



**ERZURUM OLTU KÖMÜRÜ VE ZONGULDAK KOZLU
KÖMÜR KARIŞIMLARININ KOKLAŞMA
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Merve KORKMAZ

Doç. Dr. Jane NAKTİYOK
Yüksek Lisans Tezi
Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı
2024

(Her hakkı saklıdır.)

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ERZURUM OLTU KÖMÜRÜ VE ZONGULDAK KOZLU KÖMÜR
KARIŞIMLARININ KOKLAŞMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

(Investigation of Cooking Properties of Erzurum Oltu Coal and Zonguldak Kozlu Coal
Mixture)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Merve KORKMAZ

Danışman: Doç. Dr. Jale NAKTİYOK

Erzurum
Ocak, 2024



FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Graduate School of Natural and
Applied Sciences

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü
TEZ KABUL VE ONAY TUTANAĞI

**ERZURUM OLTU KÖMÜRÜ VE ZONGULDAK KOZLU KÖMÜR KARIŞIMLARININ
KOKLAŞMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Doç. Dr. Jale NAKTİYOK danışmanlığında, Merve KORKMAZ tarafından hazırlanan bu çalışma, 19/01/2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak oybirliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı:	Prof. Dr. A. Kadir ÖZER <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Danışman:	Doç. Dr. Jale NAKTİYOK <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi:	Dr. Öğr. Üyesi Eda KELEŞ GÜNER <i>Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır

Bu tezin Atatürk Üniversitesi Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili maddelerinde belirtilen şartları yerine getirdiğini onaylarım.

Prof.Dr. Saltuk Buğrahan CEYHUN

Enstitü Müdürü

Aslı Islak İmzalıdır

Bu çalışma BAP projeleri kapsamında desteklenmiştir.
Proje No: FYL-2023-11912



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ REKTÖRLÜĞÜ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ

ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

Yüksek Lisans Tezi olarak Doç. Dr. Jale Naktiyok danışmanlığında sunulan “ERZURUM OLTU KÖMÜRÜ VE ZONGULDAK KOZLU KÖMÜR KARIŞIMLARININ KOKLAŞMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” başlıklı çalışmanın tarafımızdan bilimsel etik ilkelere uyularak yazıldığını, yararlanılan eserlerin kaynakçada gösterildiğini, Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından belirlenmiş olan Turnitin Programı benzerlik oranlarının aşılmadığını ve aşağıdaki oranlarda olduğunu beyan ederiz.

Tez Bölümleri	Tezin Benzerlik Oranı (%)	Maksimum Oran (%)
Giriş	10	30
Kuramsal Temeller	24	30
Materyal ve Metot	21	35
Araştırma Bulguları ve Tartışma	4	20
Sonuçlar ve Öneriler	2	20
Tezin Geneli	17	25

Not: Yedi kelimeye kadar benzerlikler ile Başlık, Kaynakça, İçindekiler, Teşekkür, Dizin ve Ekler kısımları tarama dışı bırakılabilir. Yukarıdaki azami benzerlik oranları yanında tek bir kaynaktan olan benzerlik oranlarının %5'den büyük olmaması gerekir.

Sunulan bilgilerin doğru olduğunu, aksi halde doğacak hukuki sorumlulukları kabul ettiğimizi beyan ederiz.

Tez Yazarı (Öğrenci)	Tez Danışmanı
Merve Korkmaz	Doç.Dr. Jale Naktiyok
22.1.2024	22.1.2024
İmza: Aslı Islak İmzalıdır	İmza: Aslı Islak İmzalıdır

* Tez ile ilgili YÖKTEZ’de yayınlamasına ilişkin bir engelleme var ise aşağıdaki alanı doldurunuz.

☐ Tezle ilgili patent başvurusu yapılması / patent alma sürecinin devam etmesi sebebiyle Enstitü Yönetim Kurulunun .../.../... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 2 (iki) yıl süreyle engellenmiştir.

☐ Enstitü Yönetim Kurulunun .../.../... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 6 (altı) ay süreyle engellenmiştir.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın başından itibaren bilgisiyle, yetkinliğiyle yanımda olan, her konuda beni destekleyen sayın hocam Doç. Dr. Jale NAKTİYOK’a en içten teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Çalışmam süresince ilgisini eksik etmeyen, bana her zaman eşlik eden değerli arkadaşım ve meslektaşım Kübra YANIK’a teşekkür ederim.

Öğrenim hayatım boyunca beni her konuda destekleyen, ilgisini benden kesmeyen aileme teşekkür ederim. Şefkatini her zaman hissettiğim anneme, her biri birer öğretmen edasıyla yanımda duran kardeşlerime saygı ve sevgiyle.

Merve KORKMAZ

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ ERZURUM OLTU KÖMÜRÜ VE ZONGULDAK KOZLU KÖMÜR KARIŞIMLARININ KOKLAŞMA

Merve KORKMAZ

Danışman: Doç. Dr. Jale NAKTİYOK

Amaç: Türkiye’de büyük miktarda düşük ranklı linyit ve çok az miktarda taş kömürü (koklaşabilir) rezervleri bulunmaktadır. Genellikle düşük ranklı kömürler, ısınmak ve termik santrallerde elektrik enerjisi üretmek için kullanılmaktadırlar. Ülkemizde demir-çelik endüstrisinin en önemli girdilerinden kok kömürü ihtiyacının neredeyse tamamı ithal edilmektedir. Mevcut kömür kaynaklarımızı özellikle linyit kömürlerini olabildiğince verimli kullanmak ve bunların koklaşabilme özelliklerini belirlemek gerekmektedir. Yerli linyit kömürlerini çok değerli bir enerji kaynağı olan kok kömürüne dönüştürmek; enerji kaynaklarının çeşitlendirilmesini, uygulama alanlarının genişletilmesini ve ithal kömüre bağımlılığı azaltarak ülke ekonomisine katkı sağlayacaktır.

Yöntem: Bu çalışmada Erzurum Oltu linyiti ve Zonguldak Kozlu taşkömürü kullanılmıştır. Oltu linyiti ve Kozlu taşkömürünün belirli oranlarda karışımları hazırlanmıştır. Kömür karışımlarının koklaşabilme özelliklerinin belirlenebilmesi için serbest şişme indeksi (FSI), Gray-king, plastometre ve dilatometre analizleri gerçekleştirilmiştir. Daha sonra bu karışımlardan kül fırınında 1000°C’de karbonize koklar elde edilerek bu kokların yanma davranışları TG-DTG/DTA analizi ile belirlenmiştir.

Bulgular: Kömürlerin ve karışımlarının serbest şişme indeksi deneyinde %100 Oltu kömürünün birbirine hiç yapışmadığı, %100 Kozlu kömürünün ise 6 FSI değerine sahip olduğu görülmektedir. %100 Oltu kömürünün Gray-King değerine sahip olmadığı, %100 Kozlu ve %20 Oltu-%80 Kozlu kömürlerinin G tipi Gray-King değerine sahip olduğu görülmüştür. Akışkanlaşma deneyinde ise %100 Oltu kömürünün yine hiçbir akışkanlaşma özelliği göstermediği ancak %100 Kozlu kömürünün ise 87°C gibi geniş bir plastikleşme aralığına sahip olduğu ve maksimum akışkanlığının ise 980 DDPM olduğu görülmüştür. Dilatasyon deneyinde %100 Oltu kömüründe yumuşama ve büzülme olayları gözlenirken genleşme olayı gerçekleşmemiştir. %100 Kozlu kömüründe ise yumuşama ve büzülme olaylarının yanında %+118’lik bir genleşme oranı belirlenmiştir. Örnekler, daha sonra 1000°C’ye kadar karbonize edilmişlerdir. Bu karbonize kokların yanma davranışları TG-DTG/DTA analizi ile incelenmiştir. TG-DTG/DTA analizlerinde, karışımdaki kömür oranlarına bağlı kalarak iki ana bölge (Oltu ve Kozlu) göze çarpmaktadır. Yanma prosesi için gerekli olan aktivasyon enerjisinin hesaplanması için Coast-Redfern metodu uygulanmıştır. %100 Oltu karbonize kok için 198.35 kJ/mol, %100 Kozlu karbonize kok için ise 125.09 kJ/mol’lük aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

Sonuçlar: Çalışmamızdaki sonuçlara göre %20 oranında Oltu kömürünün Kozlu kömürüne ilavesi ile elde edilen karışımın koklaşma ve yanma özelliklerinin, Kozlu kömürünün tek başına sahip olduğu özelliklere benzediği görülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Linyit, taşkömürü, koklaşabilme parametreleri, TG-DTG/DTA, kinetik analiz

Ocak 2024, 83 sayfa

ABSTRACT

MASTER'S THESIS

INVESTIGATION OF COAL COOKING PROPERTIES OLTU COAL AND ZONGULDAK KOZLU COAL MIXTURE

Merve KORKMAZ

Supervisor: Asist. Prof. Dr. Jale NAKTIYOK

Purpose: Turkey has large amounts of low-rank lignite and very small amounts of hard coal (coking) reserves. Generally, low-rank coals are used for heating and generating electrical energy in thermal power plants. In our country, almost all of the need for coke, one of the most important inputs of the iron and steel industry, is imported. It is necessary to use our existing coal resources, especially lignite coal, as efficiently as possible and determine their coking properties. Converting domestic lignite coal into coke, a very valuable energy source; It will contribute to the country's economy by diversifying energy sources, expanding application areas and reducing dependence on imported coal.

Method: In this study, Erzurum Oltu lignite and Zonguldak Kozlu hard coal were used. Mixtures of Oltu lignite and Kozlu hard coal in certain proportions were prepared. In order to determine the coking properties of coal mixtures, free swelling index (FSI), Gray-king, plastometer and dilatometer analyzes were carried out. Then, carbonized cokes were obtained from these mixtures in the muffle furnace at 1000°C and the combustion behavior of these cokes was determined by TG-DTG/DTA analysis.

Findings: In the free swelling index test of coals and their mixtures, it is seen that 100% Oltu coal does not stick to each other at all, while 100% Kozlu coal has an FSI value of 6. It has been observed that 100% Oltu coal does not have Gray-King value, while 100% Kozlu and 20% Oltu-80% Kozlu coals have G type Gray-King value. In the fluidization experiment, it was observed that 100% Oltu coal did not show any fluidization properties, but 100% Kozlu coal had a wide plasticization range of 87°C and its maximum fluidity was 980 DDPM. In the dilatation experiment, while softening and shrinkage were observed in 100% Oltu coal, no expansion occurred. In 100% Kozlu coal, in addition to softening and shrinkage, an expansion rate of +118% was determined. The samples were then carbonized up to 1000°C. The combustion behavior of these carbonized cokes was examined by TG-DTG/DTA analysis. In TG-DTG/DTA analyses, two main regions (Oltu and Kozlu) stand out depending on the coal ratios in the mixture. The Coast-Redfern method was applied to calculate the activation energy required for the combustion process. Activation energies of 198.35 kJ/mol were calculated for 100% Oltu carbonized coke and 125.09 kJ/mol for 100% Kozlu carbonized coke.

Results: According to the results of our study, it is seen that the coking and combustion properties of the mixture obtained by adding 20% Oltu coal to Kozlu coal are similar to the properties of Kozlu (100%) coal alone.

Keywords: Lignite, hard coal, coking parameters, TG-DTG/DTA, kinetic analysis

Ocak 2024, 83 pages

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI.....	i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TABLolar DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ.....	xii
GİRİŞ.....	1
KURAMSAL TEMELLER.....	4
Kömür	4
Kömürleşme	4
Kömür Türleri	5
Turba	5
Linyit.....	5
Taşkömürü	6
Antrasit.....	6
Kömürlerin Sınıflandırılması	6
Kömürlerin Kullanımını Belirleyen Önemli Özellikleri	7
Kömürlerin fiziksel özellikleri	7
Kömürlerin kimyasal özellikleri	8
Kömürün Kullanımı Ve Teknolojisi	9
Dünyada ve Ülkemizde Kömür.....	11
Dünyada kömür	11
Türkiye’de kömür.....	12
Koklaşabilir Kömür (Metalurjik Kömür).....	13
Kok kömürünün kalitesi.....	14
Demir-Çelik.....	16
Kömür Petrografisi.....	17
Kömürün Koklaşması	18
Düşük sıcaklık koklaşması.....	20

Yüksek sıcaklık koklaşması	21
Kömür koklaştırma yan ürünleri	21
Kömürün Koklaşma Özelliğini Belirlemek İçin Yapılan Testler	22
Dilatometre testi	22
Plastometre testi	23
Serbest şişme indeksi (Free Swelling Index)	24
Standart Profiller	25
Gray-King kok tipi testi	25
Literatüre Genel Bakış	27
Katı-Hal Bozunma Kinetiği	30
Kinetik teori	31
Kissinger–Akahira–Sunose (KAS) metodu	32
Flynn–Wall–Ozawa (FWO) metodu	32
Coats-Redfern metodu	32
MATERYAL ve YÖNTEM	34
Materyallerin Temini	34
Çalışmada Kullanılan Kömür Karışımlarının Hazırlanması ve Deneysel Prosedür	35
Kömürün Kaba Analizleri	36
Nem analizi	36
Kül analizi	36
Uçucu madde analizi	36
Sabit karbon	37
Kalori tayini	37
Koklaşabilir Kömür Analizleri	37
Serbest şişme indeksi	37
Gray- King analizi	38
Dilatometre analizi	38
Plastometre analizi	40
BET (Yüzey alanı ölçümü) analizi	41
Termal analiz yöntemleri ile yanma davranışının incelenmesi	42
ARAŞTIRMA BULGULARI	45
Elementel Analiz ve Kok Kalitesi	45
Serbest Şişme İndeksi (FSI) Analiz Sonuçları	45
Gray-King Kok Analizi Sonuçları	48
Plastometre Analizi Sonuçları	50

Dilatometre Analizi Sonuçları	54
TG-DTG/DTA Analiz Sonuçları	56
BET Analizi Sonuçları	59
Kinetik Analiz Sonuçları.....	59
SONUÇLAR.....	62
KAYNAKÇA	65
ÖZGEÇMİŞ.....	68



TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. Dilatometre Testine Göre Kömürün Uluslararası Sınıflandırılması.....	22
Tablo 2. Serbest Şişme İndeksine Göre Kömürün Uluslararası Sınıflandırılması.	25
Tablo 3. Gray-King Kok Tipi Tespitine Göre Kömürün Uluslararası Sınıflandırılması.....	25
Tablo 4. Serbest Şişme İndeksi (FSI) Değeri ile Gray-King Kok Tipleri	26
Tablo 5. Katı-Hal Bozunma Reaksiyonları İçin Mekanizmalar	33
Tablo 6. Oltu ve Kozlu Kömür Numunelerinin Elementel ve Kaba Analizleri.....	34
Tablo 7. Linyit ve Taşkömürü Örneklerinde Maserale Madde Dağılımı	35
Tablo 8. Linyit ve Taşkömürü Örneklerinin Mikrolitotip Dağılımı	35
Tablo 9. 1000°C’de Elde Edilen Karbonların Kaba Analizleri	56
Tablo 10. Karbonize Katıların Yanması İçin Gerekli Sıcaklıklar.....	58
Tablo 11. Karbonize Katıların BET Analizleri.....	59
Tablo 12. Karbonize Katıların Yanması İçin Gerekli Aktivasyon Enerjileri ($\beta=10^{\circ}\text{C}/\text{dak}$) ...	60

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Kömür oluşumu ve kömürleşme dereceleri (Türkyılmaz, 2022).	5
Şekil 2. Kömür çeşitleri ve kullanım alanları (Atay, 2023)	7
Şekil 3. Kömür enerjisi, ısı kaynağı olarak potansiyeli ve kullanımı (Kızılırmak, 2019).	11
Şekil 4. Dünya kömür rezervlerinin dağılımı (Anonim, 2022).	12
Şekil 5. Ülkemiz kömür kaynak rezervlerinin dağılımı (Anonim, 2022)	13
Şekil 6. Koklaşma özelliklerine göre havza rezervleri (TTK, 2022)	16
Şekil 7. Maserale çeşitleri ve maserallerin oluşumu (Dai vd., 2020)	18
Şekil 8. Koklaşma prosesinin adımları (Anonim a)	19
Şekil 9. Arnu-Audibert Dilatometre grafiği	23
Şekil 10. Gieseler Plastometre grafiği (Giroux & Todoschuk, 2019)	24
Şekil 11. Serbest şişme indeksi standart profilleri	25
Şekil 12. Gray-King kok tipleri	26
Şekil 13. IKA C2000 model kalorimetre	37
Şekil 14. BET yüzey alanı ölçüm cihazı (DAYTAM)	42
Şekil 15. Kömürün kısa analizini gösteren TG eğrisi	43
Şekil 16. Termal analiz HITACHI STA-7300 cihaz	44
Şekil 17. Kömürlerin ve karışımların serbest şişme indeksi analiz sonuçları	46
Şekil 17. Kömürlerin ve karışımların serbest şişme indeksi analiz sonuçları (devamı)	47
Şekil 18. Kömürlerin ve karışımların Gray- King analizi	48
Şekil 18. Kömürlerin ve karışımların Gray- King analizi (devamı)	49
Şekil 19. %100 Oltu kömür numunesine ait plastometre eğrisi	51
Şekil 20. %50 Oltu- %50 Kozlu kömür karışımına ait plastometre eğrisi	51
Şekil 21. %70 Kozlu- %30 Oltu kömür karışımına ait plastometre eğrisi	52
Şekil 22. %80 Kozlu- %20 Oltu kömür karışımına ait plastometre eğrisi	52
Şekil 23. %100 Kozlu kömür numunesine ait Plastometre eğrisi	53
Şekil 24. %100 Oltu kömür numunesine ait dilatometre eğrisi	54
Şekil 25. % 50 Oltu- %50 Kozlu kömür karışımına ait dilatometre eğrisi	54
Şekil 26. % 70 Kozlu- %30 Oltu kömür karışımına ait dilatometre eğrisi	55
Şekil 27. %80 Kozlu- %20 Oltu kömür karışımına ait Dilatometre eğrisi	55
Şekil 28. %100 Kozlu kömür numunesine ait Dilatometre eğrisi	55
Şekil 29. Karbonize katıların 10°C/dak ısıtma hızında TG grafikleri	57

Şekil 30. Karbonize katıların 10°C/dak ısıtma hızında DTG grafikleri.....	57
Şekil 31. Karbonize katıların 10°C/dak ısıtma hızında DTA grafikleri.....	58
Şekil 32. Karbonize katıların ve karışımlarının yanmasına ait dönüşüm değerlerine karşılık gelen sıcaklık değerleri	60



KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ

%	: Yüzde
°C	: Santigrat derece
µm	: Mikrometre
ASTM	: The American Society for Testing and Materials
BET	: Brunauer-Emmett-Teller (Yüzey Alanı Tespiti)
BLRM	: Birinci Katman Referans İşareti
BP	: British Petroleum
DAYTAM	: Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi
DDPM	: Dakika başına kadran bölümü
dk	: Dakika
dmmf	: Kuru Mineral Maddesiz Bazda Uçucu Madde
DTA	: Diferansiyel Taramalı Gravimetri
DTG	: Diferansiyel Termogravimetri
Ea	: Aktivasyon enerjisi
EKDP	: Erdemir Kömür Değerlendirme Bilgisayar Programı
FSI	: Free Swelling Index
FWO	: Flynn–Wall–Ozawa (FWO) Metodu
g	: Gram
IEA	: Uluslararası Enerji Ajansı
KAS	: Kissinger–Akahira–Sunose Metodu
kcal/kg	: Spesifik ısı kapasitesi
kg	: Kilogram
kkb	: Kuru külsüz bazda
MJ	: Megajoule
MTA	: Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü
OECD	: Organisation for Economic Co-operation and Development
PCI	: Pulverize Kömür Enjeksiyonu
s	: Saniye
SBW	: South Black Water
T	: Sıcaklık (°C)
TG	: Termogravimetri

TKİ	: Türkiye Kömür İşletmeleri
TTK	: Türkiye Taşkömürü Kurumu
VM	: Uçucu Madde
α	: Dönüşüm derecesi
α-Al₂O₃	: Alümina



GİRİŞ

Enerji güvenliği, bir ülkenin refahı ve kalkınması, yaşamların iyileştirilmesi ve toplumun uzun vadeli istikrarı, var olması için hayati değer taşıyan, ulusal ekonomik ve sosyal kalkınmayla ilgili genel ve stratejik bir konudur (Chai vd., 2021). Günümüzde, artan nüfusa ve yeni yaşam biçimlerine bağlı olarak enerji talebi ve beklentileri artıyor. İnsanların temel ihtiyaçlarını karşılamak özellikle ısınma, barınma, aydınlanma, beslenme, ulaşım ve iletişim için enerji gereklidir (Kara, 2022). Bu nedenle, dünya çapında enerjiye olan talep sürekli olarak artmaktadır. Sonuç olarak, enerji kaynaklarına sahip veya bu kaynaklara uygun maliyetle ulaşan ülkeler avantajlı bir konumda yer almaktadırlar.

