



KÖMÜR ÖZELLİKLERİNİN TEMİZ KÖMÜR TEKNOLOJİLERİNE (GAZLAŞTIRMA, SIVILAŞTIRMA, KARBON ELYAF VE KOK ÜRETİMİ) ETKİSİ: DERLEME

Nazan YALÇIN ERİK*

¹Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Mühendislik Fak. Jeoloji Müh. Bölümü, Sivas
nyalcin@cumhuriyet.edu.tr <https://orcid.org/0000-0001-7849-8660>

ÖZET

Kömür, petrol ve doğal gaz gibi diğer fosil yakıtlara göre daha bol, küresel coğrafi yayılım olarak daha homojen, madenciliğinin nispeten kolay ve düşük maliyetli olması nedeniyle geçmişten günümüze değin dünyada en fazla kullanılan ve tercih edilen enerji kaynağıdır. Bununla birlikte son 20 yılda küresel ölçekte etkileri artarak kendini gösteren fosil yakıtlara bağlı sera gazı etkileri ve çevresel felaketler bu kaynak için alternatif yakıtlar bulunması yanı sıra kömürün temiz yakma teknolojileri geliştirilmesini de zorunlu kılmıştır. Temiz kömür teknolojileri, kömür madenciliğinden itibaren tüm kullanımında hem çevresel olarak kabul edilebilirliğini hem de verimliliğini artıran teknolojiler olarak tanımlanabilir. Son yıllarda dikkat çekici boyutta bilimsel araştırmaların ve sektörel uygulamaların yapıldığı birkaç uygulama özellikle dikkat çekicidir. Bahsedilen bu uygulamalardan olan kömürlerin gazlaştırma, sıvılaştırma, kok ve karbon elyaf üretimi için hammadde (kömür) seçiminde petrografik, petro-fiziksel ve mineralojik özellikler olmak üzere birçok bilimsel parametreye dikkat edilmesi gerekmektedir. Bu çalışmada gazlaştırma ve sıvılaştırma gibi temiz kömür teknoloji uygulamalarında kullanılacak kömürlerin organik bileşim ve mineral madde içeriği, kömürleşme derecesi, eser elementlerin dağılımı, yapısal bileşim ve gözenek yapısı özelliklerinin bu uygulamalara olan etkisinin açıklanması hedeflenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Temiz Kömür Teknolojileri, Sıvılaştırma, Gazlaştırma, Karbon fiber, Linyit

*Sorumlu Yazar (Corresponding Author)

Atf (Citation): Erik, N., Y., "Kömür Özelliklerinin Temiz Kömür Teknolojilerine (Gazlaştırma, Sıvılaştırma, Karbon Elyaf ve Kok Üretimi) Etkisi: Derleme", UMÜFED Uluslararası Batı Karadeniz Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi, 4(2): 22-56, 2022.

Geliş (Received): 18/11/2021

Kabul (Accepted): 25/01/2022

Yayın (Published): 31/12/2022

EFFECT OF COAL PROPERTIES ON CLEAN COAL TECHNOLOGIES (GASIFICATION, LIQUIDATION, COAL CARBONIZATION AND CARBON FIBER PRODUCTION): REVIEW

ABSTRACT

It is the most widely used and preferred energy source in the world from past to present, due to its more abundant global geographical distribution, more homogeneous, relatively easy and low cost mining compared to other fossil fuels such as coal, oil and natural gas. In addition to this, the greenhouse gas effects and environmental disasters due to fossil fuels, whose effects have increased on a global scale in the last 20 years, have necessitated the development of clean burning technologies for coal as well as the discovery of alternative fuels for this resource. Clean coal technologies can be defined as technologies that increase both its environmental acceptability and efficiency in all its use, starting from coal mining. A few applications in which remarkable scientific research and sectoral applications have been made in recent years are particularly noteworthy. It is necessary to pay attention to many scientific parameters, including petrographic, petro-physical and mineralogical properties, in the selection of raw materials (coal) for gasification, liquefaction, coke and carbon fiber production of coals, which are among these applications. In this study, it is aimed to explain the effects of organic composition and mineral matter content, carbonization degree, distribution of trace elements, structural composition and pore structure properties of coals to be used in clean coal technology applications such as gasification and liquefaction.

Keywords: Clean Coal Technologies, Liquefaction, Gasification, Carbon fiber, lignite

1.GİRİŞ

Enerji, tüm insanlık tarihinde olduğu gibi günümüz modern yaşamının da kaçınılmaz bir parçasıdır ve gelecekte de olmaya devam edecektir. Elektrik, ulaşım, ısınma gibi yaşamın temel ihtiyaçlarının çoğu enerji sektörü ile ilgilidir ve dünyanın enerji ihtiyacı ağırlıklı olarak yenilenemeyen kaynaklardan yani fosil yakıtlardan sağlanmaktadır. Yenilenemeyen enerji kaynaklarından en önemlisi ise kullanım süresi, yaygınlığı ve uygulama alanları nedeniyle kömürdür. 19. yüzyılda endüstri devrimi ile başlayan enerji sektöründeki hakimiyeti büyük ölçüde petrol, nükleer enerji, doğal gaz nedeniyle azalsa da varlığını ve etkisini hep korumuştur. Özellikle 1990'lı yıllardan sonra daha da belirginleşen ve

kamuoyunun dikkatini çeken çevresel etkileri bile yaygın kullanımını çok fazla etkileyememiştir. Uluslararası Enerji Ajansı (IEA) ve ABD Enerji Bakanlığı (DOE)'nin enerji senaryolarına göre küresel enerji sektöründe 2035 yılına kadar fosil yakıtların payının %79, kömürün payının ise %29 civarında olacağı belirtilmektedir. Bu nedenle, kömür, çevresel endişeler ne olursa olsun, enerji sektörü için tüm dünyada en önemli ve aslında hep güvenilen stratejik bir enerji kaynağıdır [1].

BP'nin World Energy-2019 İstatistiksel İnceleme raporuna göre, dünyanın kanıtlanmış kömür rezervi miktarı 1.054.782 milyar ton [1], ülkemizin toplam kömür kaynağı (Linyit, asfaltit, taşkömürü) ise toplam 20,66 milyar ton 'dur. Türk linyitlerinin ısı değerleri 1,100 Kcal/kg ile 4,300 kcal/kg arasında değişiklik göstermekle birlikte yaklaşık %90'ının alt ısı değeri 3,000 kcal/kg'ın altındadır [2].

Kömürün coğrafik olarak yaygın, diğer fosil yakıtlara göre kolay ve düşük maliyetli üretimi, daha basit teknoloji ile enerji dönüşümü sağlanabilir bir enerji kaynağı olması gibi avantajları yanısıra, taşınma-depolanma zorlukları ve yüksek karbon emisyon özellikleri gibi dezavantajları da bulunmaktadır. Küresel ölçekte petrol ve ilişkili yakıtlarda olduğu gibi iklim değişikliği ile ilgili sorun oluşturma potansiyeli oldukça yüksektir. Bu nedenle kömür ve kömür endüstrisi, küresel iklim değişikliği konusunun merkezinde yer almaktadır. Gelişmekte olan ülkeler için enerjide dışa bağımlılıktan kurtulmanın başlıca yolu ise; özellikle kömür gibi yerli kaynakların kullanımınıdır. Ancak, çevresel faktörler bunu sınırlayan en önemli bariyerdir ve kömür endüstrisinin "Temiz Kömür Teknolojileri"ne geçiş serüveni de tam burada başlamaktadır [3]. Aslında bu yeni sürecin temelinde madenden alınan kömürün mümkün olduğunca temizlenerek (yıkama tesislerinde) kullanılması bulunmaktadır. Ancak, gelişen teknoloji ile bu anlayış yanısıra kömürden daha fazla verim elde etmek, CO, SO_x, NO_x emisyonlarını ve katı atıkları da azaltmak prensibi de yaygınlaşmıştır. Bu nedenle, "Temiz Kömür Teknolojileri (CCT'ler)"; *kömür çıkarma, hazırlama ve kullanmanın hem verimliliğini hem de çevresel açıdan kabul edilebilirliğini artırmak için tasarlanmış teknolojiler* olarak tanımlanır. Bu teknolojiler emisyonları ve atıkları azaltırken, her bir ton kömürden kazanılan enerji miktarını da artırır [3].

Yeraltı kömür gazlaştırma (UCG) teknolojisi, yüzeyde kömür gazlaştırma, kombine çevrim (IGCC) sistemleri, karbon yakalama ve depolama (CCS) uygulamaları kömürün temiz

yakıt olarak kullanımı amacıyla geliştirilmiştir [4]. Bu süreçte daha verimli ve çevreye daha uygun kömür kullanımı ile katma değeri daha yüksek ürünlerden olan üre, amonyak, metanol, gübre, sentetik doğalgaz (SNG), dizel yakıt, uçak yakıtı ve petrokimyasallar ile kükürt, sülfürik asit gibi yan ürünlerin elde edilebilmektedir ve nedenle kömür gazlaştırma konusu sektörel ilginin en üst sıralarında yer almaktadır [3], [5]. Elbette tüm bu katkılar ülkemiz gibi enerjide dışa bağımlı ülkeler bakımından linyit gibi yerli kaynakların daha verimli kullanılması, enerji çeşitliliğinin artırılması, enerjide kendine yetebilme ve milli gelir artışı açısından da oldukça önemlidir.

Bahsedilen tüm bu teknolojik uygulamalar tüm kömür tipleri için uygun değildir ve kömürlerin özellikle kül, nem, sabit karbon ve uçucu madde içerikleri, elementer bileşimi, tane boyutu, kekleşme özelliği ve külün erime sıcaklığı gibi özellikleri temiz kömür teknolojilerinin uygulanması sırasında önemli parametreleridir [6], [7] (Tablo 1). Ülkemizde, kullanılabilir rezervi kısıtlı olan yüksek kaliteli kömürlerin elektrik üretimi ve diğer uygulamalardaki kullanım payının düşük olması, düşük kaliteli kömür rezervlerinin ülkemiz enerji güvenliği açısından değerlendirilmesini gerektirmektedir. Bu çalışma ile ülkemizde de araştırma ve proje geliştirme faaliyetleri devam eden düşük kaliteli linyitlerin gazlaştırma ve sıvılaştırma dönüşümü için seçimi sırasında dikkat edilmesi gereken kimyasal, petro-fiziksel özellikleri geniş bir literatür taraması neticesinde elde edilen veriler ile sunulmaya çalışılmıştır.

Tablo 1. Farklı kömürleşme derecelerindeki kömürlerin kimyasal, elementer bileşim özellikleri ile kalori değerleri (Orem ve Finkelman, 2003; Miller, 2011; Speight, 2015).

Kömürleşme Derecesi	Kimyasal Özellikler				Elementer Bileşim					Atomik Oranlar		Kalori Değeri (MJ/kg)
	Nem	Sabit Karbon	Uçucu Madde	Kül	H	C	N	O	S	H/C	O/C	
Antrasit	3-6	>98	<2	4-15	1.5-3.5	75-85	0.5-1	5.5-9	0.5-2.5	0.25	0.05	30.23-34.89
Metaantrasit		92-98										
Antrasit		86-92										
Semi antrasit												
Bitümlü	2-15	78-86	14-22	4-15	4.5-6	65-80	0.5-2.5	4.5-10	0.5-6	0.5-0.75		>32.56
Düşük Uçuculu											0.05	
Orta Uçuculu		69-78	22-31								-0.1	
		<69	>31							0.6-0.75	0.1	
Yüksek Uçuc. A												
Yüksek Uçuc. B												30.23-32.56
Yüksek Uçuc. C												24.42-30.23
Alt Bitümlü	10-25	30-50	28-45	3-10	5.5-6.5	55-70	0.8-1.5	15-30	0.3-1.5	0.75-1	0.15	24.42-26.74
Alt Bitümlü A												22.09-24.42
Alt Bitümlü B												
Alt Bitümlü C												
Linyit	25-45	25-40	24-32	10-50	6-7.5	35-45	0.6-1.0	38-48	0.3-2.5	0.8-1.2	0.2-0.5	9.3-19.3

1.1. Gazlaştırma sürecinin tarihsel gelişimi

İlk olarak 1860 yılında K.W. Siemens tarafından uygulanan kömür gazlaştırma prosesi 1920- 1950 yılları arasında teknolojik olarak önemli gelişmeler göstermiştir. İlk patent 1909 yılında Büyük Britanya’da A.G. Betts tarafından alınırken, 1912’de William Ramsey Durham’da (İngiltere) ilk saha testini gerçekleştirmiştir. Birinci Dünya savaşı nedeniyle askıda kalan proje 1928-1939 yılları arasında Sovyet araştırmacılar tarafından tekrar ele alınmış ve ilk yer altı testi Donets ve Moskow kömür havzalarında gerçekleştirilmiştir [8].

