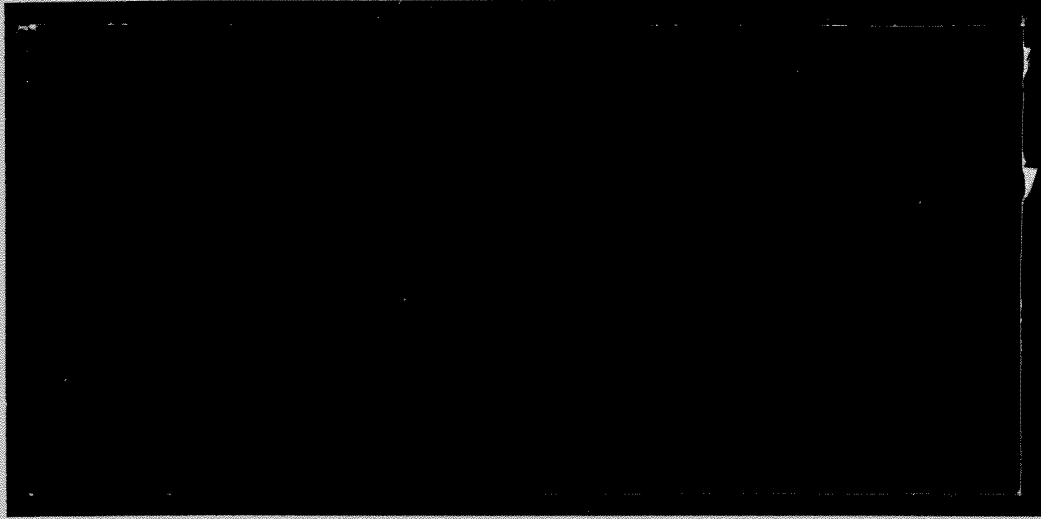




1997-166 DUP

TÜRKİYE BİLİMSEL VE
TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU

THE SCIENTIFIC AND TECHNICAL
RESEARCH COUNCIL OF TURKEY



Makina, Kimyasal Teknolojiler, Malzeme ve İmalat Sistemleri
Araştırma Grubu

Mechanical Engineering, Chemical Technologies, Material
Sciences and Manufacturing Systems Research Grant
Committee

TÜRK KÖMÜRLERİNİN MİKROYAPISAL
ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ VE
KARBONİZASYON/AKTİVASYON SONUCU ELDE
EDİLEN ADSORBENTLERİN KARAKTERİZASYONU

PROJE NO: KTÇAG-86

PROF.DR.HAYRETTİN YÜCEL
KİMYA Y.MÜH. İ.GÖKHAN ŞENEL

ARALIK 1994
ANKARA

Ö N S Ö Z

"Türk Kömürlerinin Mikroyapısal Özelliklerinin Belirlenmesi ve Karbonizasyon / Aktivasyon Sonucu Elde Edilen Adsorbentlerin Karakterizasyonu" adlı ve KTÇAG-86 no.lu proje planlandığı şekilde üç yılda tamamlanmıştır.

Bu projeyi destekleyen ve projenin yürütülmesi sırasında her konuda yardımcı olan TÜBİTAK'na ve TÜBİTAK personeline teşekkürü bir borç biliriz. Projenin başarılı şekilde yürütülmesinde büyük katkıları bulunan Kimya Mühendisliği Bölümü Öğretim elemanları, teknisyenleri ve sekreterlerine ayrıca teşekkür ederiz.

Bu proje Araş.Gör.İ.Gökhan Şenel'in doktora tez konusunu oluşturmuştur.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZ	v
ABSTRACT	viii
TABLULARIN LİSTESİ	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xii
BÖLÜM I: GİRİŞ	1
BÖLÜM II :GENEL BİLGİLER	4
2.1. Kömür Oluşumu ve Sınıflandırılması	4
2.2. Kömürün Yapısal ve Elementel Özellikleri	4
2.3. Kömür Maseralleri	5
2.4. Kömür ve Kömür Türevlerinin Fiziksel Karakterizasyonları.....	7
2.4.1. Genel	7
2.4.2. Gaz Adsorpsiyon Metodları	8
2.4.2.1. Yüzey Alanları Ölçümleri	8
2.4.2.2. Mikro Gözeneklerin Karakterizasyonu Adsorpsiyon Potansiyel Teorisi	11

2.4.3. Civa Porosimetresi ile Meso ve Makro Gözeneklerin Karakterizasyon.....	13
2.4.4. Gerçek Yoğunluk, Görünür Yoğunluk ve Porozite Ölçümleri.....	14
BÖLÜM III: LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	16
3.1. Fiziksel Metodlar ile Kömürlerin Gözenek Yapılarının Karakterizasyonu	16
3.2. Civa Porosimetresi ile Karakterizasyon	18
3.3. Karbonizasyon ve Aktivasyon Çalışmaları	20
BÖLÜM IV: DENEYSEL ÇALIŞMA	24
4.1. Kömür Örnekleri.....	24
4.2. Kömürlerin ve Karbonizasyon/Aktivasyon Ürünlerinin Kimyasal Analizleri	24
4.2.1. Kısa ve Elementel Analizler	24
4.3. Karbonizasyon ve Aktivasyon Deney Düzenegi ve Çalışma.....	26
4.4. Fiziksel Karbonizasyon Deneylerinde Kullanılan Cihazlar.....	28
4.5. Ürünleri Kodlama Sistemi	31
BÖLÜM V: SONUÇLAR VE TARTIŞMA	32
5.1. Civa Porosimetresi Ölçümleri.....	32
5.2. Azot Adsorpsiyon Ölçümleri	45

5.3.	Karbon Dioksit Adsorpsiyonu Ölçümleri	56
5.4.	Orijinal Kömürlerin, Karbonizasyon ve Aktivasyon Ürünlerinin Gerçek ve Görünür Yoğunlukları ve Poroziteleri	69
5.5	Makro, Meso ve Mikro Gözenek Hacim Oranları.....	71
5.6.	Kömürlerin Reaktivitelerinin Tayini	77
5.7.	Sonuç ve Öneriler.....	83
KAYNAKLAR	84

ÖZ

Bu projede ilk aşamada karbon içerikleri kuru-külsüz temelde % 61-84 arasında değişen oniki adet Türk kömürünün gözenek yapılarının karakterizasyonu gerçekleştirildi. Bu çalışmalardan elde edilen verilere göre seçilen dört adet kömürden çeşitli koşullarda karbonizasyon ve aktivasyon ile aktif kömür eldesi olanakları araştırıldı. Bu kömürler 750°C-1125°C arasındaki son karbonizasyon sıcaklıklarına 10 °C/dakika ısıtma hızı ile ısıtıldı ve toplam karbonizasyon süresi iki saat olarak sabit tutuldu. Karbonizasyon ürünleri son karbonizasyon sıcaklığında ek bir saat süresince saf CO₂ ortamında aktivasyon tabii tutuldu.

Orijinal kömürlerin ve bunlardan karbonizasyon ve aktivasyon ile elde edilen türevlerin gözenek yapıları değişik metodlar ile belirlendi. Gözenek çapları 50-8180 nm arasında bulunan makro gözenekler cıva porosimetresi ile ölçüldü. Çapları 2-50 nm arasında değişen meso gözeneklerin hacimleri N₂ adsorpsiyonu metodu ile 77 K de, BET yüzey alanları ise 0.05-0.02 göreceli basınç aralığında aynı şartlarda tayin edildi. Gözenek çapları 2 nm den daha küçük olan mikro gözeneklerin hacim ve alanları 298 K de CO₂ adsorplama ölçümlerine Dubinin-Radushkevich eşitliğinin uygulanması ile bulundu. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar Türk kömürlerinin kömürleşme derecelerinden bağımsız olarak farklı oranlarda makro, meso ve mikro gözeneklere sahip olduklarını gösterdi. Gözenek hacimleri maksimum ve minimum değerler olmak üzere, makro gözenekler için Zonguldak ve Mengen kömürlerinde 0.04 ile 0.135 cm³/g, meso gözenekler için Bursa ve Soma linyitlerinde 0.0008 ile 0.01 cm³/g ve mikro gözenekler için Konya ve Amasra kömürlerinde 0.0052 ile 0.028 cm³/g aralığında değişti.

Gerçek ve görünür yoğunluk değerleri, artan kömürleşme derecesi ile yaklaşık % 74 karbon içeriğinde minimum olmak üzere parabolik eğilimler gösterdi. İncelenen kömürler arasında en fazla kül içeriklerine sahip Beypazarı ve Göynük linyitlerinin en büyük gerçek ve görünür yoğunluk değerlerine sahip olduğu görüldü. Bu linyitlerin gerçek yoğunluk değerleri sırası ile 1.65 ve 1.70 g/cm³ ve görünür yoğunluk değerleri 1.53 ve 1.50 g/cm³ olarak bulundu.

İncelenen oniki kömür arasında Tunçbilek kömürünün 33.6 m²/g N₂ (BET) alan değeri ile en yüksek yüzey alanına sahip olduğu ve diğer kömürlerin yüzey alanlarının 7.4 m²/g dan daha küçük olduğu tesbit edildi. Bu kömürlerin CO₂ yüzey alanları ise 18.7-15.4 m²/g arasında değişti. Bu değerler sırası ile Konya ve Soma linyitlerinde ölçüldü. Seçilen dört kömürün; Soma, Elbistan, Seyitömur ve Tunçbilek linyitlerinin gözenek hacimlerinin, N₂ ve CO₂ yüzey alanlarının ve gerçek yoğunluk değerlerinin karbonizasyon ve aktivasyon basamakları sonrasında genellikle arttığı belirlendi. Bu artışların aktivasyon sonrası elde edilen ürünler için daha belirgin olduğu gözlemlendi. Gözenek hacmi ve alanlarındaki artışlar belli bir sıcaklık (ağırlık kaybı) seviyesinden sonra azalan eğilimler gösterdi.

Karbonizasyon ile elde edilen ürünlerin orijinal kömürler ile karşılaştırıldığında mikro gözenekliliğinin oldukça fazla meso gözenekliliğinin ise az miktarda arttığı ve makro gözenekliliğinin ise pek değişmediği gözlemlendi. Aktivasyon sonucu elde edilen ürünlerde tüm gözeneklerde belirgin gelişmeler belirlendi. Genel olarak meso ve mikro gözeneklere nazaran makro gözeneklerin gözenek hacmine katkılarının daha fazla olduğu gözlemlendi.

Karbonizasyon ürünlerinin BET ve Dubinin Radushkevich (D-R) alanları sırası ile 4-200 m²/g ve 42-400 m²/g aralıklarında

değiřti. Aktivasyon sonrasında bu deęerler önemli derecelerde artarak BET deęerleri 32-360 m²/g D-R deęerleri ise 88-657 m²/g aralıęında deęiřti. Karbonizasyon ve aktivasyon denemeleri ile aynı şartlarda gerçekleřtirilen termogravimetrik analiz çalıřmalarından elde edilen CO₂ reaktivite bulguları Elbistan Linyitinin en dūřuk Tunçbilek linyitinin ise en yūksek gōrūnūr aktivasyon enerjisi deęerlerine sahip olduklarına gōsterdi. Bu deęerler Elbistan linyiti için 32.4 ve Tunçbilek linyiti için 71.9 kJ/mol olarak bulundu; bōylece bu linyitlerin sırası ile en yūksek ve en dūřuk reaktivitelere sahip oldukları belirlendi.

Elbistan linyitinin en yūksek reaktivite deęerine sahip olmasının orijinal kōmūrdeki yūksek CaO içerięine ve aktivasyon basamaęı ōncesi nispeten yūksek besleyici gōzeneklere (makro ve meso) sahip olması ve buhların aktivasyon ile daha da artması ile açıklanabileceęi sonucuna varıldı.

Anahtar Kelimeler : Kōmūr, linyit, adsorbent,
gōzenek yapısı, karbon dioksit
aktivasyonu, reaktivite

Bilim Dalı Sayısal Kodu: 603.02.01

ABSTRACT

Characterization of the porous structure of twelve Turkish coals with carbon contents varying between 61-84 % (on dry ash-free basis) was carried out. After initial screening , four promising coals were selected for investigating the possibility of obtaining high surface area materials. These coals were heated, at a heating rate of 10°C/min to the final carbonization temperature in the range 750-1125°C. Total carbonization time is kept at two hours. Carbonized coals were activated in CO₂ atmosphere of the final carbonization temperature for an additional one hour.

The pore structures of original coals and their chars obtained were determined as follows: The volume and area of macropores which are in the pore diameter range 50-8180 nm were determined by mercury intrusion porosimetry. Volume of mesopores in the range of 2-50 nm were determined by N₂ gas adsorption technique at 77 K. BET surface areas of the samples were determined in the relative pressure range of 0.05 to 0.02. The pore volume and area of micropores which are less than 2 nm were determined by CO₂ adsorption at 298 K by the application Dubinin-Radushkovich equation in the relative pressure range of 1×10^{-4} to 1×10^{-2} .

The result of these studies indicated that twelve Turkish coals investigated have various proportions of macro, meso and micropores which appear to be independent of coal rank. Pore volumes varied between the minimum and maximum values of 0.040 to 0.135 cc/g for macropores corresponding to Mengen and Zonguldak coals: 0.0008 and 0.01 cc/g for mesopores corresponding to Mengen and Zonguldak coals, and 0.0052 and 0.028 cc/g for micropores corresponding to Konya and Amasra coals, respectively.

True and apparent densities showed parabolic trends with increasing rank exhibiting a minimum around 74 % carbon content of coals. Beypazarı and Bolu (Göynük) lignites with their high ash contents of 49.5 and 45.3 % on dry basis gave higher values of true densities as 1.65 and 1.70 g/cc and apparent densities as 1.53 and 1.59 g/cc respectively.

Among the twelve coals studied, Tunçbilek coal was found to have the highest BET surface area as 33.6 m²/g while surface areas of the rest of coals were less than 7.4 m²/g. CO₂ surface areas of coals were significantly higher than N₂ areas and varied in the range of 18.7-115.4 m²/g. These two values were observed for Konya and Soma lignites, respectively.

Pore volumes, N₂, and CO₂ surface areas as well as true densities of the four coals selected: namely Soma, Elbistan, and Tunçbilek lignites generally increased both after carbonization and activation steps. However pore development was more pronounced in the chars produced by activation step. After the carbonization step the microporosity of coals developed significantly. mesoporosity developed moderately and macroporosity remained almost the same in comparison to the porosities of the parent coals. A significant increase in all ranges of pores was observed after the activation step. In general contribution of macropores to total porosity was found to be greater than those of mesopores and micropores. N₂ and CO₂ surface areas of coals varied in the range 4-201 m²/g and 42-403 m²/g, respectively. Upon activation, these values increased considerably, N₂ areas considerably reaching 32-360 m²/g and CO₂ areas reaching 88-657 m²/g.

CO₂ reactivities of the coals which were evaluated from the thermogravimetric analysis studies under the identical conditions

with the carbonization and activation experiments indicated that Elbistan lignite had the lowest and Tunçbilek the highest apparent activation energies. Apparent activation energies of Elbistan and Tunçbilek coals were found to be 32.4 and 71.4 kJ/mol, respectively.

Highest reactivity of Elbistan coal can be explained by the high CaO content and the presence of feeder pores (macro and mesopores) prior to activation both in the original and carbonized coal which developed significantly upon activation.

Keywords : Coal, lignite, adsorbent, pore structure,
carbon dioxide activation, reactivity

Science code : 603.02.01

TABLULARIN LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 4.1. Kömürlerin Rezervleri ve Jeolojik Yaşları	25
Tablo 5.1. Kömürlerin Kısa Analizleri	33
Tablo 5.2. Kömürlerin Kısmi Elementel Analizleri	34
Tablo 5.3. Kömürlerin, Karbonizasyon ve Aktivasyon Ürünlerinin Makro Gözenek Hacimleri ve Alanları	36
Tablo 5.4. Kömürlerin, Karbonizasyon ve Aktivasyon Ürünlerinin Mikro Gözenek Hacimleri, Alanları ve BET Alanları	51
Tablo 5.5. Orijinal Kömürlerin ve Karbonizasyon Aktivasyon Ürünlerinin Mikro Gözenek Hacim ve Alanları	63
Tablo 5.6. Kömürlerin, Karbonizasyon ve Aktivasyon Ürünlerinin Yoğunlukları, Toplam Gözenek Hacimleri ve Porositeleri	70
Tablo 5.7. Makro, Meso ve Mikro Gözenek Hacim Oranları ...	71
Tablo 5.8. Kömür Küllerinin Bileşimi	80

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Kömürlerin Yapısal Modelleri	6
Şekil 4.1. Karbonizasyon ve Aktivasyon Deney Düzeneğinin Şematik Görünüşü.....	27
Şekil 4.2. Kömürlerin Gözenek Yapılarını Belirlemek İçin Kullanılan Metodlar ve Uygulamaları	29
Şekil 5.1. Beypazarı, Elbistan, Soma, Konya, Bursa ve Göynük Kömürlerinin Civa Penetrasyon Eğrileri	37
Şekil 5.2. Zonguldak, Armutçuk, Amasra, Tunçbilek, Mengen ve Seyitömer Kömürlerinin Civa Penetrasyon Eğrileri	38
Şekil 5.3. Soma Kömürünün Karbonizasyon ve Aktivasyon Ürünlerinin Civa Penetrasyon Eğrileri	39
Şekil 5.4. Elbistan Kömürünün Karbonizasyon ve Aktivasyon Ürünlerinin Civa Penetrasyon Eğrileri	40
Şekil 5.5. Seyitömer Kömürünün Karbonizasyon ve Aktivasyon Ürünlerinin Civa Penetrasyon Eğrileri	41
Şekil 5.6. Tunçbilek Kömürünün Karbonizasyon ve Aktivasyon Ürünlerinin Civa Penetrasyon Eğrileri	42

Şekil 5.7.	Makro Gözenek Hacminin Ağırlık Kaybı ile Değişimi	43
Şekil 5.8.	Makro Gözenek Hacminin Sıcaklık ile Değişimi	44
Şekil 5.9.	Elbistan Kömürünün ve Karbonizasyon, Aktivasyon Ürünlerinin N ₂ Izotermi	46
Şekil 5.10.	Seyitömer Kömürünün ve Karbonizasyon, Aktivasyon Ürünlerinin N ₂ Izotermi	47
Şekil 5.11.	Soma Kömürünün ve Karbonizasyon, Aktivasyon Ürünlerinin N ₂ Izotermi	48
Şekil 5.12.	Tunçbilek Kömürünün ve Karbonizasyon, Aktivasyon Ürünlerinin N ₂ Izotermi	49
Şekil 5.13.	Kömürlerin BET alanlarının Karbonizasyon ve Aktivasyon Sonucu Ağırlık Kaybı ile değişimi.....	52
Şekil 5.14.	Kömürlerin BET alanlarının Karbonizasyon ve Aktivasyon Sonucu Sıcaklık ile Değişimi.....	53
Şekil 5.15.	Kömürlerin Meso Gözenek Hacimlerinin Karbonizasyon ve Aktivasyon Sonucu Ağırlık Kaybı ile Değişimi.....	54
Şekil 5.16.	Kömürlerin Meso Gözenek Hacimlerinin Karbonizasyon ve Aktivasyon Sonucu Sıcaklık ile Değişimi.....	55
Şekil 5.17.	Armutçuk, Amasra, Mengen, Elbistan, Bursa ve Göynük Kömürlerinin Dubinin-Radushkevich Eğrileri	57

Şekil 5.18. Zonguldak, Tunçbilek, Seyitömer, Beypazarı, Soma ve Konya Kömürlerinin Dubinin-Radushkevich Eğrileri	58
Şekil 5.19. Soma Kömürlerinin Karbonizasyon ve Aktivasyon Ürünlerinin Dubinin-Radushkevich Eğrileri	59
Şekil 5.20. Elbistan Kömürlerinin Karbonizasyon ve Aktivasyon Ürünlerinin Dubinin-Radushkevich Eğrileri	60
Şekil 5.21. Seyitömer Kömürlerinin Karbonizasyon ve Aktivasyon Ürünlerinin Dubinin-Radushkevich Eğrileri	61
Şekil 5.22. Tunçbilek Kömürlerinin Karbonizasyon ve Aktivasyon Ürünlerinin Dubinin-Radushkevich Eğrileri	62
Şekil 5.23. Ürünlerin Mikro Gözenek Hacımlarının Ağırlık Kaybı ile Değişimi.....	64
Şekil 5.24. Ürünlerin Mikro Gözenek Hacımlarının Ağırlık Kaybı ile Değişimi.....	65
Şekil 5.25. Ürünlerin Mikro Gözenek Hacımlarının Ağırlık Kaybı ile Değişimi.....	66
Şekil 5.26. Ürünlerin Mikro Gözenek Hacımlarının Ağırlık Sıcaklık ile Değişimi.....	67
Şekil 5.27. Aktivasyon Ürünlerinin Gerçek ve Görünür Yoğunluklarının Ağırlık ile Değişimi.....	68

Şekil 5.28. Karbonizasyon Ürünlerinin Gözenek Boyut Değişimi.....	73
Şekil 5.29. Aktivasyon Ürünlerinin Gözenek Boyut Değişimi.....	74
Şekil 5.30. Soma Kömürünün Karbonizasyon ve Aktivasyon Sürecindeki Ağırlık Kaybı Eğrileri	78
Şekil 5.31. Elbistan Kömürünün Karbonizasyon ve Aktivasyon Sürecindeki Ağırlık Kaybı Eğrileri	78
Şekil 5.32. Seyitömer Kömürünün Karbonizasyon ve Aktivasyon Sürecindeki Ağırlık Kaybı Eğrileri	79
Şekil 5.33. Tunçbilek Kömürünün Karbonizasyon ve Aktivasyon Sürecindeki Ağırlık Kaybı Eğrileri	79
Şekil 5.34. Kömürlerin CO ₂ ile Aktivasyonunda Arrhenius Eğrileri.....	81

BÖLÜM I

1. GİRİŞ

Bugün, ülkelerin en önemli hedeflerinden bir tanesi hammadde ve enerji kaynaklarını çevre ve insanı koruyan, verimli süreçler ile değerlendirmektir.

Kömür primer bir enerji kaynağı olması gaz ve sıvı yakıtlara dönüştürebilme ve önemli kimyasal hammaddelerin kaynağını oluşturma özelliklerinden dolayı önemli bir hammaddedir.

Kömür dünyadaki fosil yakıt rezervlerinin yaklaşık % 70 ini oluşturmaya rağmen üretilen toplam enerjinin sadece % 23 ünü sağlamaktadır. Kömürleri daha iyi değerlendirmek için çevreyi kirletmeyen, ekonomik kömür dönüştürme teknolojilerinin geliştirilmesi kaçınılmaz olmaktadır.

Yüksek yüzey alanlarına sahip aktif karbonlar, karbon içeren herhangi bir maddeden üretilebilir. Çeşitli kömürleşme derecelerine sahip kömürlerin kaliteli adsorbentlere çevrilebilmesi için yapılan çalışmalar son yıllarda yoğunluk kazanmıştır. Bugün yılda 360 000 ton olan aktif karbon üretiminin yaklaşık % 40'ı kömür bazlıdır.

Aktif karbon ve karbon molekül eleklerinin üretimi genel olarak iki basamaktan oluşmaktadır. Birinci basamakta karbon içeren hammadde inert bir ortamda karbonizasyona (pirolize) tabi tutulmakta daha sonra karbon dioksit, su buharı, hava veya bunların bileşenlerinden oluşan bir ortamda aktivasyona uğratılmaktadır.

Gözenekli katıların gözenek boyut dağılımları, yüzey alanları,

gerçek ve görünür yoğunlukları uygulamalar açısından çok önemlidir. Aktif karbon üretimi sırasındaki gözenek yapısının gelişiminin incelenmesi gözenek yapılarının kontrol edilmesi, iyileştirilmesi ve değiştirilmesi açısından önemlidir. Hammaddenin bileşimi, yapısı, işlemlerde uygulanan sıcaklık, süre ve atmosfer üründeki gözenek oluşumunu etkileyen en önemli parametrelerdir.

Kömürlerin ve karbonizasyon ve aktivasyon sonucu oluşan katı ürünlerin gözenek yapılarını belirlemek için IUPAC sınıflandırılmasına göre makro, meso ve mikro gözeneklerin hacimlerini ve yüzey alanlarını belirlemek gerekir. Kömür ve ürünlerin gözenek yapıları bütün bu sınıfları kapsayabileceği için birden fazla metodun kullanılması gerekmektedir. Bu metodlar arasında azot ve karbon dioksit adsorpsiyonu teknikleri, cıva ve helyum piknometresi ve cıva porosimetresi bulunmaktadır.

Türkiye büyük kısmını linyitlerin oluşturduğu önemli miktarda kömür rezervlerine sahiptir. Kömür üretiminin önemli bir bölümü ısıtma ve elektrik enerjisi üretiminde kullanılmaktadır. Literatürde kömürlerin alternatif kullanım alanları konusunda oldukça fazla bilgi bulunmasına rağmen Türk kömürlerinin gözenek yapıları ve adsorbent üretme potansiyeli konusunda sistematik ve detaylı bir çalışma yoktur.

Bu araştırmanın en önemli amaçlarından bir tanesi değişik rezervlere ait oniki adet Türk Kömürünün gözenek yapılarını incelemektedir. Bu karbonizasyon ve aktivasyon sonucu elde edilecek adsorbentlerin özelliklerine etki eden önemli faktörlerden bir tanesi olduğu için önemlidir. Ayrıca bu bulgular kömürlerin gazlaştırılması karbonizasyonu ve sıvılaştırılması gibi uygulama alanlarına da aydınlatıcı bilgiler verecektir, çünkü bu uygulamalarda reaktifler mevcut ve gelişen iç gözenekler de temas

etmek durumundadırlar. Projenin diğer bir önemli amacı Türk kömürlerinden uygun adsorbent üretimi olasılıklarını değerlendirmek amacı ile ön bilgiler ışığında seçilen dört adet kömürden karbonizasyon ve aktivasyon sonucu elde edilen ürünlerin benzer metodlar ile karakterizasyonudur. Ayrıca kömürlerin reaktiviteleri ile gözenek yapıları arasındaki ilişkiler belirlenmeye çalışılacaktır.

BÖLÜM II

GENEL BİLGİLER

2.1. Kömür Oluşumu ve Sınıflandırılması

Kömürün bitkisel maddelerden iki aşamada oluştuğu kabul edilmektedir. Bunlar uygun bir ortamda tamamen bozulma (biyokimyasal aşama) ve bu yapının değişik fiziksel ve kimyasal olaylarla değişmesi (metaformik aşama) dır. Kömürlerin bileşimi oluştukları bitkisel maddelerin seçimli katkılarını yansıtmaktadır. Kömürleşme derecesinin artmasıyla kömürlerin kimyasal yapıları oluştukları orijinal bitkisel maddenin yapısından çok daha uzaklaşır.

Kömürler ASTM sistemine göre ısı değerlerine, karbon ve uçucu madde miktarlarına göre antrasitik, bitümlü, albitümlü ve linyitik olarak sınıflara ve ayrıca her sınıf kendi arasında guruplara ayrılmıştır. (Lowry, 1963)

2.2. Kömürün Yapısal ve Elementel Özellikleri

Çok sayıda araştırma yapılmış olmasına rağmen kömürün moleküler yapısı tam bilinmemektedir. Moleküler yapı olarak kömürün aromatik ve hidroaromatik lamellerden oluştuğu genel olarak kabul edilir. Her bir lamel ortalama molekül ağırlıkları 230-350 arasında olan ve bir, iki, üç veya dört halkalı aromatik monomerlerin genellikle metilen (-CH₂-) bağlarıyla doğrusal veya oksijen-karbon ve kükürt-karbon bağları ile çapraz olarak bağlanmalarından oluşur. Lamellerin molekül ağırlıkları 2000-

3000 dolayındadır. Genç kömürlerde alifatik grup sayısı daha fazladır. Kömürleşme derecesi ilerledikçe kökler daha aromatik hidrokarbonlardan oluşur. Bu birimlerin üç boyutta düzensiz olarak dizilişi kömürlerde önemli ölçüde gözenekliliğin bulunmasını yol açar. X ışını kırınım çalışmaları kömürde üç türlü yapının varlığını ortaya çıkarmıştır. (Şekil 2.1)

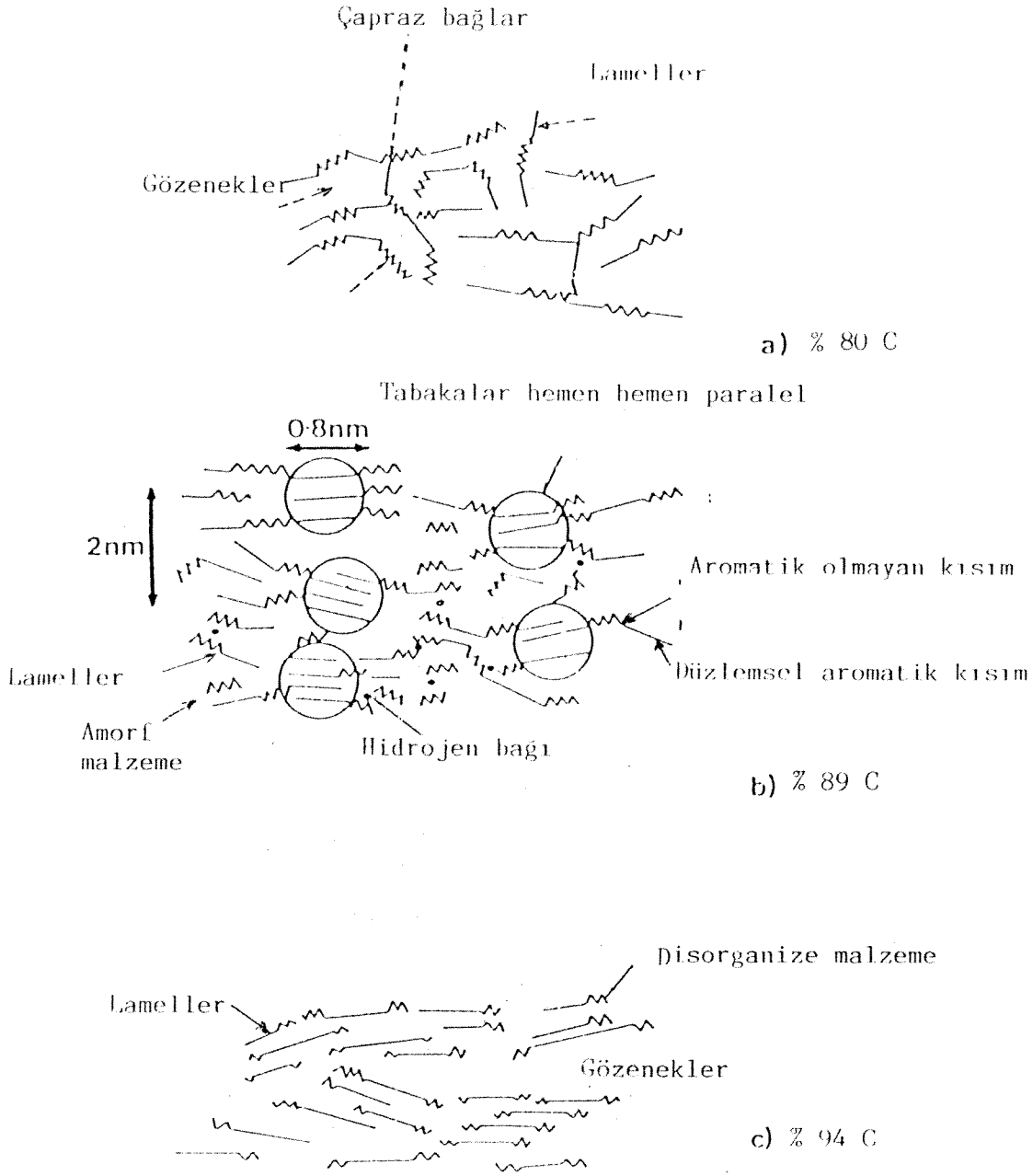
Karbon içerikleri % 85 e kadar olan düşük kömürleşme derecelerine sahip kömürler genellikle amorf ve gözenekli bir yapıya sahiptirler. Lameller birbirleriyle çapraz bağlanmış olup, bütün yönlerde hemen hemen gelişigüzel dizilmişlerdir.