Günümüzde alternatif kaynaklara yönelik giderek artmasına rağmen, petrol, doğal gaz ve kömür gibi geleneksel fosil yakıtlar, enerji talebinin büyük bir kısmını karşılamaktadır. Yenilenebilir enerji alanındaki yatırımlar son yıllarda önemli ölçüde arttı, ancak enerji piyasalarındaki oyuncuların mevcut fosil kaynakları kullanma eğilimleri göz önüne alınmalıdır. Ülkeler sahip oldukları enerji kaynaklarının işlevsiz kalmaması ve ekonomilerine kazandırılması konusunda önemli araştırmalar ve yenilikler yapmaktadır. Fosil yakıt kullanımı çeşitli çevresel sorunlar nedeniyle yoğun bir şekilde eleştiri alsa da geleceğe yönelik yapılan tahminlere göre bu kaynakların küresel enerji piyasalarındaki ağırlığını önümüzdeki otuz ila kırk yıl boyunca korumaya devam edeceğini göstermektedir (Olgun, 2019).

Kömür, petrol ve doğal gaz gibi fosil kökenli yakıtlar tarafından dünya çapındaki enerji talebinin önemli bir kısmı karşılanmaktadır. Katı fosil yakıtlar sınıfında yer alan kömürün dünya genelinde yaygın bir şekilde rezervlerinin bulunması söz konusu enerji kaynağının önemini artırmaktadır. Bununla birlikte, doğal gaz ve petrole kıyasla küresel rezerv potansiyeli daha yüksek olduğundan, kömür enerji piyasaları için daha çekici bir seçenek haline gelmektedir. Bununla birlikte, kömür kullanımı, çevre ve iklim açısından çeşitli olumsuzluklara neden olduğu için sıklıkla eleştirilmektedir. Buna paralel olarak, son zamanlarda temiz enerji alanındaki teknolojik gelişmeler ve ilerlemeler sayesinde, kömür kullanımı nedeniyle ortaya çıkan zararlar da azaltılabilmektedir (Olgun, 2019).

Günümüzde kömürün kullanımıyla ilgili uygulamada olan iki önemli alan vardır. Bunlar demir-çelik sanayi ve termik santrallerdir. Dünyada üretilen koklaşabilir taşkömürünün %88'i ham çelik için pik demir üretiminde kullanılmaktadır. Demir-çelik endüstrisinde taşkömüründen elde edilen kok kömürü hammadde olarak kullanılmaktadır ki bunun yerini

alacak yeni bir teknoloji bugüne dek hala bulunamamıştır; çünkü kömür burada sadece demir cevherini ergitmekle kalmayıp, aynı zamanda cevherin içerdiği oksijeni ayırt etme (karbonla birleşme) görevini de üstlenmektedir (Taşkömürü Sektör Raporu, 2021). Elektrik ark ocaklı demir çelik fabrikalarındaki önemli gelişmelere rağmen, yine de dünya çelik üretiminin %70'i kömüre bağımlıdır. Zaten ark ocaklarında kullanılan elektriğin önemli bir kısmı da kömürden üretilmektedir.

Türkiye'de büyük miktarda düşük ranklı linyit rezervleri ve çok az miktarda taş kömürü (koklaşabilir) rezervleri bulunmaktadır. Düşük ranklı kömürler, düşük kalorik değere ve yüksek kül içeriğine sahip oldukları için uygun şekilde değerlendirilememektedirler.

Ülkemiz açısından bakıldığında, toplam taşkömürü rezervlerimiz dünya taşkömürü rezervleri ile kıyaslandığında %0.20'lik bir orana sahip olduğu görülmektedir. 2020 yılı verilerine göre taşkömüründe %96,70 oranında dışa bağımlı durumda bulunmaktayız. Yerli kaynaklarımızın, oldukça düşük kalorili ve yüksek nem/kül içeriğine sahip linyitlerden oluştuğu dikkate alındığında kok üretiminde özelliklerine uygun koklaşabilir linyitlerin tespit edilmesi ekonomik açıdan büyük bir önem arz etmektedir. Yani yerli demir-çelik endüstrisinin koklaşabilir kömür ihtiyacının tamamı olmasa bile önemli kısmının yerli kaynaklardan karşılanması gerekmektedir. Böyle bir yaklaşımla Türkiye'nin dışardan ithal etmekte olduğu taşkömürü miktarı mümkün olduğu ölçüde azalacak, ülkemiz endüstrisi bu alanda önemli bir katma değer yaratacaktır.

Taşkömürlerinin azalan miktarı ve artan fiyatı, kok üreticilerini, kok üretim sürecinin kalitesini ve ekonomisini geliştirmek için yeni çözümler aramaya zorlamaktadır. Kok üretim maliyetinin yaklaşık %75'i, kok harmanı hazırlamak için kullanılan kömürlerin maliyetidir. Günümüzde kok üretim endüstrisindeki yaygın uygulama, yüksek kaliteli kok üreten ve kok fırınlarının güvenli bir şekilde kullanılmasını sağlayan düşük maliyetli kömür karışımları kullanmaktır. Kok üretiminin ekonomik verimliliğini artırmanın yöntemlerinden biri, yarı yumuşak ve topaklanmayan kömürlere daha ucuz karbonlu bileşenler eklemektir. Endüstride, kok kalitesi üzerinde önemli bir etki olmadan koklaşabilir taşkömürüne ucuz kömür ilavesi ile kok üretim maliyetinin azalmasına yönelik güçlü bir ilgi bulunmaktadır. Bu sebeple hem yetersiz miktarda bulunan hem de pahalı olan taşkömürleri yerine koklaşabilir kömür karışımlarının hazırlanması önemlidir. Alt bitümlü kömürler ve linyitler gibi düşük dereceli kömürlerden metalürjik kok üretimi, gelecekteki sürdürülebilir çelik üretimine yönelik kilit bir teknoloji olarak karşımıza çıkmaktadır.

Ülkemiz demir-çelik endüstrisinin en önemli girdilerinden kok kömürü ihtiyacının neredeyse tamamı ithal edilmektedir. Mevcut kömür kaynaklarımızın özellikle linyit

kömürlerinin olabildiğince verimli kullanmak ve bunların koklaşabilme özelliklerini belirlemek gerekmektedir. Yerli linyit kömürlerini çok değerli bir enerji kaynağı olan kok kömürüne dönüştürmek, hem enerji kaynaklarının çeşitlendirilmesi hem de uygulama alanlarının genişletilmesi sağlayacak, ithal kömüre bağımlılığı azaltarak ülke ekonomisine katkı sağlayabilecektir.

Tez çalışmamızda, çok iyi koklaşabilir Zonguldak Kozlu taşkömürü ile koklaşabilme potansiyelini bilmediğimiz bölgesel bir kömür olan Erzurum Oltu linyitinden farklı oranlarda (%0-100) bir dizi karışımlar hazırlayarak bu karışımların koklaşabilme özellikleri incelenmiştir.

Belirli oranlarda hazırlanan kömür karışımları, 1000°C'ye kadar kül fırınında N₂ ortamında karbonize edilerek kok üretilerek ve bu kokların TG-DTG/DTA analizleri ile yanma özellikleri belirlenmeye çalışılmıştır. Elde edilen TG-DTG verilerinden faydalanarak Coast-Redfen metodu ile yanma prosesinin aktivasyon enerjileri de hesaplanmıştır.

KURAMSAL TEMELLER

Kömür

Kömür, değişen miktarlarda karbon, hidrojen, oksijen, kükürt ve azot gibi elementlerin bileşiminin yanı sıra mineral madde de dahil olmak üzere eser miktarda diğer elementleri içeren organik bir tortul kayadır. Kömür uzun bir süre boyunca (milyonlarca yıl) diğer kaya tabakalarının arasında damar benzeri yapılar oluşturarak meydana gelmiştir. Oluşumu, basınç, sıcaklık, zaman ve mikrobiyolojik etkilerin sonucudur ve bir dönüşüm süreci geçirmiştir.

Kömürün bataklık ekosistemlerinde yetişen tarih öncesi bitkilerden oluştuğu düşünülmektedir. Bu tür bitkiler öldüğünde, biyokütleleri düşük oksijen seviyelerinin indirgenmelerini (çürüme ve karbondioksit salınımı) engellediği anaerobik, sucul ortamlarda birikmiştir. Bu tür bitki büyüme ve ölümlerinin birbirini takip eden nesilleri, daha sonra tortularla kaplanan ve turba, bitümlü veya antrasit kömürü gibi karbonifer yataklarına sıkışan oksitlenmemiş organik maddenin derin birikintilerini oluşturmuştur (Speight, 2005).

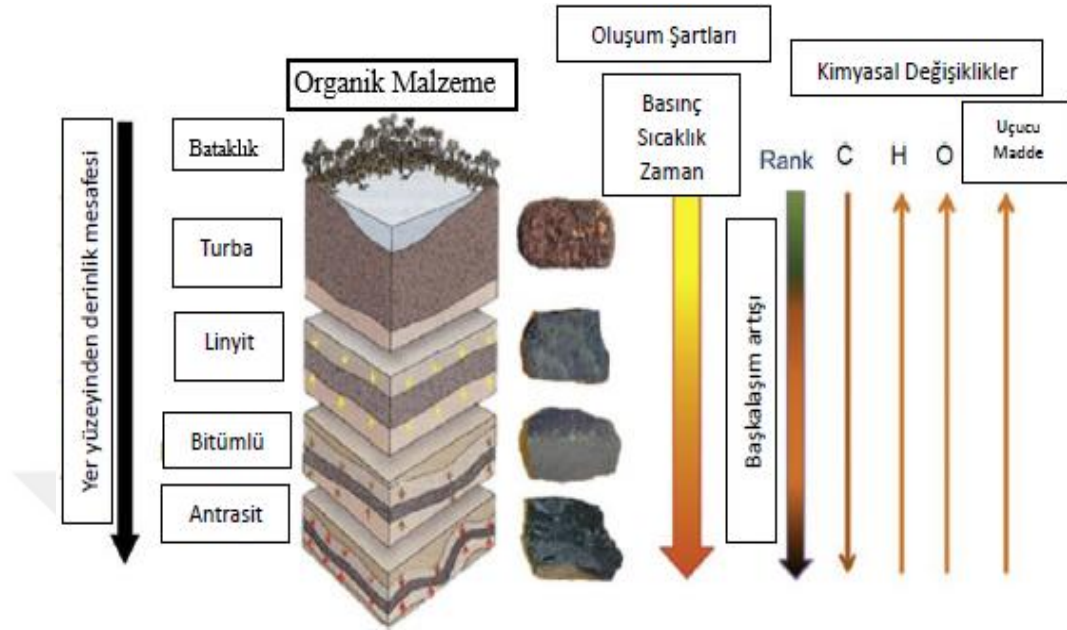
Kömürleşme

Linyit kömüründen antrasit oluşumuna kadar geçen olgunlaşma süreci kömürleşme olarak tanımlanmaktadır. Kömürleşme nem miktarı, kül içeriği ve uçucu madde, sabit karbon miktarı, kükürt ve mineral madde içeriği gibi özelliklerle birlikte jeolojik, petrografik, kimyasal, fiziksel ve termik özelliklere de bağlıdır. Kömürleşme, kömürün fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkileyen önemli bir süreçtir. Bu olaya kömürleşme derecesi (rank) adı verilmektedir. Rank, turbadan antrasite metamorfik gelişimin gösterdiği kömürdeki sabit karbon içeriğine ve Uçucu Maddeye (VM) göre sınıflandırılmıştır, kömür rankına kömürün yaş göstergesi de denilebilir. Bu nedenle, kömür derecesine göre kömür özellikleri değişebilir. Örneğin, kömür yaşı arttıkça karbon/enerji içeriği artar, nem/ VM azalır (Jee, 2013). En düşük kömürleşme derecesine sahip olan kömürler turbalardır. Kömürler, karbon içeriğinin artan sırasına göre turba, linyit, bitümlü ve antrasit şeklinde sıralanırlar.

Kömür olgunlaştıkça, bünyesindeki nem, uçucu madde, oksijen, hidrojen, azot ve kükürt azalırken, içeriğindeki karbon miktarı ve ısı değeri artar (Yıldız 2017).

Turbalardan antrasite kadar olan farklı kömür türlerine dönüşüm süreçlerinde, kimyasal değişiklikler meydana gelir. Bu süreçte, turbalardaki nem azalırken, CO₂ (karbon dioksit) ve CH₄ (metan) gibi gazlar ayrılarak karbon içeriği zenginleşir. Kömürleşme ilerledikçe, oksijen

ve uçucu madde oranları azalırken, karbon oranı artar. Ancak, hidrojen oranında önemli bir değişiklik meydana gelmez ve yüksek ranklı kömürlere kadar nispeten sabit kalır (Ateşok, 1986), (Öztorun, 2016).



Şekil 1. Kömür oluşumu ve kömürleşme dereceleri (Türkyılmaz, 2022).

Kömür Türleri

Turba

En genç kömür türü olan turbalar, biyokimyasal olarak kömürleşmeye uğramışlardır. Turbaların sertliği düşüktür ve kahverengi, siyah ve sarı renklerde olabilirler. Turba kömüründe oduna benzer bir yapı görmek mümkündür. Nem içeriği %75'ten fazladır. Turbaları incelediğimizde, parçalanmamış yapılar ve bozulmamış bitkisel dokular dahi çıplak gözle görülebilir (Kemal ve Arslan, 1999).

Linyit

Kahverengi veya siyah renkte bir tür kömürdür. Bu kömürün içindeki karbon oranı %60-73 arasında değişir. Taş kömürüne benzer bir oluşum süreci sergiler. Linyit, sularla kaplı alanlardaki bitkilerin çürüyerek üzerinin yavaşça toprak ve alüvyonla kaplanması sonucunda oluşur (DPT, 2001).

Linyitler, görünüşlerine göre sert ve yumuşak linyitler olmak üzere iki gruba ayrılır: Yumuşak linyitler, doğal hallerinde %35-75 arasında nem içerir. Daha da açıklayıcı bir şekilde söylemek gerekirse, yumuşak linyitler kolayca kırılabilir yapıya sahiptir. Ocaktan çıkarılıp depolandıktan sonra zamanla toz kömür haline dönüşebilirler. Linyitler su ile temas ettirildiğinde büyük miktarda su alıp şişerler ve şişme sonucunda ise yapılarında bozulmalar

ortaya çıkabilir. Linyitler yüksek nem içeriğine sahip olduklarından dolayı düşük ısı değerlerine sahiptir. Termik santrallerde elektrik üretimi ve ısıtma amaçlı kullanılırlar.

Taşkömürü

Taşkömürü, karbon içeriği %80-90 arasında olan ve orijinal nem oranları oldukça düşük (%1-2) olan bir kömür türüdür. Düşük nem içeriği sayesinde taşkömürleri daha dayanıklı bir yapıya sahiptirler. Bu zellik, taşkmrlerinin nakliye ve depolama sırasında parça boyutlarını büyük ölçüde korumasını ve tozlanma miktarını önemli ölçüde azaltmasını sağlar. Linyit ve turba kömürüne göre daha yüksek ısı ve kalorifik değere sahip olan taşkömürleri, kok kömürü üretiminde de önemli bir rol oynar (Baktarhan, 2017).

Taşkömürü, endüstriyel süreçlerde ve enerji üretiminde tercih edilen önemli bir kömür çeşididir. Düşük nem içeriği, yüksek kalorifik değer ve sağlam yapısı, taşkmrn diğer kömür türlerine göre daha verimli ve ekonomik bir seçenek haline getirir. Dolayısıyla, taşkömürü, enerji sektörü ve metalürji sanayi alanında önemli bir kaynaktır ve enerji ihtiyaçlarının karşılanmasında kritik bir rol oynamaktadır.

Antrasit

Antrasit, kömür türleri içinde karbonca en zengin ve en eski olanıdır. Oluşması için yaklaşık 300 milyon yılı aşkın bir süre gerekmektedir. Antrasit, düşük nem içeriği ve yüksek ısı değeri nedeniyle en kaliteli ve verimli kömür türüdür. Bu zellikler antrasiti enerji üretimi ve endüstriyel kullanım için tercih edilen değerli bir kömür kaynağı yapar. Düşük nem içeriği, yakıtın daha uzun süre dayanmasına ve verimli bir şekilde yanmasına olanak sağlar. Karbon içeriği oldukça yüksektir ve genellikle %90-95 arasında değişir (zgen 2014). Daha az kl ve sülfür içeriği nedeniyle çevresel olarak daha temiz bir seçenektir.