2. Dünya Savaşından sonra başlayan enerji kıtlığı ve Sovyetler birliğinin geliştirdiği yeni teknolojinin başarılı sonuçları 1947-1950 yılları arasında İtalya, İngiltere, Fransa, Belçika ve Amerika’da UCG testlerinin yapılmasını sağlamıştır. Fakat bu testlerin hiçbiri endüstriyel ölçekte ve sürdürülebilir bir gelişim sağlayamamıştır. Buna karşın Sovyetler Birliği’ndeki çalışmalar devam ettirilmiş, Shatsky, Angren ve Yuzhno-Abinsk’de yeraltı gazlaştırma ile şehir elektriği üretilmiştir [8].

1950’li yıllardan itibaren taşkömürünün koklaştırılma sürecinde yan ürün olarak üretilen benzen ve asfalt, başlıca boya ve ilaç sanayiinde hammadde olarak kullanılmıştır. 1973 yılında etkisi görülmeye başlanan 1. petrol krizi nedeniyle kömürün teknolojik olarak dönüştürme süreçlerine (gazlaştırma ve sıvılaştırma) olan ilgi de yeniden artmıştır [8]. 1995 yılından itibaren dünyanın pek çok ülkesinde yaygın bir şekilde kullanılmaya başlanan gazlaştırma teknolojisi günümüzde en hızlı gelişen AR-GE ve uygulama konularından birisi haline gelmiştir.

Günümüzde Çin, ABD ve Güney Afrika gibi ülkelerin liderlik yaptığı 28 ülkede aktif haldeki gazlaştırıcı sayısı 863 adettir. Kömür gazlaştırma teknolojisini 1950’lerden sonra en etkin uygulayan ülke ise Güney Afrika’dır [9].

1.2. Türkiye’de gazlaştırma sürecinin gelişimi ve güncel durum

Bilindiği üzere ülkemiz özellikle fosil yakıtlar (petrol, kömür ve doğal gaz) açısından sınırlı kaynaklara sahiptir ve enerji ihtiyacının önemli kısmını ithalatla karşılamaktadır. Ülkemizde termik santraller ve evsel yakıt olarak kullanılan kömürler kül, nem ve kükürt oranları yüksek, ısıl değerleri düşük olan linyitlerden oluşmaktadır [10]. Küresel ölçekte hızla artan temiz kömür teknolojileri araştırmalarına ülkemizde de üniversiteler veya araştırma merkezlerinde yapılan çalışmalarla katkı sağlanmaktadır [11].

Gazlaştırmanın Türkiye’deki öyküsü Azot Sanayii T.A.Ş.’nin kurulması ile 1955’te başlamış

olmasına rağmen, 2008 yılına kadar etkin bir araştırma veya uygulama gerçekleştirilmemiştir. TKİ'nin 2008 yılında başlattığı temiz kömür teknolojilerine yönelik Ar-Ge çalışmaları ile bu konu tekrar gündeme alınmıştır. TKİ tarafından, 2009 yılından itibaren Soma, Tunçbilek ve Seyitömer kömürlerinin gazlaştırılması ile ilgili çeşitli test ve analiz çalışmaları yapılmış, Soma ve Tunçbilek kömürlerinin bu tip dönüşümler için uygun özellikte olduğu belirlenmiştir [11], [12]. Tunçbilek kömürlerinde gazlaştırma pilot tesisi inşasına başlanmış ve 2012 yılında devreye alınmıştır. Soma'da ise 2012 yılında ticari amaçlı "Soma Kömür Gazlaştırma Projesi"nin yapılmasına karar verilmekle birlikte, ilk yatırım maliyetinin yüksekliği ve teknoloji transferi gerektirmesi nedeniyle proje rafa kaldırılmıştır. Petrol ve doğal gaz kaynaklı gazlaştırma tesisleri ise; 2018 de açılan Soccar Star (İzmir), Tüpraş (İzmir), Gemlik Gübre (Bursa) ve Kocaeli (İzmit) Rafinerileridir.

2. Kömür Gazlaştırma Teknolojisi

2.1 Gazlaştırma teknolojisi nedir?

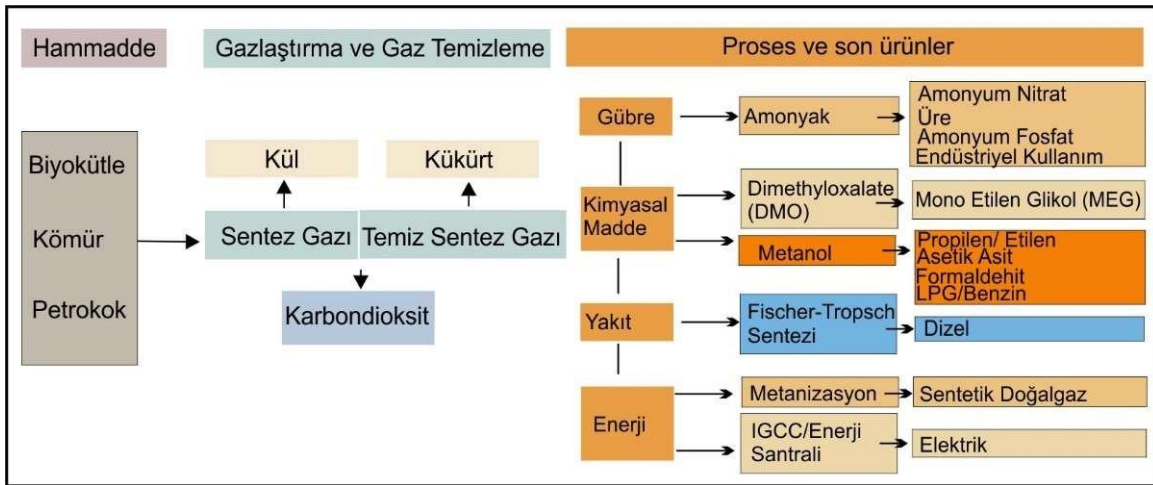
Gazlaştırma, kömür, petro-kok, biyokütle, evsel veya sanayi atıkları gibi karbonca zengin herhangi bir maddenin yüksek ısı ve basınç (>700 °C ve <10 MPa) altında oksijen ve buhar kullanılarak, yanma olmaksızın, kimyasal reaksiyon yoluyla sentez gazına (sentetik gaza) dönüştürülmesidir [13], [14]. Sentez gazı (syngas); genel anlamda %30-60 oranında karbon monoksit, %25-30 hidrojen, %0-5 oranında metan, %5-15 oranında CO₂, su buharı, kükürt, hidrojen sülfat ve amonyak içermektedir. Bu gaz, sonrasında bir dizi işlemde geçirilerek; gübre (amonyak, üre), boru hattına uygun sentetik doğalgaz (SNG), hidrojen ve ulaşımda kullanılan yakıtlar (dizel ve jet yakıtı), petrokimyasallar, metanol, etanol, polietilen (PE), polipropilen (PP), Dimetil Eter (DME) ve asetik asit gibi yüksek katma değerli ürünlere dönüştürülebilmektedir. Sentez gazı ayrıca elektrik enerjisi üretiminde Entegre Gazlaştırma Kombine Çevrim Teknolojileri vasıtasıyla (IGCC: Integrated Gasification Combined Cycle) yüksek verimle ve daha çevreci olarak tüketilmektedir

2.2. Gazlaştırma süreci

Yakma işleminden farklı olarak, kömürün gazlaştırılması, sınırlı miktarda oksijenle eksik yanmasını ifade eder. Esas olarak kömürün kül olmayan kısmının orijinal hammadde ile ısı değeri mümkün olduğunca yüksek olan gaza dönüştürülmesini amaçlar [15]. Kömür gazlaştırma işlemi başlıca, dehidrasyon, piroliz, yanma ve gazlaştırma aşamalarından oluşmaktadır (Şekil 1). Gazlaştırma işleminde karbondioksit yakalama ve depolama

amaçlanıyorsa, bahsedilen adımlara ek olarak su-gaz kayması ve metanlaşma reaksiyonları da yer alır. Kömürden gaz üretimi, yer üstü ve yer altı gazlaştırma prosesi olarak iki şekilde yapılmakta, gazlaştırıcı olarak su buharı, hava, H₂, CO₂, O₂ veya bunların karışımları kullanılmaktadır [16]. En basit ifadeyle bu süreç; öğütülmüş ve kurutulmuş kömür numunelerinin buhar ve hava veya oksijen ile gazlaştırıcıya beslenmesi ile başlar (Şekil 1). Gazlaştırma reaksiyonunun yüksek basınçta (10 MPa'ya kadar) ve daha yüksek sıcaklıklarda, genellikle 800 °C ile 1900 °C arasında olması beklenir.

Gazlaştırma ortamı, reaksiyon ürününü büyük ölçüde etkilemektedir [16]. Yeraltı kömür gazlaştırma (UCG-YKG) prosesi kalorifik değeri düşük olan veya klasik madencilik yöntemleriyle çıkarılmayan kömürlerin, oksijen (oksijen, zenginleştirilmiş hava, hava) ve buhar ile yanabilir bir gaz (yapay gaz) haline dönüştürülmesinde kullanılan bir yöntemdir (Şekil 2). Yapay gaz (syngas, sentez gazı) içeriğinin çoğu karbon monoksit (CO), karbon dioksit (CO₂), hidrojen (H₂), ve metandan (CH₄) oluşmaktadır.



Şekil 1. Gazlaştırma prosesinin genel süreci ve elde edilen ürünler

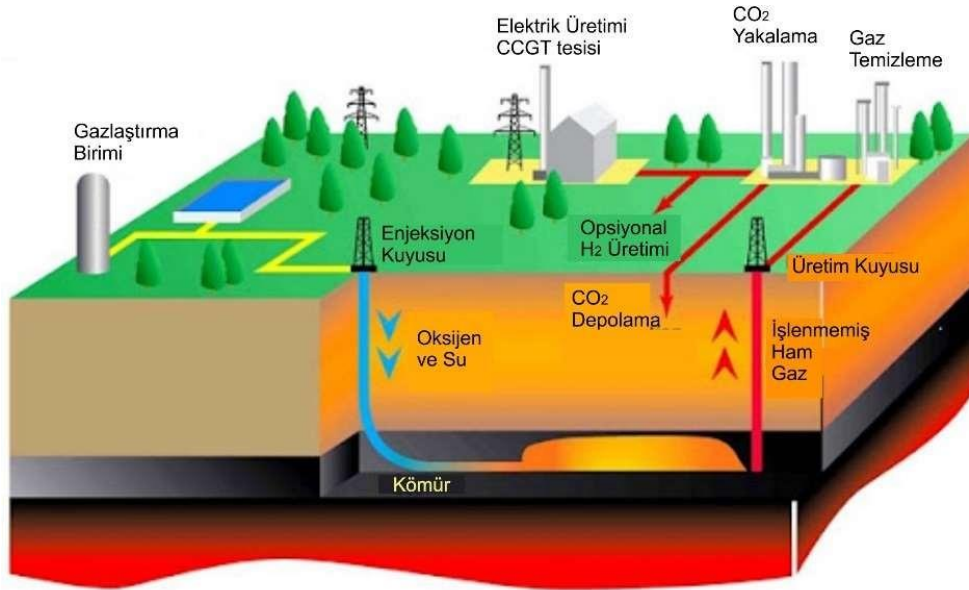
Gazlaştırma için kullanılacak gazlaştırıcı türü, hammadde olarak kullanılacak kömürün cinsi, üretilen gazın özelliği ve kalorisine göre seçilmektedir. Genelde gazlaştırma reaktörleri; Sabit yatak gazlaştırıcı (aşağı akışlı, yukarı akışlı), Akışkan yatak gazlaştırıcı, Sürüklemeli yatak gazlaştırıcı, Eriyik tipi gazlaştırıcı ve Plazma gazlaştırıcıdır.

3. Kömür kimyasal özelliklerinin temiz kömür teknolojilerinde oynadığı rol

Kömür, doğası gereği oldukça heterojen bir malzemedir [17]. Özellikle oluşumuna katkıda bulunan bitkisel malzemenin türü, bolluğu, oluşum ortamının fiziko-kimyasal özellikleri,

bataklık paleo-coğrafik özellikleri, kömürleşme süreci bu heterojen yapının daha da karmaşık hale gelmesine neden olurken, ticari ve bilimsel çalışmalarda farklı sınıflamalarla alt gruplara ayrılmaktadır. Tablo 1. Kömürleşme sürecinde geçirdiği tüm jeokimyasal, biyokimyasal süreçler kömürlerin bileşimlerini de doğrudan etkilemektedir. Basit bitkisel yapıların birikimi ile başlayan kömürleşme süreci kimyasal özelliklerine göre kovalent ve kovalent olmayan bağların olduğu heterosiklik monomerlerden oluşan çapraz bağlı bir makromolekül olarak tanımlanmasını sağlar [18].

Kömürün kimyasal yapısı bir ile üç halka arasında değişen ve alifatik zincirlerle bağlanan aromatik halkaların oluşturduğu katmanlardan oluşmaktadır. Kömürleşme sırasında, alifatik zincirde bulunan metil karbonlar aromatik karbonlara dönüşerek aromatik birimler arasındaki mesafeyi azaltır ve kimyasal yapı yavaş yavaş aromatik özelliğe dönüşür, daha fazla dayanıklılık ve sıklık kazanır [19], [20]. Bu süreç tamamlandığında kömür bileşimindeki nem ve uçucu maddeler kaybolurken, karbon ve kömürün birim ağırlığı başına düşen enerji miktarı (kalori) artar.