Karbon içerikleri % 81-92 arasında bulunan bitümlü kömürlerde çapraz bağlanma önemli ölçüde azalmış ve bir veya iki lamelden oluşan kristaller ile bazı yönelmeler oluşmuştur. Birbirine 2 nm uzaklıkta ve 0.8 nm kalınlığında tabakalar oluşmuş olup gözenek boyutlarını belirlemektedir. Bu yapı, üç yapı içinde en düşük yüzey alanına ve en düşük yoğunluğa sahiptir. Buna karşılık önemli miktarda bulunan kapalı gözenekler ısı işlem sonucu kullanılabilir hale gelebilir.

Antrasitik yapı, karbon içeriği % 91 den daha fazla olan yüksek kömürleşme dereceli kömürlerde bulunur. Bu yapıda lamellerin birbirlerine göre yönlenmeleri önemli ölçüde artmıştır ve çapraz bağlar yok olmuştur. Sonuç olarak antrasitlerin çok küçük gözenekleri vardır.

2.3. Kömür Maseralleri

Maseral terimi mikroskopla gözlenebilen kömür bileşimlerinin şekil ve yapısını tanımlamaktadır. Minerallerin belirli bir kristal yapıya sahip olmaları ve kimyasal bileşimlerinin bilinmesine karşılık kömür maserallerinin kimyasal yapıları ve fiziksel



Şekil 2.1. Kömürlerin Yapısal Modelleri

özellikleri büyük değişiklik göstermektedirler ve kristal yapıya sahip değildirler. Mikroskopta değişik maseralleri ayırtmak için renk ve ışığı yansıtma gibi bazı parametrelerden yararlanılmaktadır. Kömür maseralleri vitrinit veya hüminit, eksinit veya liptinit ve inertinit olmak üzere üç ana gruba ayrılır. Aynı kömüre ait üç maseral grubu incelendiğinde vitrinitde oksijen, liptinitde hidrojen ve inertinitde karbon fazladır. Eksinit, vitrinit ve inertinit sıralamasında uçucu madde miktarı giderek azalır. Vitrinit grubu lignin ve selüloz gibi humik maddelerden oluşmuştur. En uçucu bileşen olan eksinit ısıtıldığında akışkanlaşır ve büyük miktarlarda katran oluşturur. Nitrinit koklaşma sırasında erir ve bu koklaşma için gerekli sayılır. Inertinit özellikle yüksek kömürleşme dereceli kömürlerde çok zor şartlarda erimektedir.

2.4. Kömür ve Kömür Türevlerinin Fiziksel Karakterizasyonları

2.4.1. Genel

Kömürlerin gözenek yapılarının belirlenmesi söz konusu olduğunda IUPAC sınıflandırılmasının kullanılması uygun olmaktadır. Bu sınıflandırmaya göre gözenekler çap büyüklüklerine göre aşağıda belirtildiği şekilde tanımlanmaktadır.

Gözenek tanımı	Gözenek Çapı dp (nm)
Mikro gözenekler	dp < 2
Meso gözenekler	2 < dp < 50
Makro gözenekler	dp > 50

Kömürlerin ve türevleri genel olarak tüm gözenek sınıflarını içerdiklerinden gözenek yapılarının belirlenmesi için çeşitli yöntemlerin kullanılması gerekmektedir. Diğer gözenekli katıların gözenek yapılarının belirlenmesinde de yaygın olarak kullanılan bu metodların başlıcaları gaz adsorpsiyon metodları, cıva porosimetresi, helyum ve cıva piknometresidir. Bu metodlara ilave olarak düşük açılı X ışını veya nötron kırınımı, elektron mikroskop metodları da gözenek karakterizasyonunda kullanılabilir. Bu metodlar ile gözenek hacmi, gözenek boyut dağılımı, gerçek ve görünür yoğunluklar, yüzey alanları hakkında bilgi edinebilmek mümkündür.

2.4.2. Gaz Adsorpsiyon Metodları

2.4.2.1. Yüzey Alanları Ölçümleri

Diğer gözenekli veya gözeneksiz katıların yüzey alanları tayinlerinde yaygın olarak kullanılan azot gazının sıvı azot sıcaklığını da (-196 °C) adsorpsiyonuna dayalı BET (Brunauer-Emmet-Teller) yüzey alanları kömür ve türevlerin için de kullanılmaktadır. BET yüzey alanları Brunauer Emmet ve Teller tarafından geliştirilen bir izoterm bağıntısına dayanılarak hesaplanmaktadır. Bu bağıntı aşağıda verilmiştir.

$$\frac{1}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0}$$

Burada,

V denge basıncında adsorbe edilen gaz miktarı

V_m tek tabaka kaplandığında adsorbe edilen gaz miktarı

P denge basıncı

P_0 izoterm sıcaklığında buhar basıncı

C ilk tabaka ve diğer tabakalarda adsorpsiyon ısılarına üstsel olarak bağımlı bir sabit

R gaz sabiti

T sıcaklık

dır.

Bu bağıntı göreceli basıncın, $P/P_0 = 0.05-0.2$ aralığında $P/V (P_0-P)$ ile P/P_0 arasında doğrusal bir ilişki vermektedir. Bu doğrunun eğimi $(C-1)/V_m C$ ve ordinat ile kesişimi $1/V_m C$ dir. Bu değerlerin grafiksel olarak bulunması ile V_m ve C değerleri hesaplanabilir. Bir azot molekülünün kesit alanının bilinmesi durumunda BET yüzey alanı bulunabilir.

Azot adsorpsiyonu (-196°C) ile gözenekli katıların gözenek hacimlerini ve gözenek boyut dağılımları belirleyebilmek mümkündür. Bu alanda kullanılan en yaygın metodlardan bir tanesi BJH (Barret, Jayner, Halenda) metodudur. Bu metotta silindirik olarak kabul edilen gözeneklerin çapları ile azot gazının göreceli basına arasındaki ilişki Kelvin eşitliği ile tanımlanmıştır. Kelvin'in kapiler yoğuşma eşitliği aşağıda verilmiştir.

$$r_k = \frac{-2 \sigma V_{\text{mol}} \text{Cos } \theta}{RT \ln (P/P_0)}$$

Burada,

r_k sıvı menisküsünün yarıçapı

σ yüzey gerilimi

θ katı ve sıvı arasındaki temas açısı

R gaz sabiti

T mutlak sıcaklık

V_{mol} sıvının molar hacmi

dır.

gözenek yarıçapı hesaplayabilmek için adsorplanan sıvı tabakasının kalınlığını göz önüne almak gerekmektedir. Gerçek gözenek yarıçapı, r_p

$$r_p = r_k + t$$

eşitliği ile verilir. Halsey adsorblanan sıvı tabakasının kalınlığını göreceli basıncın bir fonksiyonu olarak veren bir bağıntı geliştirmiştir (Halsey, 1948).

$$t = t_m \left[\frac{5}{\ln \frac{P}{P_0}} \right]^{1/3}$$

Burada t_m tek kabanın kalınlığını belirtmektedir. Azotun normal kaynama sıcaklığında (77°K) $t_m = 0.354$ nm olarak alınmaktadır.

Böylece gözenek yarıçapı

$$r_p = \frac{4.15}{\log \frac{P_0}{P}} + 3.54 \left[\frac{5}{2.303 \log \frac{P_0}{P}} \right]^{1/3}$$

ifadesinden hesaplanabilir. Kelvin denklemi kapiler yoğuşma olayına dayandığından bu denklem meso gözenek boyut dağılımı hakkında bilgi vermektedir.

2.4.2.2. Mikro Gözeneklerin Karakterizasyonu Adsorpsiyon Potansiyel Teorisi

Mikro gözeneklerin adsorpsiyon yöntemleri ile karakterizasyonu meso gözeneklere nazaran daha fazla güçlükler içermektedir. Mikro gözeneklerin molekül boyutları ile aynı mertebede olması tek tabakalı veya çok tabakalı adsorpsiyonu fiziksel olarak anlamsız kılmaktadır. Mikro gözeneklerdeki adsorpsiyonu belli bir hacmin sıvı şartlara benzer bir durumdaki adsorbat moleküllerinin doldurması biçimde düşünmek daha doğru bir yaklaşım olmaktadır. Mikro gözenekli karbonlarda gazların ve buharın adsorpsiyonunu Polanyi'nin adsorpsiyon potansiyel teorisini (Polanyi, 1932) temel olarak alan bazı bağıntılar yardımı ile tarif etmek oldukça kabul gören bir yaklaşımdır. Bu metodlar arasında en yaygın olanlardan bir tanesi Dubinin-radushkevich eşitliğidir. Polanyi'nin adsorpsiyon potansiyel teorisi adsorpsiyon potansiyelini 1 mol adsorbatın adsorpsiyon sıcaklığındaki buhar basıncı, P_0 den denge basınca P 'ye getirmek için yapılması gerek iş olarak tarif etmiştir. Termodinamik olarak bu bağıntı

$$E = RT \ln \frac{P_0}{P}$$

olarak verilmektedir. Bu şekilde E , 1 mol adsorplanan maddenin (adsorbat) düz bir tabakadan mikrogözenekler içine transferi sırasındaki serbest enerji değişimine eşit olmaktadır.

Eğer adsorbat mikrogözenekler içinde normal sıvı şartlarında bulunduğu varsayılırsa adsorplanan maddenin hacmi

$$V = n_a V_a$$

olmaktadır. Burada n_a : birim kütle adsorbent için adsorblanan maddenin mol sayısı, V_a adsorblanan maddenin molar hacmi, ve V birim adsorbent kütlesi için adsorblanan maddenin (sıvı) hacmi olmaktadır.

Potansiyel teoride V adsorpsiyon potansiyeli E nin bir fonksiyonu olarak düşünülmekte ve sıcaklıktan bağımsız olarak kabul edilmektedir. V ve E nin ikisi de deneysel izotermlerden elde edilebilir.

Dubinin ve arkadaşları, (Dubinin ve Radushkevich, 1947) potansiyel adsorpsiyon teorisini temel alarak yeni izoterm denklemleri üretmişlerdir. Bu araştırmalar ikinci bir varsayım yaparak adsorpsiyon hacminin eşit olarak dolduğu durumda iki buharın adsorpsiyon potansiyeli oranlarının sabit olduğunu belirtmiş ve bu sabite affinite katsayısı, β olarak tanımlanmıştır.

Dubinin ve Radushkevich, adsorbat tarafından doldurulan mikro gözenek hacminin adsorpsiyon potansiyelinin Gaussian fonksiyonu olarak ifade edilebileceğini varsayarak aşağıda verilen denklemi elde etmişlerdir.

$$\log V = \log V_0 - 2.303 \left(\frac{RT}{\beta} \right)^2 \left[\log \frac{P_0}{P} \right]^2$$

Deneysel izoterm verilerini kullanarak $\left[\log \frac{P_0}{P} \right]^2$ ye karşı $\log V$ grafiğe geçirildiği takdirde doğrusal bir bağıntı beklenmekte ve bu doğrunun $\log V$ eksenini kestiği yer $\log V_0$ olmaktadır. Bu değerden mikrogözenek hacmi, V_0 hesaplanmaktadır. Aktif karbon gibi maddelerde adsorbat olarak yaygın olarak CO_2 gazı kullanılmakta

ve sıcaklık olarak 0°C veya oda sıcaklığı tercih edilmektedir.

2.4.3. Civa Porosimetresi ile Meso ve Makro Gözeneklerin Karakterizasyonu

Civa porosimetresi ile gözenek boyut dağılımını tayin etmek cıvayı artan basınç ile gözeneklerin için sokulması prensibine dayanır. Civa birçok katı maddeyi ıslatmaz ve temas açısı 90° nin üzerindedir ve basınç uygulanmadan katıların gözeneklerinin içine giremez. Gözenek yarıçapı ile basınç arasındaki ilişkiyi belirleyen Washburn eşitliği aşağıda verilmiştir.

$$r_p = \frac{-2 \sigma \cos\theta}{P}$$

Burada

r_p silindirik gözenegin yarıçapı

σ yüzey gerilimi

θ gözenek duvarı ile civa arasındaki temas açısı

P uygulanan basınç

Genel olarak $\theta = 130^\circ$ $\sigma = 485 \text{ erg/cm}^2$ olarak alındığından Washburn eşitliği

$$r_p (\mu\text{m}) = \frac{180}{P(\text{psi})}$$

olarak ifade edilebilir.

Civa porosimetreleri cıvaya basınç uygulayarak gözeneklere

giren cıvanın hacmini ölçer ve Washburn eşitliğinden yararlanarak gözenek boyut dağılımı hesaplanır.

Cıva porosimetresinde çıkılabilecek en yüksek basınç ölçülebilecek en küçük gözenek yarıçapını belirler. Cıva porosimetreleri genellikle ya 30000 psia ya da 60000 psia'ya kadar çıkabilir. Buna göre tayin edilebilecek en küçük gözenek yarıçapı 30000 psia lık cihaz için yaklaşık 30 Å⁰ olmaktadır.

2.4.4. Gerçek Yoğunluk, Görünür Yoğunluk ve Porosite Ölçümleri

Gözenekli bir katının gerçek yoğunluğu belli ağırlıktaki katının hacmine oranıdır. Bu hacim içinde katı içindeki ve katı parçacıkların arasındaki boşluklar dahil edilmemektedir. Katının hacmini belirleyebilmek için katı gözeneklerini tamamen dolduran bir akışkan bulmak gerekmektedir. Bu amaçla en yaygın olarak helyum gazı kullanılmaktadır. Helyum küçük bir atom olduğundan en küçük açık gözeneklere bile girebileceği tahmin edilmektedir. Helyum piknometreleri bu prensipten yararlanarak gerçek yoğunlukları ölçmektedir.

Görünür yoğunluk belli ağırlıktaki bir katının katı hacmi ve katı içindeki gözeneklerin hacmine oranıdır. Görünür yoğunluk katının gözeneklerine girmeyen bir sıvı yardımı ile ölçülebilir. Genellikle cıva bu amaçla kullanılmaktadır. Cıva porosimetresinde cıvanın katı parçacıkları arasındaki boşluğu doldurması fakat gözeneklere girmemesi sağlanabilir. Bu durumda katı ve katı içindeki gözeneklerin hacmi tesbit edilir ve görünen yoğunluk hesaplanabilir. Toplam gözenek hacmi, V_t gerçek yoğunluk, ρ_{He} ve

görünen yoğunluk, ρ_{Hg} değerlerinden hesaplanır.

$$V_t \text{ (cm}^3\text{/g)} = \frac{1}{\rho_{Hg}} - \frac{1}{\rho_{He}}$$

Porosite Φ , gözenek hacminin toplam hacme oranıdır, ve aşağıda verildiği şekilde bulunur

$$\Phi = 1 - \frac{\rho_{Hg}}{\rho_{He}}$$

BÖLÜM III

LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

3.1. Fiziksel Metodlar ile Kömürlerin Gözenek Yapılarının Karakterizasyonu

Kömürler oldukça gözenekli bir yapıya sahiptirler ve açık gözenek hacimlerinin önemli bir bölümünü küçük gözenekler oluşturabilir. Kömürlerin gözenek yapılarını belirlemek amacı ile kullanılan en yaygın yöntemler arasında azot ve karbon dioksit gazının adsorpsiyonu sayılabilir. Bunların dışında literatürde belirtilen bazı yöntemler de mevcuttur ve bunlardan önemlileri aşağıda kısa olarak belirtilmiştir.

Kömürlerin yüzey alanlarının tayini için metanolun ısılatma ısısı bir zamanlar kullanılmıştır. Dyr'den, 1963 ve Marsh, 1965 tarafından gözden geçirilen literatürde metanolun hidroksil grubunun, kömürün yapısındaki oksijen içeren fonksiyonel gruplar ile etkileşmesi sonucu bu metodun hatalı sonuçlar vereceği ileri sürülmüştür. Artık kullanılmayan bu metodun sadece tarihi bir önemi vardır.

Juentgen ve Langhoff, 1964 oda sıcaklığında hidrokarbon gazların adsorpsiyonu ile kömürlerin yüzey alanlarını belirlemişlerdir. Hidrokarbonların kömür yapısı içinde çözünme olasılığı (Kini ve ark., 1960) ve kömür yapısında meydana getirdikleri tersinmez bazı değişiklikler (Fugassi ve ark., 1958) bu metodların

kullanılmasında dikkatli olunması gereğini ortaya çıkarmıştır.

Kömürlerin yüzey alanlarının tayini için düşük sıcaklıklarda kripton ve ksinon adsorpsiyonu (Ahuja ve ark., 1961; Kini, 1963, 1964) kullanılmıştır. kriptonun 163 ve 183 K sıcaklıklarında adsorpsiyonundan elde edilen BET yüzey alanlarının azotun ve argonun 77 K de adsorpsiyonundan elde edilen alanlardan önemli derecede büyük olduğunu bulmuşlardır.

Azotun, sıvı azot sıcaklığında (77 K) adsorpsiyonun BET alanların bulunmasında yaygın olarak kullanılmasına rağmen bu metod bazı bakımlardan kritik edilmiştir. Maggs, 1953 kömürlerin azot adsorpsiyonu ile bulunan alanlarının beklenenden küçük olduğunu bulmuştur. Walker ve Geller, 1956 ve Anderson ve arkadışları, 1965 azotun düşük sıcaklıkta gözeneklerin büzülmesi ve aktivasyonlu difüzyondan dolayı çok küçük gözeneklere girmediğini ileri sürmüşlerdir. Çeşitli sıcaklıklarda (195, 293, 298 K) karbon dioksit adsorpsiyonu metodu kömürlerin yüzey alanlarının bulunmasında yaygın olarak kullanılmıştır (Walker ve ark., 1956; Anderson ve ark., 1965; Thomas ve ark., 1976). Karbon dioksit ile bulunan yüzey alanları, azot ile bulunan yüzey alanlarından genellikle daha yüksek bulunmuştur. Bu durum iki sebep ile izah edilmiştir. Birinci sebep CO₂ molekülünün azot molekülünden daha küçük olmasıdır. İkinci sebep CO₂ in bu sıcaklıklardaki kinetik enerjisinin azotun 77 K deki kinetik enerjisinden çok daha fazla olmasıdır. Bundan dolayı, CO₂ molekülünün küçük gözeneklere difüzyon hızının azota göre çok daha fazladır ve dengeye ulaşması için gerekli zaman daha kısadır.. Walker ve ark., 1965, 298 K de CO₂ adsorpsiyonundan bulunan BET yüzey alanlarının kömürün hemen toplam yüzey alanını verdiğini belirtmişlerdir.

Yüzey alanlarını BET ile bulmak için göreceli basıncın 0.05-0.3 arasında olması gerekmektedir. 298 K de CO₂ in buhar basıncı 63.5 atm olduğu için yüksek basınçta çalışan bir deney düzeneği gerekmektedir. Marsh ve Siemieniwska, 1965 , Dubinin Polanyi çeşitliğinin CO₂ adsorpsiyonuna uygulanmasını tavsiye etmişlerdir. Bu şekilde verilerin geleneksel vakum sisteminde alınması mümkündür, çünkü bu durumda atmosferik basıncın altında alınan veriler yeterli olmaktadır.

Mahajan ve Walker, 1979, çeşitli kömürlerin CO₂ alanlarını rapor etmişlerdir. Bu alanların 110-425 m²/g arasında değiştiğini bulmuşlardır. Gan ve ark., 1972 ve Nandi ve Walker, 1977 azot alanlarının CO₂ alanlarından oldukça düşük olduğunu göstermişlerdir. Genel olarak % 76-84 karbon içerikli kömürlerin azot alanları 10 m²/g dahdaha büyük olduğu belirlenmiştir. Karbon içerikleri bu değerlerin iki tarafında bulunan kömürlerin yüzey alanları 1 m²/g dan daha düşük olarak bulunmuştur. İstisnai olarak antrasitlerin alanları 5-8 m²/g arasında ölçülmüştür.

3.2. Civa Porosimetresi ile Karakterizasyon

Civa porosimetresi diğer gözenekli katıların olduğu gibi kömürlerin ve katı kömür türevlerinin gözeneklerinin incelenmesinde yaygın olarak kullanılmıştır. Bu metod ile makro ve meso gözenekleir hakkında bilgi sahibi olunabilir.

Zwietering ve van Krevelen, 1954 civa porosimetresi yöntemi ile kömürlerin gözenek boyut dağılımını incelemiş ve azot adsorpsiyonu ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırmıştır. 50 MPa dan daha büyük basınçlarda görülen gözenek hacmindaki artışın kömürün sıkıştırılmasından kaynaklandığını ileri sürmüşlerdir.

Toda ve Toyoda, 1972, cıva porosimetresi ile oniki adet Japon kömürünün, 1-1000 atmosfer basınç aralığında gözenek yapılarını incelemişlerdir. Bu araştırmacılar 100 atmosferin üzerindeki basınçlarda gözenek hacimindeki artışın kömürlerin sıkıştırılabilme özelliğinden kaynaklandığını belirterek bu bölgedeki basınç ve hacim arasındaki doğrusal ilişkiyi yararlanarak kömürlerin sıkıştırılabilme katsayılarını hesaplamışlardır.

Dabelak, 1979, dört adet Kentucky (ABD) kömürünün 0.250-0.500 mm aralığındaki parçalarında cıva porosimetresi yöntemi ile makro gözenekliliği incelemiş ve 4 atmosfer basınca kadar parçalar arasında boşluğun cıva ile dolduğunu ve 100 atmosferden yüksek basınçlarda ise kömürün sıkıştırılabilme özelliğini göz önüne almak gerektiğini bulmuşlardır.

Spitzer, 1981, cıva porosimetresi ile bitümlü ve kahverengi kömürlerin meso ve makro gözenekliliğini 100 atmosferden sonra sıkıştırılabilme faktörünü göz önüne alarak tayin etmişlerdir. Her iki tür gözenek hacminin de karbon içeriğinin artışı ile azaldığını ve mutlak değer olarak makro gözenekliliğin meso gözeneklilikten daha fazla olduğunu bulmuşlardır.

Ng ve ark., 1984 linyitden, antrasite kadar kömürleşme dereceleri değişen Kanada kömürlerinin 60-2980 nm aralığındaki makro ve 3.6-60 nm aralığındaki meso gözenek hacimlerini cıva porosimetresi ile belirlemişlerdir. Bu ölçümlerde parçacıklar arasındaki boşluğun 4 atm civarında dolduğunu ve 200 atmosferden sonra sıkıştırılabilirliğin önemli olduğunu gözlemişlerdir. Makro ve meso gözeneklerin toplam hacmi 200-3450 atm aralığındaki doğrusal çizginin hacim eksenini kestiği yer ile deneysel cıva penetrasyon hacmi arasındaki fark olarak alınmıştır.

Walker ve ark., 1988, 0.840 mm den daha küçük parçalar halinde, kırküç adet Amerikan Kömürü örneklerinde cıva porosimetresi ile 4-288 atmosfere karşılık gelen makro gözenek hacimlerini ölçmüştür.

Unsworth ark., 1989, çeşitli ülkelere ait yirmibir adet kömür örneklerinde 30 nm-10000 nm arasındaki bulunan makro gözenek hacimlerini cıva porosimetresi ile tayin etti. 375-1500 atm aralığında hesaplanan sıkıştırılabilirlik düzeltmeleri gözenek hacimlerinin % 5-10 oranında bu etkiden kaynaklandığını gösterdi.

3.3. Karbonizasyon ve Aktivasyon Çalışmaları

Kömürlerin karbonizasyonu ve aktivasyonu sırasında gözeneklerin gelişimi ve değişimi konusunda çok sayıda araştırmalar yapılmıştır. Bu bölümde bu konuda yapılan araştırmalardan bazı önemli örnekler özet olarak verilmiştir.

Toda, 1973, bazı Amerikan ve Japon kömürlerinin karbonizasyonu sırasında gözenek hacimlerindeki değişimleri incelemiştir. 1173 K de gerçekleştirilen karbonizasyon sonucu gözenek hacimlerinin 0.034-0.131 cm³/g arasında değiştiği bulunmuştur. Karbon içerikleri % 81.1 den daha düşük olan kömürlerde gözenek hacimlerinin arttığı ve karbon içerikleri % 86.2 den daha fazla olan kömürlerde ise gözenek hacimlerinin azaldığı gözlenmiştir. Yüksek kömürleşme derecelerine sahip kömürlerde yüksek sıcaklık karbonizasyonu sonrası, parçaların büzülmesinden dolayı toplam makro ve meso gözenek hacminde bir düşme belirlenmiştir. Bu olay düşük kömürleşme dereceli, koklaşmayan kömürlerde gözlenmemiştir. Orta sıcaklık (673-873K) karbonizasyon basamakları sonrası gözenek hacimleri çok fazla değişerek bir maksimumdan geçmişlerdir. Bu koklaşan kömürlerde

kabarcıklı bir yapının karbonizasyonun plastik basamağında oluşması ve kaybolması ile açıklanmıştır.

Gutierrez ve ark., 1988 alt bitümlü kömürün değişik sıcaklıklarda karbonize edilmesi ile elde edilen ürünlerin yüzey alanlarını karbon dioksit adsorpsiyonuna Dubinin-Rodushkewich eşitliği ederek tayin etti. Bu alanlar 973 K e kadar artış gösterirken 1173 K den sonra ani bir düşüş göstermiştir. Karbonizasyon sırasında uçucu madde çıkışı ile yeni gözenekler oluştuğu böylece alanın artış gösterdiği ileri sürülmüştür. Ancak özellikle yüksek sıcaklıklarda parçacıklar büzülürken bazı gözeneklerin ağızları daralarak ulaşılabilen mikro gözenek alanını azalttığı belirtilmiştir.

Calaharro ve ark., 1988 ısıtma işlemine tabi tutulan İspanyol linyitinin gözenek yapılarını incelemiştir. Meso ve makro gözenekler azot adsorpsiyonu yöntemi, ayrıca makro gözenekler cıva porosimetresi ile, mikro gözenekler CO₂ adsorpsiyonu ve Dubinin-Rodushkewich eşitliği ile tayin etmiştir. 1273 K deki karbonizasyonunun meso gözenekleri önemli değişikliklere uğrattığı ve bu gözeneklerin ya kapandığı ya da mikro gözeneklere dönüştüğü belirtilmiştir. Makro gözeneklerin uçucu organik maddelerin çıkışı, karbonatlar gibi inorganik maddelerin termal olarak bozulması ile arttığı savunulmuştur.

Morales ve ark., 1985 altı adet İspanyol linyitinden 1133 K de karbonizasyon sonucu elde edilen ürünlerinin toplam gözenek hacimlerini azot ve karbon dioksit adsorpsiyon yöntemleri ile ölçtü. Orijinal ve demineralize edilmiş kömürlerden elde edilen gözenek hacimlerinin sırası ile 0.271-0.342 ve 0.260-0.460 cm³/g aralığında değiştiği belirlendi.

Tarikai ve Walker, 1968 yüksek uçucu bitümlü kömürlerin

karbonizasyonu ve karbon dioksitli ortamda gasifikasyonu ile yüzey alanlarının değişimini inceledi. Yüzey alanlarının karbon dönüşümü ile bir maksimumdan geçtiği belirlendi 1173 K de karbon dönüşümü ile toplam gözenek hacminin 0.28 cm³/g dan 1.1 cm³/g a arttığı gözlemlendi.

Hashimoto ve ark., 1979 bir Japon ve bir Avustralya orijinal kömürü buhar ve CO₂ ile aktivasyona tabi tuttu. CO₂ aktivasyonunda su ve cıva içinde özgül ağırlık tayinlerinden toplam gözenek hacminin % 60 karbon dönüşümünde maksimum verdiği ve her iki kömür için 0.4 g/cm³ olduğu gözlemlendi. Mikro gözenek hacim ve alanlarında maksimumun daha düşük karbon dönüşümünde gerçekleştiği ve yüksek dönüşümlerde bu değerlerin gözeneklerin birleşmesi sonucu azaldığı belirtilmiştir.

Pis ve ar., 1990 altı adet İspanyol kömürünün karbonizasyon ve CO₂ aktivasyonu ürünlerinin gözenek hacimlerini cıva porosimetresi yöntemi ile inceledi. Toplam gözenek hacminin orijinal kömürün uçucu maddesi arttıkça arttığı belirlendi. Karbonizasyon ürünlerinin toplam gözenek hacimleri 0.08-0.220 cm³/g değişti, bu değerler aktivasyon ile artarak 0.273-0.517 cm³/g ulaştı.

Samaras ve ark., 1991 orijinal ve demineralize edilmiş, Yunan linyitlerinden aktif karbon üretimini incelediler. Kömür örnekleri 873-1173 K sıcaklığı aralığında karbonize edilmişler daha sonra CO₂ atmosferinde aktivasyona tabi tutulmuşlardır. İnorganik maddenin uzaklaştırılması ile yüksek yüzey alanlı mikro gözenekli aktif karbon üretmek mümkün olmuştur.

Hurt ve ark., 1991 alt bitümlü kömürlerde mikro gözenek alanlarının karbon dioksit gasifikasyonuna etkilerini incelemişlerdir. CO₂ gasifikasyonunun mikrogözeneklerin dışında

oluştuğuna ileri süren araştırmacılar bu aktif yerlerin daha büyük gözeneklerde bulunan reaktif, kenar kristaller grubu veya katalizör parçaları olabileceğini belirtmişlerdir.

Hazeleger ve Martinez, 1992 antrasitin 1133 K de CO₂ ile aktivasyonu sonucu elde edilen ürünün 1600 m²/g dolayında yüzey alanına sahip olduğunu ve gözenek hacminin 1 cm³/g ulaştığını rapor etmişlerdir.

Vyas ve ark., 1993 Hindistan orijinli bitümlü kömürden moleküler elek karbon üretimini araştırmışlardır. Bu amaçla asitle yıkanmış kömürler azot atmosferinde 873-1173°C aralığında 30-60 dakika arasında karbonize edilmişler ve daha sonra CO₂ atmosferinde aktive edilmişlerdir. Aktivasyon sıcaklığı 600°C den 900°C ye çıktığında yüzey alanı 217 m²/g dan 320 m²/g a çıkmıştır.

Sausa ve ark., 1993 kömürün önce oksidasyonun, piroliz şartlarının ve aktivasyon ajanının (CO₂ ve buhar) aktif karbon üretimi üzerindeki etkilerinin incelemişlerdir. Başlangıç maddeleri olarak yüksek uçucu bitümlü kömür ve yarı antrasit kömürü kullanılmıştır. Karbonizasyonun gözenekli yapının oluşmasında önemli bir rolü olduğu belirlenmiş ve N₂ ve CO₂ alanlarının birbirine çok yakın olduğu bulunmuştur. Hava ile kısmi oksidasyonun mikrogözenekliliğın gelişmesinde önemle katkısı olabileceği anlaşılmıştır.

