küllerine uygulanan kimyasal analiz sonuçları Tablo 6.3'de görülmektedir.

TABLO: 6.3. Linyit Numunelerinin Küllerinin Analiz Sonuçları

Numune Kodu	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)
L01	49.70	27.77	7.28	2.90	0.92	9.94	0.97
L02	54.40	21.20	12.49	4.12	2.15	1.67	1.99
L03	37.40	33.36	12.02	11.75	0.74	0.40	1.96
L04	12.02	30.41	45.05	5.42	1.89	4.05	0.44
L05	28.30	30.79	16.08	15.88	4.04	2.93	0.44
L06	33.28	29.74	12.36	15.77	2.12	1.31	0.44
L07	41.18	22.91	13.68	7.40	1.74	10.70	2.46
L08	19.39	20.44	20.36	23.54	1.04	0.37	1.12
L09	13.25	24.52	18.79	23.62	12.37	0.25	0.18
L10	23.67	20.44	22.14	15.63	3.26	0.92	0.70
L11	30.00	19.44	20.30	15.26	3.38	0.40	1.14

Linyit numunelerinin gözeneklilikleri ise Tablo 6.4'te görülmektedir.

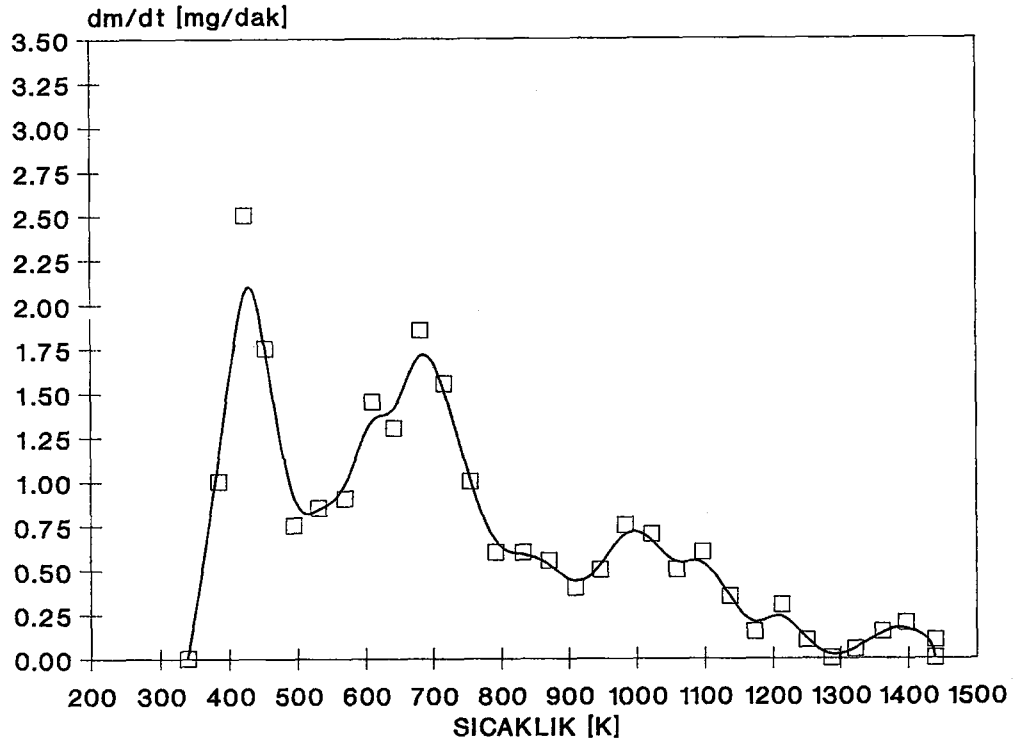
TABLO: 6.4. Linyit Numunelerinin Gözeneklilikleri

Numune Kodu	Gözeneklilik (%)
L01	20.70
L02	12.71
L03	45.70
L04	21.69
L05	17.52
L06	31.58
L07	20.37
L08	36.98
L09	25.94
L10	22.63
L11	19.04

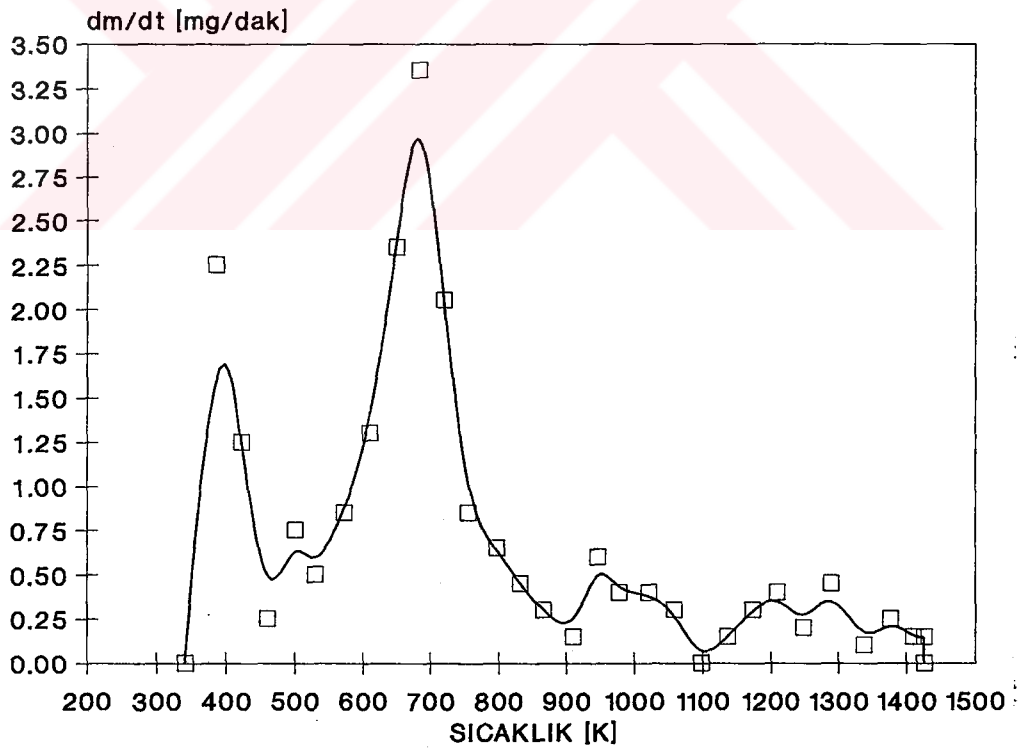
6.5. Sonuçların Değerlendirilmesi

Linyit numunelerinin TG analiz sonucu oluşan karbonizasyon eğrileri, genellikle, nem çıkışının neden olduğu bir ilk ağırlık kaybı göstermektedir; adsorblanmış gazların çıkışı ile de birleşen bu bölge yaklaşık 473-573 K sıcaklık aralığına kadar uzunmaktadır; birinci ağırlık kayıp bölgesinden sonra ya hiç veya çok az bir ağırlık kaybının olduğu yataya yakın kısa bir platonun ardından, uçucu madde çıkışını karakterize eden hızlı bir ağırlık kaybı başlamakta ve numuneden numuneye değişen uzunlukta ve eğimde bir eğri oluşmaktadır, hızlı ağırlık kaybının görüldüğü bu ikinci bölge, katran çıkışının tamamlandığı yaklaşık sıcaklık aralığı olan 823-873 K'e kadar sürmektedir; TG eğrisinin eğimi bu sıcaklıktan sonra (üçüncü bölge) azalmakla beraber gaz çıkışının 1423 K'de dahi az da olsa devam ettiği görülmüştür.

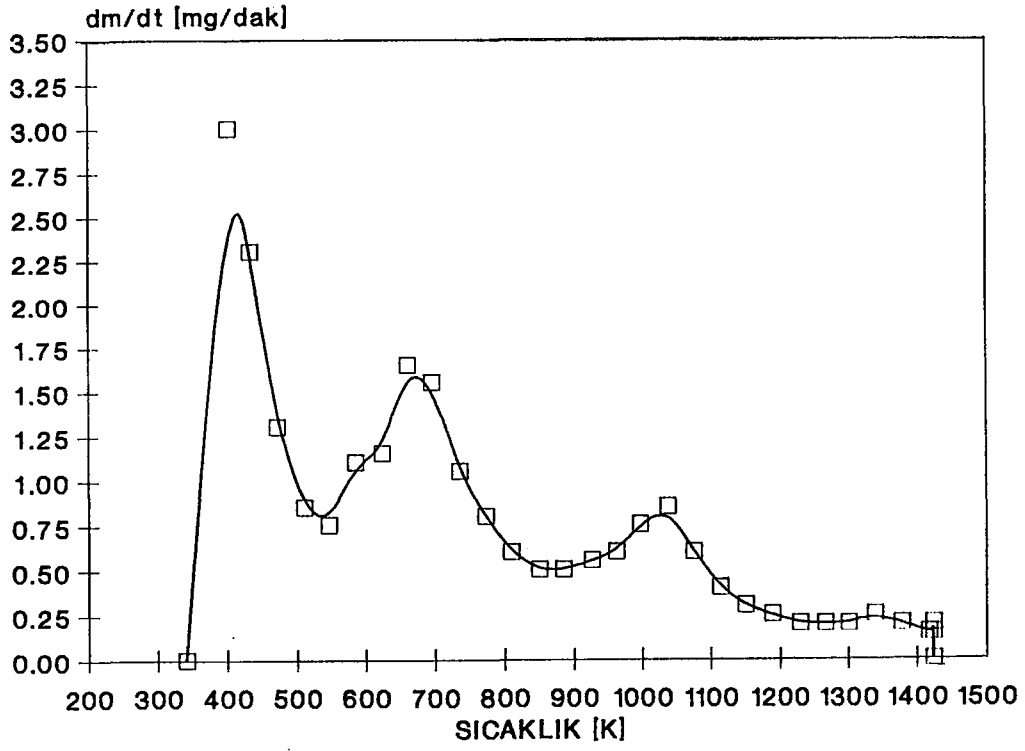
Linyit numunelerinin, TG analiz sonucu oluşturulmuş olan karbonizasyon eğrilerinden yararlanılarak, ağırlık kayıp hızlarının sıcaklıkla değişimini gösteren DTG eğrileri türetilmiştir. L03, L04 ve L10 kod numaralı linyit numunelerinin DTG eğrileri Şekil 6.3-6.5, diğer numunelerinki ise EK-A'da görülmektedir. Linyit numunelerinin DTG eğrileri genellikle iki maksimum içermektedir; nem kaybı ve bunu izleyen uçucu madde çıkışı nedeniyle. Ancak çok az sayıda linyit numunesinin DTG eğrisi, 973-1073 K sıcaklık aralığında küçük de olsa üçüncü bir maksimum içermektedir. Uçucu madde çıkış hızı genellikle 600-730 K sıcaklık aralığında maksimum değerine ulaşmıştır. Linyit numunelerinin maksimum uçucu madde çıkış hızları ise 1.5-3.4 mg/dak. aralığında değişmektedir.



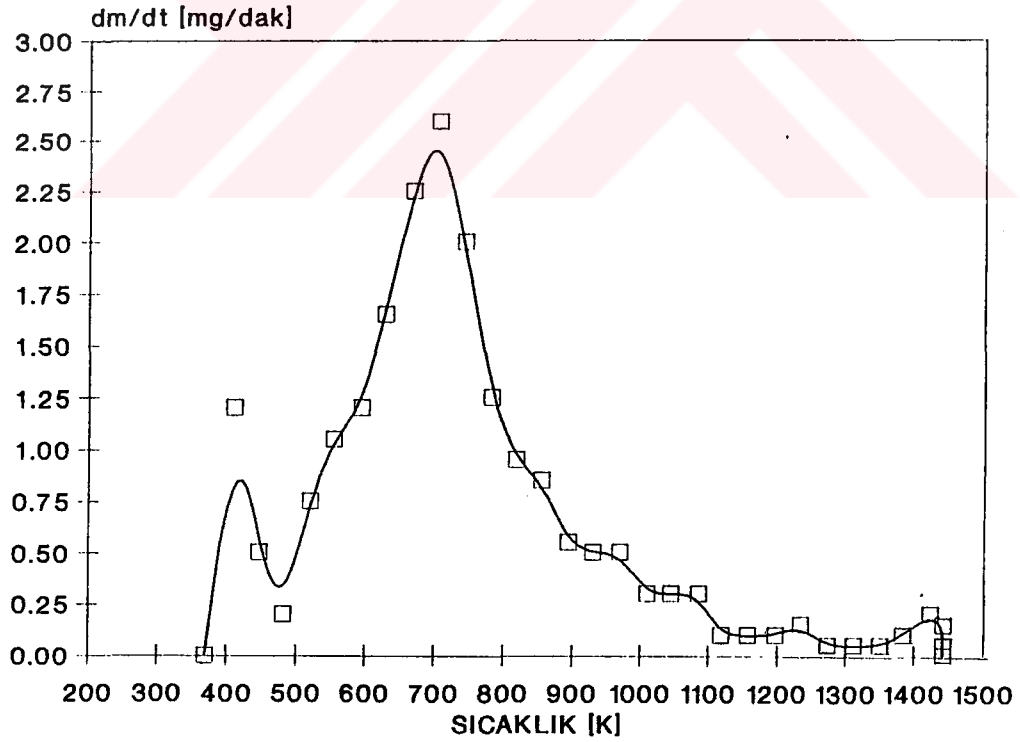
ŞEKİL: 6.3. Bağyaka-Muğla Linyitinin DTG Eğrisi



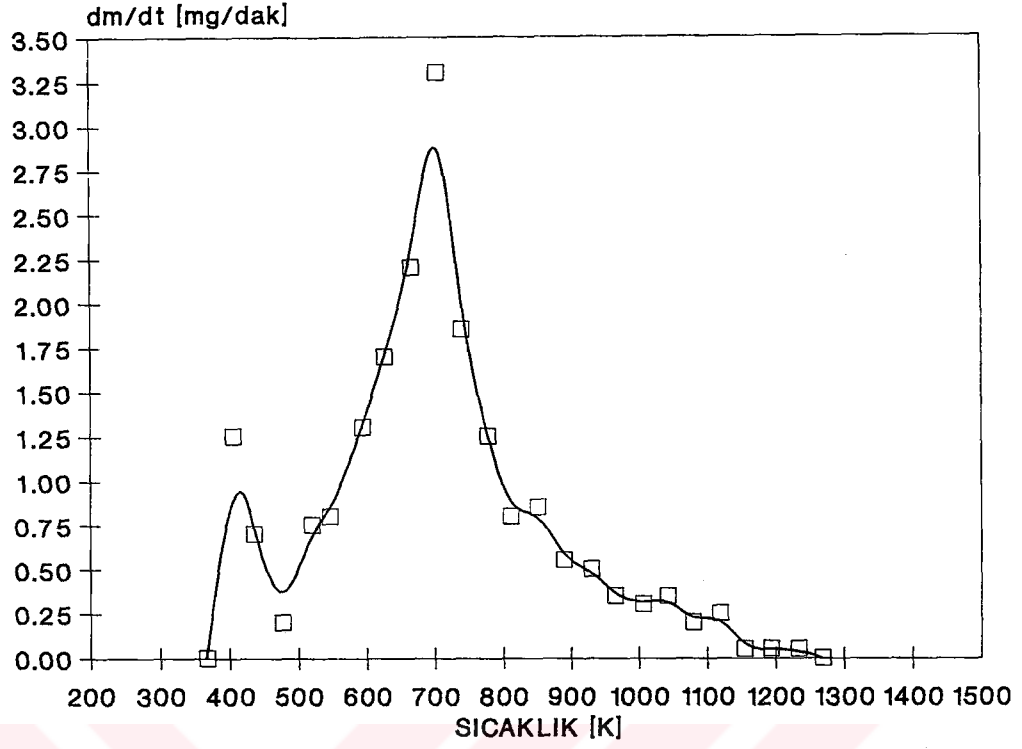
ŞEKİL: 6.4. Merkezler-Bolu Linyitlerinin DTG Eğrisi.



