

Tufanbeyli Linyitlerinin Mineral Madde İçeriğinin İnteraktif Rietveld Temelli X-Işını Difraksiyonu Yöntemi ile Kantitatif Olarak İncelenmesi

Abdulkadir ÜRÜNVEREN^{*1}, Suphi URAL¹

¹Çukurova Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Adana

Geliş tarihi: 04.09.2016

Kabul tarihi: 29.09.2016

Öz

Bu çalışmada, Tufanbeyli linyit numunelerinin mineral madde içerikleri X-ışını difraksiyon (XRD) tekniği ile incelenmiştir. Orijinal linyit numunelerinin X-ışını difraktogram çekimleri Rietveld yöntemi ile çalışan SIROQUANT yazılımı kullanılarak değerlendirilmiş ve mineral madde içerisindeki kristal formdaki mineraller ve bunların miktarları belirlenmiştir. Toplam mineral madde miktarının önemli bir kısmını oluşturan ve amorf formdaki inorganik maddelerin miktarını belirlemek için özütleme (liç) yöntemi kullanılmıştır. Numunelerde değişen miktarlarda kuvars, kalsit, aragonit, illit, illit/smektit, montmorillonit, götit ve pirit minerallerine rastlanılmıştır. Linyit numunelerinin mineral madde miktarının büyük bir kısmını suda ve asitlerde çözülebilen inorganikler oluşturmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Tufanbeyli, Kantitatif XRD, Rietveld, Siroquant, Özütleme

A Quantitative Investigation of Mineral Content of Tufanbeyli Lignite by Interactive Rietveld Based X-Ray Diffraction Method

Abstract

In this study, mineral matter contents of Tufanbeyli lignite samples were investigated by X-ray diffraction (XRD) technique. The X-ray diffractograms of the original lignite samples were evaluated using the SIROQUANT software operating with the Rietveld method. The minerals and their quantities in the crystalline form in the mineral matter were determined. The extraction (leaching) method was used to determine the amount of inorganic substances in the amorphous form, which constitutes a significant portion of the total mineral content. Quartz, calcite, aragonite, illite, illite/smectite, montmorillonite, goethite and pyrite minerals were found in varying amounts in the samples. Most of the mineral content of lignite samples is soluble in water and acids.

Keywords: Tufanbeyli, Quantitative XRD, Rietveld, Siroquant, Extraction

* Sorumlu yazar (Corresponding author): Abdulkadir ÜRÜNVEREN, aurunveren@cu.edu.tr

1. GİRİŞ

Kömürün içerdiği mineral madde, kömürün üretimini, hazırlanmasını ve kullanımını etkilemektedir. Bu işlemlerin başarısı, kömürün içerdiği mineral maddenin özelliklerinin iyi tanınmasına bağlıdır. Kömür hazırlama tekniklerinin etkinlikleri ne olursa olsun, daima önemli miktarda mineral madde kömürde kalmakta ve kömürün kullanımında önemli rol oynamaktadır. Kömür, bir yakma ünitesinde yakıldığında, içerdiği mineral madde önemli değişikliklere uğrayarak; klinker oluşumu, korozyon, cüruf ve kurum gibi sorunlar yaratmaktadır. Kömürün temiz yakıtlara dönüştürülmesi amacıyla uygulanan, sıvılaştırma, gazlaştırma ve piroliz işlemleri de kömürün içerdiği mineral maddenin miktarından, türünden ve dağılımından önemli ölçüde etkilenmektedir. İçerdiği mineral maddeden kaynaklanan sorunların azaltılabilmesi için, kullanılan kömürün mineral madde içeriği konusunda yeterli bilgi sahibi olmak gerekmektedir.

Vorres'e [1] göre mineral madde, kömürdeki inorganik maddelerin ve elementlerin toplamı olarak değerlendirilmektedir.