BÖLÜM IV

DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1. Kömür Örnekleri

Araştırmada kullanılan Türk Kömürlerinin seçiminde rezervleri, kömürleşme dereceleri ve bileşimleri göz önüne alınmıştır. Tablo 4.1 de seçilen kömürlerin toplam rezervleri ve jeolojik yaşları verilmiştir. Seçilen oniki adet Türk kömür örnekleri iki kuruluştan temin edilmiştir. Tunçbilek, Afşin-Elbistan, Seyitömer ve Soma kömürleri Türkiye Kömür İşletmeleri (TKİ), Zonguldak, Armutçuk, Amasra, Bolu (Mengen), Konya (Ermenek) Bursa (Orhaneli), Bolu (Göynük) ve Beyzari kömürleri ise Maden Tetkik Arama Enstitüsü (MTA) tarafından sağlanmıştır.

Kömür örnekleri 0.250-0.500 mm aralığına öğütülmüş ve iki kat torba içinde cam kavanozlarda saklanmıştır. Kömürlerin kısa ve kısmi elementel analizleri için kömür örnekleri 0.250 mm nin altına öğütülmüştür.

4.2. Kömürlerin ve Karbonizasyon/Aktivasyon Ürünlerinin Kimyasal Analizleri

4.2.1. Kısa ve Elementel Analizler

Orijinal kömürlerin ve karbonizasyon ve aktivasyon sonrası elde edilen ürünlerin karbon, hidrojen, azot içerikleri LECO-CHN-600 elementel analiz cihazı kullanılarak tayin edilmiştir. Orijinal kömürlerin kısa analizleri ASTM D-3173, D-3174 ve D-3175

Tablo 4.1. Kömürlerin Rezervleri ve Jeolojik Yaşları

KÖMÜR	TOPLAM REZERV (MİLYON TON)	JEOLOJİK YAŞ
TUNÇBİLEK	310	Alt-orta Miyosen
BEYPAZARI (ÇAYIRHAN)	391	Miyosen
SEYİTÖMER	205	Orta-Yüksek Miyosen
SOMA	180	Alt Miyosen
AFSİN-ELBİSTAN	3350	Pleisto-pliyosen
BOLU-GÖYNÜK	42	Orta Miyosen
BOLU-MENGEN	73	Miyosen
BURSA-ORHANELİ	130	Orta-Miyosen
ZONGULDAK-MERKEZ	980	Karbonifer
ARMUTÇUK	90	Alt-Karbonifer
AMASRA	28	West-falien
KONYA	337	Pleisto-Pliyosen

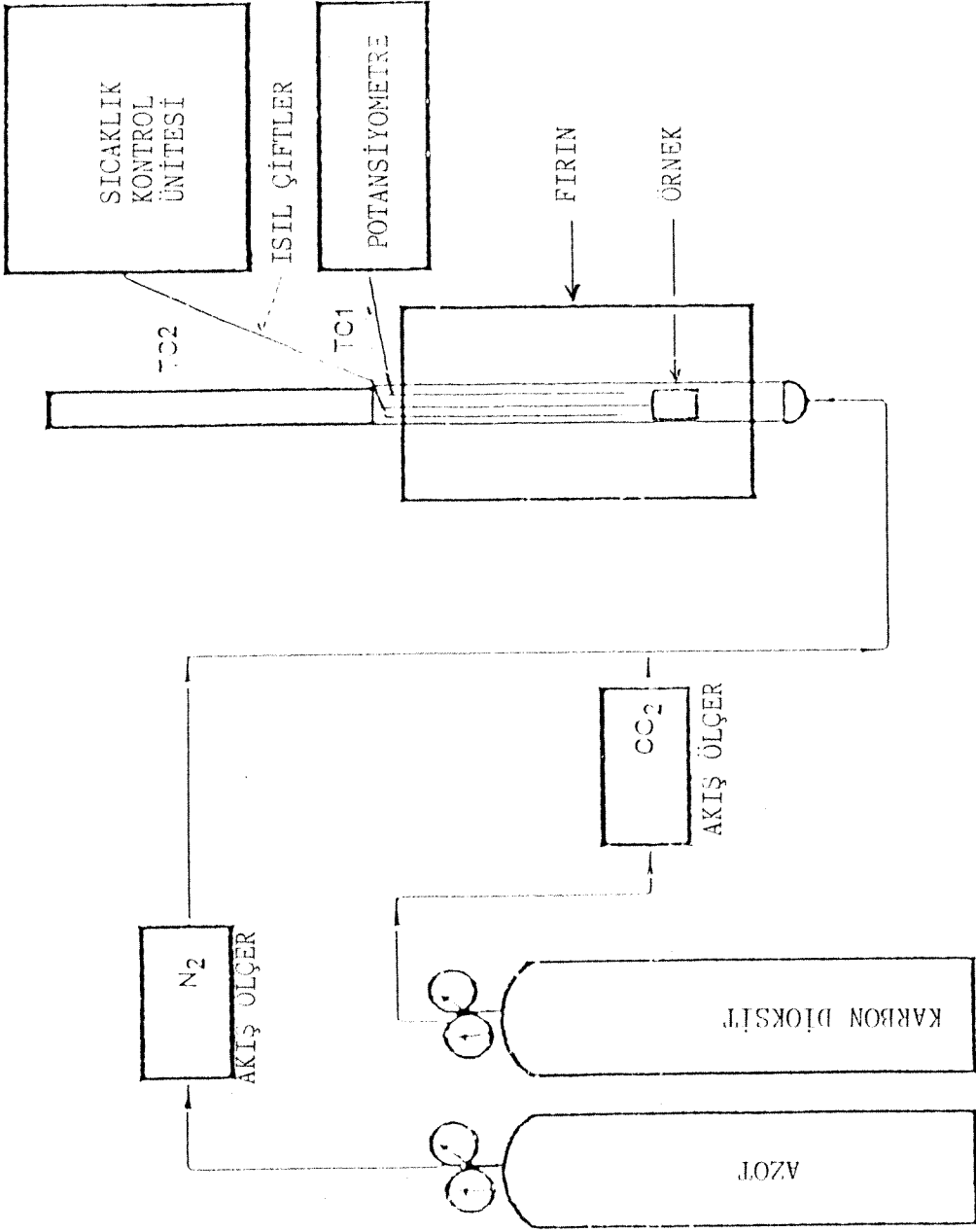
standartlarına göre yapılmıştır.

Karbonizasyon ve aktivasyon işlemine tabi tutulan dört adet kömürün kül analizleri yaş kimyasal metotlar kullanılarak tayin edilmiştir. Bu analizlerin sonuçları Bölüm V de verilmiştir.

4.3. Karbonizasyon ve Aktivasyon Deney Düzenegi ve Çalışma

Karbonizasyon ve aktivasyon deneylerinin gerçekleştirildiği sistem esas olarak bir tüp fırın, sıcaklık kontrol ve programlama ünitesi, potansiyometre, ısı çiftleri ve gazlar için akış kontrol/ölçüm cihazlarından oluşmuştur. Fırın ve sıcaklık kontrol ünitesi bölümümüzde bulunan Netzsch marka diferensiyel termal analiz cihazında yapılan bazı değişikliklerle amaca uygun hale getirilmesi ile elde edilmiştir. Deneysel düzenek şematik olarak Şekil 4.1'de verilmiştir. Fırın yerden yaklaşık olarak 1 m yükseklikteki bir destek üzerine dik olarak yerleştirilmiş olup içinde 40 cm uzunluğunda ve 4 m çapındaki SiC tüp ısıtıcı elemanı bulunmaktadır. Bu ısıtıcı tüp içine çapı 3.2 cm ve uzunluğu 55 cm uzunluğunda bir seramik boru yerleştirilmiştir. Bu borunun yaklaşık 10 cm lik bir kısmı fırının üst kısmından dışarda kalmaktadır. Bu kısma baca görevi gören ikinci bir seramik boru monte edilerek uzatılmıştır. İki tüpün birleştikleri yere paslanmaz çelikten 3 cm yüksekliğinde bir parça yerleştirilerek çapları farklı iki borunun birleştirilmesi sağlanmıştır ve ayrıca bu bağlantı ısı çiftlerinin fırın içine sarkıtılmasına imkan sağlamaktadır.

Karbonizasyon ve aktivasyon deneylerinde örnekler 2.8 cm çapında ve 5 cm yüksekliğinde çapında platin elektren imal edilmiş bir sepek içine konulmuş ve fırın içine sarkıtılmıştır. Numune miktarları yaklaşık 7-8 gram arasında alınmıştır.



Şekil 4.1. Karbonizasyon ve Aktivasyon Deney Düzeninin Şematik Görünüşü

Karbonizasyon ve aktivasyon deneylerinden önce kuvars borudan yüksek saflıkta N₂ gazı (% 99.998, BOS firması) geçirilerek hava kalmamasına dikkat edilmiştir.

Karbonizasyon çalışmalarında kömür örnekleri dört değişik sıcaklığa (750, 875, 1000, 1125°C) dakikada 10°C/dak ısıtma hızında ısıtılmışlardır. Bu sırada borudan azot gazı 100 cm³/dak akış hızında geçirilmiştir. Karbonizasyon zamanı toplam iki saat tutulmuştur.

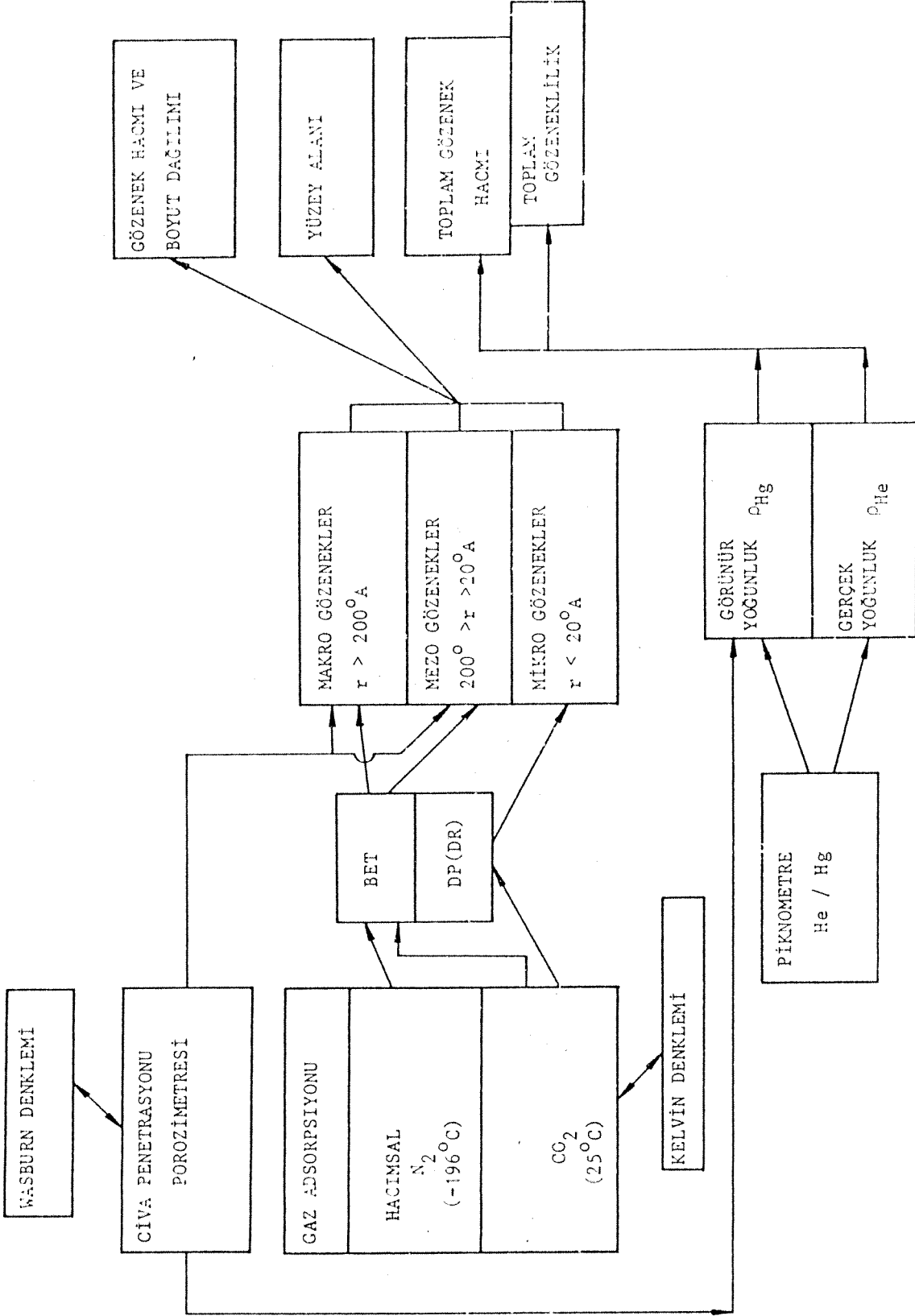
İkinci bir deney setinde karbonizasyona uğratılan kömür örnekleri son sıcaklıkta 100°C/dak CO₂ akışı altında bir saat tutulmuştur.

Karbonizasyon ve karbonizasyon+aktivasyon sonucunda elde edilen ürünler azot akışı altında oda sıcaklığına soğutulmuşlardır. Daha sonra tartılan örnekler karakterizasyon testleri için kapalı kaplar içinde desikatörde saklanmışlardır.

4.4. Fiziksel Karakterizasyon Deneylerinde Kullanılan Cihazlar

Orijinal kömürler ve karbonizasyon ve karbonizasyon+aktivasyon ürünlerinin gözenek yapılarını belirlemek amacıyla kullanılan metodlar ve uygulama yaklaşımı Şekil 4.2'de toplu olarak görülmektedir.

Sıvı azot sıcaklığında azot adsorpsiyonu Micromeritics firmasına ait ASAP 2000 cihazı yardımı ile ölçülmüştür. Tamamen bilgisayar kontrollu cihazda hesaplamalar mevcut yazılımlar yardımıyla yapılmıştır. Meso gözeneklerin tayininde azot adsorpsiyonu ve desorpsiyonu 77 K de gerçekleştirilmiştir. Dengeye ulaşması için her nokta için yaklaşık otuz dakika verilmiştir. Azot molekülünün kesit alanı 0.162 nm² (Walker, 1968) olarak



Şekil 4.2. Kömürlerin Gözenek Yapılarını Belirlemek İçin Kullanılan Metodlar ve Uygulamaları

alınmıştır. BET alanları göreceli basınç, P/P_0 un 0.05-0.25 olduğu bölgede hesaplanmıştır.

Gözenek hacim ve alanları ve dağılımları azot izotermelerinden mevcut yazılımlar arasında bulunan Barret-Joyner-Halenda (BJH) metoduna (Barret ve ark., 1951) göre hesaplanmıştır.

CO₂ ölçümlerinin aynı cihazda yapılması TÜBİTAK kanalı ile alınan mikrogözenek yazılım paketinin alınması ile mümkün olmuştur. Mikro gözenek hacimleri CO₂ izotermelerine Dubinin-Radushkevich eşitliğinin uygulanması ile hesaplanmıştır. CO₂ in kesit alanı 0.235 nm² (Walker ve ark., 1970) ve yoğunluğu 1.038 g/cm³ (Toda, 1970) olarak alınmıştır. CO₂ in buhar basıncı deney sıcaklığı 25°C de 48151 mm Hg dir.

Cıva penetrasyonu Micromeritics firmasına ait pore sizer 9310 model, 30000 psi lik cıva porosimetresi ile ölçülmüştür. Parçalar arasındaki boşlukları doldurmak için gerekli cıva basıncı kömür tanecikleri ile benzer boyuttaki gözeneksiz cam parçacıklarla yapılan deneyler ile tesbit edilmiş ve 22 psia olarak bulunmuştur. 50 nm - 8180 nm çapları arasında bulunan makro gözeneklerin hacmi Washburn denkleminde göre 22-3600 psia basınç aralığına karşılık gelmektedir.

Gerçek yoğunluklar Micromeritics firmasına ait Model 1302 Helyum piknometresi yardımı ile ölçülmüştür.

Toplam gözenek hacmi ve toplam poroziteler Helyum piknometresinden elde edilen gerçek yoğunluk ve cıva porosimetresinden elde edilen görünür yoğunluk değerlerinden hesaplanmıştır.

Termogravimetrik analizler TA Instruments firmasına ait Thermal Analyst 2000 model termal analiz cihazında gerçekleştirilmiştir.

4.5. Ürünleri Kodlama Sistemi

Karbonizasyon ve aktivasyon ürünleri aşağıda belirtildiği şekilde kodlanmıştır. Kodlamada ilk harf orijinal kömürü belirtmektedir. Soma, Elbistan, Seyitömer ve Tunçbilek kömürleri sırasıyla S, E, Y, T harfleri ile belirtilmiştir. İkinci harf ürünün karbonizasyon veya karbonizasyon+aktivasyon sonunda elde edildiğini göstermektedir. Karbonizasyon ve aktivasyon sırasıyla C ve A harfleri ile belirtilmiştir. Rakamlar karbonizasyon ve aktivasyon sıcaklığını belirtmektedir. Örnek olarak SC875, Soma kömürünün 875°C derecede elde edilmiş karbonizasyon ürününü belirtmektedir.

BÖLÜM V

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Türk kömürlerini temsilen değişik bölgelerden seçilen oniki adet örneğin gözenek yapıları, 77 K de azot adsorpsiyonu, 298 K de karbon dioksit adsorpsiyonu, cıva porosimetresi ve helyum piknometresi teknikleri kullanılarak incelenmiştir.

Kömürlerin kısa analizleri ve kısmi elementel analizleri (C,H,O) Tablo 5.1 ve 5.2 de verilmiştir.

Kömür analizleri ve karakterizasyon çalışmalarından elde edilen bilgiler ışığında oniki adet kömür arasından seçilen dört kömür karbonizasyon ve aktivasyon işlemlerine tabi tutulmuştur ve elde edilen ürünlerin, orijinal kömürlere tatbik edilen benzer metodlar ile gözenek yapıları ve gelişimleri incelenmiştir. Kömürler 750-1125°C aralığında dört ayrı sıcaklıkta karbonize edilmişlerdir. Kömürler son karbonizasyon sıcaklığına 10°C/dak. ılık sabit bir hızla ısıtılmışlar ve toplam karbonizasyon zamanı iki saat tutulmuştur. Daha sonra elde edilen ürünler son karbonizasyon sıcaklığında CO₂ akışı altında yarım saat aktivasyona tabi tutulmuşlardır.

Kömür reaktivitelerini belirlemek amacı ile kömürlerin benzer şartlarda termogravimetrik analizleri yapılmıştır.

5.1. Cıva Porosimetresi Ölçümleri

Tablo 5.1. Kömürlerin Kısa Analizleri .

KÖMÜR	KURU TENEEL (% AĞ.)			KURU-KÜLSÜZ TENEEL (% AĞ.)	
	KÜL	UÇUCU MADDE	SABİT KARBON	UÇUCU MADDE	SABİT KARBON
ZONGULDAK	18.37	25.88	55.75	31.70	68.30
ARMUTÇUK	7.60	32.19	60.21	34.83	65.17
AMASRA	15.03	31.52	53.45	37.1	62.9
TUNÇBİLEK	20.10	38.08	41.82	47.66	52.34
MENGEN	18.73	44.74	36.53	55.05	44.95
SEYİTÖMER	18.58	44.00	37.42	54.04	45.95
BEYPAZARI	49.50	32.42	18.08	64.12	35.88
ELBİSTAN	25.81	46.63	27.56	62.85	37.15
SOMA	37.50	44.85	17.65	71.76	28.24
KONYA	31.1	43.63	25.27	63.33	36.67
BURSA	16.20	53.26	30.54	63.55	36.45
GÖYNÜK	45.30	34.99	19.71	63.98	36.02

Tablo 5.2. Kömürlerin Kısmi Elementel Analizleri

KÖMÜR	KURU TEMEL (% Ağ.)			KURU KÜLSÜZ TEMEL (% Ağ.)		
	KARBON	HİDROJEN	AZOT	KARBON	HİDROJEN	AZOT
ZONGULDAK	67.86	3.89	0.60	83.13	4.87	0.73
ARMUTÇUK	76.20	4.4	0.96	82.47	4.76	1.03
AMASRA	63.26	4.47	1.23	74.45	5.26	1.45
TUNÇBİLEK	56.06	3.87	1.85	71.41	4.84	2.32
MENGEN	56.34	4.56	1.31	69.32	6.90	1.62
SEYİTÖMER	54.25	3.81	1.09	66.63	4.68	1.34
BEYPAZARI	32.00	2.70	0.47	63.36	5.35	0.93
ELBİSTAN	46.92	3.25	0.65	63.24	4.38	0.87
SOMA	39.03	3.21	0.73	62.82	5.14	1.17
KONYA	43.02	3.82	0.99	62.43	5.56	1.44
BURSA	51.99	4.67	1.20	62.04	5.57	1.43
GÖYÜNÜK	33.54	2.53	0.63	61.32	4.63	1.25

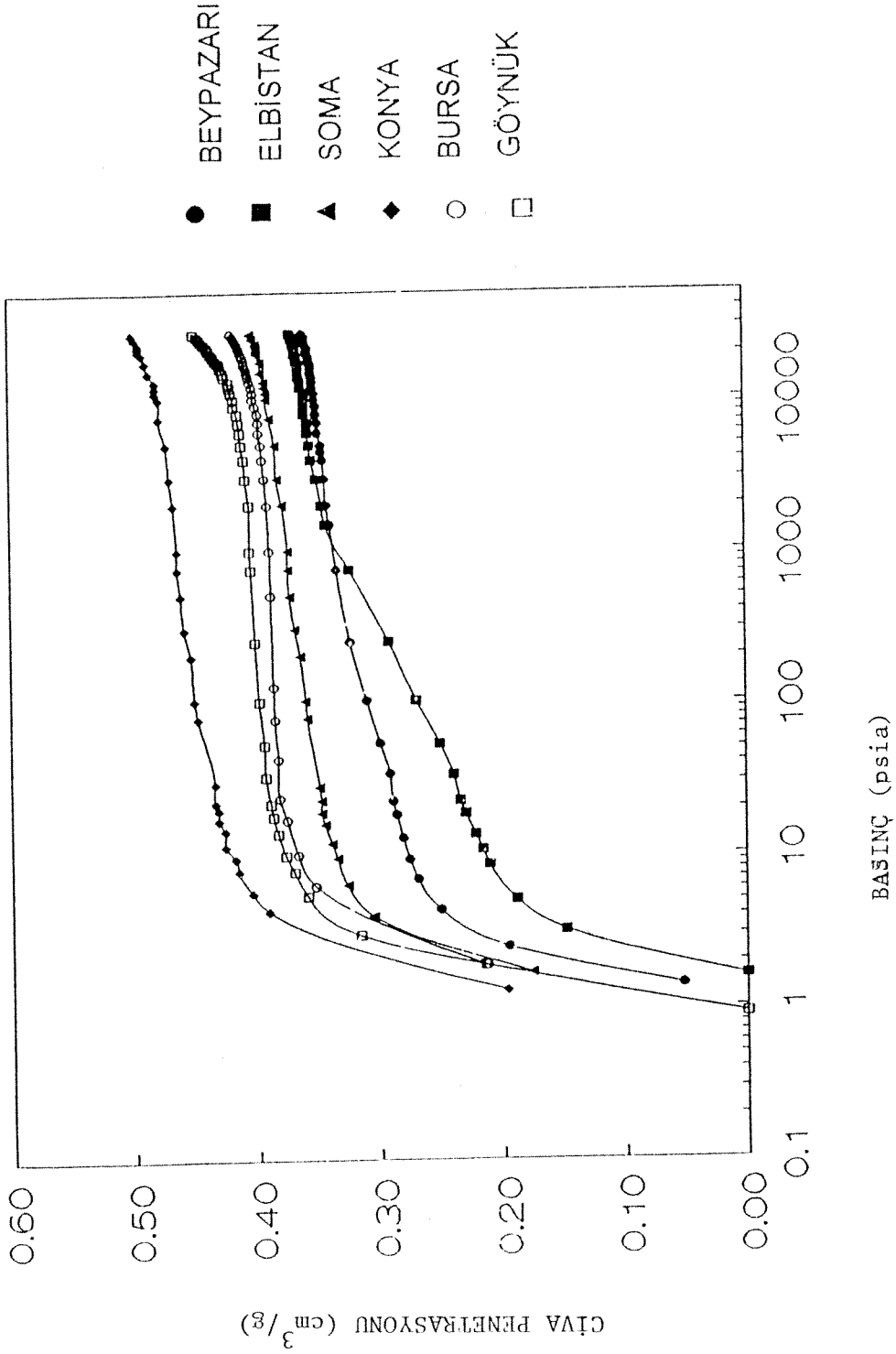
Cıva porosimetresi ile orijinal kömürlerin ve ürünlerin meso ve makro gözenek boyut dağılımları hakkında bilgi sahibi olmak amacı için yapılan ölçümler Şekil 5.1 - 5.6 da verilmektedir. Şekillerden gözlemlendiği gibi karbonizasyon ürünlerinin kümülatif gözenek hacminin basınç ile değişim eğrileri orijinal kömürlerdekilere benzer eğimlere sahiptir ve karbonizasyon sıcaklığı ile fazla bir değişiklik göstermemektedir. Bu durum karbonizasyonun makro gözenek hacimlerinde önemli bir değişikliğe sebep olmadığını göstermektedir. Diğer taraftan genel olarak aktivasyon ürünlerine ait eğrilerin yukarıya doğru kayması ve cıva penetrasyon eğrileri eğimindeki değişiklikler kalitatif olarak makro gözeneklerin aktivasyon sonucu geliştiğine ve dağılımının değiştiğine işaret etmektedir.

Bölüm 2.4.3. de verilen yönteme göre hesap edilen makro gözenek hacim ve alanları Tablo 5.3 de verilmiştir. İki önemli sebepten dolayı orijinal kömürlerde göz önüne alınan sıkıştırılabilirlik faktörü karbonizasyon ve aktivasyon ürünlerinde uygulanmamıştır. Bu sebeplerden bir tanesi karbonizasyon ve aktivasyon ürünlerinin orijinal kömürlere nazaran önemli ölçüde daha az sıkıştırılabilirlik özelliğine sahip olmasıdır. İkinci sebep gözeneklerin cıva ile dolmasının daha fazla önem kazanmasından dolayı sıkıştırılabilirlik faktörünün doğrulukla saptanmasının mümkün olmamasıdır. Bu gözlemler Şekil 5.3-5.6 daki verilerden açıkça görülmektedir.

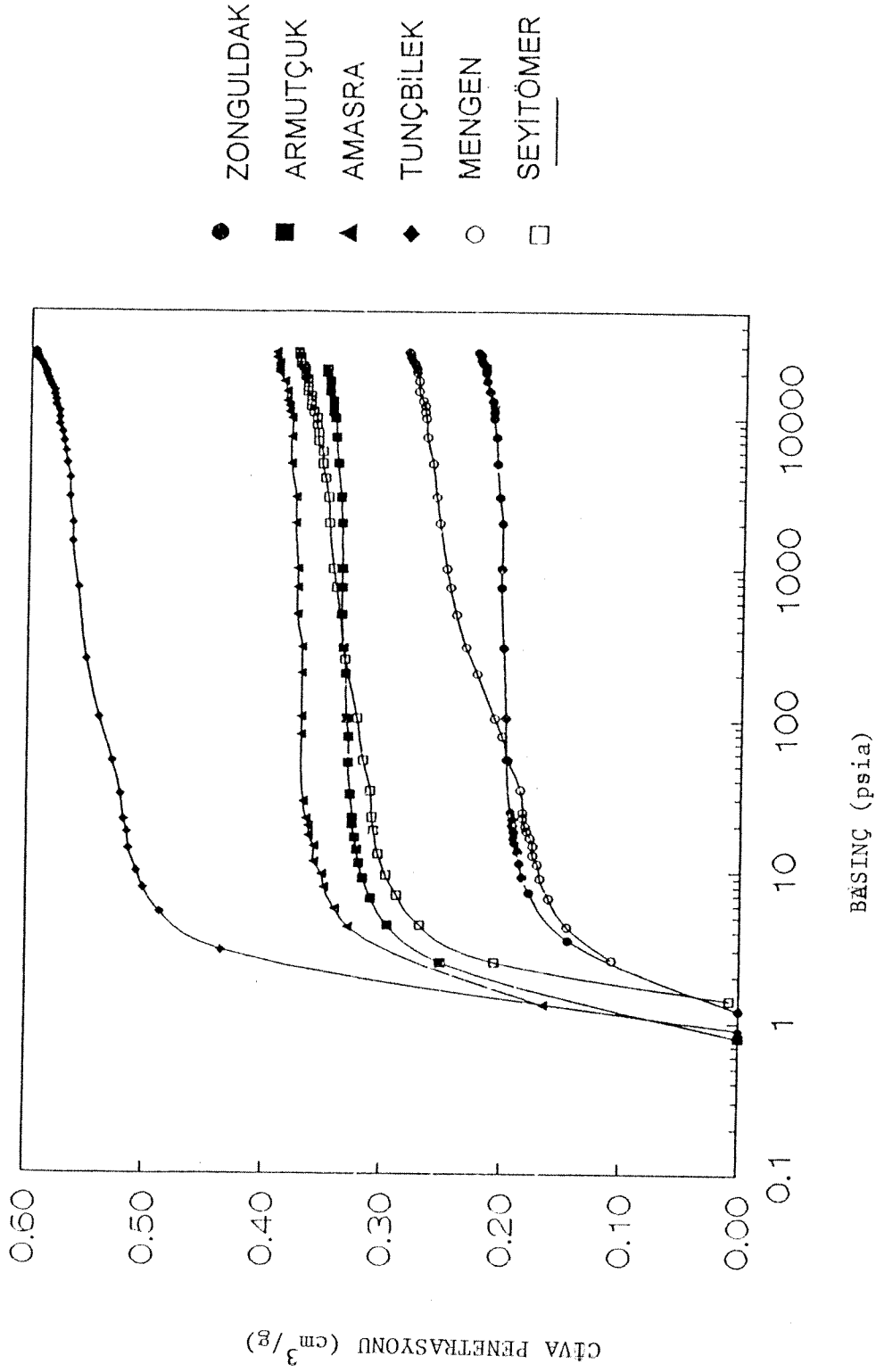
Makro gözenek hacminin ağırlık kaybı ve sıcaklıkla değişimi veren Şekil 5.7 ve 5.8 den görüldüğü gibi, karbonizasyon makro gözenek hacmi fazla etkilememekte, buna karşılık aktivasyon makro gözenekliliği önemli ölçüde arttırmaktadır. İncelenen ağırlık kaybı aralığında, Elbistan ve Tunçbilek kömürlerinde makro gözenek hacmi ağırlık kaybı sürekli artmakta, Soma ve Seyitömer

Tablo 5.3. Kömürlerin, Karbonizasyon ve Aktivasyon Ürünlerinin Makro Gözenek Hacimleri ve Alanları