Şekil 2. Yeraltı gazlaştırma teknolojisi işlem süreci ve sistem unsurları

Kömür kimyasal bileşimi mekanik davranışını da büyük ölçüde etkilemektedir. Organik maddenin bileşimi ve ayrışma derecesi, kimyasal yapıyı değiştirirken, farklı kömür mukavemeti ve elastisite modüllerine de neden olmaktadır [19], [21], [22], [23]. Düşük dereceli kömürler yüksek konsantrasyonda alifatik karbon (Ca1-Ca1), yüksek dereceli

kömürler ise aromatik-alifatik karbon ($C_{ar}-C_{al}$) ve aromatik karbon ($C_{ar}-C_{ar}$) bağlarıyla karakteristiktir. Bu alifatik ve aromatik karbon bağları, maksimum 450 kJ/mol yüksek bağ enerjisine sahip aromatik karbon bağları ile farklı bağ enerjilerine sahip olup, alifatik karbonlarınki 300 kJ/mol'dür [19], [24]. Bağ enerjilerindeki artış, kömür mukavemetini etkiler ve dolayısıyla kömür olgunlaştıkça mukavemeti de artar.

Kömür klit veya kırıklarında dolgu şeklinde bulunan kalsit mineralleri, partiküller arasındaki taneler arası gerilimi azaltır ve bu da kömürün gözenekliliğini ve geçirgenliğini artırarak kömürün sürtünme ve kohezyon mukavemetini etkiler [25]. Ancak nemsiz (kuru) koşullar altında kalsit mineralleri, yüksek direnci nedeniyle kömürün Young Elastisite Modülünün iyileşmesine neden olur [26]. Normalde kamalar, kırıklar veya gözenek boşluklarında bulunan kil mineralleri, mineral veya maseral fazda kırılmaya yol açan su adsorpsiyonu ile şişmeye karşı oldukça hassastır. Kırılma, kömür yapısında depolanan elastik enerjiyi tüketir ve giderek azalması, kömürün mekanik mukavemetinde düşüşe neden olur [25], [27].

3.1 Karbonizasyon (Koklaşma)

Kömürün, oksijensiz (veya inert) ortamda ısıtılması ile karbon içeriğinin yükseltilmesi karbonizasyon veya koklaşma olarak tanımlanır. Kömürün, havasız ortamda ısıtılması sonucunda yapısındaki organik grupların parçalanarak gaz ve yoğunlaşabilir katran olarak kömürden ayrılma süreci sonucunda elde edilen karbon yüzdesi çok yüksek, katı maddeye de 'kok' denir. Kömürlerin ısı işleme tabi tutulması esnasında, katran çıkışı (sıvı ürünler) 550- 600 °C arasında son bulurken, gaz çıkışı 900-1000 °C'a kadar devam etmektedir. Eğer karbonizasyonun amacı sıvı ürün eldesi ise, o zaman 600 °C'ye kadar ısıtmak yeterlidir. Ancak hedef metalürjik prosesler için kok üretimi ise, karbonizasyon sıcaklığı yüksek (900-1000 °C) olur. Kok, bir yakıt kaynağı olarak önemli olmakla birlikte, indirgenmiş demiri karbonize etmesi nedeniyle metalürjik işlemler için de oldukça önemlidir [28].

Koklaşma özelliği, her kömürde olmayıp sadece belirli bir grup taşkömüründe vardır. Koklaşma özelliği olan kömürler, 350-500 °C arasında yumuşayarak akışkan (koyu bir hamur şeklinde) hale gelirler ve buna kömürün plastikleşmesi adı verilir. Karbonizasyon kömür özelliklerinden oldukça etkilendiği için, uygun kömür seçimi ile kok kalitesinin kontrol edilmesi de çok önemlidir. Bunlar;

3.1.1 Organik bileşim ve kömürleşme derecesi

Kömür oluşumu sırasında maserallerin türü, değişim/dönüşüm derecesi, üretilen kok kömürünün özelliklerini doğrudan etkilemektedir [28], [29]. Bazı maserallerin çeşitli sıcaklık aralıklarında sahte-sıvı (pseudo) bir malzeme olarak hareket etmesi özellikle kok ve koklaştırma işlemlerinin mukavemetini etkilemektedir [30].

Kömürün kalitesi arttıkça alifatik karbon yapısı azalır, aromatik karbon yapısındaki artışla moleküler yapısı düzene girer [28], [31]. Bu yapı, aromatiklerin daha kararlı özelliği ve reaksiyonlar için daha iyi koşullara ihtiyaç duyması nedeniyle, daha fazla reaktif olmayan yapı anlamına gelir. Bu nedenle, yüksek dereceli kömürler daha reaktif malzeme gerektirdiğinden karbonizasyon işlemi için uygun değildir, daha alifatik yapıya sahip düşük dereceli kömürler tercih edilir.

3.1.2 Kimyasal bileşim

Kömürlerin sabit karbon ile uçucu madde içeriği katran, petrol ve kok verimini belirlemektedir. Özellikle yüksek uçucu bileşiklere sahip reçinelerin ve sporların varlığı ile gelişen yüksek uçucu içerik, kömürün petrol ve katran verimini artırır. Koklaştırma için genellikle %15-45 aralığında uçucu madde içeren kömürler tercih edilmektedir [28], [29]. Kok üretimi, karbonlaştırılan kömürün türünden bağımsız olarak sabit karbon miktarı ile doğrudan ilişkilidir ve karbon artışı doğrudan kok üretimini artırır. Yüksek kalorifik değer, karbon ve kül içeriği, yüksek füzyon sıcaklıklarına sahip kömür, biraz daha sert ve daha az kırılabilir olan kok üretimine neden olurken [30], aynı miktarda uçucu madde içeren kömürlerdeki daha düşük oksijen oranı katran verimini düşürür.

Yüksek nem, azot, hidrojen ve oksijen içeriğine sahip kömürler, büyük hacimlerde kok gazı üretimini sağlar. Ancak, üretilen kok genleşme eğilimindedir ve fazla genleşen kömürler kok fırınlarına da zarar verebilmektedir [30], [31]. Düşük nem içeriği ise kok kalitesinin artmasını sağlar. Özellikle düşük kömürleşme değerli kömürlerde (linyit gibi) nem oranının azaltılabilmesi için proste kuru kömür şarj aşamaları geliştirilmiştir ve bu, karbonizasyon sırasında daha az ısı kullanılmasını, verimin artmasını ve kok kalitesinin iyileştirilmesini sağlamaktadır [32]. Kömürdeki az miktarda kükürt ve fosfor ise ürünlerin kalitesini etkileyen diğer bileşenlerdir. Fosfor, düşük sıcaklıklarda bir malzemede kırılabilirliği artırırken, kükürt, çeliğin mekanik özelliklerini olumsuz etkilemektedir [28].

3.1.3 İnorganik bileşim

Kömürlerin teknolojik değişim süreci için uygunluğu değerlendirilirken, külün bileşimine, özellikle Al_2O_3 , SiO_3 ve alkalilerin varlığına çok dikkat edilmelidir. Silika, sıcak metalin silikon içeriğini, alümina ise cürufun akışkanlığını etkilemektedir [25], [28]. Külde alkalilerin varlığı, fırında yüksek sıcaklıklı alanlarda süblimleşmelere yol açmaktadır [33], [34].

3.1.4 Mineral madde içeriği

Kömürün karbon içeriği ve kalorifik değeri külün cüruf olarak uzaklaştırılması için gerekli olan ek akı gereksinimi ile ters orantılıdır. Mineral madde, dolayısıyla yanma sonrasında giderek artan kül miktarı fırının ısı dengesini etkileyerek yakıt tüketimini de artırır [28]. Ayrıca, kok reaktivitesi ve alkali minerallerin etkilerini katalize etme özellikleri nedeniyle fırın işleminin kararlılığı üzerinde de olumsuz etkiye sahiptir [35], [36], [37].

3.1.5 Kömür öğütülebilirliği ve işlenebilirliği

Kömürün öğütülebilirliği doğrudan maserallerin bileşimi ile ilgili olmakla birlikte, kömürleşme derecesinden ve bileşimdeki mineral madde miktarından da etkilenir. Bitümlü kömür, linyit gibi kömür tiplerinden ziyade öğütülebilirlik indeksi 80 olan düşük uçucu metalürjik kömürler en kolay öğütülen gruptur [38]. Genellikle kömür işlenebilirliğinin zayıf olması, taşıma sistemindeki yoğun faz için transfer hatlarının tıkanmasına [39] ve sistemin tutuşma özelliğinin etkilenmesine neden olur.

3.2 Karbon fiber (elyaf) üretimi

Karbon fiber (CF) veya karbon elyaf, teknoloji ürünü ipliksi bir tür maddedir. Başlıca bileşimleri karbonlaşmış akrilik elyafıdır (orlon, katran ve naylon). Bileşimin yapısı çelikten 4,5 kat hafif olmasına rağmen 3 kat daha dayanıklıdır. Bununla birlikte yüksek mukavemet, düşük yoğunluk, kolay üretim yöntemi ve korozyon direnci nedeniyle havacılık uygulamaları, uzay uygulamaları, spor araç gereçleri, karayolu taşıtları, askeri amaçlı malzemeler, elektronik malzemelerin yapımı için yaygın şekilde kullanılmaktadır. Karbon fiber, kömür ve petrol gibi karbonlu doğal kaynakların damıtılması yoluyla üretilmektedir. Metalürjik kok üretimi sırasında karbonizasyon işleminin bir yan ürünü olan kömürden çıkarılan zift, farklı karbon malzemelerinin üretimi için hammadde olarak gerekli olan değerli bir aromatik hidrokarbon kaynağı oluşturur [40], [41], [42], [43], [44].

CF'lerin verimli üretimi için, sırayla kimyasal yapı (kimyasal bileşim), yapısal moleküler ağırlık gibi kömür parametreleri önemlidir.

3.2.1 Kimyasal yapı ve bileşim

CF üretiminde kullanılan ziftin bileşimi üzerinde özellikle oksijen bağ yapısı oldukça etkilidir. Yüksek oksijen oranlarına sahip kömür özütlerindeki oksijen atomları, ziftin ana bileşenleri olan aromatik karbonlara doğrudan bağlı değildir. Bunun yerine, mevcut enerji bir reaksiyon için nispeten düşük olduğunda hidrojen atomlarına bağlanırlar. Düşük dereceli kömürlerin kimyasal yapılarında olduğu gibi CH-zincir kuyruğunda konumlanan oksijen atomu, kömürü giderek daha reaktif hale getirir ve bu tip kömürden liflerin eğrilmesini son derece zorlaştıran bu yüksek reaktivitedir [45], [46]. Ayrıca karbon-karbon atomlarının çift bağı da önemlidir. Güçlü bir çift bağ, oldukça kararlı, güçlü bir aromatik yapının da göstergesidir. Ancak, bu aromatik yapı, kömürden döndürülebilir davranışa sahip bir zift elde edilmesi için gereken yapısal zincire ulaşmasını zorlaştırma eğilimindedir [40], [41], [46] [47].

Alifatik, düşük moleküler yapıli bileşenler, yani metil grupları, zift döndürülebilirliği için gereklidir. İki aromatik halkayı bir köprü gibi birbirine bağlayan karbonlar, ham maddenin geliştirilmiş doğrusallığı nedeniyle daha ince çaplı CF'lerin üretilmesini sağlar [40], [41], [47]. Kömür bileşimindeki az miktarda, özellikle, bitümlü kömür gibi yüksek dereceli kömür ve karbonizasyon için uygun olduğu düşünülen, yüksek alifatik karbon içeriği, daha döndürülebilir bir lineer yapı ile sonuçlandığından, onu CF'nin döndürülmesi için bir zorluk haline getirir [40], [41], [46], [47]. Kömür katranı ziftini petrol zifti gibi diğer öncü maddelerle karıştırmak ve kömür katranını çözeltiye veya ısıl işleme tabi tutmak, elde edilen öncül ziftin kalitesini de iyileştirebilmektedir.

3.2.2 Moleküler ağırlık dağılımı

Kömürün moleküler ağırlığı CF üretimi için oldukça önemlidir. Yüksek karbon-hidrojen mol oranı, polisiklik yapı nedeniyle büyük moleküler ağırlığa neden olmaktadır. Döndürülebilir ziftlerin verimini artırmak için damıtma sıcaklığının da artırılması gerekir [40], [41], [46], [47]. Öte yandan, yüksek oranda düşük moleküler ağırlıklı bileşikler nedeniyle eğirme işlemi sırasında açığa çıkan uçucu maddeler liflerin kolay kırılmasına neden olmaktadır. Ayrıca, sabit olmayan bir moleküler ağırlık dağılımı lifin kalınlığının da

tek tip olmamasına neden olmaktadır [46].

