



Batı Türkiye Kömürlerine ait Bazı Karakteristik Özellikler

Jale Gülen^{1*}, Selami Toprak², Sabriye Pişkin¹

¹Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü, 34210 Esenler, İstanbul

²MTA Genel Müdürlüğü MAT Dairesi Mineraloji Petrografi Bölümü, 06800 Söğütözü, Ankara

Özet

Bu çalışmada Türkiye'deki 4 farklı kömür numunesinin (Çan, Saray, Tunçbilek, Yatağan) kimyasal, petrografik, ısıl ve yapısal özellikleri incelenmiştir. Kömür numunelerine ait C, H, O, N, S gibi elementel analizleri ve uçucu madde, sabit karbon, kül gibi kısa analizleri saptanmıştır. FTIR spektrumları ile kömür örneklerine ait yapısal özellikleri açıklayan spektrumlar çekilmiştir. Petrografik analizlere ait ilişkiler araştırılmış, bomba kalorimetresi ile ısıl değerler belirlenmiştir.

Tunçbilek ve Çan kömürleri (% 51.58 ve % 51.57) ile en yüksek sabit karbon oranına sahip olan kömürlerdir. Tunçbilek kömürü 25 723 J/kg ile en yüksek ısıl değeri vermiştir. Petrografik analiz çalışmalarına göre Tunçbilek kömürü 0.517 ile en yüksek yansıma değerine sahip olan kömür olarak bulunmuştur. Çekilen IR analizlerine göre Tunçbilek kömürünün yapısının diğerlerinden daha fazla aromatikleştiği anlaşılmaktadır. Tunçbilek kömürü subbitümlü kömür, Saray, Çan ve Yatağan ise linyit kömürleridir.

Anahtar Kelimeler: FTIR, Linyit, Petrografi, Subbitümlü kömür

Some Characteristics Coal Properties of Western Part of Turkey

Abstract

The chemical, petrographic, thermal and structural properties of four different coal samples (Çan, Saray, Tunçbilek, Yatağan) in Turkey were investigated. The elementel analyses of coals such as C, H, O, N and S and the proximate analyses such as volatile matter, fixed carbon and ash were determined. The spectrums of FTIR that were explained the structural properties of coals were drown. The relationship of petrographic analysis were searched and the thermal values were determined by bomb calorimeter.

Tunçbilek and Çan lignites have the highest fixed carbon amount (% 51.58 and %51.57) among the coals. Tunçbilek coal has the highest thermal value as 25 723 J/kg. It was found that Tunçbilek coal has the highest reflectance value as 0.517. It was understood that the structute of Tunçbilek coal has more aromaticity than the others according to the IR analyses drown. Tunçbilek coal is a subbituminous coal and Saray, Çan and Yatağan are lignites.

Keywords: FTIR, Lignite, Petrology, Subbituminous coal

1. Giriş

Kömür bileşimi ve özelliklerine ait detaylı inceleme, onun kullanımı ile ilgili çeşitli problemlerin çözümünde faydalıdır. Kömür mineralojisi onun

sınıflamasında önemlidir. Mineroloji ayrıca kömür yataklarının ve kaynaklarının karakterizasyonu ve kömür yanmasından kaynaklanan uçucu külün muhtemel çevresel etkilerinin değerlendirilmesinde de kullanışlıdır (Stach vd. 1982, Ward 1984, Unsworth vd. 1991).

*Sorumlu yazarın e-mail adresi: gulenj@yildiz.edu.tr

Bilinen kömür petrografik çalışmalarında başlıca kömür kalitesi, koklaşma özellikleri, bileşimi yeryüzündeki jeolojik depolanmaları veya kömür rankı (örneğin vitrinit - % Rmax veya liptinit maserallarının VIS floresans spektrumları incelenmiştir (Taylor et al. 1998). Daha sonraları yapılan bazı çalışmalar kömür petrolojisi analizlerinde SEM-EDS kullanımı, çözücü ekstraksiyonu-gaz kromatografisi-kütle spektrofotometresi kullanımı, hidrokarbon pirolizi çalışmalarını kapsar (Fowler vd. 1991, Taylor vd. 1998, Petersen 2002).