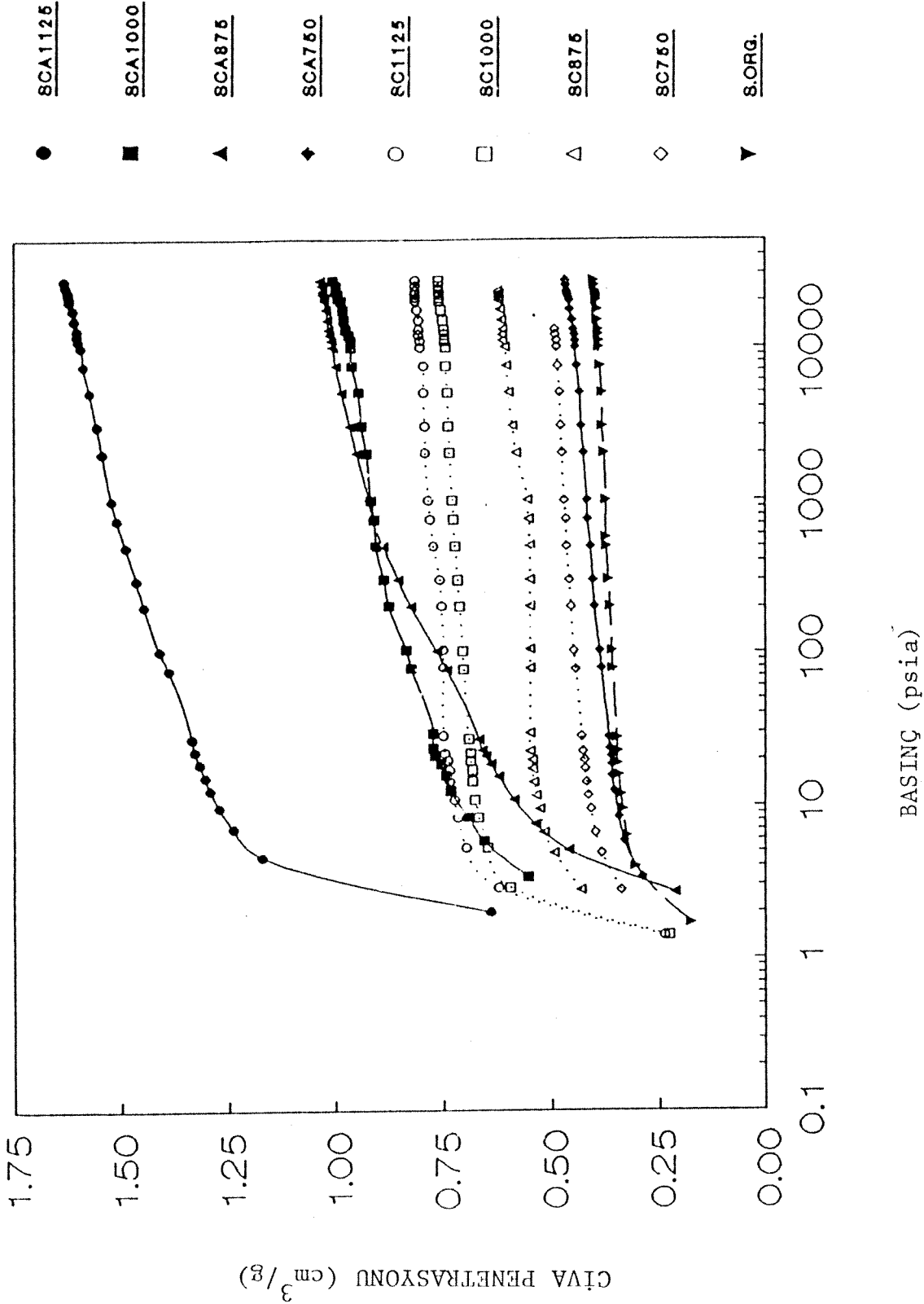
ÖRNEK	VMAKRO (cm ³ /g)	SMAKRO (m ² /g)
SOMA ORG.	0.0352	0.48
SC750	0.0524	0.56
SC875	0.0445	0.53
SC1000	0.0512	0.56
SC1125	0.0468	0.65
SCA750	0.069	0.84
SCA875	0.3155	3.37
SCA1000	0.169	1.68
SCA1125	0.234	2.72
ELB. ORG.	0.120	1.38
EC750	0.122	1.42
EC875	0.128	1.47
EC1000	0.130	1.72
EC1125	0.128	0.13
ECA750	0.1606	2.11
ECA875	0.2444	2.97
ECA1000	0.5024	5.57
ECA1125	0.5567	5.71
SEY. ORG.	0.042	0.55
YC750	0.0405	0.54
YC875	0.0412	0.46
YC1000	0.0396	0.36
YC1125	0.0339	0.53
YCA750	0.0659	0.62
YCA875	0.1740	2.86
YCA1000	0.3066	5.29
YCA1125	0.2144	2.67
TUNÇ.ORG.	0.048	0.41
TC750	0.0356	0.49
TC875	0.0351	0.37
TC1000	0.0269	0.34
TC1125	0.0432	0.76
TCA750	0.036	0.38
TCA875	0.053	0.47
TCA1000	0.099	3.05
TCA1125	0.183	3.40



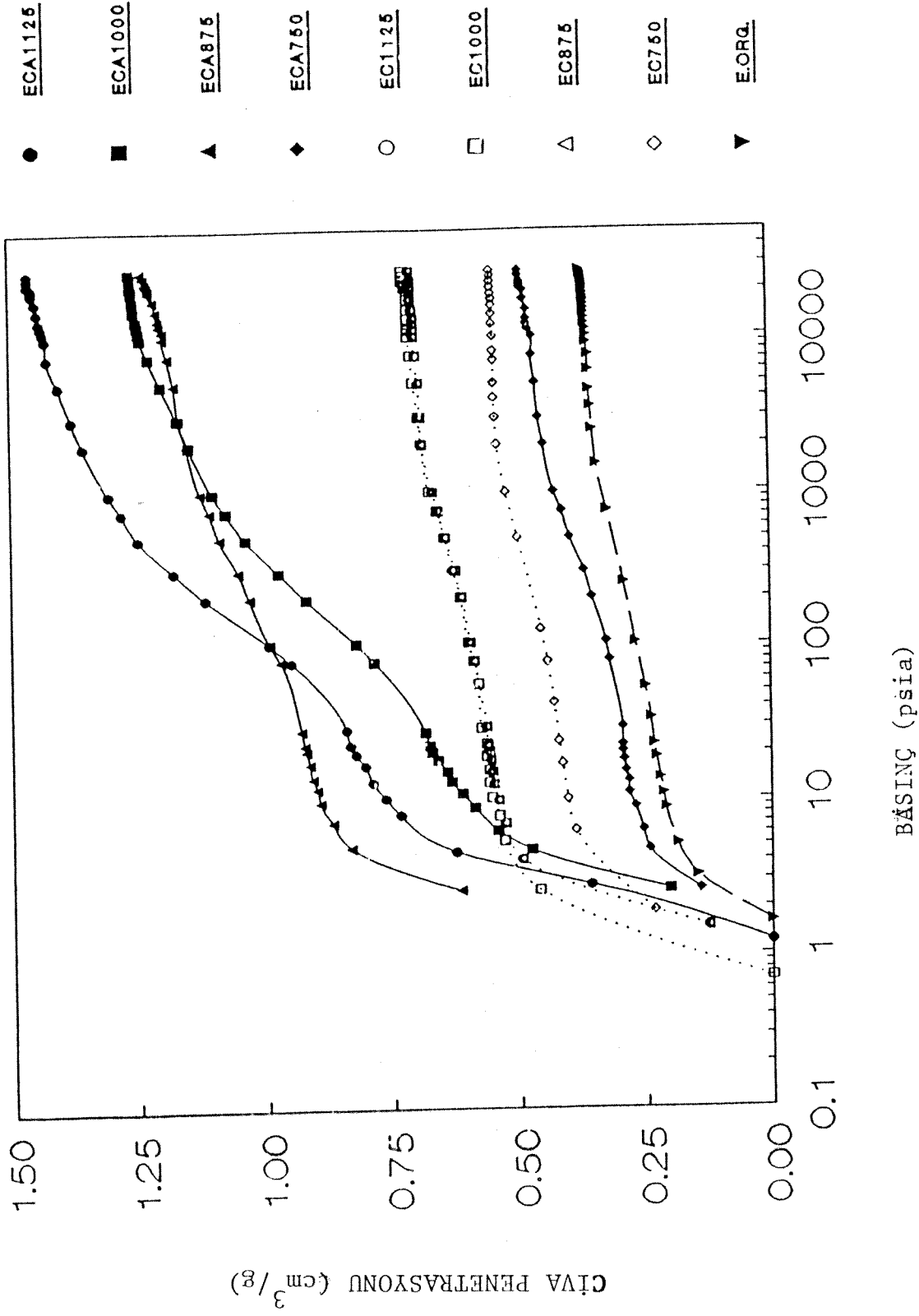
Şekil 5.1. Beypaazarı, Elbistan, Soma, Konya, Bursa ve Göynük Kömürlerinin Cıva Penetrasyon Eğrileri



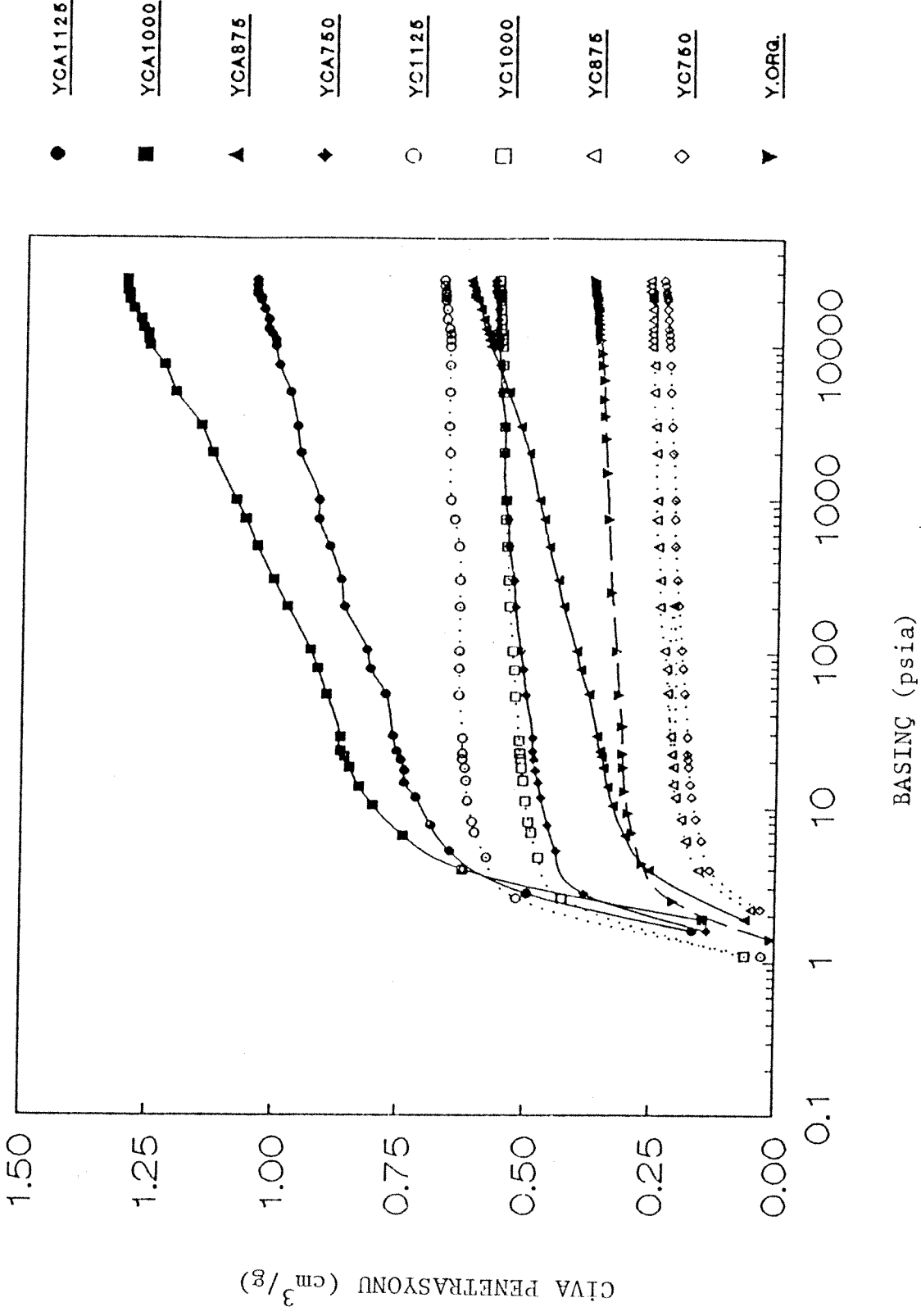
Şekil 5.2. Zonguldak, Armutçuk, Amasra, Tunçbilek Mengen ve Seyitömer Kömürlerinin Cıva Penetrasyon Eğrileri



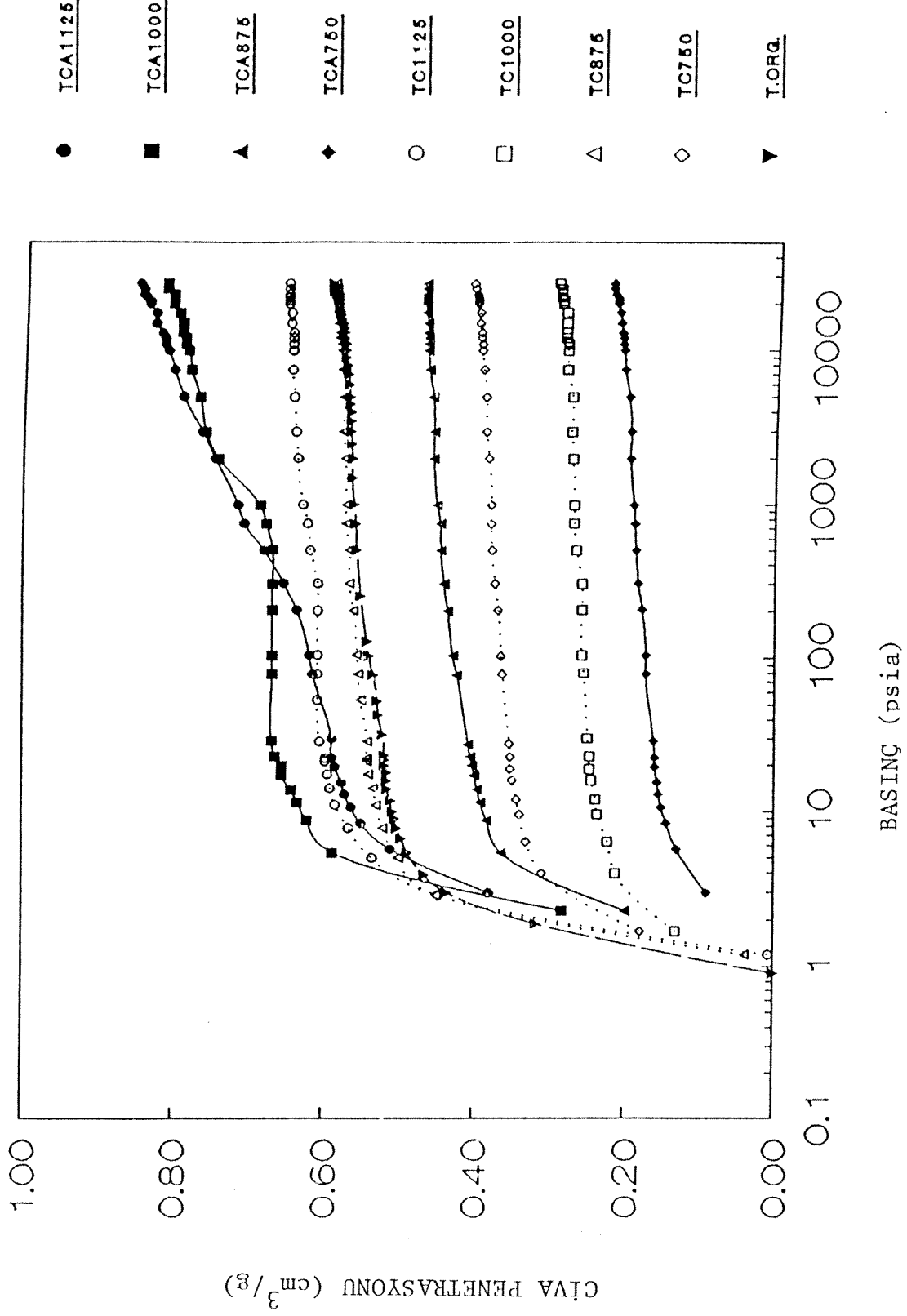
Şekil 5.3. Soma Kömürünün Karbonizasyon ve Aktivasyon Ürünlerinin Civa Penetrasyon Eğrileri



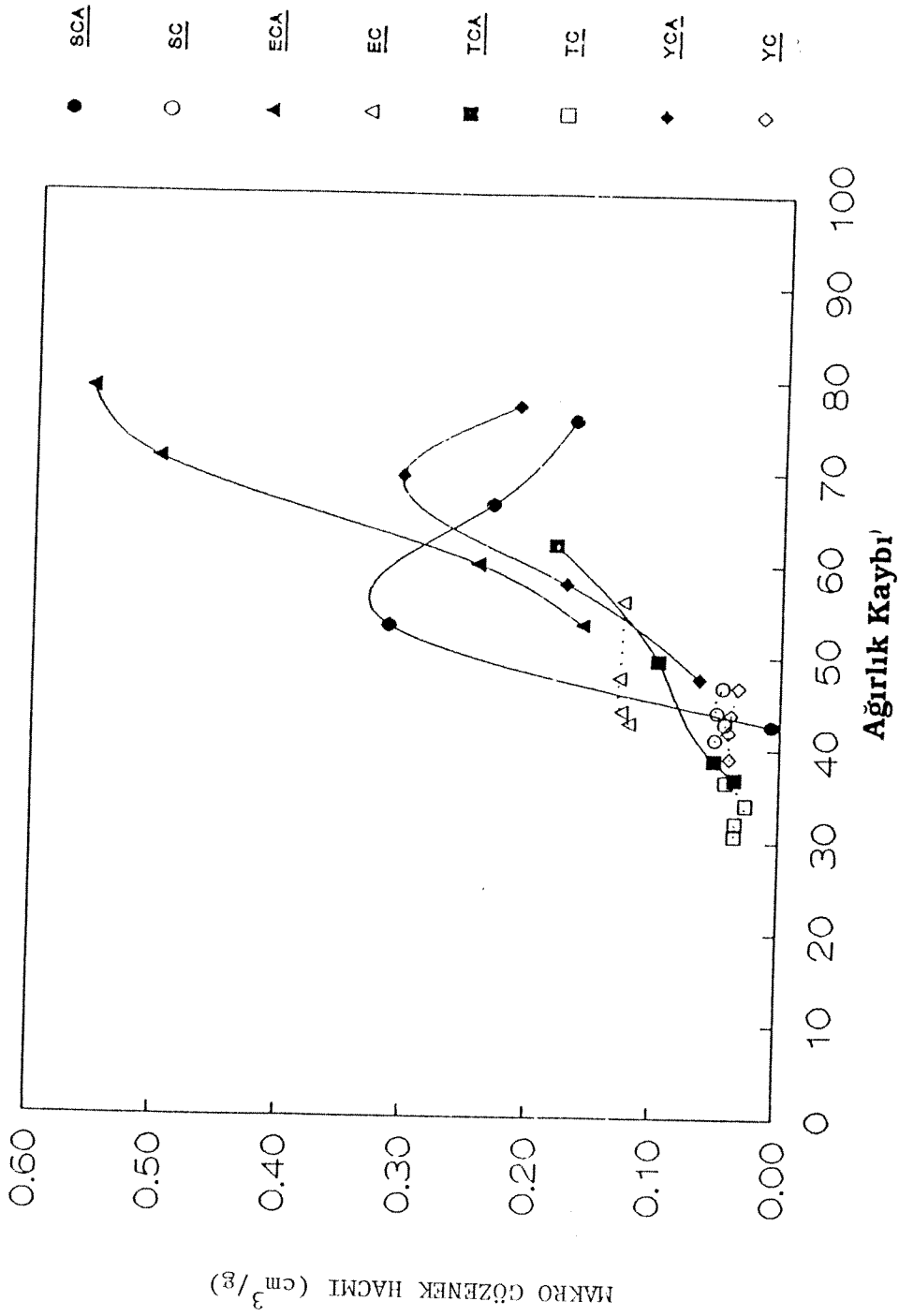
Œekil 5.4. Elbistan KōmŒrlerinin Karbonizasyon ve Aktivasyon ŐrŒnlerinin Civa Penetrasyon Eğrileri



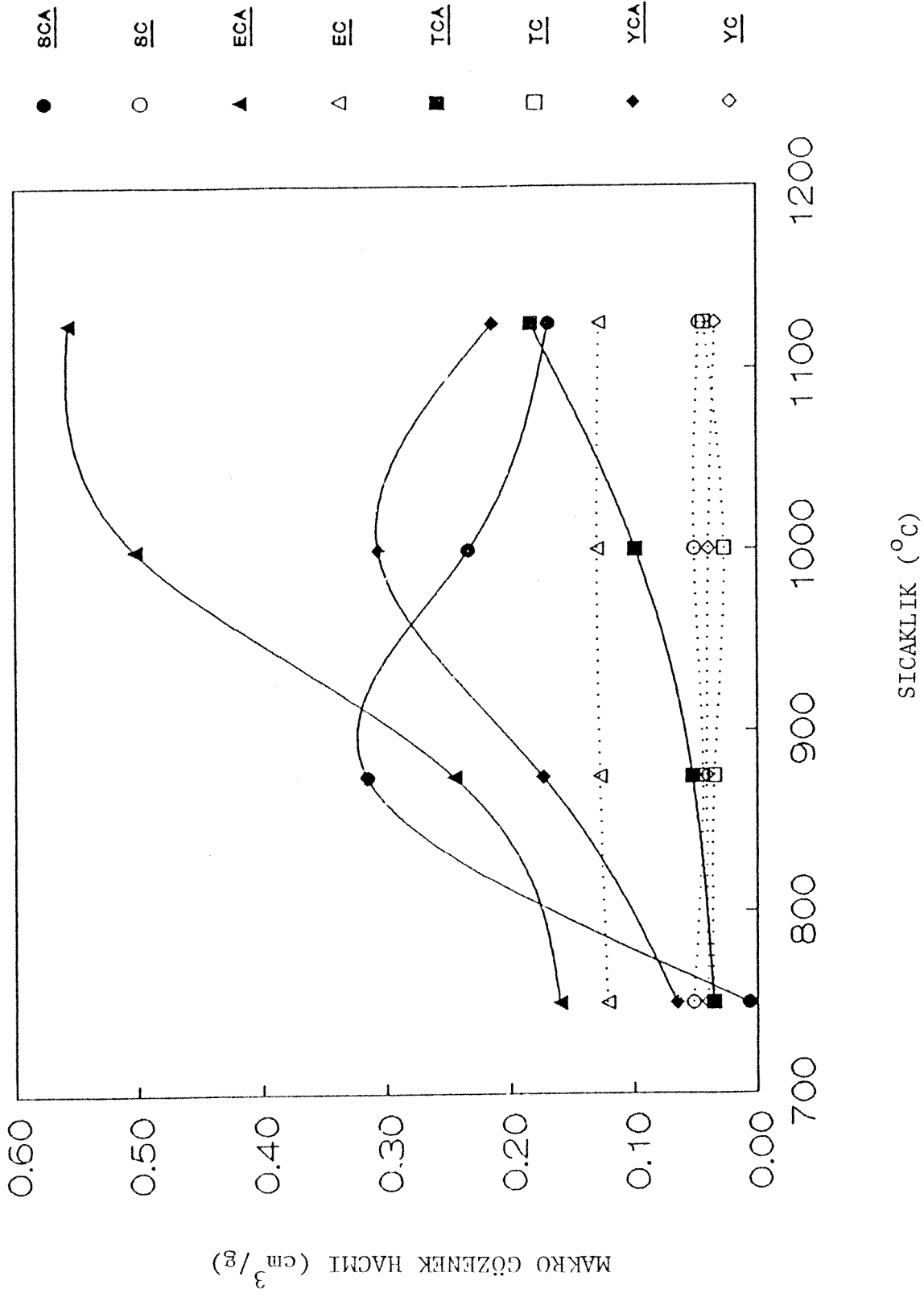
Şekil 5.5. Seyitömer Kömürlerinin Karbonizasyon ve Aktivasyon Ürünlerinin Cıva Penetrasyon Eğrileri



Şekil 5.6. Tunçbilek Kömürünün Karbonizasyon ve Aktivasyon Ürünlerinin Civa Penetrasyon Eğrileri



Şekil 5.7. Makro Gözenek Hacminin Ağırlık Kaybı ile Değişimi



Şekil 5.8. Makro Gözenek Hacimının Sıcaklık ile Değişimi

kömürlerinde ise makro gözenek hacmi bir maksimumdan geçmektedir.

5.2. Azot Adsorpsiyon Ölçümleri

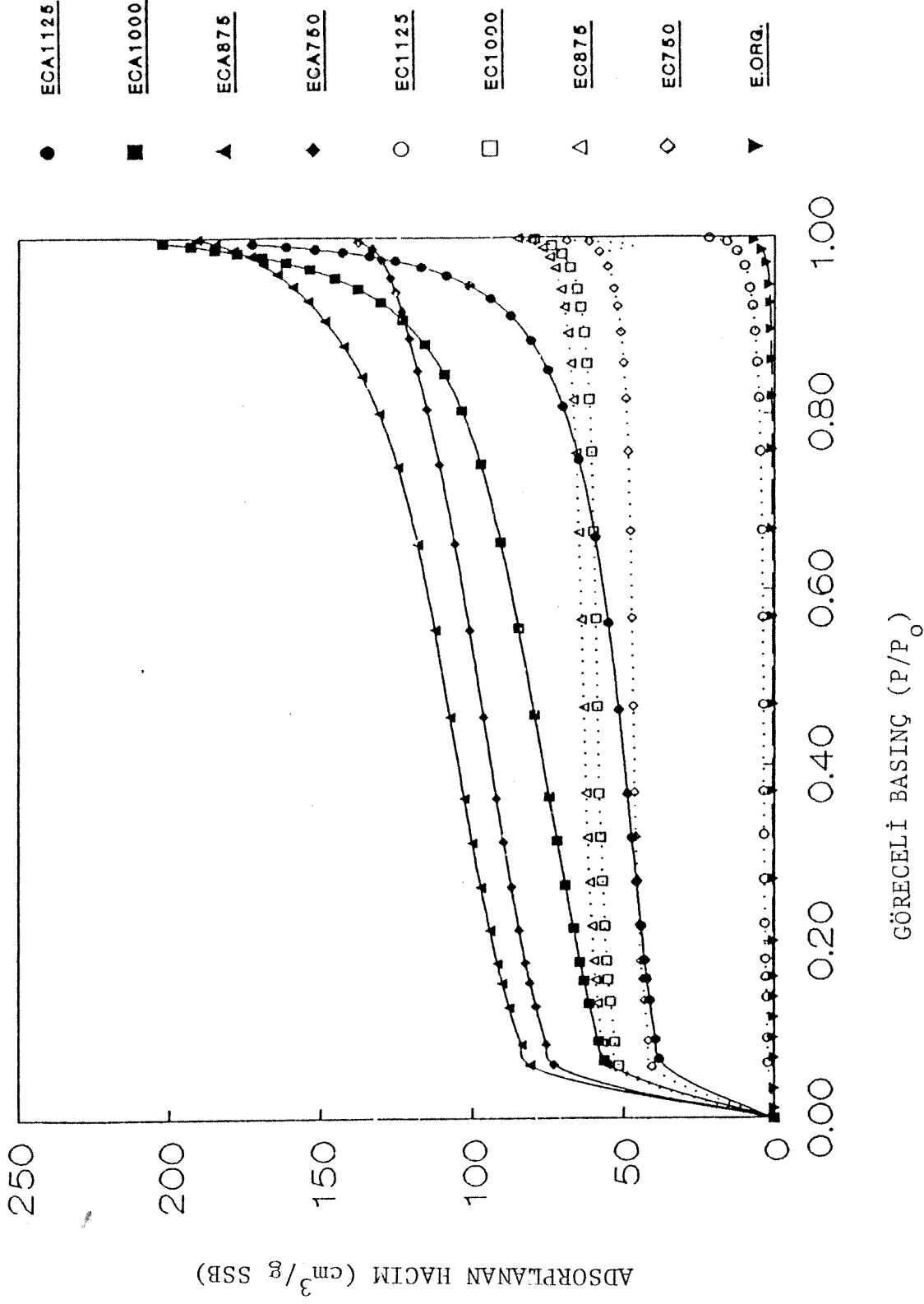
Oniki adet orijinal kömürün ve bunlar arasında seçilen dört adet kömürden çeşitli sıcaklıklarda elde edilen karbonizasyon ve aktivasyon ürünlerinin 77 K de ölçülen N₂ adsorpsiyon kapasiteleri Şekil 5.9-5.12 de izotermeler şeklinde verilmiştir.

Bu ölçümlerden Bölüm 3 de belirtilen metodlar ile meso gözeneklerin hacımları (VMESO), BET yüzey alanları (SBET) ve meso gözeneklerin kümülatif yüzey alanları (SMESO) hesaplanmıştır. Bu değerler Tablo 5.4 de görülmektedir.

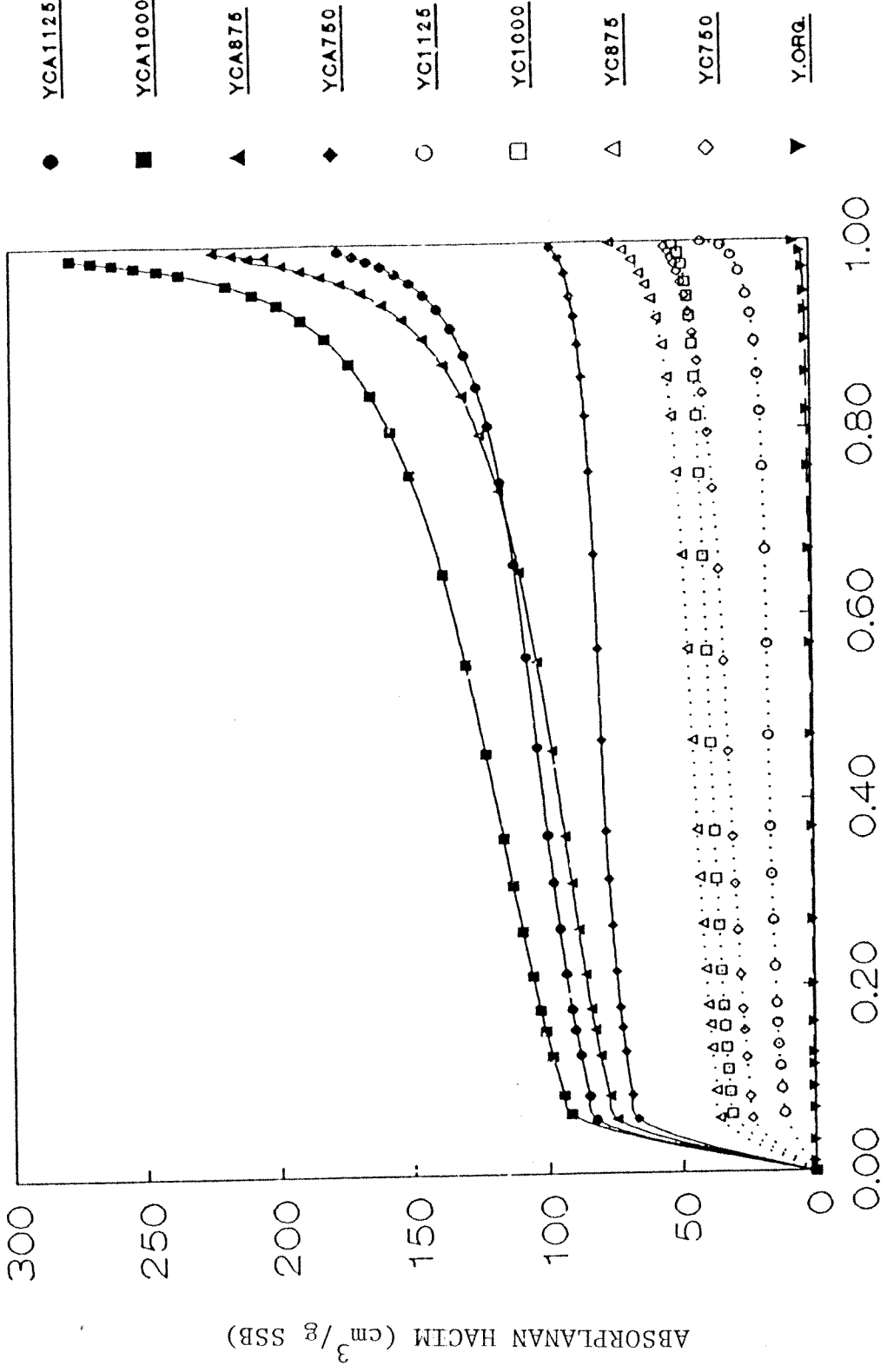
Tunçbilek kömürü 34 m²/g BET alanı ile en yüksek alana sahiptir. Bu değer Mengen ve Soma kömürlerinde sırasıyla 7.4 m²/g ve 6.8 m²/g dır. Diğer kömürlerin BET yüzey alanları 5 m²/g dan daha küçük bulunmuştur.

