

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TÜRK LİNYİTLERİNİN
HAVADA OKSİTLENME
VE TUTUŞMA EĞİLİMLERİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA MÜH. ZEHRA ALTIN (YALÇIN)

İSTANBUL 1993

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım için gerekli izni veren Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Prof.Dr.Salih Dinçer'e, araştırmalarım sırasında çeşitli aşamalarda destek sağlayan tez yöneticim Sayın Doç.Dr.Sabriye Pişkin'e, deneylerimi yapmamda yardımcı olan Sayın Doç.Dr. Sevil Ünal'a teşekkür ederim.

Yüksek lisans tez çalışmalarım sırasında her türlü desteğini ve yardımlarını esirgemeyen eşim Kimya Müh. Enver Altın'a teşekkür ederim.

ÖZET

Linyit gibi düşük dereceli olan kömürler, tutuşma sıcaklığının altında havanın oksijeni ile "Düşük Sıcaklık Oksidasyonu"nu verirler. Egzotermik olan bu reaksiyonun hızı, sıcaklığın artmasıyla artar. Sözü edilen reaksiyon sonunda kömürün koklaşma özelliği ve ısı değeri azalır. Kömürün bünyesinde yeralan ısı dağılım hızı, oluşum hızından düşük olduğunda sıcaklık artışı gözlenir ve tutuşma sıcaklığına ulaşıldığında kendiliğinden tutuşma başlar.

Bu çalışmada Elbistan, Ilgın ve Karlıova linyit numunelerinin "Düşük Sıcaklıklarda Oksidasyonu", oksidasyon sonrası meydana gelen yapısal değişiklikler, ağırlık artışları ve açığa çıkan gaz ürünler incelenmiştir. Ayrıca numunelerin kısa analizleri de yapılmıştır.

ABSTRACT

Low degree coals such lignites give "Low Temperature Oxidation" with oxygen, below their ignition temperatures. The rate of this exothermic reaction increases as temperature goes up. Coking feature and heating value of coal decreases at the end of reaction. When the rate of heat distribution is lower than the rate of formation, increase in heat occurs, and as soon as coal reaches its ignition temperature, it starts to burn.

In this work, "Low Temperature Oxidation" of lignite samples from Elbistan, Ilgin and Karliova was studied. Their structural changes and increase in weight after oxidation and the gas products released during oxidation were studied. The proximate analysis of samples were also done.

İÇİNDEKİLER

	<u>SAYFA NO</u>
TEŞEKKÜR.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİL LİSTESİ	vii
TABLO LİSTESİ	ix
SEMBOL LİSTESİ.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. KÖMÜRLERİN SINIFLANDIRILMASI.....	2
2.1. Linyitlerin Genel Özellikleri.....	10
3. KÖMÜRÜN FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ....	14
3.1. Kömürlerin Fiziksel Özellikleri.....	14
3.1.1. Yoğunluk.....	14
3.1.2. Gözeneklik.....	15
3.1.3. Gaz Emme Özelliği.....	15
3.1.4. Rutubet.....	16
3.1.5. Sertlik.....	18
3.1.6. Ufalanabilirlik.....	18
3.1.7. Öğütülebilirlik.....	18
3.1.8. Renk ve Çizgi Rengi.....	19
3.1.9. Parlaklık.....	19
3.1.10. Elektriksel Özellikler.....	20
3.1.11. Plastikleşme.....	20
3.2. Kömürlerin Kimyasal Özellikleri.....	21
3.2.1. Rutubet Miktarının Saptanması....	21
3.2.2. Uçucu Madde, Sabit Karbon ve Kok Miktarının Saptanması.....	23
3.2.3. Kömürde Kül Saptanması.....	25

3.2.4. Kömürde Kükürt Saptanması.....	26
3.2.5. Isıl Değerin Saptanması,.....	27
3.2.6. Karbon ve Hidrojen Miktarının Saptanması.....	27
3.2.7. Azot Miktarının Saptanması.....	29
3.2.8. Oksijen Miktarının Saptanması	29
3.2.9. Kömür Üzerinde Diğer Kimyasal Saptamalar.....	29
4. KÖMÜRÜN OKSİDASYONU.....	30
4.1. Reaksiyon Parametreleri.....	32
4.1.1. Mineraller.....	32
4.1.2. Nem.....	34
4.1.3. Kurutma ve Isıl Kimya.....	38
4.1.4. Tane Boyutu ve Yüzey Alanı.....	40
4.1.5. Oksidasyon Reaksiyon Mekanizması.....	44
4.2. Oksidasyonun Belirtileri.....	47
4.2.1. Petrografik Belirteçler.....	47
4.2.2. Termoplastiklik.....	48
4.2.3. Çözücü Ekstraksiyon Deneyleri.....	49
4.2.4. Nem.....	50
4.2.5. İnorganik Bileşenler.....	50
4.2.6. Kömür Çamurunun pH'ı.....	52
4.2.7. Sorplayıcı Özellikler.....	53
4.2.8. Piroliz Ürünleri.....	54
4.2.9. Kızıl Ötesi Spektroskopisi.....	55

	<u>SAYFA NO</u>
4.3. Kömür Oksidasyonunun Mekanizması.....	56
4.4. Yapısal Değişmeler.....	56
4.4.1. Hidrokarbonlar.....	60
4.4.2. Karboniller ve Karboksiller.....	61
4.4.3. Hidroksiller.....	63
4.4.4. Esterler ve Eterler.....	63
4.4.5. Peroksitler.....	64
4.4.6. Organik Kükürt.....	65
4.5. Kömürde Oksitlenme Sonucu Meydana Gelen Değişiklikler.....	66
4.5.1. Isıl . Değer.....	66
4.5.2. Yanma.....	67
4.5.3. Piroliz.....	68
4.5.4. Karbonizasyon.....	69
4.5.5. Gazlaştırma.....	70
4.5.6. Sıvılaştırma.....	71
5. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	72
KAYNAKLAR.....	94

ŞEKİL LİSTESİ

SAYFA NO

Şekil 1. Pittsburgh Kömürü İçin Oksidasyon Zamanına Karşı Pirit Olarak % Fe Eğrisi.....	35
Şekil 2. Illinois 6 nolu ve Rawhide Kömürlerinde 100°C'de Kurutma Etkisini Gösteren FTir Fark Spektrumu.....	39
Şekil 3. Tane Boyutunun Bir Fonksiyonu Olarak $\frac{I_{1700}}{I_{1580}}$ FTir Pik Büyüklüğü.....	40-41
Şekil 4. Mikro ve Makro Gözenekli Oksidasyon Modellerinin Şematik Gösterimi.....	42
Şekil 5. Düşük Sıcaklık Oksidasyonu ile Yığın Gözenek Hacmindeki Değişimler.....	43
Şekil 6. 30°C'de Havada Zamanın Fonksiyonu Olarak O ₂ Sarfiyatındaki Kömürün Tane Boyutunun Etkisi.....	46
Şekil 7. Oksidasyonla Piroliz Ağırlık Kaybı Oranının Değişim Eğrisi.....	54
Şekil 8. Pittsburgh Kömürü İçin Oksidasyon Zamanına Karşı DRIFT Spektrumundan Elde Edilen CO/(Ar+Al) Yansıma Oran Eğrisi.....	56
Şekil 9. 5 Kömür Örneğinin FTir Spektrumları.....	58
Şekil 10. Oksitlenmiş Kömürlerin Katı Haldeki ¹³ C nmr Spektrumu.....	59
Şekil 11. Düşük Sıcaklık Oksidasyonun Gerçekleştiği Genel Deneysel Düzenegın Şematik Gösterimi	73

Şekil 12. Elbistan, Ilgın ve Karlıova Linyitleri- nin Oksidasyon Sonrası Ağırlık Artışları	74
Şekil 13. Elbistan, Ilgın ve Karlıova Linyitlerinin Oksidasyon Sonrası Oluşan CO Konsantras- yon Değişimi.....	75
Şekil 14. Elbistan, Ilgın ve Karlıova Linyitlerinin Oksidasyon Sonrası Oluşan Ürünlerden Su Miktarı Sonuçları.....	76
Şekil 15. Elbistan, Ilgın ve Karlıova Linyitlerinin Oksidasyon Sonrası Isıl Değerlerinin Deği- şimi.....	77
Şekil 16. Elbistan Linyitinin Oksidasyon Öncesi FTir Spektrumu ile Çekilen Yapısal Grupları...	79
Şekil 17. Elbistan Linyitinin 35°C'de Oksidasyon Son- rası Meydana Gelen Yapısal Değişimleri.....	80
Şekil 18. Elbistan Linyitinin 45°C'de Oksidasyon Son- rası Meydana Gelen Yapısal Değişimleri.....	81
Şekil 19. Elbistan Linyitinin 55°C'de Oksidasyon Sonrası Meydana Gelen Yapısal Değişimleri.....	82
Şekil 20. Ilgın Linyitinin Oksidasyon Öncesi FTir Spek- trumu ile Çekilen Yapısal Grupları.....	83
Şekil 21. Ilgın Linyitinin 35°C'de Oksidasyon Sonrası Meydana Gelen Yapısal Değişimleri.....	84
Şekil 22. Ilgın Linyitinin 45°C'de Oksidasyon Sonrası Meydana Gelen Yapısal Değişimleri.....	85

Şekil 23. Ilgın Linyitinin 55°C'de Oksidasyon Sonrası Meydana Gelen Yapısal Değişimleri.....	86
Şekil 24. Karlıova Linyitinin Oksidasyon Öncesi FTir Spektrumu ile Çekilen Yapısal Grupları.....	87
Şekil 25. Karlıova Linyitinin 35°C'de Oksidasyon Son- rası Meydana Gelen Yapısal Değişimleri.....	88
Şekil 26. Karlıova Linyitinin 45°C'de Oksidasyon Sonra- sı Meydana Gelen Yapısal Değişimleri.....	89
Şekil 27. Karlıova Linyitinin 55°C'de Oksidasyon Son- rası Meydana Gelen Yapısal Değişimleri.....	90

TABLO LİSTESİ

	<u>SAYFA NO</u>
Tablo 1. Kahverengi Kömürlerin ISO Sınıflandırılması.....	3
Tablo 2. Kömürlerin (ISO) Sınıflandırması.....	4
Tablo 3. SSCB, Alman (DIN) ve Amerikan (ASTM) Standartlarına Göre Kömürleşmenin Farklı Sınıfları.....	5
Tablo 4. Kömürlerin Amerikan (ASTM) Sınıflandırılması	6
Tablo 5. İngiliz (GN-NCB) Kömür Sınıflandırılması	7
Tablo 6. Şeyler'in Sınıflandırma Sistemi (Ultimat Analizi Esasına Göre).....	9
Tablo 7. Bazı Linyit Örneklerinin Analiz Sonuçları..	12
Tablo 8. Kullanılan Linyitlerin Isıl Değerleri.....	13
Tablo 9. Pittsburgh ve Harlen Kömürlerinin Analiz Sonuçları.....	36
Tablo 10 Isıl Değerde Havalandırmanın Etkisi.....	67
Tablo 11.Elbistan, Ilgın ve Karlıova Linyitlerinin Oksidasyon Sonrası Ağırlık Artış Sonuçları	74
Tablo 12.Elbistan, Ilgın ve Karlıova Linyitlerinin Oksidasyon Sonrası Oluşan CO Konsantrasyon Değişimi Sonuçları.....	75
Tablo 13.Elbistan, Ilgın ve Karlıova Linyitlerinin Oksidasyon Sonrası Oluşan Ürünlerden Su Miktarı Sonuçları.....	76
Tablo 14.Elbistan, Ilgın ve Karlıova Linyitlerinin Oksidasyon Öncesi ve Sonrası Isıl Değerlerin Değişim Sonuçları.....	77
Tablo 15.Elbistan, Ilgın ve Karlıova Linyitlerinin Analiz Sonuçları.....	78

SEMBOL LİSTESİ

dmmf	: Kuru, Serbest Mineral Madde
DRIFT	: IR Fourier Dönüşüm Spektroskopisi
DTG	: Differansiyel Termo Gravimetrik Analiz
FTir	: Fourier Dönüşüm Spektroskopisi
kk	: Kuru Külsüz Baz
KK	: Grup Parametresi Katran Oranı %
LTA	: Düşük Sıcaklık Külü
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans
nm	: Dalga Boyu (nanometre)
PAIFT	: Fotokustik IR Fourier Dönüşüm Spektroskopisi
PBDS	: Infrared Fototermal Yayınım Sapmaları
PSOC	: Penn Stote Örneğinin Numarası
PY-MS	: Piroliz Kütle Spektroskopisi
S.C	: Sabit Karbon
SIMS	: İkinci İyon Kütle Spektroskopisi
S _t	: Toplam Kükürt
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
U.M	: Uçucu Madde
XPS	: X Işınları Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	: X Işınları Sapması
Δm	: Ağırlık Artışı
Δp	: Kömürün Yüzey Alanı

1. GİRİŞ

Kömür, hava oksijeni ile yanma olayına benzer "Düşük Sıcaklık Oksidasyonunu" meydana getirir. Oksidasyon olayı kömürde fiziksel ve yapısal değişikliklere neden olur. Yeni açılan kömür yüzeyleri havayla temas eder etmez oksidasyona başlar. Oksijen molekülleri kömüre ilk önce adsorpsiyon sonra difüzyon yoluyla mikro gözeneklere kadar ulaşır. Yapılan araştırmalar, oksijenin büyük bir bölümünün ilk günler içinde adsorbe olduğunu, daha sonra yavaşladığını göstermiştir (1).

Yüksek sıcaklık oksidasyonu, yani yanma olayında fonksiyonel gruplarda parçalanma meydana gelir. Oysa düşük sıcaklık oksidasyonunda oksijen fonksiyonel yapıya girerek yeni fonksiyonel gruplar oluşturur. Bununla beraber yanma ürünleri olan CO, CO₂ ve H₂O her ikisinde de aynıdır.

Bu çalışmada, "Düşük Sıcaklık Oksidasyonu" sonrası meydana gelen fonksiyonel gruplar, numunedeki ağırlık artışları ve oluşan gaz ürünlerden CO konsantrasyonu belirlenmiştir.

2. KÖMÜRLERİN SINIFLANDIRILMASI

Kömürler, ülkelerin kömür özelliklerine ve amaca bağlı olarak bugüne kadar değişik şekillerde sınıflandırılmıştır. Kömür özelliklerine bağlı bilimsel ve teknik araştırmalardan öğrenilen yeni bilgiler ve teknolojik gelişmeler, kömürlerin sınıflandırılmasını gözden geçirmeyi zorunlu kılmıştır. Ayrıca uluslararası kömür kullanım alanının ve çeşitlerinin çok hızlı olarak bir dil kullanmayı ve kömür sınıflandırılmasındaki terim karışıklığını ortadan kaldırıp, birlik sağlamasını gerekli kılmıştır. 1949 yılında ABD, Avusturya, Belçika, Çekoslovakya, Danimarka, Almanya, Fransa, Hollanda, İngiltere, İtalya, Macaristan, Yugoslavya ve Yunanistan'ın uzmanlarından bir bilimsel ve teknik kurul önce ülkelerin ulusal kömür sınıflandırma analiz ve örnekleme yöntemlerini karşılaştırdı. karşılıklı kömür örnekleri verilerek çeşitli ülke kömürlerinin özellikleri hakkında geniş bilgi edinildi. 1953 yılında kömür çalışma grubu "sert kömür türlerinin sınıflandırılması" ile ilgili önerisini kömür kuruluna sundu. Kömür kurulu kömürlerle ilgili iki sınıflandırmayı engeç iki yıl süreyle denemek için üye ülkelere yolladı. Deneme başarılı oldu.ve bu iki önerinin uygulamaya sokulması çeşitli ülke hükümetlerine önerildi. Bu öneri ilgili ülkelerce desteklenince, ISO (International Standards Organization) bu yöndeki girişimlerini ilerletti ve 1957 yılında linyitleri (kahverengi kömürleri) de kapsayacak bir sınıflandırma hazırladı ve denemeye sunuldu (Tablo 1,2,3) (2).

Tablo 1. Kahverengi Kömürlerin ISO Sınıflandırılması

Grup No	Grup Parametresi katran oranı % (KK)	Kod No					
40	25	1040	1140	1240	1340	1440	1540
30	20-25	1030	1030	1230	1330	1430	1530
20	15-20	1020	1120	1220	1320	1420	1520
10	10-15	1010	1110	1210	1310	1410	1510
00	10 ve az	1000	1100	1200	1300	1400	1500
Sınıf sayısı		10	11	12	13	14	15
Sınıf parametresi	Toplam rutubet külsüz %	20	> 20	> 30	> 40	> 50	> 60

Toplam rutubet kömürün çıkarıldığı andaki rutubeti Nem Külsüz
(30°C ve % 96 bağıl rutubet)

Tablo 2. Kömürlerin Uluslararası (ISO) Sınıflandırması

Gruplar Kekleşme Özel.			Kod Numaraları										Yan Gruplar Koklaşma Özellikleri					
Grup No.	Grup Parametreleri		Kod numaralarındaki birinci sayı, %33'e kadar U.M. miktarı üzerinde kaloritik parametre tayinine dayanan kömürün sınıf numarasıdır. İkinci sayı grup. Üçüncü sayı yan grup numarasıdır.										YAN Grup	YAN Grup PARAMETRELERİ				
	Serbest Şişme İst.	Şişme İst.													No.	Dilatometre	Gray-King	
3	> 4	> 45	334 V _A	333 V _B	332 b 332	435	535	635	733 V _B	832	900	G _B	5	> 140	G _B			
						434	534	634					4	> 50-14	G5-G8			
						433	533	633					3	> 0-50	G1-G4			
						432	532	632					2	≤ 0	E-G			
2	2' 1/2	> 20-45	323	322 IV	321	423	523	623	723 V _A	823	900	G1-G4	3	> 0-50	G1-G4			
						422	522	622					2	≤ 0	E-G			
						421	521	621					1	Yalnızca Büzülme	B-D			
						412	512	612					1	Yalnızca Büzülme	E-G			
1	1-2	> 5-20	312	311 III	310	412	512	612	712 IV	812	900	B-D	1	Yalnızca Büzülme	B-D			
						411	511	611					1	Yalnızca Büzülme	E-G			
						410	510	610					0	Yalnızca Büzülme	B-D			
						400	500	600					0	Yalnızca Büzülme	E-G			
0	0-1' 1/2	0-5	300	200 II	100 I AB	400	500	600	700	800	900	A	0	Yalnızca Büzülme	A			
						300	400	500					0	Yalnızca Büzülme	A			
						200	300	400					0	Yalnızca Büzülme	A			
						100	200	300					0	Yalnızca Büzülme	A			
SINIF NUMARASI			0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Aşağıda gösterilen sınıflarda yakla- şık U.M. miktarları belirtilmiştir. 5 %33-41 U.M. 7 %33-44 U.M. 8 %35-50 U.M. 9 %42-50 U.M. Sınıf					
SINIF PARAMET- RESİ	Uçucu Madd. (kur. kütlesiz)	Kalorifik Parametre Btu/lb	> 3 10		> 3 10		> 3 10		> 3 10		> 3 10							
			> 3 10		> 3 10		> 3 10		> 3 10		> 3 10							
			> 3 10		> 3 10		> 3 10		> 3 10		> 3 10							

SINIFLAR

% 33'e kadar U.M. ve % 33'ün üzerinde uçucu madde içeren kömürlerde kaloritik parametre tayini göre tayin edilmiştir.

Tablo 3 : SSCB Alman (DIN) ve Amerikan (ASTM) Standartlarına Göre Kömürleşmenin Farklı Sınıfları

Kömürleşme derecesi			Yanp.	U. Mad.	Karbon	Orjinal	Kalori	Değişik parametrelerin uygulanabilirliği			
SSCB	ALMAN D.I.N.	AMERİKAN A.S.T.M.	R _p Yağda	k.k %	k.k	nemi	(kcal/kg)				
B1	Turba	Turba	0,2	68				Orjinal (Nem)	Karbon (k.k)		
				64	~ 60	~ 75					
	Yumuşak		0,3	60							
				56		~ 35	(4000)				
B2	Mad	Linyit		52				Karbon (k.k)			
			0,4	52			(5500)				
B3	Parlak	Alt C		48	~ 71	~ 25					
		Bölüm B	0,5	44			(7000)				
D	Alevli	A	0,6	44	~ 77	~ 8-10		Uçucu madde (k.k)			
I		C	0,7	40							
G	Gazlı-Alevli	B	0,8	36							
		A	1,0	3,2							
J	Gazlı	Orta	1,2	2,8	~ 87		(8650)	Hidrojenik (k.k)			
K	Yağlı	Uçucu	1,4	2,4							
		Bölüm D	1,6	20							
OS	Az yağlı	Düşük Uçucu	1,8	1,6							
T	Yağsız	Bölüm E	2,0	12				Yüksek yansıması Nem X benzeri dr.			
PA	Antrasit	Antrasit		8	~ 91		(8650)				
A	Meta Antrasit	Meta A.	3,0	4							
			4,0								

Tablo 4 : Kömürlerin Amerikan (ASTM) Sınıflandırılması

Sınıf	Grup	% Sabit Karbon (Kuru Mineral Maddesiz)		% Uçucu Madde (Kuru Mineral Maddesiz)		Kalorifik Değer (Havada Kuru Mineral Maddesiz) BTU		Kekleşme
		Eşit veya daha büyük	Daha küçük	Daha büyük	Eşit veya daha küçük	Eşit veya daha büyük	Daha küçük	
I. Antrasit	1. Meta-antrasit	98	—	—	2	—	—	Kekleşmez
	2. Antrasit	92	98	2	8	—	—	—
	3. Semi-antrasit	86	92	8	14	—	—	—
II. Bitümlü Kömür	1. Düşük uçuculu bitümlü kömür	78	86	14	—	—	—	—
	2. Orta uçuculu bitümlü kömür	69	78	22	31	—	—	—
	3. Yüksek uçuculu A bitümlü kömür	—	69	31	—	14.000	—	Genellikle
	4. Yüksek uçuculu B bitümlü kömür	—	—	—	—	13.000	14.000	kekleşen
	5. Yüksek uçuculu C bitümlü kömür	—	—	—	—	11.500	13.000	kekleşir
III. Alt Bitümlü Kömür	1. Alt bitümlü A kömür	—	—	—	—	10.500	11.500	—
	2. Alt bitümlü B kömür	—	—	—	—	9.500	10.500	—
	3. Alt bitümlü C kömür	—	—	—	—	8.300	9.500	—
IV Linyit	1. Linyit A	—	—	—	—	6.300	8.300	—
	2. Linyit B	—	—	—	—	—	5.200	—

Tablo 5 : İngiliz (GN-NCB) Kömür Sınıflandırılması

Grup (S)	Sınıf	Uçucu Madde Kuru, mineral maddesiz	Gray King Kok tipi	Genel Tanımlama
100		9.1 Altında	A	
	101	8.1 Altında	A	Antrasitler
	102	8.1 - 9.0		
200		9.1 - 19.5	A-G8	Düşük uçuculu buhar kömürleri
	201	9.1 - 13.5	A-G	Kuru, buhar kömürleri
	201a	9.1 - 11.5	A-B	
	201b	11.6 - 13.5	B-C	
	202	13.6 - 15.0	B-G	Koklaşabilir buhar kömürleri
	203	15.1 - 17.0	B-G4	
	204	17.1 - 19.5	G1-G8	
	206	9.1 - 19.5	A-B 9.1-15.0 U.M. için A-D 15.1-19.5 - U.M. için	Düşük uçuculu buhar kömürleri ("Heat altered")
300		19.6 - 32.0	A-G9 ve üzeri G4 ve üzeri G4 ve üzeri G4 ve üzeri G-G3	Orta uçuculu kömürler En iyi koklaşabilir kömürler
	301	19.6 - 32.0		
	301a	19.6 - 27.5		
	301b	27.6 - 32.0		
	305	19.6 - 32.0		Orta uçuculu kömürler (mainly heat altered)
400-900		32.0 Üzerinde	A-G9	Yüksek uçuculu kömürler
400		32.0 Üzerinde	G9 ve üzeri G9 ve üzeri	Çok kuvvetli kekleyen kömürler
	401	32.1 - 36.0		
	402	36.0 Üzerinde		
500		32.0 Üzerinde	G5-G8	Kuvvetlice kekleyen kömür
	501	32.1		
	502	32.1 Üzerinde	G5-G8	
600		32.0 Üzerinde	G5-G4	Orta derecede kekleyen
	601	32.1 - 36.0		
	602	36.0 Üzerinde	G1-G	
700		32.0 Üzerinde	B-G	Zayıf kekleyen
	701	32.1 - 36.0		
	702	36.0 Üzerinde	B-G	
800		32.0 Üzerinde	C-D	Çok zayıf kekleyen kömürler
	801	32.1 - 36.0		
	802	36.0 Üzerinde	C-D	
900		32.0 Üzerinde	A-B	Keklemeyen kömürler
	901	32.1 - 36.0		
	902	36.0 Üzerinde	A-B	

Her iki sınıflandırma da basit istatistiksel gruplandırmayı esas alır. Kimyasal analiz ve denemeler için ortak yöntemler kullanılmasını önerir. Sert kömür, kahverengi kömür sınıflandırılmasında Avrupa'da kullanılanlarla bağdaştırmak için, 5700 5700 kcal/kg kuru külsüz, üst ısı değeri sınır alınır . Isıl değeri 5700 kcal/kg'den düşük olanlar sert kömür olarak isimlendirilir. Tanınan tolerans +60 kcal/kg'dır. Kahverengi kömürlerin (linyit) sınıflandırılmasında yakıt olarak değeri ve kimyasal amaçla kullanabilirliğini gözetken iki değişken, külsüz toplam rutubet, kuru külsüz katran oranı temel alınmıştır (Tablo 3) . Uluslararası sınıflandırma ve Zonguldak-Karadon kömürlerinin kod no'ları taralı alanlarda gösterilmiştir.

Amerikan (ASTM) sınıflandırılması kuru mineral maddesiz sabit karbon, uçucu madde oranları ve ısı değeri gözönüne alınarak yapılmıştır (Tablo 4).

İngiltere'de National Coal Board'un uyguladığı sınıflandırma uçucu madde oranı ve Gray-King kok deneyi değerlerine bağlı geliştirilmiştir. Gray-King kok türü, standart koşullarda koklaştırılan kömürün görünüşüne göre saptanır (Tablo 5).

Oldukça karmaşık olmasına rağmen, bilimsel açıdan çeşitli parametreleri gözönüne alarak Şeyler, kömürleri, karbon ve hidrojen içeriklerine göre sınıflandırmıştır (Tablo 6).