Kömürlerin Sınıflandırılması

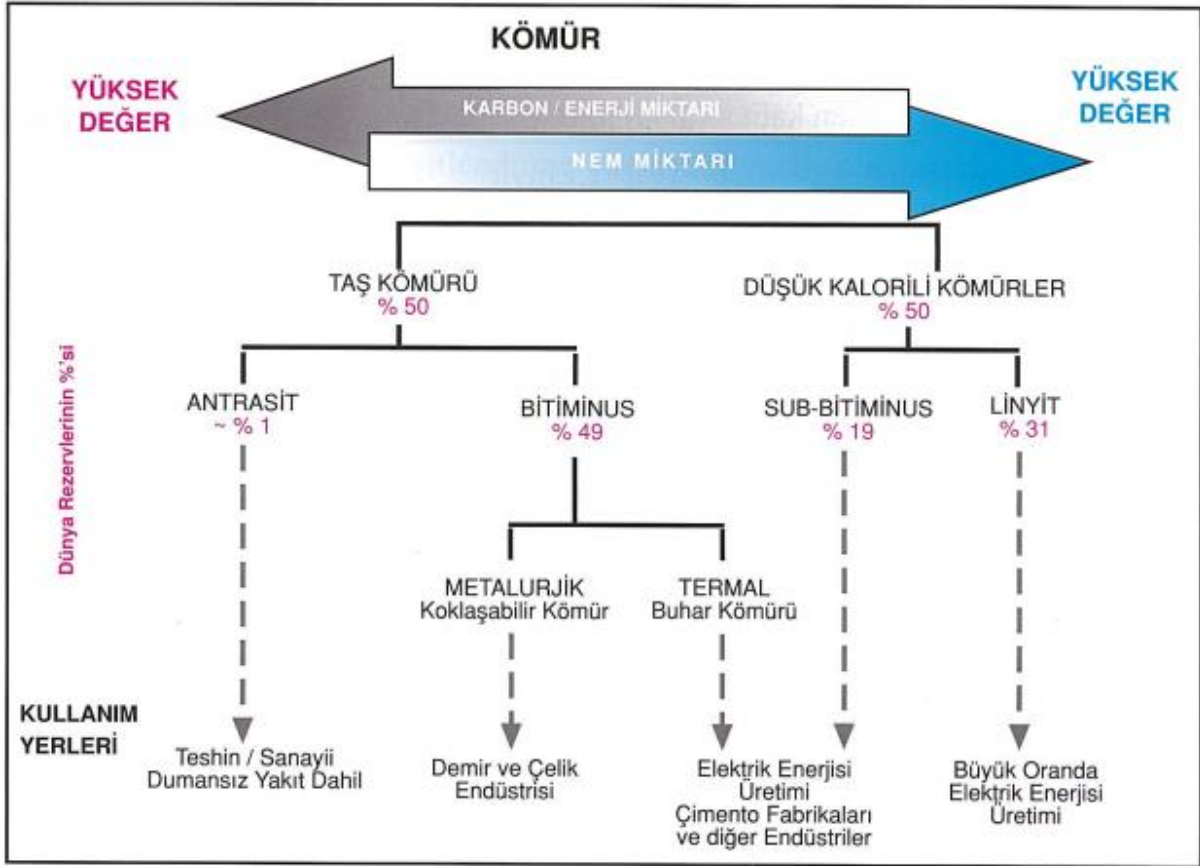
ASTM tarafından 1983 yılında geliştirilen kömür sınıflandırma metodu, en yaygın kullanılan sınıflamadır. Bu metotta, yüksek ranklı kömürlerde uçucu maddeye, düşük ranklı kömürlerde ise kalorifik değere dayalı olarak sınıflama yapılır. Ayrıca, kömürlerin kekleşme özellikleri de göz önünde bulundurulur.

Bu sınıflamada, kömürler iki temel kategoriye ayrılır:

1. Altbitml Kömürler: Kekleşme özelliği göstermeyen kömürlerdir. Bu kömürler genellikle daha yüksek uçucu madde içeriğine sahiptir ve bitümlü kömürlere kıyasla daha düşük kalorifik değerlere sahiptirler.

2. Bitümlü Kömürler: Kekleşme özelliği gösteren kömürlerdir. Bu kömürler, daha düşük uçucu madde içeriğine sahip olup, yüksek kalorifik değerlere sahiptir.

ASTM metodu, kömürlerin bu temel özelliklerini göz önünde bulundurarak kömürlerin sınıflandırılmasını ve tanımlanmasını kolaylaştırır. Bu sınıflama sistemi, kömür endüstrisinde uluslararası olarak kabul görmüştür (Kural, 1998).



Şekil 2. Kömür çeşitleri ve kullanım alanları (Atay, 2023)

Kömürlerin Kullanımını Belirleyen Önemli Özellikleri

Kömürlerin fiziksel özellikleri

Yoğunluk: Kömürün içerdiği inorganik madde ve nem oranına bağlı olarak artmasına rağmen $1,1$ ile $2,2 \text{ gr/cm}^3$ arasında değişebilir. Turba kömürlerin yoğunluğu ise yaklaşık olarak $1,0 \text{ gr/cm}^3$ kabul edilir.

Gözeneklilik (Porozite): Kömürün kömürleşme derecesine göre % 3'ten % 25'e kadar değişen bir gözeneklilik oranına sahip olabilir.

Gaz emme: Kömür oda sıcaklığında su buharı, etil alkol ve benzen buharlarını emebilme kapasitesine sahiptir. Linyitler, kimyasal yapılarından dolayı gaz ve buhar adsorpsiyonuna elverişli kömürlerdir. Ocaktan çıkarılan linyit kömürü hacminin 1,5 katı CO_2 ve hava adsorbe edebilme özelliğine sahiptir.

Kömürlerin Yansımaya Özellikleri: Havza kömürlerinin gerçek kömürleşme derecelerini yansıtan yansımaya değerleri bulunmaktadır. Yansımaya özellikleri kömürün kömürleşme (olgunlaşma) derecesini ve kalitesini belirlemede önemli bir rol oynar.

Kömürlerin Flüoresans Özellikleri: Kömürlerin flüoresans özellikleri, yansımaya özellikleriyle zıt değerler sergiler. Yani, yüksek yansımaya değerlerine sahip olan turba ve kömürler, genellikle daha düşük flüoresans özelliklerine sahiptir. Tam tersi olarak, düşük yansımaya değerlerine sahip kömürlerde ise flüoresans özellikleri daha yüksek olabilir. Flüoresans özellikleri, kömürlerin farklı türlerini ve kalitelerini belirlemeye yönelik önemli bir gösterge olarak değerlendirilir (Aydoğan, 2021).

Kömürlerin kimyasal özellikleri

Kalori (ısı) değeri, kaba ve elementel analizler kömürlerin kalitesini belirlemektedir. Kaba analizler, kömürün kalitesini anlamak için önemli bir rol oynar ve nem, uçucu madde, kül ve sabit (fixed) karbon içeriğini belirlemeyi kapsar. Bu analizler, kömürün yakıt olarak ne kadar verimli ve kullanışlı olduğunu gösterir.

Elementel analizler ise kömürde bulunan temel elementlerin (C, H, N, S ve O) belirlenmesini içerir. Bu analizler, kömürün kimyasal bileşimini ve enerji içeriğini anlamak için kullanılır (Fidan, 2020).

Nem: Kömürün içerisinde bulunan nem miktarı oldukça önemlidir. Kömürdeki nem içeriği azaldıkça kömürleşme derecesi yükselmektedir. Kömürler kömürleşme derecelerine bağlı olarak farklı oranlarda bünyesinde nem içerir. Bu oran taş kömüründe % 1-3 arasında değişirken linyit kömüründe % 40-60 arasında değişebilir.

Kül: Kömür içerisindeki anorganik maddeler, yanma sırasında oksitlenir ve parçalanarak kül adı verilen bir artık madde oluştururlar. Kül, kömürün yapısındaki silikatlar, tuzlar, karbonat mineralleri, kükürtlü ve sülfatlı mineraller, fosfatlı mineraller gibi inorganik maddelerin yanma sonucu oluşur. Kömürün kalitesini belirlemede kül yüzdesi önemli bir parametredir. Kömürdeki yüksek kül miktarı, kömürün ısı değerini düşürerek verimliliğini olumsuz yönde etkiler (Gafur, 2015).

Kömürün yanmasıyla oluşan metal oksitler, organik ve piritik kükürtün bir kısmını kükürt trioksit olarak tutar. Ancak yüksek sıcaklık değerleri söz konusu olduğunda, içerdiği oksitler, silikatlar ve serbest silika reaksiyona girer ve yeni bileşiklerin oluşmasına neden olur (Çekiç 2015). Kuru örneklerin kül yüzdelere göre yapılan sınıflandırılması şu şekildedir (Aydoğan, 2021) ;

- < % 5 çok düşük,
- %5-10 düşük,
- %10-20 orta,
- %20-30 oldukça yüksek,
- %30-50 yüksek.

Sabit karbon: Kömürdeki uçucu bileşenler çıkarıldıktan sonra geride kalan karbon içeriğidir. Bu karbonlu kısım, kömürün organik bileşiklerinin bozunma kalıntılarını ve az miktarda azot (N), kükürt (S), hidrojen (H) ve oksijen (O) içerir. Sabit karbon, kömürün koklaşma özelliğinin en önemli göstergesidir, ancak bu değeri doğrudan analiz etmek mümkün değildir (Ocakoglu 2015).

Uçucu madde: Nem haricinde yüksek sıcaklıklarda buharlaşabilen organik veya inorganik maddeler olarak ifade edilir. Kömürün yakma veya karbonizasyon için uygunluğunun değerlendirilmesinde, uçucu madde içeriği oldukça önemli bir faktördür. Ayrıca, uçucu madde; kömürün kömürleşme derecesini ölçer, tutuşma eğilimini kolaylaştıran bir göstergedir ve kömürün alım-satım işlemlerinde dikkate alınan önemli bir özelliktir (Kurt, 2014).

Kömürün Isıl Değeri: Birim kütleindeki kömürün tamamen yanması sonucunda açığa çıkan ısı miktarını ifade eder. Bu değer genellikle MJ veya kcal gibi enerji birimleriyle ölçülür. Farklı kömür türleri ve kaliteleri farklı ısı değerlere sahip olabilir. Düşük nem içeriğine sahip ve yüksek karbon oranına sahip olan kömürler daha yüksek ısı değere sahip olma eğilimindedir.

Kömürün Kullanımı Ve Teknolojisi

Kömür, coğrafya olarak yaygın şekilde bulunan, ekonomik, güvenilir ve oldukça fazla rezerve sahip doğal bir kaynaktır. Günümüzde dünya genelinde elektrik üretimi için en büyük tek enerji kaynağıdır ve toplam küresel enerji üretim kapasitesinin yaklaşık %40'ını karşılamaktadır (Mohalik vd., 2017).

Kömür, özellikle elektrik üretimi olmak üzere birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Dünya genelindeki elektrik üretiminin üçte birinden fazlası kömürle sağlanmaktadır. Ayrıca, kömür günümüzde çoğunlukla enerji kaynağı olarak değerlendirilse de gelişmiş ülkelerde önemli endüstriyel alanlarda, örneğin kimya, ilaç, boya, gübre ve plastik gibi sektörlerde hammadde olarak da kullanılmaktadır.

Kömürün popüleritesi, petrol ve doğalgaz rezerv miktarlarının az olmasından kaynaklı giderek artmaktadır. Bunun yanı sıra, kömürün diğer enerji kaynaklarına göre rezervin büyüklüğüyle birlikte şu avantajları bulunmaktadır:

- Kömür yataklarının dünyanın çeşitli bölgelerine dağılması, enerji üretimini daha çeşitli şekilde gerçekleştirmeye olanak sağlar.
- Kömürün ekonomik, bölgesel ve kültürel kalkınmaya büyük katkısı bulunmaktadır. Kömür madenciliği ve enerji üretimi, istihdam sağlayarak bölgesel ekonomik büyümeye destek olur.
- Kömürün işletilmesi, katma değer yaratır ve ekonomiye olumlu etkileri olur.
- Kömür, elektrik enerjisi üretiminde kilowatt/saat başına ucuz bir hammadde olarak değerlendirilir, enerji maliyetlerinin düşük olmasına katkı sağlar.
- Kömürün emniyetli taşınma ve depolanma avantajları bulunur. Doğru önlemler alındığında çevreye olan olumsuz etkileri minimize edilebilir.

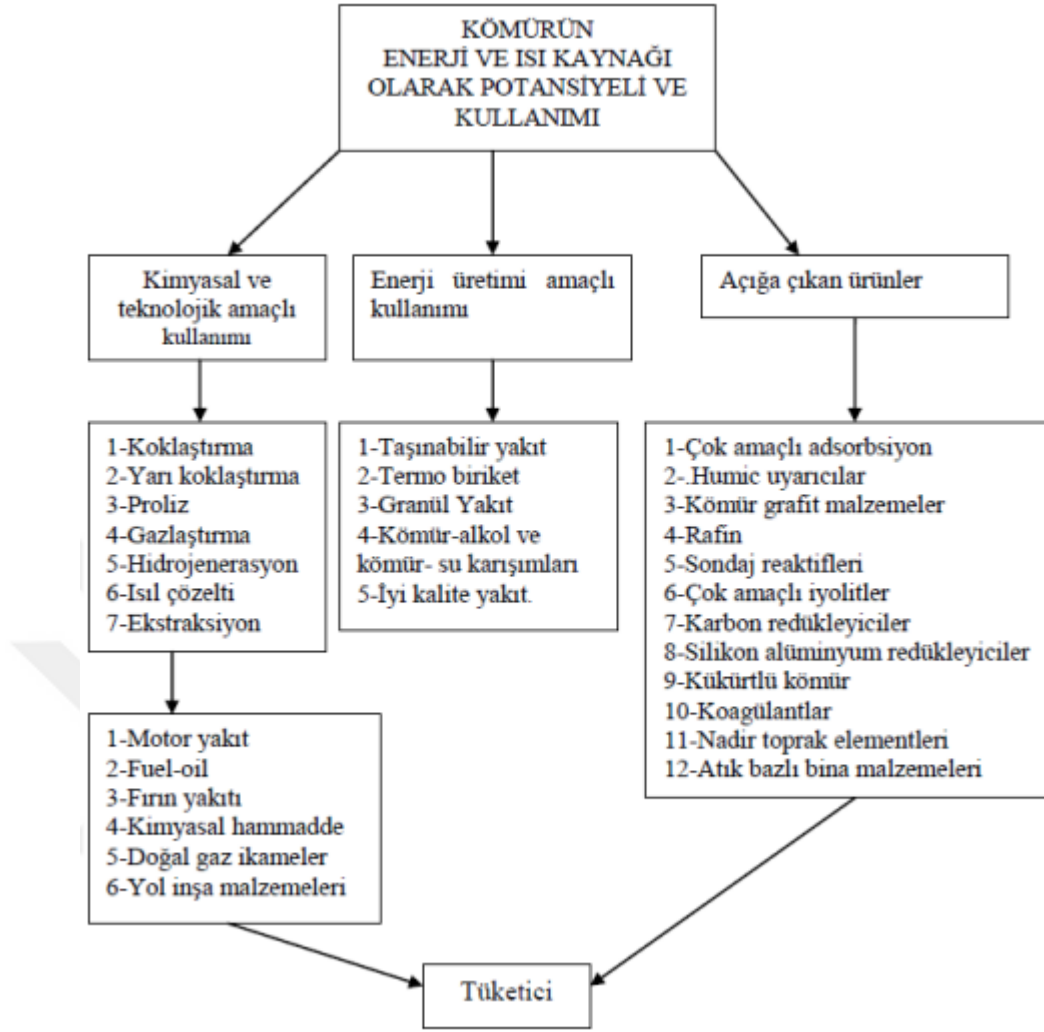
Bu avantajlar, kömürün enerji üretiminde önemli bir rol oynadığı ve enerji ihtiyacının karşılanmasında değerli bir kaynak olduğu gerçeğini vurgulamaktadır.

Kömür, 1800'lü yılların sonunda el emeğine dayanan toplumlarda devrim yaratarak medeniyetin ve teknolojinin ilerlemesine öncülük etmiştir. Günümüzde kömür, artan enerji gereksinimlerini karşılayan ve küresel olarak ticareti yapılan en önemli yakıtlardan birisi olmuştur (Avila 2012).

Gelişen teknolojiler sayesinde alternatif enerji kaynaklarına olan ilgi giderek artmaktadır. Fakat kömürün mevcut miktarı, üretim maliyeti, kullanım alanı, taşınabilirliği gibi diğer enerji kaynaklarına göre üstünlükleri göz önünde bulundurulursa gelecekte de vazgeçilemeyecek bir enerji kaynağı olacağı ortadadır. Dünyanın hemen hemen her bölgesinde geniş kömür rezervleri mevcuttur. Bu da kömürün çekiciliğini artırmakta, ülkelerin ekonomik açıdan büyümesine ve enerji bağımsızlığına önemli ölçüde katkıda bulunmaktadır. Petrol rezervlerine 60 yıldan az, kömür rezervlerine ise 240 yıldan fazla ömür biçilmektedir. Kömür kaynaklarının çeşitli ve büyük rezervlere sahip olması, diğer yakıtlara kıyasla daha ucuz olması, uzun vadede önemli avantajları beraberinde getirmektedir (Çift ve Okutan, 2013).

Dünyada ve ülkemizde kömür, birincil enerji kaynağı olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Üretilen elektrik enerjisinin %90'ından fazlası kömürle çalışan elektrik santrallerinde elde edilmektedir. Kömürün yaklaşık 826 milyar ton kanıtlanmış rezerve sahip olması, önümüzdeki elli yıl boyunca da enerji üretiminde öncü bir rol oynamasını öngörmektedir.

Özellikle petrol ve doğal gazın yüksek fiyatları ve düşük rezervleri, kömür rezervleri açısından zengin ülkeler için kömüre dayalı elektrik enerjisi üretimini ekonomik olarak daha cazip hale getirmektedir. Bu nedenle kömür, enerji ihtiyacının karşılanmasında güvenilir ve uygun maliyetli bir seçenek olarak tercih edilmektedir (Kömür Sektör Raporu, 2020).



Şekil 3. Kömür enerjisi, ısı kaynağı olarak potansiyeli ve kullanımı (Kızılırmak, 2019).