3.2.3 Akışkanlık

Karbon elyaf üretimi için gerekli öncü ziftin hazırlanması sırasında kömür akışkanlığı önemli bir özelliktir ve mezofaz gelişiminin kontrol edilmesi sırasında hayati önem taşır. Ziftin viskozitesi, damlacığın ilk şeklini, jetin yolunu ve lif çapını olumsuz etkileyebilmektedir. Viskozite arttığında lif çapı artar ve bu da düzlem ve döndürebilirliği olumsuz yönde etkiler [44], [48], [49]. Kömür katran zifti, işlem sırasında açığa çıkan ısıyı artırarak liflerin stabilizasyonu için tüketilen enerjiyi azaltıp, stabilizasyon sürecini kolaylaştırdığı için uygulanabilir bir öncü alternatif sunar, yani yüksek reaksiyon ısısı ile en aza indirilmiş stabilizasyon sıcaklıkları verimli bir ısı işlem stabilizasyon süreci için gereklidir [48]. Ek olarak, yüksek aromatikliği, yüksek yumuşama noktasına sahip ziftin sabit bir şekilde döndürülmesi için gerekli bir kalite olan yüksek termal stabilitenin göstergesidir, çünkü eriyik eğirme normalde yumuşama noktasından 50 °C daha yüksek bir sıcaklıkta gerçekleştirilmektedir [40], [41], [46], [47].

3.3 Kömür gazlaştırma

Kömür gazlaştırma, sentez gazı olarak adlandırılan gaz halinde bir yakıt üretmek için hava, oksijen, buhar veya bunların karışımı ile gerçekleşen bir kömür reaksiyonunu olarak tanımlanabilir. Gazlaştırma işlemi sırasında kömürün başlıca reaktivitesi, kül ve cüruf özellikleri, parçacık boyutu ve kömür topaklanma ve şişme özellikleri önemlidir [50]. Ayrıca, kömürleşme derecesi, nem, organik bileşim (bileşimdeki maseraller), mineral madde içeriği, kömür gözenekliliği ve yüzey alanından etkilenmektedir.

3.3.1. Kömür reaktivitesi

(1) Kömürleşme derecesi

Kömürleşme derecesi, aslında paleotopografya ve paleoklim ile birlikte kömürleşme sürecine de bağlıdır. Kömürleşme ile kömürün organik ve inorganik bileşimi, kimyasal özelliği, gözenek yapısı değişiklik gösterir [51], [52], [53]. Kömür minerallerinin katalitik etkisinin, düşük dereceli kömürler için reaktivitenin başlıca kontrol faktörü olduğu, yüksek dereceli kömürlerin reaktivitesinin ise esas olarak kömür matrisinde bulunan mevcut aktif alanlar tarafından kontrol edildiği bilinmektedir [54].

Düşük dereceli kömürlerin organik bileşimleri yüksek uçucu madde, bol heteroatom ile az

miktarda aromatik yapıdan oluşur. Yapılarında ayrıca yüksek dereceli kömürlere kıyasla daha açık gözenekler ve artan oksijen-fonksiyonel gruplar bulunur [50]. Yüksek uçucu madde oranları, katalitik mineraller, karboksilik asitler, fenolik-fonksiyonel gruplar, yüksek konsantrasyonlu oksijen-fonksiyonel grupları, artan makro gözenek miktarı ve katalitik inorganik bileşenler düşük dereceli kömürlerin yüksek reaktivitesine katkıda bulunmaktadır [55], [56], [57]. Düşük dereceli kömürlerin yüksek nem içeriği, yanma alanındaki sıcaklığı, dolayısıyla gazlaştırma işleminin termal verimini düşürmektedir. Bunun sonucu olarak, ısı değeri artırarak sentez gazının kalitesini iyileştirmek için düşük dereceli kömürlerin kömür besleme oranlarının yüksek dereceli kömürlerden daha fazla olması gerekmektedir [50], [58], [59], [60].

(2) Organik bileşim (kömür maseralleri)

Kömürün organik yapısı vitrinit, inertinit ve liptinit/eksinit olarak üç maseral grubundan oluşmaktadır. Dönüşüm sürecinde kömür bileşiminde bulunan her bir maseral farklı tepki verdiği için bu konu oldukça önemlidir [17], [61]. Kömür gazlaştırma işlemi sırasında maserallerin davranışsal özellikleri aşağıdaki gibidir:

Vitrinit—odunsu dokulardan oluşan ve kömürlerde en bol bulunan maseral grubudur. Nitelikleri ve reaktivitesi kömürün rankına göre değişir. Vitrinitçe zengin kömürler, yüksek gözenekli yapıya sahip ve katalitik aktivitesini geliştiren kalsiyum ve potasyum başta olmak üzere büyük miktarda mineral madde içeren özelliكتedir. Aslında, vitrinitçe zengin kömürler, minerallerin varlığından bağımsız olarak yüksek gazlaştırma reaktivitesine sahiptir [62].

Liptinit/exinite—bu maseral grubu, sporlar, yaprak kütikülleri, bitki algleri gibi hidrojen açısından zengin bitkisel kaynaklardan oluşur ve çok reaktiftir. Şişme veya topaklaşma olmamasına rağmen, ısıtma sırasında erime kapasitesine sahiptir ve dolayısıyla kütle oranının büyük bir kısmı piroliz sırasında kaybolur [63], [64].

İnertinit—karbonca zengin, biyolojik olarak parçalanmış veya bataklık ortamında oksidasyon ya da yangınlardan etkilenen bitki parçalarından oluşan, reaktivitesi en düşük maseral grubudur. İnertinit, ısıtmaya maruz kaldığında yumuşamaz (erimez) ve piroliz yoluyla kütesinin sadece küçük bir miktarını kaybeder. Sonuç olarak CO₂'ye karşı tepkisizliği nedeniyle zayıf bir gazlaştırma maddesidir. İnertinit bakımından zengin

kömürler, yüksek derecede kristalli dokuları ile yüksek oranda düzenlenmiş yapıdadır [65]. Ayrıca, çok fazla aromatik ve polikondens içerikli olmaları nedeniyle evsel yakıt olarak yanma ve gazlaştırma teknolojileri için uygundur [65], [66].

Özetle, gazlaştırma sırasında kömürün karbon yapısındaki dönüşümden inertinit ve vitrinit sorumludur, mineral maddedeki değişim ise inertinit varlığına bağlanmıştır [31], [33].

(3) Kömürün gözenekliliği ve yüzey alanı

Düşük dereceli kömürler, gazlaştırma işlemi sırasında oksijen buharı reaksiyonu için gerekli aktif bölgelere sahip, oldukça açık gözenekli yapıya sahiptir. Kömürün reaktifliği ile mikro gözenekliliği arasında, tüm yüzey alanıyla doğru orantılı, aktif yüzey alanına dayalı bir ilişki bulunmaktadır [50], [57], [67]. Aslında, gazlaştırma reaksiyonları, mikro gözenekler yerine makro gözeneklerin yüzeyinde gerçekleşir [68]. Bununla birlikte, aktif bölgelerin konsantrasyonu veya yüzey alanı reaksiyonu ile gaz halindeki reaktanların aktif bölgelere erişilebilirliği arasında bir ilişki vardır, bu da gözeneklerin yapısının kömür reaktivitesi ile bağlantılı olabileceğini gösterir [69]. Kömür gözenekliliği için kritik bir değere (%70-80) ulaşıldığında, ince öğütülmüş partiküller halinde parçalanma meydana gelir, böylece reaktivite iyileştirilir, dolayısıyla kömür dönüşümü sağlanır [70].

(4) Kömür bileşimindeki mineral madde

Gazlaştırma için kullanılan kömürlerde en yaygın bulunan mineraller, başlıca kaolinit olmak üzere az miktarda kuvars, illit, dolomit, kalsit, pirit ve eser miktarda rutil ve fosfatır [25], [33]. Kalsit ile dolomit vitrinit maseralleri ile, Ca ve Ti organik madde ile ilişkilendirilen inorganik elementlerdir.

(5) Kömür minerallerinin etkisi

Kömürdeki mineral maddenin karbon matrisi ile etkileşimi kömür reaktivitesi üzerinde oldukça önemlidir. Mineral madde, yüksek dereceli (ranklı) kömürlerde olduğu gibi karbon matrisinin içine gömülü veya karbon matrisine bağlı ayrı taneler şeklinde olabilir. Gömülü mineral madde yüksek bir özgül ısı kapasitesine sahiptir ve daha fazla ısıyı emerek sıcaklık düşüşüne ve ardından düşük kömür reaktivitesine neden olmaktadır [71]. Gözenekler içinde tutulan ve/veya karboksilik asitlere kimyasal olarak bağlanan çözünmüş tuzlar şeklindeki mineral madde ve değişebilir iyonlar şeklindeki fenolik gruplar ise düşük dereceli kömürlerin reaktivitesi üzerinde yüksek dereceli kömürlerden daha güçlü bir etkiye sahiptir

[72]. K^+ , Na^+ , Ca^+ gibi inorganik metal iyonlarının da Mg^+ ve Fe^+ karboksilik asitleri veya fenolik grupları oluşturan hidrojen iyonları (H^+) ile iyon alışverişi yaptıklarında kömür reaktivitesi ve dolayısıyla kömür gazlaştırma hızı üzerinde büyük etkisi vardır. Ca_2^+ Ca ve CaO organik olarak kalsit ayrışması ile bağlanırken, su-gaz kayma reaksiyonunu teşvik ederek sentez gazı bileşimini etkilemektedir [50], [71], [73].

3.3.2 Kül ve cürufun özellikleri

(1) Mineral maddenin küle dönüştürülmesi

Teknolojik dönüşüm sürecinde işlem gören kömürde mineral maddenin soğuması kristobalit, manyetit, mullit, diyopsit ve anortit oluşumuna neden olmaktadır. Bu yeni oluşan fazlar ve özellikleri (kimyasal bileşim, füzyon sıcaklıkları ve cüruf viskozitesi), klinker, kül tortuları ve aglomerasyon, kirlenme ve korozyon riskini azaltmak için prosesten önce dikkate gidilmelidir. Herhangi birinin oluşumu, gazlaştırma işleminin verimini ve kapasitesini düşürecek, bu da güç maliyetinde artışa neden olacaktır [74]. Magnezyumoksit (MgO), demir oksit (Fe_2O_3), silika (SiO_2), kireç (CaO), alümina (Al_2O_3), titanyum oksit (TiO_2), alkali bileşikler (K_2O , Na_2O), bazı kükürt ve klorür bileşikleri, yüksek gazlaştırma sıcaklıkları altında demir açısından zengin kalsiyum ile birkaç farklı bileşik oluşturarak birbirleriyle reaksiyona girebilmektedir [75], [76], [77], [78], [79], [80].

(2) Kül füzyon sıcaklığı

Kül füzyon sıcaklığı, gazlaştırma işlemi sırasında külün erime davranışını tanımlamaktadır. Düşük dereceli kömürleri gazlaştırırken, erimiş kaynaşmış tortuların oluşmasını önlemek için çalışma sıcaklığının külün birleştiği sıcaklıktan daha düşük, yüksek dereceli kömürler için ise yüksek olması gerekir. Bu, erimiş ısıtılmış külün (cüruf) reaktör duvarlarından aşağı akmasına ve reaktörden kolayca boşalmasına izin vererek cüruf oluşumuyla ilgili zorlukları azaltacaktır [81]. Kül füzyon sıcaklığının, kül üzerindeki akış potansiyelini gösteren ağırlıkça % SiO_2 'nin artmasıyla azaldığı ve Al_2O_3 içeriğinin artmasıyla arttığı bulunmuştur [82].

(3) Cüruf viskozitesi

Kömürlerin kül füzyon sıcaklığı benzer olsa da cüruf viskoziteleri farklı olabilmektedir. Kül füzyon sıcaklığının kül mineral bileşimine bağlı olması nedeniyle de farklı cüruf davranış özellikleri görülebilmektedir [82], [83], [84]. Cüruf viskozitesi, külün sıcaklığından ve kimyasal bileşiminden büyük ölçüde etkilenmektedir. Sıcaklıklar düşük olduğunda cüruf daha viskozken, yüksek sıcaklıklar ani refrakter aşınmasına yol açar [85]. Cüruf viskozitesi artan alümina ve silika oranı ile artarken, CaO, FeO, MnO₂ ve MgO mineralleri olduğunda azalır [86].