Yakma teknolojisi açısından kömürün en önemli özelliği ısı değeri. Bu nedenle bazı kömür sınıflamalarında ısı

Tablo 6. ŞEYLER'in Sınıflandırma Sistemi (Ultimat Analizi Esasına Göre)

C	Anthracite	Karbonlu	Meta—	Ortho—	Para—	Meta—	Limyitlik
CİNS ve H, %	% 93.3'den fazla	% 93.3-91.2	% 91.2-89.8	% 89.0-87.0	% 87.0-84.0	% 84-80	Ortho— % 80-75
Per-bitümlü Kömür			Per-bitümlü Kömür (Per-meta- bitümlü kömürler)	Per-bitümlü Kömür (Per-ortho- bitümlü kömürler)	Per-bitümlü Kömür (Per-para- bitümlü kömürler)	Per-limyit Kömürü	
5.7'in üstünde		bitümlü kömürler)	H-%5.7'nin üstünde U.M.-% 30-44	H-%5.7'nin üstünde U.M.-% 36'nin üstünde	H-% 5.8'in üstünde U.M.-%40'm üstünde	H-% 5.8'in üstünde U.M.-%31-57	
Bitümlü Kömür		(Pseudo-bitümlü) türler)	Meta-bitümlü- Kömür	Ortho-bitümlü Kömür	Para-bitümlü Kömür	Limyit Kömürleri (Meta)	(Ortho-)
4.7-5.8			H-%4.9-5.7 U.M.-% 23-30	H-%5.0-5.7 U.M.-% 23-30	H-%5.0-5.8 U.M.-% 30-40	H-% 4.7-5.8 U.M.-% 31-57	
Semi-bitümlü Kömür		Semi-bitümlü Kömür (Ortho-semi- bitümlü kömürler)	Sub-bitümlü Kömür (Sub-meta- bitümlü kömürler)	Sub-bitümlü Kömür (Sub-ortho- bitümlü kömürler)	Sub-bitümlü Kömür (Sub-para- bitümlü kömürler)	Sub-limyit Kömürü (Meta-)	(Ortho-)
4.45-5.0		H-% 4.45'in üstünde U.M.-% 12-24	H-% 4.5-4.9 U.M.-% 16-23	H-% 4.5-5.0 U.M.-% 16-23	H-% 50'm altında U.M.-% 16-29		
Karbonlu Kömür	Semi-antrasit Türler	Karbonlu Kömür Türler	Pseudo-karbonlu Kömür	Pseudo-karbonlu Kömür	Pseudo-karbonlu Kömür		
3.7-4.5	H.-% 4'ün üstünde U.M.-% 9-15	(ortho-karbonlu kömür)	(Sub-meta- bitümlü kömürler)	(Sub-ortho- bitümlü kömürler)	(Sub-para- bitümlü kömürler)		
		H.-% 4.2-4.45 U.M.-% 10-14	H.-% 3.7-4.5 U.M.-% 10-16	H.-% 4.5'in altında U.M.-% 16'in altında	H.-% 4.5'in altında U.M.-% 16'in altında		
Antrasitik Kömür	Ortho-antrasit (Hakkı antrasit)	Pseudo-antrasit (Sub-karbonlu kö- mür)	Pseudo-antrasit (Sub-meta- bitümlü kömürler)	Pseudo-antrasit (Sub-ortho- bitümlü kömürler)	Pseudo-antrasit (Sub-ortho- bitümlü kömürler)		
3.7-4.2	H.-% 4'ün altında U.M.-% 5-9	Sub-karbonlu = U.M.-% 7.7-12 Pseudo-antrasit- U.M.-% 7.7'in altında	H.-% 3.7'in altında U.M.-% 10'un altında				

değer sınıflamaya esas olarak alınmıştır. 1913 yılında toplanmış olan Uluslararası Toronto Kongresi kömürleri ısı değer, uçucu madde ve nem içeriklerine göre sınıflandırmıştır.

Patteisky ve Teichmüller'in yaptıkları sınıflama kömürün sabit karbon ve uçucu madde içerikleri ile ısı değerini esas almaktadır. Bu sınıflamaya göre linyit kömürleri iki gruba ayrılmaktadır.

a. Sert Linyitler:

% 71-77 karbon ve % 40-49 uçucu madde içeren sert linyitlerin ısı değerleri 4000-7000 kcal/kg arasında değişmektedir.

b. Yumuşak Linyitler:

Karbon içerikleri % 70'den az olan ve % 49-53 arasında değişen miktarda uçucu madde içeren yumuşak linyitlerin ısı değerleri 4000 kcal/kg'den azdır (3).

2.1. Linyitlerin Genel Özellikleri

Linyitler, genel olarak fiziksel ve kimyasal özelliklerine, ısı değerlerine, nemine ve oluştukları devirlere göre sınıflandırılmaktadır.

Kimyasal özellikleri bakımından linyitlerin kuru ve külsüz analiz sonuçları ortalaması, % 65-75 karbon, % 5-8 hidrojen ve % 25'e kadar da oksijen bulunduğu şeklindedir.

Linyitlerdeki azot miktarı % 0,8-1,0 , kükürt ise % 1-15 arasında değişmektedir.

Linyitlerde nemin yüksekliği ısı değeri düşüren en büyük etkenlerden biridir. Linyitlerde nem oranı % 8-65 arasında büyük farklılık gösterir (Tablo 7). Kömürlerdeki nemin büyük bir kısmı kurutma yoluyla atılarak ısı değeri yükseltilebilir.

Ülkemizde Trakya ve Anadolu'nun hemen hemen her yöresinde linyit kömürüne rastlanmaktadır. Türkiye'nin 241 yerinde linyit oluşumu saptanmıştır. Ülkemizde genellikle % 10-40 nem, % 10-30 kül, % 1-5 kükürt içeren linyitlerin ısı değerleri 1100-4500 kcal/kg arasında değişmektedir.

Toplam linyit rezervinin % 48'ini Elbistan havzası, % 5'ini Ankara-Beyşehir havzası, % 3'ünü Soma havzası, yine % 3'ünü Muğla Hüsamiler ve Eskişehir havzası oluşturmaktadır.

Büyüklik bakımından Orta Anadolu Bölgesi (Afşin-Elbistan dahil) dahil) 3,7 milyar ton'luk rezervi ile en-başta yer almaktadır. Söz konusu rezervler Türkiye toplamının % 50,1, görünür rezervlerin ise % 62,8'ini oluşturmaktadır. Buna karşılık ısı değeri bakımından ortalama 1570 kcal/kg ile sonuncu sıradadır.

Bölge linyitlerinde maksimum ısı değeri 5000 kcal/kg, minimum ısı değeri ise 1100 kcal/kg (Afşin-Elbistan)'dır (Tablo 8) (3).

Tablo 7. Bazı Linyit Örneklerinin Analiz Sonuçları

Linyit	Kısa Analiz				Tam Analiz			
	Nem	Kül	U.M	SC	C	H	N	S _t
ELBİSTAN	47.76	28.19	39.34	32.47	65.95	4.97	2.48	8.10
ILGIN	34.67	33.61	26.77	39.62	68.19	5.11	1.27	4.44
KARLIOVA	45.23	49.20	25.11	25.69	66.97	5.55	2.09	1.56

Tablo 8. Kullanılan Linyitlerin Isıl Değerleri

<u>Linyit</u>	<u>Q(cal/g)</u>
Elbistan	3954
İlgın	4658
Karlıova	4476

3. KÖMÜRÜN FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

3.1. Kömürlerin Fiziksel Özellikleri

3.1.1. Yoğunluk

Diğer katı maddelerde olduğu gibi, kömürde de özgül ağırlık ($d = \text{Ağırlık/hacim}$) formülünden hesaplanır. Kömürün yoğunluğu, sabit karbon, uçucu madde, nem ve içerdiği kül miktarına bağlıdır. Karbon miktarı % 60'dan % 96'ya kadar artarken yoğunlukda $1,2 \text{ g/cm}^3$ 'den $1,7 \text{ g/cm}^3$ 'e kadar yükselir. Kömürün külü arttıkça yoğunluk da artmaktadır. Ancak bu, kül yapıcı maddelerin yoğunluğuna bağlıdır.

Bazı kömürlerin yoğunlukları aşağıda verilmiştir,.

Linyit	$0,50 - 1,30 \text{ g/cm}^3$
Bitümlü kömürler	$1,15 - 1,50 \text{ g/cm}^3$
Antrasit	$1,40 - 1,70 \text{ g/cm}^3$

Aynı sınıfa mensup kömürlerin yoğunlukları arasındaki fark aslında, bunların içerdikleri bünye küllerinden ileri gelmektedir. Franklin ve Wandless'e göre kömürlerin yoğunlukları aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$d = \frac{(100-m).ab}{100-am}$$

$d =$ yoğunluk

$m =$ kömürdeki inorganik maddelerin yüzdesi

$a =$ mineral maddeli kömürün yoğunluğu

$b =$ inorganik maddelerin yoğunluğu

3.1.2. Gözeneklilik (Porozite)

Jeolojik devirlerde oluşan kömürlerin tümü basit yapıda olmayıp, boyutları bir kaç mikron ile bir kaç mm arasında değişen boşluklara sahiptirler. Mikroskobik boşluklar kılcal damarlar halinde olduğu gibi küresel ve düzensiz şekillerde de olabilir. Kömürün fazla gözenekli olması çabuk yanmasına ve okside olmasına neden olur. Ayrıca kömürün gaz ve sıvılarda şişme özelliği, koklaşma için iyi bir ölçüdür.

Nem oranı yüksek olan kömürler, yüksek gözenekliliğe sahiptir. Örneğin genç kömürlerin gözenekliliği fazladır. Linyitlerin gözenekliliği % 27-37 arasında ölçülmüştür. Gözeneklilik koklaşan kömürlerde minimumdan geçtikten sonra, antrasitlere doğru azda olsa bir artış göstermektedir.

Kömürün gözeneklilik derecesi doğrudan doğruya külsüz ve kuru haldeyken içerdiği karbon miktarına bağlıdır. Karbon yüzdesi 95'ten 89'a düşerken, gözeneklilik de buna paralel olarak % 10'dan % 1'e inmektedir. En az gözenekli kömürlerin karbon miktarı % 85 dolayındadır.

3.1.3. Gaz Emme Özelliği (Adsorpsiyon)

Kömürün en önemli özelliklerinden biridir. Gözeneklilik ve kimyasal özellikler gaz emme özelliğini etkiler. Kömür, oda sıcaklığında su buharı, NaOH, etil alkol ve benzen buharlarını emebilir. Emme olayında aşağıdaki etkenlerin önemi vardır.

- a. Kömürün uçucu madde miktarı
- b. Sabit karbon miktarı
- c. Deney sırasındaki basınç
- d. Emilen gazın cinsi

Kömürün gaz emme özelliği doğrudan doğruya rankı ile ilişkilidir. Düşük ranklı kömürler, doymuş buhar basıncı % 10-15 arası gaz emerler. Rank yükseldikçe emilen gaz miktarı artmaktadır. Koklaşabilen kömürlerde ise bu oran % 2 dolayındadır.

Linyit kömürleri kimyasal yapı bakımından gaz ve buhar adsorpsiyonuna elverişli kömürlerdir. Ocaktan çıkan linyit kömürünün hacminin 1,5 katı hava ve CO_2 adsorbe etmesi mümkündür. Kömür, CO_2 ve metan adsorbe ettiğinde önemli ölçüde dağılma gösterir.

Kuru kömürün havadan nem alması, kömürün hidroskopik özelliğine bağlıdır. Nem adsorpsiyonunda kömürün şişmesine neden olmaktadır. Kılcal damarlara giren su, kılcal boruyu genişleterek şişirmektedir.

3.1.4. Rutubet

Kömürler, kömürleşme derecelerine göre, farklı oranlarda rutubet içerirler. Herhangi bir nemlendirme veya kurutma olmadığı taktirde ocak çıkışı taşkömürü % 1-3, sert linyitler % 20-30, yumuşak linyitler % 40-60 ve turbolar ise % 60' ın üzerinde rutubet içerirler. Kömürlerin rutubet farklılıklarını, kömürleşme derecesi ilerledikçe, hidrofil (su sever)

özelliği olan fonksiyonel grupların azalarak, yok denecek oranlara inmesine bağlamak mümkündür.

Kömürlerde bünye ve yüzey rutubeti olarak iki çeşit rutubet vardır.

Yüzey rutubeti;

1. Adhezyon (bağıl) rutubet
2. Taneler arası rutubet
3. Adsorpsiyon rutubeti

Bünye rutubeti;

1. Kaba kapiler rutubet
2. Kılcal kapiler rutubet

a. Yüzey rutubeti; kömürde serbest halde bulunan sudan, rutubetli hava koşullarından ve kömürün su ile temasından oluşur. Kömürün tane boyutuna göre, yüzey rutubeti miktarı da değişir. İri boyuttaki kömürlerde yüzey rutubeti kolayca süzülerek ayırılır. Küçük taneli kömürlerde ise kömürün boyutu küçüldükçe, yüzey alanı büyür ve yüzey rutubeti oranı artar.

b. Bünye rutubeti; kömürün yapısında yer alır ve inorganik maddelere bağlı bulunan sudan oluşur. Bünye rutubeti kömürün cinsine göre değişir. Bitümlü kömürlerde % 1-3 arasında değişen miktar, linyitlerde % 60'a kadar çıkmaktadır. Yalnızca bünye rutubeti içeren kömürler, genellikle kuru görünümündedirler ve çabuk tozlanırlar.

3.1.5. Sertlik

Kömürün sertliği, ekonomik yönden önem taşıyan ufalanma ve öğütme özelliklerini etkiler. Kömürün sertliği cinsine, karbon ve uçucu madde miktarlarına bağlıdır. Karbon miktarı arttıkça sertlik azalır. Örneğin, % 85-90 oranında karbon içeren kömürler en düşük sertliğe sahiptirler. Uçucu madde oranı % 5'ten % 15'e doğru çıktıkça sertlik azalır. Fakat % 15'ten % 40'a çıkınca sertlik artar.

Kömür sertlik tayini için Brinell sertliği gibi değişik yöntemler kullanılmaktadır.

3.1.6. Ufalanabilirlik

Bir parçanın daha küçük kısımlara ayrılması olayına ufalanabilirlik denir. Kolay ufalanabilen kömürler kolayca oksitlenirler. Bu oksitlemede ani yanmalara, koklaşabilen kömürlerin koklaşma özelliklerinin azalmasına veya tamamen kaybolmasına neden olur. Kömürün ufalanabilirliği fiziksel, kimyasal özelliklerine ve içerdiği bileşiklere bağlıdır.,

Kömürlerin ufalanabilirlikleri ile sınıfları ve uçucu madde miktarları arasında bir bağıntı vardır. Ufalanabilirliğe karşı en dirençli olan linyitlerdir. En fazla ufalanma yarı bitümlü (uçucu maddesi düşük) kömürlerde görülür.

3.1.7. Öğütülebilirlik

Kömürün öğütülebilirliği sertlik, mukavemet ve kırılgenlik gibi fiziksel özelliklerine bağlıdır.

Kömür sertliği ile kömür öğütülebilirliği birbirini etkileyen iki faktördür. Sertlik arttıkça, öğütülebilirlik

azalmaktadır.

Öğütülebilirlikle kömürleşme derecesi arasında da ilişki vardır. % 90 karbon içeren kömürlerde öğütülebilirlik maksimuma ulaşır.

Kömür içindeki kül oranı öğütülebilirliği etkilemektedir. Aynı şekilde rutubet de önemli bir etkindir. Linyitler, öğütülmeye karşı bitümlü ve yarı bitümlü kömürlerden daha dirençlidir.

3.1.8. Renk ve Çizgi Rengi

Kömürlerin rengi açık kahverengiden siyaha kadar değişir. Kömür sınıflara göre renklerde farklı olur. Bitümlü, yarı bitümlü kömürler ve antrasitlerin renkleri siyahın çeşitli tonları arasında değişir. Linyitlerin rengi ise açık kahverengi ile koyu kahverengi arasındadır. Kömürün plaka üzerinde bıraktığı izin rengine, çizgi rengi denir. Kömürlerin rengine paralel olarak çizgi rengi de açık kahverengiden koyu kahverengiye ve koyu kahverengiden siyaha kadar değişir.

3.1.9. Parlaklık

Parlaklık, bir yüzeye düşen ışığın yansıma şiddetidir. Kömürler yüzeylerinin yansıma şiddetine göre mat, veya parlak olabilirler. Linyitlerin genellikle mat ve toprağımsı bir görünümüleri vardır. Kömürler arasında en parlak olanı antrasittir. Bitümlü kömürler ise mat ile parlak arasında değişiklik gösterir. Bir kömürün kalitesini parlaklığı ile karşılaştırmak hatalıdır. Çünkü mat olan bir kömür, parlak

olan bir kömürden daha iyi yanma özelliğine ve daha yüksek kalorifik değere sahip olabilir.

3.1.10. Elektriksel Özellikler

Kömür elektriksel özelliklerinden, dielektrik katsayısı ve elektrik iletkenliği, bazı kömür kullanımı ve kömür temizleme işlemleri için önemlidir.

Kömür nispeten düşük dielektrik katsayısına sahiptir. Linyitlerde bu katsayı 4,7-5,3 arasında değişmektedir. Kömürün rutubet oranı ve mineral madde içeriği arttıkça, dielektrik katsayısı yükselmektedir. Bunun yanında dielektrik katsayısı, kömürleşme oranına da bağlıdır. Elektrik iletkenliği kömürleşme derecesinin artmasıyla yani uçucu madde oranı azaldıkça, % 87 karbon oranından sonra artış gösterir.

3.1.11. Plastikleşme

Kömürün metalurjik kok üretiminde kullanılabilmesi için, 350-500°C arasında yumuşayarak belli bir akışkanlık kazanması gerekmektedir. Kömürün akışkanlık kazanmasına "plastikleşme" denir. Kömürün plastikleşmesi ile ilgili birçok teoriler ileri sürülmüştür. Bitüm teorisi, erime teorisi ve termobitüm teorisi olarak sayabileceğimiz bu teorilerden sonuncusu hemen hemen kabul edilmiş durumdadır.

Termo-bitüm teorisine göre, kömür ısıtılınca, kimyasal yapısındaki makromoleküller parçalanarak bunun sonucunda bitümsü maddeler oluşmaktadır. Oluşan bu bitümsü maddeler kömüre akışkanlık yani plastiklik kazandırmaktadır.

Kömürün plastikleşme derecesi, bitümsü madde akış hızı ile oluşan bitümsü maddelerin parçalanma hızına bağlıdır. Bitümsü madde oluş hızı yüksek ve oluşan bitümsü maddenin parçalanma hızı düşük ise, bitümsü madde yığılması olacağından, kömürün plastiklik derecesi artacaktır. Genç taşkömürlerinde oluşan bitümsü maddeler hemen parçalanırları ve yağsız taşkömürleri ve antrasitlerde ise, bitümsü madde oluşmadığı için plastikleşme ölçülememektedir.

Diğer taraftan, makromoleküllerin parçalanma yolu ile bitümsü madde oluş hızı kömürün ısıtılma hızına bağlıdır. Isıtılma hızı yükseldikçe kömürün plastiklik derecesi artmaktadır.

Kömür oksitlendiğinde, plastiklik özelliğini hızlı bir şekilde kaybetmektedir. Kömürün oksitlenme derecesi yükseldikçe, maksimum akışkanlıkta hızla düşmektedir. Oksitlenme hızı, kömür tane iriliği küçüldükçe arttığı için, oksitlenmesinde sakınca görülen kömürün, iri taneler halinde bırakılmasında fayda vardır.

3.2. Kömürlerin Kimyasal Özellikleri

3.2.1. Rutubet Miktarının Saptanması

Kömürün iç yapısındaki molekül suyunun saptanması söz konusu değildir. Kömürdeki rutubet ısı değerle ters orantılıdır.

Kömürlerde iki çeşit rutubet vardır.

a. Yüzey rutubeti: Kömürün havada sabit bir ağırlığa ulaşınca kadar kurutulmasıyla, buharlaşıp uçan su miktarı olup, şu formülle hesaplanır.

$$K_n = \frac{(a-b).100}{a}$$

K_n : Yüzey rutubeti

a : Orijinal kömürün ağırlığı

b : Havada kurutulmuş kömürün ağırlığı

b. Bünye rutubeti: Havada kurutulmuş kömürün, belirli bir sıcaklığın etkisi ile yapılan destilasyonda kaybettiği su miktarıdır. En çok kullanılan rutubet saptama yöntemi, havada kurutulmuş yüzey rutubeti alınmış örneğin kurutma dolabında (Etüvde) $105 \pm 2^\circ\text{C}$ de ısıtılmasıyla yada ksilol destilasyonu ile gerçekleşir. Havada kurutulmuş kömür örneğine ksilol eklenir ve karıştırılır. Bu arada ksilol, kömürün bünye suyunu alır. Geriye kalan su miktarı " b ", havada kurutulduktan sonra deneye sokulan kömür ağırlığı " a " olursa bünye rutubeti aşağıdaki formülle bulunur.

$$H_n = \frac{b.100}{a}$$

Ksilol yöntemiyle bünye rutubeti genç kömürlere uygulanır. Yaşlı kömürlerde örneklerin $105-2^\circ\text{C}$ 'de kurutma dolabında belirli bir süre tutulmasından sonra sahip oldukları ağırlık ile deneye sokulan materyalin ağırlığı arasındaki fark, bünye rutubetini verir. Kurutma yoluyla bünye rutubeti aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$T_n (\%) = A + \frac{B(100-A)}{100}$$

T_n = Toplam rutubet

B = Bünyeye rutubeti (%)

A = Yüzey rutubeti (%)

3.2.2. Uçucu Madde, Sabit Karbon ve Kok Miktarının Saptanması

Kömür oksijensiz ortamda ısıtıldığında, gaz ve sıvı ürünler halinde bir takım maddeler çıkmakta ve geride kok kalmaktadır. Isıtmaya bağlı olarak çıkan bu gaz ve sıvı maddelere, kömürün uçucu maddesi ve bunun toplam kömür ağırlığına olan oranına da, kömür uçucu madde oranı denilmektedir.

Kömür oksijensiz ortamda ısıtıldığında, önce içerdiği rutubet kurumaz kömür kurur ve üzerinde bulunan adsorpsiyon gazları (N_2, O_2)  ıkar. Bundan sonra kömür, sıcaklığa bağlı olarak parçalanmaya ba lar. Kömürün ısı parçalanması esnasında, kömürün kimyasal yapısındaki yan zincirlerle, aromatik olmayan kimyasal grupların parçalanarak kömür yapısından ayrıldıkları kab l edilmektedir. Bunun sonucunda, geride kalan kısmın aromatikliği ve buna bağlı olarakta, karbon oranı artmaktadır. Belirli kimyasal grupların par alanabilmeleri için, belirli aktivasyon enerjisi gerektiğinden sıcaklık arttıkça değişik gruplar parçalanmaktadır.

Uçucu madde oranı, kömür değerlendirilmesi yönünden çok önemli bir özelliktir. K m rle me derecesi arttıkça, uçucu madde oranı azalmakta ve k m rle me derecesi düştükçe uçucu madde oranı yükselmektedir. Uçucu madde oranı en az olan kömür türü antrasittir.

Diğer taraftan kömür elementer analizi ile uçucu madde oranı ile ters orantılı olarak artarken, oksijen oranı uçucu

madde ile doğru orantılı olarak artmakta ve azalmaktadır.

Kuru Kömür= Uçucu Madde + Kok

$$\text{Kok (\% Kok)} = \frac{(m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)} \cdot 100$$

m_1 = Boş kroze tartımı

m_2 = Kroze+havada kurutulmuş kömür

m_3 = Koklaştırmadan sonraki tartım

Kuru temel üzerinden

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

Uçucu Madde

Kuru Kömür = Kok + Uçucu Madde

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

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

Kül

Kuru temel üzerinden

$$(\% \text{ Kül}) = \frac{m_5 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot \frac{100}{100 - \% \text{ Nem}}$$

Burada $m_5 - m_1$ = Kül miktarı

Sabit karbon:

Kuru Kömür= Uçucu Madde+Sabit Karbon+Kül

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

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

3.2.3. Kömürde Kül Saptanması

Kömür içinde bulunan anorganik maddeler yanma esnasında oksitlenerek ve parçalanarak genellikle oksitlerden oluşan bir artık bırakmaktadır. Bu artığa "Kömürün Külü" ve külün oluşmasına neden olan anorganik maddelere de "Kömür Mineral Madde İçeriği" adı verilmektedir.

Kömür kül oranı, kömürün istenmeyen içeriğidir. Bunun bir çok nedenleri vardır:

- 1.Kül oranı arttıkça, kömürün yanması zorlaşmakta ve belirli bir kül oranından sonra tamamen durmaktadır.
- 2.Kül oranı arttıkça, kömür yanıcı madde oranı azalmakta ve buna bağlı olarak kömürün ısı değeri düşmektedir.
- 3.Fazla kül, kömür veya kok kullanan reaktörlerin kapasitelerinin düşmesine neden olmaktadır.
- 4.Fazla kül yüksek fırında fazla kok kullanılmasına neden olmaktadır.
- 5.Fazla kül, kömür nakliye masraflarını artırmaktadır.

Yanma sırasında; kömürün tabakalı yapısından su kaybı, karbonatlardan CO_2 kaybı ve piritin (FeS_2) oksitlenmesiyle demir oksitlerinin oluşumu gibi birçok değişimler olmaktadır. Bu nedenle turba veya linyit tamamen yandığı zaman kalan kül miktarı ve içeriği farklıdır. Kükürt oksitleride alkaliler tarafından tutulur. Bu nedenle kül belirleme metodu ampiriktir. Çünkü reaksiyonların meydana gelişi yakma koşullarına bağlıdır.

Kömür sırasıyla; 250°C 'ye kadar 30 dakika, 250°C 'den

500°C'ye kadar 30 dakika, 500°C'den 815°C'ye kadar ısıtılır. Son sıcaklıkta değişmez ağırlığa gelinceye kadar bekletilir. Kül yüzdesi, yakma işleminden sonra kalıntının ağırlığından hesaplanır.

$$A = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100$$

A: Kül yüzdesi

m_1 : Boş kabın kapağı ile birlikte ağırlığı (gram)

m_2 : Kabın, numune ve kapağı ile birlikte ağırlığı (gram)

m_3 : Kabın, kül ve kapağı ile birlikteki ağırlığı (gram)

Hesaplamalar, kuru kömür temel üzerinden yapılır.

3.2.4. Kömürde Kükürt Saptanması

Kömürdeki kükürdün saptanması için uygulanacak yöntem ilk metod kömürdeki kükürt bileşiğinin şekline bağlanır. Kükürt, genel olarak kömürün içinde inorganik sülfat, piritik ve organik kükürt bileşikleri gibi üç şekilde bulunur. Bu şekilde birleşmiş olan kükürt sırasıyla; sülfatik kükürt, piritik kükürt ve organik kükürt olarak ayrı ayrı saptanır.

İnorganik (Sülfatik) kükürt: Kömürü seyreltik hidroklorik asitle ekstrakte edip, ekstraktaki kükürt gravimetrik ya da volümetrik yöntemi ile saptanır.

Piritik kükürt: Seyreltik hidroklorik asitte çözünmez, ama belirtilen deneysel koşullar altında seyreltik nitrik asitle kantitatif olarak çözünür; önce pirit halinde birleşmiş olan demir saptanıp, sonra bu demire eşdeğer kükürdün

hesaplanmasıyla piritik kükürt saptanır.

Organik kükürt: Sülfatık ve piritik kükürt yüzdesinin toplamını, kömürdeki toplam kükürt miktarından çıkararak, organik kükürt miktarı hesaplanabilir.

3.2.4.1. Toplam Kükürt Saptanması

Kömür numunesi, yanabilen maddelerin giderilmesi ve sülfür kükürdünün sülfat kükürdüne çevrilmesi için Escka karışımı ile iyice karıştırılarak, oksitleyici bir atmosferde yakılır. Gravimetrik veya volümetrik yöntemlerden biri ile saptanır.

3.2.5. Isıl Değerin Saptanması

Kömürdeki ısı değer iki şekilde ifade edilmektedir; yanma ısı ve kalorifik güç.

. Yamma ısı: Kömürün bomba kalorimetresinde yakılmasıyla elde edilen ısı miktarıdır.

. Kalorifik güç: İdeal şartlarda, CO_2 , SO_2 ve H_2O 'nun gaz veya buhar halinde kaybı önlenerek, 1 kg yakıtın verdiği ısı miktarıdır. Kalorifik güç, gaz kayıpları tam olarak önlenemediği için, teorik bir değerdir. Bu değere deneysel olarak ulaşılamaz.