Literatürde rapor edilen kömürlerin BET yüzey alanları 1-100 m²/g arasında değişmektedir. Nandi ve ark., 1971 ve Gan ve ark., 1972, karbon içeriği % 76-84 arasında değişen kömürler için BET yüzey alanlarının genellikle 10 m²/g dan daha düşük olarak vermişlerdir. Karbon içerikleri bu değerlerin her iki tarafında bulunan kömürlerin yüzey alanlarının 4 m²/g daha düşük olduğu ancak 5-8 m²/g alanları ile antrasitlerin istisna teşkil ettikleri bildirilmektedir.

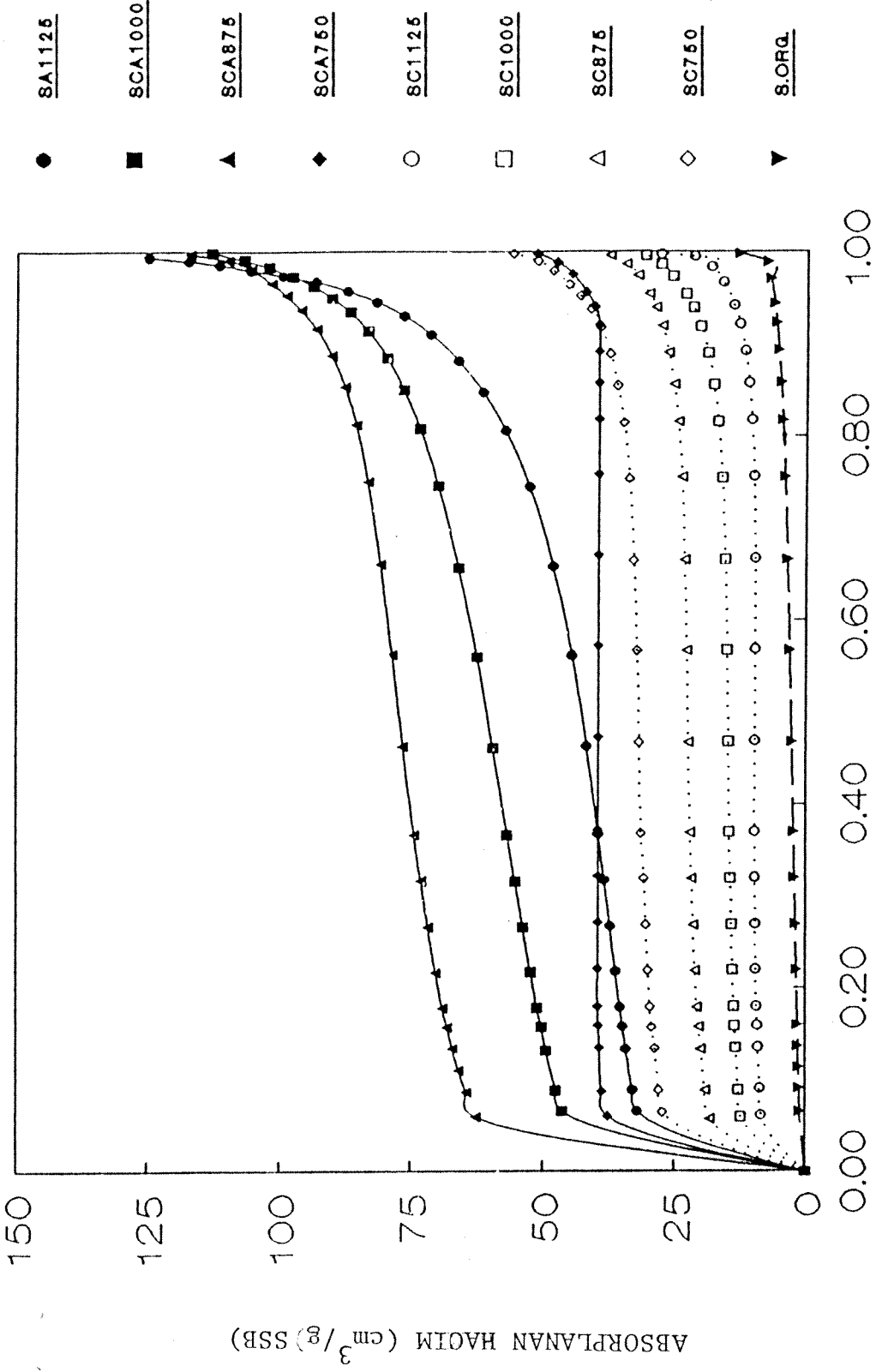
Ng, 1984 linyitden antrasite (% 67.9-92 karbon, kkt) kadar



Şekil 5.9. Elbistan Kömürünün ve Karbonizasyon, Aktivasyon Ürünlerin N₂ İzotermeleri

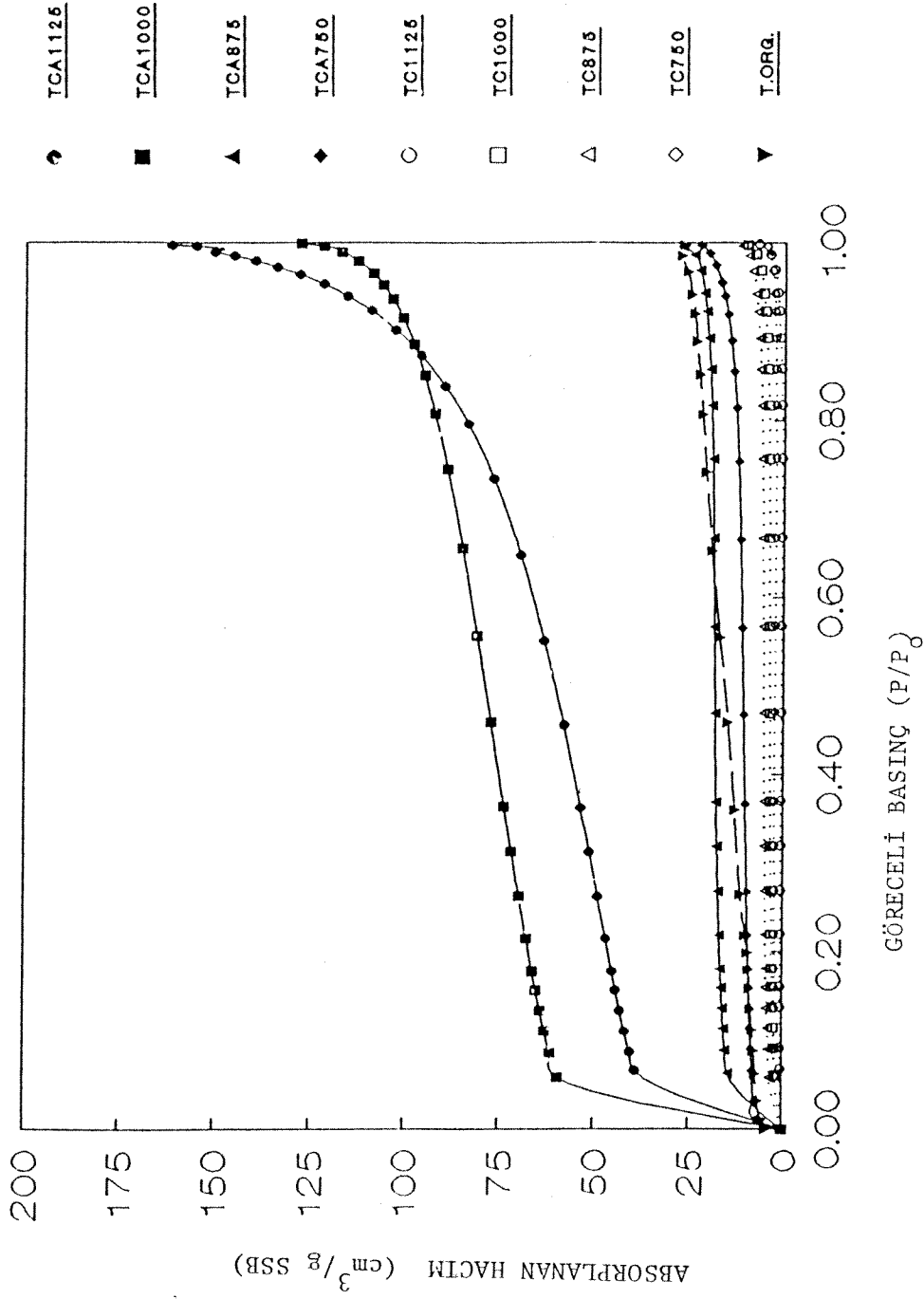


Şekil 5.10. Seyitömer Kömürünün ve Karbonizasyon, Aktivasyon Ürünlerin N₂ İzotermleri



GÖRECELİ BASINÇ (P/P₀)

Şekil 5.11. Soma Kömürünün ve Karbonizasyon, Aktivasyon Ürünlerin N₂ İzotermleri



Şekil 5.12. Tunçbilek Kömürünün ve Karbonizasyon Ürünlerinin N₂ İzotermeleri

değişen onüç adet Kanada kömürünün BET yüzey alanlarını $4 \text{ m}^2/\text{g}$ dan daha küçük olduğunu belirtmişlerdir. Unsworth ve ark. 1989 çeşitli ülkelere ait yirmibir kömür örneğinin (% 78 ve 89 karbon, kkt) için BET alanlarını rapor etmişlerdir ve bu alanların $20 \text{ m}^2/\text{g}$ daha küçük olduğu görülmektedir. Bu çalışmalarda yüzey alanları ile kömürleşme dereceleri arasında bir ilişki bulunmamıştır. Tablo 5.4 görüldüğü gibi 2-50 nm arasında belirlenen meso gözenek alanları BET alanlarına oldukça yakındır. Bu durum BET alanlarının gerçek yüzey alanlarından ziyade meso gözenek alanlarını verdiği işaret etmektedir. Makro gözeneklerin yüzey alanlarına katkısının önemli olmadığı bilinmektedir.

Karbonizasyon ve aktivasyon ürünlerinin N_2 adsorpsiyonu (77 K) verilerini kullanılarak hesaplanan BET yüzey alanlarının ağırlık kaybı ve sıcaklık ile değişimleri Şekil 5.13 ve 5.14 de verilmiştir. Karbonizasyon ile BET alanlarında oldukça küçük artışlar gözlenmiştir. En fazla artış Elbistan kömüründe görülmüş ve orijinal kömürde $2 \text{ m}^2/\text{g}$ olan BET alanı 875°C karbonizasyon sonucu $200 \text{ m}^2/\text{g}$ a çıkmıştır.

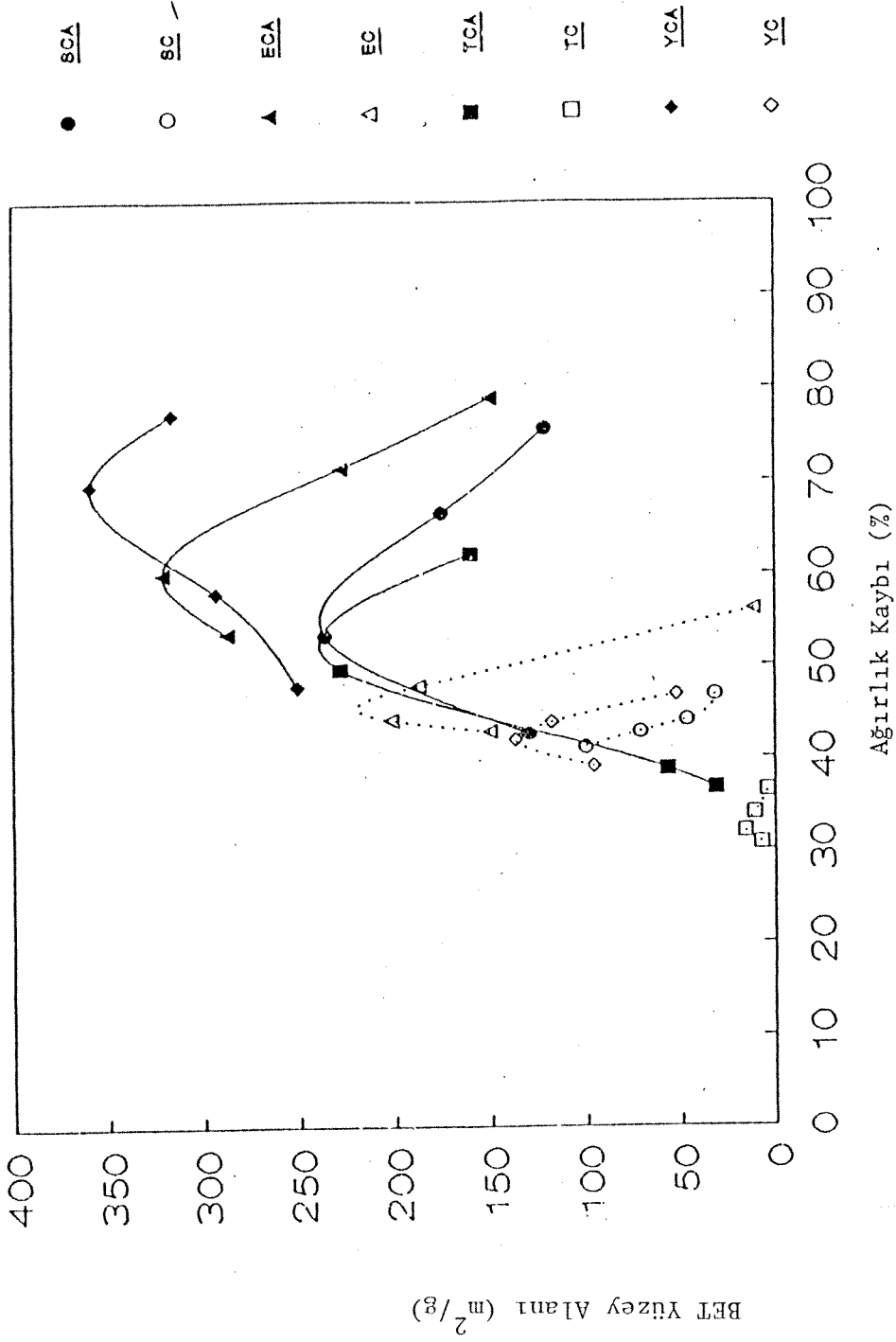
Aktivasyon ürünlerinin BET alanları orijinal kömürlere ve karbonizasyon ürünleri ile karşılaştırıldığında daha yüksektir.

BET alanları karbonizasyon ve aktivasyon sıcaklığı (veya ağırlık kaybı) ile önce artmakta daha sonra azalmaktadır. Maksimum alan genellikle % 55-65 ağırlık kaybına karşılık gelmektedir.

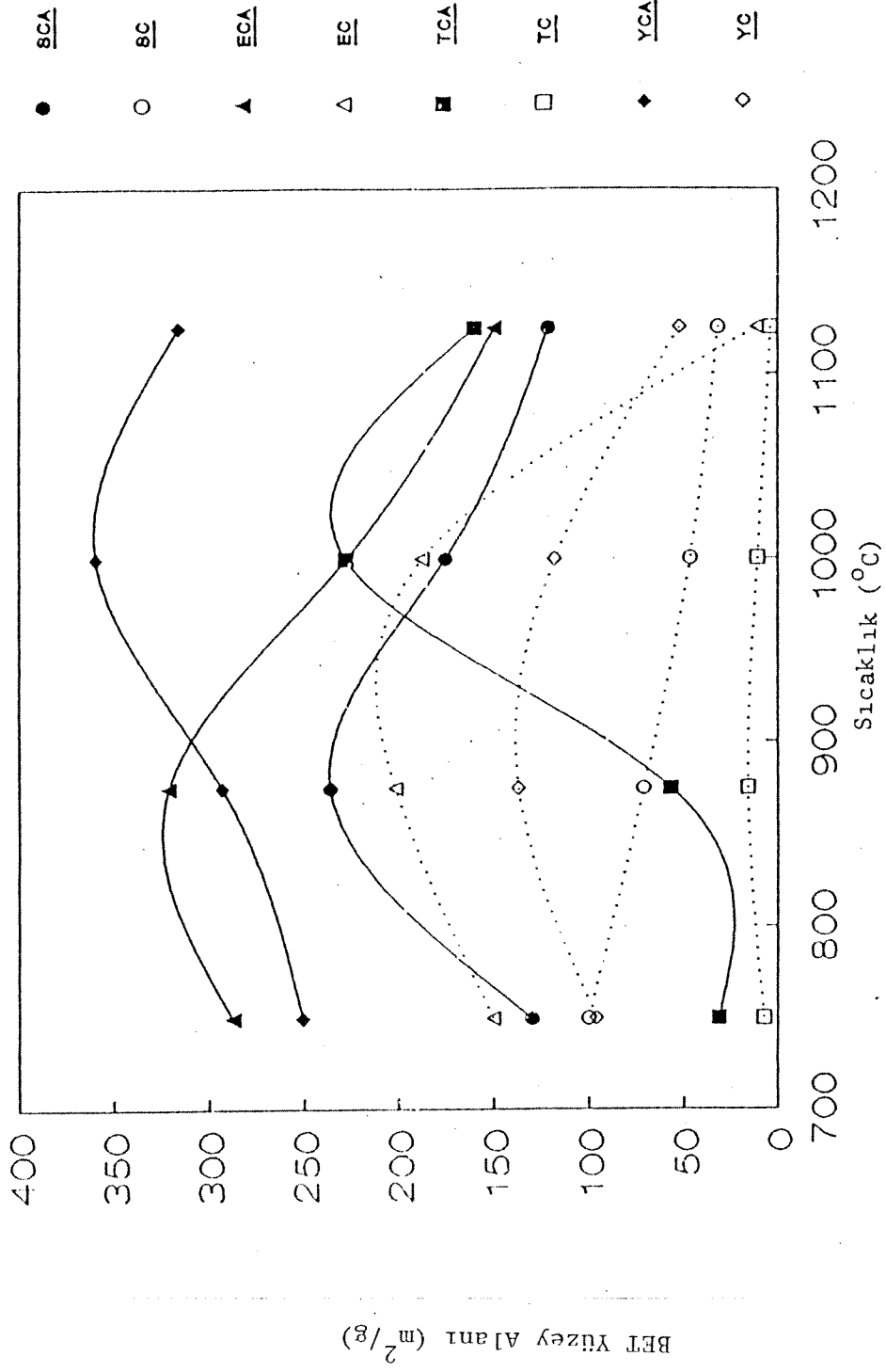
Şekil 5.15 ve 5.16 da verilen meso gözenek hacimlerinin ağırlık kaybı ve sıcaklık ile değişimleri BET alanlarının değişimine benzerdir. Seyitömer kömürünün $0.052 \text{ cm}^3/\text{g}$ meso gözenek hacmi ile en yüksek değere sahip olduğu görülmektedir. Seyitömer ve Elbistan kömürlerinin aktivasyon sonucu meso gözenek hacimleri

Tablo 5.4. Kömürlerin, Karbonizasyon ve Aktivasyon Ürünlerinin Mikro Gözenek Hacimleri, Alanları ve BET Alanları .

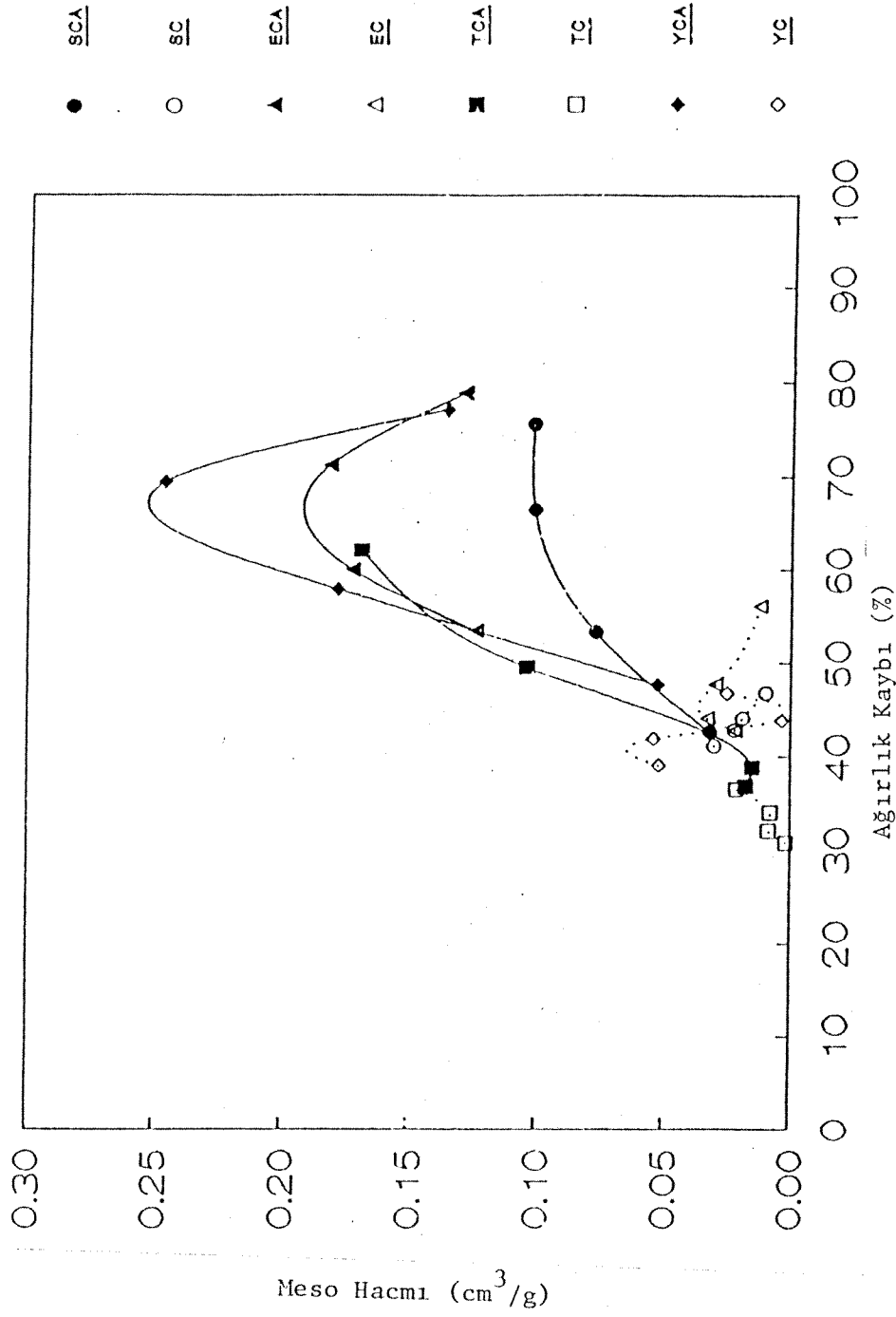
SAMPLE	VMESO (cc/g)	SMESO (m2/g)	SBET (m2/g)
SOMA ORG.	0.0100	7.790	6.78
SC750	0.0300	21.110	100.00
SC875	0.0220	18.520	71.00
SC1000	0.0190	11.490	47.00
SC1125	0.0100	5.036	32.00
SCA750	0.0320	38.450	130.00
SCA875	0.0770	70.180	236.00
SCA1000	0.1010	65.000	175.00
SCA1125	0.1010	56.730	121.00
ELB. ORG.	0.0027	1.460	2.04
EC750	0.0220	19.500	150.00
EC875	0.0330	34.400	201.00
EC1000	0.0290	31.300	187.00
EC1125	0.0120	8.360	11.40
ECA750	0.1240	126.000	287.00
ECA875	0.1720	145.000	321.00
ECA1000	0.1860	132.000	227.00
ECA1125	0.1280	76.000	149.00
SEY. ORG.	0.0031	2.170	2.27
YC750	0.0520	44.600	96.00
YC875	0.0540	47.680	137.00
YC1000	0.0035	37.317	118.00
YC1125	0.0254	22.550	52.32
YCA750	0.0520	59.700	251.00
YCA875	0.1922	127.350	293.00
YCA1000	0.2460	177.000	360.00
YCA1125	0.1355	111.000	316.00
TUNÇ.ORG.	0.0420	38.876	33.61
TC750	0.0018	0.440	7.30
TC875	0.0087	7.550	16.00
TC1000	0.0080	7.200	11.10
TC1125	0.0250	3.300	4.10
TCA750	0.0180	13.500	32.00
TCA875	0.0520	16.600	57.00
TCA1000	0.1040	96.200	228.00
TCA1125	0.1690	114.000	160.00



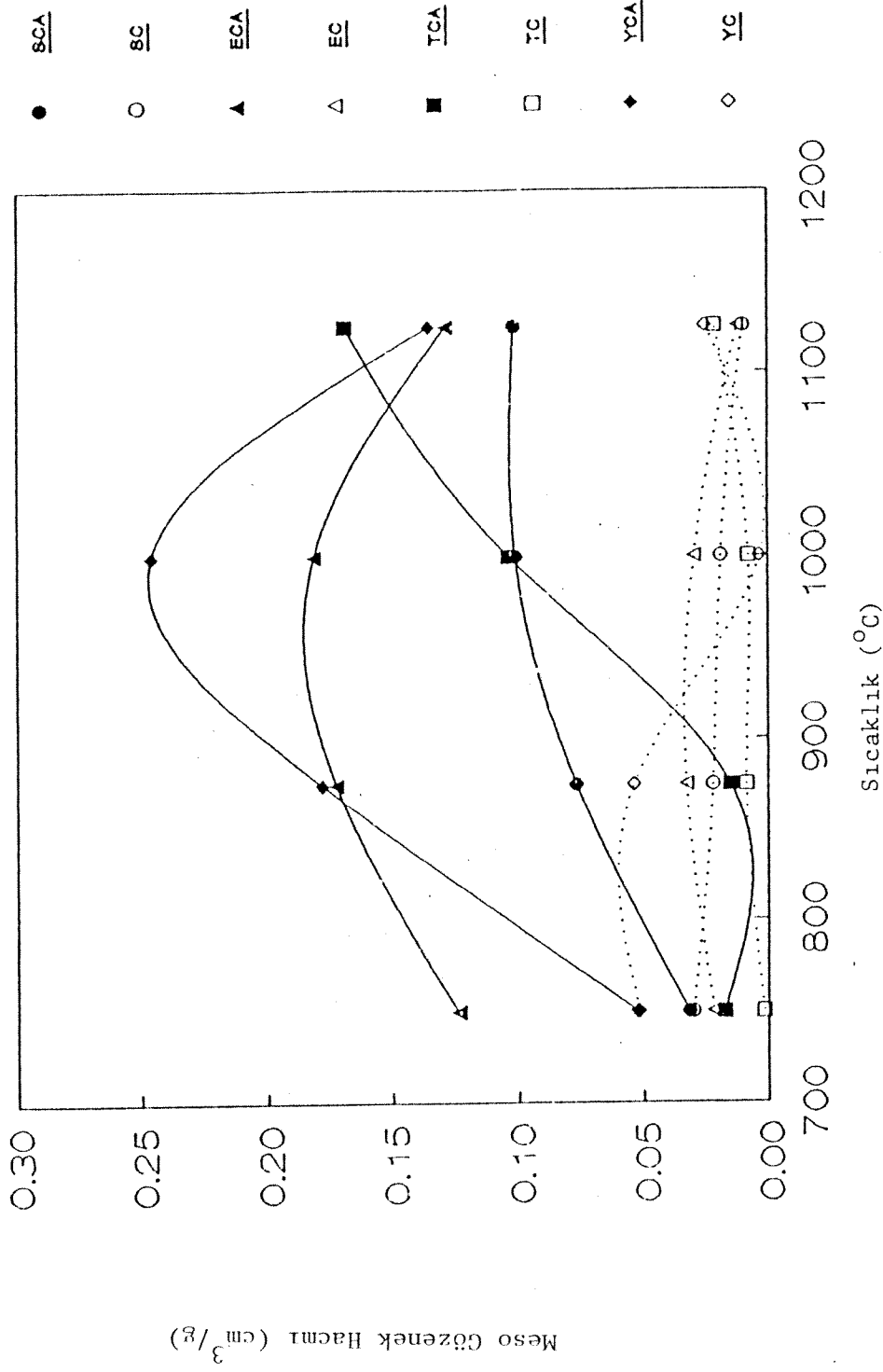
Şekil 5.13. Kömürlerin BET alanlarının Karbonizasyon ve Aktivasyon Sonucu Ağırlık Kaybı ile değişimi



Şekil 5.14. Kömürlerin BET alanlarının Karbonizasyon ve Aktivasyon Sonucu Sıcaklık ile Değişimi



Şekil 5.15. Kömür lerin Meso Gözenek Hacimlerinin Karbonizasyon ve Aktivasyon Sonucu Ağırlık Kaybı ile Değişimi



Şekil 5.16. Kömürlerin Meso Gözenek Hacimlerinin Karbonizasyon ve Aktivasyon Sonucu Sıcaklık ile Değişimi

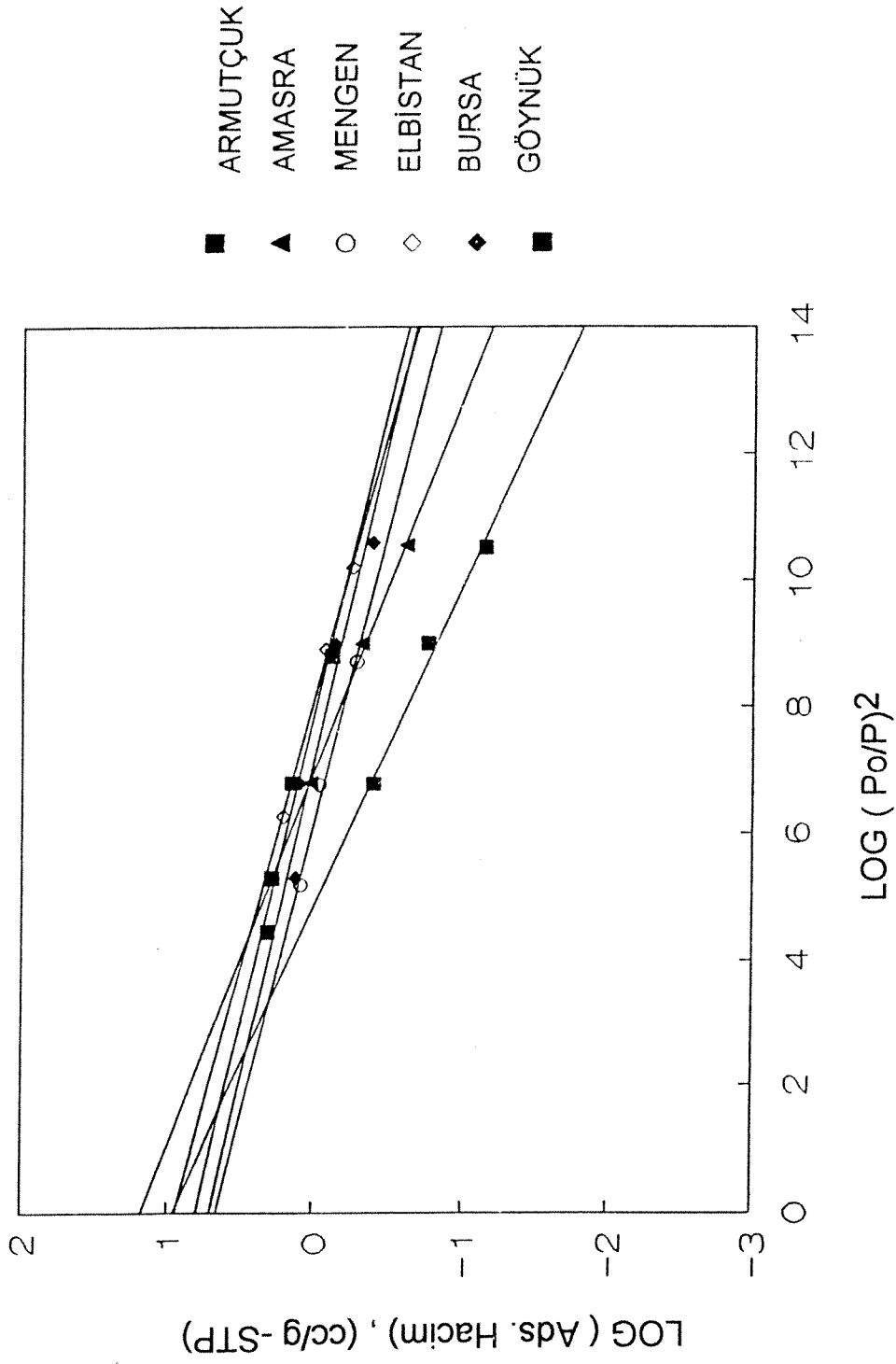
1000°C de maksimuma ulaşarak sırasıyla 0.246 cm³/g ve 0.186 cm³/g olmuştur. Soma ve Tunçbilek kömürlerinin meso gözenek hacımları Seyitömer ve Elbistan kömürlerine göre daha düşük değerlerde kalmıştır.