(4) Kül kirliliği, Kül birikimi ve Aglomerasyon

Külde alkali metaller (alkali toprak metalleri, klorür, silikon, Na) ve kükürtün varlığı, bunların soğuk reaktör yüzeyleri veya boruların üzerinde birikmesine, sentez gazı akışına karışarak korozyona, cüruf oluşumuna ve kirlenmeye neden olabilmektedir [25], [34], [50]. Hatta emisyon kontrol cihazları ve diğer ekipmanlar üzerinde bile olumsuz etkileri söz konusudur [87]. Bu nedenle, inorganik maddelerin birikmesi, reaktör içindeki ısı transferini etkilemesi nedeniyle sistem verimliliğini önemli ölçüde değiştirmektedir. Egemen alkali türleri, klorürlerin yanı sıra sodyum ve potasyum hidroksitlerdir. Gazlaştırma işlemi sırasında kömürlerde bulunan az miktarda klor, sentez gazı soğutucularında biriken metal bileşiklerle etkileşime giren gaz halinde HCl üretir ve bu da FeCl₂, NaCl ve CaCl gibi klorürlerin birikimini sağlar [76]. Bu gazlar nihai son kullanım ekipmanının korozyona uğramasına neden olmaktadır. Kül aglomerasyonu ise reaktördeki basınç düşüşü ve reaktör performansının kararsız olması ile ilgili zorluklara ve dolayısıyla gazlaştırma için verim kaybına yol açmaktadır [88].

3.3.3 Kömür parça boyutu

Büyük boyutlu partiküller, kömürün reaktivitesini ve dolayısıyla sentez gazı kalitesini düşürme eğilimindedir. Ayrıca, reaktörde taşınma ve prosesi başlatma zorlukları da yaşanmaktadır. Düşük ranklı kömürlerin büyük partikül boyutları kullanılarak gazlaştırılması, klinker oluşumuna ve kanal oluşumuna yol açabilmektedir [89]. Daha ince (küçük tane boyutlu) kömür parçacıkları ise karbon dönüşümünü azaltarak sentez gazı üretimini azaltmaktadır [90].

3.3.4 Kömür topaklanması (kekleşme) ve şişmesi

Kömürün topaklanması ve şişmesi özellikle bitümlü kömürlerde görülen bir durumdur ve partiküllerin birbirine yapışarak, kümeler oluşturması metaplast olarak bilinen bir faza neden olur. Oluşan aglomera fazı, gazın akışını kesintiye uğratma ve bu nedenle termal verimliliği düşürme potansiyelindedir. Ancak, uçucu madde içeriği ağırlıkça %20'nin altına düştüğünde kömürün kekleşme potansiyeli de azalmaktadır [59]. Kömürün şişmesi, sistemin reaktivitesine, kömür parçalarının boyutu ve kullanılan kömürün yoğunluğu ile ilgilidir [70]. Ayrıca, kekleşme, hatların, ısı eşanjörlerinin, filtrelerin tıkanmasına ve kirlenmesine, dolayısıyla sistemin verimliliğini bozabilecek yüksek moleküler ağırlığa sahip katran oluşturmaya eğilimlidir [91].

3.4 Sıvılaştırma

Kömür sıvılaştırma, en basit ifadeyle kömürün sıvılara dönüştürülmesidir [58]. Kömürü sıvılaştırmanın doğrudan ve dolaylı olmak üzere iki yöntemi vardır; Hidrojenasyon olarak da bilinen doğrudan sıvılaştırma yöntemi, bir hidrojen verici çözücü kullanılarak doğrudan kömürden sıvı yakıtların üretilmesidir. Dolaylı sıvılaştırma işlemi ise Fischer-Tropsch (FTS) yöntemi uygulanır. FTS prosesi, gazlaştırma prosesinden elde edilen sentez gazını kullanır ve bunu, Grup VIII'den farklı katalizörler ile sıvı hidrokarbonlara ve ilişkili oksijenli bileşiklere dönüştürür. Ürün karışımı, karbon monoksitin hidrojen oranına bağlıdır [37], [92], [93]. Sıvılaştırma sürecine etki eden kömür parametreleri Tablo 2' de özetlenmiştir.

3.4.1 Kömürleşme derecesi

Kömürleşme derecesi, sıvılaştırma için en önemli kömür parametresidir (Tablo 2). Kömürlerin doğal süreç içinde hidrokarbon türüm potansiyellerini tahmin etmek için Tissot ve Welte [94] tarafından geliştirilen modelde, diyajenez evrim evresini (kömürün karbondioksit ve su olarak oksijeni önemli ölçüde kaybettiği bir evre) geçen ve katajenez evresine (organik madde ısıya maruz kaldığında petrol ve gaz oluşumu nedeniyle hidrojen ve karbonun kaybolduğu evre) ulaşan kömürler sedimanter havzalarda gömülme ile sıcaklık arttıkça ayrışma) hidrokarbon üretimi için büyük potansiyele sahiptir [17], [22], [23], [61], [94].

Kahverengi kömürden bitümlü kömüre, yani karbon içeriği %80-85 aralığında olan

kömürlere, geçişin yakınında yüksek bir sıvılaşma verimi elde edilmektedir [92]. Karbon içeriği %87 - 89 (orta uçucu bitümlü kömür) arasında olduğunda, sıvı hidrokarbon verimi keskin bir şekilde düşer. %90'dan fazla karbon içeriğine sahip yüksek dereceli kömürler (düşük uçucu bitümlü kömür ve antrasit) ise çoğunlukla reaktif değildir [92]. Hidrojenasyon sırasında parlak kömürün karbon içeriğindeki azalmayla birlikte petrol verimi azalırken, nem ve karbondioksit verimi artar [95]. Hidrokarbon verimi, ağırlıkça %30 dmf'ye yaklaşan yüksek oksijen içeriği ile sınırlıdır. Ayrıca, hidrojenasyon sırasında istenmeyen bir özellik olan nem içeriğinin de düşük olması gerekir [58], [92].

Tablo 2 Sıvılaştırma süreci üzerinde önemli etkisi olan kömür parametreleri [91]

Parametre	Değerlendirme Yöntemi	Açıklama	Referans
Boyutu Kömür Rankı (Kömürleşme Derecesi)	1. Petrografik Analiz 2. Kimyasil ve Elementel Analiz	1.Yüksek uçucu madde içeren kömürlerden daha fazla katran ve petrol damıtılabilir 2 Eşit uçucu madde içeriğine sahip ancak daha yüksek oksijen oranı olan kömürlerden daha az katran ve petrol damıtılır. 3 Kömürün sıvı yakıtlara dönüştürülmesi için hidrojen içeriği ve alifatik yapı oranı yüksek, basit aromatik yapılı, düşük oksijen ve azot içeriğine sahip kömürler tercih edilir. 4 Yüksek oksijen içeriği sıvı yakıtların üretimini sınırlar, kömürün hidrojen içeriği sıvı hidrokarbonların oluşumuna maksimum katkıda bulunur. 5 Kömür sıvılaşma potansiyeli, kömürleşmeyle azalır. 6 Düşük dereceli kömürlerden yüksek viskoziteli ürün elde edilir ve bu da pompalama güçlüğüne neden olur. 7 Düşük dereceli kömürler düşük verim verse de, düşük dereceli damıtıkların oranı, azalan kömür derecesi ile artar.	Davis ve diğ. (1976), Durie (1982), Bertrand (1989), Peters ve diğ. (2000), Vasireddy ve diğ. (2011), Singh ve diğ. (2013), Speight (2014), Singh ve Mrityunjay (2018a, b)
Oran	Mikroskopik Tanımlama	Yüksek oranda spor ve reçine içeren maseraller, dolayısıyla yüksek uçucu içerikli maddeler, büyük miktarlarda sıvı hidrokarbon ve katran verir.	Durie (1982), Falcon ve Snyman (1986), Suarez-Ruiz ve Crelling

	Megasko bik Analiz	Parlak kömürler, sıvılaştırma için mat kömürlerinden daha uygundur	(2008), Speight (2014)
	Kalori Analizi	1. Bantlı kömürler yüksek kalorifik değere sahiptir, dolayısıyla yüksek reaktif maseral oranı nedeniyle yüksek sıvılaştırma verimleri bulunur. 2. 0,8-0,9 aralığında yüksek H/C atom oranlarına sahip yüksek reaktif maseral içerikli (vitrit ve liptinit) kömürler sıvılaştırma işlemi için uygundur.	
	Rock-Eval Piroliz Analizi	Tip III kerojen ile ilgili maseraller, gazın yanı sıra petrol üretme kabiliyetine sahiptir, ancak bunların çoğu gaz türümü için daha uygundur.	
Mineral Madde İçeriği		1. Kömürdeki pirit, kömür hidrojenasyonu üzerinde katalitik etkiye maruz kalma eğilimindedir. 2. Alümino-silikat mineralleri, kömürün hidrojenasyonu sırasında yüksek sıcaklıklarda katalizör gibi davranır. 3. Kömürdeki kalsiyum tortu oluşmasına ve dolayısıyla ekipmanda tıkanmaya neden olur.	Durie (1982), Vasireddy ve diğ. (2011), Singh ve diğ. (2013)
Partikül		Parçacık boyutu ile kömürün sıvı ürünlere dönüşümü arasında negatif ilişki bulunur.	Neavel ve diğ. (1981), Giri ve Sharma (2000), McMillen ve Malhotra (2006), Li ve diğ. (2008a, b), Heydari ve diğ. (2016)

(1) Kimyasal yapı

Farklı kömür tiplerinin sıvılaştırma verimleri de farklıdır. Bu özellik ise kimyasal reaktiviteyi doğrudan etkileme potansiyeli olan kimyasal konfigürasyonla ilişkilidir [95]. Düşük dereceli kömürler daha fazla alifatik karbon ($C_{al}-C_{al}$) bağına sahipken, yüksek dereceli kömürlerde aromatik-alifatik karbon ($C_{ar}-C_{al}$) bağı ve aromatik karbon ($C_{ar}-C$) bağı yapıları görülür. Karbon içeriğindeki artış ise, aromatik karbon bağının artışı ile sonuçlanmaktadır [95]. Yüksek bağ enerjisine sahip aromatik karbonlarla alifatik karbonların ve aromatik karbonların bağ enerjileri farklıdır [19], [24]. Aromatik yapıyı parçalamak için daha fazla enerji gerekeceğinden, kömürün reaktivitesi de azalır, bu nedenle yüksek dereceli kömürlerin düşük senkron verimi oluşur [58].

(2) Porozite

Farklı kömürleşme derecesindeki kömürler, 50 nm'den büyük makro gözenekler, 2 nm ile 50 nm arasında değişen gözeneklere sahip mezo gözenekler ve 2 nm'den küçük gözeneklere sahip mikro gözenekler olmak üzere değişen gözeneklerden oluşan bir yapıya sahiptir. Kömürleşme süreci ile makro gözenekler azalırken, mezo gözenekler ve mikro gözenekler artar [96]. Kömür gözenekliliği en fazla doğrudan sıvılaştırma prosesini etkilemektedir. Bu nedenle kömürlerde yüzey alanı ve gözenek hacminin belirlenmesi, gazların ve sıvıların kömür parçacıklarının içine erişimi ile ilgili bilgi vermesi, yüzey alanı ile kimyasal reaktivite arasındaki korelasyonun kurulması için gereklidir [92].

3.4.2 Organik bileşim

Kömürün organik bileşimi (maseralleri), hidrokarbon üretme potansiyeli ile doğrudan ilişkilidir [97]. Kömürdeki organik bileşenlerin özellikleri, elde edilecek ürünlerin özellikleri ve verimi yanısıra, prosesin işleyişi açısından da büyük farklılık gösterir (Tablo 2). Genellikle sıvılaştırma kapasitesi en yüksek olan maseral türü füsendir. Başlıca kömür maseral gruplarından elde edilebilecek ağırlık bazında tahmini sıvı verimleri liptinit için %78-80, vitrinit için %6-10 iken, inertinit için %0-2'dir. Vitrinit maseralleri kolayca tepkimeye girer ve bu nedenle doğal termoplastik özellikleri sayesinde kömürün sıvı ürünlere dönüştürülmesine yardımcı olur. Liptinitlerin yüksek verimi, alifatik yapıların varlığından kaynaklanırken, inertinitler bir dönüştürme işlemi sırasında etkisiz kalırlar [17], [23], [98], [99]. Vitrinit ve eksinit bakımından zengin kömürlerin yüksek hidrojen içeriğine

sahip olduğu ve bileşimde artan hidrojenin de sıvılaştırma ürünlerini arttırdığı söylenebilir [100], [101].

Genel olarak, kömürün sıvılaştırmaya uygun kabul edilebilmesi için, organik maddesinin %10 - 20 Tip I kerojen veya %20 -30 oranında Tip II kerojen bileşimine sahip olması gerekir [102]. Tip I kerojen, çeşitli tortul ortamlardan gelen yüksek alifatik içerikli farklı bir organik maddeden oluşurken, Tip II, açık denizlerde ve gölssel ortamlarda, tatlı sularda bulunan planktonik organik madde ile ilgilidir [61].

3.4.3 Kömür partikül boyutu

Parçacık boyutu, kömür sıvılaştırma işlemi sırasında önemli bir parametredir. Küçük boyutlu partiküllerin ekstraksiyon verimleri artan kömür yüzey alanı ve çözücünün kömür yapısına daha kolay nüfuz etmesi nedeniyle artmaktadır ve bu da sistemin verimliliği için önemli bir parametre olmasını sağlar [93]. Büyük partiküllerde ise, partikülün merkezine yakın bölgelerde gelişen bir reaksiyon nedeniyle serbest radikaller artar ve bu sıvılaştırma sırasında istenmeyen, kararlı, yüksek moleküler ağırlıklı ürünlerin oluşmasına neden olur [103], [104], [105].