Kömürde bulunan mineral maddeler üç ayrı sınıfa ayrılmaktadır [2]:

- Boşluk suyu içerisinde çözülmüş tuzlar ve diğer inorganik kalıntılar;
- Kömürün organik yapısı içerisinde bulunan inorganik elementler; ve
- Belli bir kristal yapısı olan inorganik tanecikler

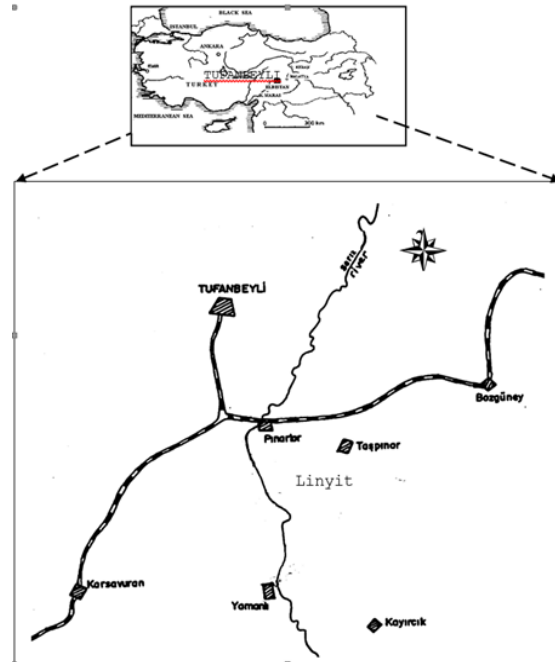
Yukarıda adı geçen ilk iki sınıf mineral maddenin mineral olmayan inorganik kısmını oluşturmakta ve bunlar genellikle düşük kaliteli kömürlerde mineral madde miktarının önemli bir kısmını oluşturmaktadır [3-5]. Yine Ward [5]'e göre bitümlü ve diğer yüksek kömürleşme derecesine sahip kömürlerde mineral madde miktarının büyük bir kısmını inorganik tanecikler ve mineraller oluşturmaktadır.

Bu çalışmada düşük kömürleşme derecesine sahip olan Tufanbeyli kömür numunelerinin [6] mineral madde içerikleri özütleme ve XRD teknikleri kullanılarak belirlenmeye çalışılmıştır.

2. TUFANBEYLİ LİNYİT SAHASININ TANITILMASI

Tufanbeyli'de bulunan, MTA Genel Müdürlüğü'ne ait, ÖİR 4289 ve ÖİR 2767 nolu ruhsat sahaları, 1/25000 ölçekli Elbistan L36, a3, b4, c1, d2 paftalarında yer almakta ve toplam 41,37 km²'lik bir alanı kaplamaktadır.

MTA Genel Müdürlüğü tarafından sahada 1985 yılında Jeolojik etütle başlayan çalışmalar 1989 ve 1990 yıllarında rezistivite, yüksek ayrımlı sığ sismik ve yapılan 19 adet sondajlı arama çalışmaları ile tamamlanmıştır. Bu çalışmaların değerlendirilmesiyle sahadaki kömür rezervi hesaplanmıştır. Linyit havzası Adana'ya 130 km mesafedeki Tufanbeyli ilçesi sınırları içerisinde yer almaktadır (Şekil 1).



Şekil 1. Tufanbeyli (Adana) linyit havzası yer bulduru haritası

Birbirlerinin mücaviri olan iki ruhsatın yer aldığı kömürlü saha kenarlara doğru yükselen düz bir ova görünümündedir. Sahadaki en büyük akarsu sahanın ortasında kuzeyden güneye doğru akan Sarız ırmağıdır. Saha Akdeniz Bölgesi içerisinde

yer almasına karşın, daha çok İç Anadolu Bölgesinin karasal ikliminin etkisi altındadır. Bu nedenle yağışlar kış mevsiminde kar, ilkbahar ve yaz mevsiminde yağmur şeklindedir. Ortalama rakım 1400 metre'dir. Doğal bitki örtüsü tamamen yok olmuştur. Sarız ırmağı kenarındaki verimli alüvyon topraklarında şekerpancarı, fasulye daha yüksek ve kurak yerlerde ise nohut ve hububat tarımı yapılmaktadır. Adana-Tufanbeyli kara yolu sahanın yanından geçmektedir. Bu nedenle sahaya ulaşım son derece kolaydır.