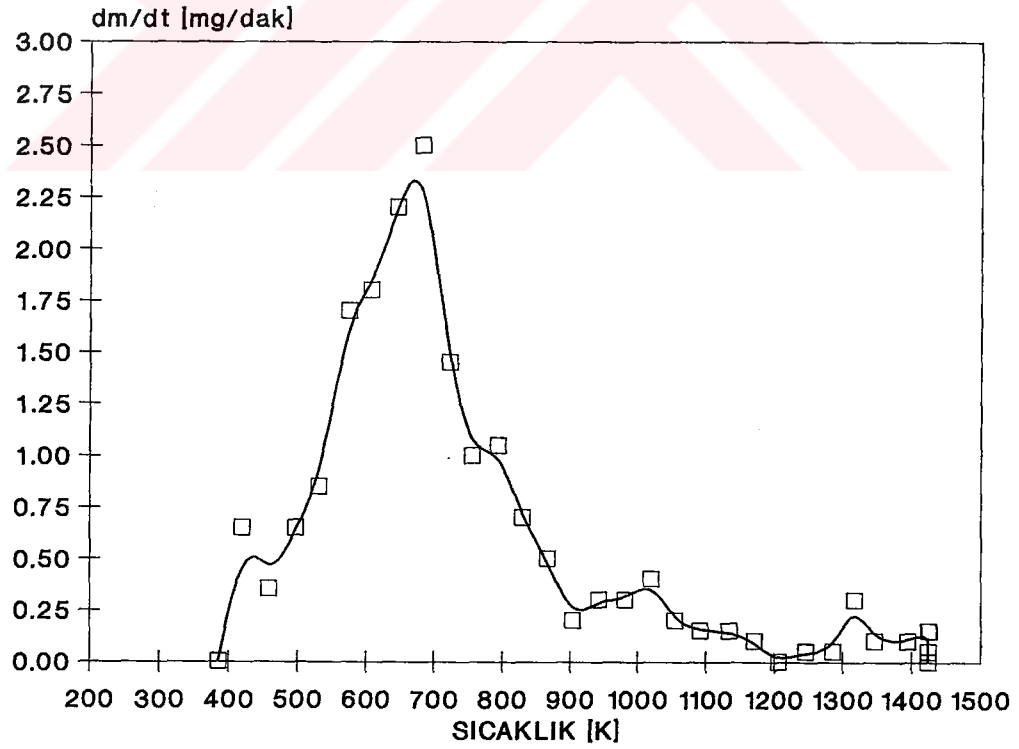
ŞEKİL: 6.5. Tepebaşı-Konya Linyitinin DTG Eğrisi



ŞEKİL: 6.6. Mineral Maddesi Giderilmiş Bağyaka-Muğla Linyitinin DTG Eğrisi



ŞEKİL: 6.7. Mineral Maddesi Giderilmiş Merkezler-
Bolu Linyitinin DTG Eğrisi



ŞEKİL:6.8. Mineral Maddesi Giderilmiş Tepebaşı-
Konya Linyitinin DTG Eğrisi

Linyit numunelerinin mineral madde içerikleri (pirit dışında), ISO 602 standardına uygun olarak, hidroklorik ve hidroflorik asit ekstraksiyonu ile giderildikten sonra da karbonizasyon uygulanmıştır. Orijinal ve mineral maddesi giderilmiş linyit numunelerine termogravimetrik analiz cihazında uygulanan karbonizasyon işlemlerinin çalışma koşulları tamamen aynıdır.

Mineral maddesi giderilmiş linyit numunelerinin TG analiz sonucu oluşan karbonizasyon eğrileri, önce nem çıkışının neden olduğu bir ağırlık kaybını göstermektedir; ancak, mineral maddenin giderilmesi amacıyla uygulanan asit ekstraksiyonundan sonraki kurutma işlemi nedeniyle bu numunelerin nem içerikleri oldukça düşüktür. Genellikle 473 K civarında başlayan ikinci ağırlık kayıp bölgesindeki eğrinin eğimi numuneden numuneye değişmektedir; eğrinin bu bölgedeki eğimi orijinal linyit numunelerinininkinden fazladır. Hızlı uçucu madde çıkışının olduğu bu bölge yaklaşık 873 K'e kadar sürmektedir. TG eğrisinin eğimi bu sıcaklıktan sonra çok azalmakta ve ağırlık kaybı genellikle 1173-1273 K sıcaklık aralığında sona ermektedir. Mineral maddesi giderilmiş olan linyit numunelerinin üçüncü ağırlık kayıp bölgeleri orijinal linyit numunelerinininkine oranla daha kısa sürmektedir.

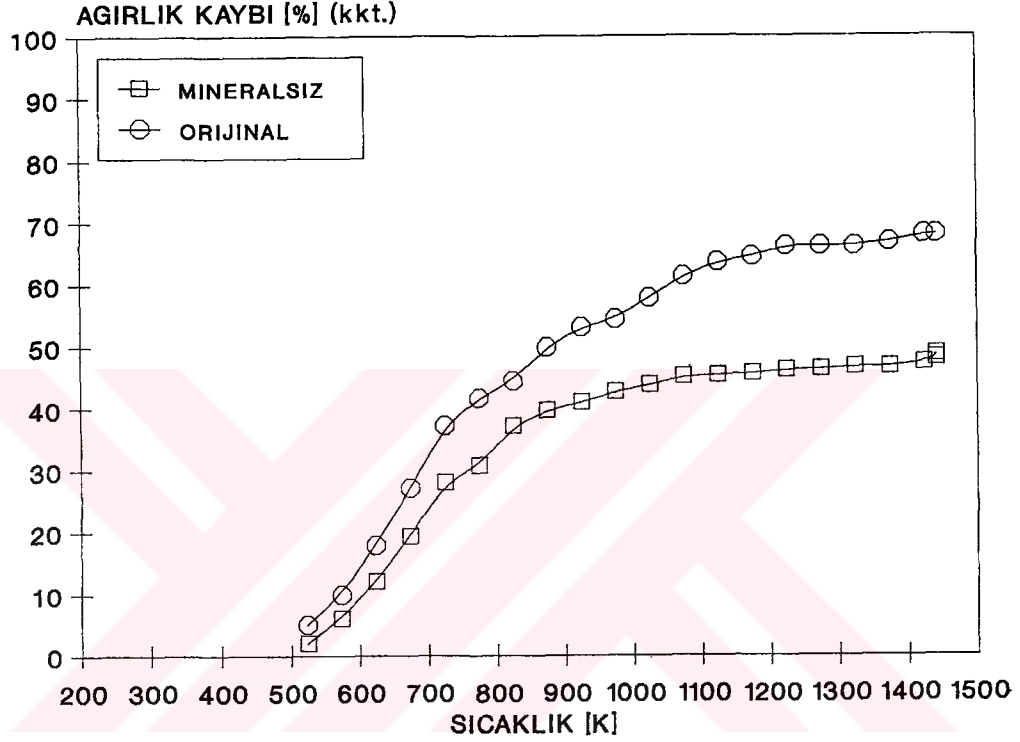
L03, L04 ve L10 kod numaralı mineral maddesi giderilmiş linyit numunelerinin DTG eğrileri şekil 6.6-6.8, diğerlerinininki ise Ek-B'de grlmektedir. Mineral madde, si giderilmiş linyit numunelerine ait DTG eğrileri de nem çıkışını karakterize eden küçük birer pik içermektedir. 473 K civarında başlayan ve uçucu maddenin hızlı çıkışını karakterize eden ikinci pik ise genellikle keskin bir şekle sahiptir. Uçucu madde çıkış hızı genellikle 610-710 K sıcaklık aralığında maksimum değerine ulaşmıştır. Mineral maddesi giderilmiş linyit numunelerinin maksimum uçucu madde çıkış hızları ise 1.9-4.1 mg/dak. aralığında değişmektedir.

Mineral maddesi giderilmiş linyit numunelerinin maksimum uçucu madde çıkış hızları orijinal linyit numunelerinininkine oranla daha yüksektir; ancak, uçucu madde çıkış hızının maksimum olduğu sıcaklık ise genellikle mineral maddenin giderilmesinden önemli ölçüde etkilenmemiştir.

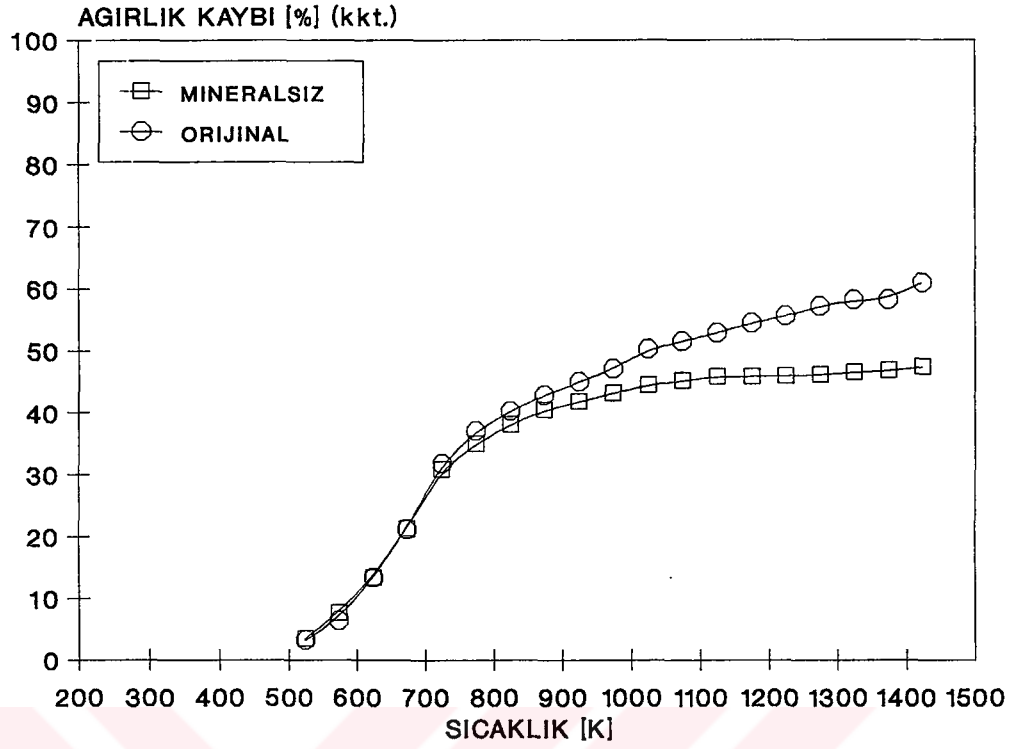
Orijinal ve mineral maddesi giderilmiş linyit numunelerinin DTG eğrileri kıyaslandığında, uçucu maddenin yavaş çıktığı bölgenin mineral maddesi giderilmiş numunelerde daha kısa sürdüğü ve bu bölgede daha az uçucu çıkışı olduğu görülmüştür. Katran çıkışının tamamlanmasından sonra yaklaşık 873 K'de başlayan yavaş uçucu çıkış bölgesinde gaz çıkışı söz konusu olduğuna göre, mineral maddenin giderilmiş olması karbonizasyon sırasındaki gaz yayımını azaltıcı etki yapmıştır. Franklin ve Ç.A [59] yaptıkları flaş piroliz deneyleri sonucunda, alkali metal katyonlarının varlığının katran verimini azaltıcı, gaz ürün verimini ise artırıcı etki yaptığını göstermiştir. Wigmans ve Ç.A. [16], alkali ve toprak alkali metal katyonlarının karboksilik asit tuzlarının oluşumunu teşvik ederek dekarboksilasyonu artırdığını ileri sürmüşlerdir. Franklin ve Ç.A [59], düşük sıcaklıktaki karboksil bozunması sırasında serbest kalan katyonların, termal olarak kararlı olan eter ve furan grupları ile birleşerek karbonatları oluşturduğunu savunmuşlardır. Freriks ve Ç.A [60] da bu karbonatların bozunarak karbon dioksiti oluşturduğunu açıklamışlardır.

Mineral maddesi giderilmiş olan linyit numunelerinin uçucu madde çıkış hızlarının daha yüksek olmasının iki muhtemel nedeni olabilir. Birincisi; mineral maddenin giderilmesinin kömürün gözenekliliğini artırması, ikincisi ise; mineral maddenin giderilmesi sonucunda kömürün, uçucu maddeyi oluşturan organik kısmının derişiminin artmasıdır.

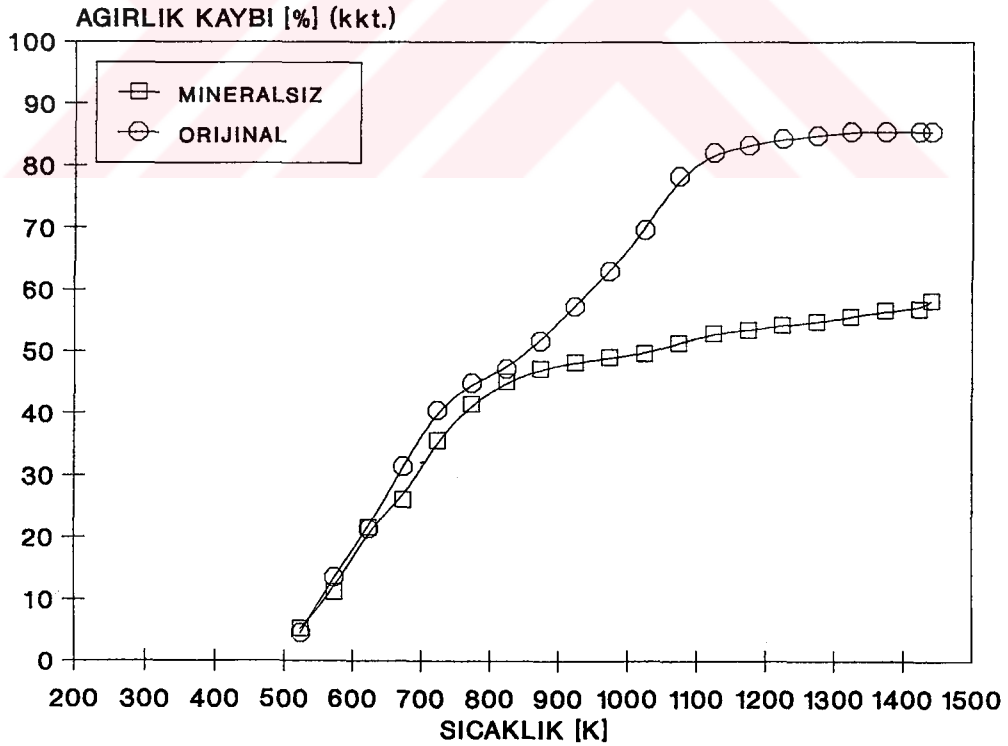
Orijinal ve mineral maddesi giderilmiş linyitlerin kuru ve külsüz temelde hesaplanmış olan ağırlık kayıp yüzdelerinin sıcaklık ile değişimleri de incelenmiştir. Bağıyaka-Muğla, Mihaliççık-Eskişehir ve Milas-Muğla Linyit numunelerine ait olan eğriler Şekil 6.9-6.11, diğer numunelerinki ise EK-C'de görülmektedir.