5.3. Karbon Dioksit Adsorpsiyonu Ölçümleri

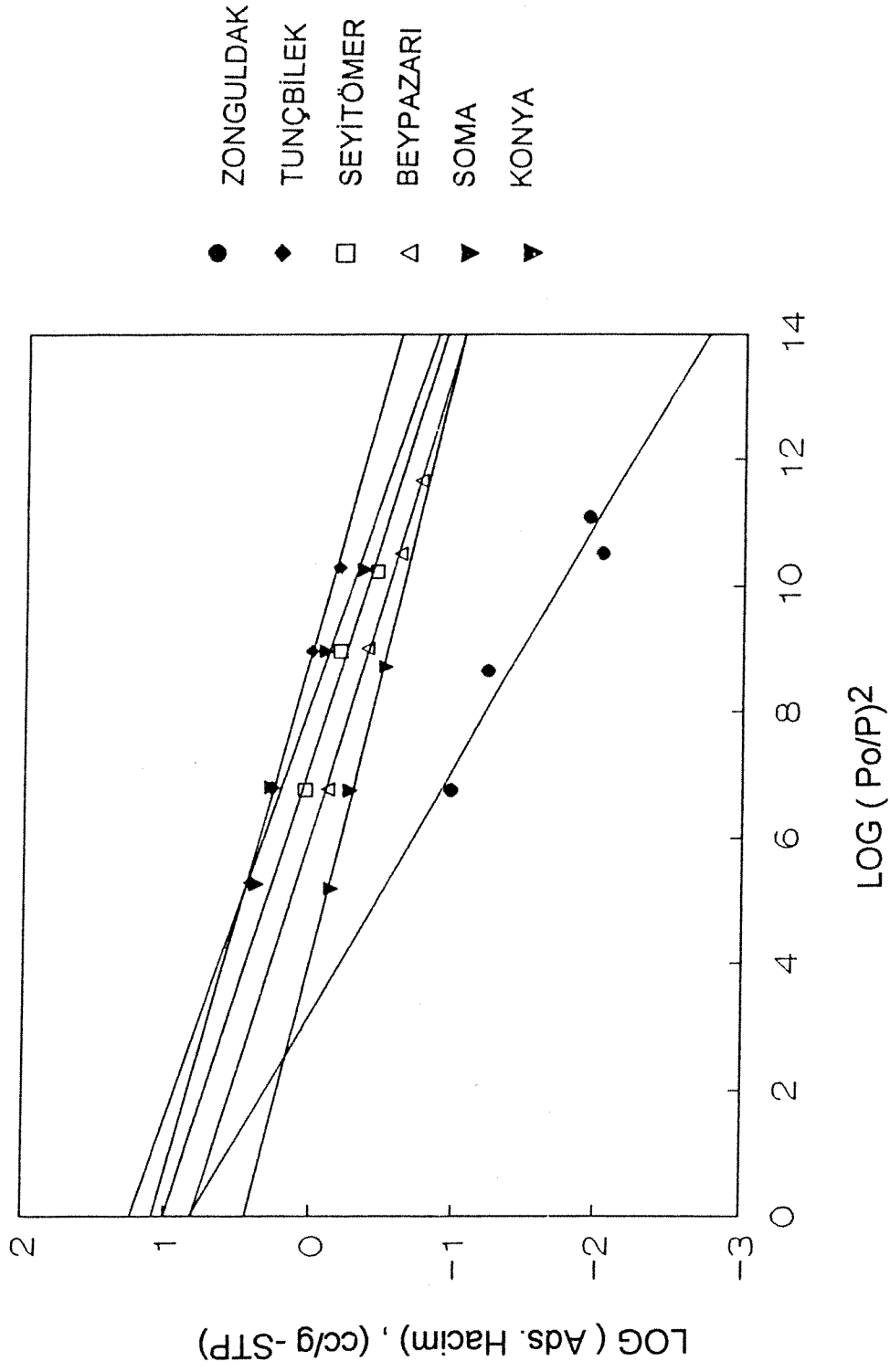
Bölüm 4 de açıklandığı şekilde karbonizasyon ve aktivasyon işlemlerine tabi tutulan dört adet Türk kömürü: Soma, Elbistan, Seyitömer ve Tunçbilek kömürlerinin mikro gözenekleri 25 °C de CO₂ adsorpsiyonu metodu ile tayin edilmiştir. Bölüm 2.4.2 de verilen bu metod CO₂ adsorpsiyonuna Dubinin-Radushkevich (D-R) eşitliğinin uygulanmasını içermektedir. Sonuçlar Şekil 5.17-5.22 gösterilmektedir. Beklenildiği şekilde Dubinin-Raduschkevich grafikleri hemen tüm ürünler için doğrusal ilişkiler göstermektedir. Bu grafiklere karşılaştırma amacı ile orijinal kömürler de dahil edilmiştir. Bu grafikler yardımı ile hacim elde edilen mikro gözenek ve alanları Tablo 5.5 de toplu olarak verilmiştir.

Karbonizasyon ve aktivasyon ürünlerinin mikro göznek hacımlarının ve alanlarının ağırlık kaybı ve sıcaklık ile değişimleri Şekil 5.23-26 de verilmektedir. Bu şekillerden gözlemlendiği gibi karbonizasyon sonucu elde edilen ürünlerin mikrogözenek alanlarının (hacımlarının) ağırlık kaybı/sıcaklık ile bir ilişki göstermemelerine karşı aktivasyon sonucu elde edilen ürünlerin mikrogözenek alanları ağırlık kaybı/sıcaklık kaybına karşı belli bir maksimumdan geçmişlerdir.

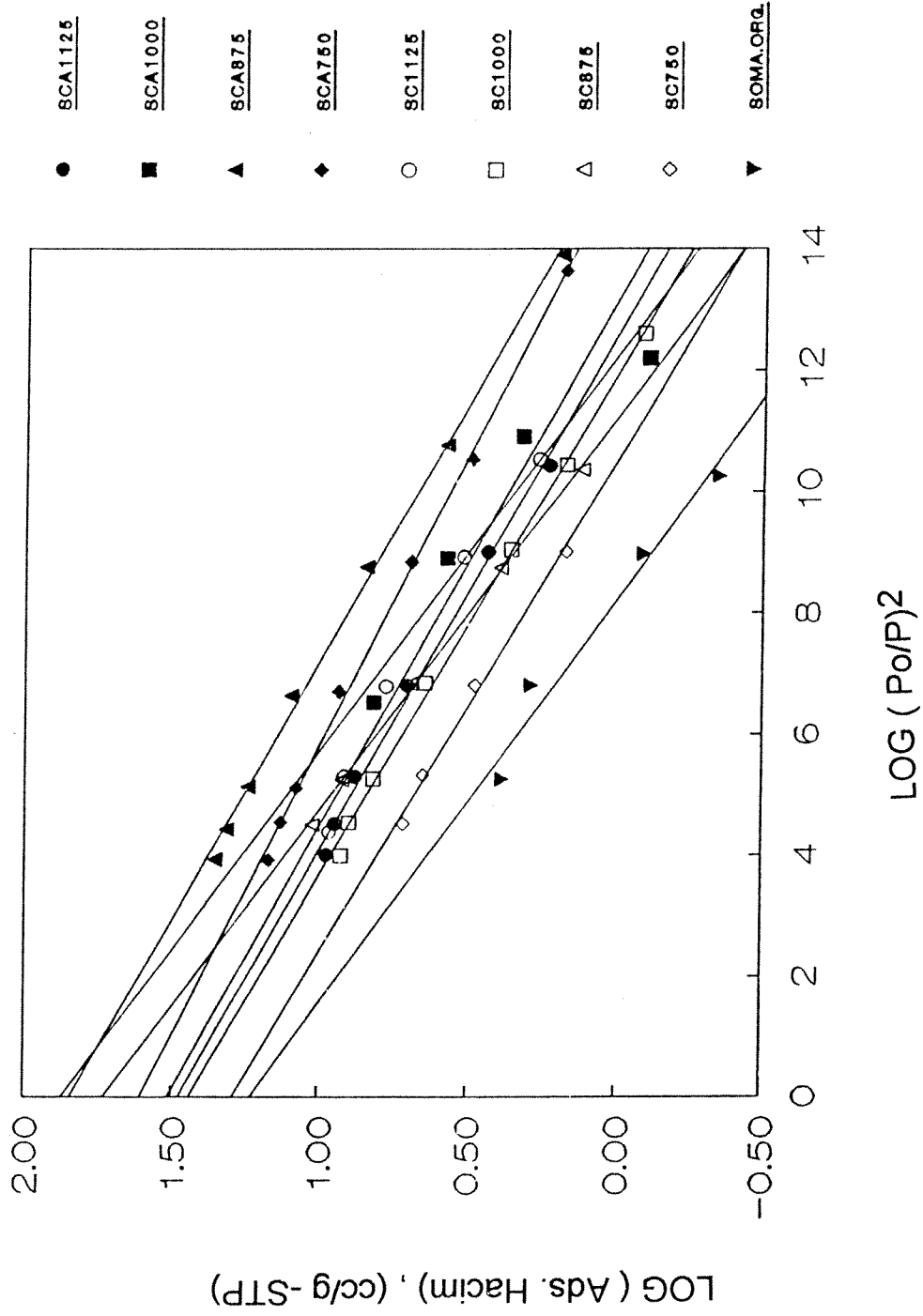
Bu maksimum Soma, Elbistan ve Seyitömer kömürleri için %60-65 ağırlık kayıplarında oluşmaktadır. Bu Elbistan ve Seyitömer kömürleri için 1000°C deki CO₂ aktivasyonlarına



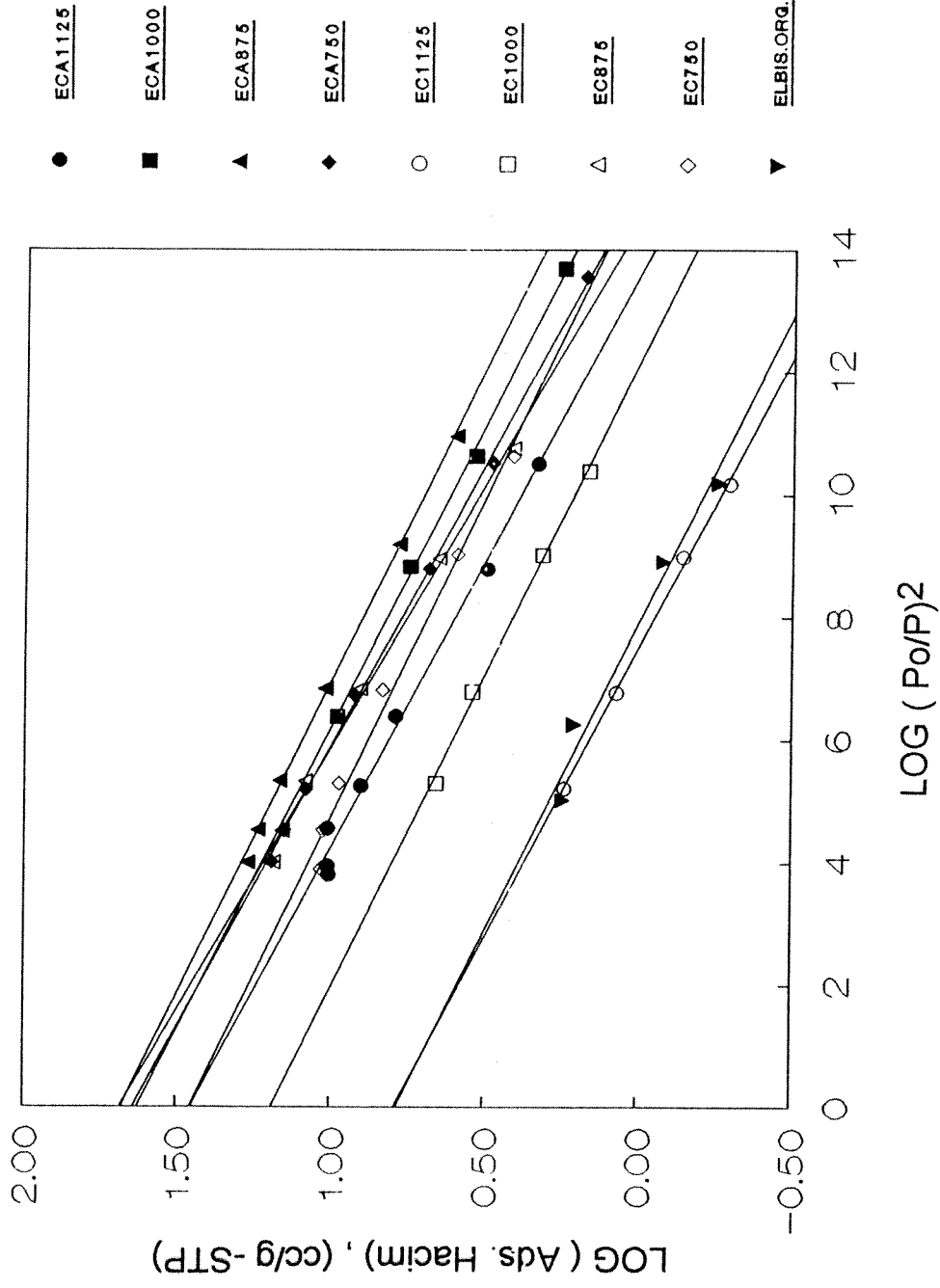
Şekil 5.17. Armutçuk, Amasra, Mengen, Elbistan, Bursa ve Göynük Kömürlerinin Dubinin-Radushkevich Eğrileri



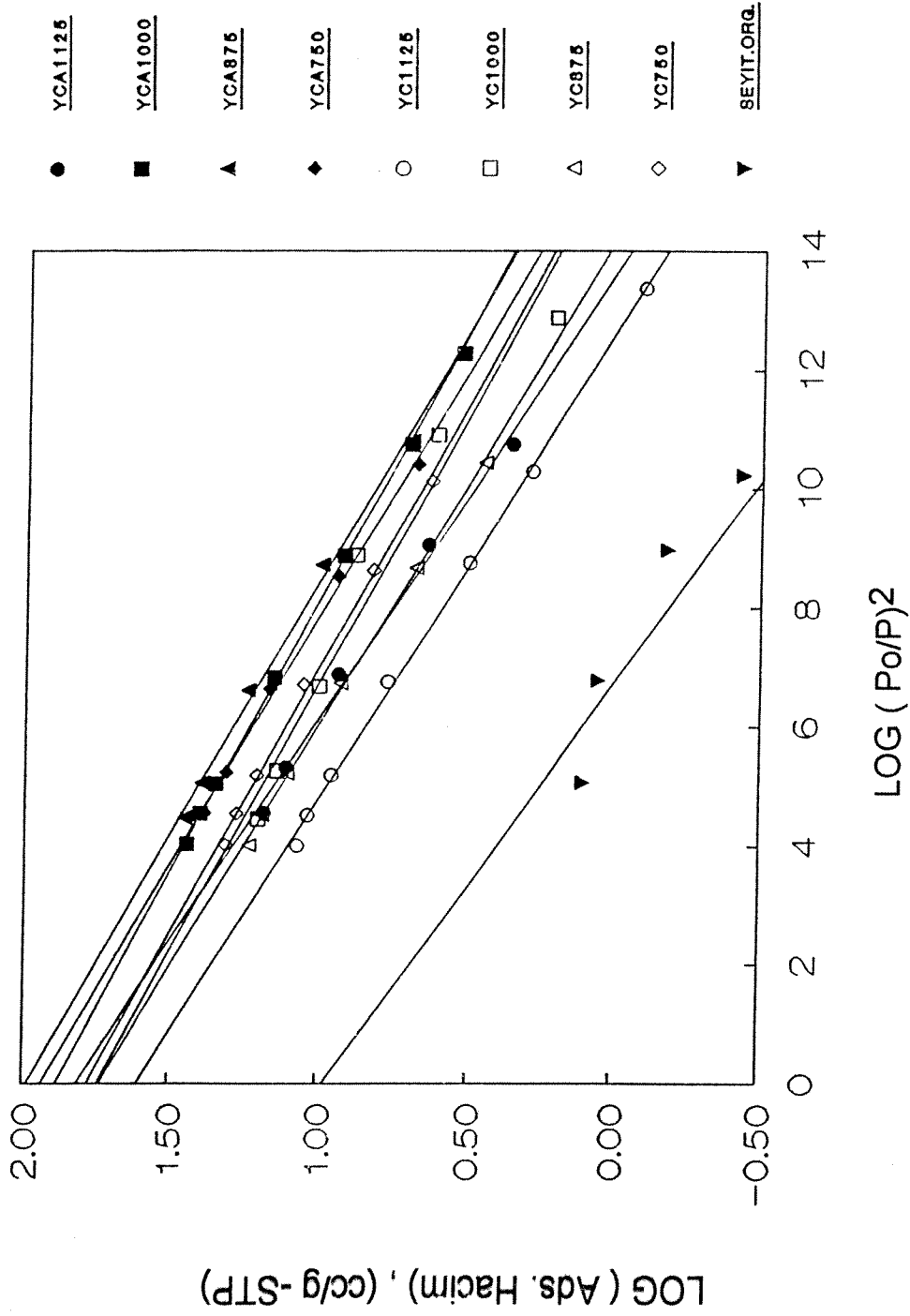
Şekil 5.18. Zonguldak, Tunçbilek, Seyitömer, Beypaazarı, Soma ve Konya Kömürlerinin Dubinin-Radushkevich Eğrileri



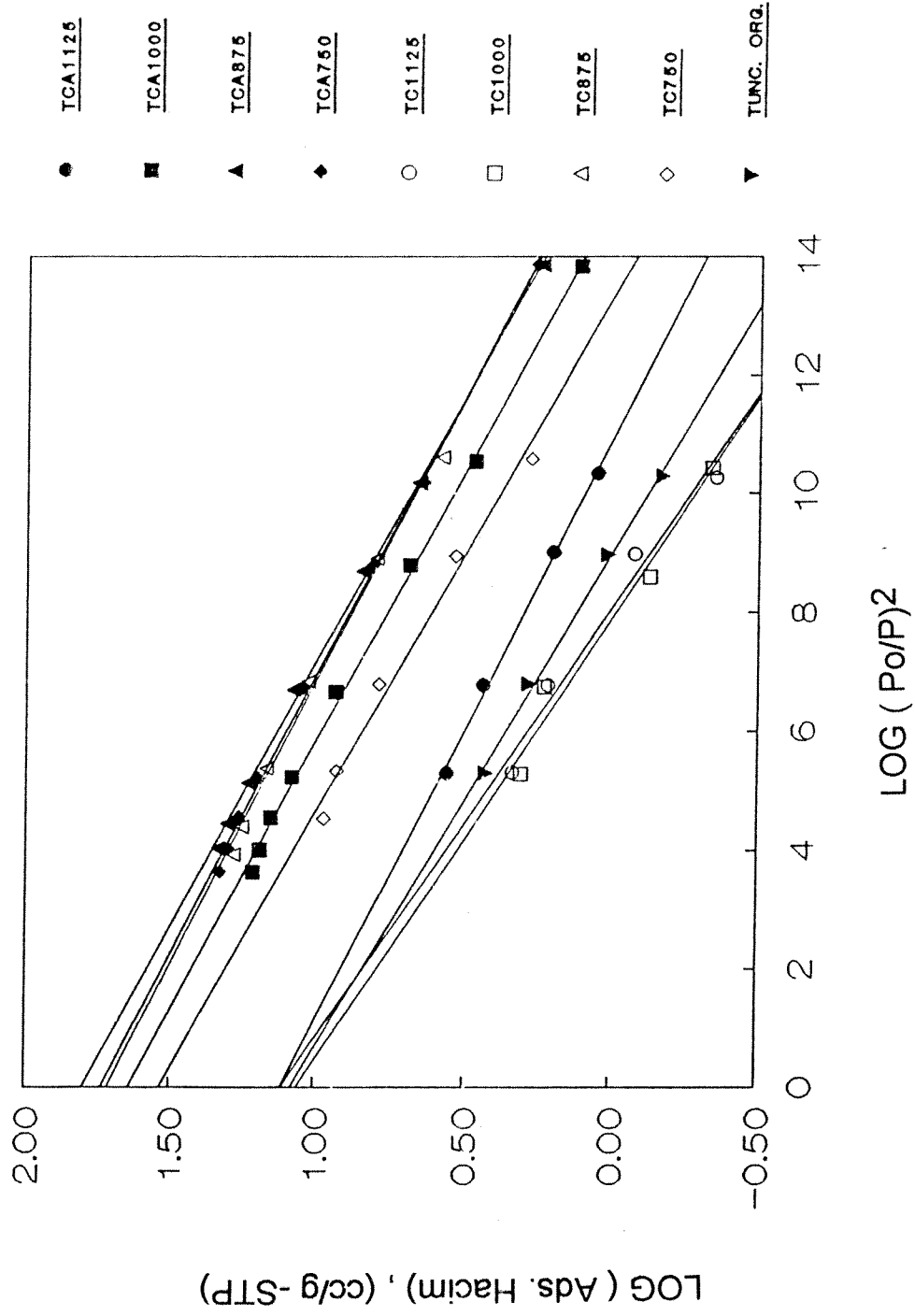
Şekil 5.19. Soma Kömürlerinin Karbonizasyon ve Aktivasyon Ürünlerinin Dubinin-Radushkevich Eğrileri



Şekil 5.20. Elbistan Kömürlerinin Karbonizasyon veAktivasyon Ürünlerinin Dubinin-Radushkevich Eğrileri



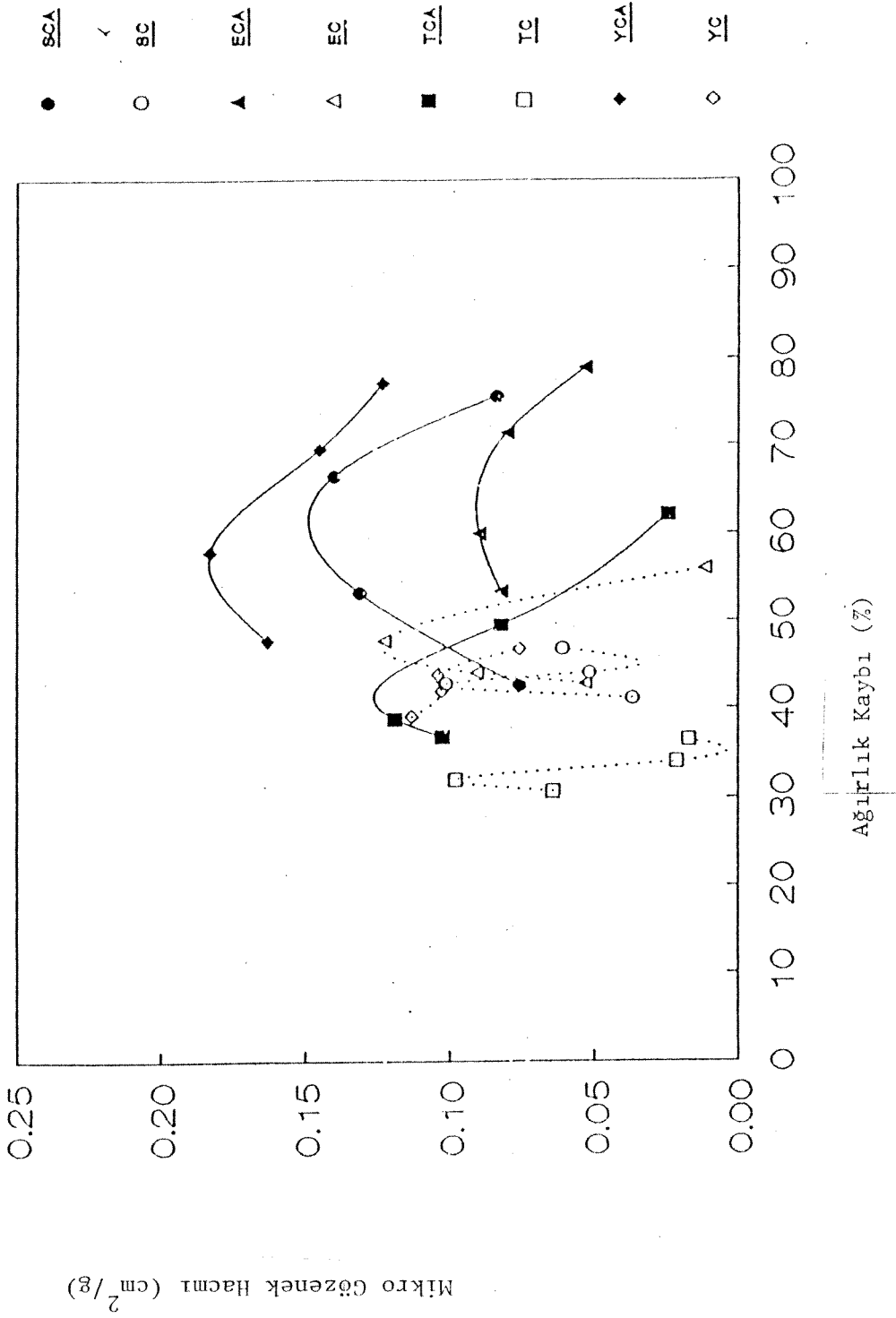
Şekil 5.21. Seyitömer Kömürlerinin Karbonizasyon ve Aktivasyon Ürünlerinin Dubinin-Radushkevich Eğrileri



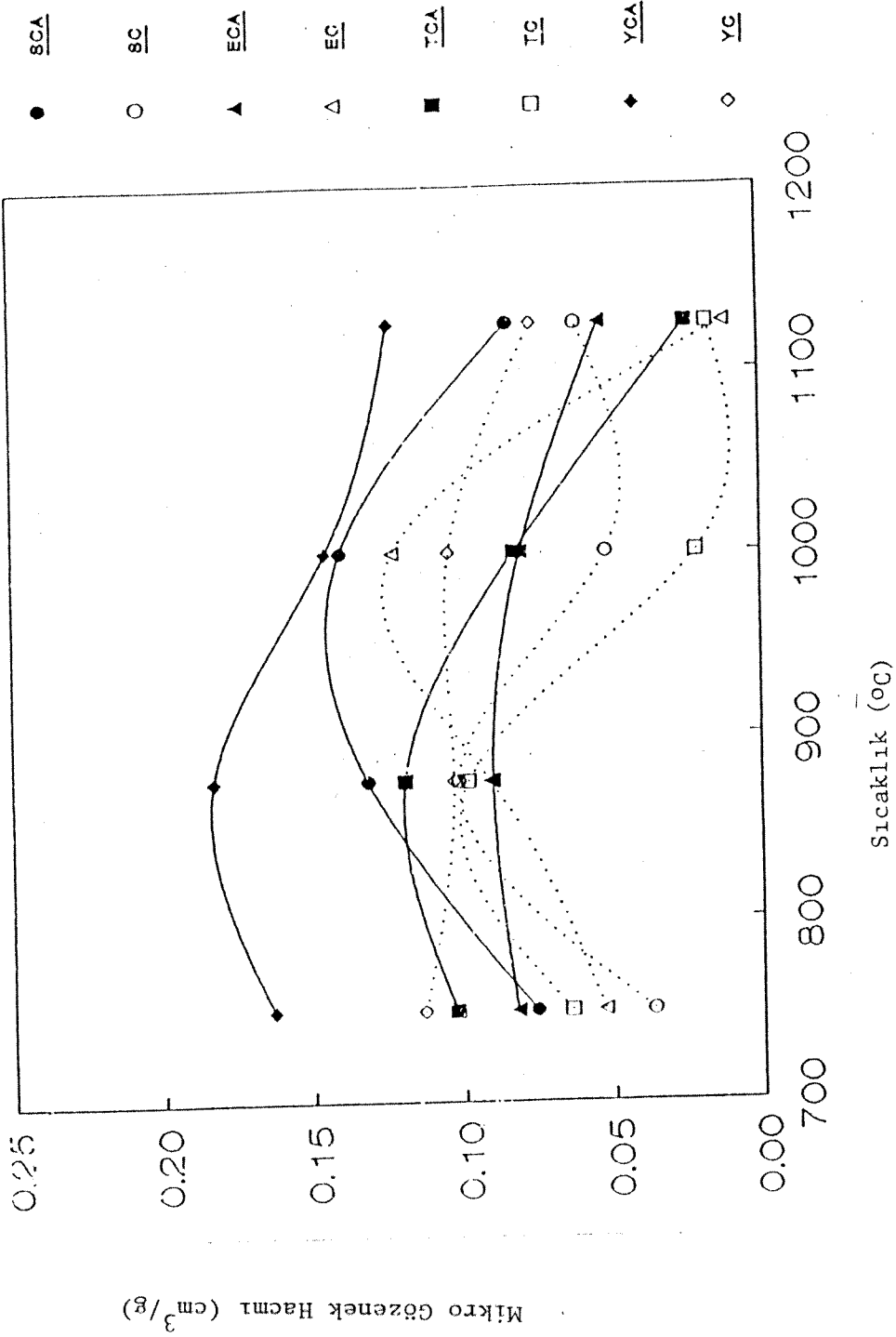
Şekil 5.22. Tunçbilek Kömürlerinin Karbonizasyon ve Aktivasyon Ürünlerinin Dubinin-Radushkevich Eğrileri