Hower and Wild (1988) 656 adet Kentucky kömüründe kısa ve elementel analiz, petrografik analiz incelemeleri yapmış ve vitrinit, yansıma ve öğütülebilme indeksi (HGI) arasındaki ilişkileri incelemiştir. Hower vd. (1987) HGI ve maseral ve mikrolitotip arasındaki ilişkiyi de incelemişlerdir. Daha sonra Trimble ve Hower (2003) HGI üzerinde mikrolitotiplerin etkisini ve pulverizasyon üzerindeki performansını incelemiştir.

Kömür petrografisinde maserallere ait özellikleri incelenir. Kömür mesarallerinin yanma boyunca gösterdiği davranışlar bakımdan ikiye ayırmak mümkündür. İlk gruptakiler reaktiftir ve liptinit, vitrinit ve bir miktar semi fusinit içerir. İkinci grup reaktif değildir ve özellikle inertodetrinit içerir. Reaktif gruplar yanma boyunca hızla yanar oysa

Çizelge 1. Kimyasal analizler.

Kömür	Nem %	U.madde %	S. karbon %	Kül %	Top. kükürt %	Isıl değer (J/kg)
Çan	10.91	39.80	51.57	8.63	7.95	18753
Saray	14.60	45.79	40.69	13.52	2.11	8397
Tunçbilek	11.42	34.71	51.58	13.91	1.47	25723
Yatağan	2.68	33.19	41.55	25.26	5.11	18949

Çizelge 2. Kömürlerin külsüz baza göre bazı değerleri.

Linyit	Uçucu madde	Sabit karbon	Isıl değer (J/kg)
Çan	43.56	56.44	20523
Saray	52.95	47.05	9707
Tunçbilek	40.32	59.68	29878
Yatağan	44.40	55.60	25125

Çizelge 3. Kömürlerin elementel analizleri.

Linyit	C	H	N	S	O	O/C	H/C	O/H
Çan	66.38	4.82	1.67	4.23	21.60	0.24	0.87	4.48
Saray	61.32	4.73	1.60	4.97	19.39	0.24	0.93	4.10
Tunçbilek	78.30	5.65	3.03	1.37	11.32	0.11	0.87	2.00
Yatağan	63.65	4.87	1.59	5.11	22.92	0.27	0.92	4.71

reaktif olmayan grup yavaş yanma eğilimindedir ve hatta yanmadan uçucu külle beraber kaçar. Liptinit hidrojen zengin mum, polen ve reçinelerden yanma boyunca kolaylıkla buharlaşır ve yanmamış karbon üretir. Vitrinit ve inertinit uçucu küllüdeki yanmamış kömürde yer alır (Hower vd. 2000). Bununla birlikte yüksek sıcaklıkta orman yangınlarında oluşan inertinit yanmadan kaçabilir ve uçucu küllüde bulunan yanmamış kömür elektrostatik çöktürücüler ile yakalanır (Goodarzi 1985).

Kömür bileşimine ait basit bir sınıflama nem, mineral madde, sabit karbon şeklinde yapılabilir. Ham kömür doğrudan kullanıma uygun değildir. Kömür hazırlama teknikleri kırma, öğütme, mineral maddenin azaltılması için yıkama gibi işlemleri kapsar (Çulfaz vd. 1996)

Demineralizasyon işlemleri kömür kalitesinin artırılması bakımından önemlidir. Gülen Nallıhan linyitinde demineralizasyon sonrası mineral maddenin tanınması için yansıma mikroskopunu kullanmıştır (Gülen 2007).

Türkiyede sınırlı miktarda taş kömürü üretimi yüzünden linyit yatakları en iyi şekilde değerlendirilmelidir. Numunelerin fiziksel, kimyasal, petrografik, ısıl ve yapısal özelliklerinin iyi bilinmesi hem bilimsel hem de teknolojik açıdan

büyük önem taşır. Elde edilen sonuçlar kömürlerin koklaşma, briketleme, gazlaştırma, yanma, sıvılaştırma, tutuşma ve flotasyon özellikleri hakkında bilgi verir.

Bu çalışmada dört farklı Türk kömürünün kimyasal, elementel, petrografik ve yapısal incelemeleri yapılmıştır.