2.1. Genel Jeoloji

2.2. Stratigrafi

Sahada yapılan etütler sonucunda iki ayrı birim ayırtlanmıştır.

- Temel birimler
- Üst pliyosen-pleistosen birimleri

2.2.1. Temel Birimler

MTA Genel Müdürlüğü tarafından yapılan etütler sonucunda bu birimler yaş veya litolojik olarak ayırtlanmamış, genel olarak Temel Birimler adı altında gösterilmiştir [7]. Kömürlü birimin altında bulunan ve temeli oluşturan bu birimler Paleozoik ve Mezozoik yaşlı kayalardan oluşmaktadır. Litolojik olarak çoğunlukla kireçtaşı-dolomit ve kuvarsitler. Litolojik özelliklerin benzer olmasına karşın doku ve yapı farklılıkları belirgin olarak gözlenebilmektedir. Daha genç birimlere oranla aşınmaya karşı daha dayanıklı olmaları nedeniyle sahadaki önemli yükseklikleri oluşturmuşlardır.

2.2.2. Üst Pliyosen-Pleistosen Birimleri

Tamamı sahada mostra vermeyen bu birimler aşağıdan yukarıya (Şekil 2) doğru beş ayrı birime ayrılmıştır [7].

1. Konglomera Çakıllı Kil: Kömürlü birimin tabanını oluşturan bu birim sahanın hiçbir yerinde yüzeylenmemektedir. Paleozoik-Mezozoik yaşlı birimlerden kopuk gelen çakıllardan oluşmaktadır. Havzanın ilk oluşumu sırasında yamaç molozu ve çamur akıntısı halinde gelmesiyle çökelmiştir.

Kalınlığı 10-50 m arasında değişmekte tabakalaşma göstermemektedir.

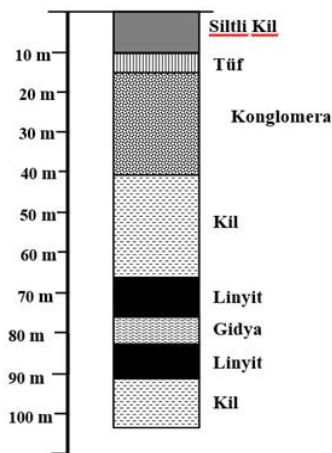
2. Kil-Kömür-Gıdya: Kil ve siltten taneli oluşur. 15-100 m arasında değişen kalınlığa sahiptir. 1,35-28,6 arasında değişen kalınlıkta kömür damarları içerir. Kömür damarları arasında Gıdya tabakaları yer alır. Yer yer bol olmak üzere tatlı su Gastropodları içerirler. Birim oldukça bol karbonatlı olup az tutturulmuştur.

3. Ufak Çakıl Serpantinli Kil: Kalınlığı 100-150 m dolayında olan bu birim gri-yeşilimsi gri renkli, karbonatlı silt-ince kum mercekli ve ufak çakıl serpantinleri içerir ve tabakalanma gözlenmemiştir. Havza ortasında daha ince taneli olan bu birim havza kenarlarına doğru gittikçe kumtaşı ve konglomeralara geçiş yaparlar.

4. Konglomera: 100-150 m arasında değişen kalınlığa sahip olan bu birim kötü boylanmış, polijenik az tutturulmuş, belirsiz, yer yer çapraz katmanlı, kumtaşı mercekli, çamur akıntılı, sarımsı kahverengidir.

5. Tüfit: Erciyes volkanizmasına bağlı olarak oluşmuş, pembe renkli andezitik özellikteki bu birimin kalınlığı 0-5 m arasında değişir. Bu birimin en iyi görüldüğü yer Tilki Tepe'nin batı yamacıdır.