Tablo 5.5. Orijinal Kömürlerin ve Karbonizasyon Aktivasyon Ürünlerinin Mikro Gözenek Hacim ve Alanları

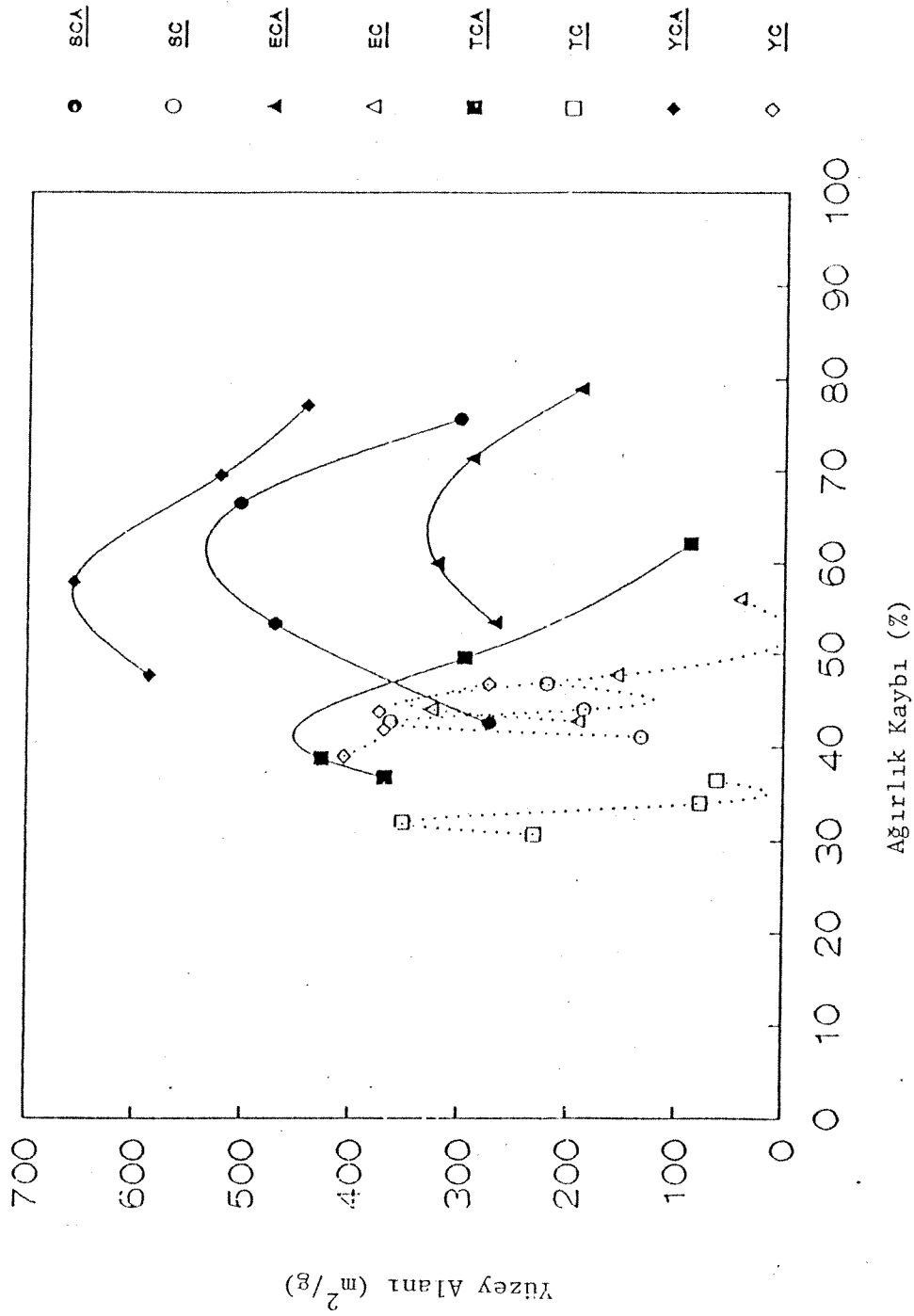
ÖRNEK	VMİKRO cm ³ /g (gaz,SSB)	VMİKRO cm ² /g (sıvı)	SDR _B (m ² /g)
SOMA ORG.	16.980	0.0320	115.44
SC750	19.526	0.0369	132.75
SC875	53.492	0.1012	363.66
SC1000	27.408	0.0518	186.33
SC1125	32.400	0.0613	220.24
SCA750	40.160	0.0759	273.02
SCA875	69.334	0.1311	471.37
SCA1000	74.073	0.1401	503.59
SCA1125	44.365	0.0839	301.62
ELB. ORG.	8.780	0.0166	59.72
EC750	28.288	0.0535	192.31
EC875	48.063	0.0908	326.76
EC1000	23.001	0.1227	156.37
EC1125	6.182	0.0117	42.03
ECA750	43.595	0.0824	269.38
ECA875	47.491	0.0898	322.87
ECA1000	42.745	0.0804	290.61
ECA1125	28.192	0.0533	191.66
SEY. ORG.	9.979	0.0188	67.84
YC750	59.797	0.1131	406.53
YC875	54.366	0.1028	369.61
YC1000	54.998	0.0104	373.96
YC1125	40.222	0.0760	273.45
YCA750	86.304	0.1632	586.74
YCA875	96.768	0.1830	657.88
YCA1000	76.777	0.1451	521.97
YCA1125	65.146	0.1232	442.90
TUNÇ.ORG.	11.955	0.0266	81.28
TC750	34.047	0.0644	231.47
TC875	51.782	0.0979	352.05
TC1000	11.437	0.0216	77.76
TC1125	9.131	0.0173	62.08
TCA750	54.221	0.1025	368.62
TCA875	62.868	0.1188	427.41
TCA1000	43.542	0.0823	296.02
TCA1125	12.950	0.0245	88.04



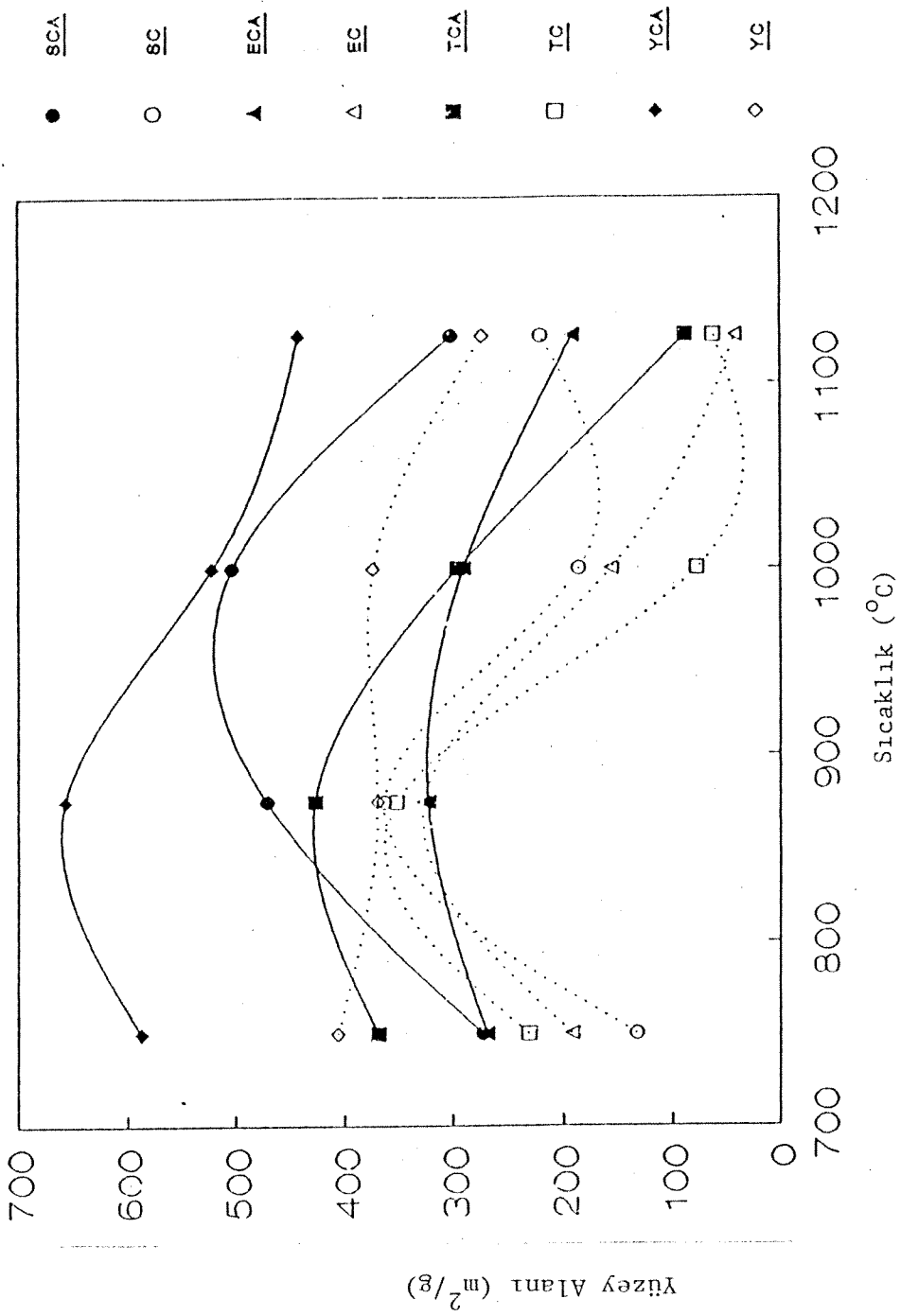
Şekil 5.23. Ürünlerin Mikro Gözenek Hacimlerinin Ağırlık Kaybı ile Değişimi



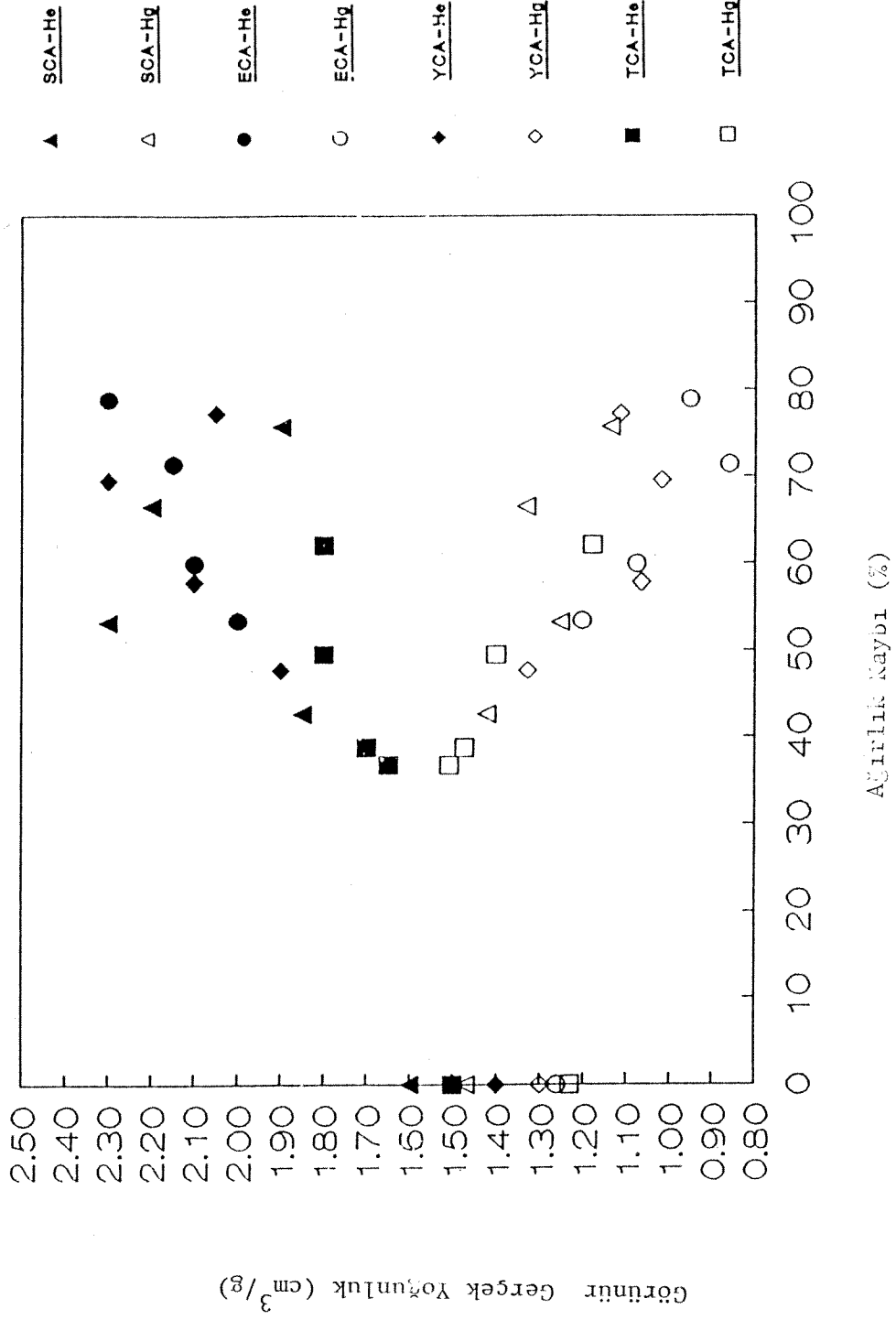
Şekil 5.24. Ürünlerin Mikro Gözenek Hacimlerinin Ağırlık Sıcaklık ile Değişimi



Şekil 5.25. Ürünlerin Mikro Gözenek Hacimlerinin Ağırlık Kaybı ile Değişimi



Şekil 5.26. Ürünlerin Mikro Gözenek Hacimlerinin Ağırlık Sıcaklık ile Değişimi



Şekil 5.27. Aktivasyon Ürünlerinin Gerçek ve Görünür Yoğunluklarının Ağırlık ile Değişimi

karşılık gelmektedir. bu gözlem sıcaklıklardan ziyade ağırlık kaybının mikrogözenek alanlarının korelasyonunda daha uygun bir parametre olduğuna işaret etmektedir. Tunçbilek kömüründen aktivasyon sonucu elde edilen ürünlerin mikrogözenek alanlarının ağırlık kaybı ile değişimi diğer kömürlerden farklı gelişmekte ve maksimum değer %40 gibi daha düşük bir değerde gerçekleşmektedir.

CO₂ adsorpsiyonu ile edilen yüzey alanları BET alanları ile benzer eğilimler göstermekte ancak daha yüksek değerlere ulaşmaktadır. Bu durum orijinal kömür ve ürünlerin moleküler elek özelliğine sahip olduğunu belirtmektedir. CO₂ alanlarının ağırlık kaybı ile artışının BET alanlarına göre daha kuvvetli olduğu gözlenmektedir.

5.4. Orijinal Kömürlerin, Karbonizasyon ve Aktivasyon Ürünlerinin Gerçek ve Görünür Yoğunlukları ve Poroziteleri

Helyum piknometresi ve civa porosimetresi metodları (Bölüm II), ile ölçülen ve hesaplanan gerçek ve görünür yoğunluklar ve toplam açık gözenek hacimleri Tablo 5.6 da verilmiştir. Şekil 5.27 de aktivasyon ürünlerinde gerçek ve görünür yoğunlukların ağırlık kaybı ile değişimi gösterilmiştir. Genel olarak gerçek yoğunlukların ağırlık kaybı ile arttığı buna karşılık görünür yoğunlukların azaldığı görülmektedir.

Toplam açık gözenek hacmi ve porozite değerleri karbonizasyon ve aktivasyon ile belirli bir ağırlık kaybına kadar gözenek hacminin arttığını göstermektedir. Bu metodlarla elde edilen toplam gözenek hacmi ile makro, meso ve mikro gözeneklerin ayrı ayrı olarak bulunarak toplanması ile elde edilen toplam gözenek hacmi arasında farklılıklar vardır. Bu farklar

Tablo 5.6. Kömürlerin, Karbonizasyon ve Aktivasyon Ürünlerinin Yoğunlukları, Toplam Gözenek Hacimleri ve Porositeleri

SAMPLE ÖRNEK	GÖRÜNÜR YOĞUNLUK (cm ³ /g)	GERÇEK YOĞUNLUK (cm ² /g)	TOPLAM GÖZENEK HACMİ (cm ² /g)	TOPLAM POROSİTE (%)
SOMA ORG.	1.470	1.602	0.0561	8.24
SC750	1.438	1.748	0.1233	17.73
SC875	1.558	1.951	0.1293	20.14
SC1000	1.220	1.550	0.1745	21.29
SC1125	1.573	1.951	0.1232	19.37
SCA750	1.424	1.848	0.1611	22.94
SCA875	1.255	2.301	0.3622	45.46
SCA1000	1.334	2.204	0.2959	39.47
SCA1125	1.140	1.903	0.3517	40.09
ELB. ORG.	1.260	1.504	0.1288	16.22
EC750	1.357	1.746	0.1642	22.28
EC875	1.420	1.892	0.1757	24.95
EC1000	1.427	1.950	0.1880	26.82
EC1125	1.421	1.808	0.1506	21.40
ECA750	1.204	2.004	0.3316	39.92
ECA875	1.077	2.094	0.4510	48.57
ECA1000	0.861	2.154	0.6972	60.03
ECA1125	0.953	2.303	0.6151	58.62
SEY.ORG.	1.300	1.397	0.0534	6.94
YC750	1.386	1.745	0.1484	20.57
YC875	1.422	1.756	0.1338	19.02
YC1000	1.399	1.698	0.1259	17.61
YC1125	1.521	1.847	0.1160	17.65
YCA750	1.329	1.903	0.2270	30.16
YCA875	0.656	2.101	1.0484	68.78
YCA1000	0.685	2.297	1.0245	70.18
YCA1125	1.116	2.046	0.4073	45.45
TUNC. ORG.	1.230	1.498	0.1455	17.89
TC750	1.452	1.647	0.0815	11.84
TC875	1.530	1.696	0.0640	9.79
TC1000	1.547	1.795	0.0893	13.82
TC1125	1.594	1.801	0.0721	11.49
TCA750	1.509	1.879	0.1305	19.69
TCA875	1.475	2.102	0.2022	29.83
TCA1000	1.402	1.951	0.2007	28.14
TCA1125	1.180	1.903	0.3220	37.99

deneysel hatalar, metodlardaki varsayımlar ve fiziksel sabitlerdeki belirsizliklerden kaynaklanmaktadır.

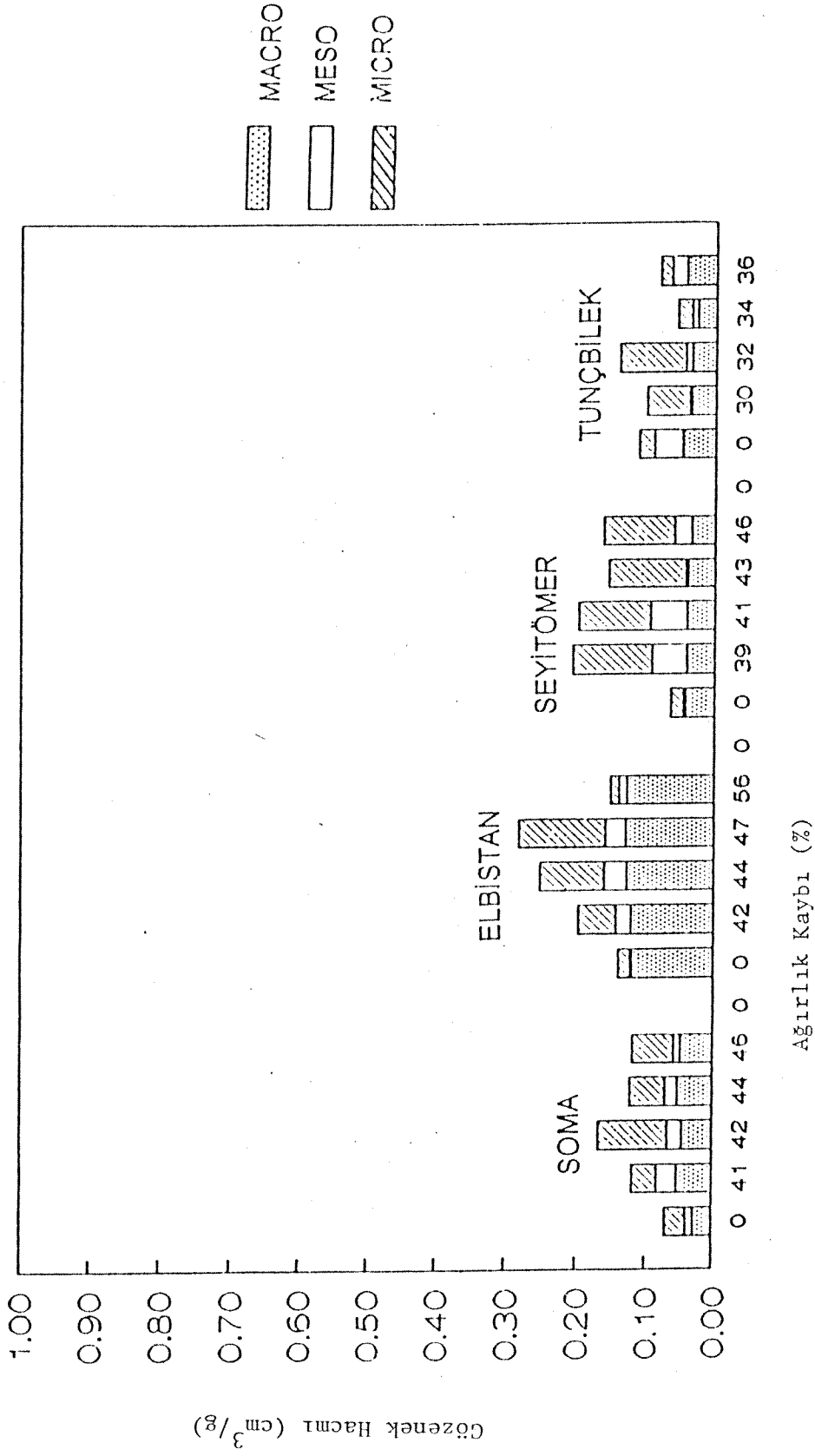
5.5 Makro, Meso ve Mikro Gözenek Hacim Oranları

Orijinal kömürlerin, karbonizasyon ve aktivasyon ürünlerinin makro, meso ve mikro gözenek hacımları Tablo 5.7 de toplu olarak verilmiştir. Bu tabloda ayrıca bu sınıflardaki gözeneklerin toplam gözenek hacmi içindeki yüzdeleri de sunulmuştur. Bu veriler her kömür için ağırlık kaybının bir fonksiyonu olarak histogramlar olarak Şekil 5.28 ve 5.29 da gösterilmektedir. Şekil 5.28 de karbonizasyon ürünlerinde makro, meso ve mikro gözenek hacımları cinsinden gözenek hacim dağılımını göstermektedir. Şekil 5.28 de görüldüğü üzere karbonizasyon sonucu mikro gözeneklerin önemli ölçüde ve meso gözeneklerin oldukça geliştiğini ancak makro gözeneklerin hemen hemen aynı kaldığı anlaşılmaktadır. Diğer taraftan toplam gözenek hacminin ağırlık kaybına göre, orta kömürleşme derecesine sahip kömürler için, bir maksimumdan geçtiği gözlenmektedir. Bu gözlemler literatürde benzer karbon içerikli linyitler ile yapılan çalışmalar Toda 1973; Calaharro (1988); Nsakala (1978) ile genel olarak uyum içindedir.

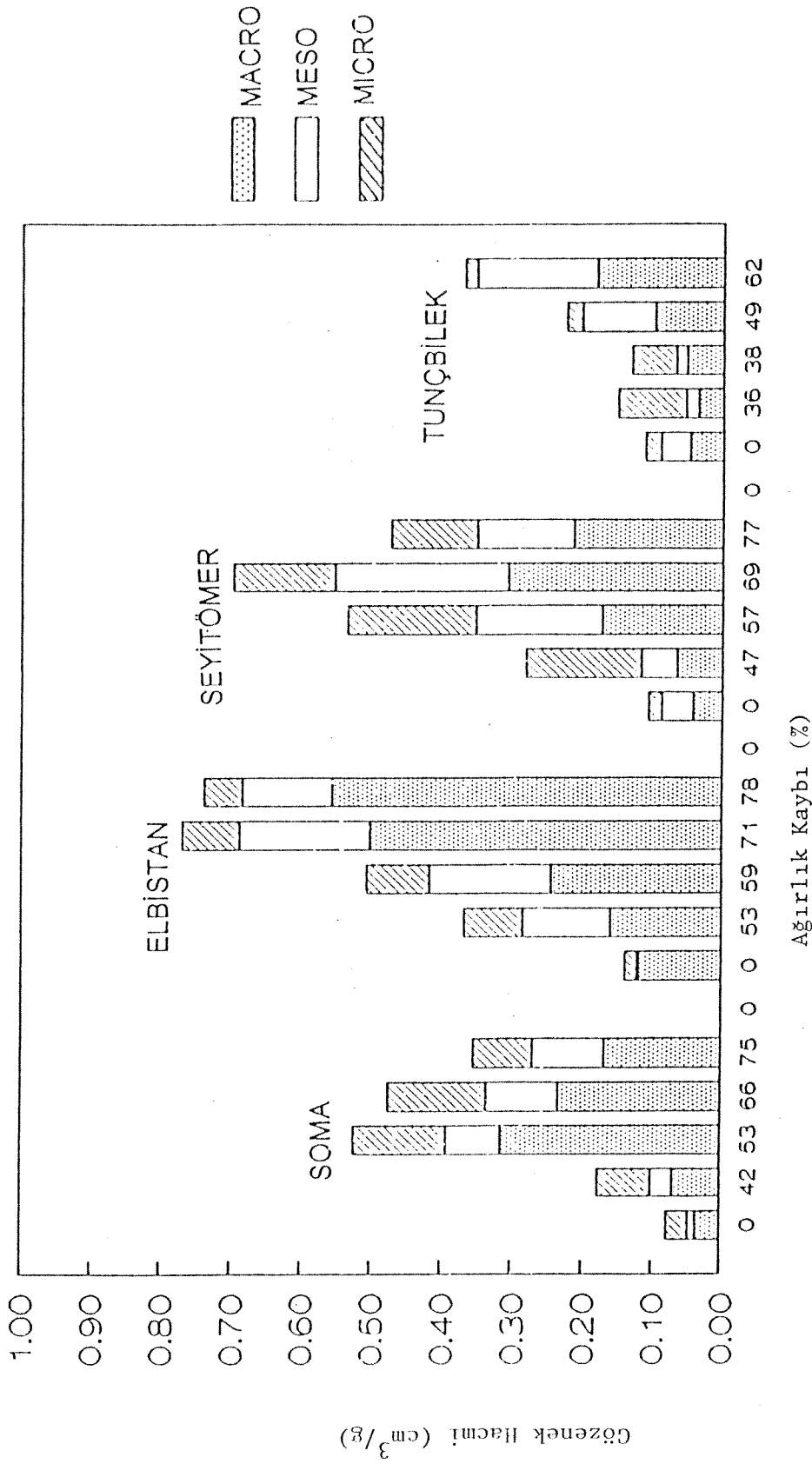
Karbonizasyon sonucu, orijinal kömüre göre meso ve makro gözeneklerin gelişmiş olması kömür yapısının rijiditesini hemen hemen koruduğunu göstermektedir. Bu durum linyitlerin kekleşen kömürler gibi karbonizasyon sırasında plastik bir basamaktan geçmedikleri bilindiği için beklenen bir durumdur. Diğer bir deyiş ile, yüksek kömürleşme dereceli kömürlere nazaran, düşük kömürleşme dereceli kömürlerin yapısındaki uçucu olmayan kısmı

Tablo 5.7. Makro, Meso ve Mikro Gözenek Hacim Oranları

ÖRNEK	VMACRO (cc/g)	VMESO (cc/g)	VMICRO (cc/g)	V TOTAL (cc/g)	VMACRO (%)	VMESO (%)	VMICRO (%)
SOMA ORG.	0.0352	0.0100	0.0320	0.0772	45.60	12.95	41.45
SC750	0.0524	0.0300	0.0369	0.1193	43.92	25.15	30.93
SC875	0.0445	0.0220	0.1012	0.1677	26.54	13.12	60.35
SC1000	0.0512	0.0190	0.0518	0.1220	41.97	15.57	42.46
SC1125	0.0468	0.0100	0.0613	0.1181	39.63	8.47	51.91
SCA750	0.0690	0.0320	0.0759	0.1769	39.01	18.09	42.91
SCA875	0.3155	0.0770	0.1311	0.5236	60.26	14.71	25.04
SCA1000	0.1690	0.1010	0.1401	0.4101	41.21	24.63	34.16
SCA1125	0.2340	0.1010	0.0839	0.4189	55.86	24.11	20.03
ELB. ORG.	0.1200	0.0027	0.0166	0.1393	86.15	1.94	11.92
EC750	0.1220	0.0220	0.0535	0.1975	61.77	11.14	27.09
EC875	0.1280	0.0330	0.0908	0.2518	50.83	13.11	36.06
EC1000	0.1300	0.0290	0.1227	0.2817	46.15	10.29	43.56
EC1125	0.1280	0.0120	0.0117	0.1517	84.39	7.91	7.70
ECA750	0.1606	0.1240	0.0824	0.3670	43.76	33.79	22.45
ECA875	0.2444	0.1720	0.0898	0.5062	48.28	33.98	17.74
ECA1000	0.5024	0.1860	0.0804	0.7688	65.35	24.19	10.46
ECA1125	0.5567	0.1280	0.0533	0.7380	75.43	17.34	7.22
SEY. ORG.	0.0420	0.0031	0.0188	0.0639	65.73	4.85	29.42
YC750	0.0405	0.0520	0.1131	0.2056	19.70	25.29	55.01
YC875	0.0412	0.0540	0.1028	0.1980	20.81	27.27	51.92
YC1000	0.0396	0.0035	0.0104	0.0535	74.02	6.54	19.44
YC1125	0.0339	0.0254	0.0760	0.1353	25.06	18.77	56.17
YCA750	0.0659	0.0520	0.1632	0.2811	23.44	18.50	58.06
YCA875	0.1740	0.1922	0.1830	0.5492	31.68	35.00	33.32
YCA1000	0.3066	0.2460	0.1451	0.6977	43.94	35.26	20.80
YCA1125	0.2144	0.1355	0.1232	0.4731	45.32	28.64	26.04
TUNÇ.ORG.	0.0480	0.0420	0.0266	0.1166	41.17	36.02	22.81
TC750	0.0356	0.0018	0.0644	0.1018	34.97	1.77	63.26
TC875	0.0351	0.0087	0.0979	0.1417	24.77	6.14	69.09
TC1000	0.0269	0.0080	0.0216	0.0565	47.61	14.16	38.23
TC1125	0.0432	0.0250	0.0173	0.0855	50.53	29.24	20.23
TCA750	0.0360	0.0180	0.1025	0.1565	23.00	11.50	65.50
TCA875	0.0530	0.0520	0.1189	0.2238	23.68	23.24	53.08
TCA1000	0.0990	0.1040	0.0823	0.2853	34.70	36.45	28.85
TCA1125	0.1830	0.1690	0.0245	0.3765	48.61	44.89	6.51



Şekil 5.28. Karbonizasyon Ürünlerinin Gözenek Boyut Değişimi



Şekil 5.29. Aktivasyon Ürünlerinin Gözenek Boyut Değişimi

içeren iskeletin ısıtma işlemlere karşı daha fazla dirençli olması bu sonucu doğurmaktadır. Yüksek kömürleşme dereceli kömürlerin önceden kısmi oksitlenme ya veya asitle muameleye tutulmaları bu kömürleri termoplastik davranıştan termoset davranışa geçirmekte ve karbonizasyon sonucu elde edilen ürünlerin gözenek değişimleri düşük kömürleşme dereceli kömürlere daha fazla benzemektedir. Mahajan (1979), Malonerg (1979), Enrburger (1988).