2. Materyal ve Yöntem

Bu makalede Çan (Ç) (Çanakkale), Saray (S) (Tekirdağ), Tunçbilek (T) (Kütahya) ve Yatağan (Y) (Muğla) linyit numunelerinin kimyasal bileşenleri, ısı değerleri ve elementel analizleri Çizelge 1, 2 ve 3' de verilmektedir.

Elementel analizler Perkin Elmer 240 ve 2400 CHN analizöründe yapılmıştır. Kimyasal analizler TSE ve ASTM'ye uygun olarak yapılmıştır. Uçucu madde tayininde ASTM-D 3175-77, kül tayinleri ASTM-D 3174-73, toplam S tayinleri ASTM-D 3177-75 göre yapılmıştır. Isıl değerler IKA Calorimeter C 4000 cihazından yararlanarak hesaplanmıştır.

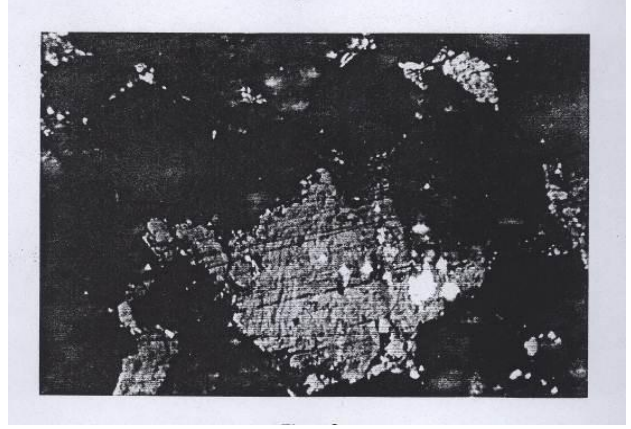
2.1 Petroloji

Yapılan analizler MPV-SP Leitz marka, çoklu yansıma ölçen mikroskop ile gerçekleştirilmiştir.

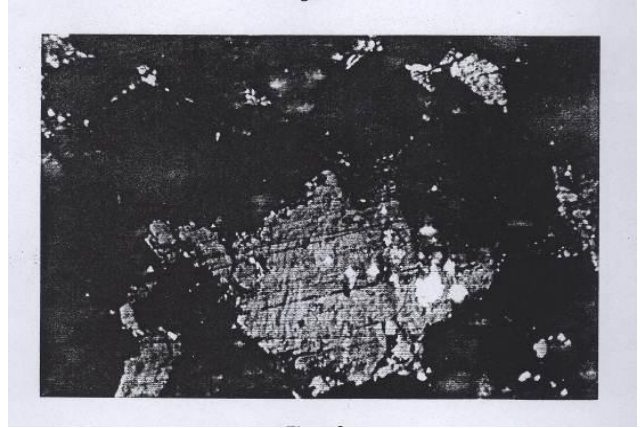
Toz haline getirilen örneğin temsili bir kısmı alınarak polyester, setleştirici, çözücü sıvının uygun oranlarda karıştırılması ile elde edilen sıvı ile birlikte 2.5 cm çaplı bakalit örneklere konarak sertleşmesi beklenmiştir. Daha sonra örneğe kaba ve ince parlatma işlemleri uygulanmıştır.

Kaba parlatma işleminde dönen diskler üzerine önce 400, sonra 800 mesh, daha sonra 1000 mesh iriliğindeki tozlar su ile dökülerek yüzeyler 15 dakika parlatma işlemine tutulmuştur. İşlemden sonra yüzeyler su ile yıkanmıştır.

Daha sonra örnekler ince parlatma işlemine tutulmuştur. Örnekler su ile beraber Al_2O_3 tozları ile (0.5 mikron) ince parlatma işlemine tutulmuştur. Bu işlem 15 dakika uygulanmış ve yüzeylere ait yansıma R_{maks} değerleri mikroskopta ölçülmüş, sayarak maseral kompozisyonu belirlenmiştir. Yansıma ölçümlerinde 100 nokta, maseral ölçümlerinde ise 250 nokta sayımı yapılmıştır. Şekil 1, 2, 3, ve 4'te çalışılan kömür örneklerindeki maseral grupları görülmektedir.



Şekil 1. Çan kömürü huminit (gri) pirit (parlak beyaz alanlar) 320 x, yağ daldırma.