3.2.6. Karbon ve Hidrojen Miktarının Saptanması

Belcher ve Spononer, kömürlerdeki hidrojen ve karbon miktarının saptanabilmesi için bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu yöntemde kömür, bir elektrik fırınında, dakikada 250-300 ml debili bir oksijen akımında yakılır. Yakma süresi 10 dakika-

dır. Adsorpsiyon malzemesi olarak magnezyum perklorat ve asbest kullanılmaktadır.

Adsorpsiyona uğrayan CO_2 miktarından gidilerek karbon miktarı aşağıdaki formülle bulunur.

$$C (\%) = \frac{27,27 \cdot \text{CO}_2 \text{ tartımı}}{\text{deneye giren madde tartımı}}$$

Hidrojen ise, bulunan sudan, havada kuru maddelerdeki su miktarı çıkarıldıktan sonra şu denkleme göre bulunur.

$$H (\%) = \frac{11,11 \cdot \text{H}_2\text{O tartımı}}{\text{deneye giren madde tartımı}}$$

Kömür içinde bulunan hidrojenin bir kısmı oksijen ile birleşerek su halinde bulunmaktadır. Geri kalan hidrojen miktarı kömürlerin ekonomik değeri açısından önem taşımaktadır. Hidrojen ve oksijen su meydana getirirken 1/8 oranında birleşir. Buna göre, 1000 kısım karbona isabet eden hidrojen ve oksijen miktarı gözönünde tutularak, 1/8 oranına göre, ortaya çıkan su miktarı ve kalan hidrojen hesaplanabilir.

Örneğin;

1000 karbon, 56 oksijen ve 12 hidrojen varsa, $-\frac{56}{8} = 7$ su oluşmuştur.

Geri kalan hidrojen miktarı ise $12-7=5$ 'dir.

3.2.7. Azot Miktarının Saptanması

Kömürde azot miktarı genel olarak % 1,5'in üstüne çıkamaz. Azot belirlemesi için üç yöntem uygulanır. Bunlar, Kjeldahl yöntemi, Glückauf yöntemi ve Dumas-Lambris yöntemi. Bunlardan ilk ikisi kömürün gazlaştırılmasıyla azotun amonyak haline geçmesi ve üçüncüsü ise azotun elementer halde bulunması esasına dayanır.

3.2.8. Oksijen Miktarının Saptanması

Oksijen miktarı, genel olarak, hidrojen, karbon, azot, kükürt, su ve kül miktarları toplamının 100'den farkı olarak hesaplanır. Oksijen miktarının doğru bulunması için analizlerin çok hassas olarak yapılması gerekir (4).

3.2.9. Kömür Üzerinde Diğer Kimyasal Saptamalar

a. Kömür Külünün Kimyasal Analizi

1. Kül örneğinin çözünürleştirilmesi
2. N_2O , K_2O , CaO saptaması
3. MgO saptaması
4. Al_2O_3 saptaması
5. Fe_2O_3 saptanması
6. TiO_2 saptanması
7. SiO_2 saptanması
8. SO_3 saptanması

4. KÖMÜRÜN OKSİDASYONU

Kömür oksitlenmeye eğilimli bir maddedir. Yeni açılan yüzeyler havayla temas eder etmez oksidasyon olayı başlar. Oksijen molekülleri kömürün yüzeyine fiziksel olarak bağlanır (adsorpsiyon) ve diffüzyon yoluyla mikro gözeneklere kadar ulaşır (1). Düşük sıcaklık oksidasyonunda kömürün içindeki bütün organik maddeler, yüksek sıcaklık oksidasyonundaki (yanma) gibi reaksiyona girmez. Reaksiyon sonunda kömürün CO ve H₂O ve CO₂ çıkışı ile fonksiyonel grupları da oksijen içeren katı bileşikler oluşur.

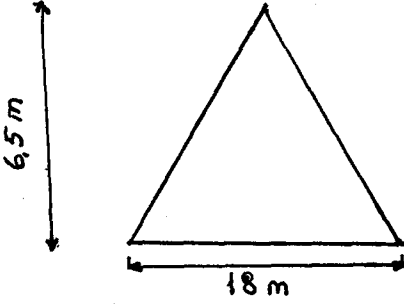
Düşük sıcaklık oksidasyonunun hızı yanma ile mukayese edildiğinde çok düşüktür. Tutuşma olmadan da reaksiyonun uzun süre devam etmesi reaksiyon mekanizmasındaki doğal limitlerine ulaşana dek mümkündür.

Düşük sıcaklık oksidasyonunun kömür yığınlarında tutuşmasıyla sonuçlanıp sonuçlanmayacağı, ısı yayılmasının relativ hızına bağlıdır. Kömür yığınlarının kendi kendine ısı vermesi ile ilgili 19. yüzyıldan itibaren literatürde pek çok bilgi vardır.

1910 yılında yaklaşık 4.5 m yüksekliğinde yığın halinde bulunan 58000 tonluk Kanada kömürü Şubat ayında Sıcaklık -13°C, ve kömür yığını yaklaşık 61 cm karla kaplı iken 55°C'lik sıcaklığa ulaşmıştır. Sıcak bölgeden alınan havanın gaz analizinde % 17 oksijen bulunmuştur. Yangın tehlikesi önlemek için yığın yeterli derecede havalandırılmalıdır.

Bouwman ve Freriks'in "bitümlü" kömürün devamlı ısınması ile ilgili Amsterdam'da bir çalışmaları olmuştur. Yığınla-

rın değişik derinliklerinden alınan sıcaklık ölçümleri yapılmıştır. Kömür yığınının şematik gösterimi ve alınan örneklerin noktaları aşağıda gösterilmiştir.



10 aylık depolamadan sonra
sıcaklık okumaları

1 (1 m) 43°C

2 (2 m) 67°C

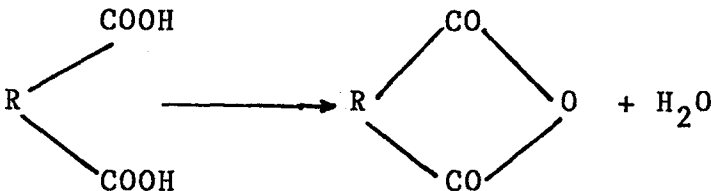
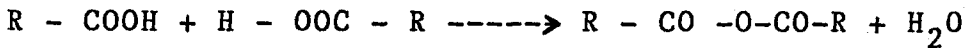
3 (3 m) 78°C

4 (4 m) 79°C

4.noktada (yığının yüzeyinden 4 m uzaklıkta), çevrenin soğutma etkisinin en az olduğu yerde, sıcaklık en yüksektir.

Kömürün hava oksidasyonu kömürün yapısındaki değişimlerle yavaş ilerleyen bir yanma prosesidir. Bu oksijenin karboksil grupları şeklinde ayrılması ve alkali çözünürlüğünün gelişmesiyle belli olur. Hava oksidasyonunun herhangi bir adımında, okside kömür alkali-çözülebilir ve alkali çözülemez gruplarına ayrılabilir. Aralarındaki belirgin fark alkali çözülebilir gruptaki karboksil içeriğinin fazla olmasıdır.

H₂O açığa çıkması ve CO₂ oluşması-COOH gruplarının basit ayrışmasının yanı sıra, dik veya komşu pozisyonlarda mevcut -COOH grupları arasında, moleküller arası veya için anhidritlerin oluşumunu gösterir.



Bu okside kömürün ısıll davranışlar altında su oluşmasını açıklar; anhidrit oluşumu olasılığı Wood ve diğer çalışanlar tarafından çok düşük sıcaklıklarda dahil belirlenmiştir.

Isıl davranış sürdürülürse, doğrusal anhidrit yapısının karbonmonoksit eliminasyonu ile yavaş ayrışma olasılığı ve eter-oksijen bağlarıyla yerdeğişimi olasılığı vardır. Böyle bir değişim ısıll davranış sırasında madde kaybının, oluşan H_2O ve CO_2 'e eşitlenmeyeceğini açıklar. Gerçekte okside olmuş kömür polimerik birimler arası -O- köprüsü ile yeni bir polimer olabilir.

4.1. Reaksiyon Parametreleri

Kömürün hava etkisine bırakılıp, oksidasyonun gerçekleşmesine etki eden parametreler çok önemlidir. Bunların başında kömürün sahip olduğu nem ve ortam sıcaklığının etkileri vardır. Kömürün, kimyasal değişimlerden önce ve oksidasyon sonrası organik yapı ve oksitleyici reaksiyonlara neden olan parametreler önemlidir. Ayrıca Kömürdeki minerallerin kimyasal yapılarında önemli olup kömürün kimyasını önemli ölçüde etkiler.

4.1.1. Mineraller

Kömürler içinde 50-60 mineral gözlenmiştir. Bunlardan en önemli mineral grupları, killeri, karbonatlar ve demir mineralleridir. Diğerlerinin büyük çoğunluğu % 1'in altında gözlenir .

Çeşitli minerallerin oksidasyon belirteci olarak kullanılmasını araştırmacılar incelemiştir.

Okside olan kömürde özellikle "bassanite" mineralini ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$) Pearson ve Kwong araştırmış FTir çalışmaları ile belirlemişlerdir. Kömür oksidasyonu konusundaki daha ileri çalışmalar Painter grubunun 60°C ve 140°C 'deki hava kurutuculu fırınlarda suni olarak oksitlendirilen Pennsylvania (% 72,9 C) bitümlü kömüründe gözlenmiştir. Mineral bileşiklerinin spektrum bandları organik fazla üst üste gelebilir. Kil bandı 1040 cm^{-1} civarında oluşur. Bu oksidasyon öncesi ve sonrası alınan spektrumlardan elde edilmiştir. Bandlar alçıtaşı ve bassanite'nin varlığını LTA'nın DRIFT spektrumunda göstermiştir.

Liotta ve grubu Illinois 5 no'lu kömürün doğal havalandırılması üzerine bir çalışma yapmıştır. İçerdiği mineral madde kaolinit ve kuartz'dır. Burada pirit hava oksidasyonu ile demir sülfata dönüştüğünden çok az miktarda bulunur. Burada kilin havalandırma sırasında etkilenmediği görülmüştür.

Lee ve Jenkins, kömürün düşük sıcaklıktaki hava oksidasyonunun HCl/HF asit demineralizasyonunu ilerlettiğini bulmuşlardır. Bu ortam sağlanmazsa kömürün oksidasyonu asit olmadığı zaman gerçekleşmez. Asidin rolü demineralizasyon sırasında kömürün düşük sıcaklık oksidasyonunu ilerletici katalizör olmasıdır(6).

Huggins ve çalışma arkadaşları (1983) yapay olarak oksitlenmiş kömürlerle olan çalışmasında 1000 günden fazla bir süre

kullanmışlardır. Pittsburgh kömürü (% 77,1 C,), Harlen kömürü (% 63.5 C,) ve oda sıcaklığı 50°C sıcaklık veya çevre nemliliği altında oksitlenmişlerdir. Yüksek illit içeren Harlen kömüründe % 53 pirit, % 43 kil ve % 4 Siderit (FeCO_3) varken demirli Pittsburgh kömüründe orjinal halde pirit mevcuttur. Deney başladığında piritin oksidasyon belirtisi en azdır (% 6). Deney sonrası daha nemli ve daha yüksek sıcaklıklarda piritin oksidasyonunu ilerletmiştir. Piritteki demir yüzdesi oda sıcaklığındaki kuru hava altında yapılan hariç tüm deneyler için oksidasyonun artan zamanı ile azalmıştır (Şekil 1 ve Tablo 2).

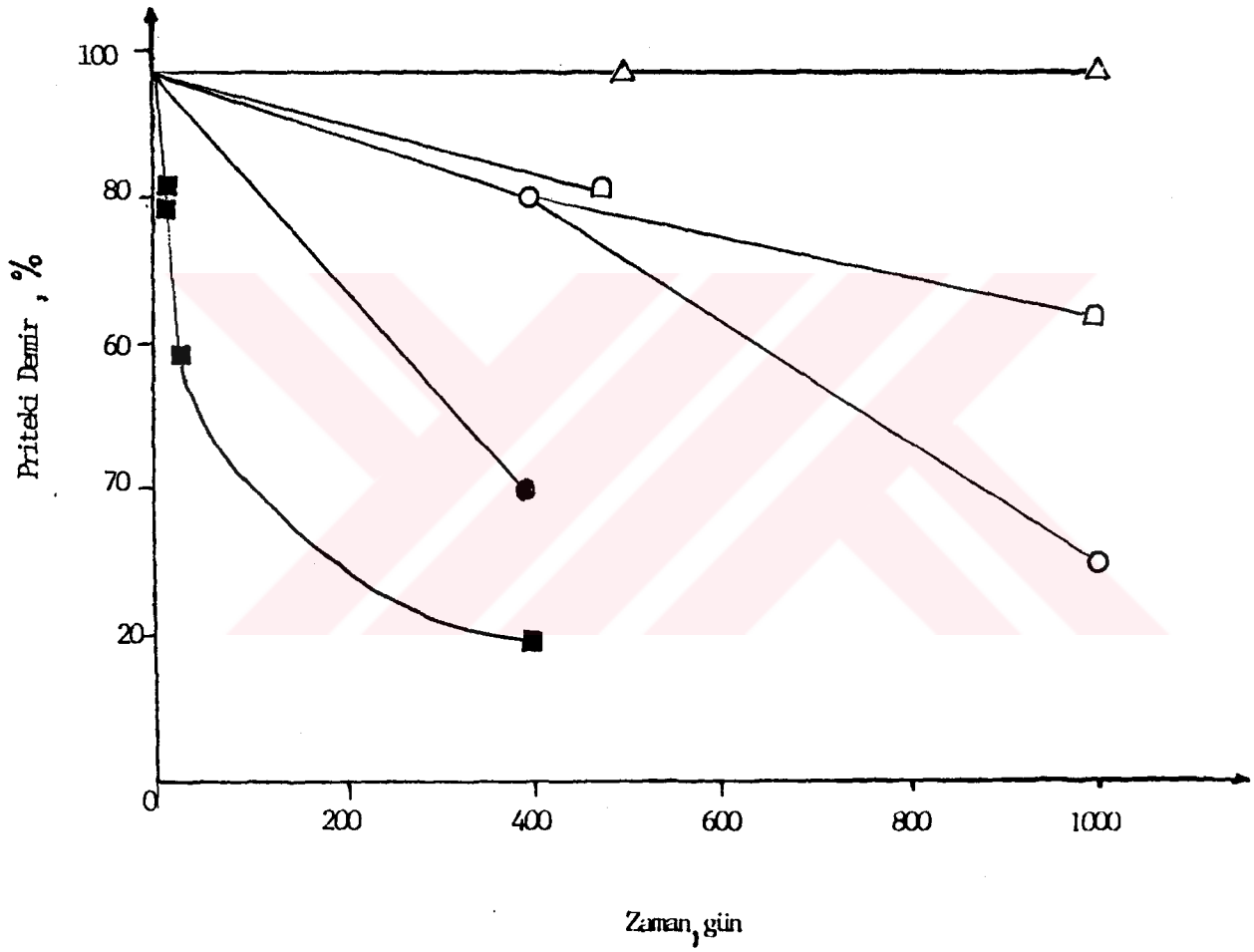
Huggins ve çalışma arkadaşları (1983) Pittsburgh kömürünü laboratuvar şartlarında hava etkisinde bırakma ile kalsitin uzaklaştırılabileceğini bulmuşlardır. Alçı taşında ise düzenli bir artış olmaz. Ayrıca, kalsitin asidik şartlara uygun olmadığını bulmuşlardır. Sülfürik asit karbonat minerallerinin çözünmemesinde bir etkendir (7).

4.1.2. Nem

Kömürdeki minerallerin oksidasyonunda nemin etkili olduğu bilinmektedir. Özellikle nem pirit oksidasyonu için gereklidir. Nem sadece piritte değil kömürün organik kısmında etkilidir.

Bouwman ve Freriks (1980) suyun kömürün oksidasyonunda (hidro) peroksitlerin dönüşümü için önemli rol oynadığını göstermiştir. Bununla beraber nem organik minerallerdeki oksitleyici reaksiyonları arttırır. IR spektrumunda (1000 cm^{-1})

- △ Oda sıcaklığında, kuru hava, 0,25 mm
- Oda sıcaklığında, % 100 rh hava, 0,25 mm
- ◻ Oda sıcaklığında, rutubetli çevre, 0,25 mm
- Oda sıcaklığında % 100 rh, 0,25 mm
- 50°C, % 100 rh, 0,25 mm
- 50°C, % 100 rh, 0,25 mm



Şekil 1. Pittsburgh Kömürü İçin Oksidasyon Zamanına Karşı Pirit Olarak % Fe Eğrisi

Tablo 9. Pittsburgh ve Harlen Kömürlerinin Analiz Sonuçları

	Pittsburgh	Harlen
Elementel Analiz ağırlık %		
C	77,1	63,5
H	5,1	5,0
N	1,4	1,2
O	3,9	4,3
S	3,1	1,2
Kül	9,4	24,9
Nemlilik ağırlık %	1,4	1,6
Sülfür ağırlık %		
Pirit	1,76	0,33
Sülfatık	0,01	0,01
Organik	1,33	0,86
Serbest Şişme İndeksi	9	6,5

mineral maddeden gelen SiO bandı nedeniyle olayı görmek zordur.

Mahajan ve çalışma arkadaşları (1980) oksidasyonun 150°C'da kuru havadan çok nemli havada daha yavaş olduğunu bulmuşlardır. PSOC-337 kömürü (%84,9 C, daf) kuru havada % 1,4'lük ağırlık artışına 240 dakikada ulaşır. Nemli havada ise 342 dakikada ulaşır. Nemli olması veya olmaması örneklerin piroliz davranışında etkili değildir. Beier (1983,85) çevre sıcaklığındaki uzun süreli oksidasyon için oksitlenmiş kömürün daha yüksek nemlilik seviyesinde olduğunu belirtmişlerdir. Yüksek nemlilik CO dönüşümünün sınırlandırılmasına ve CO₂ oluşu-

munun artmasına neden olur. Nemli kömürde oksidasyon çözülebilir demir tuzlarıyla ilerler. Böylece mineral oksidasyonunu engelleyici olarak maseral oksidasyonundaki nemin herhangi bir etkisini serbest bırakmak zordur (8).

Cronaver ve çalışma arkadaşlarına göre kömür aynı zamanda oksitlendiği ve kuruduğu zaman su buharı O_2 kısmi basıncının azaldığı gözeneklere doğru difüzlenir bu nedenle reaksiyon hızı yavaşlar. Eğer kömür ön kurutmaya tabi tutulduğunda oksidasyon hızı artar.

Kuru oksidasyon şartlarındaki serbest radikal içeriği nemli durumda olduğundan daha fazla artar, çünkü nem linyiti daha reaktif yapar. Bunu Polat ve Harris (1986) ispatlamıştır. Oksidasyon olarak gözlenen reaksiyon hızı 10 misli azalmıştır. Bu olay "sürekli reaksiyon modeli" ile anlatılır. Modelin hız ifadesi katıdaki veya gazlı reaktif konsantrasyon azalması ile hızın azaldığını söyler. Hız azalması için verilen ifade de O_2 konsantrasyonunda azalma yoktur. Nem içeriği oksidasyona engel olur.

Başka bir deyişle kömür gözenekleri boyunca O_2 'nin geçmesine nem engel olur.

Hay ve çalışma arkadaşları (1989) CO ve CO_2 'in reaksiyon yavaşlatıcı olduğunu belirtmişlerdir. Kuru Güney Afrika kömürünün oksidasyonu ($56^{\circ}C$ 'de 5 gün N_2 altında kurutulmuş) üzerine çalışmışlardır. 100 g kömür $56^{\circ}C$ 'de 325 dakikada oksitlenmiş ve sonra 3 ml su ilavesiyle deney tamamlanmıştır. Sabit sıcaklıkta O_2 adsorplanması sağlanmıştır. Su ilavesinden sonra sıcaklık $56^{\circ}C$ 'den $57,6^{\circ}C$ 'ye yükselmiştir, CO ve CO_2

üretimi artarak , daha fazla O_2 adsorplanmıştır. Buda suyun oksidasyondaki katalitik etkisini gösterir. Sıcaklığın artması da gazların üretimini gösterir. Ingram ve Rimstidt(1984) oksidasyon hızının oksidasyon veya nemden daha çok sıcaklıkla ilgili olduğunu belirtmişlerdir.

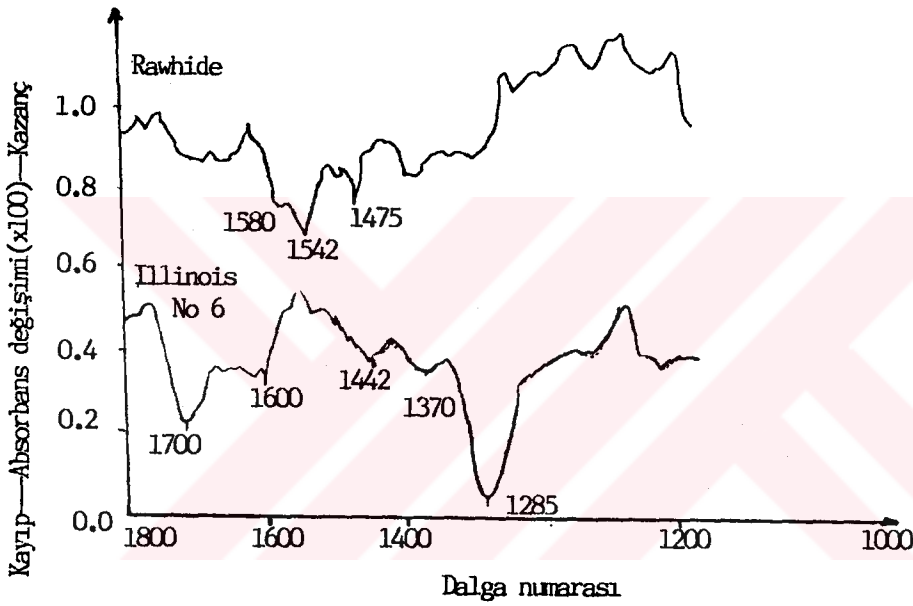
Isaacs ve Liotta (1987) Powder River kömürüyle $90^{\circ}C$ 'de önceden kurutulmadan çalışılırsa oksidasyonun çok yavaş olduğunu bulmuşlardır. Buna rağmen organik maserallerin oksidasyonunda suyun rolü büyüktür. Yani oksidasyon reaksiyonları suya hassastır, fakat bu sistematik olarak incelenmemiştir (6).

4.1.3. Kurutma ve Isıl Kimya

Dack ve çalışma arkadaşları (1984) kurumuş kömürdeki O_2 ve diğer kimyasal değişimlerin kömürün reaktifliğini etkilemesi konusunda çalışmışlardır. Serbest radikal konsantrasyonu Yallovın linyitine ait tüm örnekler için artmıştır. Artış yüzdesi $50^{\circ}C$ 'de % 11'den % 218'e kadar değişir. Bu $100^{\circ}C$ 'de sabit kalmıştır. $150^{\circ}C$ 'de % 219-243 sınırında artmıştır.

Bitümlü ve bitümlü kömürlerin kurutulması üzerine olan çalışmaları Gethner yapmıştır. Kömürün ince bölgelerindeki kurutmanın neden olduğu spektrumlardaki değişimler için FTir'yi kullanarak ölçüm yapmıştır. İlk denemelerinde Rawhide bitümlü kömüründeki (% 73,4 .C) kimyasal değişimlerin sıcaklıktan etkilendiğini belirtmiştir. Deneysel çalışmalar $100^{\circ}C$ vakum altında kurutmaya yapılmıştır. Kömürün ince kısımları oda sıcaklığında vakumda kurutulmuştur. Vakum altın-

da 12 saat ısıtma sonunda FTir spektrumlarında Şekil 2'de gösterildiği gibi absorbands kaybı olmuştur. Bu toplam absorbandsın çok küçük bir kısmı olmakla birlikte kömürün direkt spektrumunda belli olmaz. Absorbans kayıpları kömürdeki toplam C'nun ağırlığının % 0,46'sına karşılık gelen doymuş uzun zincirli veya halkalı hidrokarbonlardır. Diğer kayıplar C-O'deki değişimlerden kaynaklanır.

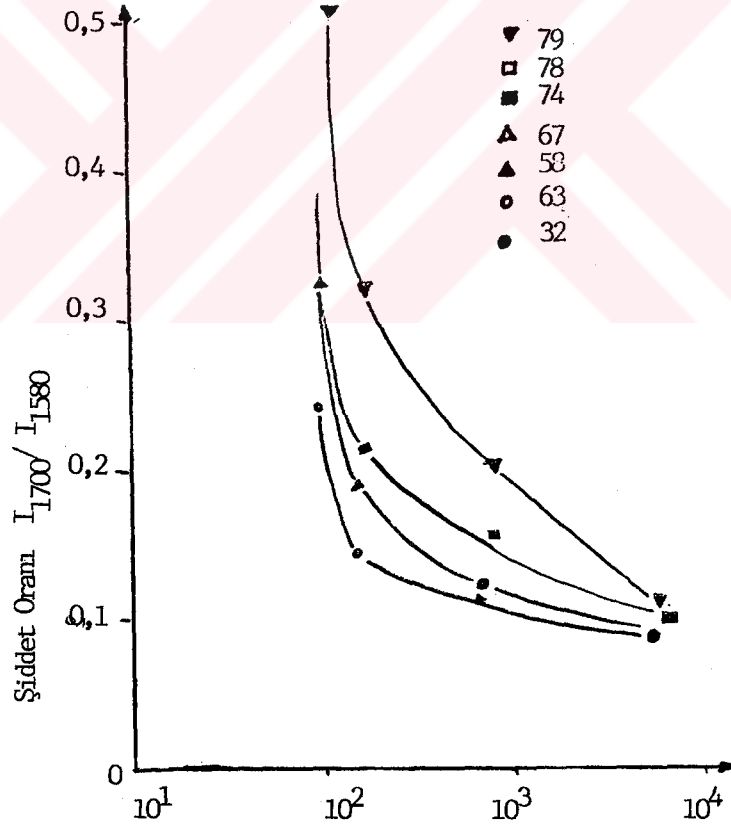


Şekil 2. Illinois 6'no'lu ve Rawhide Kömürlerinde 100°C'de Kurutma Etkisini Gösteren FTir Fark Spektrumu

Termal olarak işlenmiş kömür için piridin FTir spektrumu 1650-1780 cm^{-1} bölgesinde değişir. Piridin karbonil oksijene direkt olarak bağlanamadığından dekarboksilasyon/dekarbonilasyon veya izomerizasyon olayı gerçekleşir. Bu çalışmanın sonucu olarak bitümalıtı kömürlerin 100°C'de vakumda kurutulmasının irreversibl kimyasal değişimlere neden olduğu görülmüştür (6).