6. Alüvyon: Sarız ırmağı ve buna bağlı kolların kenarlarında gelişen tutturulmamış çakıl-kum ve kilden oluşmaktadır. Sahanın batısında oldukça geniş ve verimli alüviyal toprakları oluşturmuşlardır.



Şekil 2. Tufanbeyli kömür sahası genelleştirilmiş stratigrafik kesiti [7]

2.3. Jeoloji Tarihçesi

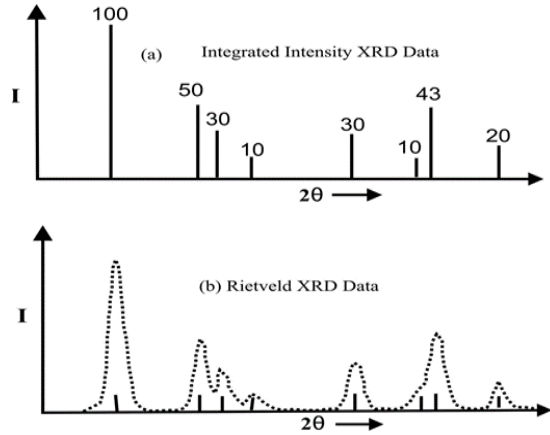
Pliyosen başlarında Temel Birimlerinde oluşan faylanmalarla dağlar arası çöküntü havzası oluşmuş, bu havzaya kenarlardan gravite kaymaları ile akarsularla tabandaki konglomeratik birimler çökelmeye başlamıştır. Bir süre sonra bu havza sığ göl bataklık ortamı haline gelişmiş ve kömürlü biriminde bulunduğu birimler havzada oluşmaya başlamıştır. Bu oluşum pleistosen ortalarına kadar devam etmiştir. Üst pleistosen başlarında havza akarsu-alüvyiyal yelpaze özelliği kazanmış ve bu sırada üstteki konglomeratlar ve bunun da üzerine Erciyes volkanizması ürünü olan tüfitler çökelmişlerdir. Havza bugünkü görünümünü Holosen’de kazanmaya başlamıştır [7].

3. MATERYAL VE METOT

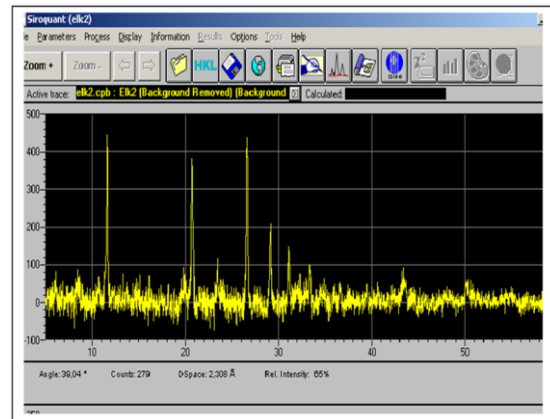
Tufanbeyli, linyit sahasında yapılan karotlu sondajlardan alınan altı adet kömür numunesinin XRD çekimleri Anadolu Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü’nde gerçekleştirilmiştir. XRD çekimleri Rigaku difraktometre ile Cu K α tüple, 5°-60° arasında, 0,02°/dakika ganyometre hızında yapılmış ve sonuçlar sayısal olarak bir dosyaya kaydedilmiştir. Söz konusu numunelere ilişkin faz analizleri Anadolu Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü’nde yapılmıştır. Bu dosyalar SIROQUANT bilgisayar yazılımına tanıtılarak kristal haldeki mineraller ve bunların miktarları belirlenmiştir. [8] en küçük kareler yöntemini kullanarak, XRD grafiğinin herhangi bir noktasında bir mineralin şiddetini (intensity) hesaplayabilen bir formül geliştirmiştir. [9] bir karışımdaki 25 farklı mineralin miktarlarını belirleyebilen Rietveld temelli SIROQUANT yazılımını hazırlamıştır (Şekil 3).