Şekil 2. Saray kömürü, huminit (gri), inertinit (beyaz), kil minerali (siyah) 320x yağ daldırma.



Şekil 3. Tunçbilek kömürü Huminit (gri) aşırı kil içeren parçacıklar (parlak beyaz), 320x yağ daldırma.



Şekil 4. Yatağan kömürü huminit (gri) framboidal pirit (dairesel parlak sarı), 320 x yağ daldırma.

Kömürlerde yansıma değerleri kömürleşme derecesinin saptanmasında kimyasal analizlerden daha sağlıklı değerler verir. Kömür içindeki inorganik madde, nem, uçucu madde içeriği, kalori değerleri daha ziyade kömürlerin kalitesi ve kullanılma alanları hakkında bilgiler sunmaktadır. Petrografik analizler yapısal incelemelerle kömürler hakkında daha açıklayıcı bilgiler sunar. Çizelge 4 petrografik analizleri, Şekil 5 ise kömürlerin hüminit, liptinit ve inertinit oranlarının üçgen diyagramdaki görünümünü vermektedir.

Çizelge 4. Petrografik analizler.

Lin	R _{maks}	Huminit					Tot. Hum.	Liptinit			Tot. Lip.	Inertinit				Tot. Iner.	Pirit		Tot. Pir.	Kil
		Te	Tul	Eul	Hu	detGel		Spo	ALL	det		Fu	Mak	Sk	Ldets		Pso	Pie		
Ç	0.357	-	1	2	2	60	65	2	-	2	4	-	-	1	1	2	4	2	6	23
S	0.341	5	6	6	5	46	68	2	-	2	4	1	1	-	1	3	3	3	3	22
T	0.517	-	-	-	5	78	83	1	-	2	3	-	2	1	1	4	1	-	1	9
Y	0.395	2	4	4	4	55	69	2	-	2	4	-	-	12	2	3	4	1	5	19

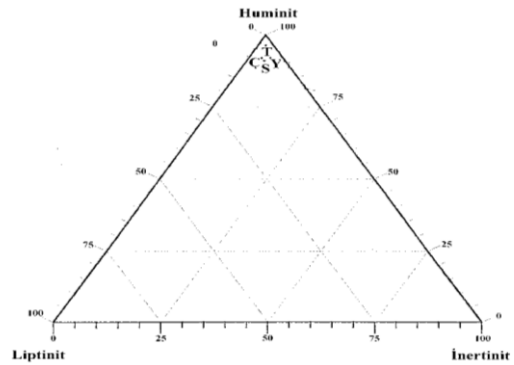
2.2 Infrared Spektrofotometre

Kömür numuneleri 63 mm altında öğütülerek 4000 - 400 cm⁻¹ arasında ATI UNICAM model FTIR'de spektrumları çekilmiştir. Numuneler 1:5 oranında KBr ile karıştırılarak 15 bar basınç altında pellet haline getirilmiş ve spektrumları çekilmiştir.

2.3 Alifatik ve Aromatik C-H Uzama Titreşimleri

İncelenen kömür örneklerinde 3000 - 2500 cm⁻¹ aralığında 2 pik oluşmaktadır (Şekil 6). 2955 - 2925

cm⁻¹ aralığında genellikle metilen ve metil gruplarının simetrik uzama bantlarını verir (Huai ve diğ., 1994). Birinci pikler Çan, Saray kömürlerinde ayrıca bir omuz yapısı da göstermektedir. İkinci pikler ise 2895 - 2825 cm⁻¹ aralığında CH, CH₂, CH₃ gruplarının simetrik uzama bantlarının göstergesidir. Maksimum absorpsiyon bantlarının görüldüğü 2900 cm⁻¹ 2800 cm⁻¹ e oranı (oran 1) ile atomik H/C oranı bantları aşağıdaki şekilde görülmektedir. 0.85 - 0.93 arasındaki oran değerleri Çan ve Tunçbilek'te aynı; 0.92 - 1.04 arasındaki H/C değerlerinde Yatağan'da düşük, Saray'da ise daha yüksek değerler vermektedir (Şekil 8).



Şekil 5. Batı Türkiye kömürlerine ait maserallaerin üçgen diyagramda görünüşü.