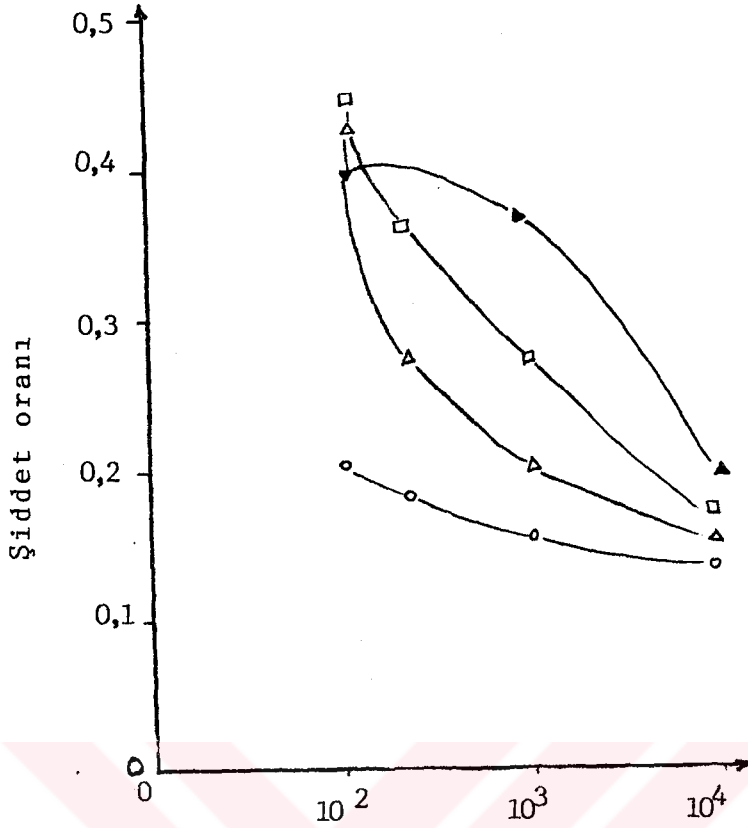
4.1.4. Tane Boyutu ve Yüzey Alanı

Huggins ve çalışma arkadaşları (1983) kömürdeki küçük taneli piritin oksidasyonu kolaylaştırdığını bulmuşlardır (7). Bouwman ve Freriks (1980) atmosfere bırakılmış konik haldeki kömür yığınlarının davranışını incelemişlerdir. Deney sonucu alınan spektrumlardan karbonil grubu oluşumunun, küçülen tane boyutu ile arttığı görülmüştür. 1700 cm^{-1} bandın büyüklüğü yığındaki değişik bölgelerdeki en büyük taneler için aynı veya daha fazladır. Oksidasyonla bu şiddet genellikle artar. Sonuçlar Şekil 3'de gösterilmiştir.



Şekil 3. Tane Boyutunun Bir Fonksiyonu Olarak

$1700/I_{1580}$ FTIR Pik Büyüklüğü



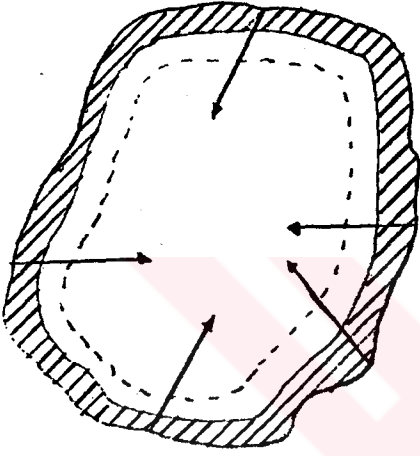
Şekil 3. Tane Boyutunun Bir Fonksiyon Olarak $\bar{I}_{1700}/\bar{I}_{1580}$ FTir Pik Büyüklüğü

Yığının merkezinden alınan en küçük kömür taneleri, büyük tanelerden daha az alkan içerir. $\bar{I}_{1700}/\bar{I}_{1580}$ 'deki azalma dekarboksilasyon reaksiyonuyla açıklanabilir. Bu nedenle Şekil 4'de gösterildiği gibi en küçük tanelerde "mikro-gözenek ve "makrogözenek" oksidasyonu gözlenmiştir.

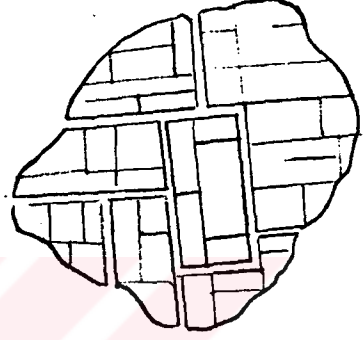
Toplam kütle boyunca makrogözeneklerden O_2 'nin difüzyonuyla kömür tane oksidasyon hızı hesaplandığı zaman bu "makrogözenek oksidasyonu" dur. Mikrogözenek oksidasyonundaki kömür taneleri açıktır ve oksidasyon difüzyonu sınırlamaz. Makrogözenek oksidasyonu tane büyüklüğüne bağlıdır.

Ingram ve Rimstidt (1984) tarafından yapılan deneme sonuçlarına göre daha fazla hava etkisinde kalmış kömür, yüzey

alanı fazla olduğundan daha fazla nem içermektedir. Bu artış "fiziksel hava etkisinde bırakma" niteliğindedir. Fiziksel işlemler madenden çıkmış kömürü parçalarına ayırabilir ve böylece etkili yüzey alanı artar. Düşük ranklı kömürlerin yüzey alanındaki benzer artış Fuerstenau ve diğer çalışanlar (1987 d) tarafından gözlenmiştir. 150°C'deki havada ok-



Makro Gözenek Oksidasyonu



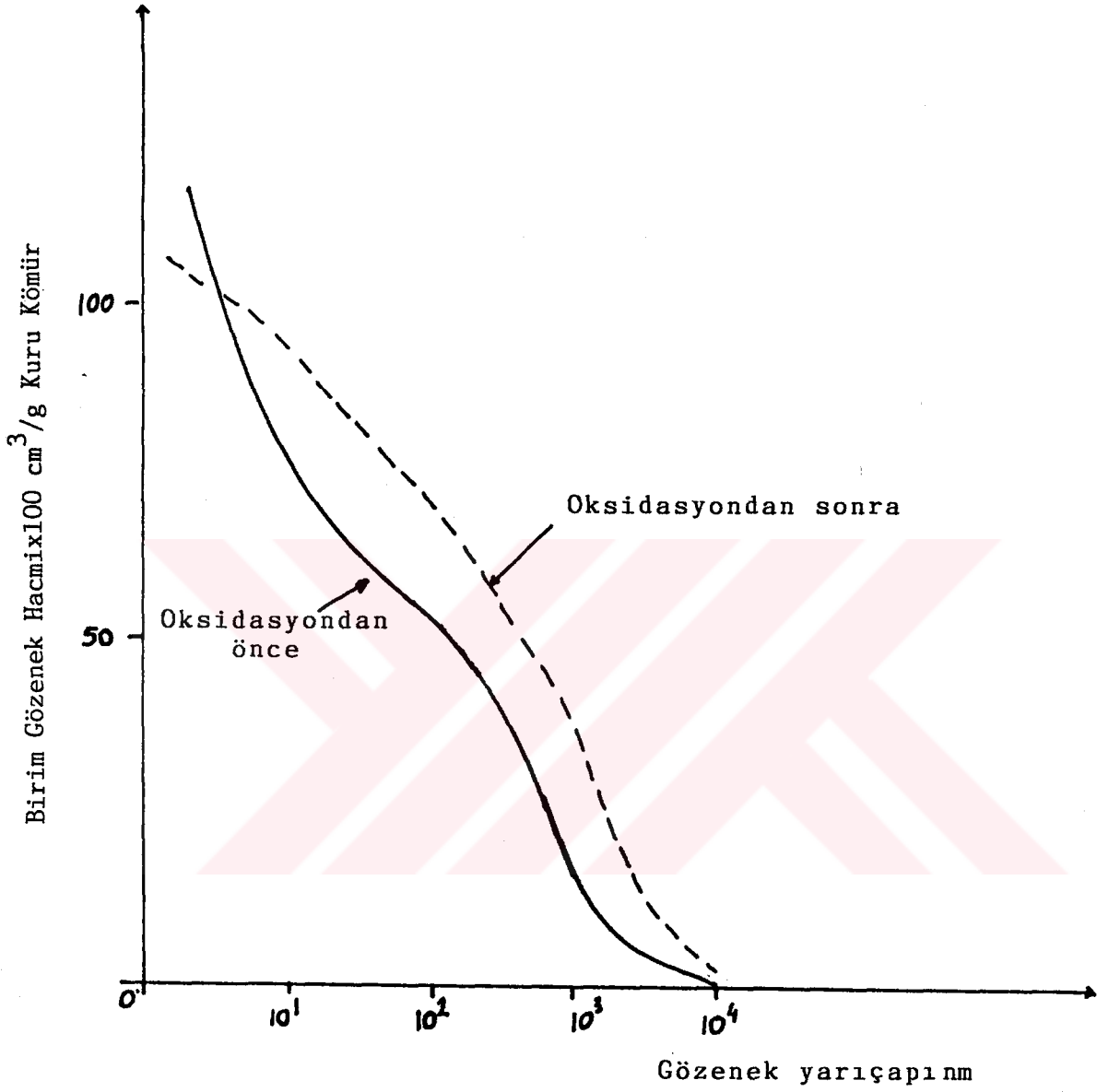
Mikro Gözenek Oksidasyonu

Şekil 4. Mikro ve Makro Gözenekli Oksidasyon Modellerinin Şematik Gösterimi

sitlenmiş kömürler için yüzey alanı % 73,16 C, olarak bulunmuştur. Daha yüksek ranklı 2 kömür için bu % 87,16 ve % 82,07 C olup oksidasyondan sonra değişmez (9).

CO ve CO₂'in oluşumuyla ilgili olarak 30-250°C sınırında 5 kömürün oksidasyonu üzerine Koji ve çalışma arkadaşları (1985) farklı tane boyutları için (0,074-0,105; 0,35-0,5; 0,5-1,0 ve 0,84-1,00 mm oksidasyon hızları incelenmiştir. Şekil 5'de gösterildiği gibi 150°C'de havada 50 saat için bir kömür oksidasyonu gerçekleştirilmiştir. Oksitlenmiş kömürün yüzey alanının

orijinal kömür ile karşılaştırıldığında % 40 daha az olduğu görülür.



Şekil 5. Düşük Sıcaklık Oksidasyonu ile Yığın Gözenek Hacmindeki Değişimler

4.1.5. Oksidasyon Reaksiyon Mekanizması

Oksidasyon tek reaksiyondan meydana gelmez. Karsner ve Perlmutter (1981) gözenekli bir katının reaksiyonlarını şu şekilde kontrol edilebileceğini göstermişlerdir.

- gaz kütleden katı yüzeye dış kütle transfer hızı
- gözenekli katı içindeki gaz difüzyon hızı
- kimyasal reaksiyonun görünür hızı

Yaptıkları deneysel çalışmalarla kömür oksidasyon hızının iç gaz difüzyon hızıyla kontrol edilebileceğini bulmuşlardır. Pek çok gözenekli kömür kimyasal reaksiyonla kontrol edilen bir hızda oksitlenmiştir. Karsner ve Perlmutter (1982) Illinois bitümlü kömürü için (% 69,1 C .) kimyasal kontrolle bu kömürün oksidasyonunu açıklayan bir model geliştirmişlerdir. Deneysel veriler 150-160°C'de elde edilmiştir. Transfer ve difüzyon sınırlamaları ihmal edildiği zaman reaksiyon bileşenlerinin toplamı reaksiyonun toplam hızını oluşturur. Reaksiyon bileşenleri,

- CO₂ ve CO'e direkt olarak O₂ ile reaksiyon
- Kömür yüzeylerinde O₂'nin fiziksel adsorpsiyonu
- Kömür yüzeylerinde O₂'nin kimyasal adsorpsiyonu
- H₂O'nun oluşumu.

Buna göre kimyasal kontrolle kömür oksidasyonu aşırı bir durum gösterir (10).

Cronauer ve çalışma arkadaşları (1983 a) 25-200°C'de kömür oksidasyonuna çalışmışlar ve 2 kinetik kademe bulmuşlardır. 140°C altında aktivasyon enerjisi 12 kJ/mol'dür. 140°C üze-

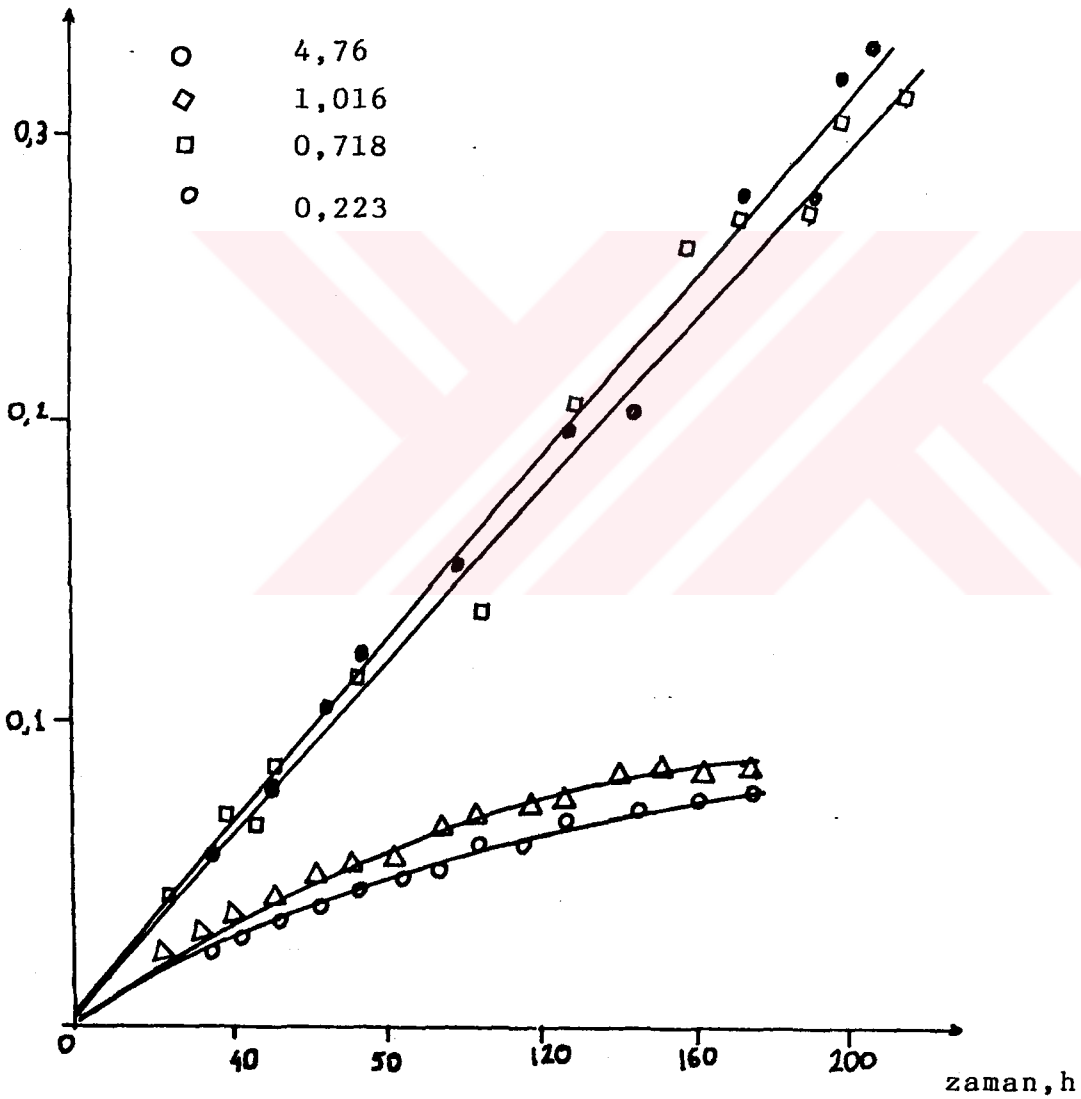
rinde ise 54 kJ/mol'dür. O_2 'nin kimyasal absorpsiyonu için Karsner ve Perlmutter'in verileri birleştirilmiştir.

Cronauer ve diğer çalışanlar (1983 a) kömürün 2 tip reaktif durum içerdiğini belirtmişlerdir. Bunlar $140^{\circ}C$ 'e ulaşmayan sıcaklıklardaki yüksek aktivasyon enerjisi, diğer $50^{\circ}C$ 'de bile gerçekleşen daha az aktivasyon enerjisidir(6).

Bir diğer kömür oksidasyonu çalışmalarında aktivasyon enerjilerinin elde edilmesinde tek veya toplam reaksiyon üzerinde olmuştur. Örneğin; Shanina ve çalışma arkadaşları (1983) $50-80^{\circ}C$ sınırında oksitlenmiş 2 Kuzbass kömür örneğiyle çalışmışlardır. Bunların hesaplanan oksidasyon aktivasyon enerjileri $77,0 \pm 0,42$ ve $74,5 \pm 0,42$ kJ/mol'dür. Aktivasyon enerjisi zamanla azalır, daha küçük tane boyutu için oksidasyon hızı daha hızlı azalır. Genelde bu sonuçlar "sürekli reaksiyon modeli" ile bağlantılıdır. Oksidasyon yavaşlatıcısı olarak suyun rolü büyüktür(6).

Rahman ve çalışma arkadaşları (1985-1986) Montana bitümlü kömürünün $30^{\circ}C$, $45^{\circ}C$ ve $70^{\circ}C$ 'de havayla zenginleştirilmiş O_2 'deki ve normal ortamdaki oksidasyonları üzerine çalışmışlardır. Kömür oksidasyonunun reaksiyon mekanizması bilinmemektedir. Genel olarak kabul edilmiş bir mekanizma yoktur. Kömürün oksidasyonunun 2 kademedeyle gerçekleşmesi istenir; Kömürün tane yüzeyine oksijenin difüzyonu ve kömür yüzeyinde reaksiyon. Bunların yüzey reaksiyonu O_1 mertebe prosesine benzer. Daha küçük partiküller için O_2 sarfiyat hızı sabittir ve böylece O_1 mertebe reaksiyonu difüzyon kadar uzun

oksidasyonu kontrol edebilir. Daha büyük taneler için O_2 difüzyon hızı yeteri derecede az olmaya başlar. Daha sonra difüzyon kontrol edilmeye başlanır. Daha küçük tanelerin oksidasyon hızları O_2 konsantrasyonundan etkilenmez. Şekil 6'da gösterildiği gibi daha büyük partiküllerin reaksiyonunda O_2 konsantrasyonunun etkisi açıktır. Normal havada O_2 sarfiyat hızındaki azalma daha büyüktür, zenginleştirilmiş havada ise azalma yoktur (11).



Şekil 6. 30°C'de Havada Zamanın Fonksiyonu Olarak O_2 Sarfiyatındaki Kömürün Tane Boyutunun Etkisi

4.2. Oksidasyonun Belirtileri

4.2.1. Petrografik Belirteçler

Kömür oksidasyonu sonrası petrografik bileşimde de değişiklikler meydana gelir. Örneğin; Crelling ve arkadaşları(1979) havanın etkisiyle kömür tanelerinde görülen fiziksel değişimi açıklamışlardır. Bu değişimler optik mikroskopiyile gözlenmiştir. Kömür taneciğinin kenarları koyu renkte tamamı ise daha açık kahverengimsi renktedir. Meydana gelen değişimler çok fazla hava etkisinde kalmış kömürde daha iyi görülür. Benzer petrografik değişimler Lowenhaupt ve Gray (1980) tarafından da belirlenmiştir (12). Marchiani (1983)'de vitrinit yansımasındaki değişimleri belirlemiştir. Ingram ve Rimstidt (1984), eğer ölçümler vitrinitin hava etkisindeki özelliklerden uzakta alınmışsa rankın yansıma değerinin güvenilir olacağını söylemiştir. Mathews ve Bustin (1986) İngiliz Kolombiyasındaki bir kömür madeninden doğal olarak oksitlenmiş olanlarla deney yapmışlardır. Örnekler, yatay girişten 23,25 ve 46 metrelerden alınmıştır. Oksidasyon vitrinit tanelerinin dış yüzeyiyle sınırlıdır. Yataydan 0 ve 12 m'den alınan örnekler vitrinit tanecikleri boyunca oksidasyon göstermiştir.

Marchioni (1983); Gray ve arkadaşları (1976) tarafından orijinal olarak geliştirilen ve Gray ile Lowenhaupt (1989) tarafından açıklanan metodu kullanarak derinden alınan kömür örneklerini denemiştir. Taze, yüksek ranklı kömürler etkilenmez fakat oksitlenmiş bölgeler lekelenmeyle dikkat çeker. Lekenin rengi yüksek derecede oksitlendiği zaman sarımsı yeşilden sarıya orta derecede oksitlenmiş kömür için açık yeşile değişir (6).

4.2.2. Termoplastiklik

Oksidasyonun kömürün termoplastik özelliklerinin kaybına neden olduğu bilinmektedir. Bu, metalurjik kok üretimine uygun kömürün uzaklaştırıldığı ve azaltıldığı koklaştırma sanayinde önemlidir. Kömürün koklaştırma kalitelerini tayin eden testler çoğunluktadır, oksidasyona hassastır.

Koklaşma sanayinde en çok Gieseler plastometre testi kullanılmaktadır. Bu test "maksimum akışkanlık" olarak Calcott (1987) tarafından açıklanmıştır. "Akışkanlık" köpüklenmiş bir yatakta gazların kalma zamanının ölçülmesidir. Gieseler max. akışkanlığı oksidasyonla hızla azalır. Senftle ve Dans (1984) ilerleyen oksidasyonla akışkanlıktaki değişimleri incelemişlerdir. Bitümlü kömürler havada oda sıcaklığında oksitlenir.

Cagigao ve çalışma arkadaşları (1987) ile Gieseler plastometresini bulan kişi dahi özellikle oksidasyonun ilk kademesini içeren hassas teknikler üzerine çalışmışlardır. Bunun sonucu olarak max. akışkanlık sıfıra doğru düşer ve daha ileri derecede oksitleyici değişimlerin olması imkansızlaşır. Wu ve arkadaşları (1988 a) kömürün termoplastikliğinin bozulmasından sonra oksidasyon reaksiyonlarının devam ettiğini göstermiştir (13). Calcott (1987) Gieseler testinin oksidasyona çok az duyarlı olduğunu belirtmiştir.

Seki ve çalışma arkadaşları (1989) O_2 'de $100^{\circ}C$ 'de oksitlenmiş kömür örneklerinde FSI'nin önce arttığını sonra azaldığını bulmuşlardır (14).

Pis ve diğer çalışanlar (1988) kömürün şişme özelliklerini ölçen Audibert-Arnu dilatometresini kullanmışlardır. Beklendiği gibi 140°C'de oksitlenmiş kömürler için oksidasyon derecesindeki artışla birlikte genleşmede azalma olmuştur (6).

4.2.3. Çözücü Ekstraksiyon Deneyleri

Lowenhaupt ve Gray (1980, Gray ve Lowenhaupt, (1989) oksitlenmiş metalurjik koku araştırmak için alkali ekstraksiyon testini kullanmışlardır. Kömür 2-3 dakika için 1 M NaOH çözeltisinde kaynatılmıştır. Karışım süzölmüş ve çözelti ışıkgeçirgenliği için denenmiştir. % 80'den daha az geçirgenlik değerine sahip bir kömür metalurjik kullanım için çok fazla oksitli olduğundan alınmamıştır (12).

Spitzer (1984) alkali ekstraksiyonunun yanısıra "yumuşatma testini" geliştirmiştir. Bu test, etil asetat veya kloroform gibi çözücüleri kullanarak oda sıcaklığında birkaç dakikalık ekstraksiyonu içerir. Ekstraktların rengi kloroform/etil asetat 50:50 ile oksitlenmiş kömürler için renksizden taze kömürler için kehribar rengine kadar değişir. Absorbans değeri 400 nm dalga boyunda ölçülmüştür(6).

Püttman ve arkadaşları (1987) gaz kromatografi ve gaz kromatografi-kütle spektroskopisi (gc-ms) kullanmıştır. Ekstraktlar Soxhlet ekstraksiyonuyla doğal olarak hava etkisinde bırakılmış Kanada kömürlerinden elde edilmiştir. Oksitlenmiş örneklerin gaz kromatografisi yeni bir oksidasyon belirtecidir (6).

4.2.4. Nem

Nem, doğal olarak havalandırılmış bitümlü kömürlerde oksidasyon belirtecidir. Nem içeriği oksidasyon seviyesini gösteren en kolay ve çabuk metottur. Teo ve diğer çalışanlar (1982) İngiliz Kolombiya kömürü ile bu konuda çalışmıştır. Havada kurutma esasına dayanan nem içeriğinin oksidasyonla % 1,4'den % 15,6'ya arttığını bulmuşlardır. Bu absorplanmış su IR'de 1600 cm^{-1} 'de görülmüştür ve band oksidasyon/nem içeriği derecesi ile artmıştır.

Kömürün bünyesine giren su, fiziksel etkileri nedeniyle yüzey alanında bir artışa neden olur.

Yokokava ve çalışma arkadaşları (1989) bu görüşü benimsemişlerdir. Onların 1 saat içinde 150°C 'de oksitlenmiş kömür örneklerine ait ölçümleri yüzey polaritesinin arttığını ve gözenekli duvarların oksitlendiğini göstermektedir. Spesifik yüzey alanı oksitlenmiş kömür örnekleri için artar (6).

Pandolfo ve çalışma arkadaşları (1989) maseral litotiplerinin reaktifliğini hava oksidasyonuna göre araştırmıştır. Oksidasyon 100°C 'de sürekli nemli hava akışıyla sağlanmıştır. Böylece fusainin (%81,2 inertinitli) oksidasyon olarak absorplanan subuharına uygun bir artış gösterdiği bulunmuştur. Vitrain çok az bir değişim göstermiştir (15).

4.2.5. İnorganik Bileşenler

Pearson ve Kwong (1979) "bassanite" ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$) mineralinin düşük sıcaklık külünde (LTA) bulunması ve örnek-

lerin oksidasyonu arasındaki direkt ilişkiyi amaçlamışlardır. "Bassanite" X ışınları sapması ile (XRD) hesaplanmış ve anhidrit şartlarında tanımlanmıştır. Taze kömür örneği LTA anhidrit içermez. Bir belirteç olarak "bassanite" zayıf piritikliğine uygun bir şekilde % 0,5 civarında S içerir. Kullanılan kömürler İngiliz Kolombiya ve Gondwana kömür tipleridir.

Piritik kömürlerdeki değişimler Huggins ve çalışma arkadaşları tarafından (1980) Mössbauer spektroskopisi kullanılarak çalışılmıştır. Hematitin (α -FeOOH) piritte Mössbauer oranı oksidasyon ölçüsü olarak kullanılmıştır. Rank ve tane boyutu gibi diğer faktörler sebep belirtmede kullanılmıştır. Bununla beraber demir oksihidroksitlerinin bulunması veya bulunmaması oksitlenmiş ve oksitlenmemiş kömürler arasındaki farkı gösterebilir. Tek zorluk Mössbauer spektroskopisinin rutin bir spektroskopik teknik olmamasıdır (7).

Daha sonra Huffman ve çalışma arkadaşları (1985, Huggins ve arkadaşları, 1987, Huggins ve Huffman, 1989) 10-400 gün arasında değişen sınırlarda hava etkisinde bırakılmış 2 bitümlü kömürü konu olarak almışlardır. Bazı örnekler 50°C'de % 65 relatif nemli havada oksitlenirken diğerleri atmosfer şartlarına bırakılmıştır. Referans örnekler argon altında depolanmıştır. Mössbauer spektroskopisi kullanılmış ve demiroksohidroksit doğal olarak hava etkisine maruz bırakılmış örneklerdeki oksidasyon ürünü olarak bulunmuştur. Laboratuarda 50°C'de oksitlenen örnekler için ana ürün "szomsinokite" ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) şeklinde demir sülfattır. Doğal olarak hava et-

kisine bırakılmış kömürlerde oluşan sülfatlar düzensiz pH, hidrasyon ve oksidasyonla demiroksohidroksite dönüşür. Mössbauer spektroskopisi kömür oksidasyon ölçümü için hassas bir tekniktir (6).

Goodarzi (1987) oksitlenmemiş kömürdeki ve İngiliz Kolombiyasındaki 2 kömür madeninden yeryüzüne çıkarak hava etkisinde kalmış kömürlerdeki 52 elementin konsantrasyonunu incelemiştir. Brom ve klor gibi elementler kömürün organik kısımları ile birleşir ve organik olarak bağlanır. Onların konsantrasyonları artan kül içeriği ile azalır. Aksine inorganik olarak bağlı elementler (Al ve Fe) konsantrasyonla artar. S'ün davranışı organik ve inorganik kısımlara göre değişir. Daha ileri bir çalışma hava etkisinde bırakmanın bir fonksiyonu olarak iz element konsantrasyonundaki herhangi bir sistematik değişimi hesaplamayı gerektirir (6).