Dünyada ve Ülkemizde Kömür

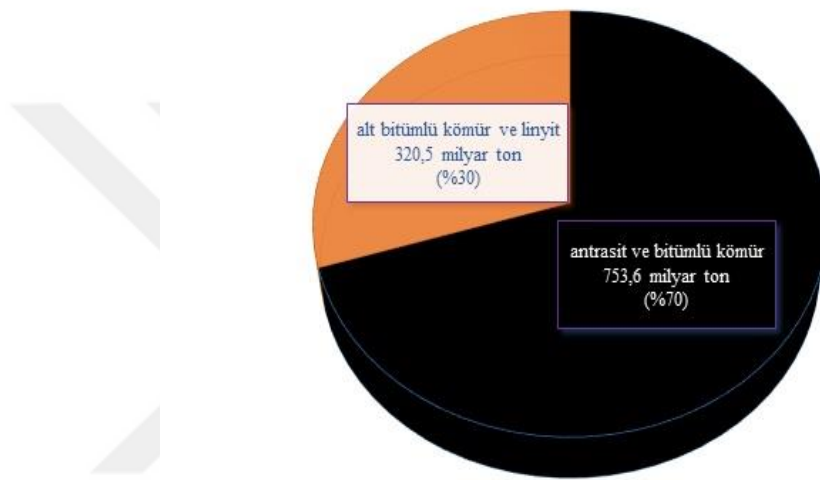
Dünyada kömür

Kömürün dünya genelinde yaygın ve bol miktarda bulunması, bu enerji kaynağının küresel ölçekteki önemini artırmaktadır. Ülkeler, enerji arz güvenliklerini sağlamak amacıyla kömüre yönelmekte ve ekonomik olması sebebiyle kömürün üretim ve tüketim miktarlarını artırmaktadır. Bu nedenle kömür, dünya genelindeki enerji üretiminde önemli bir rol oynamaktadır (Olgun, 2019).

Son otuz beş yılda dünya kömür üretimi neredeyse iki katına çıkmıştır. Bu artışın temel nedeni, özellikle Çin gibi Asya kıtasındaki ülkelerin artan elektrik enerjisi ihtiyacıdır. Son on yılda Asya-Pasifik Bölgesi'ndeki toplam elektrik enerjisi üretiminde yaklaşık %200'lük bir artış gerçekleşmiş ve kömür, elektrik üretiminde en yoğun olarak kullanılan kaynak olmuştur (Anonim, 2023).

BP tarafından açıklanan 2022 verilerine göre, dünya genelinde 2021 yılında toplamda 8,17 milyar ton kömür üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu üretimin büyük bir kısmı, 4,1 milyar ton (%50,5) ile Çin tarafından yapılmıştır ve böylece Çin en yüksek kömür üretimi yapan ülke olarak ilk sırada yer almıştır (Anonim, 2022).

Dünya Enerji Konseyi'nin araştırma verilerine göre dünyada işletilebilir kömür rezervinin toplam 891 milyar ton olduğu görülmektedir. Mevzu bahis rezervin; 403 milyar tonunu antrasit ve bitümlü kömür oluşturur, 287 milyar tonu alt bitümlü kömür ve 201 milyar tonu ise linyit kategorisinde sınıflandırılmaktadır. Tahmini rakamlar dünyanın toplam rezervinin 1.1 trilyon civarında olduğunu göstermektedir.



Şekil 4. Dünya kömür rezervlerinin dağılımı (Anonim, 2022).

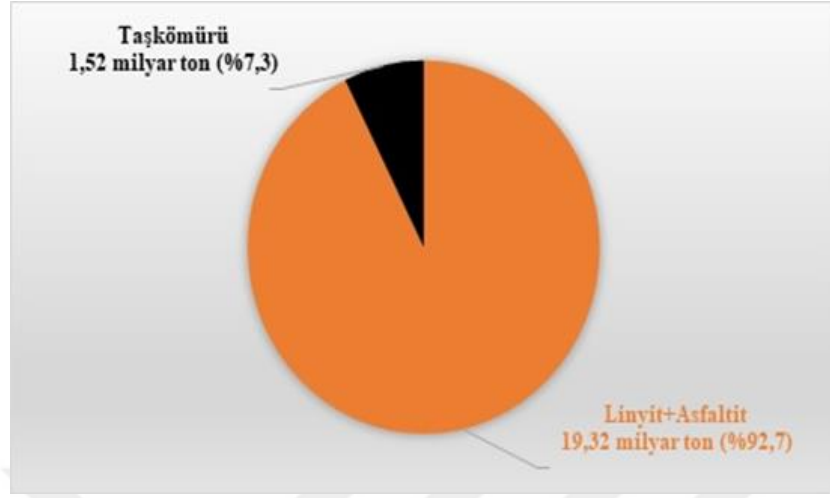
Türkiye’de kömür

Ülkemiz, rezerv ve üretim miktarları açısından linyit kaynaklarında dünya genelinde orta seviyede, taşkömürü (antrasit) kaynaklarında ise alt seviyede yer almaktadır. Ülkemizde toplam dünya linyit rezervlerinin %8,7’si, alt bitümlü kömür rezervlerinin %3,6’sı ve dünya kömür rezervlerinin yaklaşık olarak %2,1’i bulunmaktadır.

Son yıllarda yapılan çalışmalarla linyit kaynakları, yaklaşık olarak %29,5’i Afşin-Elbistan havzasında, %10,5’i Konya-Karapınar’da, %8,3’ü Eskişehir-Alpu’da, %5,4’ü Afyon-Dinar’da, %4,9’u Manisa-Soma’da ve %4,3’ü Muğla-Milas’ta tespit edilmiştir. Bu bölgelerdeki linyit rezervleri ülkenin enerji ihtiyacının karşılanmasında önemli bir potansiyele sahiptir.

Ülkemizde en önemli taşkömürü rezervleri, Zonguldak Havzası’nda bulunmaktadır. Havzada yapılan rezerv arama çalışmaları sonucunda -1200 m derinliğe kadar tespit edilmiş toplam jeolojik rezerv miktarı yaklaşık 1,510 milyar ton civarındadır ve bu rezervin yaklaşık %48’i görünür rezerv olarak kabul edilmektedir (TTK, 2022).

Ülkemizin toplam kömür kaynağı, 19,32 milyar ton linyit ve asfaltit (%92,7) ile 1,52 milyar ton taş kömürü (%7,3) olmak üzere yaklaşık 20,84 milyar ton olarak tahmin edilmektedir (Anonim, 2022).



Şekil 5. Ülkemiz kömür kaynak rezervlerinin dağılımı (Anonim, 2022)

Koklaşabilir Kömür (Metalurjik Kömür)

Koklaşabilir kömür, demir- çelik kullanımı için temel gereksinimleri karşılayan bir yapı (örneğin, anizotropik, gözenekli, vb.) ve bir dizi özellik (örneğin, yüksek mekanik mukavemet, nispeten düşük kimyasal reaktivite ve iyi termal iletkenlik) sergilediğinden, demir ve çelik endüstrisinde ana uygulama alanı bulmaktadır. Ülkelerdeki gelişmeler ve çeliğe olan artan ihtiyaç, üretimin artması ve sanayileşme ile birlikte kok ve kok üretiminde kullanılan taşkömürüne olan ihtiyaç da artmaktadır (Atay, 2023).

Kok üretiminin ekonomik verimliliğini artırmanın yöntemlerinden biri, yarı yumuşak ve topaklanmayan kömürlere daha ucuz karbonlu bileşenler eklemektir. Endüstride, kok kalitesi üzerinde önemli bir etki olmadan koklaşabilir taşkömürüne ucuz kömür ilavesi ile kok üretim maliyetinin azalmasına yönelik güçlü bir ilgi bulunmaktadır. Bu sebeple hem yetersiz miktarda bulunan hemde pahalı olan taşkömürleri yerine koklaşabilir kömür karışımlarının hazırlanması önemlidir (Fuel, 208, 281-295). Alt bitümlü kömürler ve linyitler gibi düşük dereceli kömürlerden metalurjik kok üretimi, gelecekteki sürdürülebilir çelik üretimine yönelik kilit bir teknoloji olarak karşımıza çıkmaktadır.

Mevcut endüstriyel koklaştırma stratejisinin amacı, yüksek fırında optimum kok performansını sağlamak için mümkün olan en yüksek kok verimini ve kalitesini elde etmektir. Kok kalitesi esas olarak kömür karışımının özelliklerine göre belirlenir, ancak kok fırını tasarımı ve koklaşma koşulları (baca sıcaklığı, koklaşma süresi, yığın yoğunluğu, vb.), karbon bazlı katkı maddelerinin kullanımı ve kömür karışımının hazırlanması ve ön işlemi de önemli

rol oynar. Kok verimi genellikle ağırlıkça ~%75-80 aralığındadır. Kimyasal açıdan bakıldığında, kok fırınındaki kömür plastiği aşaması, aynı anda gerçekleşen birden fazla kimyasal reaksiyonu içeren karmaşık bir süreçtir (örneğin, alkilasyon, termal çatlama, dehidrojenasyon, yoğunlaşma, hidrojen transferi, izomerizasyon, vb.). Bu kimyasal reaksiyonlara fiziksel değişimler eşlik eder ve her iki süreçte kimyasal bileşiklerin oluşumundan sorumludur (“Chemicals from Coal Coking”, 2014).

Kok kömürünün kalitesi

Kok kömürünün kalitesi kimyasal elementler, kül içeriği, nem, koklaşma özellikleri ve mukavemet gibi çeşitli faktörler analiz edilerek belirlenir. Kok kömürünün kalitesinin belirlenmesinde kükürt, fosfor ve alkaliler (sodyum ve potasyum) gibi kimyasal elementler en önemli faktörler olarak kabul edilir. Bu kimyasal elementlerin düşük yüzdesine sahip koklaşan kömürlerin daha yüksek kalitede olduğu düşünülmektedir. Kükürt, çelik yapım sürecinde çevre kirliliğine ve korozyona neden olabileceğinden izlenmesi özellikle önemlidir. Fosfor, nihai ürünün kalitesini düşürerek çelik yapım sürecinde de sorunlara neden olabilir. Sodyum ve potasyum gibi alkaliler, üretilen kül miktarını artırarak ve kok kalitesini düşürerek koklaşma işlemi sırasında sorunlara neden olabilir.

Kül içeriği, üretilen kok miktarını ve nihai ürünün kalitesini etkileyebileceğinden dikkate alınması gereken bir diğer önemli faktördür. Nem içeriği, üretilen kok miktarını ve koklaşma işlemi sırasında gereken enerjiyi etkileyebileceğinden kok kömürünün kalitesini de etkileyebilir. Koklaşma özellikleri ve mukavemeti de nihai ürünün kalitesini ve koklaşma işleminin verimliliğini etkileyebileceği için dikkate alınması gereken önemli faktörlerdir.

Kok kömürü, üç ana özelliğe göre sınıflandırılan belirli parametrelere göre değerlendirilir: İlk özellik, koklaşma işlemi sırasında sıvı maddenin miktarını ve kalitesini tanımlayan parametreleri içerir. Bu parametreler maksimum plastik tabaka kalınlığı, maksimum akışkanlık ve maksimum dilatasyondur. Maksimum plastik tabaka kalınlığı, koklaşma işlemi sırasında oluşan plastik tabakanın kalınlığını ifade eder. Bu katman kok oluşumu için önemlidir. Maksimum akışkanlık, kömürün koklaşma işlemi sırasında akma kabiliyetini ifade eder. Bu parametre kaliteli bir kok oluşumu için önemlidir. Maksimum dilatasyon, kömürün koklaşma işlemi sırasında genişleme kabiliyetini ifade eder. Bu parametre güçlü bir kok oluşumu için önemlidir.

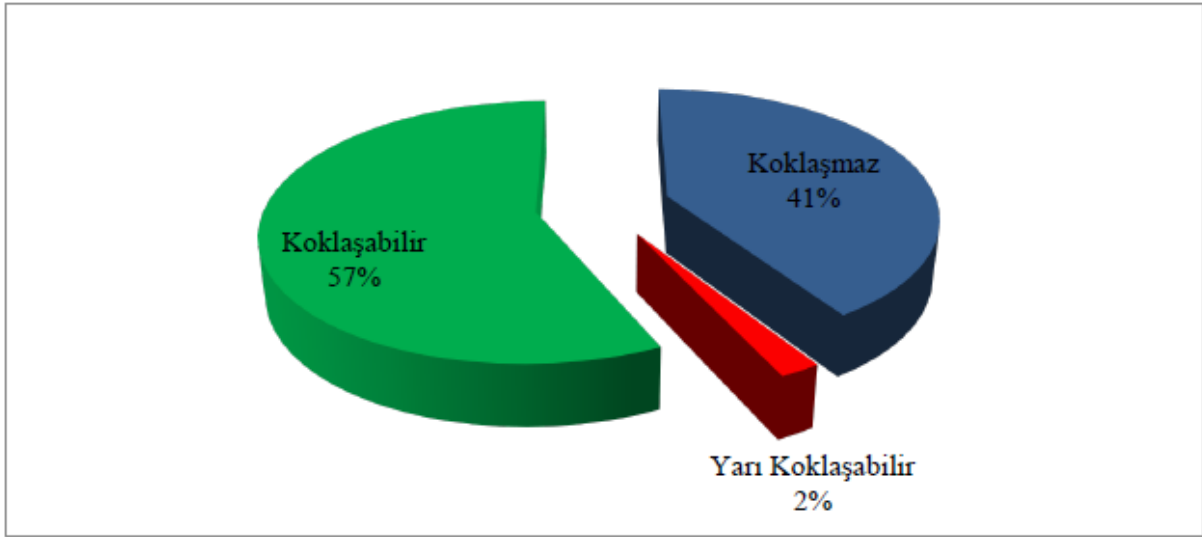
İkinci özellik, kok profillerine ve geometriye odaklanan parametreleri içerir. Bu parametreler serbest şişme indeksi ve Gray-King indeksidir. Serbest şişme indeksi, kontrollü bir ortamda ısıtıldığında kokun şişmesi kabiliyetini ifade eder. Bu parametre kok kalitesi için

önemlidir. Gray-King indeksi, kokun havaya maruz kaldığında bozulmaya direnme yeteneğini ifade eder. Bu parametre, kokun stabilitesi için önemlidir.

Üçüncü özellik, inertinit maddeyi birleştirmek için kömür topaklanma kabiliyeti ile ilgili parametreleri içerir. İnert madde, kok oluşumuna katkıda bulunmayan bir madde türüdür. Kömürün bu inert maddeyi birleştirme kabiliyeti, kokun kalitesi için önemlidir (Anonymous 2023a).

Demir-çelik sanayisinde kullanılan, dünya koklaşabilir özellikteki taşkömürü üretimi 2020 yılında 1.104 milyon ton iken 2021 yılında 2020 yılına göre %0,6 artarak 1.111 milyon ton olarak gerçekleşmiştir. 2022 yılında ise 2021 yılına göre %-1,3 düşüşle 1.096 milyon ton olarak gerçekleşmiştir. Çin'in 2020 yılında 675 milyon ton olan üretimi 2021 yılında %1,4 artış sağlarken 2022 yılında ise 2021 yılına göre %-1,2 düşüş göstererek 676 milyon ton olarak gerçekleşmiştir. Çin'in kömür üretiminin yaklaşık %84'ü termal kömür, geri kalanı ise koklaşabilir. 2000-2019 yılları arasında Çin, dünya koklaşabilir taşkömürü üretimi içerisindeki payını %26,0'dan %49'a, 2022 yılında ise üretimini daha da artırarak yaklaşık %61'e yükseltmeyi başarmıştır. Dünyanın Çin'den sonra ikinci büyük koklaşabilir kömür üretici ülkesi olan Avustralya 2022 yılında 169 milyon ton üretimle 2021 yılına göre %-0,9'luk bir düşüş gerçekleştirmiştir. Rusya'da koklaşabilir taşkömürü üretimi 2022 yılında 2021 yılına göre %-7,6 düşüşle 8 milyon ton azalmış, Amerika Birleşik Devletleri'nde ise 1 milyon ton düşüş gerçekleşmiştir.

Türkiye koklaşabilir özellikteki taşkömürü rezervleri Kozlu, Üzülmüş ve Karadon bölgelerinde yer almaktadır. Koklaşabilir taş kömürü rezervlerinin toplam rezervler içerisindeki payı yaklaşık % 57'dir. Armutçuk Bölgesi'nde yer alan rezervler; yarı-koklaşma özelliği, yüksek ısı değeri ve düşük bünye külü içeriği ile hem koklaşabilir kömürlerle harmanlanarak hem de pulverize enjeksiyon (PCI) kömürü olarak demir-çelik fabrikalarında kullanıma uygun niteliktedir. Amasra Bölgesi kömürlerinin koklaşma özelliği bulunmamakla birlikte, belirli oranlarda metalurjik kömürler ile harmanlandığında koklaşma özelliğini bozmamaktadır. Havza kömürlerinin alt ısı değeri 6,200 - 7,250 kcal/kg arasında değişmektedir (Tamzok, 2019).



Şekil 6. Koklaşma özelliklerine göre havza rezervleri (TTK, 2022)

Demir-Çelik

Hem demir hem de çelik birkaç yüzyıl boyunca insanlığın gelişmesinde ve ilerlemesinde önemli bir rol oynamıştır. Çelik, modern ekonomiler için hayati önem taşımaktadır ve bu nedenle önümüzdeki on yıllar boyunca artan sosyal ve ekonomik refah ihtiyaçlarını karşılamak için çeliğe yönelik küresel talebin artması beklenmektedir. Bu talebin karşılanması, rekabetçi kalırken daha sürdürülebilir bir yol çizmeye çalışan demir çelik sektörü için zorluklar teşkil etmektedir. Sektör şu anda küresel nihai enerji talebinin yaklaşık %8'inden ve enerji sektörü CO₂ emisyonlarının (proses emisyonları dahil) %7'sinden sorumludur (Anonymous, 2020).

Yılda yaklaşık 1,9 milyar ton üretimle çelik, çimento ve keresteden sonra yeryüzünde en çok bulunan üçüncü insan yapımı dökme malzemedir. Kullanımı her yerde yaygındır ve bu malzeme binalar, altyapı, ulaşım, makine ve tüketim malları sektörlerinde önemli bir girdi olarak hizmet vermektedir. Diğer malzemeler çeşitli uygulamalarda çeliğe alternatif oluştursa da, yüksek mukavemeti, geri dönüştürülebilirliği ve dayanıklılığı, malzeme üretiminde kullanılabilirlik kolaylığı ve nispeten düşük maliyeti, öngörülebilir gelecekte çeliğin toptan değişimini olası kılmamaktadır (Anonymous, 2020).