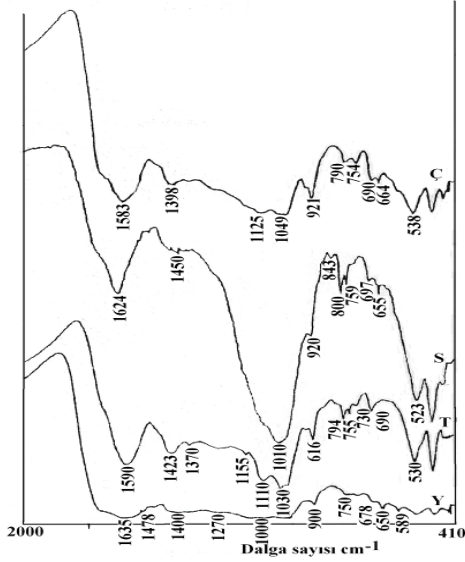
2.4 Sülfonik Asitler (Kükürtlü Bileşikler)

Kömür numunelerinin 2393 - 2286 cm⁻¹ de kükürtlü bileşiklere ait (sülfonik asit) ikişer pik verdiği gözlenmiştir (Şekil 6). Bu pik Saray kömüründe oldukça belirgindir.

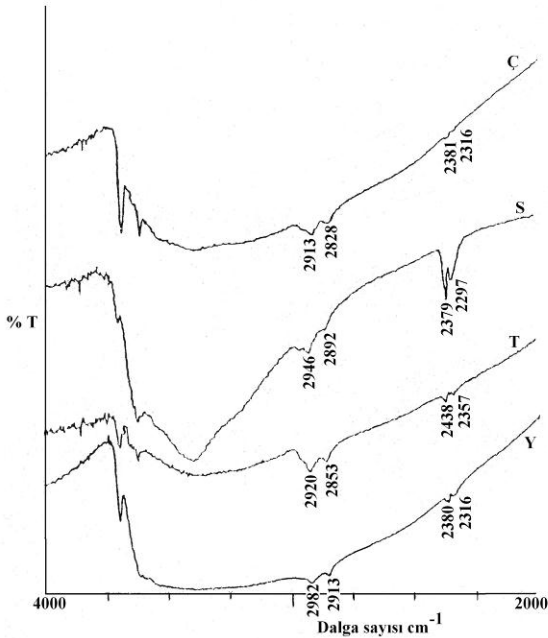
2.5 C=C C=O Siklo Olefinler

1650 - 1580 cm⁻¹ arasında örneklerde C=C C=O siklo olefin bantları belirgin haldedir (Şekil 7). Bu pikler Çan, Saray, Tunçbilek için daha büyükken; Yatağan kömürü için oval bir görüntü vermektedir. 1540 - 1340 cm⁻¹ arasında metilen ve metil eğilme

titreşimleri; 1450 cm^{-1} civarında metil ve metilen grubun asimetrik uzama titreşimleri genellikle aromatik ya da bazı örneklerde tek, Yatağan'da ise iki pik olarak karşımıza çıkmaktadır (Huai vd. 1994). Bunlar Çan, Saray, Tunçbilek kömürlerinde tek pik vermektedir.



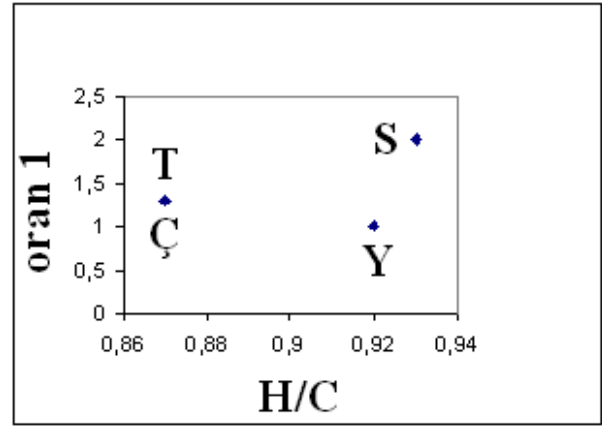
Şekil 6 . 2000 - 4000 nm^{-1} arasında FTIR Spektrumu.