4.2.6. Kömür Çamurunun pH'ı

Bu test, basit olarak sudaki ince kömür çamurunun pH'ını ölçmeyi kapsar. Çamur pH'nın oksidasyon derecesi ile azaldığı düşünülmektedir. Dutcher ve diğer çalışanlar (1985) çamur pH'ının zamanın fonksiyonu olarak kömür oksidasyonunu ortaya çıkartma için çok hassas bir test olduğunu bulmuştur. Axelsson ve diğer çalışanlar (1987) % 3 katı içeren çamurun pH'nı ölçmüş ve 5 kömür çalışmasının oksidasyonla herhangi bir bağıntısını bulamamıştır. Meuzelaar ve çalışma arkadaşları (1987, ve Yun ve arkadaşları 1987) negatif veya belirsiz sonuçlar bulmuşlardır. Meuzelaar ve çalışma arkadaşları (1987) sonuçları

asit protonlarını uzaklaştırmaya etkili olan anhidrit şekline bağlamışlardır. Düşük uçucu bitümler ve yüksek ranklı kömürler için çamur konsantrasyonları artar. Test, hava etkisinde bırakma sırasında daha asidik ürünler veren düşük ranklı kömürlerde daha başarılıdır (6).

4.2.7. Adsorplayıcı Özellikler

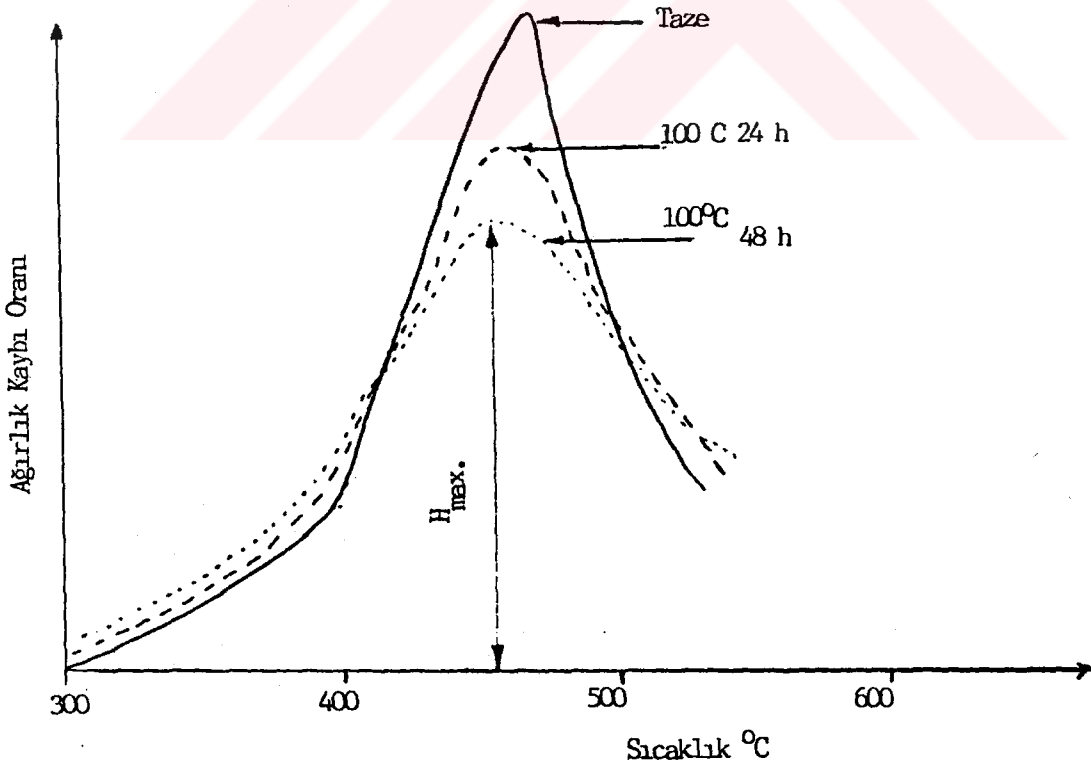
Bilindiği gibi polar bileşiklerin bulunması oksitlenmiş kömürün yüzeyindeki adsorpsiyonu etkiler. Al Taweel ve çalışma arkadaşları (1982) yüzey oksidasyonunun derecesini hesaplamaya yönelik olarak kömürün adsorpsiyon özelliklerini incelemişlerdir. İki metod mevcuttur; sulu çözeltilerden fenolün statik adsorpsiyonu ve süspansiyonların son sıkışıklığı. İki kömür örneği saf O_2 ile $110^{\circ}C$ 'de 24 saat ve 150 saat arasında değişen zamanlar için oksitlenmiştir. Farklar oksitlenmiş örneklerin adsorpsiyon davranışını göstermiştir, fakat oksidasyon derecesine verilen cevabın kullanılan kömür tipine bağlı olmadığı bulunmuştur.

Mikula ve çalışma arkadaşları (1983) ΔP testini kullanmıştır. Bu, desorpsiyon başlangıç hızının ölçülmesiyle kömürün yarılma derecesini gösteren ampirik bir testtir. Onlar, yer yüzüne çıkmış bir maden ocağında kömürün yüzey alanını ölçmüşlerdir.

. Yüzeye yakın olan oksitlenmiş örnekler en küçük yüzey alanını ölçmüşlerdir. Yüzey alanı örnekleme derinliği arttıkça artmıştır. Yüzeye yakın olan oksitlenmiş örnekler en küçük yüzey alanını göstermiştir. Yapılan denemeler sonucunda ΔP değerleri artan oksidasyonla azalmıştır (6).

4.2.8. Piroliz Ürünleri

Meuzelaar ve çalışma arkadaşları (1984 b) Diferansiyel Termo Gravimik Analiz (DTG) ve TGA'yı kullanarak laboratuarda oksitlenmiş kömürlerin oksitlenmemiş kısımlarından daha geniş piroliz sıcaklık aralığına sahip olduğunu bulmuşlardır. Max. piroliz hızı 450°C civarındaki max. hız sıcaklığında değişme olmamasına rağmen azalmıştır. Izuhara ve çalışma arkadaşları (1985) TGA kullanarak 100°C 'de havada oksitlenmiş kömürü denemişlerdir. TGA, oksidasyonun bir belirteci olan akışkanlığın kaybolması nedeniyle kullanılmıştır. Ağırlık kaybı oksidasyonun artmasıyla azalan max. ağırlık kayıp hızında ve en düşük sıcaklıkta başlamıştır. Şekil 7'de bu görülmektedir.



Şekil 7. Oksidasyonla Piroliz Ağırlık Kaybı Oranının Değişim Eğrisi

Daha düşük sıcaklıkta ağırlık kaybının başlaması H_2O , CO , CO_2 gibi gruplarının kaybının bir sonucudur. Bu serbest radikaller üretmektedir. Eğer bunlar çapraz bağla sonlanıyorsa bu max. ağırlık kayıp hızının azalmasıyla açıklanır (6).

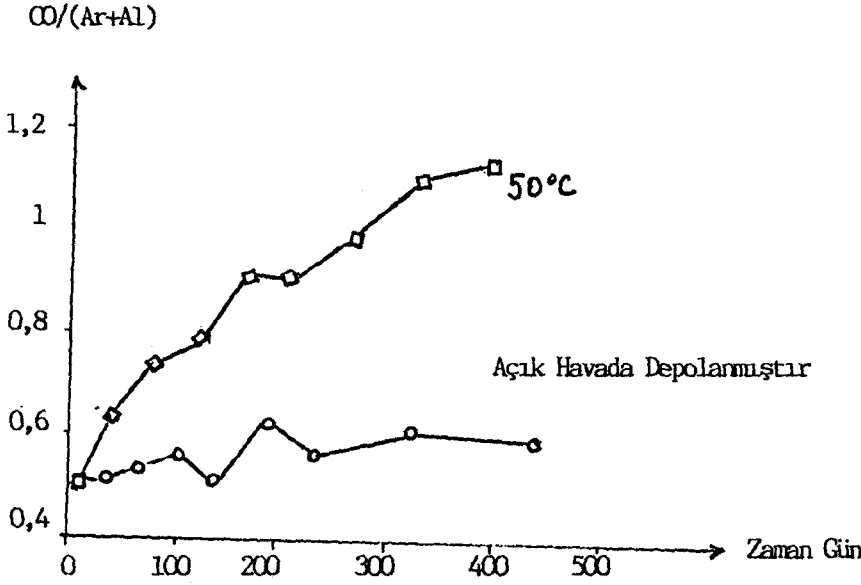
4.2.9. Kızıl Ötesi Spektroskopisi

Petrografik deneyler haricindekiler ve Mössbauer spektroskopisi direkt olarak kömür denemelerinde oksidasyon belirteci olarak kullanımdan uzaktır. Bu testlerin hiçbirisi kömürün organik kısmındaki oksitleyici değişimlerin kimyasını direkt olarak denemede kullanılmamıştır. IR ve özellikle Fourier Dönüşüm IR (FTIR) oksitlenmiş kömür çalışmalarında yardımcı olmaktadır.

Birleşmemiş karbonil bandları içeren IR absorpsiyon bandları oksidasyonun derecesini belirtmede bir belirteç olarak kullanılmıştır. Bu bantlar tüm kömürlerin spektrumlarında 1600 cm^{-1} 'de bulunur. FTIR teknikleri alışagelmış spektrumların eldesinin kullanımına izin verir, fakat tek kömür örneğinin oksidasyonunu belirleme için referans örnek bulunmadığında kullanılamaz.

Oksitlenmiş kömürün DRIFT spektrumunu kullanan basit bir metod Huffman ve çalışma arkadaşları tarafından (1985) denenmiştir. Bu metod kömürdeki karbonil gruplarına bağlı olarak Bouwman ve Freriks tarafından (1980) kullanılabenzerdir. Bouwman ve Freriks (1980) 1700 ve 1580 cm^{-1} 'deki pik şiddetlerini kullanmışlardır. Huffman ve diğer çalışanlar (1985) $2746-3194\text{ cm}^{-1}$ bandının $1636-1850\text{ cm}^{-1}$ bandına ora-

nının şiddetini ölçmüşlerdir. Bu oranın ($\text{CO}/(\text{Ar}+\text{Al})$) oksidasyon zamanına karşı olan değişimi Şekil 8'de gösterilmiştir.



Şekil 8. Pittsburgh Kömürü İçin Oksidasyon Zamanına Karşı
DRIFT Spektrumundan Elde Edilen $\text{CO}/(\text{Ar}+\text{Al})$
Yansıma Oran Eğrisi

Chien ve çalışma arkadaşları (1985 a,b) 150°C 'den daha yüksek sıcaklıklarda laboratuvar ortamında kömür oksidasyonundaki değişimleri fotoakustik IR Fourier dönüşüm spektroskopisi (PAIFT) kullanarak incelemişlerdir. Karbonil bantlarının alkali ekstraksiyon test verileri ile tüm oksidasyon sıcaklıklarında lineer ilişkide olduklarını bulmuşlardır(6).

4.3. Kömür Oksidasyonunun Mekanizması

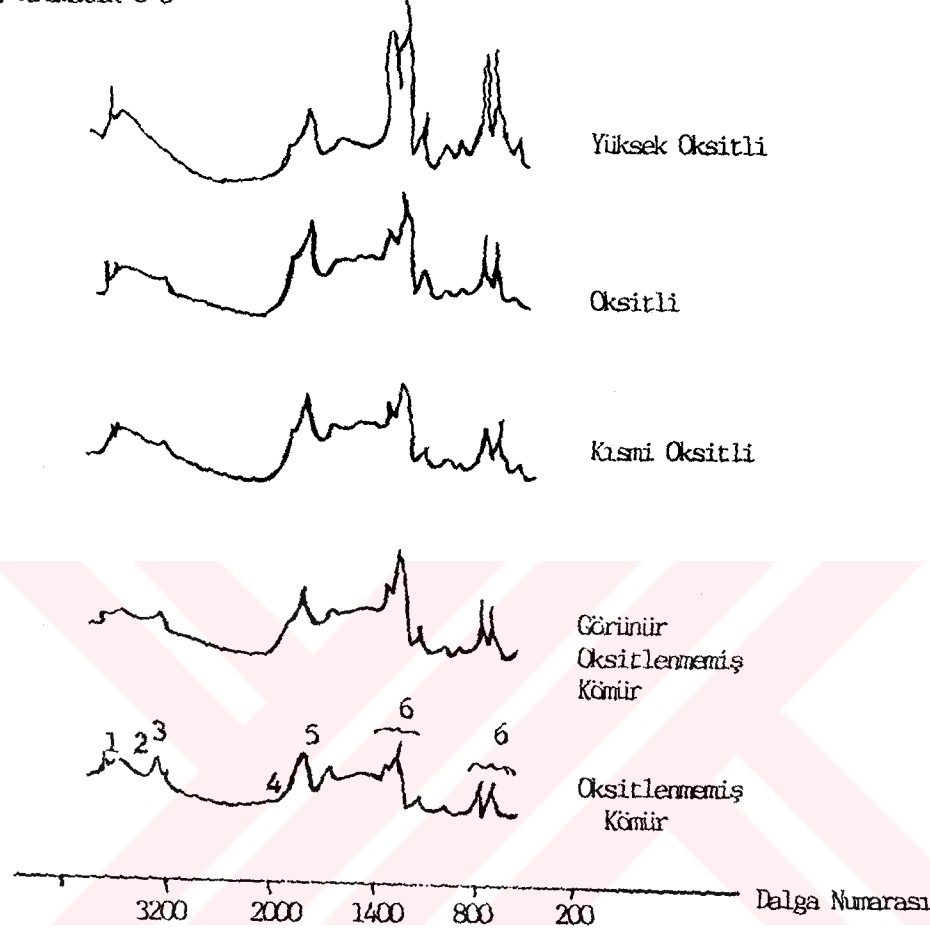
4.4. Yapısal Değişmeler

Infrared spektroskopisi (Ir) oksitlenmiş kömürün araştırılmasında en yararlı sonuçları verir. Özellikle Fourier dönüşüm infrared (FTir) bu konuda önemlidir. Nükleer magnetik rezonans

nans (NMR) ilave verileri elde eder. Swan ve Evans (1979) ile başlayan önceki araştırmacılar kömür oksidasyon çalışmalarında kömürün bileşimindeki değişimleri önemsememişlerdir. Burada iki problem mevcuttur; ölçümün zorluğu ve düşük sıcaklıklardaki ölçülebilen değişimler için gerekli zamanın uzunluğu. Araştırmacılar IR ve NMR spektroskopilerini Yollourn linyitinde kullanmışlardır. Oksidasyon kurutma sıcaklığında gerçekleşmiştir. Oksidasyondan sonra infrared spektrumları karbonil piklerinde artmalar ve alifatik piklerinde (2850 ve 2920 cm^{-1}) azalmalar göstermiştir. Spektrumlarda diğer değişimlerde gözlenmiştir. Bunun yanısıra difüzyondan çok fazla etkilenen bölgeler olduğu belirtilmiştir. Oksidasyonla alifatik içeriğindeki azalma 35°C ve 70°C 'de % 35 olarak hesaplanmıştır. H dengeleri proton NMR'ı ile hesaplanmış aromatik yapılarda oksitleyici etki ya yoktur yada çok azdır. Kimyasal analizler O_2 dengesini tayin etmede kullanılmıştır. CO_2 , CO ve H_2O oluşumunda hesaba katılmayan O_2 , karboksil, fenol ve karbonil içeriklerinde artışa neden olur. Küçük zararlı kalıntılar IR spektrumunda 1280 cm^{-1} de eterin difüzlenme değişimlerinde görülür(6).

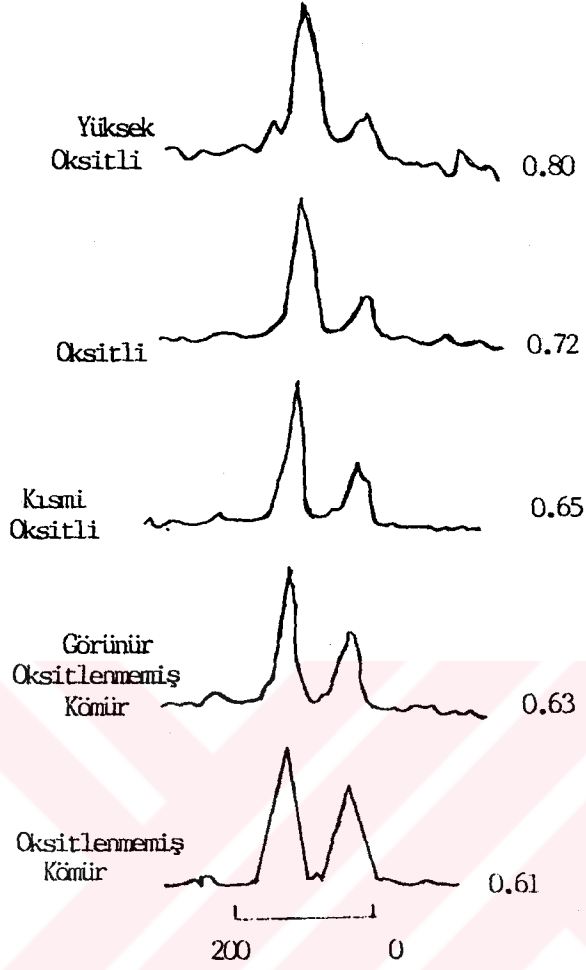
IR ve NMR'ın kullanıldığı diğer bir çalışma Fredericks ve çalışma arkadaşları (1983) tarafından yapılmış ve daha önce anlatılan tekniklerden daha üstün bir durum içermediği bulunmuştur. FTIR ve NMR spektrumları aynı kömürleri için çalışılmış ve Şekil 9 ve 10'da gösterilmiştir. Sonuçlar, doğal olarak hava etkisinde kalmış kömürlere ait FTIR çalışma sonuçlarına benzemektedir. Bununla birlikte yüzeye en yakın

1. Hidroksil
2. Aromatik C-H
3. Alifatik C-H
4. Karbonil (Keton)
5. Aromatik C-C



Şekil 9. 5 Kömür Örneğinin FTır Spektrumları

kömür daha fazla oksitlenmiştir. Alifatik düz C-H bağlarındaki azalma 2800-2950 cm^{-1} civarında oksidasyon sonucu olarak alifatik C-H bağlanma bandları 1450 cm^{-1} civarında görülmüştür. Karbonil bandlarındaki artış 1700 cm^{-1} civarında gerçekleşmiştir. ^{13}C nmr spektrumundaki en belirgin değişim oksidasyon ilerledikçe alifatik C miktarındaki azalmadır.



Şekil 10. Oksitlenmiş Kömürlerin Katı Haldeki ^{13}C nmr Spektrumu

4.4.1. Hidrokarbonlar

Oksitlenmiş linyitin IR spektrumundaki alifatik piklerde azalma vardır. Bunu Swan ve Evans (1979) yaptıkları deneylerle kanıtlamışlardır. FTir daha yüksek ranklı kömürler için kullanılmıştır. Painter ve çalışma arkadaşları(1981), Lower Kittaning kömürünü (% 84,9 C) 2 saat için 150°C'deki havada oksitlemişlerdir. Alifatik C-H bağ şiddeti 2900 cm⁻¹ civarında gözlenmiştir. Fark spektrumu oksidasyon öncesi ve sonrası alınmıştır. Kaolinite bağlı olarak bandın değerlendirmesi yapılmıştır (1035 ve 1010 cm⁻¹). Aromatik C-H bağ 3050 cm⁻¹ yakınında, aromatik C-H dışında gerçekleşen bağlanma 700-700-900 cm⁻¹ arasında gözlenirken aksine alifatik C-H bağları negatiftir ve oksidasyonda -CH₂ gruplarının oksitleyici kaybını içerir.

Cagigas ve çalışma arkadaşları (1987) Infrared fototermal yayılım sapmalarını (PBDS) kullanarak 120°C'deki havada oksitlenmiş 6 kömür üzerine çalışmışlardır. Oksidasyondan sonra aromatik ve alifatik C-H bağlanma titreşimlerinin şiddetinde açık bir azalma görememişlerdir. Yalnızca aromatik gruplar için bağlanma dışındaki bandlarda bir şiddet azalması mevcuttur. ¹³C nmr'na ait bazı çalışmalar IEA Kömür Araştırma Raporunda Davidson (1986) tarafından yapılmıştır. Genelde FTir ile uyuşan NMR spektrumlarında oksidasyonun bir sonucu olarak alifatik C'nun kaybı sözkonusudur. Mac Phee ve Nandi (1981) ¹³C nmr'ı kullanarak Kanada Devco yüksek uçucu bitümlü kömürün (% 84,9 C) 105°C'deki hava oksidasyonunu incelemiştir. Onlar oksidasyonla alifatik/aromatik C oranının arttığını bulmuşlardır. Landais ve çalışma arkadaşları (1988) doğal olarak

oksitlenmiş Cottonwood Wash kömürü (Utah) için aromatiklikte bir azalma gözlemiştir. Oksitlenmemiş örnek için % 62'den yüksek derecede oksitlenmiş için % 56'ya azalmıştır.

Buryakova ve çalışma arkadaşları (1985) doğal olarak hava etkisinde bırakılmış USSR linyit ile havalandırılmamış olanı karşılaştırmış ve havalandırılmış örnekteki düşük molekül ağırlıklı hidrokarbonların ($C_{11}-C_{21}$) konsantrasyonunda bir azalma bulmuşlardır. Çalışılan hidrokarbonlar kömürün sulu ekstraktlarından ve etanol-benzenden ayrılmıştır(6).

Yun ve çalışma arkadaşları (1987) piroliz-kütle spektrometresini (PY-MS) kullanarak $100^{\circ}C$ 'deki havada kömürlerin oksidasyonuna çalışmışlardır. Fark : spektrumu oksidasyondan sonra kömür piroliz ürünlerinin aromatik bileşenlerinin azalmasını açıklar. Güçlü alifatik sinyaller sabit kalmıştır. Meuzelaar ve çalışma arkadaşları(1987) oksidasyondan sonraki aromatik bileşen kaybının "aşılama" ile açıklanamayacağına işaret etmişlerdir. Bazı aromatik halkalar düşük sıcaklık oksidasyonu ile bozulmakta ve kısa zincirli alifatik asitler ve ketonlar oluşmaktadır(6).

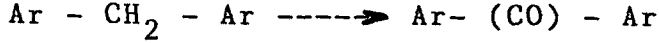
4.4.2. Karboniller ve Karboksiller

FTir kömür oksidasyonunda geniş çapta kullanılan bir tekniktir. Çünkü O_2 fonksiyonundaki değişimlere karşı hassastır. Bouwman ve Freriks (1980) FTir kullanarak kendi kendine ısınan bitümlü kömürler üzerine çalışmışlardır. 1580 cm^{-1} 'deki band katı C'lu sistemlerin bulunduğu bir iç standart olarak kullanılmıştır. Esas gözlemler artan oksidasyonla 1700 cm^{-1} yakınında absorplanan karbonil fonksiyonel gruplarının aran-

ması için hassastır.

Oksitlenmiş kömür NaOH ile işlendiği zaman 1575 cm^{-1} olmaktadır buda karboksilat iyonlarına aittir.

Karboksilat iyonu (-COO^-) şeklinde karboksil gruplarının bulunması pek istenen durum değildir. Daha öncede belirtildiği gibi Pearson ve Kwong'un (1979) bulguları "bassanite" konsantrasyonunun ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$) oksidasyon derecesi ile arttığını göstermişti. Painter ve Shoads (1981) kömürde mineral madde ile etkileşim sonunda tuz şeklinde karboksil iyonların bulunduğunu belirtmişlerdir. Teo ve çalışma arkadaşları (1982) serbest asit halinde bulunan tüm asit gruplarını kömür örneklerinden demineralize etmişler ve 1600 cm^{-1} civarında karboksilat iyonunu gözlemlemişlerdir. Kioter ve çalışma arkadaşları (1988) Fransız alt bitümlü kömürünün oksidasyonu üzerinde çalışmış ve 110°C 'deki oksidasyon için $1585\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ de farklı bir band gözlemlemiştir. Bu karboksil grubunu işaret eden spektrum oksidasyonun ana ürünüdür. Rhoads ve çalışma arkadaşları (1980) 1610 cm^{-1} 'deki şiddeti normalleştiren 1690, 1635 ve 1575 cm^{-1} 'deki band şiddetlerinde bir artış kaydetmişlerdir. Değişimler 60°C ve 140°C 'deki deneylerde olmuştur. Yüksek sıcaklıkta yapıdan daha çabuk atılan değişebilir katyonlar bulunmaktadır. 140°C 'deki deneylerde olmuştur. Yüksek sıcaklıkta yapıdan daha çabuk atılan değişebilir katyonlar bulunmaktadır. 140°C 'deki 1690 ve 1655 cm^{-1} bandları 1575 cm^{-1} deki gibi başlangıçta aynı artışı gösterir. ve bu 2 bandın şiddeti oksidasyon zamanı ile sürekli artar. Bu aromatik birimlere bağlanan oksitlenmiş metilen köprülerinden kaynaklanan karbonillerdir (6)..



4.4.3. Hidroksiller

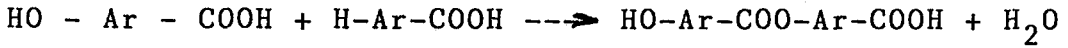
Grint ve Perry (1985) X ışınları fotoelektron spektroskopisini kullanarak eter veya hidroksil gruplarındaki artışı bulmuşlardır. Meuzelaar ve çalışma arkadaşları (1984 b) Curie Noktası Kütle Spektroskopisiyle oksitlenmiş kömürlerin piro-liz ürünlerindeki fenol ve dihidroksilbenzenlerdeki azalmayı görmüşlerdir.. Painter ve çalışma arkadaşları (1981) FTir bulguları laboratuvar oksidasyonundaki OH^- gruplarına ait artışı gösterir. Painter ve Rhoads (1981) kömür oksidasyon çalışmalarında hidroksil gruplarındaki araştırmışlardır. Kömür örnekleri 150°C 'de 2 saat havada oksitlenmiştir. FTir ve kimyasal metotlu analizler sırasında hidroksil gruplarını tayin etmede örnekler asetillendirilmiştir. Fark spektrumu asetillendirilmiş örnek-asetillendirilmeden önceki örnek ve asetillendirilmiş okside kömür-asetillendirilmiş taze kömür arasında oluşturulmuştur. Sonuçta spektrumda oksidasyondan sonra asetillendirilmiş OH^- gruplarında bir azalma gözlenmiştir.

Martin ve Chao DRIFTspektrumunda OH^- bandlarında (22°C 'deki suya doymun havada oksitlenmiş kömürlere ait) bir artış olduğunu bulmuşlardır. OH^- grubu vakumla uzaklaştırılamayan hidrasyon suyundan veya hidroksil fonksiyonundan dolayı artar (6).

4.4.4. Esterler ve Eterler

Oksidasyon, pek çok kömürdeki koklaşma özellikleri ile birlikte şişme özelliklerinin kaybolmasına neden olur. Bu kayıplar kömürün yapısındaki yeni kimyasal bağların çapraz

bağlanması sonucu oluşur. Bu karşıt bağlar eterleri ve esterleri içerir. Painter ve çalışma arkadaşları (1980) çok fazla oksitlenmiş kömürlerin FTir spektrumlarında esterleri çok açık bir şekilde görmüştür. Bunların oluşum mekanizmaları gözlemlenememiştir. Aromatik hidroksil asitler arasındaki yoğunlaşma reaksiyonları aşağıdaki gibidir.