3.4.4 İnorganik madde

Kömürün yanmayan kısmını oluşturan, çeşitli mineral ve mineral gruplarının oluşturduğu yapı genellikle heterojen özelliktedir. Kömürün sıvılara dönüştürülmesi sırasında kalsiyum karbonat gibi bileşiklerin oluşumu sistem ve ekipmanda tıkanma sorunları oluşturur, bu da doğrudan sistem verimini, sıvı ürünlerin dağılımını ve reaktör kapasitesini olumsuz yönde etkiler. Ayrıca, pirit ve alümino-silikatlar sıvılaştırma için katalizör olarak etki etmektedir. Bu nedenle, kömürün kül içeriğinin ağırlıkça %10'dan düşük olması tercih edilir [58], [93].

Sonuçta, %0,57-0,62 arasında değişen vitrinit yansıtması (Ro), %72 - 96,8 reaktif maseral içeriği ve %29,4-57.1 aralığında uçucu madde içeriği ile 0,73-0,87 arasında değişen hidrojen/karbon atom oranına sahip kömürler sıvı ürünlere dönüştürmek için uygun özelliklerde kabul edilir [106].

4 Tartışma

Kömür kullanım alanlarının belirlenmesinde kömürün fiziksel ve kimyasal özellikleri esastır ve kömürleşme derecesi, diğer tüm kömür parametrelerini etkilediği için birincil faktör olarak kabul edilebilir. Kömür özelliklerinin karbonizasyon, karbon fiber üretimi,

gazlaştırma ve sıvılaştırma üzerindeki nihai etkisi Tablo 3'de özetlenmiştir.

Aynı kömür sahasında bile olsa, genellikle kömür damarlarının kömürleşme dereceleri (rank), maserallerin bileşimi, plastisite, gözeneklilik, reaktivite, kimyasal yapı özelliği ve inorganik bileşikleri farklı olabilir; tüm bunlar, belirli bir kömür için uygulanacak temiz kömür teknolojisinin seçiminde dikkate alınacak temel parametrelerdir. Yanma sırasındaki enerji çıkışı, metalürjik işlemedeki rolü, yerinde metan absorpsiyon kapasitesi ve alternatif bir hidrokarbon kaynağı olma potansiyeli gibi birçok alanda etkin bir unsur olduğu için kömürün organik/maseral bileşimi de bu kapsamda önemlidir [7], [36]. Örneğin, ısıtma işlemi ile liptinitik bileşimden yüksek uçucu madde verimleri elde edilebilir, bu da bitüm ve katran üretimi için ideal olmasını sağlar [107]. Düşük dereceli bitümlü kömürde bulunan vitrinit ise, yüksek hidrojen içeriği, daha fazla alifatik yapı ve düşük aromatiklik oranı nedeniyle sıvılaştırma işlemine uygundur [66], [107]. Diğer maseral gruplarına kıyasla düşük hidrojen ve uçucu madde içeriği, daha yüksek termal kararlılık, yüksek aromatiklik ve yoğunlaşma ile karakterize edilen inertinit moleküler yapısı, onları piroliz sırasında düşük gaz ve katran veren, en az reaktif bileşen haline getirir [108]. Maserallerin bileşimi ve oranları, kömürdeki elementer bileşimi dolayısıyla temiz kömür teknolojileri için kömür reaktivitesini de etkiler [17], [58], [61].

Kömür kimyasal olarak başlıca aromatik ve alifatik karbon yapılarından oluşur ve kömürleşme derecesi arttıkça aromatik yapılar artar. Kömürleşme derecesi ve maseral bileşimi ise, kömürün fiziksel ve kimyasal yapısını değiştirerek mekanik davranışını da etkiler. Aromatik yapılar için yüksek bağ enerjileri, yüksek dereceli kömürlerin düşük reaktivitesinden sorumluyken, alifatik karbon yapıları için düşük bağ enerjileri, düşük dereceli kömürleri yüksek reaktiviteye dönüştürür [21], [24]. Bu nedenle kömür dönüşümünün daha kolay olabilmesi için daha fazla alifatik yapı kömürler tercih edilir. Kömürün yapısını oluşturan fonksiyonel gruplar metilen, metil, fenolik hidroksil ve karboksil gruplarını içerir. Metil grupları kömür yapısında bulunan hidrojenin yaklaşık %20'sinden sorumludur. Organik oksijenin %60-80'i fenolik hidroksil gruplarından, düşük dereceli kömürlerdeki önemli oranlarda oksijen içeriği, karboksil gruplarından kaynaklanmaktadır [58]. Bu fonksiyonel gruplar ise kömür mukavemetini olumsuz yönde etkileme eğilimindedir.

Bir kömürden gaz veya diğer teknolojik ürünlere dönüştürme işlemi sırasında mineral

madde termal ayrışma, parçalanma, füzyon ve aglomerasyon aşamalarından geçer [109]. Mineraller reaksiyona girip dönüşüme uğradıkça, erimiş tortular (kir ve cüruf) oluşur ve bu da sürecin termal performansı yanı sıra verimliliğin de düşmesi gibi büyük operasyonel sorunlara neden olur [33].

Herhangi bir kömürün temiz kömür teknolojisi kapsamında kullanım alanını belirlemek amacıyla rank (kömürleşme derecesi) ve maseral bileşimine (reaktif maseraller) dayanan bir model [107] ile hidrojen ve karbon içeriğine dayanan Seyler diyagramı geliştirilmiştir [109]

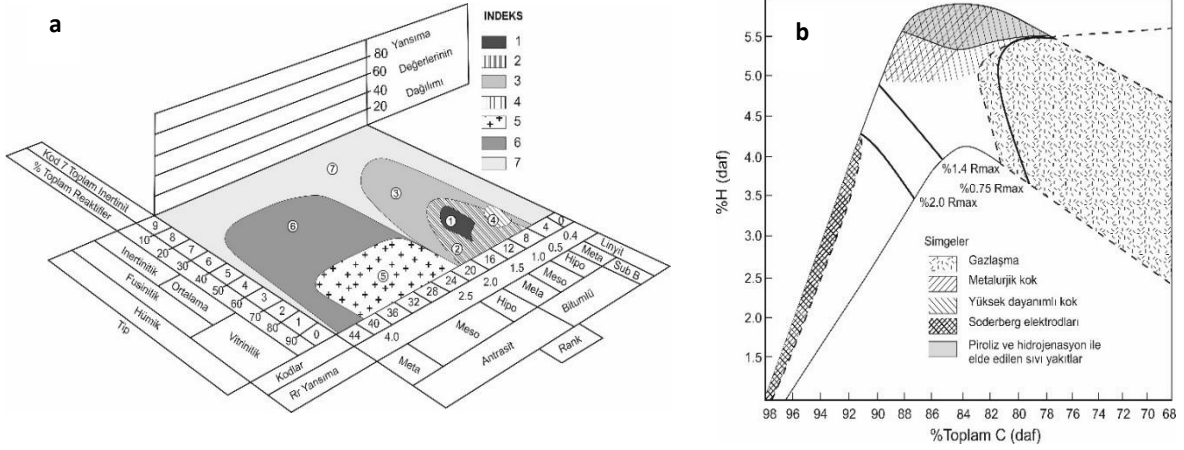
Tablo 3 Karbonizasyon, gazlaştırma, sıvılaştırma ve karbon fiber üretim prosesleri sırasında kritik olan kömür özellikleri [91]

Özellik	Uygulanan Teknoloji			
	Karbonizasyon	Gazlaştırma	Sıvılaştırma	Karbon Fiber (Elyaf) Üretimi
Organik Madde Bileşimi	Vitrinit, Liptinit	Vitrinit, Liptinit	Liptinit (%78–80), vitrinit (%6–10)	Vitrinit, Liptinit
Kimyasal Yapı	Düşük oranda alifatik yapılar	Yüksek alifatik yapılar, artan heteroatomlar	Basit aromatik bileşenler, artan alifatik karbon	Düşük aromatik, yüksek alifatik bileşen
Elementel Bileşim	Düşük O, C, S, N	Yüksek H ₂ O, düşük S	Yüksek C (%80–85), Düşük H ve O içeriği (<30 wt % dmf)	Yüksek O
Kalori Değeri	Düşük	Yüksek	*	*
Kömür Reaktivitesi	*	Yüksek	*	Düşük
Kömür Kimyasal Özellikleri	Yüksek uçucu madde içeriği kok gazı, düşük uçucu madde içeriği-kok düşük nem ve kül içeriği.	Düşük nem ve kül içeriği, yüksek uçucu madde ve sabit karbon içeriği	Düşük nem ve kül içeriği, %29,4 – %57.1 uçucu madde içeriği	*

İnorganik Madde Bileşimi	Al ₂ O ₃ , SiO ₃ ve alkaliler düşük kaliteli kok üretimine neden olur	MgO, Fe ₂ O ₃ , SiO ₂ , CaO, Al ₂ O ₃ , Ti O ₂ ve alkali bileşenler diğerlerinin reaksiyonunu etkiler	Pirit ve amino-silikatlar katalizör şeklinde rol alır	*
Mineral Madde Bileşimi	Düşük	Düşük	Düşük	Düşük
Kül Özellikleri	Düşük kül füzyon sıcaklıkları	1600 °C'den düşük kül füzyon sıcaklıkları	*	*
Kekleşme Özelliği	Düşük	Düşük	*	*
Oğütülebilirlik	Oğütülebilirlik İndeksi: 80	*	*	*
Kömür Akışkanlığı	*	*	*	Yüksek
Moleküler Ağırlık Dağılımı	*	*	Sıvılaştırma sırasında stabil yüksek moleküler ağırlığa sahip ürünlerin oluşumu istenmeyen bir durumdur.	Düşük moleküler ağırlıklı bileşiklerin düşük oranı, Düzgün moleküler ağırlık dağılımı
Partikül Boyutu	*	Küçük	Küçük	*: Literatürde bu konuyla ilgili bilgi bulunamadı.

(Singh ve diğ., 2015) (Şekil 3 ve Tablo 4). Bahsedilen bu modeller, kömürlerin bu tip teknolojilere uygun olup olmadıklarının belirlenmesi için fikir verse de kömürün heterojen yapısı nedeniyle başarısızlık ve hata oranı da oldukça yüksektir. Bu nedenle uygulanması

planlanan dönüşüm prosesi ve kullanılmak istenilen kömür arasındaki uygunluğun çok detaylı değerlendirilmesi, planlamaların alana özgü yapılması gerekmektedir.



Şekil 3a. Vitrinit yansımadağılımı ve reaktif mineral oranlarına göre kömür kullanım alanlarını ifade eden diyagram [23], [109] ve b) Seyler diyagramı [91]

Tablo 4. Seyler diyagramına göre hidrojen ve karbon içeriğine göre kömür kullanımı [91]

Uygulama	Karbon İçeriği (%)	Hidrojen İçeriği (%)
Gazlaştırma	68-80	2,5-5,5
Metallurji	82-93	4,9-5,5
Karbon Elektrodu	>93	>4,5
Sıvılaştırma	77-87	>5,0

Kısaca, kömürdeki azot içeriği gibi kükürt içeriği de hava kirliliği ve korozyona neden olmasından dolayı istenmeyen bileşenlerdir. Örneğin elektrik üretimi için kullanılacak kömürlerde havada kuru bazda kükürt içeriğinin %0.8-1.0' ı geçmemesi istenir. Çimento fabrikalarında, fabrika dizaynına bağlı olmakla birlikte, %2 kükürt içeriği kabul edilebilir sınırdır. Ancak, koklaşabilir kömürlerde sıvı ham demir ve çelik kalitesiyle yüksek fırın çalışma koşullarını etkilemesi nedeniyle havada kuru bazda bu miktarın maksimum %0.8 olması beklenir. Ülkemizdeki kömür rezervinin de büyük kısmını oluşturan alt bitümlü kömürler, genellikle elektrik üretimi için termik santrallerde, çimento fabrikalarında ve diğer endüstrilerde kullanım olanağı olabilecek düşük enerjili kömürlerdir. Ancak, mineral madde ve özellikle pirit içeriklerinin yüksekliği nedeniyle endüstriyel olarak yaygın kullanımı kömür zenginleştirme işlemlerinden sonra uygun olmaktadır. Gazlaştırma

sürecinde kül miktarı önemlidir ve yüksek miktarda kül bırakan kömürler gazlaştırma sırasında problem yaratmaktadır. Kül içeriği arttıkça, yanıcı ve gazlaştırılacak madde miktarları azalmakta; buna bağlı olarak, gazlaştırma verimi düşmekte, ayrıca fazla kül, reaktörlerin kapasitesinin düşmesine de neden olmaktadır. Ülkemizde yapılan çalışmalar bu alanda devam etmektedir ve 2018 yılında Türkiye Kömür İşletmesi Tunçbilek Kömür Yıkayıcı'dan elde edilen %3,0 kükürt ve %54,6 kül içeren atıklardan yaklaşık %1.3 kükürt ve %29,9 kül içeriğine sahip temiz kömür üretilmiştir [111].