ŞEKİL: 6.9. Bağıyaka-Muğla Linyitinin Ağırlık Kaybının Sıcaklık İle Değişimi



ŞEKİL: 6.10. Mihalıççık-Eskişehir Linyitinin Ağırlık Kaybının Sıcaklık İle Değişimi



ŞEKİL: 6.11. Milas-Muğla Linyitinin Ağırlık Kaybının Sıcaklık İle Değişimi

Orjinal ve mineral maddesi giderilmiş linyit numunelerinin ağırlık kayıp yüzdelerini temsil eden eğriler, genellikle 873-973 K sıcaklık aralığında farklılaşmaya başlamaktadır. Katron çıkışı yaklaşık 873 K'de sona erdiğine göre, mineral maddenin giderilmiş olması katran verimini önemli ölçüde etkilememiş, gaz ürün verimini ise azaltmıştır. Otake ve Ç.A [14]; sodyum, potasyum, magnezyum, kalsiyum ve baryum katyonları yüklenmiş kömür numuneleri ile mineral maddesi giderilmiş kömür numunesinin karbonizasyon ürün verimlerini kıyaslamışlar ve toplam ağırlık kaybında önemli bir farklılık olmazken, gaz ürün bileşiminin önemli ölçüde etkilendiği sonucuna varmışlardır. Ma ve Ç.A [15], mineral maddesi giderilmiş kömürün karbonizasyonu sonucu oluşan gaz ürünün, hidrojen zengin bileşenlerinin (metan ve etan gibi) derişiminin yüksek olduğunu saptamışlardır.

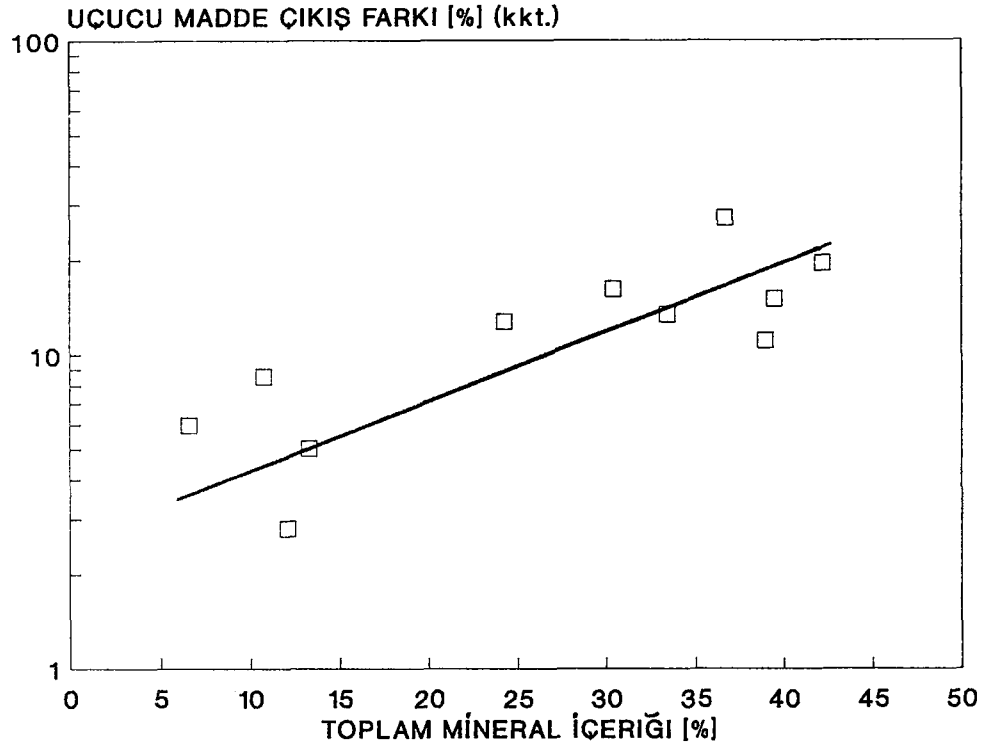
Kül analizi yapılarak saptanmış olan Na_2O , K_2O , CaO ve MgO derişimleri hesapla kuru kömür temelinde çevrilerek toplanmıştır. Bu toplamın değerinin düşük olduğu linyit numunelerinin mineral maddelerinin giderilmesi, ağırlık kayıp yüzdelerinin sıcaklık ile değişim eğrisini pek etkilememiştir.

Orjinal linyit numunelerinden, uygulanan karbonizasyon sonucu çıkan kuru-külsüz temeldeki toplam uçucu madde yüzdesi (1423 K'e kadar çıkan) mineral maddesi giderilmiş olan linyit numunelerinkinden fazladır, bu fark % 2.8-27.2 aralığında değişmektedir ve orjinal linyit numunelerinin toplam mineral içerikleri (Fe_2O_3 hariç) ile olan ilişkisi Şekil 6.12'de görölmektedir. Söz konusu fark, katran çıkışı tamamlandıktan sonraki gaz çıkış sıcaklık aralığında oluşmuştur.

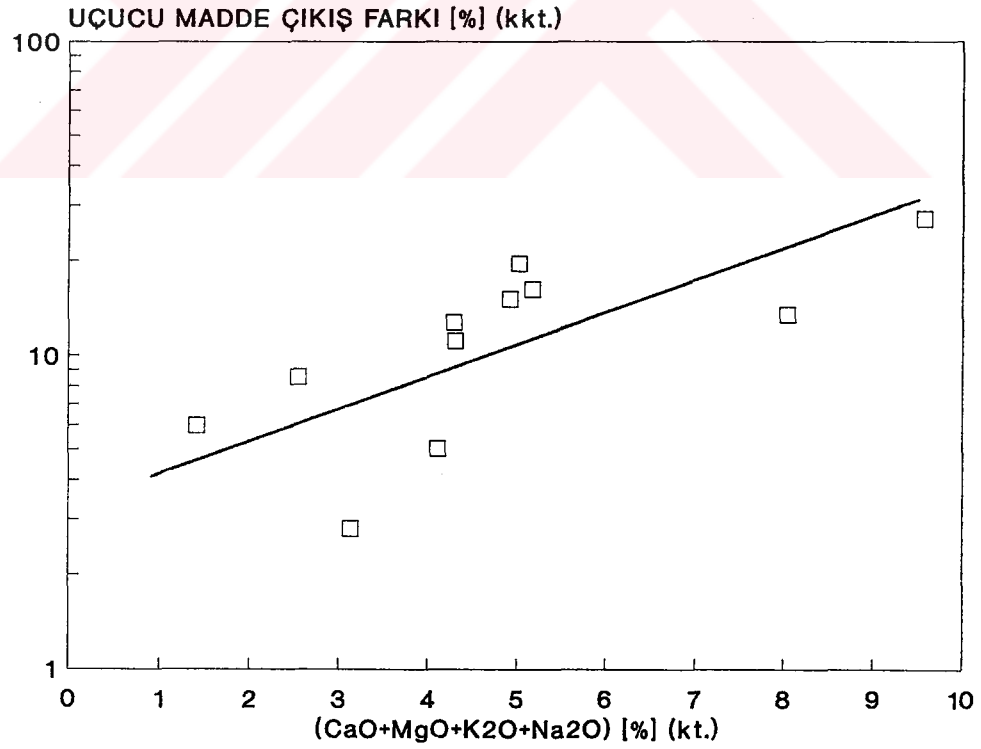
Linyit numunelerinin, kül analiz sonuçlarından gidilerek hesaplanmış olan $\text{CaO}+\text{MgO}+\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ içerikleri % 1.4-9.6 arasında değişmektedir; orjinal ve mineral

maddesi giderilmiş linyit numunelerinin kuru- külsüz temeldeki toplam uçucu madde çıkış yüzdelerinin farkının bu metal oksitlerin toplamı ile olan ilişkisi Şekil 6.13' te görülmektedir. K_2O+Na_2O , $CaO+MgO$, CaO ve MgO içeriklerinin uçucu madde çıkış farkına olan etkileri de araştırılmış; ancak, belirgin bir ilişkinin varlığı saptanamamıştır. Şekil 6.14'te linyit numunelerinin K_2O içeriklerinin uçucu madde çıkış farkına etkisi görülmektedir. Aşkale-Erzurum ve Orhanlı-Bursa linyitlerinin kuru temelde hesaplanan uçucu madde içerikleri oldukça düşük olduğundan (% 26.8 ve % 36.0), uçucu madde çıkış farkları da, K_2O içerikleri yüksek olmasına rağmen, düşük olmuştur. Diğer linyit numunelerinin kuru temeldeki uçucu madde içerikleri ise % 44.0-57.3 aralığında değişmektedir. Bu nedenle, Şekil 6.14 hazırlanırken Aşkale ve Orhanlı linyitlerine ait değerler dahil edilmemiştir. Şekil 6.14'den anlaşılabileceği üzere linyit numunelerinin potasyum içeriği uçucu madde çıkışını önemli ölçüde etkileyebilmektedir. Ross ve Fong [61] potasyum katyonlarının selülozun pirolizinin başlangıç sıcaklığını düşürdüğünü ve birinci piroliz bölgesinin aktivasyon enerjisini azalttığını saptamışlardır. Franklin ve Ç.A [59] kömüre potasyum karbonat katılmasının karbonizasyon sırasındaki birinci ağırlık kayıp maksimumunu daha düşük sıcaklıklara kaydırıldığını açıklamışlardır. Tran ve Rai [62], potasyumun varlığının karbonizasyona etkisini, bir oksijen transfer mekanizması ile C-C bağı zayıflatmasına bağlamışlardır.

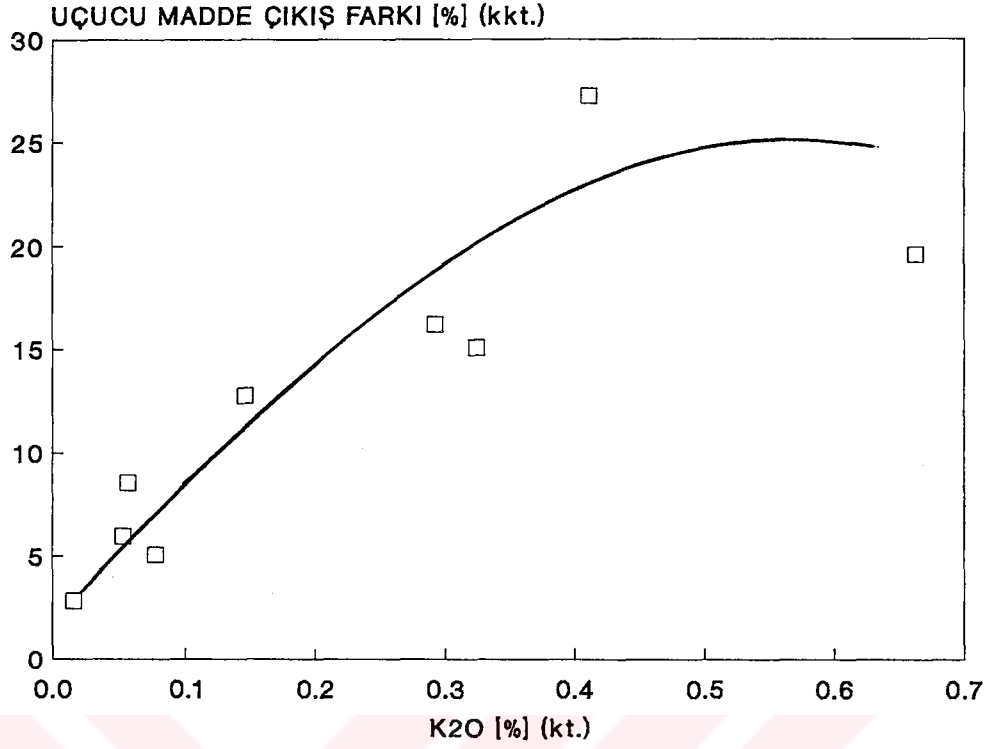
Linyit numunelerinin DTG eğrilerinden saptanmış olan ağırlık kayıp hızının maksimum olduğu sıcaklığın, uçucu madde içeriği ile olan ilişkisi de araştırılmıştır. Şekil 6.15'de görüldüğü gibi, kuru-külsüz temelde hesaplanmış olan uçucu madde içeriği arttıkça ağırlık kayıp hızının maksimum olduğu sıcaklık da düşmektedir. Şekil 6.16' da görüldüğü gibi bu sıcaklık linyit numunesinin gözenekliliğine de bağlıdır ve gözenekliliğin artmasıyla düşmektedir.



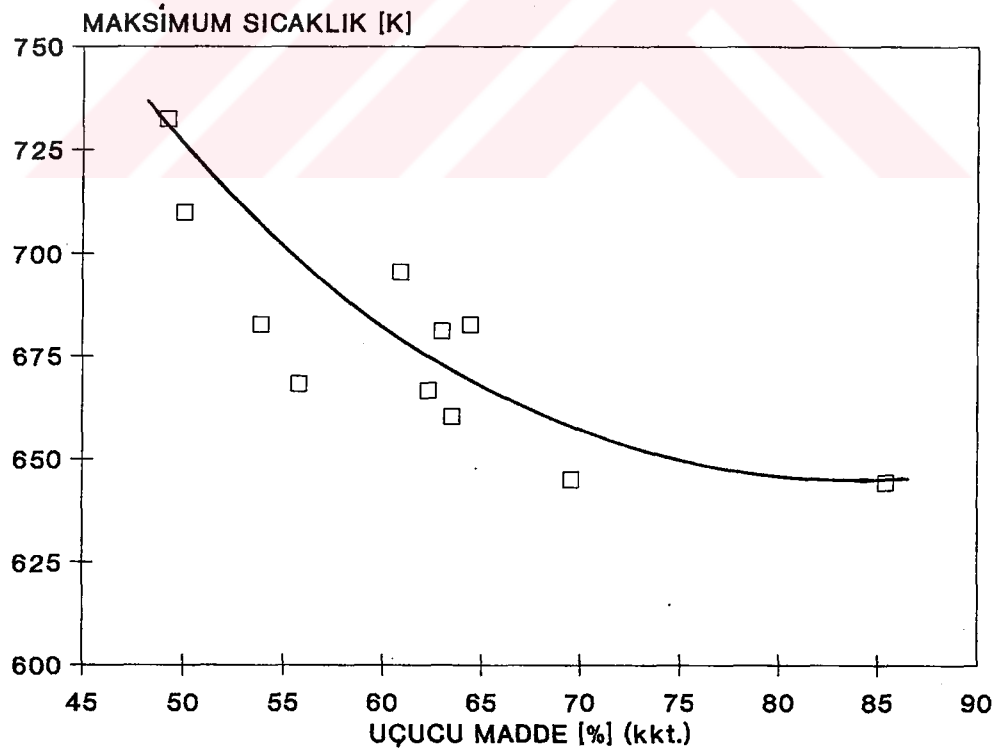
ŞEKİL: 6.12. Linyit Numunelerinin Toplam Mineral Madde İçeriğinin Uçucu Madde Çıkış Farkına Etkisi.