Painter ve çalışma arkadaşları (1981) estere tek bağlanmış O_2 bulunduran aromatik halkadaki esteri simgeleyen 1765 cm^{-1} yakınlarında bir yükseltide bulmuştur (6).

Wu ve çalışma arkadaşları (1988) 25°C 'deki eter oluşumunun IR spektrumundaki C-H bandının şiddetinin kaybıyla sonuçlandığını bulmuşlardır (11).

Sonuç olarak bazı ispatlar FTir'den gelmemektedir. Eterin oluşumu Jakalo ve çalışma arkadaşları tarafından (1988) hava etkisine bırakılmış kömürlerin "pyrolysate"ındaki dihidroksi benzenlerdeki azalmadan bulunmuştur. Bu azalma fenollerden daha güçlüdür. Hava etkisinde bırakma sırasında hidroksil gruplar eter bağlarına doğru yoğunlaşma reaksiyonu verirler. Grin ve Perry'nin (1985) XPS bulguları kömür yüzeyindeki hidroksil veya eter gruplarının artışıyla oluşan oksidasyonu kapsar (6).

4.4.5. Peroksitler

Kömür oksidasyonunda peroksitlerin başlangıç adımlarında önemli rol oynadığı görünüşüne pek çok araştırmacı karşındır. Örneğin; Liotta ve çalışma arkadaşları (1983), Rhoads ve

diğer çalışanlar (1983) daha öncede belirtildiği gibi alifatik CH kaybı hidroperoksit oluşumunu ve H'nin uzaklaştırılmasını içerir. Gethner (1987) İki bağımsız oksidasyon reaksiyonu olduğunu bulmuştur. Daha düşük sıcaklıklardaki bir radikale bağlanan O₂ içeren reaksiyon 100°C'de termal olarak kararsız hidroperoksitler üreten doymuş C zincirine O₂ ilavesi hidroperoksitler FTir spektromunda gözleendiği gibi O₂ fonksiyonunun değişimine bağlı olarak bozunurlar. Görüldüğü gibi hidroperoksitlerin bulunması için direkt bir spektroskopik yöntem değildir. Jones ve Tawrend (1946,1949) peroksitlerin rolünü anlatan pek çok araştırma yapmıştır. Neminrolünü de unutmamak gerekir. Lynch ve çalışma arkadaşları (1986,1987) taze olarak hazırlanmış toz halindeki bitümlü kömürler dışındaki tüm kömürlerin yüzeyinde öncü bir peroksit parçacığının bulunduğunu belirlemişlerdir.

Peroksitler için tüm ispatlar dolaylı olmaktan uzaktır. Örneğin; Lynch ve çalışma arkadaşları (1988) hidroperoksi tipi hidroksil titreşimlerini PAIFT fark spektrumunda herhangi bir şekilde araştıramamışlardır. İkincil iyon kütle spektroskopisi (SIMS) ile yapılan çalışmalar kömür için bir araştırmadır(6).

4.4.6. Organik Kükürt

Daha önce de belirtildiği gibi oksidasyon, kömürdeki piridik kükürdün önemli derecede değişmesine neden olur (6).

Kolemen ve Freund (1990). Powder River Basin altbitümlü kömürün XPS spektrumunu elde etmek için kömürü 125°C'de havada havada birkaç ay oksitlemiştir. S_{2p} spektrumu oksidasyonun

ilerleyişini 168 eV yakınlarındaki bir işaretle göstermiştir. 90 gün sonra 125°C'de bu işaret spektrumda çıkıntı olmaya başlalamıştır. Yeni işaret oksitlenmiş organik S parçacığı yüzünden olmuştur. Organik S, oksidasyonun oluşumu için hava etkisinde bırakma uzunluğunun bir belirteci olarak kullanılmıştır. Yugoslavya Rasa kömürü üzerinde yapılmış çalışmalarda yüksek organik kükürt içeriği (% 12) ve düşük pirit seçilmiştir. Kömür % 60 relatif nemde 125°C'deki havada oksitlenmiştir. Oksitlenmiş organik S parçacıkları esasında sülfitlerden kaynaklanır. Tiyofenler oksidasyonla nadiren görülür (6).

4.5. Kömürde Oksitlenme Sonucu Meydana Gelen Değişiklikler

Linyit gibi düşük dereceli olan kömürlerin hava oksijeni ile verdikleri ve düşük sıcaklık oksidasyonu olarak bilinen egzotermik bir tepkime sonunda kimyasal özellikleri değişir ; koklaşma özellikleri azalır, ısı değerleri düşer.

4.5.1. Isıl Değer

Berkowitz (1979) kömürün ısı değerini bulan iletkenlik türetmiştir. Herbirinde kömürün oksijen içeriği ile ısıtma değeri lineer olarak azalır. Kömür oksitlendiğinde ısı değeri azalır. Örneğin; Fredericks ve diğer çalışanlar (1983) maden kömüründe yüzeye yakın ısı değerindeki azalmayı gözlemlemiştir. Oksitlenmemiş kömür için bu değer 34,47 MJ/kg'dan, oksitlenmiş kömür için 21,62 MJ/kg'a kadar düşer. Benzer olarak Chien ve çalışma arkadaşları (1985) oksijen içeren grupların miktarı ve ısıtma değerindeki azalma arasında bir ilişki bul-

muştur. Liotta ve çalışma arkadaşları (1983) hava etkisinde bırakma zamanı ile hava etkisinde kalmış Illinois 6 no'lu kömürü için ısı değerin azaldığını bulmuştur.

Meuzelaar ve çalışma arkadaşları(1984) kömürün hava etkisinde bırakılmasının kompleks ağırlık değişimleri ile birlikte yürüyebileceğini bulmuştur. Örnek ağırlığındaki değişimlerin dikkatli olarak gözlenmesiyle bir seri hava etkisinde bırakma deneyi yapmışlardır.

Tablo 10. Isıl Değerde Havalandırmanın Etkisi

Isıl Değer mj/kg	Taze	90°C'de N ₂ altında 120 saat	%	90°C'de hava ile 96 saat	%	100°C'de hava ile 96 saat	%
Alınan değer	27,98	29,21	+4,4	28,61	+2,3	28,06	+0,3
Kuru	28,98	29,21	+0,9	28,65	-1,1	28,09	-3,0
Değişen ağırlık	27,98	27,92	-0,2	27,66	-1,1	27,38	-2,1

Isıl değerin bilinmesi ve hesaplanması kütle kayıplarının belirlenmesinde önemlidir. C ve O₂ dekarboksilasyonla kaybolmaktadır. C kayıpları ısı değerdeki herhangi bir artıştan daha önemlidir (6).

4.5.2. Yanma

Kömürün ısı değerini azaltan yalnızca oksidasyon değildir. Nandi ve çalışma arkadaşları(1982) CO bulunduğunda oksitlenmiş kömürün ısıyla muamelesinin, bu etkiyi tersine çevirebileceğini bulmuştur. Yanma deneyleri fırında 1000°C'de yapılmıştır. Mikroskobik deneyler, daha uzun yanma zamanı gerektiren kavrulmuş yapılar oluşturan oksitlenmiş vitrinit partiküllerinin lüğünü açıklamıştır.

Normal bir kömürde vitrinit, ince kabuğu soyulmuş "cenosphere" oluşturan yumuşamanın derecesi ile ilgili olarak hızla buharlaşır. Bu kısa bir yanma zamanı gerektirir. Bend ve çalışma arkadaşları(1989 a,b) yanmadaki oksidasyonun etkilerini belirlemek için birkaç deney yapmışlardır. Daha çok toz haline getirilmiş yakıtlardaki oksidasyonu ve hava etkisinde bırakma etkisini incelemişlerdir. Kömür örnekleri 100°C'de oksitlenmiş veya açıkta havalanmaya bırakılmıştır. Oksidasyon gözeneklilikte bir düşme, izotropik olmayan durumda bir azalmaya neden olur (6).

4.5.3. Piroliz

Mahajan ve çalışma arkadaşları (1980) 120°C'de oksitlenmiş Pennsylvania Lower Kittaning kömürünün ağırlık artışını araştırmışlar ve ne piroliz sırasındaki ağırlık kaybını ne de kil reaktiflik değerlerinin oksidasyon sıcaklığından önemli derecede etkilendiğini bulmuşlardır. Yalnızca oksidasyon kömürden elde edilen kilin reaktifliğini hesaplamaktadır.

Furimsky ve çalışma arkadaşları (1983) Batı ve Doğu Kanada kömür örneklerini 105°C'de havada oksitleyerek 500°C'de pirolizlemiştir. Gaz çıkışı gözlenmiş ve oksitlenmiş örnekler CO ve CO₂ konsantrasyonlarını arttırmıştır. Piroliz sırasında oluşan sıvı ürünler kömür oksidasyon etkisi göstermiştir. Sıvıların verimi azalmış ve başlangıç kaynama noktaları oksidasyon derecesi ile artmıştır. Sıvılardaki aromatik C içeriği oksijen içeriğinde olduğu gibi artmıştır.

Piroliz belli kömürlerin S giderilmesinde kullanılabilir İspanyol düşük ranklı Aragon kömürü düşük sıcaklık pirolizine tabi tutulmuş olup S içeriği % 50'nin üzerinde azalmıştır. Eğer bu kömürler havayla havalandırılırsa pirolitik S giderme işlemi daha etkili olur. Mössbauer, piroliz sırasında sülfatların kompleks yapılı demir süfitlere bozunduğunu göstermiştir (6).

4.5.4. Karbonizasyon

Oksidasyon kömürün koklaşmasında ters etkilidir. Lowenhaupt ve Gray (1980) bu etkileri şöyle özetlemiştir.

- azalan kok kararlılığı
- kömür kütle yoğunluk kontrol problemleri
- azalan kok üretimi
- aşırı ısıtılma yükü
- karbon birikimi
- fırın masrafı
- ince tanelerin oluşumu
- artan kok reaktifliği
- azalan koklaşma hızı

Kok, fırın duvarlarına verilen zarar Escudero ve Alvarez (1981) tarafından denenmiş ve duvarlar karbonizasyon sırasında kömürün kullandığı basınca zarar vermiştir. Bazı İspanyol kömürleri "tehlikeli" ve "güvenli" diye ikiye ayrılır. Kömürler 120°C ve 140°C'de oksitlenir. "Güvenli" kömür oksidasyonu koklaşma basıncında etkili değildir. Bu durumda "tehlikeli" kömürlerin davranışı farklıdır. Figaredo kömürünün 120°C'de artan oksidasyon zamanı ile tehlike derecesi sürekli artar.

Bu 36 saatlik oksidasyonda maksimuma ulaşır ve daha uzun oksidasyon zamanları için azalır. 60 saat sonra bile taze kömürden çok büyüktür. Matoney ve çalışma arkadaşları (1982) benzer olayı 200°C'de N₂ altında önceden kurutulmuş (sabit ağırlığa gelene kadar) kömürlerde görmüşlerdir. Örnekler 70°C'den 200°C'e oksitlenmiş (daha çok 125°C'de) ve Pittsburgh hv bitümlü kömürü (PSOC-1099) için oksidasyonun düşük seviyeleri karbonizasyon tamamlandığında bir genişleme göstermiştir. Daha ileri oksidasyon kesin bir azalmaya neden olmuştur.

Kömürün oksidasyonu sonucu kok kalitesinin düşmesi belli bir zaman sonra belli olur(6).

4.5.5. Gazlaştırma

Kömür gazlaştırılmasında, koklaşma özelliği göstermeyen kömürler tercih edilir (linyitler).

Kömürler koklaştırıldığı zaman topaklaşır fakat bir gazlaştırıcıda bu topaklanma gaz akışını engelleyebilir. Bu nedenle oksidasyon pratikte 150°C üzerinde (150-400°C) yapılır. Mahajan ve çalışma arkadaşları (1980) kömürden piroliz sonucu oluşmuş, kömür yapısını etkileyen oksidasyon üzerinde çalışmıştır. Kömürümsü yapı daha gözenekli-dir ve daha büyük alana sahiptir. Rozele ve Scaroni (1987) batı Pennsylvania'da hava etkisinde bırakılmış antrasit atığı üzerinde çalışmış ve antrasiti geri kazanmıştır. Hava etkisinde bırakılmış örnek daha çok CO üretir. Sonuçlar üretilen gazda net ısı değerin % 10'un üzerinde bir artışa ulaştığını gösterir(6).

4.5.6. Sıvılaştırma

Oksidasyon kömür sıvılaştırmada önemli etkilere sahiptir.

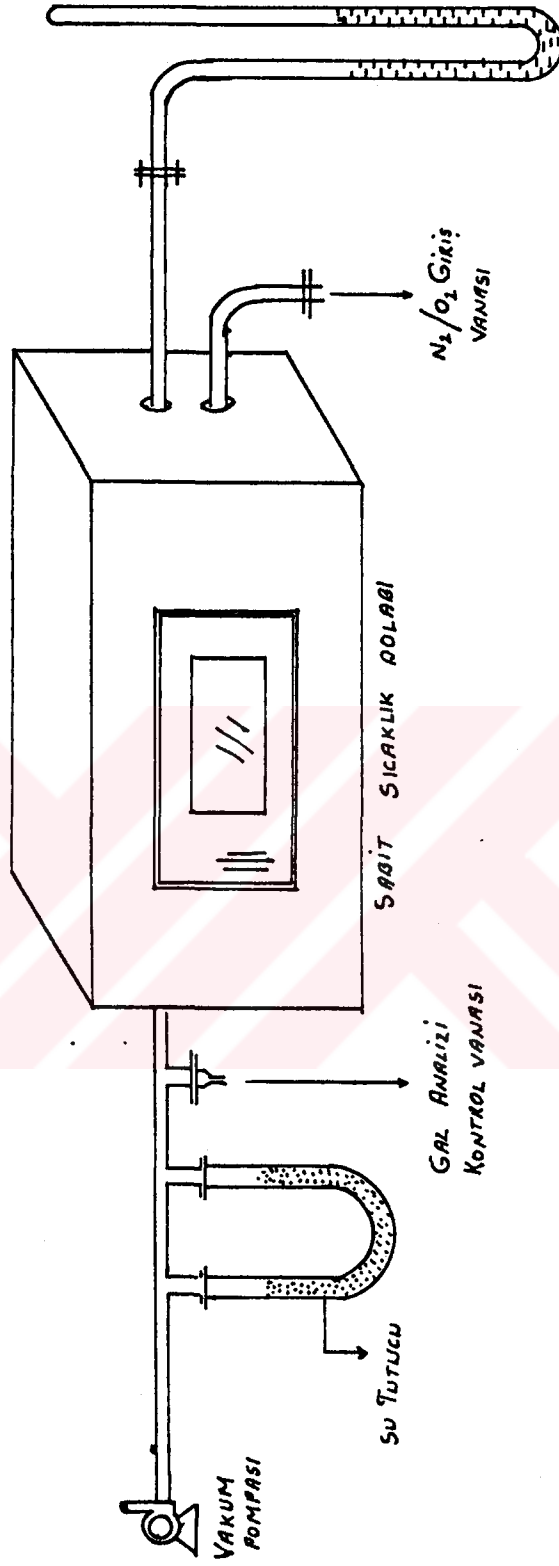
Oksidasyon sıvılaştırma verimini % 34,2'den % 29,3'e düşürmüş gaz verimini % 3,3'den, % 7,2 dmmf'ye arttırmıştır. Oksitlenmiş kömürün sıvılaştırma ürünleri "indane", "fluoren", "phenanthrene" ve naftenin hidroksi türevlerinin büyük miktarlarını içerir. Bu konu üzerinde yapılan çalışmalarda kömürün hidrojen transfer özelliklerindeki oksidasyon etkisini kontrol etmek mümkün değildir. Sıvılaştırmada çözücü olarak tetralin oksidasyonda daha değişik etkilere neden olur. Bu Senftle ve Davis (1984) tarafından izlenmiştir. İlginç olan linyitlerin biyosıvılaştırılmasında oksidasyonun yardımcı olmasıdır

5. DENEYSEL ÇALIŞMA

Deneysel çalışmalar Elbistan, Ilgın, Karlıova linyitleri ile yapıldı. Her bir linyit örneği, hava ile temasın önlenmesi amacıyla suda bekletildi. 0,144 mm'den küçük tane boyutuna getirilmiş yaklaşık 1,5 gramlık 4 adet ıslak örnek, oksidasyon kaplarına alındı. Islak linyit örneklerinde kalan su 96 saat süreyle 35,45 ve 55°C sabit sıcaklıkta ve 750 mm-Hg vakumda uzaklaştırıldı. Bu işlemde sonra tartım alınarak kuru kömür miktarları bulundu. Tartımdan sonra sisteme tekrar takılan kuru linyit örnekleri üzerinden azot gazı geçirilerek, yıkandı. Daha sonra oksijen gazı gönderilerek oksidasyon işlemine 10 gün süreyle devam edildi. Bu zaman bitiminde oluşan gaz ürünlerden CO konsantrasyonu MRU/95 2D marka gaz analizi cihazıyla ölçüldü. Cihaz, toplam gaz çıkışını yüzde bazında düşük konsantrasyonda verdiği için CO₂ ölçülemedi. Oluşan bir diğer ürün olan H₂O ise 11.gün sonunda vakumda çekilerek gravimetrik olarak tayin edildi.

Oksidasyonun gerçekleştiği sabit sıcaklık dolabı ve deneysel düzenek genel hatları ile Şekil 11'de görülmektedir.

Kullanılan linyit örneklerinin oksidasyon sonrası meydana gelen ağırlık artışı Tablo 11'de görülmektedir.

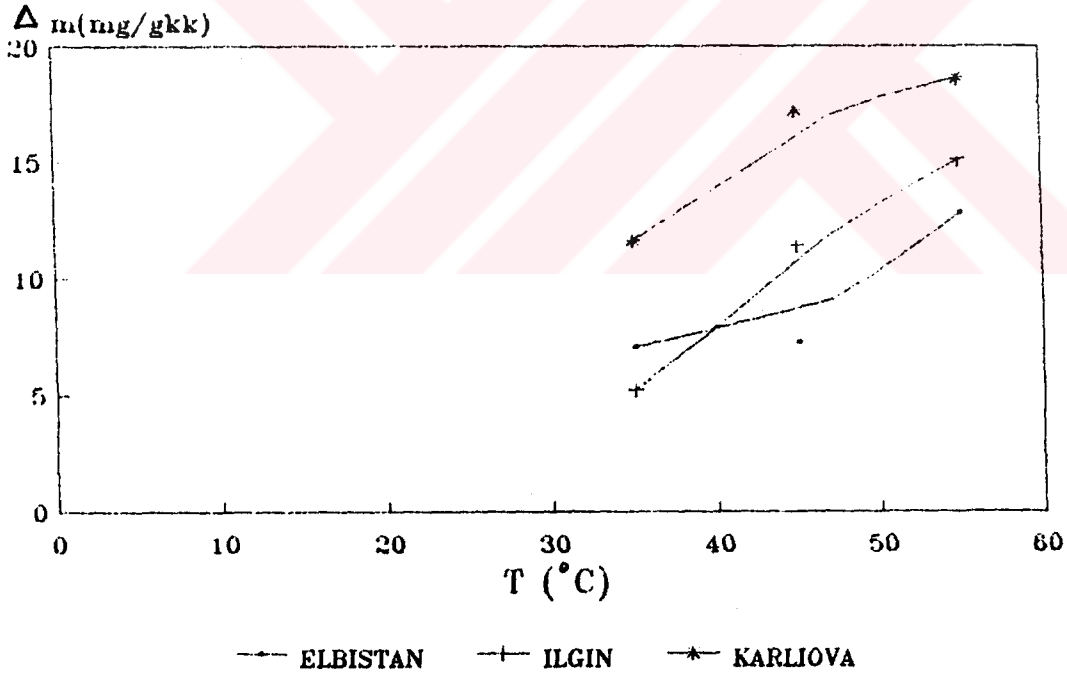


Şekil 11. Düşük Sıcaklık Oksidasyonun Gerçekleştiği Genel Deneysel Düzenegin Şematik Görterimi

Tablo 11. Elbistan, Ilgın ve Karlıova Linyitlerinin Oksidasyon Sonrası Ağırlık Artış Sonuçları

LİNYİT	Δm (mg/g kk)		
	35 ($^{\circ}\text{C}$)	45($^{\circ}\text{C}$)	55($^{\circ}\text{C}$)
ELBİSTAN	7,1	7,3	12,8
ILGIN	5,2	11,4	15,1
KARLIOVA	11,6	17,2	18,6

Tablo 11'deki değerlerde görülen artış Şekil 12'de ayrıca grafiksel olarak görülmektedir.

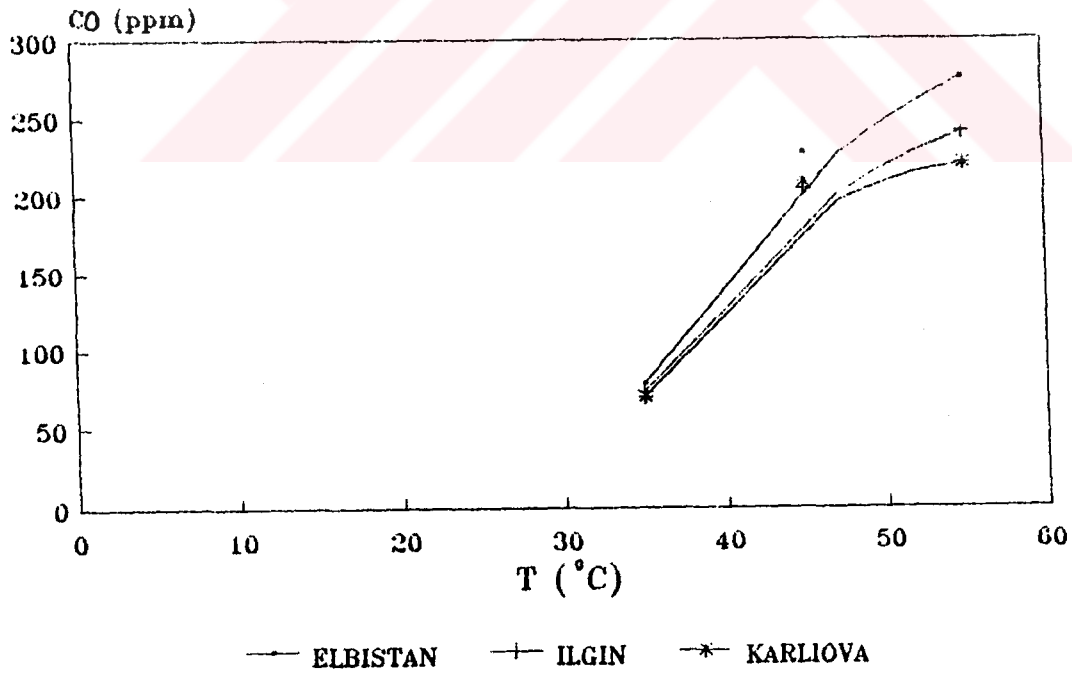


Şekil 12. Elbistan, Ilgın ve Karlıova Linyitlerinin Oksidasyon Sonrası Ağırlık Artışları

Oksidasyon sonrası, oluşan gaz ürünlerden CO konsantrasyon değişimleri Tablo 12'de görülmektedir.

Tablo 12. Elbistan, Ilgın ve Karlıova Linyitlerinin Oksidasyon Sonrası Oluşan CO Konsantrasyon Değişimi Sonuçları

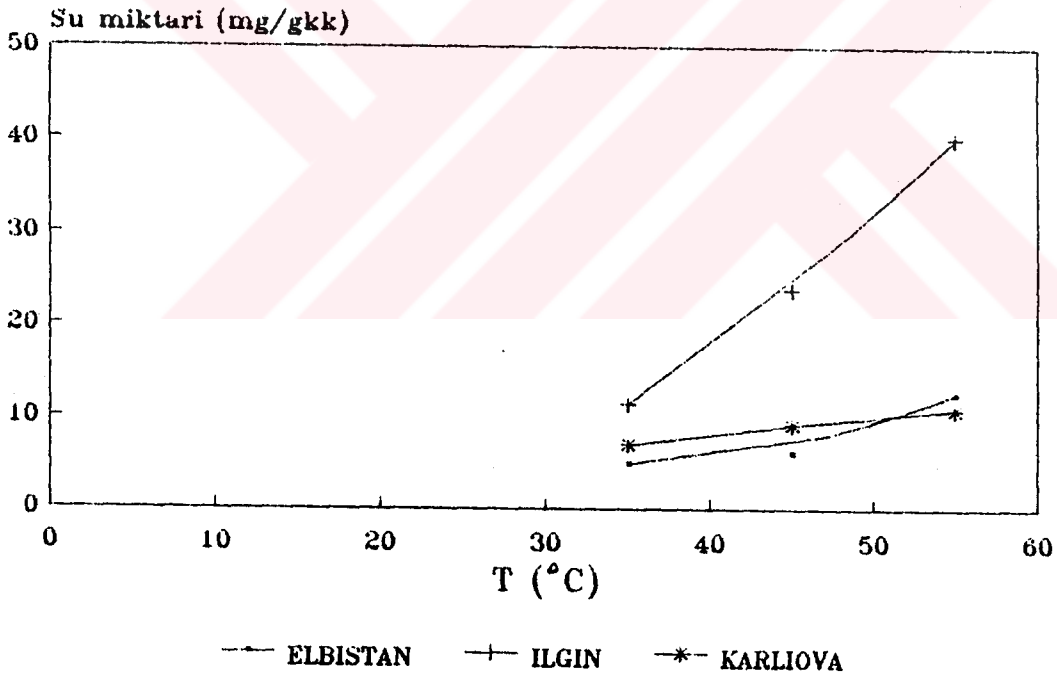
LİNYİT	CO (ppm)		
	35 (°C)	45(°C	55(°C)
ELBİSTAN	78	227	275
ILGIN	73,44	204	240
KARLIOVA	70	208	220



Şekil 13. Elbistan, Ilgın ve Karlıova Linyitlerinin Oksidasyon Sonrası Oluşan CO Konsantrasyon Değişimi

Tablo 13. Elbistan, Ilgın ve Karlıova Linyitlerinin Oksidasyon Sonrası Oluşan Ürünlerden Su Miktarı Sonuçları

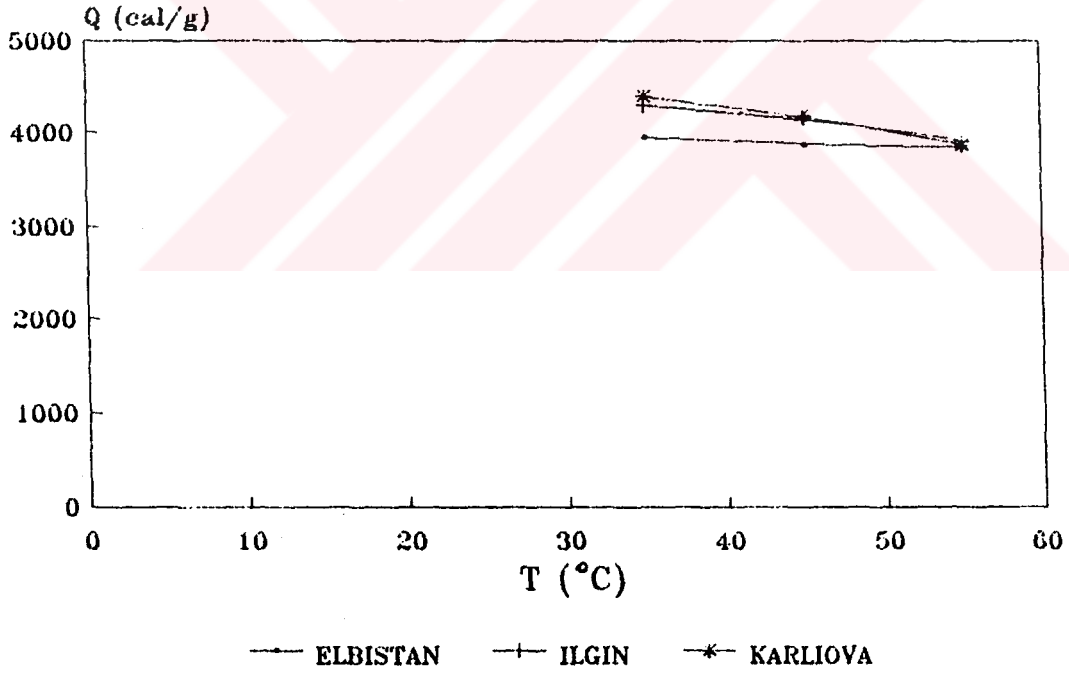
LİNYİT	Su Miktarı (mg/g _{kk})		
	35 (°C)	45 (°C)	55(°C)
ELBİSTAN	5,05	6,1	12,6
ILGIN	11,47	23,9	40,1
KARLIOVA	7,06	9,25	10,9