Kantitatif faz analizi yapılacak numunelere ilişkin XRD dosyaları SIROQUANT bilgisayar yazılımına tanıtılmış ve yazılımın “BACKGROUND” modu amorf maddenin XRD çekiminde oluşturduğu alan çıkartılmıştır (Şekil 4). Daha önce kalitatif faz analizinde belirlenmiş olan minerallerin “*.hkl” dosyaları yazılımın veri tabanından bulunarak oluşturulan dosyaya tanıtılır

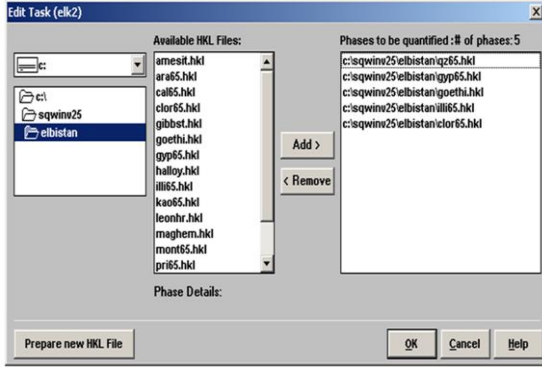
(Şekil 5). Yazılımın otomatik ön tarama modu kullanılarak mineral fazlarına ilişkin “*.hkl” dosyaları XRD patternine yerleştirilir (Şekil 6). Daha sonra en az 5 aşamadan oluşan ince tarama işlemi vasıtasıyla orijinal XRD çekimi ile modellenen XRD grafiği üst üste çakıştırılır (Şekil 7). SIROQUANT her fazın toplam kristal formdaki mineraller içerisindeki ağırlıkça oranını, yine her faz için Rietveld ölçek faktörüne göre standart sapmasını ve orijinal XRD grafiği ile modellenen XRD grafiği arasındaki uygunluk değerini (χ^2 bölünmesi) vermektedir. χ^2 değerinin 1,0 olması XRD grafiği ile modellenen XRD grafiği arasındaki uygunluğun tam olarak sağlandığını gösterir (Şekil 8).



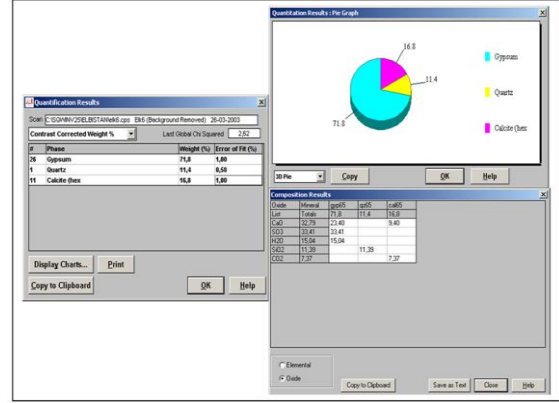
Şekil 3. Rietveld tahmin yöntemi ile kantitatif faz analizi



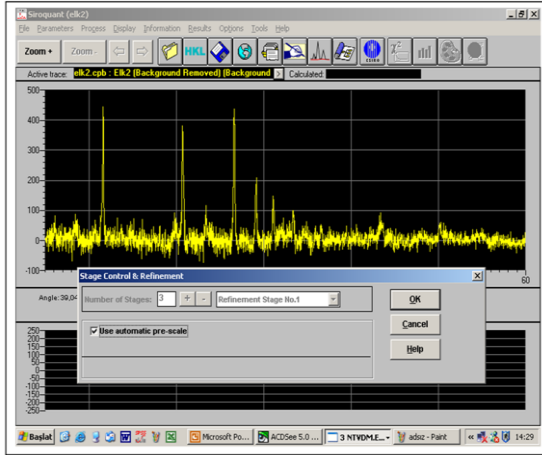
Şekil 4. XRD çekimine “BACKGROUND” modunun uygulanması