Çeliğin enerjiye, enerji sisteminin de çeliğe ihtiyacı vardır. Demir ve çelik üretimi oldukça yoğun bir endüstriyel faaliyet olup, sektör endüstriyel nihai enerji tüketiminin %20'sini ve toplam nihai enerji tüketiminin yaklaşık %8'ini oluşturmaktadır. Özellikle gelişmekte olan ekonomilerde artan nüfusu ve yükselen ekonomik refah seviyelerini desteklemek için, gelişmiş ekonomilerdeki çelik stoku doygunluğa ulaşsa bile çelik talebinin net olarak artması beklenmektedir.

Çelik aynı zamanda temiz enerjiye geçiş için de kritik bir girdidir. Elektrik üretimi ve kullanımı kısmen çeliğin ve alaşımlarının ferromanyetik özelliklerine bağlıdır. Çelik, diğer kritik enerji sektörü varlıklarının yanı sıra rüzgar türbinleri, iletim ve dağıtım altyapısı, hidroelektrik ve nükleer enerji santralleri için kilit bir girdi malzemesidir. Çelik üretim maliyetini belirleyen başlıca faktörleri arasında üretim rotası ve ana girdi malzemelerinin (demir cevheri, hurda ve enerji) maliyetleri yer almaktadır.

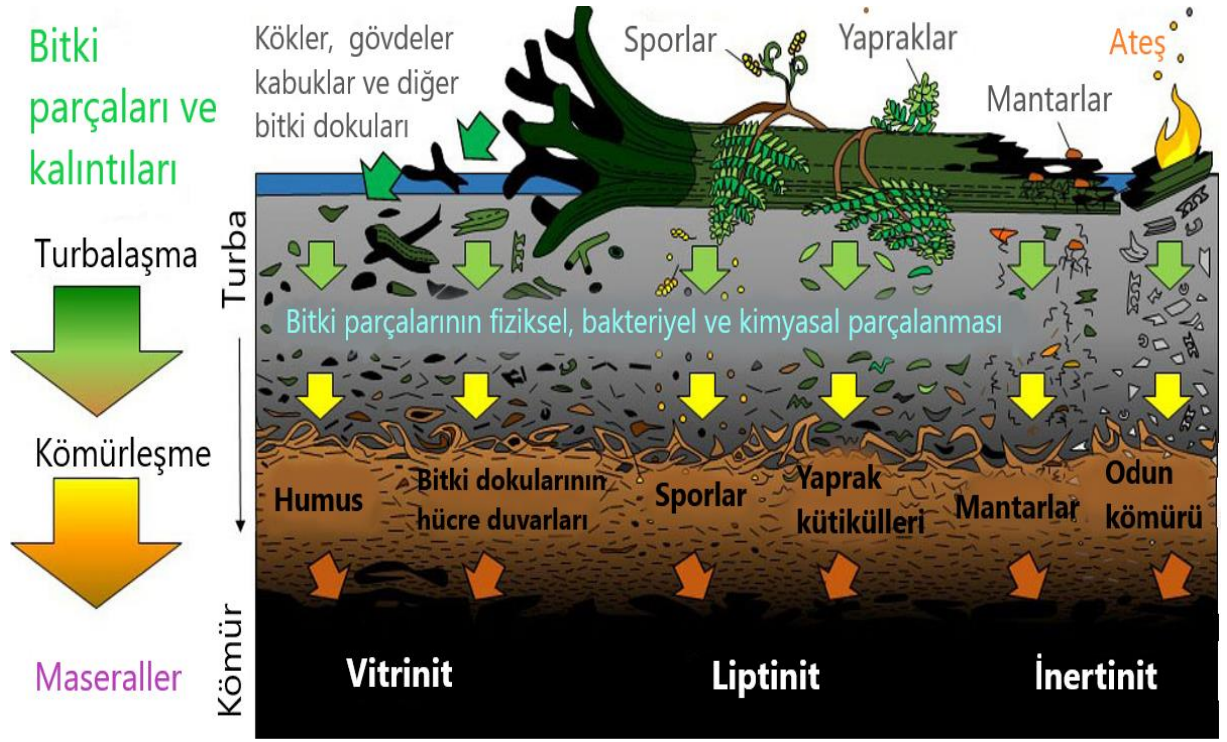
Çelik üretiminin maliyeti, yerel veya yakın pazarların büyüklüğü ve hükümet politikası (çevre politikaları ve endüstriyel strateji dahil), çelik üretiminin dünya genelindeki bölgesel dağılımının temel belirleyicileridir. Çelik üretimi orta vadede kömür bazlı olmaya devam edecektir. Hidrojen temelli çelik üretimi gibi diğer gelecek vaat eden teknolojik yaklaşımlar henüz yeterli ölçekte ve maliyette mevcut değildir ve önümüzdeki yıllarda da beklenmemektedir (Anonymous, 2022).

Kömür Petrografisi

Genel olarak kömür petrografisi, bir kömürü organik ve inorganik bileşenlere, diğer bir deyişle maseral bileşimin bir oranına ve vitrinit yansıma ile tanımlanan bir sıralamaya göre sınıflandırmak için bir standart olarak tanımlanır (O'Brien, 2003).

Kömür, çeşitli organik bileşenlerden ve mineral topluluklarından oluşan karmaşık ve heterojen bir fosil kökenli kaynaktır. Kömürdeki heterojen yapı içerisinde bulunan maseral ve mineraller, kömür cinslerinin tanınmasına yardımcı olmaktadır (Nag vd., 2021). Maseraller, kömürde bulunan mikroskobik olarak tanınabilir organik bileşenlerdir. Kömürlerin içerdiği maseraller mikroskop altında incelendiklerinde yansıttıkları ışığın miktarına ve fiziksel özelliklerine bağlı olarak üç ana gruba ayrılırlar: vitrinit (altbitümlü kömürde hüminit olarak adlandırılır), liptinit (eksinit) ve inertinit (Jee, 2013).

Maseraller turba bataklıklarında yaygın olarak korunan belirli bitki dokularından türetilir ve genellikle bu dokularla adlandırılır. Bunlar arasında çeşitli şekillerde ayrılmış odunsu dokulardan elde edilen vitrinit ve spor ve polen kabuklarından, kütiküllerden, reçinelerden ve diğer yağlı salgılardan elde edilen liptinit bulunmaktadır. Öte yandan, inertinitler esas olarak turba bataklığı aşamasındaki çeşitli bitki dokularının ateşle kısmi karbonizasyonundan ve diğerleri de mikroorganizmaların neden olduğu yoğun kimyasal bozunmadan türetilmiştir (Meyers, 2012).



Şekil 7. Maserall çeşitleri ve maserallerin oluşumu (Dai vd., 2020)

Koklaşma sırasındaki davranışlarına göre maseraller, inert ve reaktif maseraller olarak iki gruba ayrılır. Koklaşma sürecinde, bu maseraller akışkan hale gelir ve bağ yapıcı özellik kazanır.

Reaktif komponentler, inert komponentlere kıyasla daha fazla ışığı yansıtır ve ısıtıldığında yumuşayarak fazlasıyla akışkan bir hale gelirler. Karbonizasyon sırasında eriyen reaktif komponentler, inert komponentleri bağlayarak sağlam bir kok kütlesi oluşturur. Fakat yüksek kaliteli kok üretimi için reaktif ve inert komponentlerin uygun oranda bir arada bulunması gerekir. İnert komponentlerin yetersiz olması, kokun mukavemetini azaltır. Gaz çıkışı sebebiyle kömürde büyük boşluklar oluşur ve yeteri kadar inert komponent yoksa oldukça fazla gözenekli bir yapı meydana gelir, bu da kok sağlamlığını düşürür. Dolayısıyla, kömür içinde uygun oranda reaktif ve inert komponentlerin bulunması kaliteli kok üretimi için önemlidir.

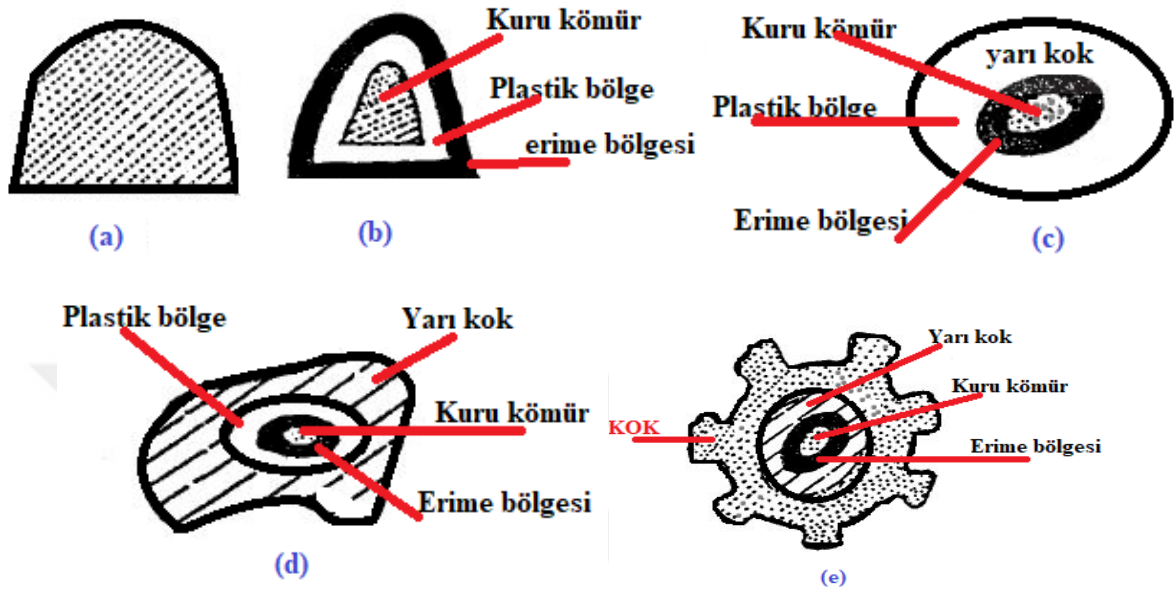
İnert komponentlerin fazla olduğu durumda da aynı sorun ortaya çıkar; inert komponentlerin çevrelediği yeterli miktarda reaktif komponent bulunmazsa, oluşan kokun mukavemeti düşük olur. Bundan dolayı, en yüksek kok mukavemetini elde etmek için inert maseral miktarı ile reaktif maseral miktarı arasında optimal bir oran bulunmalıdır (Jee, 2013).

Kömürün Koklaşması

Kömürün, oksijensiz (veya inert) ortamda ısıtılması ile karbon içeriğinin arttırılmasına **koklaşma** veya **karbonizasyon** adı verilmektedir. Kömür, havasız ortamda ısıtıldığı zaman,

yapısında bulunan organik gruplar parçalanarak gaz ve yoğunlaşabilir katran olarak kömürden ayrılmaktadır. Bu durum kömürün karbon yüzdesinin artmasına yol açmakta ve sonuçta elde edilen karbon yüzdesi çok yüksek olan bu katı madde de ‘kok’ olarak adlandırılmaktadır.

Kömürün koklaştırılması sırasında gerçekleşen olaylar şöyle özetlenebilir;



Şekil 8. Koklaşma prosesinin adımları (Anonim a)

- 350°C’de (kritik sıcaklık) kömürde yumuşama başlar ve yüzeyde bir erime bölgesi görülür.
- Yumuşama ve erimenin başlamasıyla kömürde hacim küçülmesi olur. Oluşan erime bölgesi kömür içine doğru ilerlerken, bunun dışında plastik bir kömür tabakası oluşur.
- Erime bölgesinde bozunmaya uğrayan kömürden, katran ve uçucu maddeler ayrılır. Kömür yumuşadığından dolayı gözenekliliğini kaybetmiş olan plastik bölge bozunma ürünü gazlara direnç gösterir ve kömür şişmeye başlar. Belirli bir sıcaklık altında gözlenen bu olay, ısıtma hızına bağlıdır. Fakat bu sıcaklık genellikle 400-500°C arasındadır. Bu sıcaklığın üzerinde, plastik bölge tekrar sertleşir ve büzülmeye başlar. Sertleşen bu kütle yarı kok olarak tanımlanır.
- Sıcaklık daha da arttığında hidrojen, CO, CO₂ gazlarının çıkışıyla yarı kok bozunması ve 800°C üzerinde grafitleşme başlar. Artan sıcaklıklarla grafitleşme hızlanarak, 800°C’nin üzerinde çatlaklı bir kok elde edilir.
- Koklaşmanın son aşamasında (900-1200°C arası) içten dışa doğru olmak üzere; kuru kömür, erime bölgesi, yarı kok ve kok bölgelerini içeren kok malzemesi elde edilmiş olur (Özkan, 2002).

Koklaşma işlemi sırasında en kritik aşama, kömürün yarı koka geçişi sırasında ortaya çıkan plastik bölgedir. Bu evre, genellikle 400-500°C sıcaklık aralığında gerçekleşir. Isıtma sonucunda kömür yumuşar, hacmi azalır, ardından tekrar artar ve tanecikler yapışarak sıkılaşır. Bu süreç, plastik bölge olarak adlandırılır ve koklaşmanın temel noktalarından birini oluşturur.

Plastik bölgenin varlığı, koklaşabilirlik açısından kömürün önemli bir özelliğini temsil eder. Kömürün dayanımı da plastik özellikler olarak ifade edilir. İdeal bir koklaşabilir kömür, plastik özelliklere sahip olmalıdır. Bu, kömürün koklaşma sürecinde istenilen şekilde davranmasını ve uygun kalitede kok üretimini sağlar. Kömürün ısı etkisi altında plastikleşmesi önemli bir koklaşma özelliğidir. Şayet kömür ısıtıldığında parçalanır veya zayıf bir yapışma gösterirse, koklaşmayan kömürdür, denilir. Genel olan bu tanım, kömürden beklenen özellikleri ifade etmeye yeterli değildir. Diğer taraftan koklaşabilen kömürlerde yüksek koklaşma kabiliyeti istendiği gibi kül, kükürt gibi arzu edilmeyen maddeler ve hatta kül içindeki maddelerin miktarları da önem arz etmektedir. Çok çeşitli cins ve özellikte olan kömürlerden belirli bir grup ancak metalürjik maksatlar için kullanılmaya elverişli bulunmaktadır. Metalürjik maksatlar için kullanılacak kokta, kimyevi maddeler yanında fiziki bakımdan da yüksek özellik (stabilite, sertlik, kırmaya karşı direnç vb.) beklendiği için koklaşabilen her kömür yalnız başına her zaman arzu edilen kömür olamamaktadır (İlhan, 1995).

Kömürlerde koklaştırma (karbonizasyon) prosesleri kok fırınına uygulanan sıcaklığa göre, iki ana gruba ayrılmaktadır:

- Düşük sıcaklık koklaşması (450-700°C)
- Yüksek sıcaklık koklaşması (900-1000°C)

700-800 °C sıcaklık aralığında yapılan koklaştırma işlemleri hedeflenen ana ürüne göre yukarıdaki iki gruptan birine dahil edilmektedir.

Düşük sıcaklık koklaşması

Düşük sıcaklık koklaşması, genellikle kömürden katran üretimi amacıyla gerçekleştirilir. Bu yöntem, düşük sıcaklıklarda kömürün işlenmesini içerir ve özellikle katran üretimini hedefler. Ancak, düşük sıcaklık koklaşması sonucunda elde edilen katranın, petrol ürünlerine karşı rekabetçiliğini yitirmesi, bu yöntemin gelişimini kısıtlamıştır. Bununla birlikte, düşük sıcaklık koklaşması genellikle koklaşma özelliği daha düşük olan taşkömürü, linyit kömürü, linyit artığı vb. gibi kömür türlerinin kullanıldığı bir yöntemdir. Bu yöntemle, dumansız yakıt olarak kullanılan yarı-kok üretimi gerçekleştirilir. Bu tür kömürlerin koklaşma özellikleri düşük olsa da, düşük sıcaklık koklaşması ile daha verimli ve kullanışlı yakıt üretimi sağlanır.

Koklaşma özelliği zayıf olan kömür, koklaşma işlemine tabi tutulduğunda elde edilen kokun tanecik boyutu ve parça bütünlüğü, fırına beslenen kömürün tanecik boyutu ve bütünlüğünden daha düşük olmaktadır. Eğer elde edilen kok, zayıf parça bütünlüğüne ve homojen olmayan tanecik boyutuna sahipse, yüksek fırınların gereksinim duyduğu özellikleri karşılayamayabilir. Ancak, bu tür kömürlerden elde edilen düşük sıcaklık kok (semi-kok), oldukça etkili bir dumansız yakıt olarak kullanılabilir. Düşük sıcaklık kok (semi-kok), ısıtma amaçlı, kireç ocaklarında kullanım ve kimya endüstrisi gibi alanlarda başarılı bir şekilde kullanılabilir.

Yüksek sıcaklık koklaşması

Koklaşma özelliği bulunan kömürler, metalurjik kok üretimi amacıyla yüksek sıcaklıklarda koklaşma işlemine tabi tutulurlar. Bu tür koklaşmada, belirli bir koklaşma kapasitesine sahip kömür karışımı, 3-4 mm'lik parçalara kırıldıktan sonra yatay kamaralı fırında koklaştırılır. Koklaşma süreci sırasında, plastik hale gelen kömür tanecikleri, birbirleriyle bağlanarak kütle olarak birleşir ve gözenekli bir yapıya sahip, dayanıklı parçalar şeklinde kok oluşur. Belirli bir tanecik boyutunda ve bütünlükte üretilen bu kok, özellikle yüksek fırın gibi metalurjik işlemlerde kritik bir malzeme olarak kullanılır. Metalurji endüstrisinin ana girdilerinden biri olan bu kok, yüksek fırın gibi tesislerde vazgeçilmez bir rol oynar. Bu nedenle, metalurjik kok olarak anılmaktadır. Metalurjik kok, yüksek kalitede metal üretimi için elzem bir unsur olarak kabul edilir ve endüstriyel uygulamalarda önemli bir yer tutar.