Şekil 14. Elbistan, Ilgın ve Karlıova Linyitlerinin Oksidasyon Sonrası Oluşan Ürünlerden Su Miktarı Sonuçları

Tablo 14. Elbistan, Ilgın ve Karlıova Linyitlerinin Oksidasyon
Öncesi ve Sonrası Isıl Değerlerin Değişimi Sonuçları

LİNYİT	Oksidasyon Öncesi Isıl Değerler	Oksidasyon Sonrası Isıl Değerler (cal/g)		
	(cal/g)	35(°C)	45 (°C)	55(°C)
ELBİSTAN	3954	3945	3875	3848
ILGIN	4658	4293	4175	3914
KARLIOVA	4476	4396	4194	3875



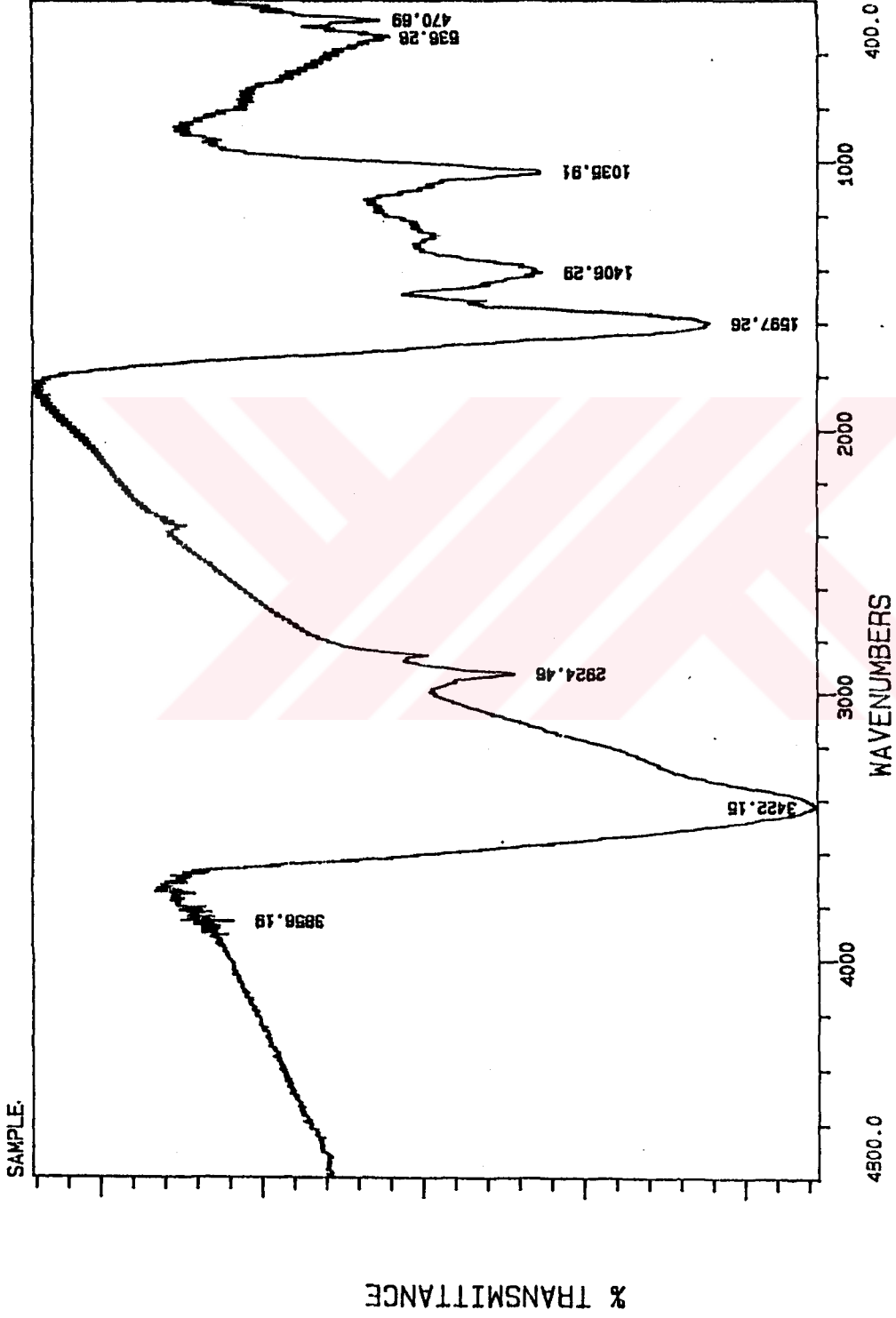
Şekil 15. Elbistan, Ilgın ve Karlıova Linyitlerinin
Oksidasyon Sonrası Isıl Değerlerinin Değişimi

Tablo 15. Elbistan, Ilgın ve Karlıova Linyitlerinin Analiz Sonuçları

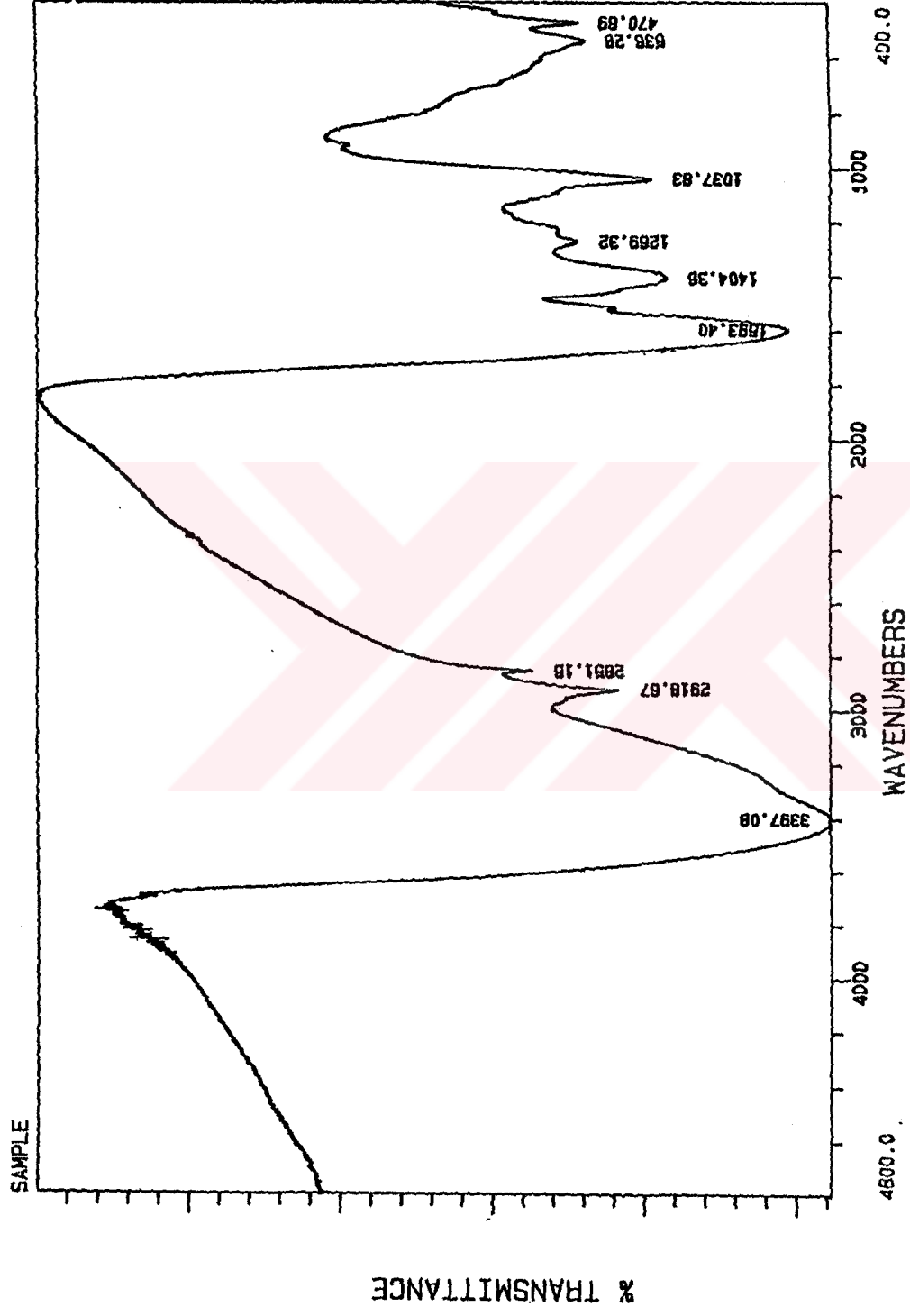
LİNYİT	ELEMENTEL ANALİZ				KISA ANALİZ			
	C (%kkt)	H (%kkt)	N (%kkt)	S _T (%kt)	Nem (%)	UM (%)	S.C (%)	Kül (%)
ELBİSTAN	65,95	4,97	2,48	5,82	41,7	37,75	84,54	27,71
ILGIN	68,19	5,11	1,27	2,95	33,74	25,84	41,27	32,89
KARLIOVA	66,97	5,55	2,09	0,79	38,24	24,75	28,22	47,03

Üç linyit örneğinin FTir spektrumları çekildi. Oksidasyon sonrası meydana gelen yapısal farklılıklar görüldü.

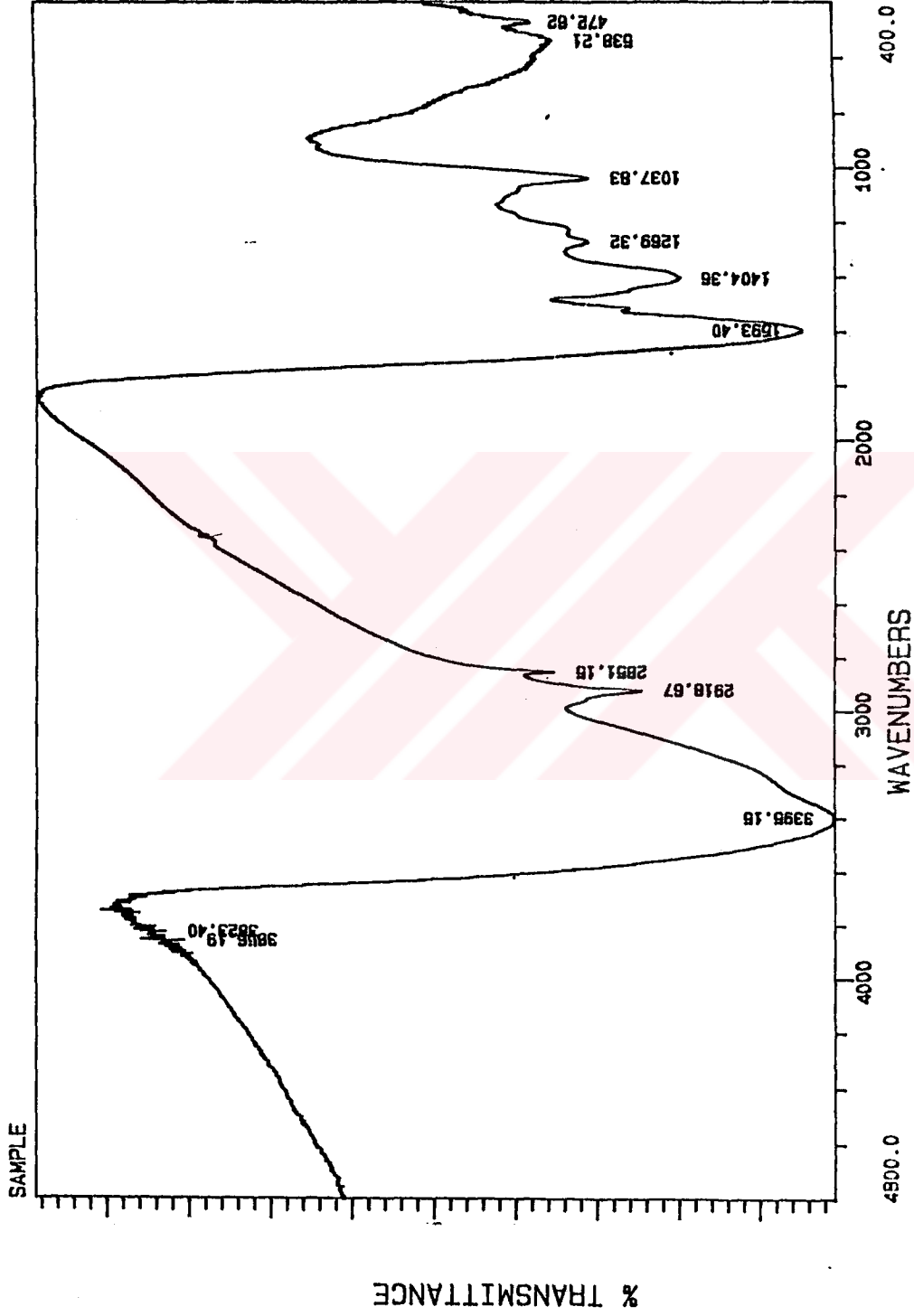
Elbistan linyitinin, meydana gelen yapısal farklılıkları Şekil 16, 17, 18, ve 19'da görülmektedir.



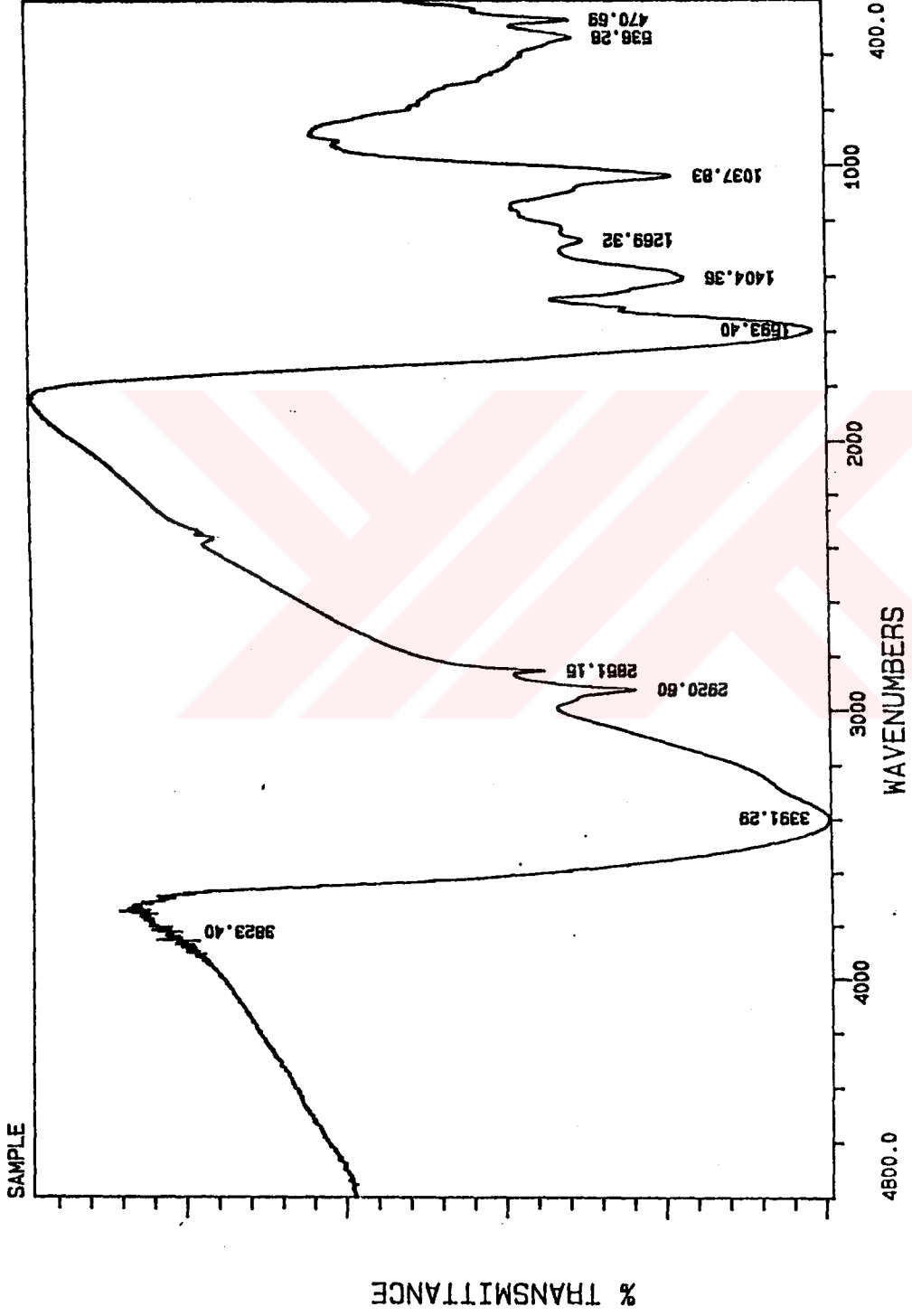
Şekil 16. Elbistan Linyitinin Oksidasyon Öncesi FTir Spektrumu ile Çekilen Yapısal Grupları



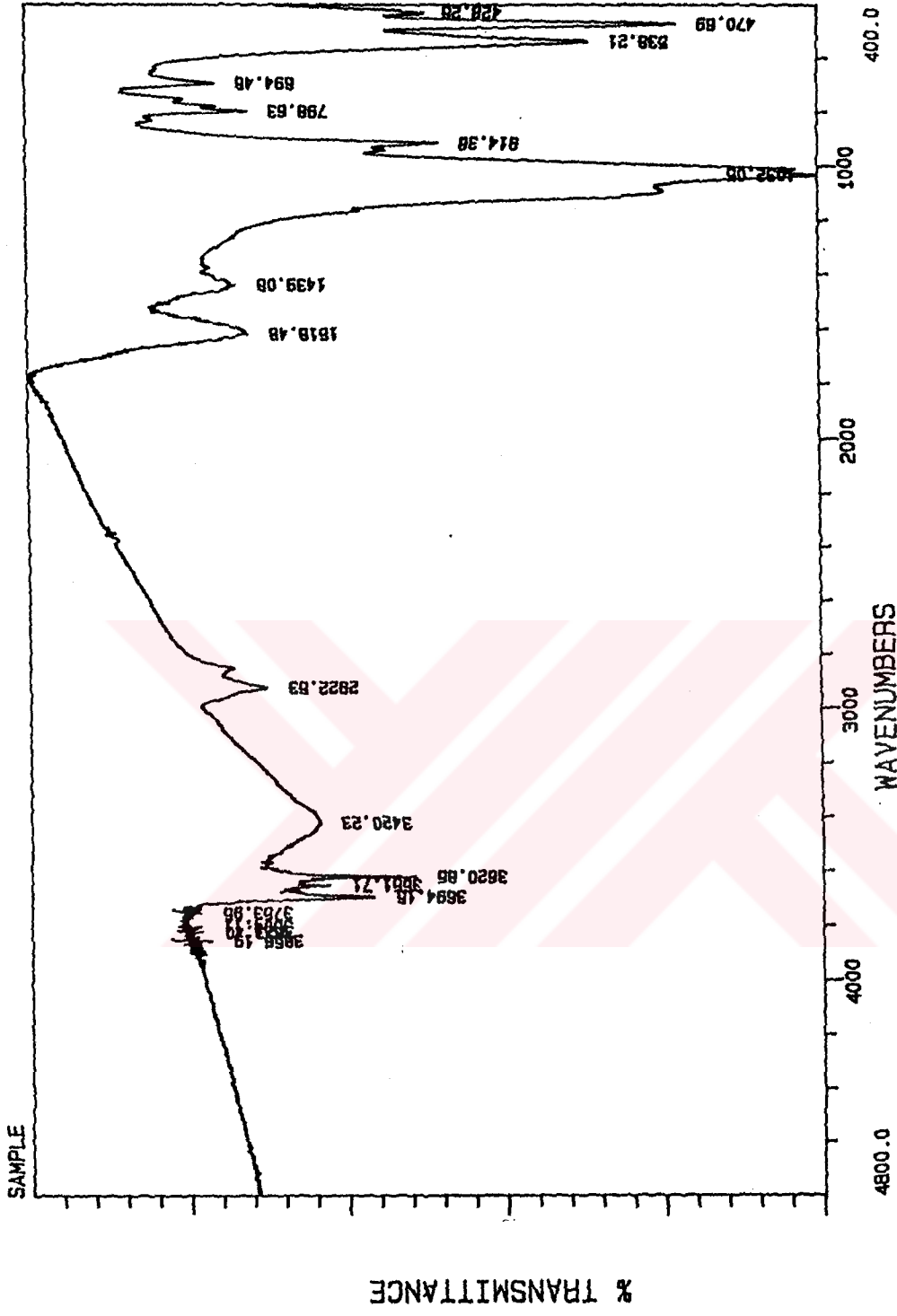
Şekil 17. Elbistan Linyitinin 35°C'de Oksidasyon Sonrası Meydana Gelen Yapısal Değişimleri



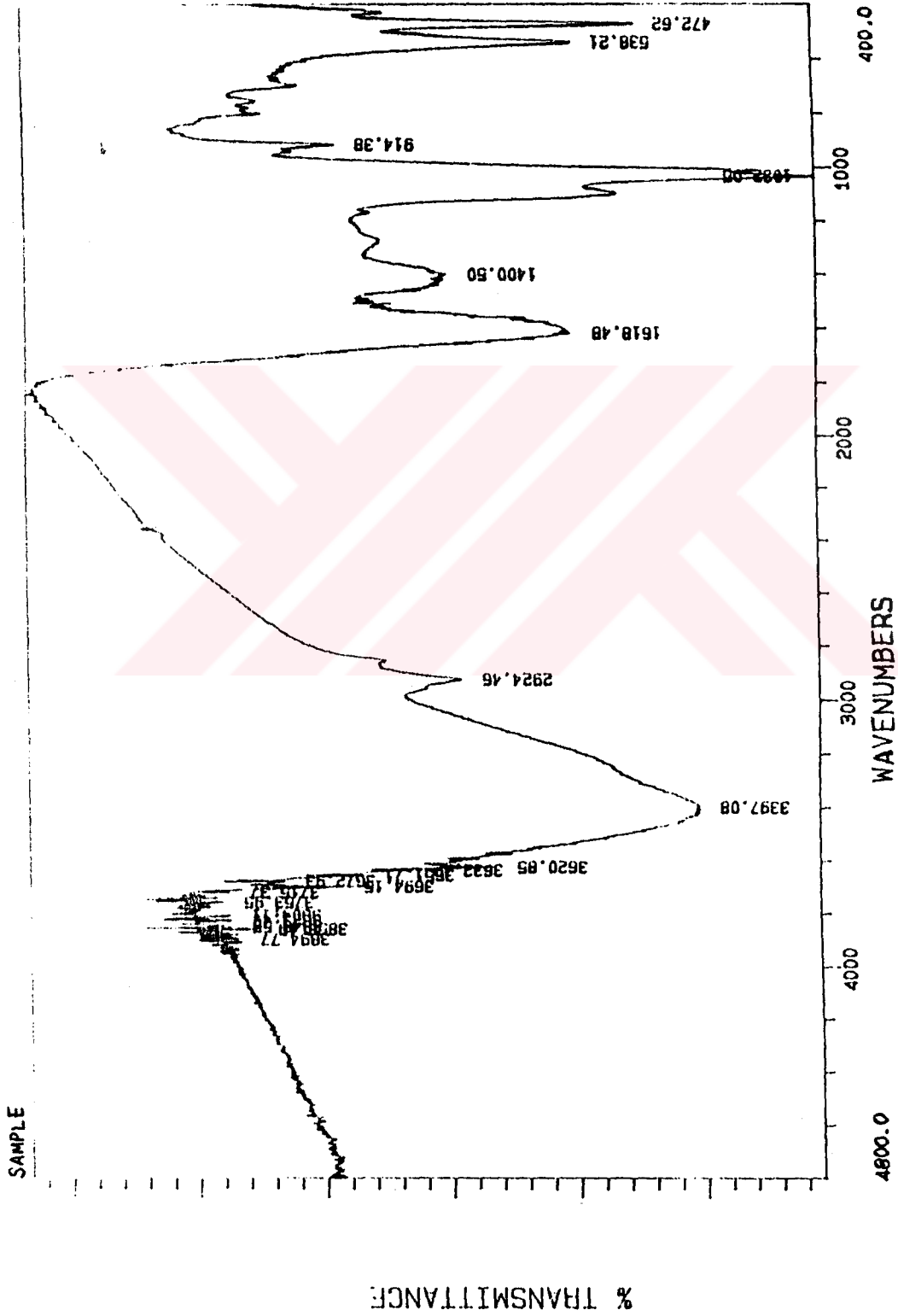
Şekil 18. Elbistan Linyitinin 45°C'de Oksidasyon Sonrası Meydana Gelen Yapısal Değişimleri



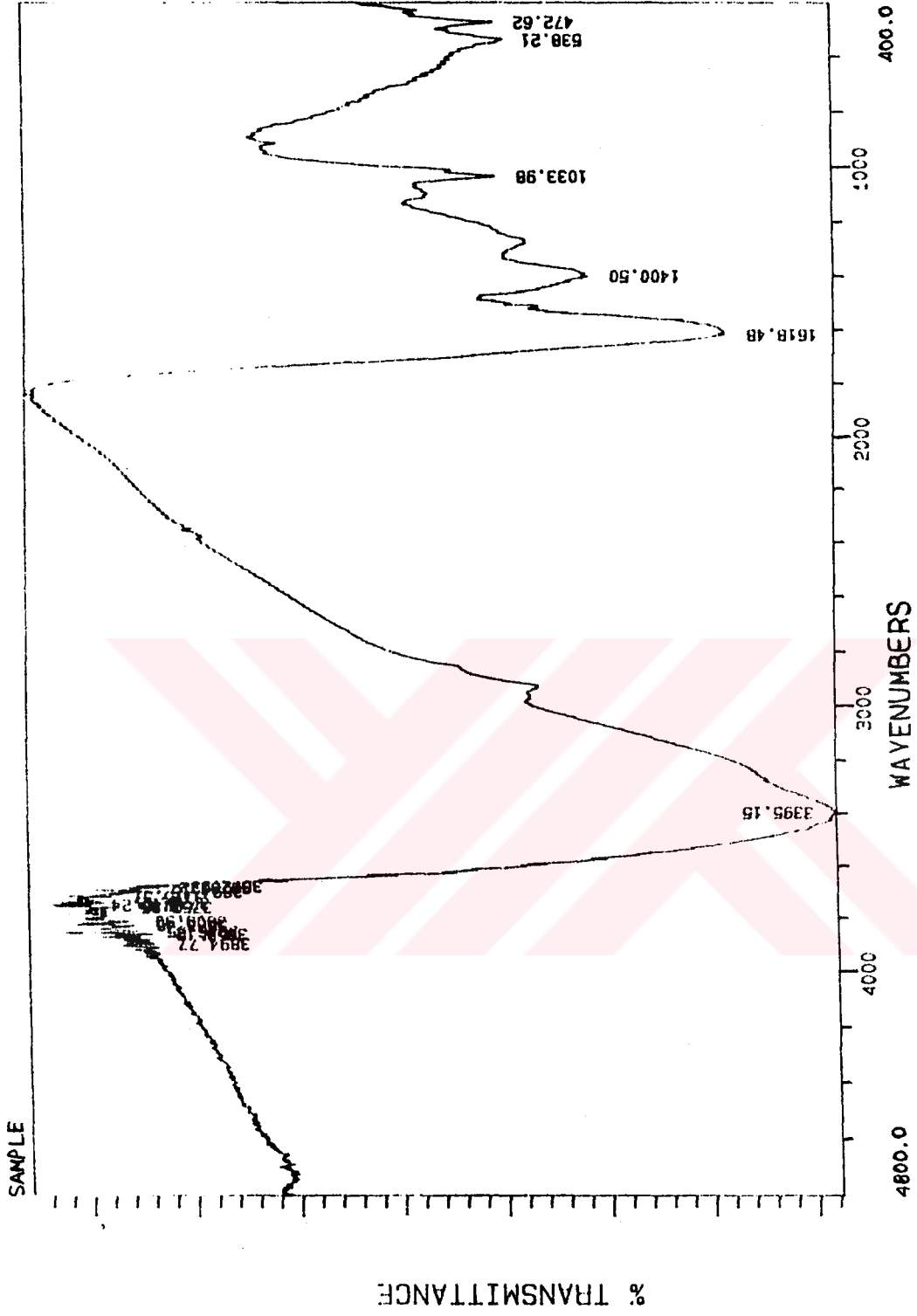
Şekil 19. Elbistan Linyitinin 55°C'de Oksidasyon Sonrası Meydana Gelen Yapısal Değişimleri