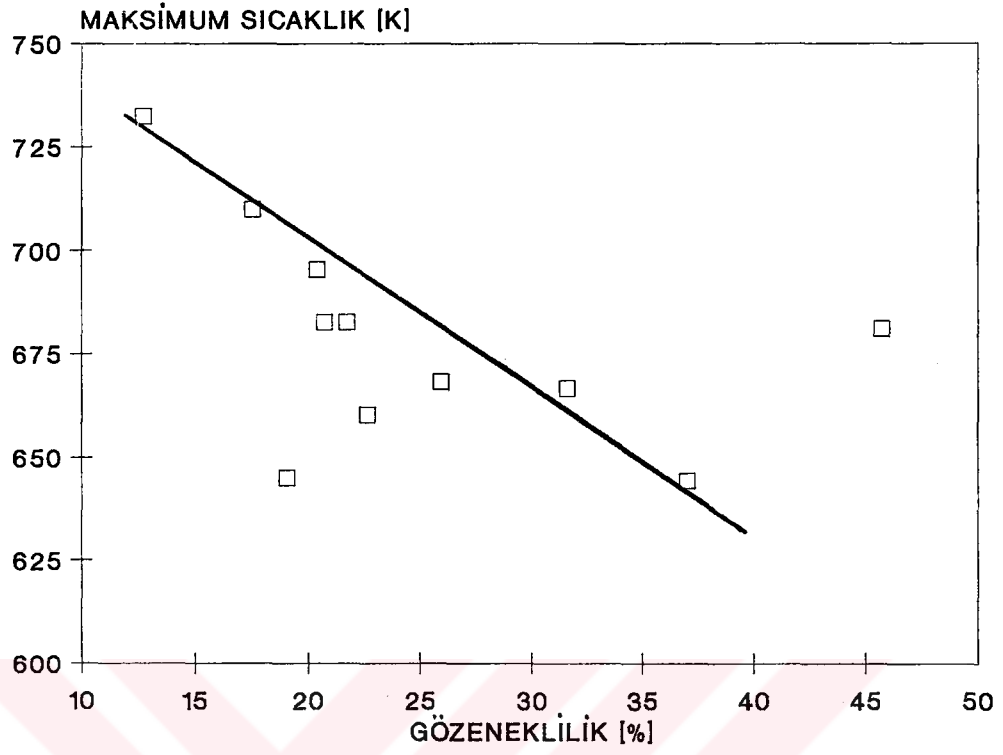
ŞEKİL: 6.13. Uçucu Madde Çıkış Farkının CaO+MgO+K₂O+Na₂O Toplamı İle Değişimi



ŞEKİL: 6.14. Uçucu Madde Çıkış Farkının Linyit Numunelerinin K₂O İçeriği İle Değişimi



ŞEKİL: 6.15. Linyit Numunelerinin Uçucu Madde Çıkışının Maksimum Olduğu Sıcaklığın Uçucu Madde İçeriği İle İlişkisi



ŞEKİL: 6.16. Linyit Numunelerinin Uçucu Madde Çıkışının Maksimum Olduğu Sıcaklığın Gözeneklilik İle Değişimi

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Genel Sonuçlar;

Türkiye'nin 11 değişik yöresinden toplanmış olan linyit kömürü numunelerinin mineral içeriklerinin karbonizasyonlarına etkisinin araştırıldığı bu çalışmanın genel sonuçları aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

1)- Linyit numunelerinin uçucu madde çıkış hızı 600-703 K sıcaklık aralığında maksimum değerine ulaşmıştır; maksimum uçucu madde çıkış hızları ise 1.5-3.5 mg/dak. aralığında değişmektedir.

2)- Mineral maddesi giderilmiş linyit numunelerinin uçucu madde çıkış hızı 610-710 K sıcaklık aralığında maksimum değerine ulaşmıştır; maksimum uçucu madde çıkış hızları ise 1.9-4.1 mg/dak. aralığında değişmektedir.

3)- Linyit numunelerinin mineral içeriklerinin giderilmesi gaz ürün çıkışında azalma olmasına neden olmuştur.

4)- Katran çıkışının olduğu sıcaklık aralığındaki ağırlık kayıp oranları mineral maddenin giderilmesinden genellikle etkilenmemiştir.

5)- Orijinal ve mineral maddesi giderilmiş linyit numunelerinin kuru-külsüz temelde hesaplanmış olan ağırlık kayıp yüzdelerini temsil eden eğriler, genellikle 873-973 K sıcaklık aralığında farklılaşmaya başlamaktadır.

6)- Orijinal ve mineral maddesi giderilmiş linyit numunelerinden 1423 K sıcaklığına kadar çıkan, kuru-kül-süz temeldeki, toplam uçucu madde arasındaki fark % 2.8-27.2 arasında değişmekte ve orijinal linyitin mineral içeriği ile doğru orantılı olarak artmaktadır.

7)- Orijinal ve mineral maddesi giderilmiş linyit numunelerinin 1423 K'e kadar kaybettikleri uçucu madde yüzdeleri arasındaki fark, orijinal linyit numunesinin K_2O içeriğinin artmasıyla büyümetedir.

8)- Linyit numunelerinin ağırlık kayıp hızının maksimum olduğu sıcaklık, uçucu madde içeriğinin azalmasıyla yükselmektedir.

9)- Linyit numunelerinin ağırlık kayıp hızının maksimum olduğu sıcaklık, kömürünün gözenekliliğinin artmasıyla düşmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] FRANCIS, W., Fuels and Fuel Technology, Pergaman Press, Oxford,(1965).
- [2] LOWRY, H.H., Chemistry of Coal Utilization, John Wiley and Sons, Inc., New York, (1963).
- [3] FUCHS, W., SANDHOFF, A.G., Industrial and Engineering Chemistry, Vol.34, 567-571, (1942).
- [4] UNSWORTH, J.F., BARRATT, D.J., ROBERTS, P.T., Coal Quality and Combustion Performance,Elsevier, Amsterdam, (1991).
- [5] EKİNCİ, E., OKUTAN, H., Piroliz-Düşük Sıcaklık Karbonizasyonu, Kömür (Ed.O.Kural), Bölüm 20, pp.632-653, Kurtiş Matbaası, İstanbul(1991).
- [6] HOWARD, J.B., Fundamentals of Coal Pyrolysis and Hydropyrolysis, Chapter 8 in Chemistry of Coal Utilization (Ed.M.A.Elliott), John Wiley and Sons, New York, (1981).
- [7] BERKOWITZ, N., The Chemistry of Coal, Coal Science and Technology 7, Elsevier, New York,(1985).
- [8] GAVALAS, G.R., Coal Pyrolysis, Coal Science and Technology 4, Elsevier, New York,(1982).
- [9] SUUBERG, E.M., Rapid Pyrolysis and Hydropyrolysis of Coal, Sc.D.Thesis, Department of Chemical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, (1977).
- [10] JÜNTGEN, H., van KEEK, K.H., Research in the Field of Pyrolysis at Bergbau-Forschung during the Last Fifteen Years, The Meeting on Coal Fundamentals, Stoke Orchard, England, January, (1977).
- [11] LEWELLEN, P.C., M.Sc. Thesis, Massachusetts Institute of Technology,(1975).

- [12] IBARRA, J.V., MOLINER, R., PALACIOS, J.M., Catalytic Effects of Zinc Chloride in the Pyrolysis of Spanish High Sulphur Coals, Fuel, Vol. 70, pp. 727-732, (1991).
- [13] MORGAN, M.E., JENKINS, R.G., Pyrolysis of a Lignite in an entrained Flow Reactor, Fuel, Vol. 65, pp.764-768, (1986).
- [14] OTAKE, Y., WALKER, Jr, P.L., Pyrolysis of Demineralized and Metal Cation Loaded Lignites, Fuel, Vol. 72, pp.139-149, (1993).
- [15] MA, S., HILL, J.D., HENG, S., A Thermal Analysis Study of the Influence of Exchangeable Cations on the Pyrolysis of Victorian Brown Coal, Thermachimica Acta, pp.79-89, (1992).
- [16] WIGMANS, T., HARINGA, H., MOULIJIN, J.A., Role of the Influence of Potassium During Pyrolysis of Medium Volatile Coal, Fuel, Vol.63, pp. 870-872, (1984).
- [17] RAVICH, M.B., LANIN, V.A., KORSHUNOV, V.I., Zhur. Priklad. Khim., 24, pp.970-975, (1951).
- [18] VORRES, K.S., Mineral Matter and Ash in Coal, American Chemical Society, Washington, (1984).
- [19] MEYERS, R.A., Coal Structure, Academic Press, Inc., New York, (1982).
- [20] RENTON, J.J., CECIL, C.B., STANTON, R., DULONG, F., Carboniferous Coal Guidebook (A.C. Donaldson, M.W., Presley, J.J. Renton, Ed's), West Virginia Geological and Economic Survey, Morgantown, (1979).
- [21] RAASK, E., Mineral Impurities in Coal Combustion, Hemisphere Publishing Corporation, Washington, (1985).
- [22] JENKINS, R.G., WALKER, P.L., Jr., Analytical Methods for Coal Products (C. Karr, Ed.), Vol.2, Academic Press, New York, (1978).
- [23] MACKOWSKY, M.T., Coal and Coal Bearing Strata (D. Murchison and T.S. Westoll, Ed's), Am. Elsevier New York, (1968).
- [24] KEMEZYS, M., TAYLOR, G.H., The Institute of Fuel, Symposium on the Inorganic Constituents of Fuel, (1964).

- [25] 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).
- [26] 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).
- [27] EARNEST, C.M., Thermogravimetry of Selected Clays and Clay Products, Proceedings of the Symposium on Compositional Analysis by Thermogravimetry, Philadelphia, pp.272-287, (1987).
- [28] 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).
- [29] 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 (Ed.R.W. Bryers), New Hampshire, pp.233-241, June, 26-July 1, (1977).
- [30] 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).
- [31] WALL, T.F., LOWE, A., WIBBERLEY, L.J., STEWART, I., Mineral Matter in Coal and the Thermal Performance of Large Boilers, Prog. Energy Combust. Sci., Vol.5, No.1-A, pp.1-29, (1979).
- [32] GLUSKOTER, H.J., Electronic Low- Temperature Ashing of Bituminous Coal, Fuel, Vol.44, pp. 285-291, (1965).
- [33] ADOLPHI, P., STORR, M., Glow Discharge Excited Low Temperature Ashing, Fuel, Vol.64, pp.151-155, (1985).

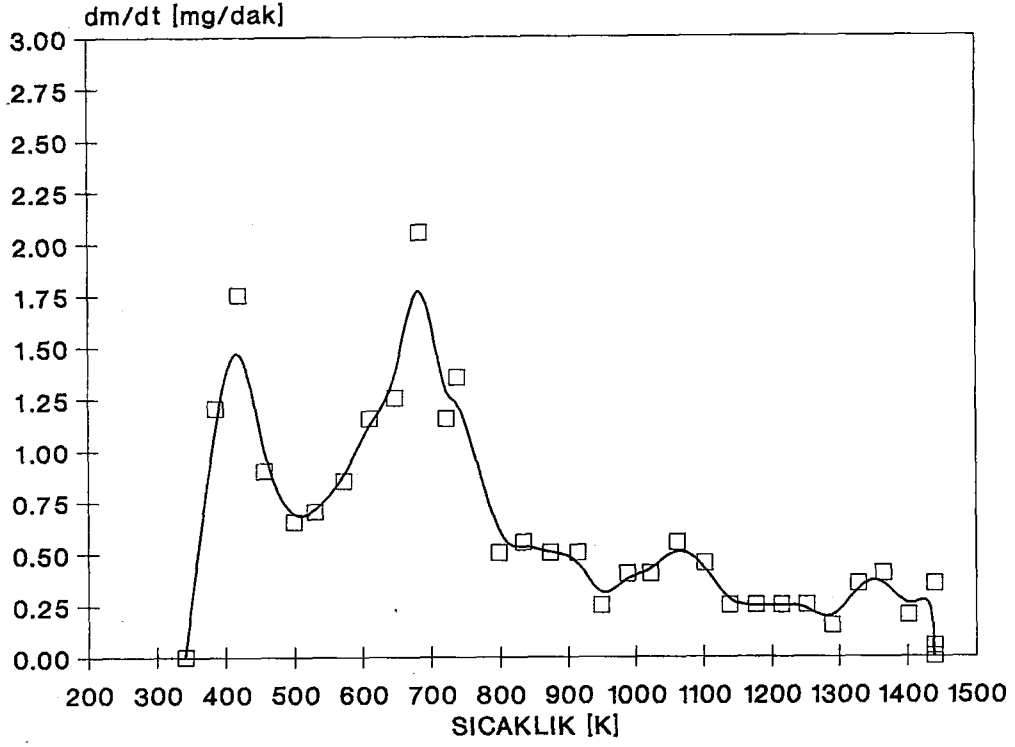
- [34] ALLEN, R.M., CARLING, R.W., Microstructural Changes in Coal During Low Temperature Ashing, Fuel, Vol.65, pp.321-326, (1986).
- [35] WARD, C.R., Isolation of Mineral Matter From Australian Bituminous Coals Using Hydrogen Peroxide, Fuel, Vol. 53, pp.220-221, (1974).
- [36] BANERJEE, D.D., CHOUDHURY, S.S., BANERJEE, A., Isolation of Mineral Matter by Performic Acid Oxidation of Coal, Fuel Sci. and Tech. Vol. 6, No:2, pp. 77-79, (1987).
- [37] WANG, Z.Y., OHTSUKA, Y., TOMITA, A., Removal of Mineral Matter From Coal by Alkali Treatment, Fuel Processing Technology, Vol.13, pp.279-289, (1986).
- [38] RADMACHER, V.M., MOHRHAUER, P., Die Direkte Bestimmung des Mineralstoffgehaltes von Steinkohlen, Brennstoff-Chemie, Nr.15/16, Bd.36, pp.236-239, (1955).
- [39] MILLER, R.N., GIVEN, P.H., The Association of Major, Minor and Trace Inorganic Elements With Lignites (I), Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 50, No.9, pp.2033-2043, (1986).
- [40] MILLER, R.N., GIVEN, P.H., The Association of Major, Minor and Trace Inorganic Elements With Lignites (II), Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 51, No.5, pp.1311-1322, (1987).
- [41] POLLACK, S.S., Estimating Mineral Matter in Coal From Its Major Inorganic Elements, Fuel, Vol. 58, pp.76-78, (1979).
- [42] 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).
- [43] TAPTIK, Y., B_2O_3 -CaO-Na₂O-SiO₂ Dörtlü Sistemini Oluşturan Üçlü Denge Diyagramlarında Katı Hal Faz Bağlılıkları, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, (1984).
- [44] FINKELMAN, R.B., STANTON, R.W., Identification and Significance of Accessory Minerals From a Bituminous Coal, Fuel, Vol.57, pp.763-768, (1978).

- [45] 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, Fuel, Vol.57,pp.337-344,(1978).
- [46] 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).
- [47] GUILIANELLI, J.L., WILLIAMSON, D.L., Comparison Microwave and Radiofrequency Low-Temperature Ashing of Coal Using Mössbauer Spectroscopy of Sulfur Forms, Fuel, Vol. 61,pp.1267-1272, (1982).
- [48] MCKENZIE, R.C., Thermochimica Acta, 28, 1, (1979).
- [49] MCKENZIE, R.C., Isr. J.Chem., 22,203,(1982).
- [50] KARR, C.Jr., Analytical Methods for Coal and Coal Products, Vol.11, Academic Press, London, (1978).
- [51] KISSINGER, H.E., Reaction Kinetics in DTA, Analytical Chemistry,29, pp.1702-1706,(1967).
- [52] WENDLAND, W., WM., Thermal Analysis, John Wiley and Sons, New York, (1986).
- [53] KALAFATÇIOĞLU, A., KONYALI, Y., MEMİKOĞLU, O., DAĞLI, M., NAKOMAN, E., Türkiye Kömür Envanteri, M.T.A. Yayınları,No:171, Ankara, (1978).
- [54] Türkiye Linyit Envanteri, M.T.A. Yayınları, No:196 Ankara, (1986).
- [55] Annual Book of ASTM Standards,Part 26, Analysis of Coal and Coke Ash, D2795-69, (1977).
- [56] Annual Book of ASTM Standards, Part 26, D3173-73, Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke, (1977).
- [57] Annual Book of ASTM Stantards, Part 26,D3175-77, Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke, (1977).
- [58] Annual Book of ASTM Standards, Part 26, D3174-73, Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke, (1977).