Kömür koklaştırma yan ürünleri

Kömür koklaşması işlemi, orijinal kömürün yaklaşık % 20-25'ini oluşturan kok fırını gazı ve katran gibi yan ürünler üretir. Koklaşma işleminin %15-20'sini oluşturan kok fırını gazı, gaz kaplarında depolanır ve entegre çelik tesisatında kok fırınlarını ve diğer tesisleri ısıtmak için yakıt olarak kullanılır. Kok fırını gazının bileşimi esas olarak daha az miktarda CO, CO₂ ve hafif hidrokarbonlar içeren H₂ ve CH₄'ten oluşur. Kok fırını gazındaki H₂ aromatik yoğunlaşmadan elde edilirken, CH₄ dealkilasyon reaksiyonlarından üretilir. Koklaşma işleminin bir başka yan ürünü olan Tar, orijinal kömürün yaklaşık %3-5'ini oluşturur ve piyasada düşük bir özgül değere sahiptir. Düşük piyasa değerine rağmen katran, yüzlerce polisiklik aromatik hidrokarbondan oluşur ve bu da onu karbokimya endüstrisi için değerli bir hammadde haline getirir. Katran, ilgili endüstriyel uygulamalarla çok çeşitli kimyasallar ve karbon malzemeleri sunan ana zift kaynağıdır. Katran bileşimi, koklaşma işlemi sırasında fiziksel ve kimyasal dönüşümlere uğrar ve termal olarak daha kararlı türlerin oluşumuna yol açar (“Chemicals from Coal Coking”, 2014).

Koklaşma işlemi esnasında, 200°C'nin altında, su buharı, karbondioksit (CO₂) ve metan (CH₄) gibi maddeler açığa çıkar. Bu maddelerin kömür molekülleri tarafından absorbe edilmiş olma ihtimali yüksektir. 200-400°C arasında, su buharı, CO₂ ve CO gibi gazlar salınır. Bu sıcaklık aralığında, kömür molekülleri parçalanmaya başlamıştır. Uçucu madde miktarındaki ani artış genellikle 350-450°C arasında görülür ve bu sıcaklık değeri ilk kritik sıcaklık olarak adlandırılır. Kok gazının hacimsel olarak %55-65'ini oluşturan hidrojen (H₂), 350°C'de oluşmaya başlar, ancak 700°C'ye kadar olan süreçte miktarı azalır. 700°C'nin üzerine çıktığında ise, hidrojen miktarı sıcaklığa bağlı olarak artış gösterir. Hidrojen, kömür moleküllerinin parçalanması sırasında oluşan ilk ürünlerden biridir ve bu artışın gerçekleştiği sıcaklığa ikinci kritik sıcaklık adı verilir (Bilici, 2015).

Kömürün Koklaşma Özelliğini Belirlemek İçin Yapılan Testler

Taşkömürünün koklaşma özelliğinin belirlenmesinde kullanılan testlerdir. Ayrıca bu testler taşkömürlerinin sınıflandırılmasına da referans olur.

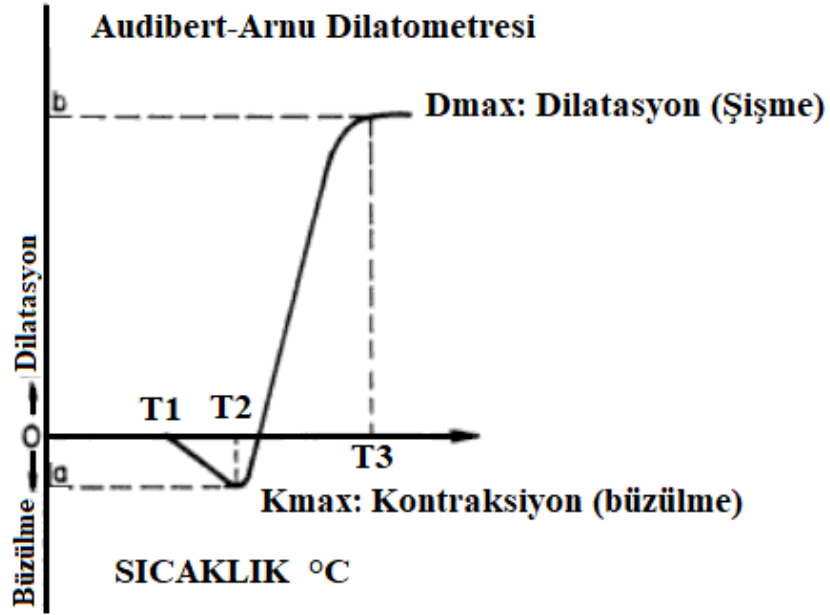
- Dilatometre Testi
- Plastometre Testi
- Serbest Şişme İndeksi (Free Swelling Index)
- Gray-King Kok Tipi Testi

Dilatometre testi

Kömürü 350-550 °C arasında oluşan yumuşama ve şişme olayları ile bu plastik bölgede oluşan yarı kokun daha sonra büzülme bölgesinde geçirdiği hacim değişikliklerini izleyerek üretilen kokun nitelikleri hakkında ön bilgi verir. Bunun için Arnu-Audibert Dilatometresi kullanılır.

Tablo 1. Dilatometre Testine Göre Kömürün Uluslararası Sınıflandırılması

Grup (No)	Max Dilatasyon	
0	Yumuşama yok	Koklaşmaz
1	Sadece büzülme	Çok zayıf koklaşma
2	0	Zayıf koklaşma
3	0-50	Orta koklaşma
4	50-140	Kuvvetli koklaşma
5	140 üstü	Çok kuvvetli koklaşma



Şekil 9. Arnu-Audibert Dilatometre grafiği

T₁: yumuşama sıcaklığı

T₂: en büyük büzülme sıcaklığı

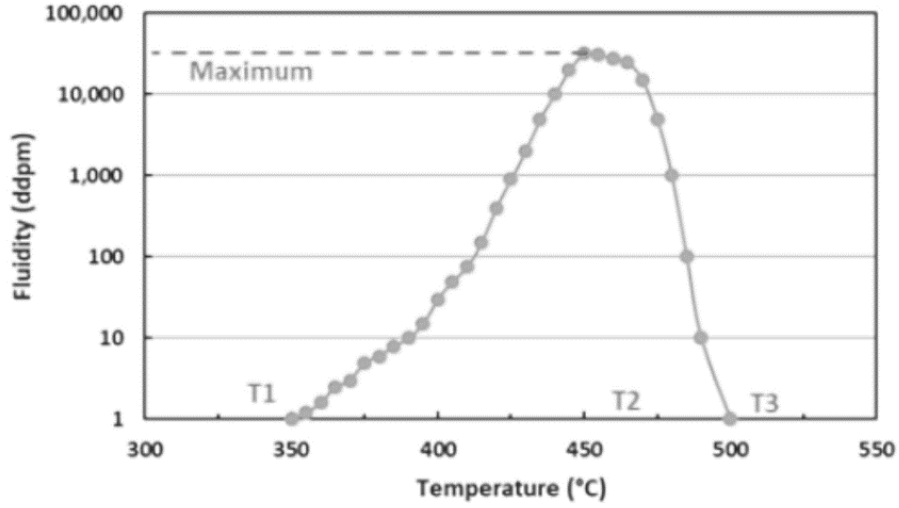
T₃: maksimum dilatasyon sıcaklığı

a: kömürde oluşan en büyük büzülme %

b: kömürde oluşan en büyük şişme %

Plastometre testi

Gieseler Plastometresi, belirli bir kömürün plastik özelliklerini ölçmek için kullanılır. Bu test için, belirli bir boyutta kömür (100% -425 µm) bir kazana yerleştirilir ve bir rabble kol karıştırıcı ile monte edilerek, montaj 3°C/dakika hızla 550°C'ye kadar ısıtılır. Karıştırıcıya sabit bir tork uygulanır. Karıştırıcı, kömür yumuşamaya başlayana kadar dönmez ve daha fazla ısıtma ile kömür kütlesi tekrar katılaşmaya kadar "serbestçe" dönmeye devam eder. Bu karıştırıcı dönme hızı, bir dakikada karıştırıcının tam kadran bölümünden geçtiği toplam değerlere denk gelir ve yaygın olarak DDPM olarak bilinir. Bir tam dönüş için 360°'lik 100 kadran bölümü bulunur.



Şekil 10. Gieseler Plastometre grafiği (Giroux & Todoschuk, 2019)

Kömürün;

T1: yumuşama sıcaklığı,

T2: maksimum akıcılığa veya maksimum karıştırma hızına ulaştığı sıcaklık,

T3: tekrar katılaştığı sıcaklık,

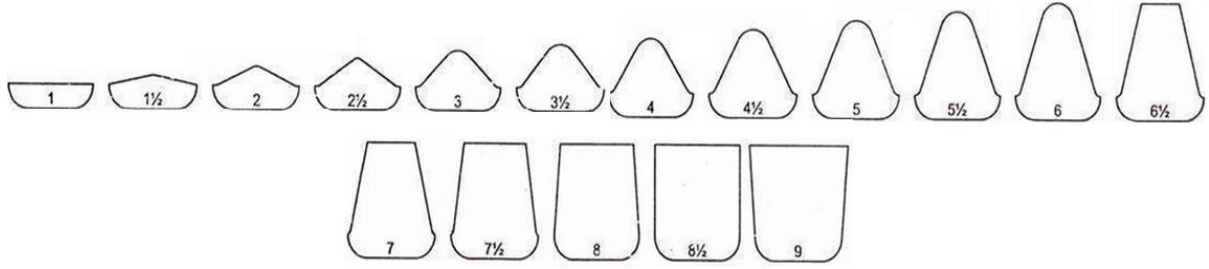
olarak ölçülür. Katılaşma ile yumuşama sıcaklığı arasındaki fark sıcaklık aralığı olarak tanımlanır (Giroux & Todoschuk, 2019).

Serbest şişme indeksi (Free Swelling Index)

Kömürlerin birbirine yapışma ve şişme özellikleri, serbest şişme indeksi FSI (Free Swelling Index) testi ile saptanır. Bir kömürün şişme özelliği bilgisi, kömürün koklaşması sırasında veya gazlaştırma, sıvılaştırma ve yanma gibi diğer süreçlerdeki davranışını tahmin etmek veya açıklamak için kullanılabilir. Serbest şişme indeksi testi, kömürün standart bir tozunun bir potada ısıtılmasını ve sonucun standart bir profille (0-9) karşılaştırılmasını gerektirir, şişmeyen bir numuneye 0 verilir ve daha yüksek değerler, koklaştırmada üstün kabul edilir.

Kömürlerin şişme indeksi, bir kömürdeki reaktif bileşenlerin yıkıcı damıtma sırasında inert malzeme ile birleşerek güçlü bir kok oluşturmalarının bir fonksiyonudur. Kömürün inorganik bileşenleri kokun içinde kalır. Bu inorganik bileşen (mineral madde) kül yüzdesi ile gösterilir, dolayısıyla kömürün kül içeriğinin (mineral madde) koklaşma eğilimleri ile negatif bir korelasyona sahip olacağı ve dolayısıyla kok kalitesini düşürebileceği anlamına gelir. Sonuç olarak, kömürün koklaşma eğilimi mineral maddenin, özellikle de termoplastik özellikleri bozarak koklaşma özelliklerini azaltan ve dolayısıyla şişme indeksini düşüren kalsiyum içeren maddelerin artmasıyla azalır (Oni vd., 2017).

Standart Profiller



Şekil 11. Serbest şişme indeksi standart profilleri

Tablo 2. Serbest Şişme İndeksine Göre Kömürün Uluslararası Sınıflandırılması.

Grup No	Serbest Şişme İndeksi	
0	0	Koklaşmaz
1	1-2	Çok zayıf koklaşma
2	2.5-4	Kuvvetli koklaşma
3	4.5-6	Çok kuvvetli koklaşma

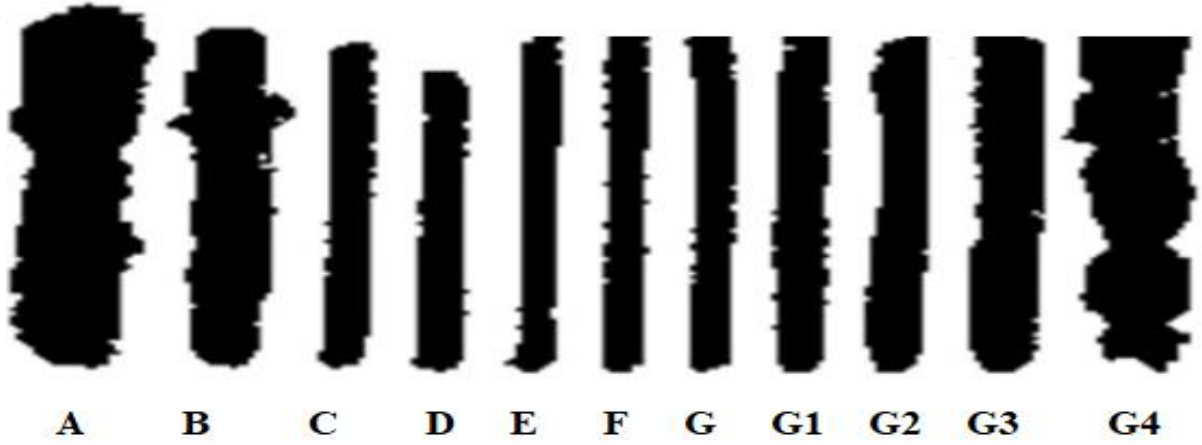
Gray-King kok tipi testi

Bu yöntem bir kömür tipi veya kömür karışımının koklaşmasından oluşan kömürlerin karşılaştırılmasında kullanılmaktadır.

Bu test sonucunda oluşan kok tipleri A-G arasındaki harflerle sınıflandırılmaktadır. G tipi iyi erimiş ancak ne şişmeye nede büzülmeye uğramamış kok tipi demektir.

Tablo 3. Gray-King Kok Tipi Tespitine Göre Kömürün Uluslararası Sınıflandırılması

Grup No	Gray-King Kok Tipi	
0	A	Koklaşmaz
1	B-D	Çok zayıf koklaşma
2	E-G	Zayıf koklaşma
3	G1-G4	Orta koklaşma



Şekil 12. Gray-King kok tipleri

Serbest şişme indeksi (FSI) değeri ile Gray-King kok tipi arasındaki ilişki aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 4. Serbest Şişme İndeksi (FSI) Değeri ile Gray-King Kok Tipleri

Gray-King	A	B	C	D	E	F	G	G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8	G9
Serb. Şişme	1	1	1.5	2	3	3	4	5	5	6	6	7	7	7	8	9

Kömür taneciklerinin plastikleşmesi sırasında bir taraftan belirli bir dereceye kadar şişmeleri, diğer taraftan da şişen plastik kütlede taneciklerin birbirine yapışacak derecede yumuşak olması gerekmektedir. Şayet tanelerin şişme ve yumuşamaları çok az olursa, taneler birbirine bağlanamaz ve geride toz halinde kok kalır veya oluşan kokun dayanıklılığı az toz oranı ise yüksek olur. Buna karşılık tanelerin şişme ve büzülmesi çok fazla olursa, süngerimsi yapıda, aşırı poroz, fakat mukavemeti düşük kok oluşur (Saraçoğulları vd. 1983).

Koklaşabilir kömürler, uzun süre hava ile temasta kaldıklarında oksitlenerek koklaşma özelliğini yitirmektedir. Bunun nedeni, vitrinit maserallerinin oksitlenme ile plastiklik özelliklerini kaybetmeleridir. Bu özellikle yüksek uçuculu kömürlerde gözlenir. Bu durumu önlemek için kömür stok sahalarından alınan kömürlerde yapılan testlere göre harmanlama yapılmalıdır. Genel olarak oksitlenen kömürde yumuşama sıcaklığı yükselir, katılaşma sıcaklığı ise azalır. Plastik bölge ise oksitlenmenin şiddetine göre sifıra kadar düşer.

Koklaşabilir kömürler ısıtıldığı zaman önce yumuşar, sonra akışkan özellik kazanırlar ve sonra tekrar katılaşırlar. Sağlam bir şekilde koklaşan yüksek uçuculu ve orta uçuculu kömürler, yüksek bir akışkanlık değerine ve geniş bir akışkanlık aralığına sahiptir. Akışkanlık aralığı yumuşama ve katılaşma sıcaklıkları farkı ile bulunur.

Literatüre Genel Bakış

Kömür karışımı, kaliteli kok üretiminde önemli bir rol oynar. Ayrıca, karışımın kalitesi, tek tek kömürlerin kalitesine ve karışımı oluşturan etkileşimlerine bağlıdır. Oldukça heterojen bir malzeme olan kömür, özelliklerinin belirlenmesi ve kok yapımı için ayrı ayrı kömürlerin harmanlanması özel dikkat gerektirir (Kumar vd., 2008).

Koklaşabilir kömürün kısıtlı lojistiği de kok kalitesinin optimizasyonunda sorunlara neden olmaktadır. Halihazırda kok üretimi taleplerinde, ana koklaşabilir kömürlerin sınırlı bulunabilirliği ve ayrıca yüksek fırın için daha kaliteli kok talebinin devam etmesi nedeniyle endüstri tarafından maliyeti düşük, yüksek kaliteli kok üreten ve güvenli bir fırın itme performansı sağlayan bir kömür karışımı önerilmiştir (Diez vd., 2002). Ancak, bu harmanlama koşulunun gerekliliklerini yerine getirmek için çeşitli kömür türlerinin farklı bölgelerden tedarik edilmesi gerekmektedir.

Koklaşma sırasında, sağlam bir kok elde edilebilmesi için kömür karışımının belirli bir plastikleşme ve şişme özelliğine sahip olması gerekmektedir. Eğer bu özellik yeterli değilse, kömür taneleri arasında iyi bir bağlantı meydana gelememekte ve gerektiğinden fazla ise de süngerimsi bir yapıya sahip, mukavemeti düşük kok elde edilmelidir. Bunun için, plastikleşme ve şişme özelliği çok fazla olan kömürlere, az veya hiç koklaşma özelliği olmayan kömür ilâve edilerek, karışımın istenilen seviyede bir plastikleşme ve şişme özelliğine sahip olması sağlanmaktadır.

Enerji üretiminde en çok kullanılan iki kömür türünden biri olan linyitler düşük ısı değerinde olduklarından, daha çok termik santrallerde elektrik üretimi amaçlı tüketilmektedirler. Taşkömürleri ise, koklaşma özelliğine sahip olan tek kömür türü olduğundan, metalürji sanayinin vazgeçilmez girdisidir. Ancak koklaşmayan kömürleri, koklaşabilir kömürlerle harmanlayıp metalurjik koka dönüştürme çalışmaları çok önem arz etmektedir (Ateşok vd. 1994, Kemal vd. 1978).

Karışım kok yönteminde, geleneksel kok fırınları tasarım olarak aynen muhafaza edilmektedir. Sağlam parça kok vermeyen linyit için bağlayıcı görevini, koklaşır taşkömürü yapmaktadır. Özellikle yüksek bitümlü ve fazla uçuculu koklaşır taşkömürleri seyreldikleri zaman orijinal durumlarına göre çok daha iyi kok vermektedirler (Berk, 1984).