Şekil 20. Ilgın Linyitinin Oksidasyon Öncesi FTir Spektrumu ile Çekilen Yapısal Grupları

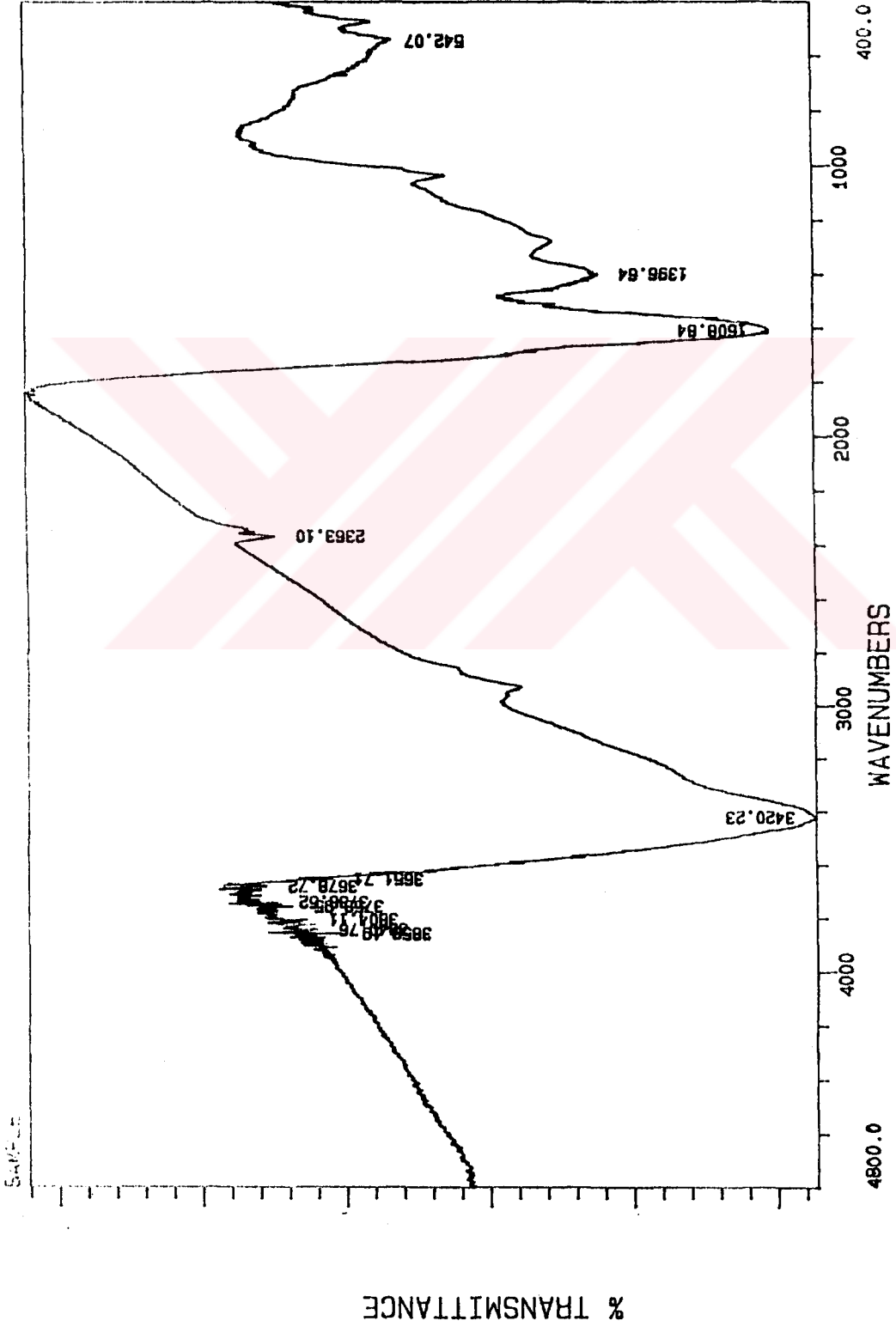


Şekil 21. Ilgın Linyitinin 350°C'de Oksidasyon Sonrası Meydana Gelen Yapısal Değişimleri

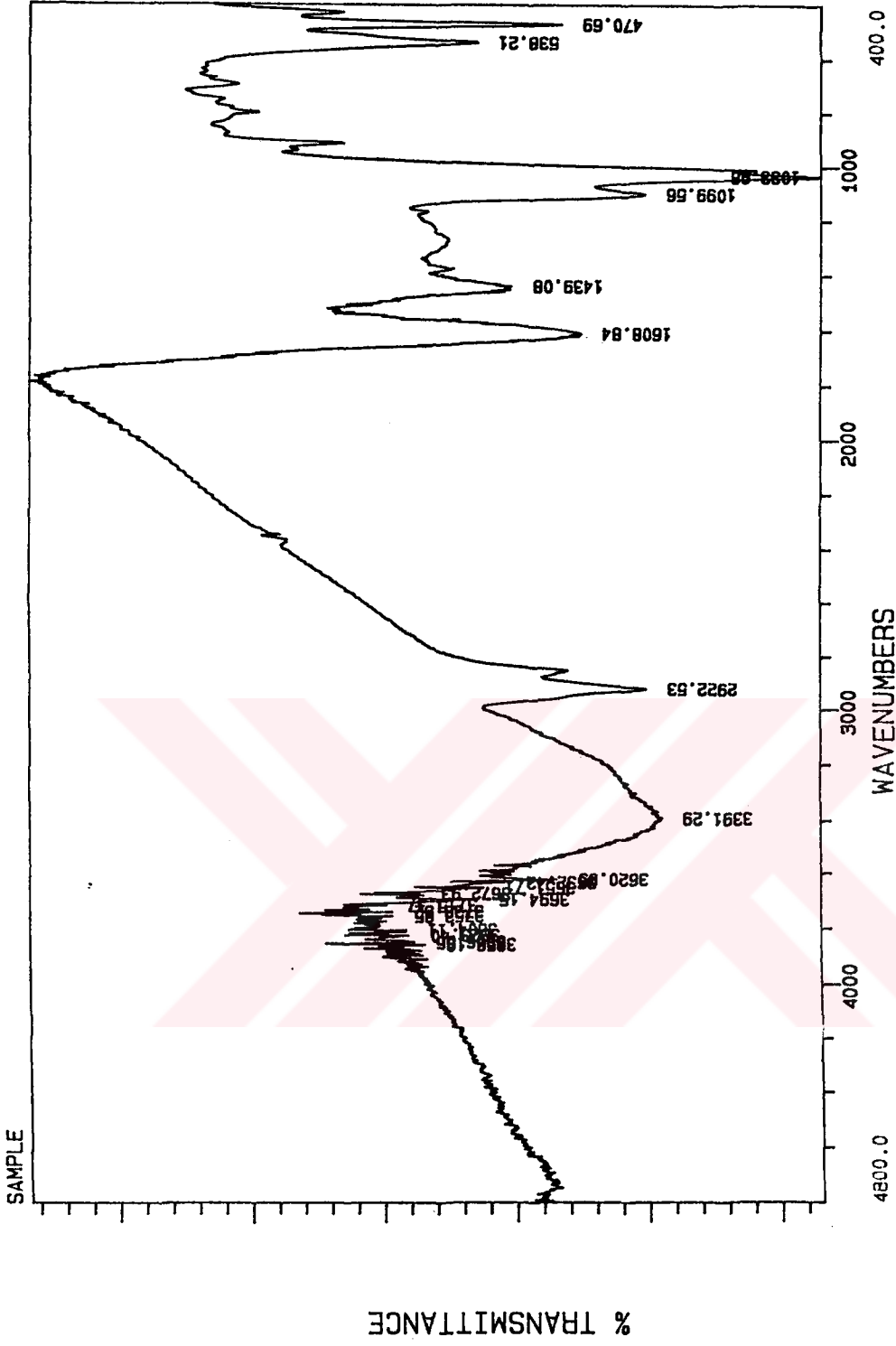


Şekil 22. Ilgın Linyitinin 45°C'de Oksidasyon Sonrası Meydana Gelen Yapısal Değişimleri

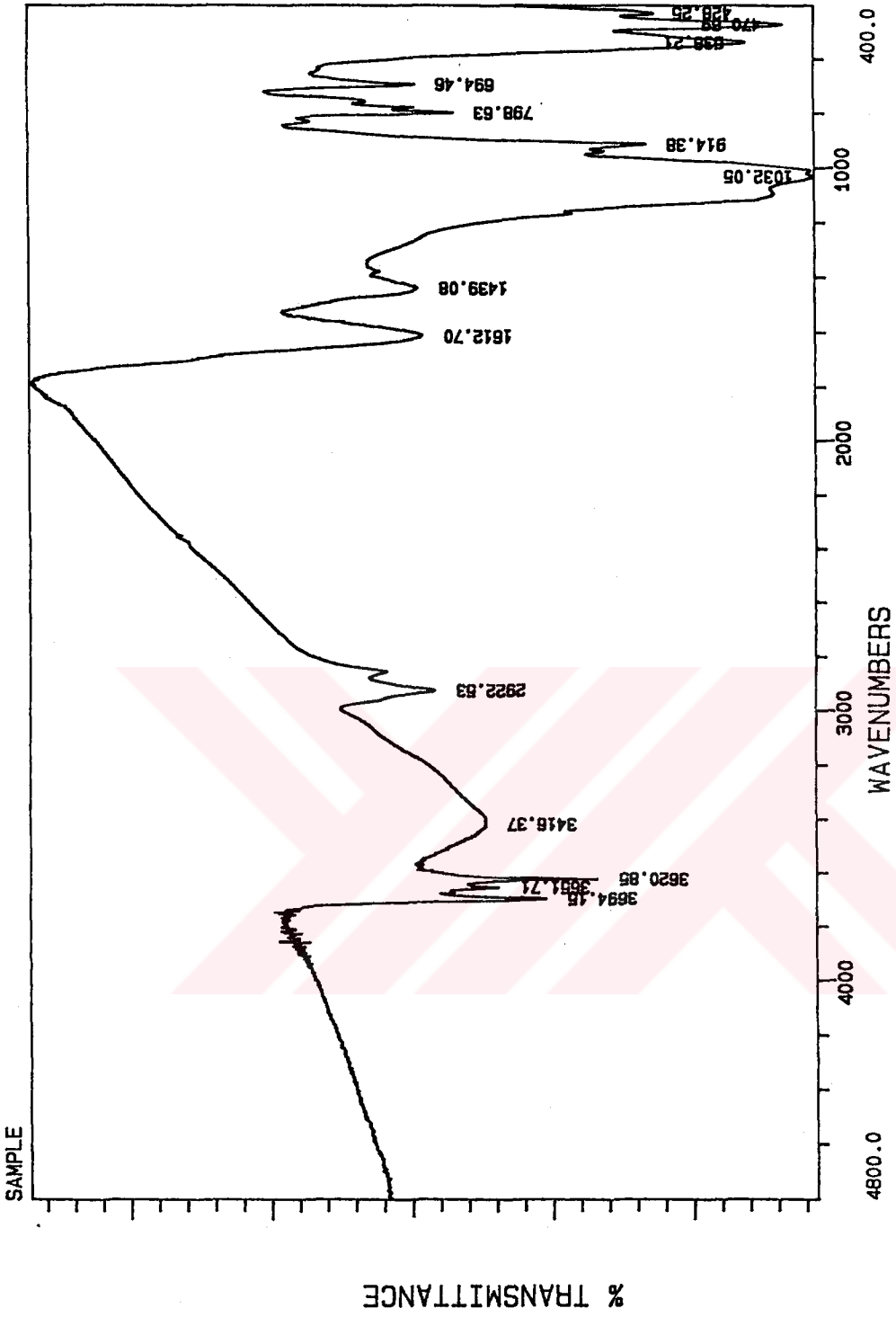
Şekil 23. Ilgın Linyitinin 55°C'de Oksidasyon Sonrası Meydana Gelen Yapısal Değişimleri



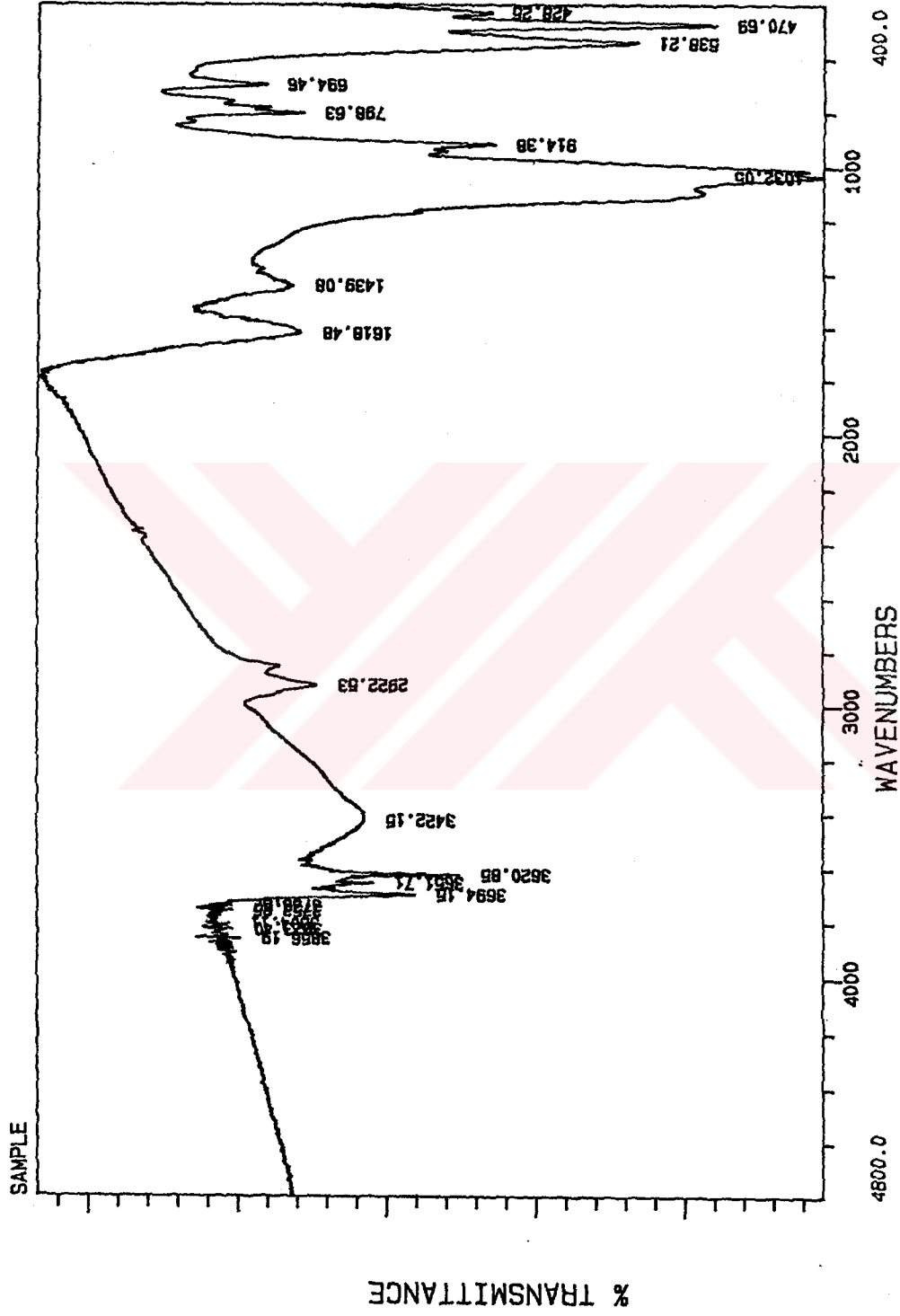
Şekil 24. Karlıova Linyitinin Oksidasyon Öncesi FTir Spektrumu ile Çekilen Yapısal Grupları



Şekil 25. Karlova Linyitinin 35°C'de Oksidasyon Sonrası Meydana Gelen Yapısal Değişimleri



Şekil 26. Karlıova Linyitinin 45°C'de Oksidasyon Sonrası Meydana Gelen Yapısal Değişimleri



Şekil 27. Karllova Linyitinin 55°C'de Oksidasyon Sonrası Meydana Gelen Yapısal Değişimleri

Oksidasyon öncesi Elbistan linyitinin FTir spektrumu

Şekil 16'da görüldüğü gibi şöyledir;

Alifatik karbon bağları 3856 cm^{-1} bandında belirgin bir şekilde bulunmaktadır. $3422,15\text{ cm}^{-1}$ bandında -OH grubu görülmektedir. Bu grup ya alkol (R-OH) yada fenol grubunun varlığını gösterir. $2924,46\text{ cm}^{-1}$ bandında karbon, hidrojen alifatik gerilim bandı kendini gösterir. Bu bandta $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$ grupları hakimdir. $1597,26\text{ cm}^{-1}$ bandında ise aromatiklik ortaya çıkmaktadır. $1035,91\text{ cm}^{-1}$ bandında da alifatik (C-O) grubu görülmektedir. S-H, S-O grupları varlığını $536,28\text{ cm}^{-1}$ bandında kendini gösterir.

Elbistan linyit örneğinin 35 , 45 ve 55°C 'de oksidasyonundan sonra çekilen FTir spektrumunda bazı yapısal değişiklikler göze çarpmaktadır.

Oksidasyon sıcaklığının artması ile -OH gerilim bandı $3422,15\text{ cm}^{-1}$ 'den, 35°C 'de $3397,08\text{ cm}^{-1}$ bandına, 45°C 'de $3395,15\text{ cm}^{-1}$ 'e, 55°C 'de ise $3391,29\text{ cm}^{-1}$ bandına kaymıştır. Bununla beraber pik daha geniş bir duruma gelmiştir. Diğer piklerde ise pek fazla bir değişim göze çarpmamaktadır.

İlgili linyit örneğinin oksidasyon öncesi ve sonrası yapısal farklılıkları ise şöyledir; $3420,23\text{ cm}^{-1}$ bandında -OH grubunun, oksidasyon sıcaklığının artması ile alifatik bandın azaldığı ve -OH bandı ile çakıştığı bu esnada bandın genişlediği görülmektedir.

2924 cm^{-1} bandında alifatik gruplar görülmektedir..

1610 cm^{-1} bandındaki karbonil grubunun pikleri oksidasyon ile arttığı gözlenmiştir.

3694-3620 cm^{-1} bandındaki $-\text{NH}$, $-\text{NH}_2$ gruplarının oksidasyonla değişmediği görülmektedir.

Oksidasyon önce Karlıova linyitinin 3420,23 cm^{-1} bandındaki $-\text{OH}$ grubu belirgin olduğu için 2900 cm^{-1} dolaylarında alifatik bandı içine almıştır. 2900 cm^{-1} bandındaki alifatik gruplar ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$) şeklindedir. Ayrıca 1508,84 cm^{-1} bandında ise $\text{C}=\text{C}$ olefin yapısı hakimdir.

1700,1800 cm^{-1} bandında pik olmadığı için karboksilik, karbonil, keton, ester gibi bir yapı yoktur.

1396,64 cm^{-1} bandında CH_2 -x, asimetric ve simetric gerilimler vardır.

1240 cm^{-1} bandın da ise konjuge bağlar, eter veya fenolik yapı hakimdir.

Karlıova linyitinin 35,45 ve 55°C'deki oksidasyonundan sonra $-\text{OH}$ grubu bandlarının gittikçe küçüldüğü ve 2922 cm^{-1} deki alifatik bandın daha belirgin olarak ortaya çıktığı görülmektedir. Oksidasyon sıcaklığı arttıkça 3858 ile 3620 cm^{-1} bandı arasında mevcut olan alifatik hidrojen köprü bağları ($-\text{NH}$, $-\text{NH}_2$) daha da belirgin bir hal almıştır. Şiddetli birkaç pik olarak ortaya çıkmıştır.

Elbistan, Ilgın ve Karlıova linyitlerinin 35,45 ve 55°C gibi düşük sıcaklıklarda oksidasyonu sonrası, oksijen yapıya girerek $-\text{OH}$ grup bandı şeklinde görülmektedir. Bu yüzden düşük sıcaklıkta oksidasyon sonrası örneklerdeki ağırlık artışının sebebi de oksijenin yapıya girmesidir. Şekil 12.'de görüldüğü gibi oksidasyon sıcaklığının artmasıyla örneklerdeki ağırlık

artışları da artmaktadır. Bu artışla birlikte oluşan gaz ürünlerden CO konsantrasyonunda da artış görülmektedir (Şekil 13).

Oluşan bir diğer gaz ürün olan suyun bir kısmı atmosfere gitmiş bir kısmı ise kömür üzerine yapışmıştır. Bu yapışan suyun, sıcaklığın artmasıyla artan miktarda olduğu görülmektedir (Şekil 14). Elbistan ve Karlıova linyitinde bu artış, Ilgın linyitinden daha az olmuştur. Şekil 14'de görüldüğü gibi Ilgın linyitindeki artış daha belirgindir.

Linyit örneklerinin, oksidasyon sonrası ısı değerlerinin azaldığı görülmektedir (Şekil 15). Bunun nedeni kalorifik değerin tanımından ileri gelir. İdeal şartlar, CO_2 , SO_2 ve H_2O 'nun gaz veya buhar halinde kaybı önlenerek 1 kg yakıtın verdiği ısı miktarıdır (4). Burada CO_2 konsantrasyonunu, gaz analizi cihazının ölçememesine rağmen belli bir kayıp söz konusudur. Aynı şekilde oluşan gaz ürünlerden H_2O 'da kaybı önlenemediği için kalorifik değerlerde düşme görüldü.

Bunun yanı sıra linyit örneklerinin oksidasyon öncesi kısa analizleri yapıldı (Tablo 15). Oksidasyon sonrası kısa analizler yapılmadı. Bunun nedeni; oksidasyon sonrası örneğin; Elbistan linyitinde ağırlık artışı 0,007 g, 0,0073 ve 0,0128 g olmuştur. Ağırlık artışı az olduğu için kısa analizlerde çok büyük bir değişiklik olmayacaktır.

KAYNAKLAR

1. Ökten, G., Kömürün Kendiliğinden Yanması ve Önlenmesi için Alınacak Tedbirler", Kömür Kimyası ve Teknolojisi, Kural, O. (ed.), 103 İstanbul, 1988.
2. Özpeker, I., "Kömürün Oluşumu Petrografisi ve Sınıflandırılması", Kömür Kimyası ve Teknolojisi, Kural, O. (ed.), 48, İstanbul, 1988.
3. Arıoğlu, E., Kural, O., "Linyit ve Kullanım Alanları", Kömür Kimyası ve Teknolojisi, Kural, O. (ed.), 199, İstanbul, 1988.
4. Pişkin, S., "Kömürün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri", Kömür Kimyası ve Teknolojisi, Kural, O. (ed.) 59, İstanbul, 1988.
5. Ünal, Sevil., "The Effect Of Drying Methods on the Low Temperature Oxygen Reactivity of Victorian Brown Coal", Department of Chemical Engineering University of Melbourne, AUSTRALIA, February, 1987.
6. Davidson, Robert M., "Natural Oxidation of Coal" 1990.
7. Huggins FE, Huffman GP, Kosmack DA, Lowenhaupt DE (1980). Mössbauer detection of Goethite (FeOOH) in coal and its Potential as an Indicator of Coal Oxidation. International. Journal of Coal Geology; 1; 75-81 (1980).
8. Beier E(1985), Gasaustausch von Steinkohlen und Anderen Stoffen bei Jahrzehntenlanger Lagerung an Luft (Exchange of gases During the Langterm storage of Coal and Other

Materials in air), Erdöl und Kohle, Erdgas, Petrochemic, (an unetited translation is available from IEA Coal Research, quote ICTIS/TRANS/099).

9. Fuerstenau DW, Narayanan KS, Herrera-Urbina R, Diano IL (1987) Assessing the Effect of Oxidation On The Wettability and Flotation Response of Coal. In: 1987 International Conference on Coal Science, Maastricht, Netherlands, 26-30 Oct 1987. Amsterdam, Netherlands, Elsevier, pp 475-478 (1987).
10. Karsner GG, Perlmutter DD (1981) Reaction Regimes in Coal Oxidation, AIChE Journal; 27(6); 920-927 (Nov 1981).
11. Rahman M, Hasan AR, Baria DN (1986) Low Temperature Oxidation of Low Rank Coals, Chemical Engineering Communications; 46; 209-226 (1986).
12. Lowenhaupt DE., Gray RJ (1980) The alkali-extraction Test as a Reliable Method of Detecting Oxidized Metallurgical Coal. International Journal of Coal Geology 1; 63-73 (1980).
13. Wu MM, Baltrus JP, Winschel RA (1990) Coal Weathering; Organic Sulfur Oxidation and The Effects of Pyrite Oxidation on Thermoplasticity, In: Third International Conference on Processing and Utilization of High-Sulfur Coal, Ames, IA, USA, 14-16 Nov 1989 (In press).
14. Seki H, Ito O, Iino M (1989), Effect of Mild Oxidation on Coking Properties and Extraction Yield, In: 1989 International Conference on Coal Science. Tokyo, Japan 23-27 Oct. 1989. Tokyo, Japan, NEDO, pp 229-232 (1989).

15. Pandolfo AG, Johns RB, Dyrkacz GR, Buchanan AS (1989)

Characterization of Isolated Maceral Group Concentrates and The Behaviour of Maceral Lithotypes toward aerial Oxidation. In: Proceedings of the maceral'89 Symposium, North Ryde, NSW, Australia, 10-11 May 1989. North Ryde, NSW Australia, Csiro Division of Coal Technology, pp 9.1,9.9 (1989).



ÖZGEÇMİŞ

1967 yılında Milas'ta doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 1984 yılında Yıldız Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde Yüksek öğrenimine başladı. 1989 yılında mezun oldu. Aynı yıl Araştırma Görevlisi olarak aynı bölümde göreve başladı. 1990 yılında Yıldız Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde Yüksek Lisans'a başladı. Halen Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.