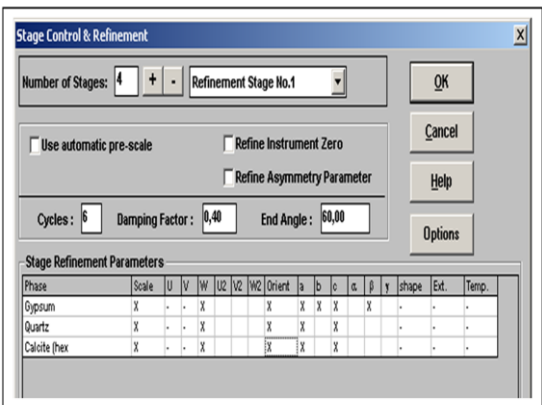
Şekil 5. Mineral fazlarına ilişkin *.hkl dosyalarının hazırlanması



Şekil 8. Kantitatif faz analiz sonuçları



Şekil 6. Otomatik ön-tarama modu ile *.hkl dosyalarının tanıtılması işlemi



Şekil 7. En az 5 aşamadan oluşan ince tarama işlemi

Toplam mineral madde miktarının önemli bir kısmını oluşturan ve kristal formda olmayan inorganik maddelerin miktarını belirlemek için, Ward'ın [10]'ın kullandığı teknik esas alınarak, özütleme (İiç) yöntemi kullanılmıştır. İlk aşamada 3 g kömür numunesi içerisinde 85 ml saf su bulunan santrifüj tüpüne yerleştirilerek katı-sıvı ayırımı yapılmış ve aynı numuneler 80°C su banyosunda 24 saat bekletildikten sonra aynı işlem tekrarlanmıştır. Daha sonra tüplerdeki su ve diğer çözümler uzaklaştırılarak, numunenin saf suda ağırlığını ne kadar kaybettiği ölçülmüştür. Daha sonra aynı numuneler amonyum asetat ve HCl çözümleri ile muamele ile muamele edilerek tekrar ağırlık kayıpları belirlenmiştir. Numunelerdeki katı-sıvı ayırımı proje kapsamında temin edilen 6000 devirli Hettich marka santrifüj ile gerçekleştirilmiştir. Bu işlemten sonra geriye kalan numuneden AS 1038,22 (2000) standardına uygun olarak 370°C'de kül elde edilmiştir. 212 µm elekten geçirilen numuneler darası alınmış krozelere yerleştirildikten sonra yeniden tartılarak 200°C sıcaklığa getirilmiş olan fırına yerleştirilir. Aynı numunelerin piritik ve sülfat kükürt yüzdeleri belirlenir. 2 saat'lik süre içerisinde fırının ısı yavaş yavaş 370°C'ye çıkarılır. Numuneler günde 2 kez fırından çıkarılarak nikel veya porselen bir kaşıkla karıştırılır. Bu işlemin amacı henüz yanmamış karbon parçacıklarını ortaya çıkartmaktır. Bu işlemler numunelerin ağırlığı ~%1 oranında sabit tartıya gelinceye kadar sürdürülür. Numunelerin tamamen okside olması yaklaşık olarak 5 gün sürmektedir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Kantitatif XRD Analizi

Daha önce faz analizi ile varlığı tespit edilen her bir mineral fazı için Rietveld formatında XRD veri dosyaları hazırlandıktan sonra ağırlıkça yüzdeleri elde edilmiştir. SIROQUANT her fazın toplam kristal formdaki mineraller içerisindeki ağırlıkça oranını, yine her faz için Rietveld ölçek faktörüne göre standart sapmasını ve orijinal XRD grafiği ile modellenen XRD grafiği arasındaki uygunluk

değerini (χ^2 bölünmesi) vermektedir. χ^2 değerinin 1.0 olması XRD grafiği ile modellenen XRD grafiği arasındaki uygunluğun tam olarak sağlandığını göstermektedir (Çizelge 1). Şekil 9'da T1 numunesine ilişkin orijinal XRD grafiği, modellenen XRD grafiği ve her iki grafik arasındaki fark görülmektedir. Numunelerde değişik oranlarda kuvars, kaolinit, montmorillonit, illit, kalsit, aragonit, jips, feldspat ve pirit minerallerine rastlanılmış olup kuvars ve kil mineralleri majör minerallerdir.