Şekil 5.29 da CO₂ ile aktivasyon sonucu elde edilen ürünlerin makro, meso ve mikro gözenek hacmi olarak gözenek hacim dağılımı verilmiştir. Şekil 5.29 den genel olarak tüm gözenek sınıflarında aktivasyon sonucu önemli gelişmeler olduğu gözlenmektedir. Makro gözeneklerin toplam gözenek hacmine katkısı meso ve mikro gözeneklere göre daha fazladır. Bu linyitlerde gözlenen ortak bir özellik olarak gözükmektedir. Berger ve ark., 1976.

Aktivasyon ürünlerinde meso ve mikro gözenekler orijinal kömür ve karbonizasyon ürünlerindeki göre, makro gözeneklerden daha fazla gelişme göstermişlerdir. Zira bu tür gözeneklerin toplam gözenekliğe katkısı orijinal kömür ve karbonizasyon ürünlerinde çok azdır. Örnek olarak makro gözenek hacmi 0.0208 cm³/g olan Seyitömer kömürünün karbonizasyon sonrasında makro gözenek hacmi 0.028 - 0.0338 cm³/g arasında değişerek hemen hemen aynı kalmış, buna karşılık aktivasyon sonrasında bu hacim önemli ölçüde artarak 0.05-0.255 cm³/g arasında değişmiştir. Aynı kömürün 0.0031 cm³/g olan meso gözenek hacmi karbonizasyon sonunda artarak 0.025-0.054 cm³/g arasında değişmiş ve aktivasyon sonrası 0.05-0.246 cm³/g değerlerine ulaşmıştır.

Tüm gözenek aralıklarında, karbonizasyon ve özellikle

aktivasyon sonucu meydana gelen gelişmeler mevcut gözeneklerin genişlemesi, gasifikasyon sonucu yeni gözeneklerin oluşması, ve daha önce kapalı olan gözeneklerin açılması şekilde izah edilebilir. Belli bir ağırlık kaybın (sıcaklık) dan sonra gözenek alanlarında azalma görülmektedir. Bu durum gözenek büzülmesi gözeneklerin şismesi ve birleşmesi ile izah edilebilir.

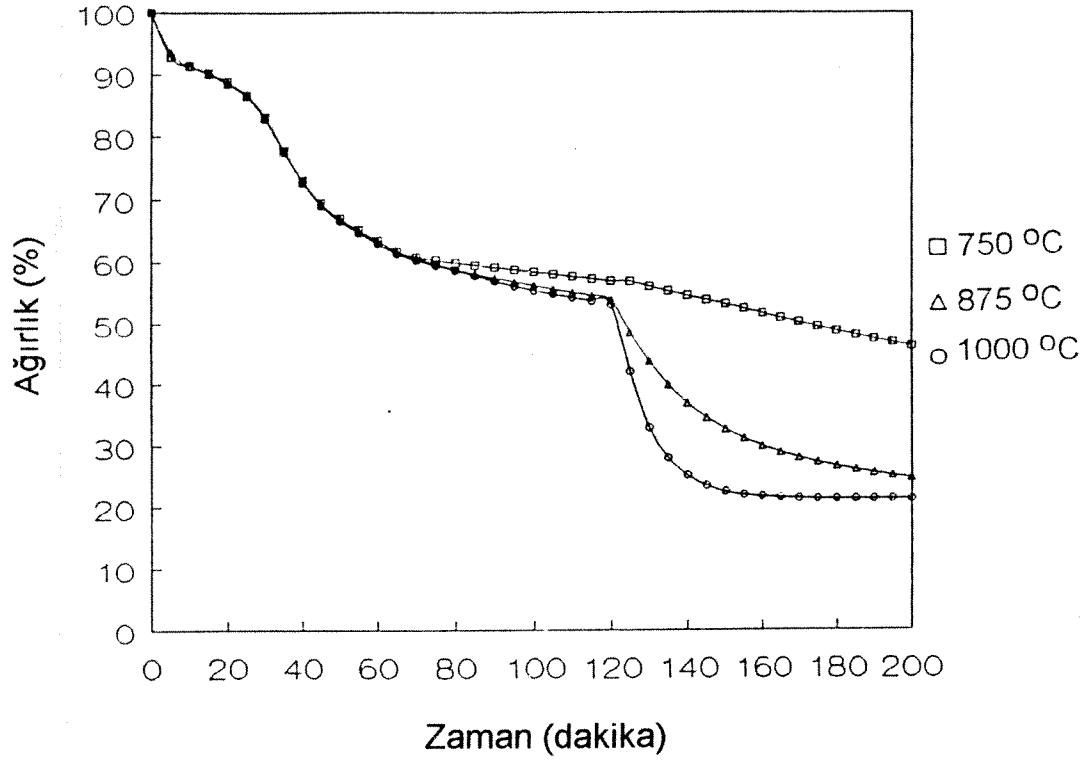
Moleküler seviyede kömürler aromatik ve hidroaromatik tabakalardan oluşmakta ve bazı fonksiyonel guruplar ile son bulmaktadır. Bu fonksiyonel gruplar birbirleri ile çapraz bağlanarak tabakaların düzgün dizilmesini önlemekte ve mikro gözeneklerin oluşmasını sağlamaktadır. Bu gözeneklerin bir kısmı kapalı olmakta birlikte önemli bir kısmı ise meso ve makro gözeneklere açılmaktadır. Kömür karbonizasyonu sırasında daha önce açık bulunan gözenekler genişlemekte ve böylece gözenek hacmi ve alanı artmaktadır. Ancak kömürün tabaka şeklinde kristal plakaları arasına katranın dolması ve bozulması sonucu oluşan disorganize karbon ile kısmen tıkalı bulunduğundan gözeneklilikte fazla bir artış gözlenmemektedir. Aktivasyon sırasında kristal plakalarında bulunan karbon ile karbon dioksit reaksiyona girmekte ve aktif yerlerde bulunan karbonun çıkarılması mekanizması gözeneklerin gelişmesini etkilemektedir. Gasifikasyonun ilk basamağında katran tarafından kısmen kapılmış daha önce ulaşılamayan gözenekler disorganize karbonun karbon dioksit ile reaksiyonu sonucu açılmaktadır. Gasifikasyon, belli bir gasifikasyon miktarına kadar tüm gözeneklerin boyutlarının genişlemesini sağlamaktadır. Ancak daha sonra aromatik plakalar arasındaki bağlantı ısıl işlem sonucunda koparak, daha düzenli bir şekilde dizilmesi sonucu yüzeylerdeki aktif yerler tahrip edilmekte ve kenar atomların sayısı azalmaktadır. Bütün bu olaylar gözenek hacminin ve alanının azalmasına neden olmaktadır (Reinso 1991, Verma, 1990).

5.6. Kömürlerin Reaktivitelerinin Tayini

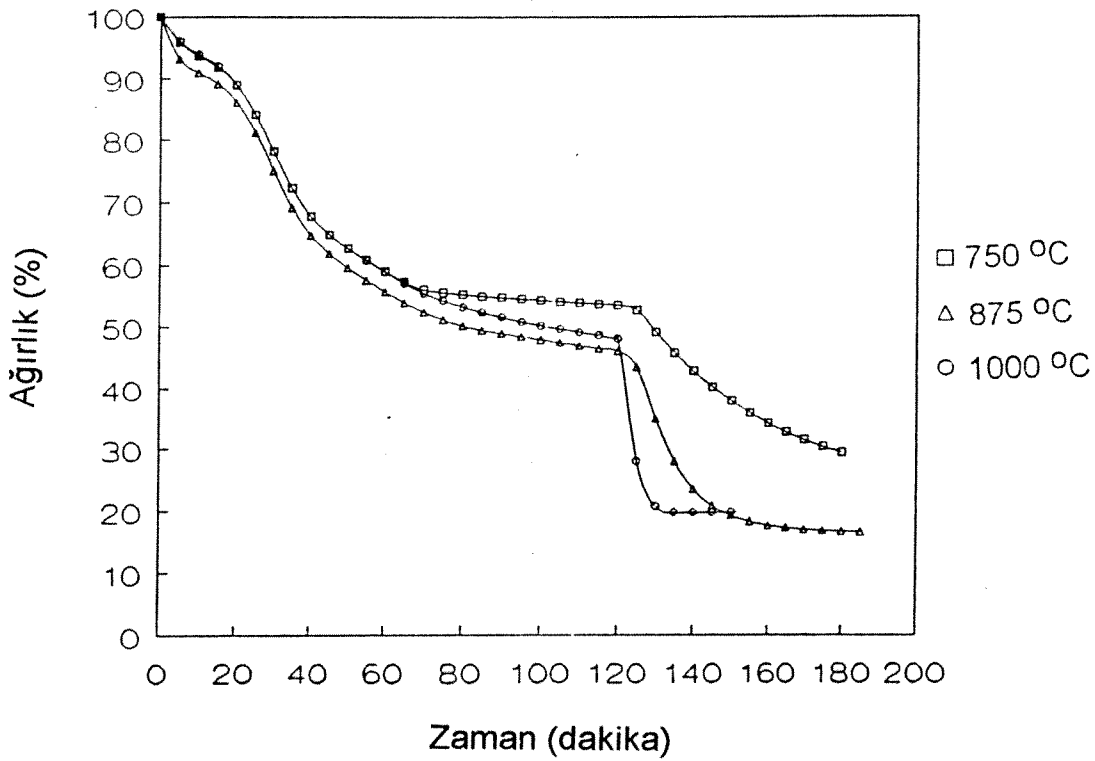
Seçilen dört adet kömürün değişik karbonizasyon ve aktivasyon koŐullarında makro, meso ve mikro gözenek geliŐmelerinde gösterdikleri farklı davranıŐların sebepleri bulmak için bu kömürlerin reaktivitelerinin incelenmesinin faydalı olacağı d Ő n ld . Bu incelemede külde bulunan metallerin karbonizasyon ve aktivasyonlara etkileri bilindiği için k l bileşimleri ile reaktiviteler arasındaki muhtemel korrelasyonlar incelendi. Bu amaçla karbonizasyon ve aktivasyona tabi tutulan dört adet kömürün CO₂ ortamında aktivasyonları sürecinde reaktivitelerini belirlemek amacı ile bir dizi deneyler gerçekleştirilmiştir.

Kömürlerin CO₂ ortamındaki reaktiviteleri Termogravimetrik Analiz Cihazı yardımı ile karbonizasyon ve CO₂ aktivasyonu denemelerine ile benzer koşullarda gerçekleştirilmiştir. Bu amada yaklaşık 40 mg kömür 10 C/dak ısıtma hızında toplam iki saatlik sürede üç farklı son sıcaklığa; 750, 875 ve 1000 C ye kadar önce karbonize edilmişler, eriŐilen s n sıcaklıkta ise bir saat süresince CO₂ ortamında aktivasyona tabi tutulmuşlardır.

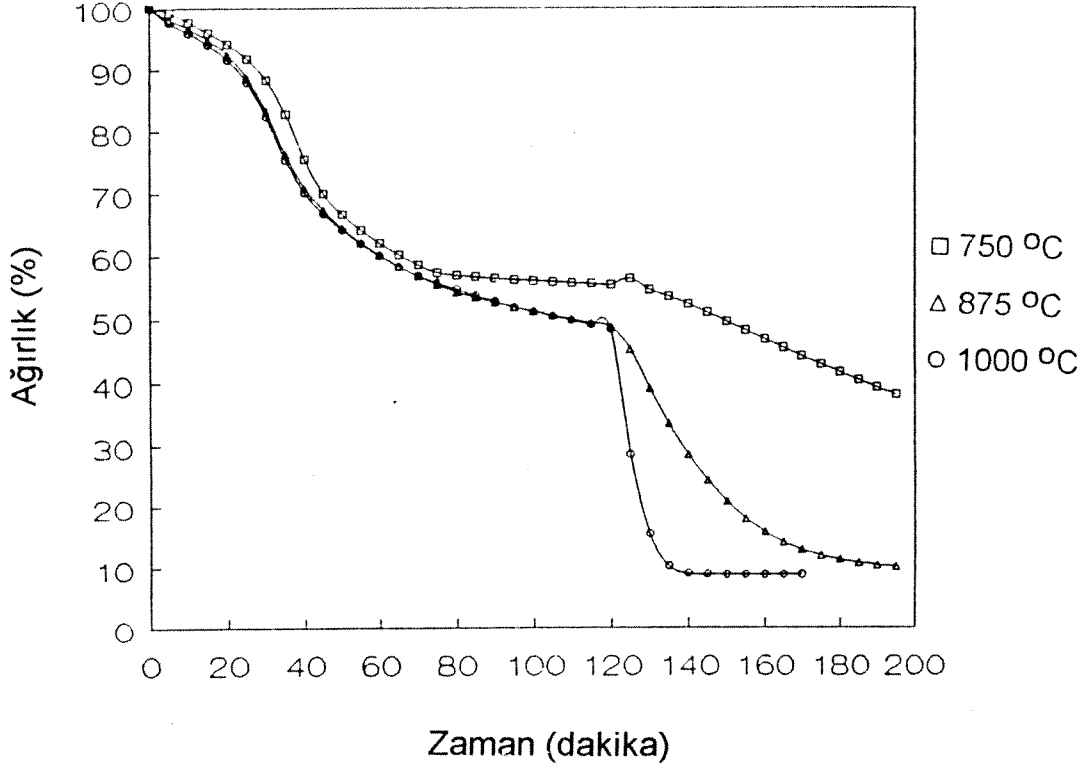
Bu denemelerden elde edilen Soma, Elbistan, Seyitömer ve Tunçbilek kömürlerinin zamana karşı ağırlık kaybı eğrileri sırası ile Şekil 5.30-5.31 de verilmiştir. Bu Şekillerden g r ld ğu gibi kömürler karbonizasyon sırasında hızlı bir ağırlık kaybı



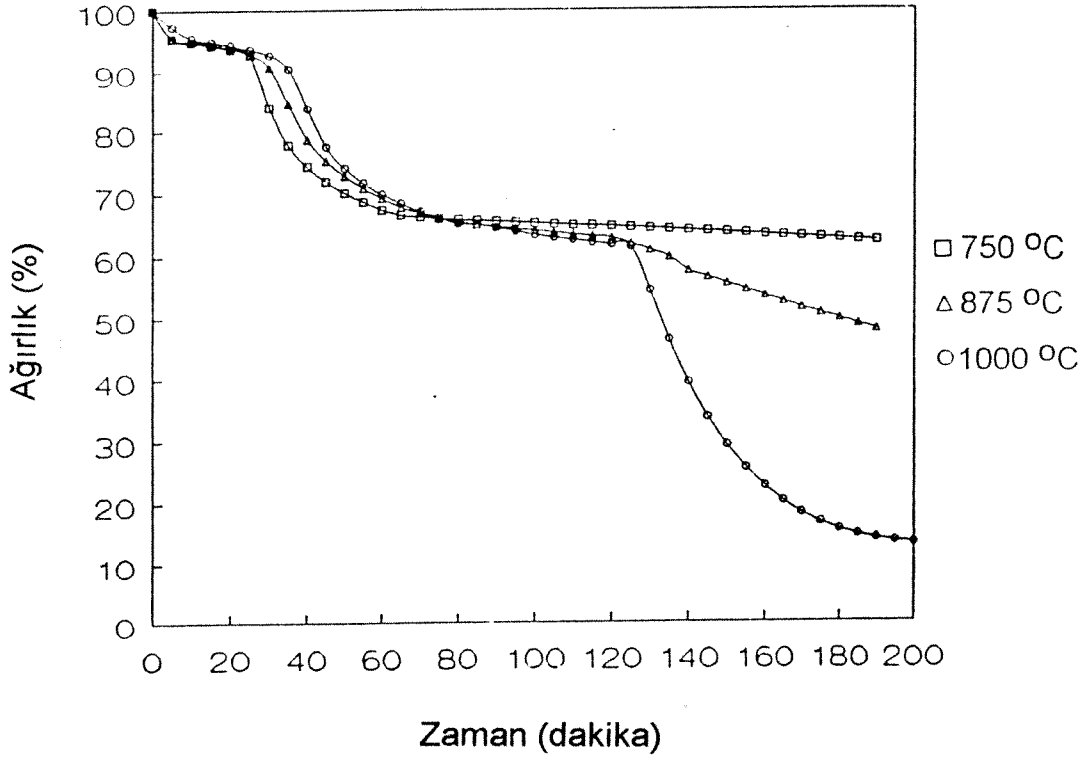
Şekil 5.30. Soma Kömürünün Karbonizasyon ve Aktivasyon Sürecindeki Ağırlık kaybı eğrileri



Şekil 5.31. Elbistan Kömürünün Karbonizasyon ve Aktivasyon Sürecindeki Ağırlık kaybı eğrileri



Şekil 5.32. Seyitömer Kömürünün Karbonizasyon ve Aktivasyon Sürecindeki Ağırlık kaybı eğrileri



Şekil 5.33. Tunçbilek Kömürünün Karbonizasyon ve Aktivasyon Sürecindeki Ağırlık kaybı eğrileri

göstermişler daha sonra ise oldukça sabit bir ağırlığa gelmişlerdir. CO₂ ile aktivasyon ortamında ise kısa bir zaman aralığında oldukça hızlı ve doğrusal bir ağırlık kaybı gözlenmiş daha sonra ise ağırlık kaybı zamanla azalan bir ilişki göstermiştir. Doğrusal ilişkinin gözleendiği bölgede reaktiviteler

$$R_{\text{mak}} = \frac{1}{W_0} \left(\frac{dW}{dt} \right)$$

bağıntısı yardımı ile hesaplanmıştır. Burada,

R = Reaktivite

W₀ = Kömürün başlangıç ağırlığı

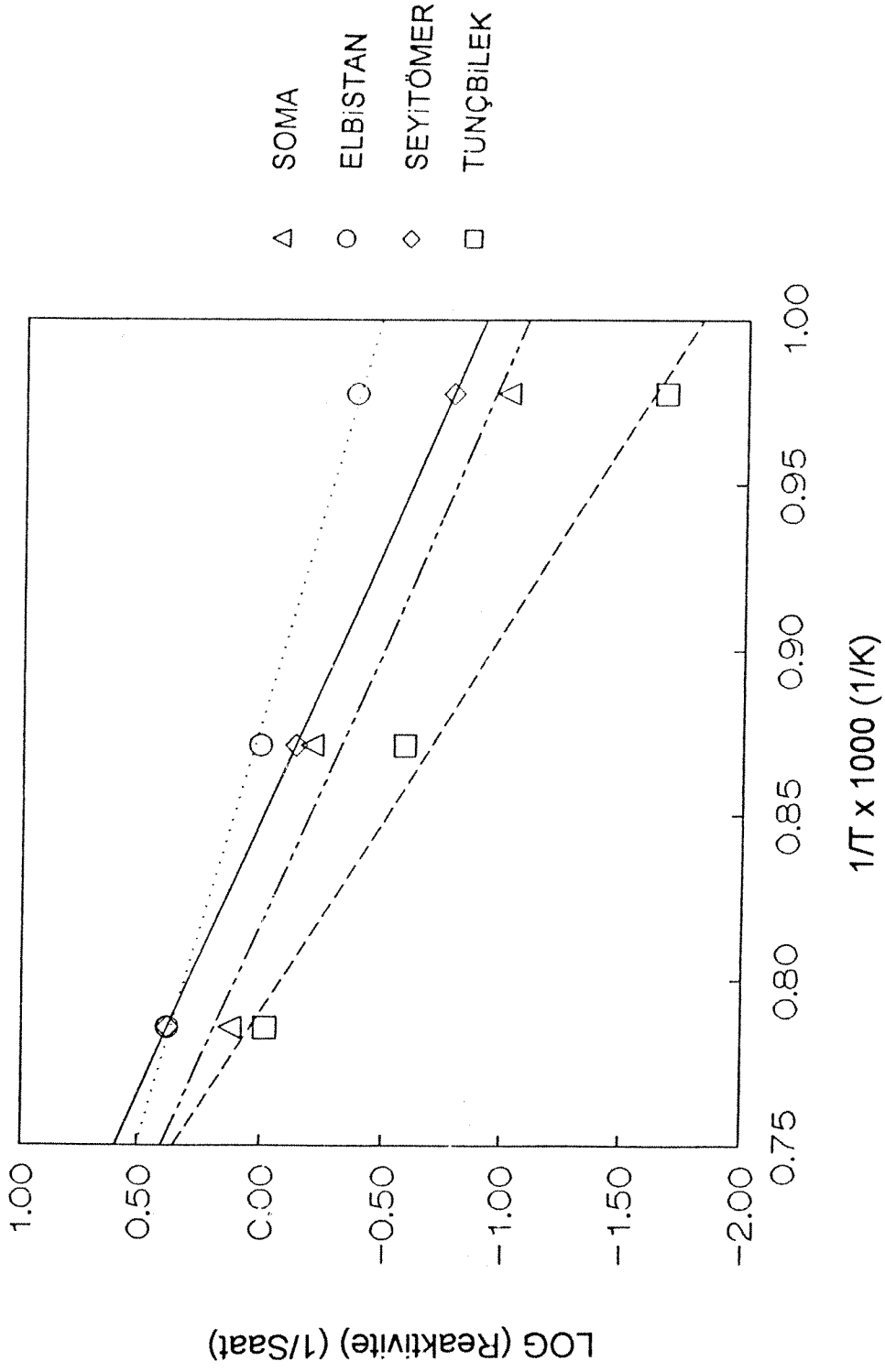
$\left(\frac{dW}{dt} \right)$ = Doğrusal bölgedeki eğim

olmaktadır.

Kömürlerin üç sıcaklıkta elde edilen maksimum reaktivite değerleri Arrhenius bağıntısı olarak grafiğe geçirilmiştir. Şekil 5.34 den görüldüğü gibi Arrhenius bağıntısının doğrusal bir ilişki göstermesi CO₂ aktivasyonun kimyasal kontrol rejiminde gerçekleştiğini göstermektedir. Sözü edilen doğrusal eğrilerin eğimlerinden

$$\log R_{\text{mak}} = \log R_0 - \frac{E_a}{2.303 RT}$$

denkleme göre aktivasyon enerjileri hesap edilmiştir. Sonuçlar Tablo 5.8 de verilmiştir. En yüksek aktivasyon enerjisi, 71.9 kJ/mol Tunçbilek kömürü en düşük aktivasyon enerjisi 32.4



Şekil 5.34. Kömürlerin CO₂ Aktivasyonu Arrhenius Eğrileri

Tablo 5.8. Kömür Küllerinin Bileşimi

KÖMÜR	SiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Na ₂ O (%)	K ₂ O (%)	SO ₃ (%)
SOMA	16.50	1.678	13.55	0.238	0.264	0.651	0.243	0.190	1.617
ELBİSTAN	6.76	1.863	4.68	0.165	5.686	0.873	0.595	0.187	5.317
SEYİTÖMER	6.57	2.336	3.35	0.094	2.216	1.616	0.356	0.094	1.947
TUNÇBİLEK	10.87	1.934	4.99	0.165	0.538	1.211	0.694	0.215	0.294

Elbistan kömürü için gözlenmiştir.

5.7. Sonuç ve Öneriler

Bu çalışma incelenen oniki adet Türk kömürünün kömürleşme derecesine bağlı olmaksızın, değişik oranda makro, meso ve mikro gözenek hacımlarına sahip olduğunu göstermiştir. Bu kömürler arasından seçilen dört adet kömürün aktivasyonu ile kömürün gözenek yapısının geliştiği gözlenmiştir. Bu kömürler arasında Seyitömer ve Elbistan kömürlerinin yüzey alanlarının Soma ve Tunçbilek kömürlerine göre daha fazla arttığı bulunmuştur. Aktivasyon ürünlerinin BET ve CO₂ alanlarının çok yüksek olmaması ve mikro gözenek hacımlarının meso ve makro gözeneklere göre daha az gelişmiş olması bu malzemelerin gaz fazında kullanılmasının güç olduğuna işaret etmektedir. Ancak sıvı uygulamalarında meso gözeneklerin fazla olması gerektiğinden, kömürden elde edilen ürünler bu uygulamalarda avantajlı olabilir.

Bu çalışmada aktivasyonda CO₂ kullanılmıştır. Aktivasyonun buharla yapılması durumunda gözenek gelişimi farklı olabilir ve ilerki çalışmalarda bu konu araştırılmalıdır.

KAYNAKLAR

- Ahuja, L.D., Nandi, S.P., J.Sc. Ind. Res., 20, 295(1961).
- Anderson, X.B., Bayer, J.B., ve Hofer, L.J.E., Fuel, 44, 443 (1965).
- Barret, E.P., Joyner, L.G., ve Halenda, P.P., J. Am. Chem.Soc., 73, 373-380 (1951).
- Calohorro, C.V., Cano, T.C., ve Serrano, V.G., Fuel, 66, 479 (1987).
- Cartz, L., ve Hirsch, P.B., Trans.Roy.Soc., A252, 557 (1960).
- Dabelak, A.K., ve Schrodtt, J.T., Fuel., 58, 732 (1979).
- Dryden, D., "Chemistry of Coal Utilization", içinde, Lowry, H.H. (ed.) John Wiley and Sons, New York (1963). S.232.
- Dubinini, M.M.,
- Dubinini, M.M., ve Radushkevich, L.V., Proc. Acad. Sci. USSR, 55, 331 (1947).
- Fugassi, P., ve Hudson, R., Fuel, 37, 25 (1958).
- Gan, H., Nandi, S.P., ve Walker, P.L., Fuel, 51, 272 (1972).
- Guttierez, C.M., Cukierman, A.L., ve Lemcoff, N.O., J. Chem. Tech.

Biotechnol., 41, 85 (1988).

Hazeleger, M., ve Martinez, M.J.M., Carbon, 30(4), 695 (1992).

Halsey, G.D., J. Phys. Chem., 16, 931 (1948).

Ha shimito, K., ve Silverson, P.L., Fuel, 259 (1973).

Hurt, R.HI, Sarafim, A.F., ve Longwell, J.P., Fuel, 70, 1079(1990).

Juentgen, H., ve Langhoff, J. Brennstoff-Chemie, 45, 50(1964).

Kini, K.A., Fuel., 43, 173 (1964).

Kini, K.A., Fuel., 433, 173 (1963).

Kini, J., ve Lahiri, A., Fuel., 39, 515 (1960).

Lowry, H.H. (ed), "Chemistry of Coal Utilization, 2. Suppl. John Wiley and Sons, New York (1963).

Mahajan, O.P., ve Walker, P.L., "Porosity of Coals and Coal Product, C.Karr (ed.). Academic Press, New York, s.125 (1979).

Maggs, F.A.P., Fuel., 6, 13 (1963).

Marsh, H., ve Siemieniewska, Fuel, 44, 355 (1964).

Marsh, H., Fuel, 44, 253 (1965).

Morales, F.I., Garson, F.J., Peinado, A.L., Castilla, C.M., ve Utrilla, J.R., Fuel, 64, 666 (1985).

Nandi, S.D., ve Walker, P.L, Fuel, 50, 395 (1964).

Ng, S.H., Fung, D.P., ve Kim, S.D., Fuel, 63, 1564 (1984).

Nskala, Y.N., Essenhigh, R.H., ve Walker, P.L., Fuel, 57, 605 (1987).

Pis, J.J., Fuertes, Perez, A.P., Lorenzana, A., Mendioroz, J.J. ve Pazares, J.A., Fuel Proc.Tech., 24, 305 (1990).

Polangi, M., Trans. Faraday Soc., 28, 316 (1932).

Sausa, J.C., Parra, J.B., ve Pazaras, J.A., Fuel, Proc.Tech., 36, 333 (1993).

Spitzer, Z., Powder Tech., 29, 177 (1981).

Thomas, J., ve Damberger, H., "Illinois State Geological Survey, Circ. No.493 (1976).

Toda, Y., ve Toyoda, S., Fuel, 51, 199 (1972).

Toda, Y., Fuel, 52, 99 (1973).

Unsworth, J.F., Colin, S.F., ve Jones, L.F., Fuel, 68, 18 (1989).

Walker, P.L., Verma, S.K., Utrilla, J.R., ve Davis, A., Fuel, 67, 1615 (1988).

Walker, P.L., Geller, I., Nature, 178, 1001 (1956).

Zwietering, P., Van Krevelen, D.W., Fuel, 331 (1954).

BİBLİYOGRAFİK BİLGİ FORMU

- Proje No: KTÇAG-86

2- Rapor Tarihi: Aralık 1994

- Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 1/9/1992 - 31/8/1994

- Projenin Adı: Türk Kömürlerinin Mikroyapısal Özelliklerinin Belirlenmesi ve Karbonizasyon, Aktivasyon Sonucu Elde Edilen Adsorbentlerin Karakterizasyonu

- Proje Yürütücüsü ve Yardımcı Araştırmacılar: Prof.Dr.Hayrettin Yücel
Araş.Gör.Dr.İ.Gökhan Şenel- Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: Kimya Mühendisliği Bölümü
ODTÜ
Ankara

- Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi:

ODTÜ Araştırma Projeleri Fonu

Öz (Abstract): Oniki adet Türk Kömürünün gözenek yapıları civa porozimetresi, azot ve karbon dioksit adsorplama ve helyum piknometresi yöntemleri ile tayin edilmiştir. Bu kömürler arasından seçilen dört adet kömür 750°C-1125°C arasında seçilen sıcaklıklara 10°C/dak ısıtma hızı ile ısıtılmış ve toplam süre iki saat olmak üzere karbonize edilmiştir. Karbonizasyon ürünleri son karbonizasyon sıcaklığında ek bir saat süresince CO₂ ortamında aktivasyona tabi tutulmuştur. Elde edilen karbonizasyon ve aktivasyon ürünlerinin gözenek yapıları yukarıda belirtilen yöntemler ile belirlenmiştir. Bu kömürlerin termogravimetrik analiz ile tayin edilen reaktiviteleri ile gözenek yapıları arasında ilişkiler araştırıldı.

Kömür, linyit, adsorbent, gözenek yapısı, aktivasyon, reaktivite
Anahtar Kelimeler:

Proje ile ilgili Yayın/Tebliğlerle ilgili Bilgiler

Proje ile ilgili yayınlar hazırlanmaktadır.

Bilim Dalı:

Doçentlik B. Dalı Kodu: 603.02.01

ISIC Kodu:

Uzmanlık Alanı Kodu:

Dağıtım (*): Sınırlı Sınırsız

TKİ, MTA

Raporun Gizlilik Durumu :

 Gizli Gizli Değil

Projenizin Sonuç Raporunun ulaştırılmasını istediğiniz kurum ve kuruluşları ayrıca belirtiniz