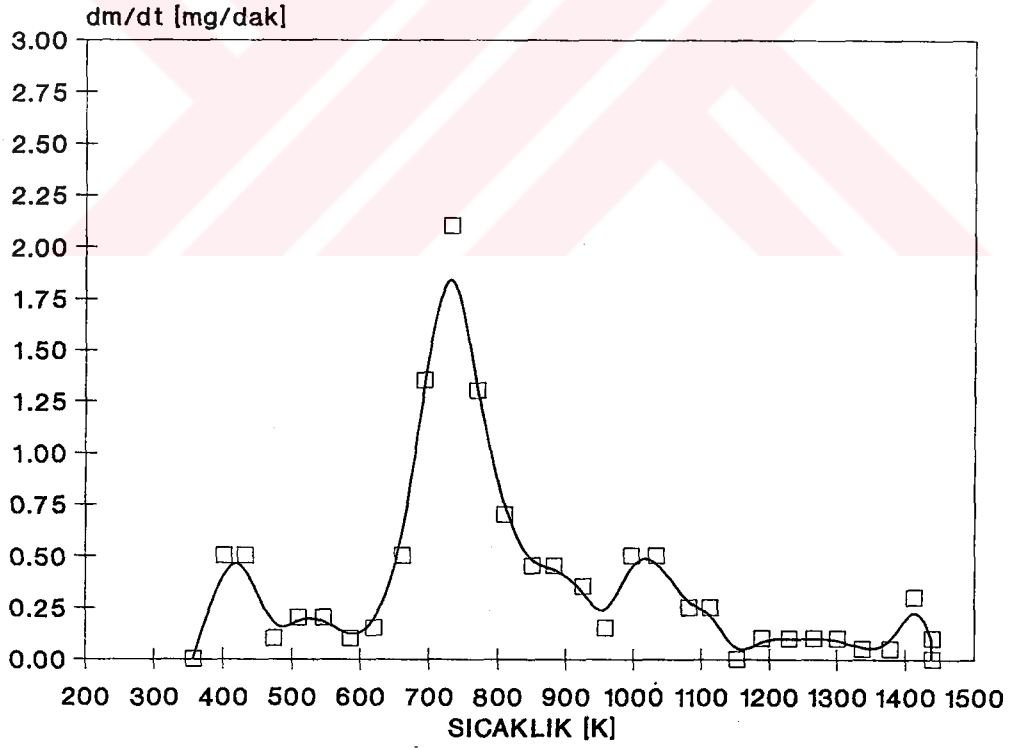
- [59] FRANKLIN, H.D., COSWAY, R.G., PETERS, W.A.,
HOWARD, J.B., International Conference
on Coal Science Proc., Glückauf Verlag
Düsseldorf, p.725, (1981).
- [60] FRERIKS, J.L.C., van WEICHEM, H.M.H., STUIVER, J.C.
M., BOUWMAN, R., Fuel, Vol. 60, p.463,
(1981).
- [61] ROSS, R.A., FONG, P., Conser. Recycl, Vol 4,
p.15, (1981).
- [62] TRAN, P.Q., RAI, C., Fuel, Vol. 57, p.293, (1978).



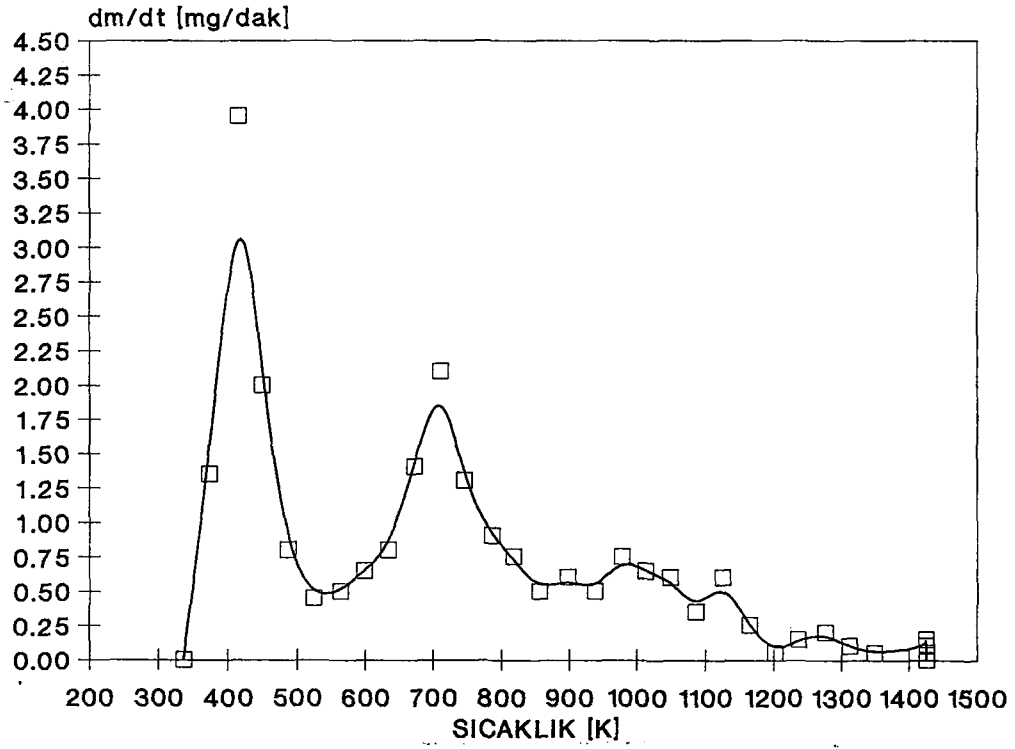
EK-A Linyit Numunelerinin DTG Eğrileri



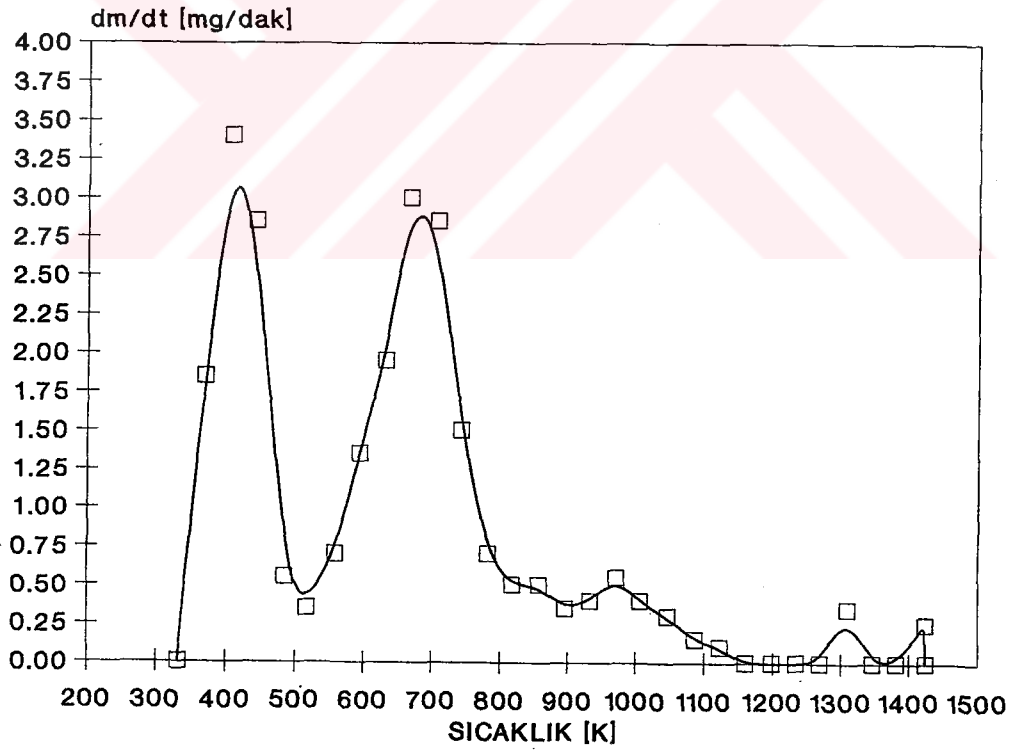
ŞEKİL A1- Çayırhan-Ankara Linyitinin DTG Eğrisi



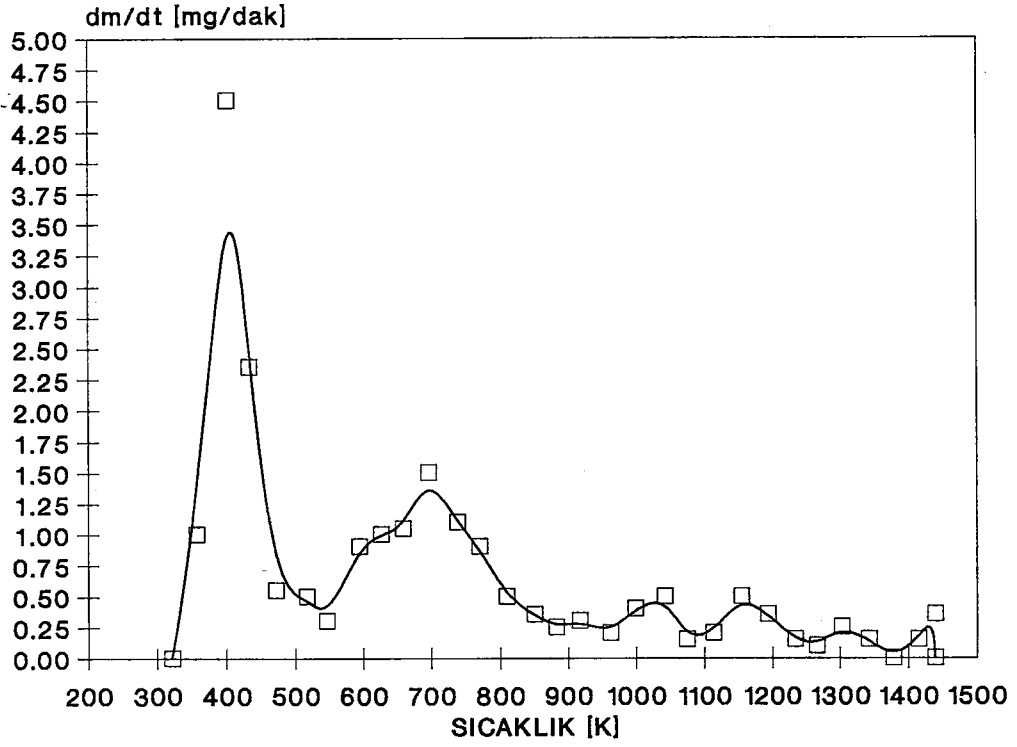
ŞEKİL A2- Aşkale-Erzurum Linyitinin DTG Eğrisi



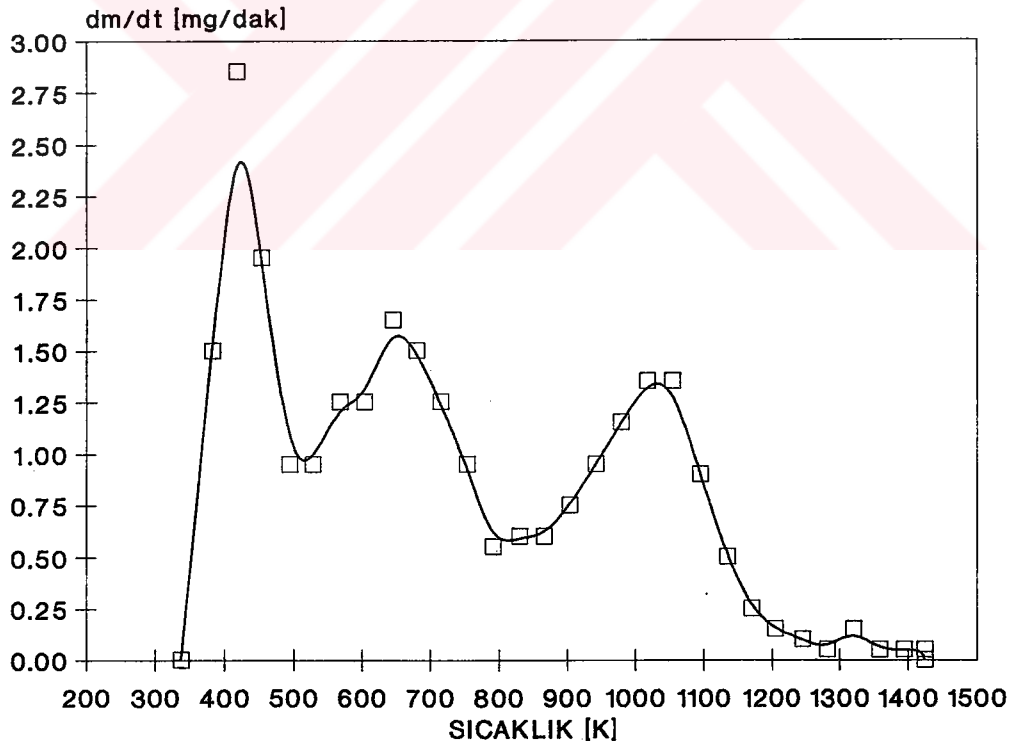
ŞEKİL A3- Dodurga-Çorum Linyitinin DTG Eğrisi



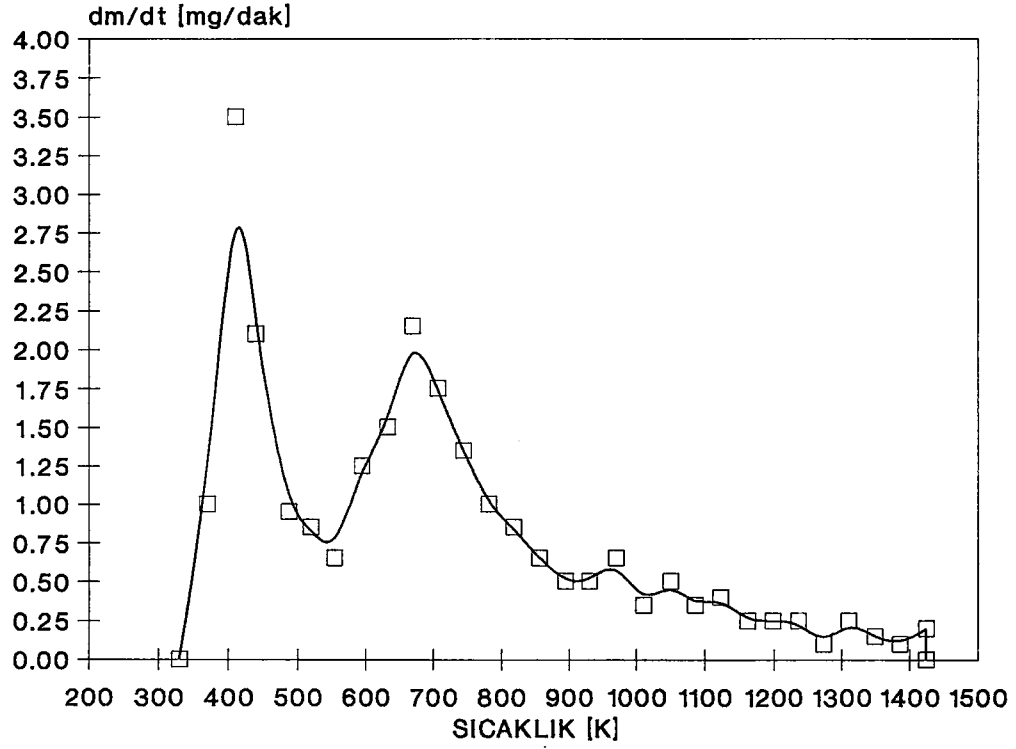
ŞEKİL A4- Akpınar-İstanbul Linyitinin DTG Eğrisi