Çizelge 1. Kum için model parametreleri

	T1	T2	T3	T4	T5	T6
Kuvars (%)	10,9(3)	24,3(2)	25,8(4)	15,6(2)	16,4(2)	23,2(4)
Kaolinit (%)	10,3(9)	12,7(4)	4,5(4)	1,2(6)	7,7(6)	14,7(7)
Montmorillonit (%)	6,9(7)	18,4(5)	22,9(5)	8,6(5)	16,9(4)	11,6(5)
İllit (%)	10,6(8)	11,3(9)	10,5(4)	2,3(8)	9,7(7)	22,6(6)
Kalsit (%)	1,7(3)	0,5(6)	1,2(3)	2,8(6)	0,9(2)	3,8(3)
Aragonit (%)	0,4(2)	0,6(3)	1,0(2)	2,5(4)	1,7(2)	4,5(2)
Jips (%)	53,9(5)	29,5(6)	23,8(2)	63,9(4)	40,7(3)	14,0(4)
Feldspat (%)	4,7(5)	3,2(7)	9,1(4)	1,3(2)	4,9(2)	2,1(4)
Pirit (%)	0,6(2)	0,4(9)	1,2(3)	1,8(3)	1,1(3)	3,5(4)
Global χ^2	3,5	4,2	2,4	3,7	4,1	3,2

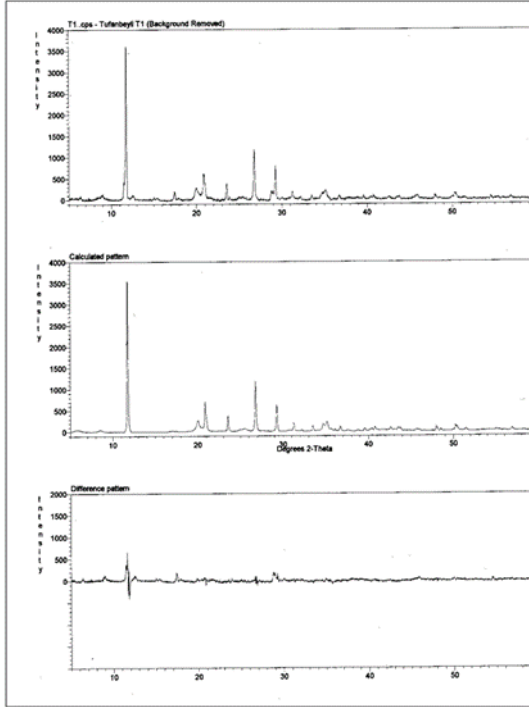
4.2. Suda ve Asitte Çözünabilen Mineral Madde Miktarının Tayini

Toplam mineral madde miktarının önemli bir kısmını oluşturan ve amorf formda olan inorganik maddelerin miktarını belirlemek üzere numuneye önce su banyosu, daha sonra da amonyum asetat ve HCl asit banyoları yaptırılarak mineral maddenin suda ve asitte çözünen kısmı ağırlıkça belirlenmiştir (Çizelge 2). Numunelerdeki toplam

mineral madde miktarları %61 ile 79 arasında değişmektedir. Ayrıca bu mineral madde miktarlarının %30,4 ile %49,6 arasındaki bir kısmı da suda ve asitlerde çözünmektedir. Tufanbeyli kömürü gibi genç bir kömürde, mineral madde miktarının üçte biri ile yarısı arasındaki bir kısmının suda ve asitlerde çözünmesi bu kömürlerin hazırlanmasını ve kullanımını etkileyen önemli bir özelliği olarak ortaya çıkmaktadır.