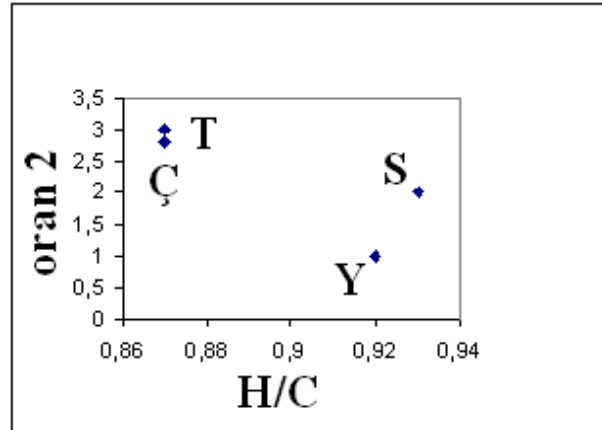
Şekil 7. 400 - 2000 nm^{-1} arasındaki FTIR Spektrumu.

1300 - 1375 cm^{-1} de Çan'da görülen pik taze bitümlü kömürlerde karbonil grubunun özelliğini

göstermektedir. Bu pik aynı zamanda fenolik hidroksil gruplarının bir absorpsiyonu olabilir. 1650-1540 cm^{-1} arasında aromatik yapıya bağlı metilen ve metil eğilme titreşimlerinin uzama bandlarının 1375 cm^{-1} arasındaki karbonil grubunun absorpsiyon bandına oranı ile H/C arasındaki ilişki aşağıdaki şekilde görülmektedir (Şekil 9). Oran 2 (1650 - 1540 ile 1375 cm^{-1} arasındaki pikler) ile H/C arasındaki ilişkide 0.85 ve 0.90 arasında Çan ve Tunçbilek'te oldukça yüksek değerler almakta, 0.9 ile 1.04 arasında Yatağan'da düşük, Saray'da yüksek değerler almaktadır.



Şekil 8. Oran 1 ile H/C ilişkisi.

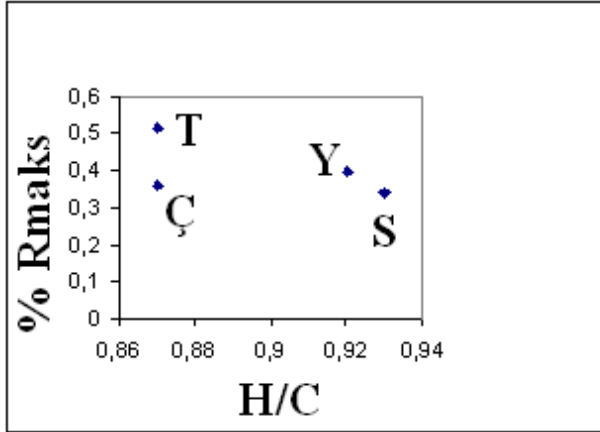


Şekil 9. Oran 2 ile H/C ilişkisi.

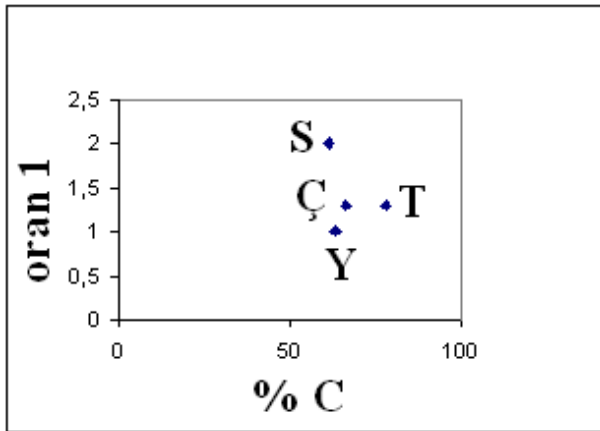
2.6 Oksijen Grupları ile İnfrared Absorpsiyon