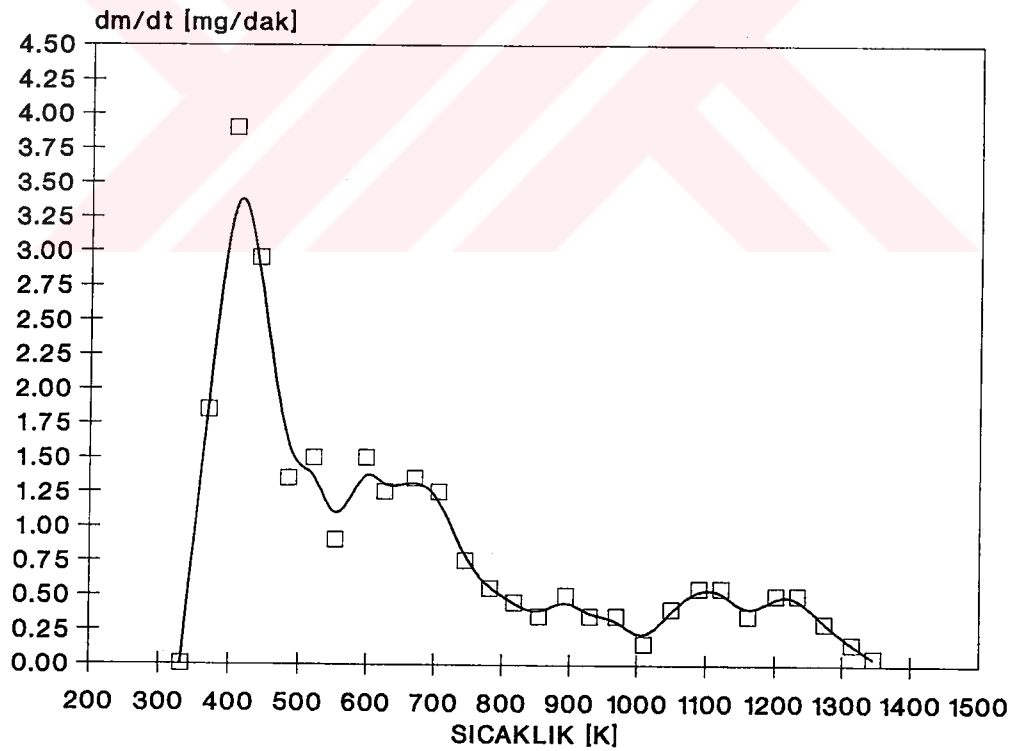
ŞEKİL A5- Mihalıççık-Eskişehir Linyitinin DTG Eğrisi



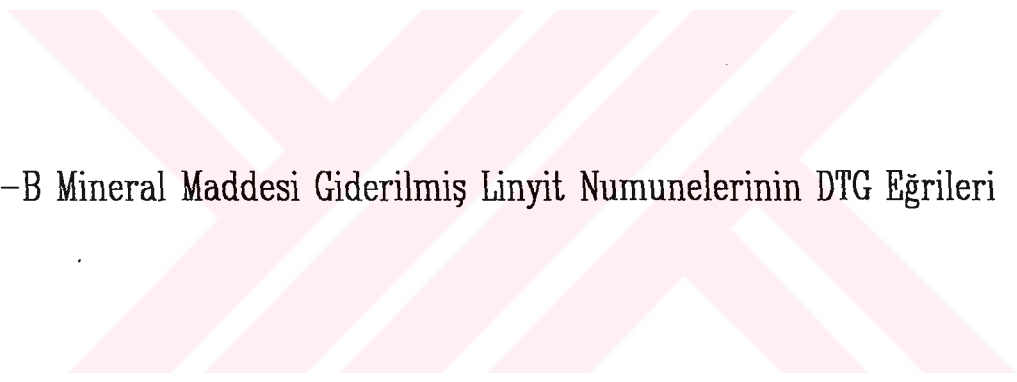
ŞEKİL A6- Milas-Muğla Linyitinin DTG Eğrisi



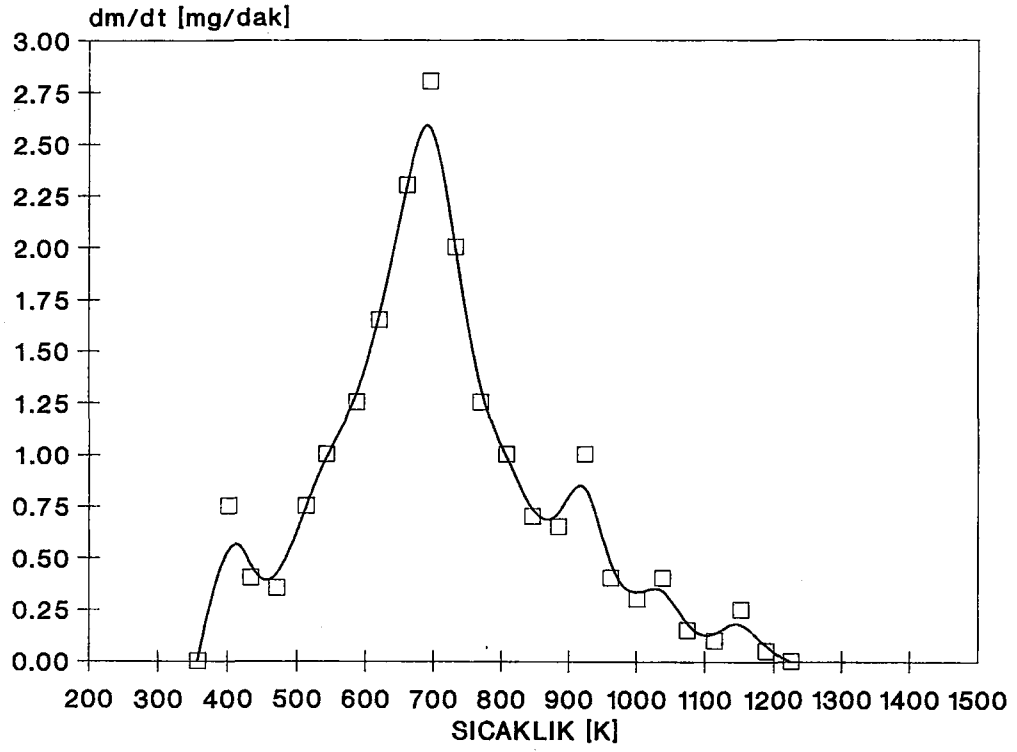
ŞEKİL A7- Orhaneli-Bursa Linyitinin DTG Eğrisi



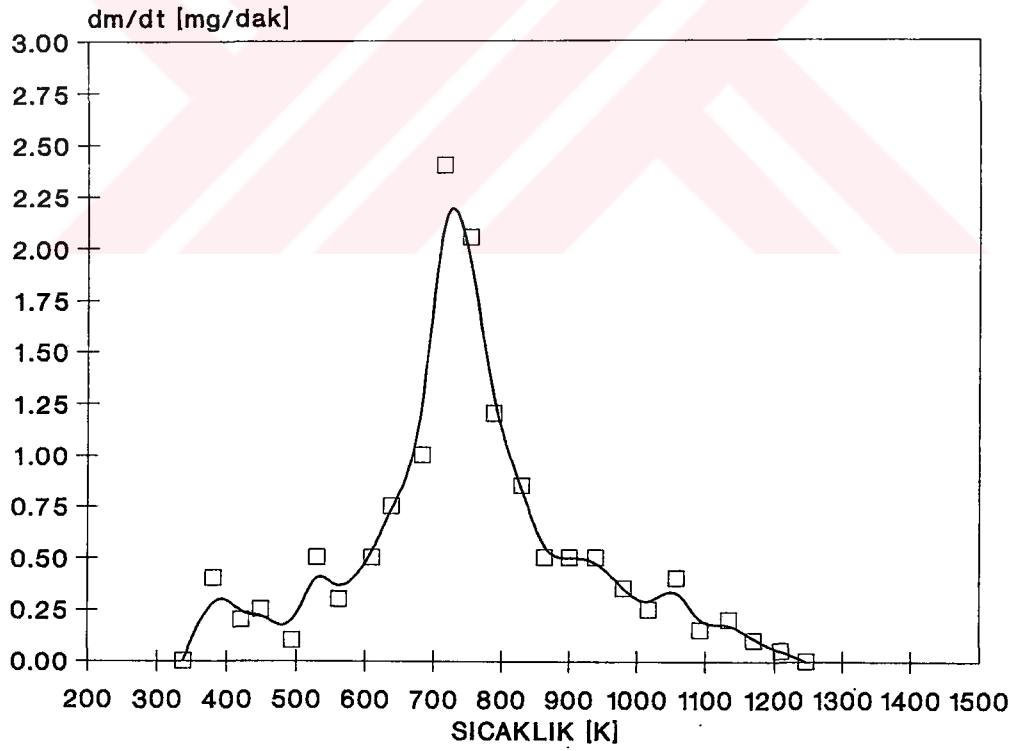
ŞEKİL A8- Yatağan-Muğla Linyitinin DTG Eğrisi



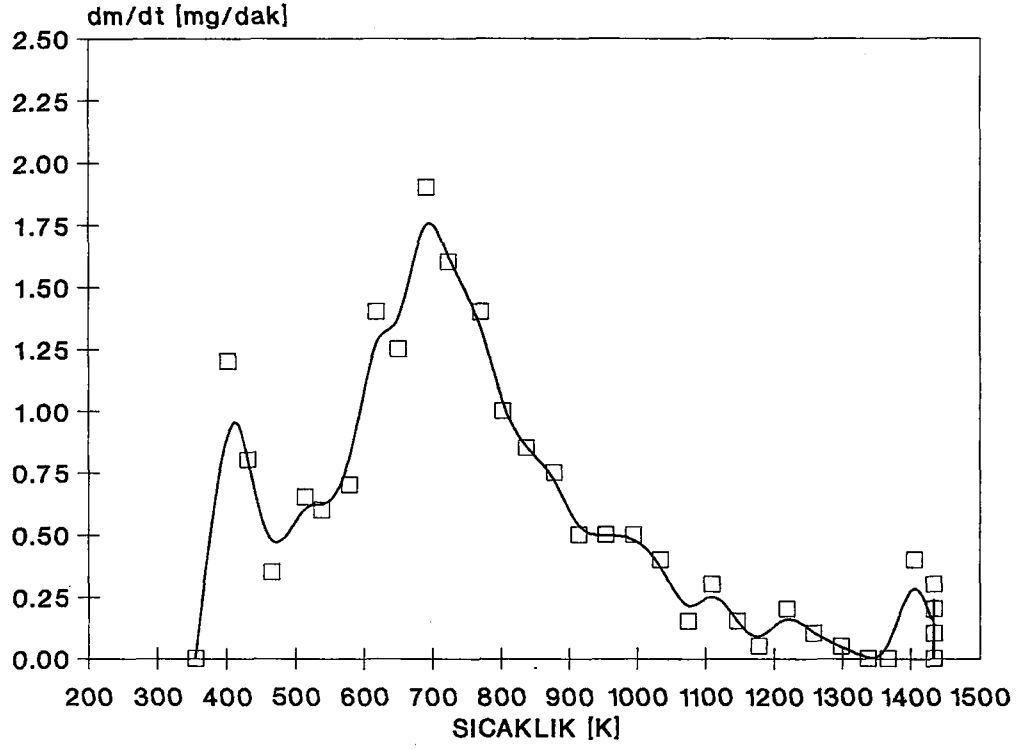
EK-B Mineral Maddesi Giderilmiş Linyit Numunelerinin DTG Eğrileri



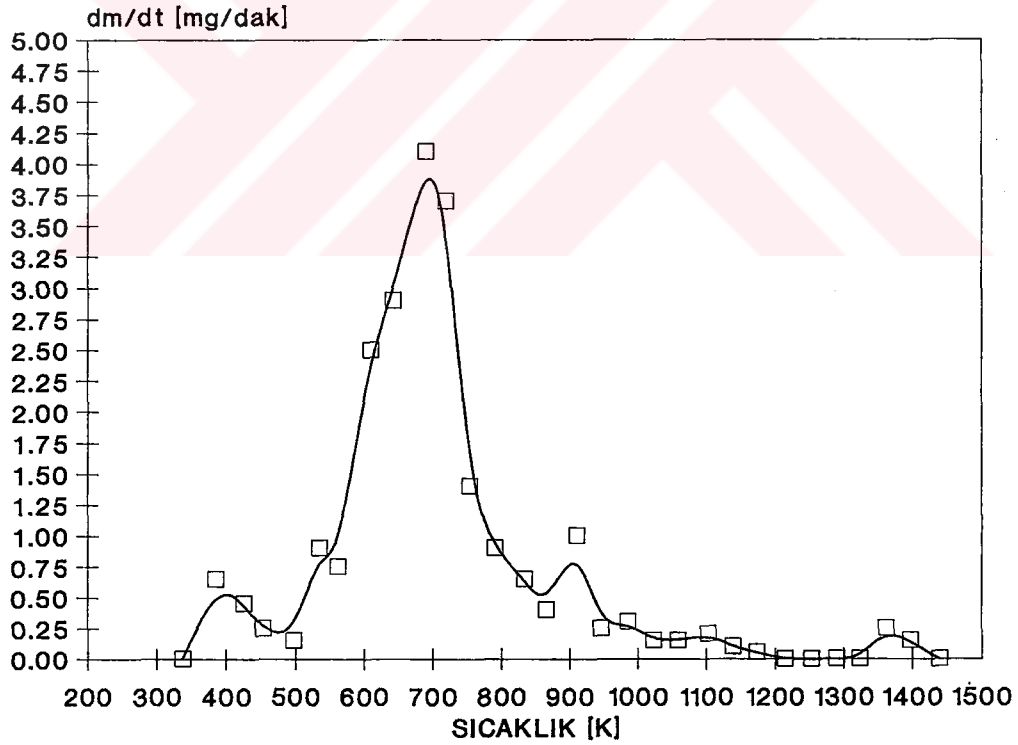
ŞEKİL B1- Mineral Maddesi Giderilmiş Çayırhan-Ankara Linyitinin DTG Eğrisi