5 Sonuçlar

Enerji ve enerji kaynakları insanlık tarihinde en vazgeçilmez unsurlardır. Odunla başlayan ve kömür, petrol, doğal gaz ve günümüzde yenilenebilir enerji kaynakları ile devam eden bu kaynak arayışı insanlığın gelişen ve büyüyen toplumsal ihtiyaçlarını gidermek için hızla devam etmektedir. Bu süreçte kömür, yerel bir kaynak olması, madencilik ve enerji dönüşümünün nispeten daha ucuz ve kolaylığı nedeniyle her zaman tercih edilen bir kaynak olmuştur ve enerji uzmanlarının tahminlerine göre gelecekte de enerji sektöründe etkin varlığını korumaya devam edecektir. Bununla birlikte, artan fosil yakıt kullanımı beraberinde çevre kirliliği ve küresel ısınma sürecini de geliştirmiştir. Küresel olarak hem fosil yakıt başta olmak üzere enerji kaynaklarına bağlı gelişimin devam etmesi, hem de küresel iklim değişikliği hakkında önlemler alınabilmesi için kullanılan yakıtların çevreye daha az zarar vereceği temiz yakıt teknolojileri, başlıca temiz kömür teknolojisi, kavramı genel anlamda kabul görmeye başlamıştır. Enerji sektöründe ilgi çeken ve yatırım yapılmaya başlanan bu uygulamaların başında gelen gazlaştırma ve sıvılaştırma işlemleri özellikle fosil yakıt rezervimizin büyük kısmını oluşturan düşük kalorili kömürleri çevreyle dost ve ekonomiye daha fazla katkısı olacak şekilde kullanmak, enerji güvenliğimiz ve ekonomik gelişme açısından önem arz etmektedir.

Temiz Kömür Teknoloji uygulamalarından en ilgi çeken olan gazlaştırma, karbonlu bir hammaddenin, gaz fazında kullanılabilir ve yanıcı ürünlere dönüştürüldüğü termokimyasal bir işlemdir. Gazlaştırma reaksiyonları, yeraltında gazlaştırma teknolojileri kullanılarak kömür havzalarında veya kömürlerin sahadan alınarak bu iş için özel yapılmış tesislerdeki gazlaştırıcılarda gerçekleştirilmektedir. Kömür gazlaştırma ile üretilen sentez gazı, metanol, hidrojen, amonyak, sentetik doğal gaz (SNG) ve sentetik mumlar gibi bazı kimyasalların üretiminde ara işlem olarak birçok uygulamada kullanılabilir. Ayrıca, benzin

ve dizel gibi bazı sıvı yakıtların üretiminde de kullanılabilir.

Kömür sıvılaştırma ise kömürün sıvılara dönüştürülmesi işlemidir. Kömürü sıvılaştırmanın doğrudan ve Fischer-Tropsch (FTS) tekniği ile dolaylı olmak üzere iki yöntemi vardır. Kömürün gazlaştırılması/sıvılaştırılması teknolojisi ile sadece endüstriyel anlamı olan ürünler değil, çevre ve insan sağlığını doğrudan etkileyen CO tutma ve depolama imkânı olması nedeniyle de çok önemlidir. Kömür gazlaştırma işlemi sonucunda geleneksel yanma süreciyle açığa çıkan kükürt ve civa gibi insan sağlığı ve çevre açısından önemli emisyon veya atıkların neredeyse tamamı temizlenmekte, dolayısıyla ekonomik ve çevresel anlamda kazanç sağlanmaktadır.

Türkiye'de henüz ticari amaçlı kömür gazlaştırma projesi bulunmamasına rağmen araştırmalar hızla devam etmekte olup, Dünya genelinde kömür gazlaştırma projeleri ile ilgili mevcut ve planlanan reaktör sayılarının diğer hammadde gruplarına göre son derece yüksektir. Küresel ölçekte fosil yakıtlara devam eden bağımlılığın sonuçlarını hafifletmek için gereken şey temiz kömür teknoloji uygulamaları, karbon yakalama ve depolama kapasitesi projelerinin sürdürülebilir ölçekte hayata geçirilmesi olacaktır.

Kaynaklar

- [1] Dudley, B., BP Statistical Review of World Energy, Coal, 68th Edition. 02 2020, 02 tarihinde <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2019-coal.pdf>, 2019.
- [2] <https://enerji.gov.tr/bilgi-merkezi-tabii-kaynaklar-komur>, E.T. 06.11.2021)
- [3] Okutan H. Kömür Gazlaştırma Teknolojisi: Ülkemiz İçin Çözüm Olabilir mi? TÜBA Temiz Kömür Teknol. Çalıştay ve Paneli. Ankara, 2017.
- [4] Pişkin, S. ve Karaosmanoğlu, F. Kömürün Gazlaştırılması. Kömür Özellikleri Teknolojisi ve Çevre İlişkileri, Özgün Ofset Matbaacılık A.Ş., 59-70, İstanbul, 1998.
- [5] Arslan V., Kömür Temizleme Teknolojileri ve CO2 Tutma Açısından Önemi konulu panel notları. TÜBA Temiz Kömür Teknol. Çalıştay ve Paneli. TÜBA, 2017.
- [6] Taylor GH, Teichmuller M, Davis A, Diessel CFK, Littke R, Robert P. Organic petrology, 3rd edn. Schweizerbart, Stuttgart, 1998.
- [7] Holuszko ME, Mastalerz MD. Coal maceral chemistry and its implications for selectivity in coal flotability. Int J Coal Prep Util 35:99–110, 2015.
- [8] Ziypak, M. Gazlaştırma Teknolojileri. Ankara: TKİ., 2015.
- [9] (<https://www.sasol.com/about-sasol/company-profile/overview>).

- [10] Tuncalı, E., et al. Türkiye Tersiyer Kömürlerinin Kimyasal ve Teknolojik Özellikleri (in Turkish). Ankara, Turkey: General Directorate of Mineral Research and Exploration Publication. Turkey: General Directorate of Mineral Research and Exploration Publication, 2002.
- [11] Bayrak, Ö., & Aktan, M., Türkiye'nin kömür potansiyeli ve hedefler. In TÜBA Temiz Kömür Teknolojileri Çalıştayı ve Paneli. Ankara, 2017.
- [12] Çakal GÖ, Yücel H, Gürüz AG., Physical and chemical properties of selected Turkish lignites and their pyrolysis and gasification rates determined by thermogravimetric analysis. *J Anal Appl Pyrolysis* 80:262–268, 2007.
- [13] Breault, R.W., Gasification Processes Old and New: A Basic Review of the Major Technologies, *Energies*, 3(2), 216-240, 2010.
- [14] Aktan, M., Kömür gazlaştırma ürünlerinin gerçek opsiyonlar yöntemi ile değerlemesi. Doktora Tezi. Ankara: Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü., 2020.
- [15] Higmann, C., State of the gasification industry: Worldwide gasification and syngas databases 2016 update, Gasification and Syngas Technologies Conference, Vancouver, 2016.
- [16] Mahinpey, N., & Gomez, A. Review of gasification fundamentals and new findings: Reactors, feedstock, and kinetic studies. *Chemical Engineering Science*, 148, 14–31. doi: 10.1016/j.ces.2016.03.037, 2016.
- [17] Suarez-Ruiz I, Crelling JC. The role of petrology in coal utilization. In: Applied coal petrology, 1st edn. Academic Press, New York, 2008.
- [18] Marzec A. Towards an understanding of the coal structure: a review. *Fuel Process Technol* 77:25– 32, 2002.
- [19] Ahamed MAA, Perera MSA, Matthai SK, Ranjith PG, Dong-yinc L., Coal composition and structural variation with rank and its influence on the coal-moisture interactions under coal seam temperature conditions—a review article. *J Pet Sci Eng* 180:901–917, 2019.
- [20] Harris, D. J., & Roberts, D.G. Coal Gasification and Conversion. In *The Coal Handbook: Towards Cleaner Production*, vol. 2, pp. 427– 454, 2013.
- [21] Pan J, Meng Z, Hou Q, Ju Y, Cao Y. Coal strength and Young's modulus related to coal rank, compressional velocity and maceral composition. *J Struct Geol* 54:129–135, 2013.
- [22] Singh AK, Mrityunjay KJ. Hydrocarbon potential of permian coals of south Karanpura coalfield, Jharkhand, India. *Energy Sources Part A Recover Util Environ Effects* 40(2):163–171, 2018a.
- [23] Singh AK, Mrityunjay KJ. Interrelation between mechanical and petrographic characteristics of coals of Argada B seam: implication to comminution and utilization. *Int J Coal Prep Util*. 2018b.
- [24] Li K, Khanna R, Zhang J, Barati M, Xu T, Yang T, Sahajwalla V. Comprehensive

- investigation of various structural features of bituminous coals using advanced analytical techniques. *Energy Fuels* 11(29):7178–7189, 2015.
- [25] Ward CR. Analysis, origin and significance of mineral matter in coal: an updated review. *Int J Coal Geol* 165:1–27, 2016.
- [26] Gao F, Kang H. Experimental study on the residual strength of coal under low confinement. *Rock Mech Rock Eng* 50:285–296, 2017.
- [27] Xue Y, Ranjith PG, Gao F, Zhang D, Cheng H, Chong Z, Hou P. Mechanical behaviour and permeability evolution of gascontaining coal from unloading confining pressure tests. *J Nat Gas Sci Eng* 40:336–346, 2017.
- [28] Devasahayam S, Sahajwalla V. Evaluation of coal for metallurgical applications. In: Osborne D (ed) *The coal handbook: towards cleaner production*, vol 2. Woodhead Publishing Limited, Sawston, pp 352–386, 2013.
- [29] Jasienko S, Kimber GM, Patrick JW. Coal as raw material for carbon production: some new aspects [and discussion]. *Philos Trans R Soc Lond Ser A Math Phys Sci* 300(1453):171–182, 1981.
- [30] Patrick JW. The coking of coal. *Sci Prog* 61(243):375–399, 1974.
- [31] Diez MA, Alvarez RC, Barriocanal R. Coal for metallurgical coke production: predictions of coke quality and future requirements for cokemaking. *Int J Coal Geol* 50:389–412, 2002.
- [32] Nomura S, Arima T, Kato K. Coal blending theory for dry coal charging process. *Fuel* 83:1771–1776, 2004.
- [33] Matjie RH, French D, Ward CR, Pistorius PC, Li Z. Behaviour of coal mineral matter in sintering and slagging of ash during the gasification process. *Fuel Process Technol* 92(8):1426–1433, 2011.
- [34] Creelman RA, Ward CR, Schumacher G, Juniper L. Relation between coal mineral matter and deposit mineralogy in PF furnances. *Energy Fuel* 27:5714–5724, 2013.
- [35] Gupta S, Sahajwalla V, Chaubal P, Youmans T. Carbon structure of coke at high temperatures and its influence on coke fines in blast furnace dust. *Metall Mater Trans B* 36:385–394, 2005.
- [36] van Krevelen VW. *Typology, physics, chemistry, constitution*, 3rd edn. Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1993.
- [37] Miller BG. Introduction to coal utilization technologies. In: *Clean coal engineering technology*, 3rd edn, pp 147–229, 2017.
- [38] Anon 2., Queensland high energy coals for the PCI market— advantages for low volatile coal. Retrieved from http://mines.industry.qld.gov.au/assets/coal-pdf/hi_energy, 2001.
- [39] Bennett P, Holcombe D., Commissioned study on PCI research and future directions. *Coal Technology*. <http://coaltech.com.au/CommissionedStudyonPCIResearchandFutureDirections.html>. Accessed 21 March 2019, 1994.