Linyit kömürü, düşük sıcaklık karbonizasyonuna tabi tutulduktan sonra taşkömürüne karıştırıldığında, karışım kokun sağlamlığı linyit-taşkömürü kokunun sağlamlığından daha yüksek olmaktadır. Mirew ve Ruscew, koklaşır kömüre, linyit ve aynı linyitten değişik

sıcaklıklarda elde ettikleri yarı kokları ilave ederek yaptıkları deneylerde, en sağlam kokun 400 °C yarı koku ile elde edildiğini bulmuşlardır (Berk, 1984).

Koklaşma işleminde, kömür karışımlarını oluşturan bileşenler arasındaki etkileşimin incelenmesi amacıyla yapılan çalışmada, koklaşma özelliği olan Zonguldak taşkömürüne (ZK) havada kurutulmuş (TK), 550°C'de (TK550) ve 900°C'de (TK900) karbonize edilmiş sert Tunçbilek kömürleri karıştırılarak karışımlar hazırlanmıştır. Bu karışımların plastikleşme, dilatasyon, büzülme özellikleri ve bu karışımlardan üretilen kokların sağlamlıkları belirlenmiştir. Elde edilen deneysel veriler değerlendirilmiş ve linyit kömürü 500 °C civarında karbonize edildiğinde, kimyasal parçalanmasını tamamlayarak gaz çıkışını ve büzülmesini kaybettiği, yüzey ıslanma özelliğinin arttığı ve dolayısıyla da koklaşan kömüre karıştırmak için en uygun özelliği kazandığı tespit edilmiştir (Kemal vd., 2004).

Erdemir A.Ş. tarafından 2003 yılında gerçekleştirilen bir çalışmada, Zonguldak kömürlerinin ithal kömürlerle karıştırılmasının, üretilen kokun kalite, maliyet ve yüksek fırın performansı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Çalışma boyunca, kullanılan harman içerisindeki ithal kömürlerin (%100) yüksek koklaşma stabilitesine sahip olmaları nedeniyle, Zonguldak kömürü oranlarının değiştirilmesi kokun stabilite değerini etkilememiştir. Örneğin, Zonguldak kömürünün %100 koklaşma stabilitesi %50,82 iken diğer kömürlerin tek başına koklaşma stabiliteleri %54,4 ile %62,87 arasında değişmektedir. Ancak, Zonguldak kömürü, harman içinde düşük stabiliteye sahip herhangi bir kömürle karıştırıldığında, elde edilen kokun stabilitesi ciddi şekilde azalmaktadır. Bu durum, Zonguldak kömürünün bulunduğu harmanın yüksek stabiliteye sahip bir kok elde etmek için diğer kömürlerin tek başına yüksek stabiliteye sahip olması gerektiğini göstermektedir. Başka bir deyişle, Zonguldak kömürü, harman içindeki diğer kömürlerin yüksek stabiliteye sahip olması durumunda, yüksek stabiliteye sahip bir kokun elde edilmesine katkı sağlamaktadır (Bulut, 2010).

Kömürün dilatometrik özelliklerinin koklaşma üzerine etkisi, Alman araştırmacı Simonis ve arkadaşları (1966) tarafından araştırılmıştır. Simonis ve çalışma arkadaşları dilatasyonun tek başına değil de; yumuşama ve tekrar sertleşme noktaları ile uyumu da göz önüne alınarak; uçucu maddeye göre incelendiğinde, her karışım için optimum bir koklaşma ve kok direnci verecek nokta bulunduğunu göstermeleri dilatometrik çalışmaları tekrar gündeme getirmiştir.

Lange ve Radmacher dilatasyon testlerini koklaşmaya etkilerini inceledikleri çalışmalarında düşük uçuculu inertlerin kullanılması halinde, kok direncinin dilatasyon değeri ile belirlenemeyeceğini, artan dilatasyon değeri ile kok parçalanma direncinin arttığını ve bir maksimumdan sonra tekrar düştüğünün belirlendiğini göstermişlerdir (Berk ve Kadioğlu 1990).

Metalurjik koku en ekonomik olacak şekilde üretebilmek için kömür karışımına girecek kömür cinsleri ve karışımdaki yüzdeleri önemlidir. Kömür karışımının orta uçuculu kömür olması gerekmektedir. Çünkü orta uçuculu kömürler tek başlarına koklaştırıldıkları zaman iyi kalitede kok vermektedir. Tek damardan elde edilen doğal orta uçuculu kömürler yeryüzünde rezerv açısından az ve fiyatları oldukça yüksektir. Bu durum elde edilecek kokun kalitesini etkileyecek özellikler yönünden birbiri ile uyumlu değişik cins kömürlerin harmanlanarak yeni bir kömür karışımı elde edilmesi zorunluluğu ortaya çıkarmıştır. Bilindiği gibi, kömür petrografik yapısı ile koklaşma özelliği (plastikleşme, dilatasyon ve serbest şişme indeksi) gibi özellikleri de dikkate alınmalıdır. Çoklu harman yöntemi ile karışım maliyetini düşürmekte ve yüksek fırınlar için optimum özelliklere sahip metalurjik kok elde edilmektedir (Çoban 1988).

Taylor ve Çoban (1987) Türk linyitlerinden metalurjik kalitede yapay kok üretimini amaçlayan çalışmalarda Tunçbilek, Soma, Çan, Beypazarı, Elbistan linyitleri kullanılmıştır. Yapılan araştırmalarda yüksek küllü Beypazarı ve %52 nem oranına sahip Elbistan kömürleri yapay kok üretiminde hem ekonomi hem de proses açısından mümkün olmayacağı görülmüş ve ağırlık Tunçbilek, Soma ve Çan linyitlerine verilmiştir. Çan linyitleri kükürdü yüksek olmasına rağmen metalurjik kalitede yapay kok üretimi amacıyla değil de bu kömürlerin kok tozu kullanılmıştır. Tunçbilek ve Soma linyitlerinin kül miktarlarının yüksekliği göz ardı edilerek diğer özellikleri bakımından metalurjik kok yerine kullanılabilecek kalitede yapay kok üretimi araştırılmıştır. Sonuçta Türk linyitlerinden en iyi kaliteli metalurjik koktan 2-3 defa daha sert olan yapay kokun üretilebileceği ispatlanmıştır.

Çoban vd. (1987) çalışmalarında Tunçbilek linyitine %15 oranında koklaşabilir Zonguldak kömürlerinin katılarak hazırlanan briketlerin dumansız yakıt üretiminde kullanılabileceğini göstermişlerdir. Bu yakıt yüksek yoğunluk, sağlamlık ve kalitededir.

Linyit kömürü ve koklaşma özelliği olmayan taşkömürleri ince boyutlarda düşük sıcaklık karbonizasyonuna tabi tutularak kok, gaz ve sıvı ürünler elde etmek amacıyla kullanılabilmektedir. Düşük sıcaklık karbonizasyonu, genellikle daha ince taneli linyit kömürlerine uygulanan bir işlem olarak bilinir. Bu yöntemde, yüksek nem içeren ve düşük sabit karbon içeriğine sahip linyit kömürleri, 700°C'nin altında ve oksijensiz bir ortamda ısıtılarak, kömürün kalitesinin artırılması hedeflenir (Jappelt ve Papilla 1973).

Çelebi ve Gürüz (1977) tarafından 14 değişik linyitte piritik, sülfat ve organik kükürt tayinleri yapılmıştır. Linyitlerin 440 °C sıcaklıkta karbonizasyonu sonucunda elde edilen yarı koklarda yapılan kükürt tayinleri sonunda düşük sıcaklık karbonizasyonun kükürt temizlemede etkinliği incelenmiştir. Toplam ve yanar kükürt miktarlarında görülen azalmanın genellikle linyitin organik kükürt miktarı ile doğru orantılı olduğu görülmüştür.

Koklaşabilen ve koklaşmayan türlerden seçiler dört değişik tip kömürün dilatasyon deneylerinin sonuçlarının kimyasal yapıları ile koklaşma özellikleri arasında yakın bir ilişki olduğu tespit edilmiştir. Yaklaşık aynı karbon yüzdesini ve aromatik karbon/alifatik karbon oranına sahip kömürlerin ince yapılarındaki farklılıklar nedeniyle Örneğin eterik köprülerin kömür moleküllerindeki pozisyonlarının farklılıkları dolayısıyla karbonizasyon sürecinde çok değişik davranışlar gösterebileceğini ortaya koymuştur (Erbatur vd. 1986).

Zonguldak taş kömürü havzası kömürlerinin katkısız biriktelenmesi çalışmasında kullanılan kömür örneklerine uçucu madde, kül, sabit karbon, kalori ve toplam kükürt değerlerinin biriktetlerdeki değerlerinde hızlı bir düşüş gözlenmiştir (Buzkan ve Şahin 1998).

Lange, Radmacher ve Viernesial (1961) dilatasyon testlerinin kok direnci ile ilgisinin inceledikleri çalışmalarında, düşük uçuculu bileşenlerin, koklaşabilen kömürle karıştırıldıkları hallerde, tekrar sertleşme ve yumuşama sıcaklıkları arasında farktan oluşan plastik bölge genişliğinin kok direncini iyi belirleyen bir dilatometrik parametre olarak kullanılabileceğini göstermişlerdir.

Fosil yakıtların yanma prosesinde reaksiyon mekanizmasını ve kinetik parametreleri elde etmek için kinetik analiz yapılmaktadır.

Katı-Hal Bozunma Kinetiği

Termogravimetri, katı malzemelerin termal değişimini ölçerken buradan elde edilen veriler ile kinetik analize geçilebilir. Kinetik analiz için iki tür model geliştirilmiştir;

- Modele dayanan (model-fitting)
- Modele dayanmayan (model-free)

Model-fitting yönteminde öncelikle bir reaksiyon mekanizması varsayılır ve TGA verilerine uygulanır. En uygun reaksiyon modeli daha sonra regresyon uyumuna göre seçilir. Oysa model-free yöntemlerinde herhangi bir reaksiyon modeli varsayılmaz ve formüle edilen matematiksel ilişkilerden kinetik bilgi çıkarılır ve bir reaksiyon mekanizması varsayılmadan kinetik parametreler hesaplanır.

Kinetik tahminler, kinetik analizin en önemli pratik uygulamasıdır. Kinetik analizin amacı, proses hızını, sıcaklık, dönüşüm derecesi vb. gibi değişkenlere göre parametrelendirmektedir. Parametreleştirme, değişkenlerin işlem hızı üzerindeki etkisini tanımlayan denklemleri değerlendirerek başarılır. Örneğin, sıcaklık ve dönüşüm açısından parametrelendirme, herhangi bir istenen sıcaklıkta ve/veya dönüşüm derecesinde proses kinetiğini nicelleştirmek için yeterli olması gereken kinetik üçlünün belirlenmesi ile

gerçekleştirilebilir. Teknik zorluklar, maliyetler ve/veya zaman kısıtlaması nedeniyle belirlemeyen ölçülemeyen sıcaklıklarda, kinetik ifadelerden yardım alınarak ihtiyaç duyulan parametrelere geçiş yapılabilir.

Termal analiz ile kinetik verilerin tayininde ICTAC-2000 (11th International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry) protokolü temel alınarak basit ve yaygın yöntemler tercih edilmektedir.

Kinetik teori

Katı hal heterojen reaksiyonlar için dönüşüm hızı, $(d\alpha/dt)$ sıcaklıktan bağımsız dönüştürme fonksiyonu $f(\alpha)$ ve sıcaklığa bağlı sabit $k(T)$ ile doğrusal olarak değişir ve aşağıdaki gibi ifade edilir:

Reaksiyon hızı;

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (1)$$

α ise t sürede reaksiyona girmiş maddenin dönüşüm oranıdır.

$$\alpha = \frac{w_0 - w_t}{w_0 - w_\infty} \quad (2)$$

şeklindedir. Hız sabitinin sıcaklığa bağımlılığı genellikle Arrhenius denklemi ile açıklanır. Verilerin matematiksel olarak açıklanması üç kinetik parametre aracılığıyla gerçekleşir: Aktivasyon enerjisi (E), üstel faktör (A) ve dönüşüm fonksiyonundaki kinetik model cebirsel ifadesi $\alpha(f(\alpha))$ belirtilir. $f(\alpha)$ reaksiyon mekanizmasını gösteren bir fonksiyon, k ise Arrhenius ifadesindeki spesifik hız sabitidir. Buna göre Arrhenius hız eşitliği aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3)$$

Aynı zamanda ısıtma hızı (β) ise;

$$\frac{dT}{dt} = \beta \quad (4)$$

Eşitlik 1’de ifadeler yerine yazılırsa

$$\frac{da}{dt} = \left(\frac{da}{dT}\right) \cdot \left(\frac{dT}{dt}\right) = kf(a) \quad (5)$$

$$\frac{da}{f(a)} = \frac{A}{\beta} \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot dT \quad (6)$$

Elde edilir. İfade integre edilirse:

$$g(a) = \int_0^a \frac{da}{f(a)} = \left(\frac{A}{\beta}\right) \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (7)$$

$g(a)$ sıcaklık integrali olarak adlandırılan yeni bir fonksiyondur ve analitik bir çözümü yoktur.

$$x = E/RT \text{ yazılarak } \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \text{ değeri } \frac{E}{R} \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x^2} dx = \left(\frac{E}{R}\right) P(x)$$

'ye dönüştürülerek aşağıdaki eşitlik yazılır:

$$g(a) = \int_0^a \frac{da}{f(a)} = \frac{EAP(x)}{R\beta} \quad (8)$$

Literatürde $P(x)$ değerlendirilmiş x 'in $20 \leq x \leq 60$ aralığında $P(x)$ 'in $\log(P(x)) = -2,315 - 0,4567x$ olabileceğini vurgulanmıştır (Doyle 1962).

Kissinger–Akahira–Sunose (KAS) metodu

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \left[\frac{AR}{E} \right] - \frac{E}{RT} + \ln \frac{df(\alpha)}{d\alpha} \quad (9)$$

ifadesini kullanır. $\ln \beta/T^2 - 1/T$ grafiğinin eğiminden aktivasyon enerjisini hesaplamaktadır (Kissinger, 1956; Akahira, Sunose, 1971).

Flynn–Wall–Ozawa (FWO) metodu

$$\ln(\beta) = \ln \left(\frac{AE}{g(\alpha)R} \right) - 5,331 - 1,052 \left(\frac{E}{RT} \right) \quad (10)$$

denklemini kullanır. $\ln \beta - 1/T$ grafiklerinin eğimlerinden aktivasyon enerjileri hesaplanmaktadır.

Coats-Redfern metodu

Reaksiyonun mekanizması, Coats-Redfern (1964) tarafından önerilen yöntemden tahmin edilebilir. Kinetik parametreleri (aktivasyon enerjisi) belirlemek için Eşitlik 11 kullanır.

$$\ln(g(\alpha/T^2)) = \ln \left(\frac{AE}{\beta R} \right) - 5,331 - \left(\frac{E}{RT} \right) \quad (11)$$

Tez çalışmamızda kömür örneklerinin pirolitik bozunmasının kinetik analizi için model fitting metotlarından ve Coats-Redfern ifadesi kullanılmıştır.

E_a yani aktivasyon enerjisi aktive edilen kompleksin titreşimlerinin frekansı (A) ve reaksiyon mekanizması ($g(\alpha)$) ile ilişkilidir. Belirlenen üçlülerin anlamlı bir şekilde yorumlanabilmesi, seçilen hız denkleminin proses mekanizmasının temel özelliklerini yeterince yakalayabilmesine bağlıdır.

Tablo 5. Katı-Hal Bozunma Reaksiyonları İçin Mekanizmalar

Modeller	Sembol	$g(\alpha)$
Kimyasal kinetik		
1. mertebe	F1	$-\ln(1 - \alpha)$
2. mertebe	F2	$(1 - \alpha)^{-1} - 1$
3. mertebe	F3	$((1 - \alpha)^{-2} - 1)/2$
Difüzyon		
Bir boyutlu difüzyon	D1	a^2
İki boyutlu difüzyon	D2	$\alpha + (1 - \alpha)\ln(1 - \alpha)$
Ginstling-Brounshtein eşitliği	D4	$(1 - 2\alpha/3) - (1 - \alpha)^{2/3}$
Etkileşim Geometrisi Fazlar arası sınırlayıcı yüzey reaksiyonu		
İki boyutlu	R2	$\frac{1 - (1 - \alpha)^{1/2}}{1 - (1 - \alpha)^{1/3}}$
Üç boyutlu	R3	
Rastgele çekirdeklenme ve çekirdek büyümesi		
İki boyutlu	A2	$(-\ln(1 - \alpha))^{1/2}$
Üç boyutlu	A3	$(-\ln(1 - \alpha))^{1/3}$
Üssel çekirdeklenme		
n=2	P2	$\alpha^{1/2}$
n=3	P3	$\alpha^{1/3}$
n=4	P4	$\alpha^{1/4}$

MATERYAL ve YÖNTEM

Bu çalışma, kömürlerin detaylı analizlerinin yapıldığı farklı laboratuvar ve kurumlarda gerçekleştirilmiştir. Kimyasal analizler, Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Araştırma Laboratuvarı'nda, DAYTAM' da (Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi), Termal analiz deneyleri Bartın Üniversitesi'nde (Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi), Plastomere ve Dilatometre analizleri Karabük Kardemir A.Ş' de ve kömürlerdeki Petrografik Dağılım analizleri MTA'da (Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü) gerçekleştirilmiştir.

Materyallerin Temini

Bu çalışmada Erzurum Oltu linyiti ve Zonguldak Kozlu taşkömürü kullanılmıştır.

Kullanılacak kömür numuneleri laboratuvar tipi çeneli kırıcıda kırılmış, tanecik boyutlarını daha da küçültmek için demir havan kullanılmış ve istenilen tanecik boyutuna getirilen kömürler ASTM standart eleklerinde elenerek belirli tane boyutlarına göre sınıflandırılmıştır. Farklı boyutlardaki numuneler eleklerden alınarak hava ile teması kesmek için hava geçirmez kilitli torbalara ayrı ayrı konulmuştur. Daha sonra farklı oranlarda kömür karışımları hazırlanmıştır.

Kömür örneklerinde kömür kalitesinin belirlenmesi için elementel ve proximate (kaba) analizler yapılmıştır. Çalışmada kullanılan 200 µm tane boyutuna ait kömürlerin elementel ve proximate analiz sonuçları tabloda verilmiştir.