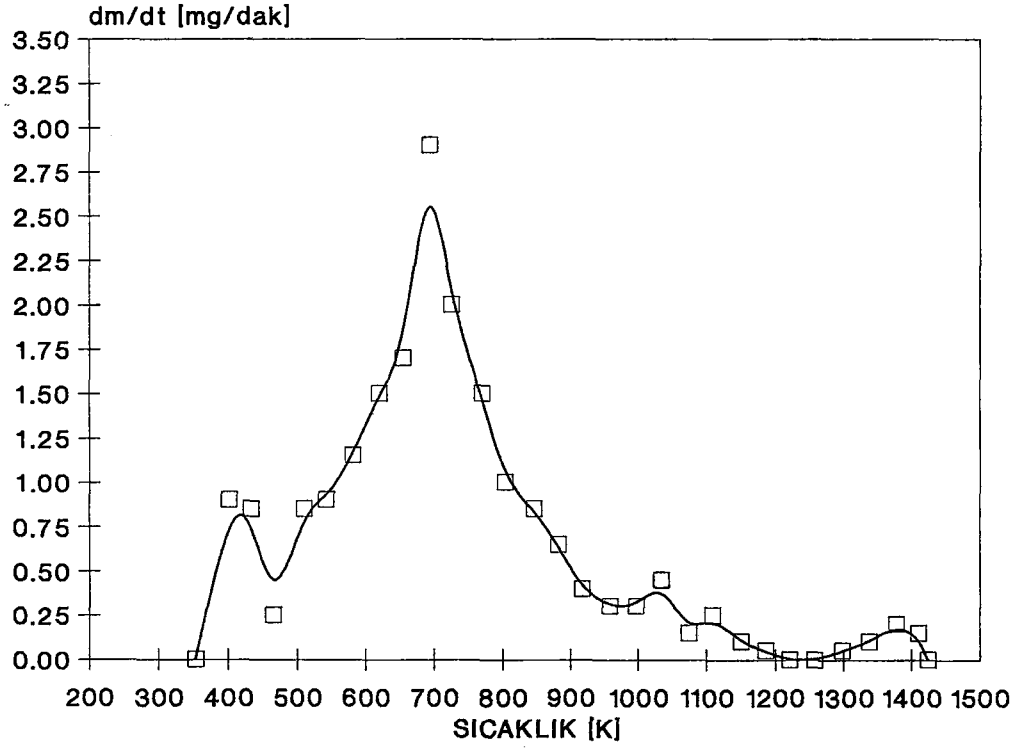
ŞEKİL B2- Mineral Maddesi Giderilmiş Aşkale-Erzurum Linyitinin DTG Eğrisi



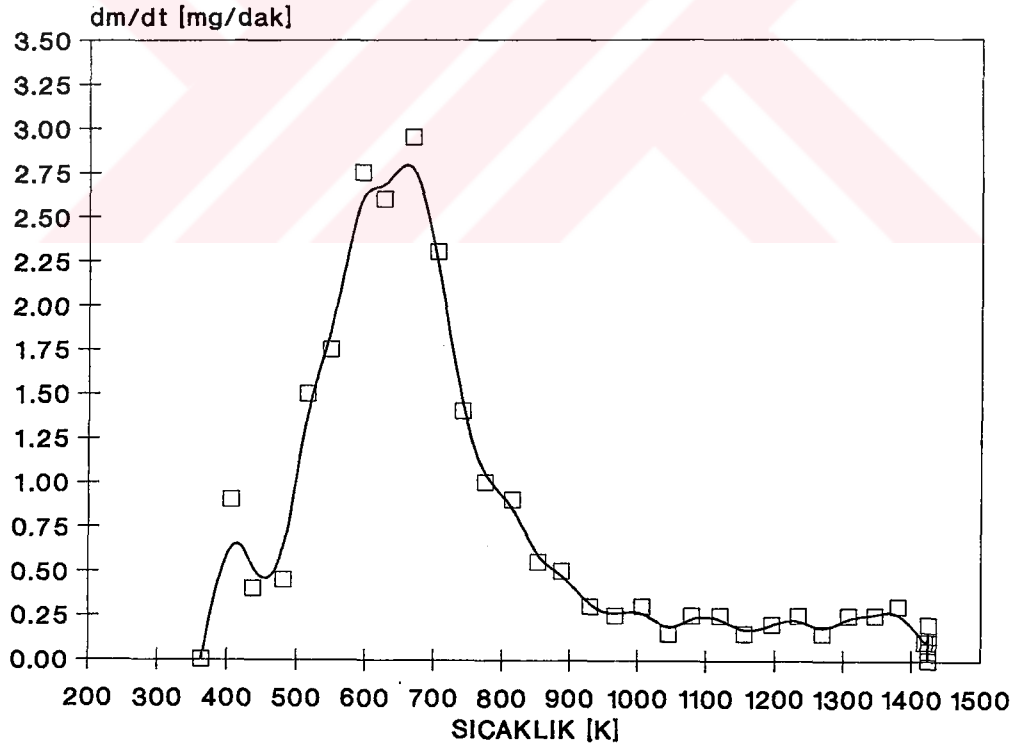
ŞEKİL B3- Mineral Maddesi Giderilmiş Dodurga-Çorum Linyitinin DTG Eğrisi



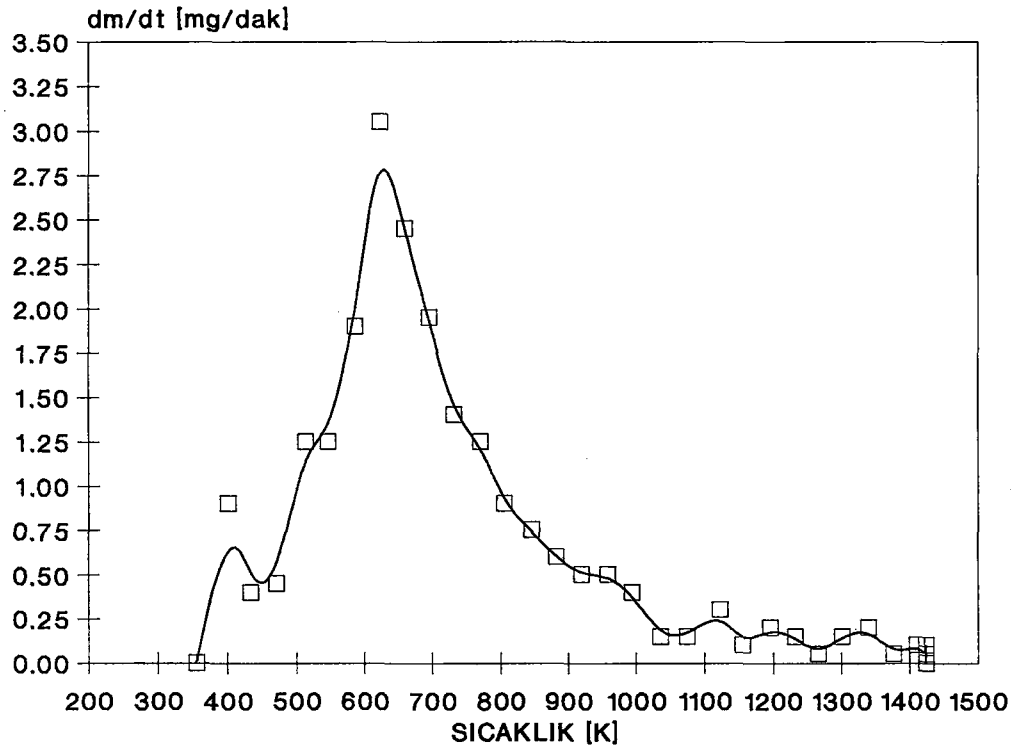
ŞEKİL B4- Mineral Maddesi Giderilmiş Akpınar-İstanbul Linyitinin DTG Eğrisi



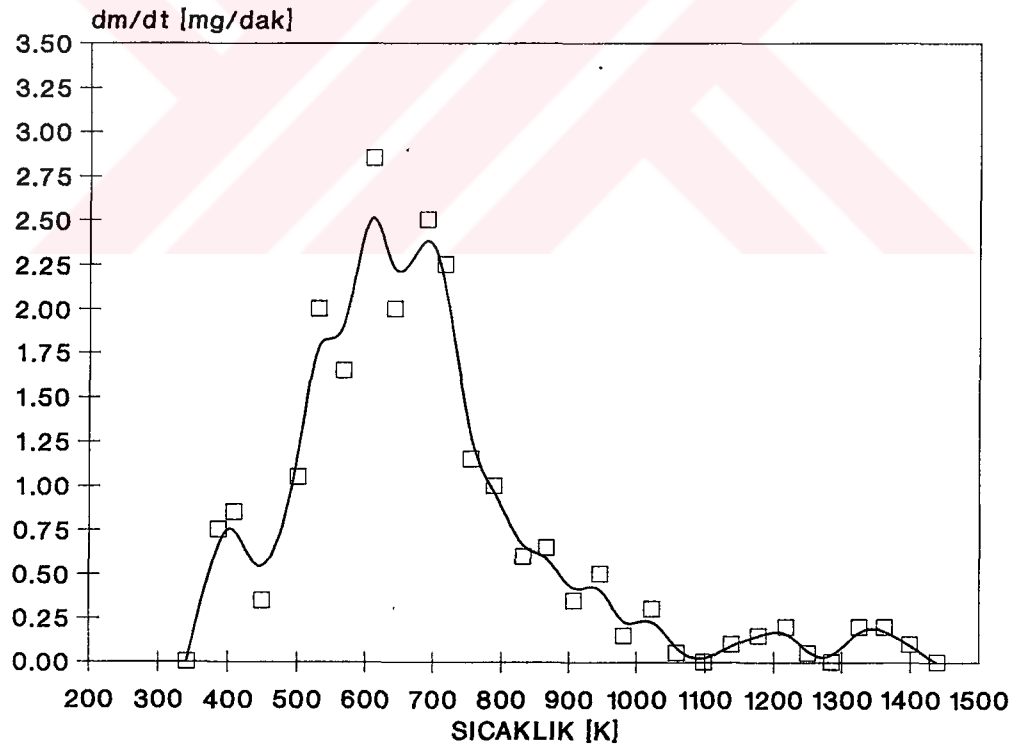
ŞEKİL B5- Mineral Maddesi Giderilmiş Mihaliccik-Eskisehir Linyitinin DTG Eğrisi



ŞEKİL B6- Mineral Maddesi Giderilmiş Milas-Mugla Linyitinin DTG Eğrisi

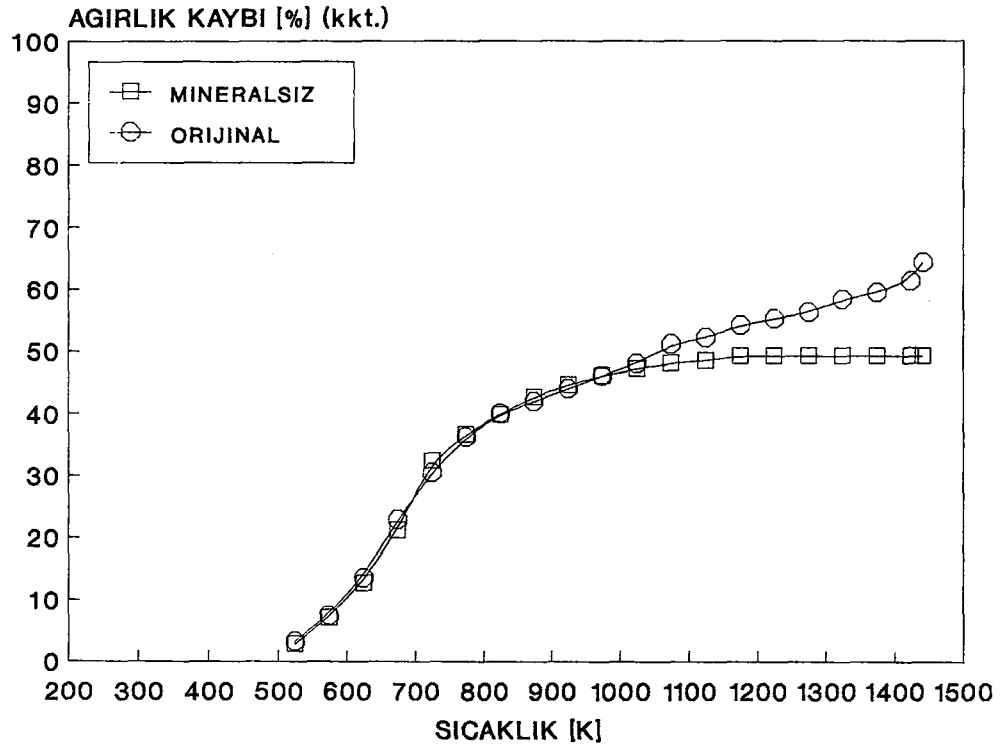


ŞEKİL B7- Mineral Maddesi Giderilmiş Orhaneli-Bursa Linyitinin DTG Eğrisi

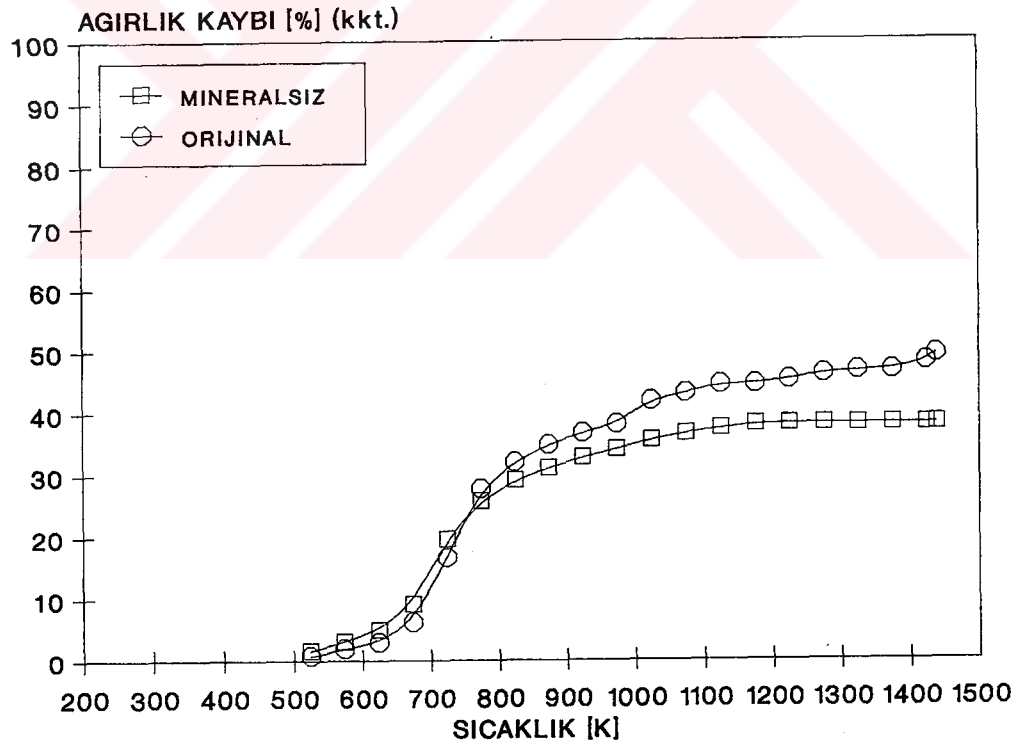


ŞEKİL B8- Mineral Maddesi Giderilmiş Yatağan-Muğla Linyitinin DTG Eğrisi

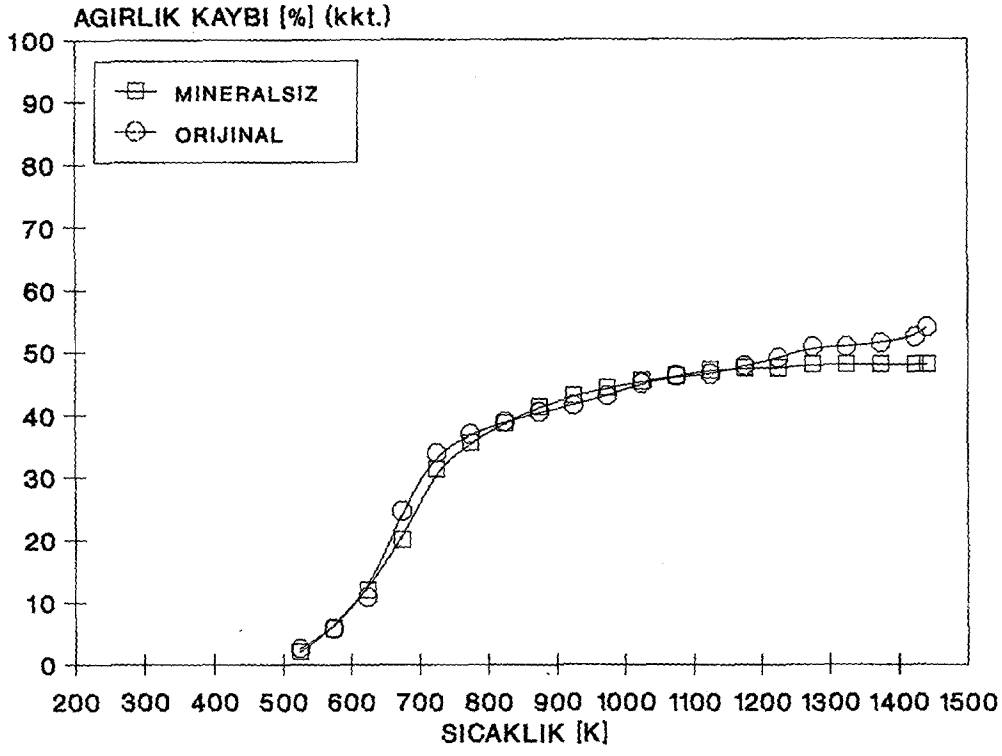
EK-C Orijinal ve Mineral Maddesi Giderilmiş Linyit Numunelerinin Ağırlık
Kayıp Yüzdelerinin Sıcaklık ile Değişim Eğrileri