Örnekler 1700 cm^{-1} civarında karbonil bölgede bir absorpsiyon vermemektedir (Şekil 7). 3800 - 3100 cm^{-1} aralığında özellikle 3600 - 3700 cm^{-1} aralığındaki pikler mineral yapıya ve sudaki O-H gruplarının absorpsiyonuna bağlanabilir (Huai vd. 1994). Bu pikler bütün örneklerde görünmektedir. 3600 - 3100 cm^{-1} de ise üç farklı organik O-H absorpsiyonları

vardır (Şekil 6). 1350 - 1000 cm^{-1} bölgede, özellikle 1340 - 1200 cm^{-1} de pik fenolik O-H bozunum titreşimlerine bağlanabilir. Bu pikler Tunçbilek ve Yatağan kömüründe görülmektedir 1265 cm^{-1} de pik hem aromatik eterleri, hem de fenollerini içeren C-O titreşimlerinin absorpsiyonudur. Bu pik Tunçbilek ve Yatağan kömüründedir. 1160 cm^{-1} radikal RC-O eterlerin titreşimlerini gösteren pik Tunçbilek ve Çan kömüründe görülmektedir (Şekil 7).



Şekil 10. Oran 1 ile % C değişimi

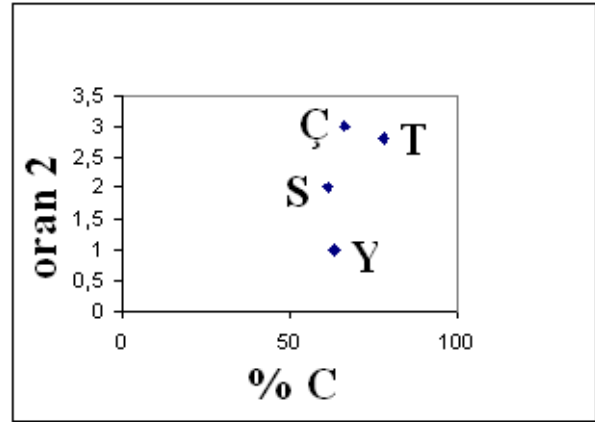


Şekil 11. % Rmaks H/C ilişkisi.

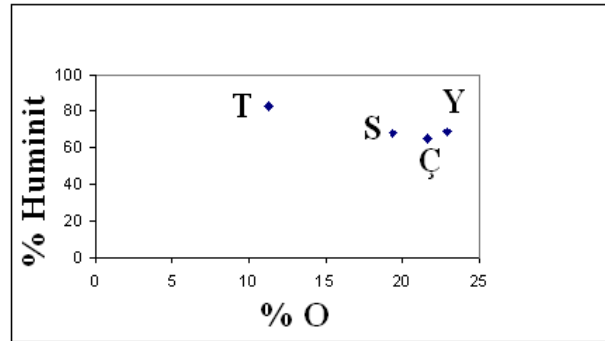
2.7 Aromatik C-H Titreşim Bandları

Aromatik C-H titreşim bandları 840, 780, 720 cm^{-1} dedir (Huai ve diğ., 1994). Aril halkalarda bulunan iki komşu C=H gruplarının absorpsiyonu 810 cm^{-1} dedir. Bu pik Saray, Tunçbilek kömürlerinde karşımıza çıkar. Üç komşu C-H grupları ise 780 cm^{-1} de verdikleri absorpsiyon Çan, Saray, Tunçbilek kömürlerinde gözlenir. Üç veya beş komşu C-H gruplarının 700 cm^{-1} de yaptıkları absorpsiyon bandları Çan, Saray, Tunçbilek kömürleri için

geçerlidir. 949, 914, 878, 800 cm^{-1} deki bandlar kömür içinde bulunan mineral madde içeriğine bağlanabilir (Şekil 7).



Şekil 12. Oran 2 ile % C değişimi.



Şekil 13. Huminit ile % O değişimi.

3. Sonuçlar

1. Kömürlerin sabit karbon yüzdesi % 40.69 - % 51.58; kül % 8.63 - % 25.26 (Tablo 1); uçucu madde % 33.19 - % 45.79 arasındadır. H/C ve O/C oranları 0.87 - 0.93; 0.11 - 0.27 (Tablo 3) arasındadır. Isıl değerler 8 397 - 25 723 J/kg arasındadır.

2. Petrografik analizlerine göre yansıma değerleri 0.341 - 0.517 arasındadır. En yüksek yansıma değeri Tunçbilek kömürüne aittir. Diğerlerinininki ise benzeri büyüklüktedir. Toplam huminit, liptinit ve inertinit oranları % 65 - 83; % 3 - 4; % 2 - 4 (Tablo 4) arasındadır.