Çizelge 2. Özütleme deney sonuçları

	T1	T2	T3	T4	T5	T6
Suda ve asitte çözünen mineral madde (%)	49,6	34,2	30,4	32,3	44,7	31,6
Toplam mineral madde miktarı (%)	79,0	61,0	64,0	62,0	69,0	63,0



Şekil 9. T1 kömür numunesine ilişkin (a) orijinal XRD grafiği; (b) modellenen XRD grafiği; (c) her iki grafik arasındaki fark

5. SONUÇ

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıdadır:

- Kömür numunelerinin toplam mineral madde miktarları %61 ile %79 arasında değişmektedir.
- Toplam mineral madde miktarlarının %30 ile %50'si, özütleme işlemleri ile, suda ve asitlerde çözülmüştür. Tufanbeyli kömürü gibi genç bir kömürde, mineral madde miktarının üçte biri ile yarısı arasındaki bir kısmının suda ve asitlerde çözünmesi bu kömürlerin hazırlanmasını ve kullanımını etkileyen önemli bir özelliği olarak ortaya çıkmaktadır.
- Numunelerde değişik oranlarda kuvars, kaolinit, montmorillonit, illit, kalsit, aragonit, jips, feldspat ve pirit minerallerine rastlanılmıştır.
- Kristal formdaki minerallerin önemli bir bölümünü kuvars ve kil mineralleri oluşturmaktadır.

6. TEŞEKKÜR

Yazarlar bu çalışma için maddi destek sağlayan Çukurova Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Destekleme Fonu'na (MMF2003BAP5) teşekkür ederler. Ayrıca, bu çalışma için teknik destek sağlayan New South Wales Üniversitesi Öğretim Üyelerinden Colin WARD'a ve Anadolu Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyelerinde Prof. Dr. Nuran AY'a da teşekkür ederiz.

7. KAYNAKLAR

1. Vorres, K.S. (1984) Mineral Matter and Ash in Coal, American Chemical Society, Washington.
2. Ward, C.R. (Ed.), 1984. Coal Geology and Coal Technology. Blackwell, Oxford, 345 pp.
3. Ward, C.R., 1991. Mineral Matter in Low-rank Coals and Associated Strata of the Mae Moh Basin, Northern Thailand, International Journal of Coal Geology 17, 69-93.
4. Ward, C.R., 1992. Mineral Matter in Triassic and Tertiary Low-rank Coals from South Australia, International Journal of Coal Geology 20, 185-208.
5. Ward, C.R., 2002. Analysis and Significance of Mineral Matter in Coal Seams, International Journal of Coal Geology 50, 135-168.
6. Karayığit, A.İ., Akdağ, T., 1996. The Geology and Coal Petrography of Miocene Lacustrine Lignites and Permian Bituminous Coals from the Karapınar Area, Sarız-Türkiye, Doğa Turkish Journal of Earth Sciences, Vol. 5, No. 1, pp. 1-10.
7. MTA, 1993. Adana/Tufanbeyli ÖİR-2767 ve ÖİR-4289 Ruhsat Nolu Linyit Sahası Ön Değerlendirme Raporu, Ankara.
8. Australian Standard 1038.22, 2000. Coal and Coke—Analysis and Testing, Part 22: Higher Rank Coal—Mineral Matter and Water of Constitution, Standards Australia International Ltd. Gefen A. Consequences of Imbalanced Joint-muscle Loading of the Femur and Tibia: from Bone Cracking to Bone Loss. In: Leder RS, Editor. 25th Annual International Conference of the IEEE: Engineering in

Tufanbeyli Linyitlerinin Mineral Madde İçeriğinin İnteraktif Rietveld Temelli X-Işını Difraksiyonu Yöntemi ile Kantitatif Olarak İncelenmesi

- Medicine and Biology Society. Proceedings; 2003 Sep 17-21; Cancun (Mexico): IEEE; 2003; p. 1827-1830.
9. Rietveld, H.M., 1969. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures, Journal of Applied Crystallography 2, 65-71.
 10. Taylor, J.C., 1991. Computer Programs for Standardless Quantitative Analysis of Minerals using the full Powder Diffraction Profile, Powder Diffraction 6, 2-9.