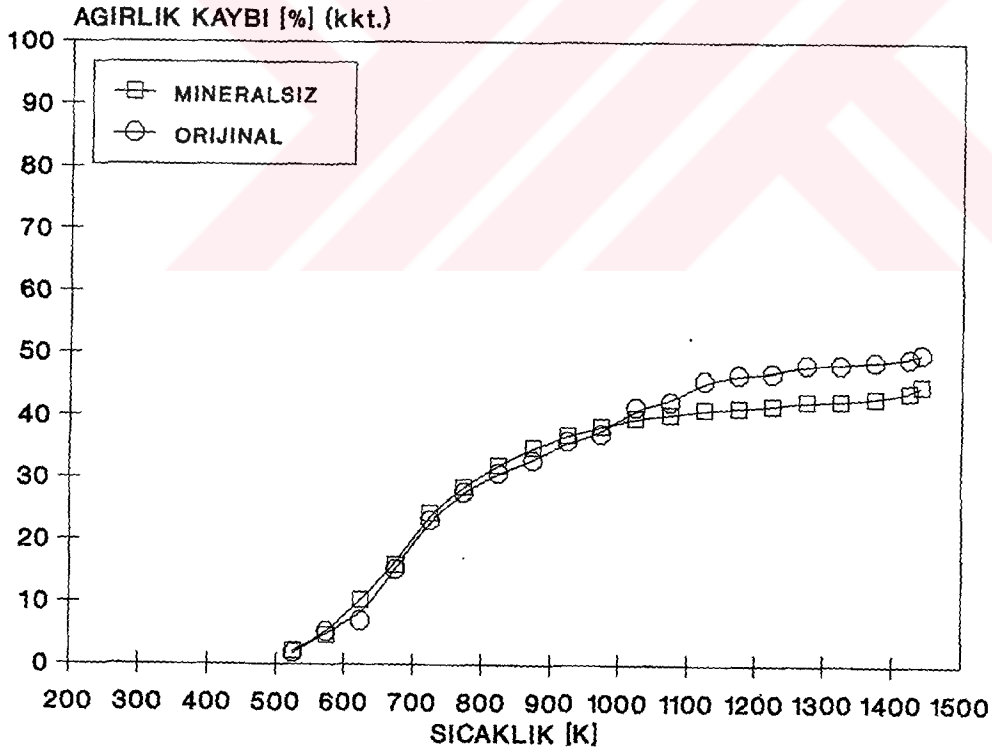
ŞEKİL C1- Çayırhan-Ankara Linyiti



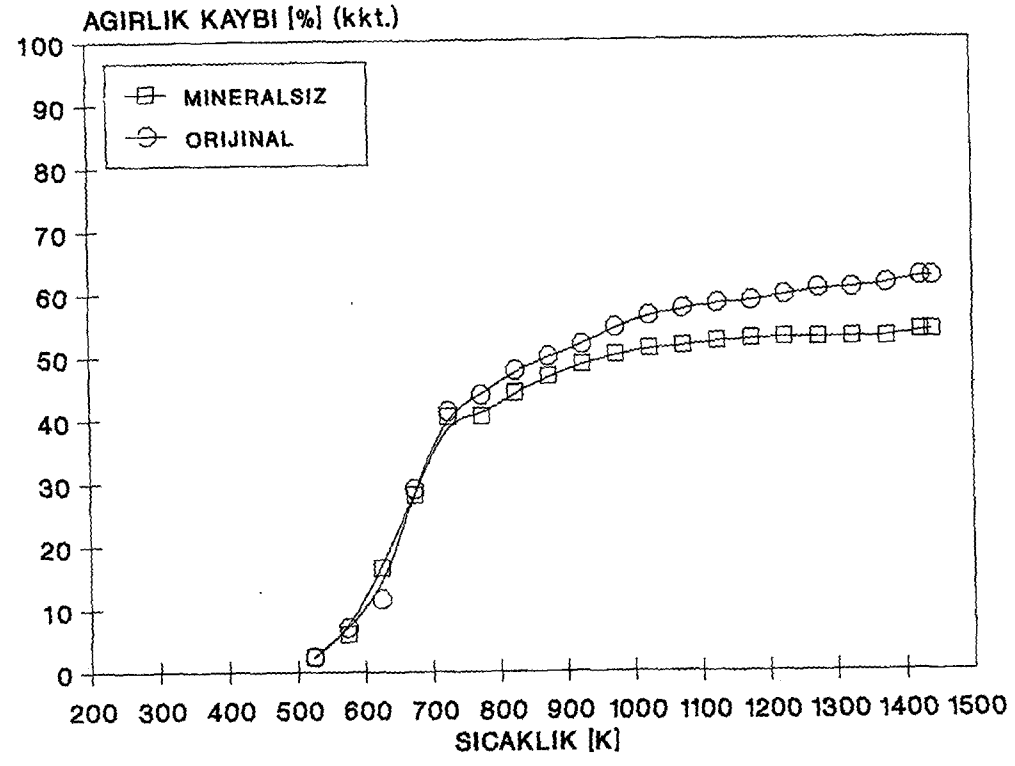
ŞEKİL C2- Aşkale-Erzurum Linyiti



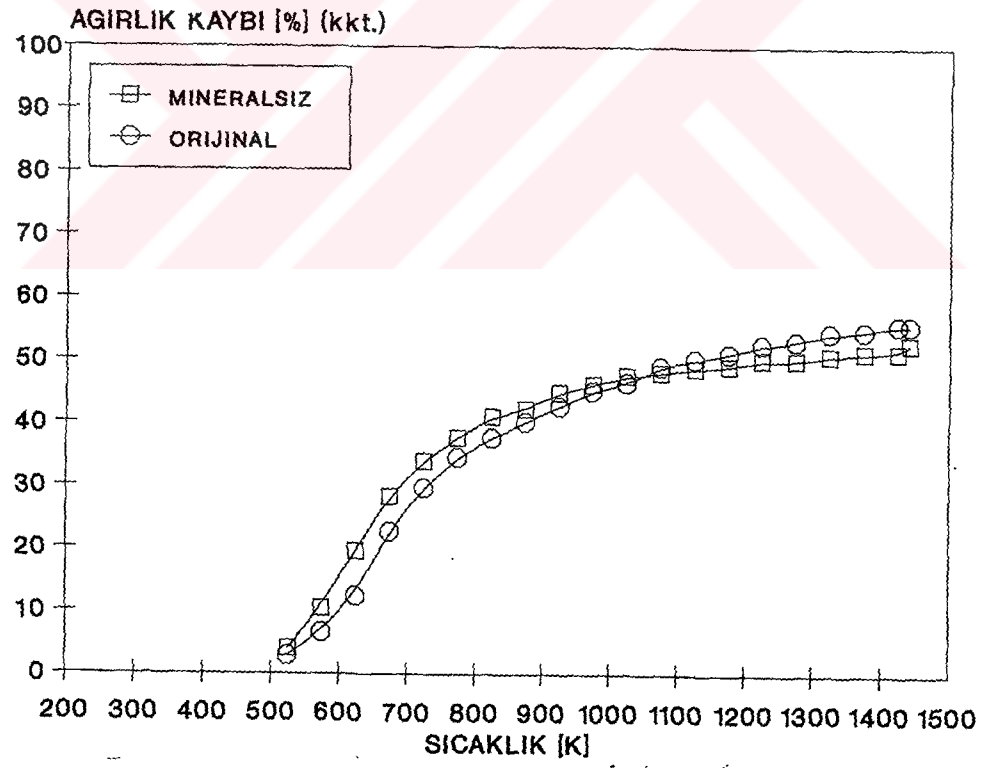
ŞEKİL C3- Merkeşler-Bolu Linyiti



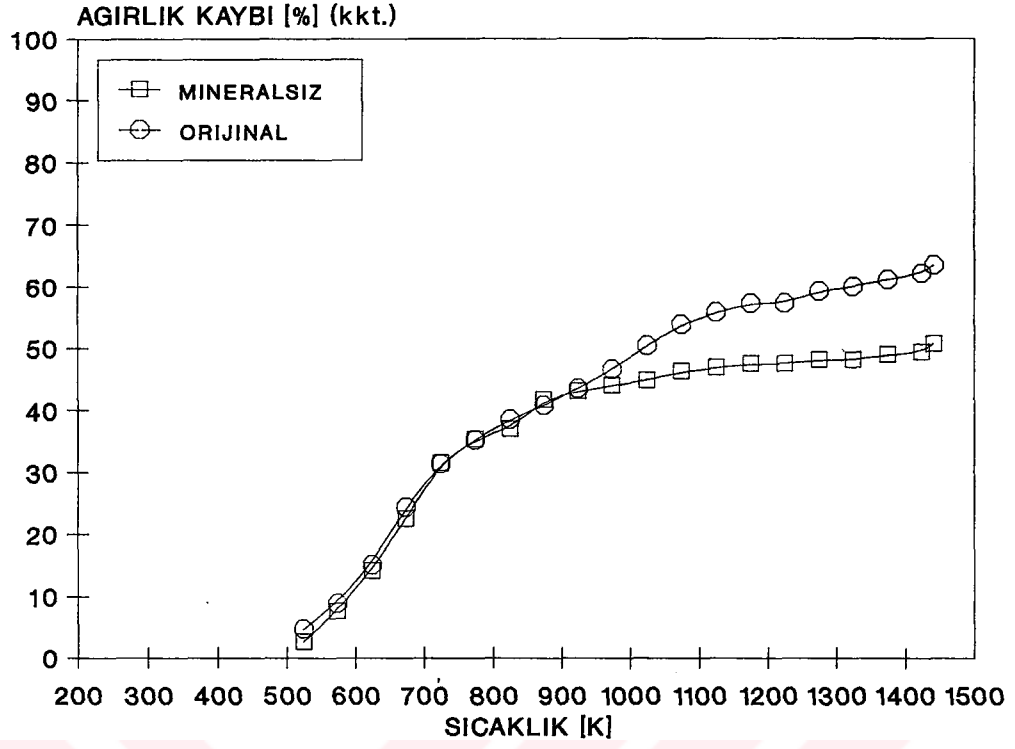
ŞEKİL C4- Dodurga-Çorum Linyiti



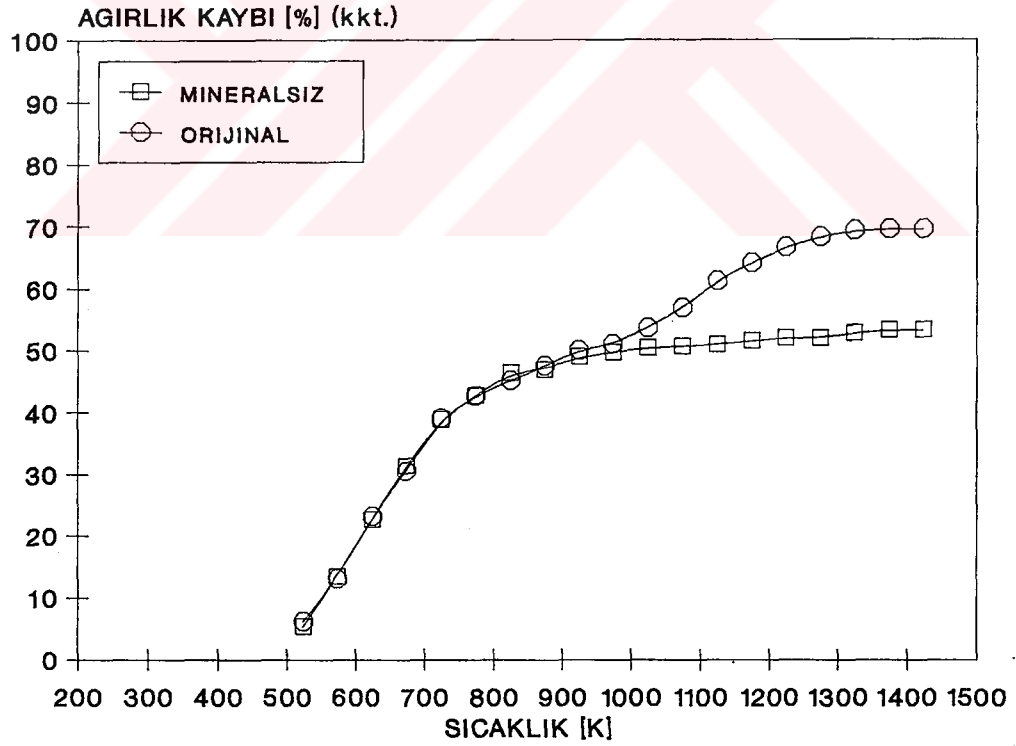
ŞEKİL C5- Akpınar-Istanbul Linyiti



ŞEKİL C6- Orhaneli-Bursa Linyiti



ŞEKİL C7- Tepebaşı-Konya Linyiti



ŞEKİL C8- Yatağan-Muğla Linyiti

ÖZGEÇMİŞ

1969 yılında Erzurum'da doğan Ayşegül KAŞO, İlk öğrenimini Erzurum İsmet İnönü İlkokulu'nda, orta öğrenimini Erzurum Gazi Ahmet Muhtar Paşa Ortaokulu ve İstanbul Erenköy Kız Lise'sinde tamamladıktan sonra, 1986 yılında girdiği İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünden 1990 yılında mezun oldu. Halen İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Yüksek Lisans öğrenimini sürdürmektedir.