3. % Rmaks (yansıma) - H/C grafiği aşağıda görülmektedir (Şekil 10). H/C değeri kömürleşmeye ait fikir veren bir değerdir. Buna göre Saray (S) ve Yatağan (Y) kömürleri Tunçbilek (T) ve Çan'a (Ç) göre daha fazla kömürleşmeye uğramıştır.

4. Oran 1 in % C karşı değişimi Şekil 11'de görülmektedir. Tunçbilek kömüründe artan rankla beraber aromatikliğin de arttığı görülmektedir

5. Şekil 12 de oran 2 (1600 - 1540 cm⁻¹ arasındaki pik ile 1375 cm⁻¹ deki pik oranının) ile % C değişimi görülmektedir. Tunçbilek kömüründe artan rankla beraber aromatiklik de artmaktadır. Kömür yapısı aromatik halkaya bağlı pek çok metilen ve metil grupları içerir.

6. Yüksek oksijen oranı veya düşük karbon oranı yine karbonlaşmanın bir ölçüsüdür. Şekil 13 de % Huminit % O değişimi görülmektedir. Buna göre Tunçbilek (T) subbitümlü kömür, Saray (S), Çan (Ç) ve Yatağan (Y) ise linyit kömürleridir.

4. Kaynaklar

- Annual Book of ASTM Standards, 1980.** Standart test for volatile matter in the analysis sample of coal and coke from coal, D 3175-77, (26) 400.
- Annual Book of ASTM Standards, 1980.** Standart test for ash in the analysis sample of coal and coke from coal, D 3174-73, (26) 396.
- Annual Book of ASTM Standards, 1980.** Standart test for sulphur in the analysis sample of coal and coke from coal, D 3177-75, (26) 408.
- Çulfaz, M., Ahmed, M., Gürkan, S. 1996.** Chemical demineralization of a Turkish high ash bituminous coal. *Fuel Proc. Tech.*, 47: 99-109.
- Fowler, MG., Goodarzi, F., Gentzis, T., Brooks, PW. 1991.** Hydrocarbon potential of middle and upper Devonian coals from Melville island. *Arctic Canada Org. Geochem.*, 17: 681-694.
- Goodarzi, F. 1985.** Optically an isotropic fragments in a western Canadian subbituminous coal. *Fuel*, 64: 1294-1300.
- Gülen, J. 2007.** Mineral Matter Identification in Nallihan Lignite by Leaching with Mineral Acids. *Energ. Source.*, 29: 231-237.
- Hower, JC., Grese, AM., Kalphie, JG. 1987.** Influence of mikrolithotype composition on hard grove grindability for selected eastern Kentucky coals. *Int. J. Coal Geol.*, 7: 227-244.
- Hower, JC., Wild, GD. 1988.** Relationship between hardgrove grindability index and petrographic composition for high volatile bituminous coals from Kentucky. *J. Coal Qual.*, 7: 122- 126.
- Hower, JC., Maroto Valer, MM., Taulbee, DN., Sakulpitakphon, T. 2000.** Mercury caption by distinct fly ash carbon forms. *Energ. Fuel.*, 14: 224-226.
- Huai, H., Gaines, AF., Scott, AC. 1994.** Introduction to the petrology and infrared spectra of Shanxi coals, People's Republic of China. *Fuel*, 73 (8): 1322-1330.
- Petersen, HI. 2002.** A reconsideration of the oil window for humic coal and kerogen type III. *J. Pet. For.*, 25: 407-432.
- Stach, E., Mackowsky, MT., Teichmüller, M., Taylor, G., Chandra, D., Teichmüller, R. 1982.** Coal Petrology, Borntager, Berlin, 3 rd ed., 535 pp.
- Taylor, GH., Teichmüller, M., Davis, A., Diesel, CFK., Little, R., Robert, P. 1998.** Organic Petrology, Gebruder, Berlin, 704 pp.
- Trimble, AS., Hower James, C. 2003.** Studies of the Relationship Between Coal Petrology and Grinding Properties. *Coal Geol.*, 54: 253-260.
- Unsworth, JF., Barratt, DJ., Roberts, PT. 1991.** Coal Quality and Combustion Performance, Elsevier, Amsterdam, 638 pp.
- Ward, CR. 1984.** Coal Geology and Coal Technology. Blackwell, London.