- [40] Kim B, Kotegawa T, Eom Y, An J, Hong I, Kato O, Nakabayashi K, Miyawaki J, Kim BC, Mochida I, Yoon S. Enhancing the tensile strength of isotropic pitch-based carbon fibers by improving the stabilization and carbonization properties of precursor pitch. *Carbon* 99:649–657, 2016a
- [41] Kim J, Im U, Lee B, Peck D, Yoon S, Jung D. Pitch-based carbon fibers from coal tar or petroleum residue under the same processing condition. *Carbon Lett* 19:72–78, 2016b.
- [42] Yang SJ, Nakabayashi K, Miyawaki J, Yoon SH. Preparation of pitch based carbon fibers using hyper-coal as a raw material. *Carbon* 106:28–36, 2016.
- [43] Apicella B, Tregrossi A, Stanzione F, Ciajolo A, Russo C., Analysis of petroleum and coal tar pitches as large PAH. *Chem Eng Trans* 57:1–6, 2017.
- [44] Hiremath N, Mays J, Bhat G. Recent Developments in carbon fibers and carbon nanotube-based fibers: a review. *Polym Rev* 57:339–368, 2017.
- [45] Takanohashi T, Shishido T, Kawashima H, Saito I. Characterisation of hyper coals from coals of various ranks. *Fuel* 87(4–5):592–598, 2008.
- [46] Lee SH, Lee SM, Im U, Kim S, Yoon S, Lee B, Peck D, Shul Y, Jung D. Preparation and characterization of high-spinnability isotropic pitch from 1-methylnaphthalene-extracted low- rank. *Carbon* 155:186–194, 2019.
- [47] Kim BJ, Eom Y, Kato O, Miyawaki J, Kim BC, Mochida I, Yoon SH. Preparation of carbon fibers with excellent mechanical properties from isotropic pitches. *Carbon* 77:747–755, 2014.
- [48] Zabihi O. Modeling of phenomenological mechanisms during thermal formation and degradation of an epoxy- based nanocomposite. *Thermochim Acta* 543:239–245, 2012
- [49] Huson MG. High performance pitch based carbon fibers. In: Bhat G (ed) *Structure and properties of high performance fibers*. Woodhead Publishing, Victoria, pp 31–78, 2017.
- [50] Özer M, Basha OM, Stiegel G, Morsi B. Effect of coal nature on the gasification process. In: *Integrated gasification combined cycle (IGCC) technologies*, pp 257–293, 2017.
- [51] Alonso MJG, Borrego AG, Alvarez D, Parra JB, Mene'ndez R., Influence of pyrolysis temperature on char optical texture and reactivity. *J Anal Appl Pyrolysis* 58–59:887–909, 2001.
- [52] Me'ndez LB, Borrego AG, Martinez-Tarazona MR, Mene'ndez R. Influence of petrographic and mineral matter composition of coal particles on their combustion reactivity. *Fuel* 82:1875–1882, 2003.
- [53] Choudhury N, Biswas S, Sarkar P, Kumar M, Ghosal S, Mitra T. Influence of rank and macerals on the burnout behaviour of pulverized Indian coal. *Int J Coal Geol* 74:145–153, 2008.
- [54] Miura K, Hashimoto K, Silveston PL, Factors affecting the reactivity of coal chars during gasification, and indices representing reactivity. *Fuel* 68:1461–1475, 1989.

- [55] Ye DP, Agnew JB, Zhang DK. Gasification of a South Australian low-rank coal with carbon dioxide and steam: kinetics and reactivity studies. *Fuel* 77:1209–1219, 1998.
- [56] Küçükkbayrak S, Haykiri-Açma H, Ersoy-Meriçboyu A, Yaman S., Effect of lignite properties on reactivity of lignite. *Energy Convers Manag* 42:613–626, 2001.
- [57] Irfan, M. F., Usman, M. R., & Kusakabe, K. Coal gasification in CO₂ atmosphere and its kinetics since 1948: A brief review. *Energy*, 36(1), 12-40, 2011.
- [58] Durie RA., Coal properties and their importance in the production of liquid fuels. *Fuel* 61(10):883– 886, 1982.
- [59] Shadle LJ, Berry DA, Syamlal M. Coal conversion processes, gasification. In: Kirk–Othmer encyclopedia of chemical technology, 2002.
- [60] Fletcher TH. Gasification fundamentals. In: Wang T, Stiegel GJ (eds) Integrated gasification combined cycle (IGCC) technologies. Woodhead Publishing, Sawston, pp 223–256, 2017.
- [61] Suarez-Ruiz I. Organic petrology: an overview. In: Al-Juboury A (ed) Petrology—new perspectives and applications, pp 199–224, 2012.
- [62] Sun Q, Li W, Chen H, Li B. The CO₂-gasification and kinetics of Shenmu maceral chars with and without catalyst. *Fuel* 83:1787–1793, 2004.
- [63] Zhuo Y, Messenbock R, Peterson N, Dugwell DR, Kandiyoti R. High pressure gasification of coal in bench scale reactors; the effect pressure, gassing medium and maceral content. In: International furnace and boilers, 5th European conference. INFUB, Rio Tonto, Portugal, 629– 638, 2000.
- [64] Mahagaokar U. Coal conversion processes, gasification. In: Kirk–Othmer encyclopedia of chemical technology, 2004.
- [65] van Niekerk D, Pugmire RJ, Solum MS, Painter PC, Mathews JP. Structural characterization of vitrinite-rich and inertinitierich Permian-aged South African bituminous coals. *Int J Coal Geol* 76:290–300, 2008.
- [66] Sun Q, Li W, Chen H, Li B. The variation of structural characteristics of macerals during pyrolysis. *Fuel* 82:669– 676, 2003.
- [67] Arenillas A, Rubiera F, Pevida C, Ania CO, Pis JJ., Relationship between structure and reactivity of carbonaceous materials. *J Therm Anal Calorim* 76:593–602, 2004.
- [68] Hurt R, Sun J-K, Lunden M. A kinetic model of carbon burnout in pulverized coal combustion. *Combust Flame* 113(1–2):181–197, 1998.
- [69] Kajitani S, Suzuki N, Ashizawa M, Hara S. CO₂ gasification rate analysis of coal char in entrained flow coal gasifier. *Fuel* 85:163–169, 2006.
- [70] Jayaraman K, Gokalp I. Effect of char generation method on steam, CO₂ and blended mixture gasification of high ash Turkish coals. *Fuel* 153:320–327, 2015.
- [71] Hattingh BB, Everson RC, Neomagus HWJP, Bunt JR. Assessing the catalytic effect of coal ash constituents on the CO₂ gasification rate of high ash, South African coal. *Fuel Process Technol* 92:2048–2054, 2011.

- [72] Ballantyne TR, Ashman PJ, Mullinger PJ., A new method for determining the conversion of low- ash coals using synthetic ash as a tracer. *Fuel* 84:1980–1985, 2005.
- [73] Radovic LR, Walker PL, Jenkins RG. Importance of catalyst dispersion in the gasification of lignite chars. *J Catal* 82(2):382–394, 1983.
- [74] Zevenhoven-Onderwater M, Backman R, Skrifvars BJ, Hupa M. The ash chemistry in fluidised bed gasification of biomass fuels. Part I: predicting the chemistry of melting ashes and ash–bed material interaction. *Fuel* 80:1489– 1502, 2001.
- [75] Hu G, Dam-Johansen K, Wedel S, Hansen JP. Decomposition and oxidation of pyrite. *Prog Energy Combust Sci* 32(3):295–314, 2006.
- [76] Kosminski A, Ross D, Agnew J. Influence of gas environment on reactions between sodium and silicon minerals during gasification of low-rank coal. *Fuel Process Technol* 87:953–962, 2006a.
- [77] Kosminski A, Ross D, Agnew J. Reactions between sodium and silica during gasification of a low- rank coal. *Fuel Process Technol* 87:1037–1049, 2006b.
- [78] Kosminski A, Ross D, Agnew J., Transformations of sodium during gasification of low-rank coal. *Fuel Process Technol* 87:943–952, 2006c.
- [79] Gupta S, Dubikova M, French D, Sahajwalla V. Effect of CO₂ gasification on the transformations of coke minerals at high temperatures. *Energy Fuels* 21:1052–1061, 2007.
- [80] Bai J, Li W, Li C-Z, Bai Z, Li B., Influences of minerals transformation on the reactivity of high temperature char gasification. *Fuel Process Technol* 91:404–409, 2010.
- [81] Li S., Char–slag transition during pulverized coal gasification. Dissertation. University of Utah, 2010.
- [82] Gupta SK, Wall TF, Creelman RA, Gupta RP., Ash fusion temperatures and the transformations of coal ash particles to slag. *Fuel Process Technol* 56(1–2):33–43, 1998.
- [83] Lolja SA, Haxhi H, Dhimitri R, Drushku S, Malja A. Correlation between ash fusion temperatures and chemical composition in Albanian coal ashes. *Fuel* 81:2257–2261, 2002.
- [84] Liu B, He Q, Jiang Z, Xu R, Hu B. Relationship between coal ash composition and ash fusion temperatures. *Fuel* 105:293–300, 2013.
- [85] Groen J, Brooker D, Welch P, Oh M., Gasification slag rheology and crystallization in titanium- rich, iron–calcium–aluminosilicate glasses. *Fuel Process Technol* 56:103–127, 1998.
- [86] Wang P, Massoudi M. Slag behavior in gasifiers. Part I: influence of coal properties and gasification conditions. *Energies* 6:784–806, 2013.
- [87] Vamvuka D, Zografos D, Alevizos G. Control methods for mitigating biomass ash-related problems in fluidized beds. *Bioresour Technol* 99(9):3534–3544, 2008.

- [88] van Dyk J, Waanders F. Manipulation of gasification coal feed in order to increase the ash fusion temperature of the coal enabling the gasifiers to operate at higher temperatures. *Fuel* 86:2728–2735, 2007.
- [89] Speight JG. Gasification of unconventional feedstocks. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-14152-9>, 2014.
- [90] Dittus M, Johnson D., The hidden value of lignite coal. In: Gasification technologies conference, proceedings, pp 1–8, 2001.
- [91] Keboletse, K.P., Ntuli, F. & Oladijo, O.P. Influence of coal properties on coal conversion processes- coal carbonization, carbon fiber production, gasification and liquefaction technologies: a review. *Int J Coal Sci Technol* 8, 817–843, 2021.
- [92] Vasireddy SB, Morreale A, Cugini C, Song SJ. Clean liquid fuels from direct coal liquefaction: chemistry, catalysis, technological status and challenges. *Energy Environ Sci* 2:311–345, 2011.
- [93] Heydari M, Rahman M, Rajender G., Effect of initial coal particle size on coal liquefaction conversion. *Int J Oil Gas Coal Technol* 12(1):63–80, 2016.
- [94] Tissot BP, Welte D. Petroleum formation and occurrence, 2nd edn. Springer, Berlin, 1984.
- [95] Zhou B, Shi L, Liu Q, Liu Z. Examination of structural models and bonding characteristics of coals. *Fuel* 184:799–807, 2016.
- [96] Zhu J, Liu J, Yang Y, Cheng J, Zhou J, Cen K. Fractal characteristics of pore structures in 13 coal specimens: relationship among fractal dimension, pore structure parameter and slurry ability of coal. *Fuel Process Technol* 149:256–258, 2016.
- [97] Kalkreuth W, Roy C, Hebert M. Vacuum pyrolysis of Canadian Prince Mine coal—chemical and petrological analyses of feed coal and solid residues. *Fuel* 64:213–222, 1986.
- [98] Hunt JM. Generation of gas and oil from coal and other terrestrial organic matter. *Org Geochem* 17(6):673–680, 1991.
- [99] Peters KE, Snedden JW, Sulaeman A, Sarg JF, Enrico RJ. A new geochemical-sequence stratigraphic model for the Mahakam Delta and Makassar Slope, Kalimantan, Indonesia. *AAPG Bull* 84:12–44, 2000.
- [100] Singh PK, Singh MP, Singh AK, Arora M, Naik AS. The prediction of the liquefaction behavior of the East Kalimantan coals of Indonesia: an appraisal through petrography of selected coal samples. *Energy Sources Part A Recover Util Environ Effects* 35(18):1728–1740, 2013.
- [101] Mishra A, Gautam S, Sharma T. Effect of operating parameters on coal gasification. *Int J Coal Sci Technol* 5(2):113–125, 2018.
- [102] Powell TG, Boreham CJ. Terrestrial sourced oils: Where do they exist and what are our limits of knowledge?—A geochemical perspective. In: Fleet AJ, Scott AC (eds) *Coal and coal bearing strata as oil-prone source rocks*. Geological Society of London, London, pp 11–29, 1994.

- [103] Schlosberg RH. Chemistry of coal conversion. Springer, New York, 1985.
- [104] Li X, Hu H, Jin L, Hu S, Wu B. Approach for promoting liquid yield in direct liquefaction of Shenhua coal. *Fuel Process Technol* 89(11):1090–1095, 2008a.
- [105] Li X, Hu H, Zhu S, Hu S, Wu B, Meng M. Kinetics of coal liquefaction during heating-up and isothermal stages. *Fuel* 87(4–5):508–513, 2008b.
- [106] Davis A, Spackman W, Given PH. The influence of the properties of coals on their conversion into clean fuels. *Energy Sources* 3:55–81, 1976.
- [107] Falcon R, Ham AJ. The characteristics of Southern African coals. *J S Afr Inst Min Metall* 88(5):145–161, 1988.
- [108] Zhao Y, Hu H, Jin L, He X, Wu B. Pyrolysis behaviour of vitrinite and inertinite from Chinese Pingshuo coal by TG-MS and in a fixed bed reactor. *Fuel Process Technol* 92:780–786, 2011.
- [109] Chakravarty S, Mohanty A, Banerjee A, Tripathy R, Mandal GK, Basariya R, Sharma M. Composition, mineral matter characteristics and fusion behavior of some Indian coals. *Fuel* 150:96–101, 2015.
- [110] Singh AK, Singh PK, Singh MP, Banerjee PK. Utilization of the Permian coal deposits of West Bokaro, India: a petrochemical evaluation. *Energy Sources Part A Recover Util Environ Effects* 37:1081–1088, 2015.
- [111] Yaşar Ö, Uslu T, Şahinoğlu E, Fine coal recovery from washery tailings in Turkey by oil agglomeration, *Powder Technol.* 327 (2018) 29–42
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.12.042>.