Tablo 6. Oltu ve Kozlu Kömür Numunelerinin Elementel ve Kaba Analizleri

	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	Nem (%)	Kül (%)	Uçucu Madde (%)	Sabit Karbon	Kalori (cal/g)
OLTU	62.46	5.04	1.37	0.55	9.12	20.27	42	28.61	5424
KOZLU	63.13	1.88	0.24	0.34	0.84	7.97	29	62.19	7610

Kömürde yapılan bu analizler, kömürün kimyasal ve fiziksel özelliklerini ve kömürün kalitesi ile kullanım potansiyelini belirlemek için yapılır. Elementel analiz ile kömürde bulunan temel elementlerin yüzde cinsinden miktarları belirlenir. Özellikle karbon (C), hidrojen (H), azot (N), kükürt (S) ve oksijen (O) elementleri dikkate alınır. Kaba analiz ile kömürde bulunan nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon gibi temel bileşenlerin yüzde cinsinden miktarları belirlenir.

Tabloda verilen analiz sonuçlarına göre taşkömürü, linyite kıyasla daha yüksek enerji içeriği ve sabit karbon içeriğine, daha düşük nem, kül ve uçucu madde içeriğine sahip olduğu görülmektedir. Linyit ise taşkömürüne göre daha yüksek uçucu madde içeriğine sahiptir.

Kömür numunelerine ait petrografik analiz sonuçları ise Tablo 7 ve Tablo 8’de gösterilmektedir.

Tablo 7. Linyit ve Taşkömürü Örneklerinde Maseral Madde Dağılımı

	Vitrinit (% vol)	İnertinit (% vol)	Liptinit (% vol)
Oltu	75	8	6
Kozlu	65	22	10

Linyit kömürlerde (Oltu kömürü için) vitrinit aslında hüminit olarak ifade edilmektedir.

Tablo 8. Linyit ve Taşkömürü Örneklerinin Mikrolitotip Dağılımı

	%	Oltu	Kozlu
Vitrit		45	34
Liptit		0	0
İnertit		0	5
Klarit		3	9
Vitrinertit		4	18
Durit		0	0
Duraklarit		31	29
Vitrinertoliptit		0	0
Klarodurit		0	0
Karbominerit		17	17

Çalışmada Kullanılan Kömür Karışımlarının Hazırlanması ve Deneysel Prosedür

Çalışmada 200 µm tane boyutuna sahip Oltu linyiti ve Kozlu taşkömürü belirli oranlarda hazırlanmıştır. Hazırlanan bu numuneler hassas terazide tartılıp homojen bir karışım elde edilinceye kadar karıştırılmıştır. Karışımların ve saf kömürlerin koklaşabilme özellikleri serbest şişme, gray-king, pılastometre ve dilatometre gibi analizlerle belirlenmeye çalışılmıştır. Hazırlanan bu karışımlar aşağıdaki gibidir:

1. Numune: % 100 Oltu kömürü
2. Numune: % 80 Oltu +% 20 Kozlu
3. Numune: % 70 Oltu +% 30 Kozlu
4. Numune: % 60 Oltu +% 40 Kozlu
5. Numune : % 50 Oltu +% 50 Kozlu

6. Numune: % 60 Kozlu + % 40 Oltu
7. Numune: % 70 Kozlu + % 30 Oltu
8. Numune: % 80 Kozlu +% 20 Oltu
9. Numune: % 100 Kozlu

Bu kömürlerin ve karışımların koklaşabilme özelliklerinin yanında kok olarak üretildikleri zaman nasıl bir yanma davranışı sergileyeceklerini görebilmek için 1000°C’de 3.5 saat bekletilerek yani piroliz edilerek karbonize katılar üretilmiştir. Bu fırından çıkan örnekler TG-DTG/DTA cihazında hava ortamında yanma davranışları incelenmiştir.

Kömürün Kaba Analizleri

Nem analizi

Kömürdeki toplam nem tayini ASTM D3302 standart test metoduna göre gerçekleştirilmiştir. Cam numune kapları 105°C da sabit tartıma getirildikten sonra içine 1 gr kömür numunesi konulmuştur. Kömür numuneleri ince bir tabaka oluşturacak şekilde cam kap içinde yayılmıştır. Numune kaplarının kapakları yarı açık şekilde daha önce 105°C’ye ayarlanmış etüvde 3 saat bekletilmiştir. 3 saatin sonunda etüvden çıkarılan cam kapların ağzı kapatılarak desikatörde soğuması için bekletilmiştir

Kül analizi

Kömürde yapılan kül tayini ASTM D3174 standart test metoduna göre yapılmıştır. Bu tayinde, 750°C de sabit tartıma getirilmiş bir porselen kroze içine ince bir tabaka meydana getirecek şekilde tartılmış 1 g kömür örneği yayılmıştır. Kömürde yüksek kalsit ve pirit oranları mevcutsa kükürdün külde bağlı kalmasına engel olmak için ısıtma iki basamaklı olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Önce kroze ağzı açık bir şekilde sıcaklığı 500°C olan kül fırınına yerleştirilmiş ve bu sıcaklıkta 1 saat boyunca tutulmuş, bu süre aralığında kömür numuneleri 30 dakikada bir karıştırılmıştır. Sonra sıcaklık 750°C ye ayarlanarak bu sıcaklıkta 2 saat bekletilmiştir. Kroze kül fırınından çıkarılıp desikatörde soğutulup ve tartılmıştır. Kül yüzdesi;

$$\text{Kül miktarı (\%)} = b/a \times 100$$

Burada a alınan örneğin, b ise külün ağırlığıdır.

Uçucu madde analizi

Kömürdeki uçucu madde miktarının tayini ASTM D3175 standart test metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 200 µm tane boyutunda 1gram kömür örneği porselen kroze içine konulmuştur. Kömür örneğinin hava ile temasının engellenmesi için krozenin ağzı kapatılmıştır. 950°C sıcaklığına ulaşmış fırının içine kroze kapağı ile birlikte konularak 7

dakika boyunca fırında bekletildikten sonra çıkartılıp soğuması için desikatöre alınmıştır. Daha sonra tartım yapılmıştır ve örneğin uçucu madde yüzdesi hesabı için;

$$\text{Uçucu madde (\%)} = [(a-b)] \times 100$$

Burada a alınan örneğin ağırlığı, b ise fırından çıktıktan sonraki ağırlığının g miktarıdır.

Sabit karbon

Kömürdeki uçucu maddeler uzaklaştırıldıktan sonra arta kalan malzemede bulunan karbondur. Bu kömürün organik bileşiklerinin bozunma artıklarını temsil eder ve az miktarda N, S, H ve olasılıkla oksijeni de içermektedir. Sabit karbon doğrudan belirlenemez. Basitçe kuru kömürde 100'den bütün diğer bileşenlerin (nem, uçucu madde ve kül) miktarının çıkarılmasıyla hesaplanmaktadır.

$$\text{Sabit karbon (\%)} = 100 - (\% \text{ Nem} + \% \text{ Kül} + \% \text{ Uçucu Madde})$$

Kalori tayini

Şu anda en yaygın kullanılan yöntem, kömürün oksijen ortamında kalorimetre bombasında yanmasıdır. Bu yöntem, yakıt bir bomba içinde basınç altında saf oksijenle sabit hacimde yanması esasına dayanmaktadır. Bu çalışmada şekilde gösterilen IKA C2000 model kalorimetre cihazı kullanılmıştır.



Şekil 13. IKA C2000 model kalorimetre

Koklaşabilir Kömür Analizleri

Serbest şişme indeksi

Deney için 200 µm tane boyutunda hazırlanmış olan 9 farklı kömür karışımı numunesinden 1 gram tartılarak krozelere konulmuştur. Krozedeki kömürün yüzeyini

düzleştirmek için kroze 12 kez hafifçe tezgaha vurularak kroze içindeki kömürün hava ile temasını kesmek için krozenin üzeri deliksiz bir kapak ile kapatılmıştır. Sıcaklığı 820°C'ye ayarlanan fırına yerleştirilmiştir. Krozedeki kömür numunelerinin uçucu maddeleri uzaklaşmaya kadar 2,5 dakika fırında bekletilmiş süre sonunda fırından kroze çıkarılmıştır. Kroze, soğuduktan sonra kroze içindeki kömür kalıntısı dışarı alınmıştır.

Kömür numuneleri, standart profiller ile karşılaştırılarak kömürün şişme sayısı (FSI değeri) belirlenmiştir. Kömür kalıntılarında toz halinde olanlar 0 şişme sayısı ile kabarmış olan numuneler ise en uygun şişme sayısı ile ifade edilmişlerdir.

Gray- King analizi

Bu yöntem tek bir kömür türü ya da kömür karışımlarının koklaştırılması sonucunda elde edilen kalıntıların boyut ve hacimlerinin karşılaştırılmasında kullanılmaktadır. Bu deney için 200 µm tanecik boyutundaki örnekler yaklaşık olarak 10 gr tartılarak 15 cm boyutunda, yüksek sıcaklıklara dayanımı olan cam tüplere konuldu. Cam tüpteki kömürün hava ile temasının engellenmesi için tüpün ağzı cam yünü ile kapatıldı. Yüksek sıcaklık fırını ilk etapta 325°C'ye ayarlandı. Fırın 325°C'ye gelince cam tüp ağzı kapalı ve yatay konumda fırına konuldu ve fırının sıcaklığı 600°C'ye ayarlandı. Sıcaklık 600°C'de 15 dakika boyunca fırında bekletildi. Sürenin sonunda cam tüp fırından çıkarılıp soğuması için bekletilmiştir. Cam tüp soğuduktan sonra kömür kalıntısı tüpten çıkarılıp standart şekillerle karşılaştırılarak Gray- King kok tipi belirlenmiştir.

Dilatometre analizi

Dilatometrik ölçümler ASTM D5515-22 standart test ölçümlerine uygun olarak Kardemir'de (Karabük Demir Çelik Sanayi ve Ticaret A.Ş.) gerçekleştirilmiştir.

Analiz numunesi 250 µm tane boyutunda 50 g kömürden oluşmaktadır. Uygun boyutlara getirilmiş kömür örneğinden 60 mm'lik kömür kalemi hazırlanır. Bu kömür kalemi hazırlanırken bir karıştırma kabına 2 g kömür eklenir ve kömür kabın altına eşit şekilde yayılır. Kömüre yaklaşık 1 mL saf su eklenir. Bir metal spatula kullanılarak kömür ve su homojen bir karışım elde edilinceye kadar karıştırılır. 8 g kömür daha eklenir ve metal spatula yardımı ile homojen bir karışım oluşana kadar tekrar karıştırılır. Hazırlanan nemli kömür örneği 70 mm uzunluğunda kalem kalıbına dökülür ve sıkıştırılarak hazırlanır. Kömür kalemi kalıptan çıkarılır ve kömür kalem uzunluğunu kesmeyi, kesilmiş kalem ağırlığını daha sonra ölçmeyi kolaylaştırmak için bir düzeltme bloğuna nazikçe yerleştirildikten sonra kömür kalemi 60 mm uzunluğunda kesilir.

Dilatometre cihazı şu parçalardan oluşmaktadır. Dilatometre fırını, oksidasyona dayanıklı, yüksek erime noktasına sahip, 65 mm çapında alüminyum bronz silindirik bir blok içerir. Fırın çekirdeğinin uzunluğu, kullanılan retort tüplerinin uzunluğuna bağlı olarak 400 mm ile 460 mm arasında değişebilir.

Retort tüpü, çelikten yapılmış, iç çapı $8.00 \text{ mm} \pm 0.05 \text{ mm}$ ve dış çapı $14.50 \text{ mm} \pm 0.05 \text{ mm}$ olan dikişsiz bir tüptür. Üst kısmında bir destek yaka ve tabanında gaz geçirmez, vida ile takılan bir tıpa kabiliyetine sahip olmalıdır. Retort tüpünün minimum uzunluğu 345 mm olmalı ve fırına yerleştirildiğinde yalnızca yaka tarafından desteklenmelidir.

Piston, bir çelik çubuktan işlenmiş olarak $7.80 \text{ mm} \pm 0.05 \text{ mm}$ çapında üretilir. Pistonun, mekanik kayıt veya transdüser- dönüştürücü montajının 30 mm kömür kalem yüksekliğini kaydetmesine izin verecek kadar uzun olması gerekir. Piston ve mekanik kayıt veya transdüser- dönüştürücü montajı, $150 \text{ g} \pm 10 \text{ g}$ ağırlığında olmalıdır. Pistonun çapı 7.65 mm'den küçük olduğunda piston atılmalıdır. Piston ve retort tüpü, eşleştirilmiş bir set olarak işaretlenmeli ve her ikisi de üzerine basılmış kimlik bilgileri taşınmalıdır. Montajlandığında, retort tüpünün üst kısmıyla aynı hizada olacak şekilde, piston üzerinde Birinci Katman Referans İşareti (BLRM) adı verilen bir çizgi bulunmalıdır. Pistonun altından BLRM'ye olan mesafe, tapa yerleştirilmiş retort tüpünün delik uzunluğunu ifade eder (D05 Committee, t.y.-a).

Test prosedürü

Temizlenmiş dilatometre retortu ve piston montajı kullanılarak test düzeneği hazırlanır. Eşleşen pistonun retort tüpünde serbestçe kaydığından doğrulandığından emin olunur. Hazırlanan kömür kalemleri retort tüplerine yüklenir. Kömür kalemi hazırlıkları tamamlandıktan sonra kesilmiş kömür kalemleri ile dolu retort tüpü ve piston montajları, önceden ısıtılmış 315°C 'ye ayarlanmış dilatometre fırınına yüklenir. Piston yüksekliğini ölçmek için kullanılan mekanizma takılır ve piston yüksekliği okuması $0 \%D \pm 5 \%D$ olarak ayarlanır. Isıtma kontrolü, retort tüpleri ve piston montajı yüklendikten sonra fırın sıcaklığının 10 dakika içinde 315°C set noktasına geri dönmesini sağlayacak şekilde ayarlanmalıdır. Set nokta sıcaklığına ulaşıldığında hemen sıcaklık kontrol programı başlatılır. Dilatasyon sürecinin tamamlanmasından sonra pistonun hareketi 5 dakika boyunca algılanamıyorsa test sonlandırılmalıdır. Dilatasyon olmadığı durumda, test fırın sıcaklığı 500°C 'ye ulaştığında da sonlandırılmalıdır. Dilatasyon analizi sıcaklık ve yükseklik verilerinden, sertleşme (T1), maksimum büzülme (T2), maksimum genleşme (T3) sıcaklıklarını, yüzde büzülme (%C) ve yüzde genleşme (%D) değerleri belirlenir ve kaydedilir.

Plastometre analizi

Bu deney ASTM D2639 standart test yöntemine uygun olarak yapılmış, bu yöntem kömür ve kok kömürlerinin plastikleşme indeksini belirlemek için kullanılmıştır. Bu test yöntemi Gieseler Plastometre adı verilen özel bir cihaz kullanılarak Kardemir'de (Karabük Demir Çelik Sanayi ve Ticaret A.Ş.) gerçekleştirilmiştir.

Gieseler Plastometresi, retort, plastometre kafası, fırın ve yükleme cihazından oluşmaktadır. Retort, içerisinde test numunesinin bulunduğu çelikten imal edilmiş ve dört temel parçadan oluşmaktadır.

Retort Kupası: Silindirik yapıda tasarlanmıştır ve iç çapı 21.4 mm (± 0.08 mm) ile belirlenmiş, derinliği 35.0 mm olan bir haznedir. Ayrıca, dış yüzeyindeki dişler sayesinde retort kapağına bağlanır. Retort Kapağı: Retort kupasına içten dişlilerle bağlantı yapabilmesi için iç çapı 9.53 mm (± 0.08 mm) olan bir kapaktır. Aynı zamanda dış yüzeyi, varil ve retort kupası arasında bağlantıyı sağlamak için dış dişlilere sahiptir. Varil (Silindirik Boru): 121 mm uzunluğunda ve iç çapı 9.53 mm (± 0.08 mm) olan bir silindirik yapıdır. Üst kısmında, plastometre mili için bir yuva bulunur ve bu yuvanın iç çapı 12.7 mm'dir. Çelik Karıştırıcı: Dört adet "rabita" koluna sahip, çelikten yapılmış bir karıştırıcıdır. Alt kısmı 60° açıyla şekillendirilmiş olup, mil çapı 3.96 mm ve alt rabita kolu ile kazanın dibinden 1.59 mm mesafe bırakacak şekildedir.

Plastometre kafası, bir sabit hızlı motor ve histeresis fren içerir. Fren torku, 29 g·cm ile 2.90 g·cm arasında ayarlanabilir ve manyetik bir sayıcı ile torkun hassas bir şekilde ölçümü sağlanır. Fırın, elektrikle ısıtılan fırın, 300°C ile 550°C arasında dakikada ortalama 3.0°C ($\pm 0.1^\circ\text{C}$) ısıtma hızı sağlar. Fırın içerisinde yarı yarıya kurşun ve kalaydan oluşan bir eriyik lehim banyosu bulunur. Yükleme Cihazı, kömürün eşit bir şekilde kazana yerleştirilmesini sağlayan bir yükleme cihazı mevcuttur. Toplam 10 kg yükleme yükü altında sıkıştırma yapılabilir ve sıkıştırma sonrası kazan ve içeriği rahatlıkla çıkarılabilir (D05 Committee, t.y.-b).

Test prosedürü

Deneyde kullanılacak kömür örnekleri kullanılmadan önce hava ile kurutulur. Havada kurutmadan sonra numune 500 g'dan az olmayacak şekilde küçültülür. Bu 500 g'lık kısım dörde bölünerek 125 g olacak şekilde azaltılır ve 425 µm elekten geçirilir ve 5 g'lık örnek hazırlanır.

Hazırlanan kömür numunesinden 5 g krozeje doldurulur. Kafes kömürün üzerine indirilir ve sıkıca bastırılır. Ardından 10 kg ağırlık ile 15 dakika boyunca kömür numunesi sıkıştırılır, ardından yükleme cihazı çıkarılır. Karıştırıcı oynatılmadan plastometrenin

döndürme torkunu veren motorun ağzındaki ayağa geçirilip vidalanır. Plastometreye vidalanan kroze içinde ki örnek, karıştırıcı ile birlikte 300°C de tutulan erimiş lehim banyosuna daldırılır. sıcaklık sensörü uygun bir şekilde yerleştirilir. Isıtma kontrolü, banyonun retortuna daldırılmasından sonra ilk sıcaklığın 10 dakika $\pm$ 2 dakika içinde tekrar elde edilmesini sağlayacak şekilde ayarlanmalıdır. Sonrasında, retort toplamda 3.0°C/dak $\pm$ 0.1°C/dak hızla ısıtılır. Analiz edilen kömür numune testinde, başlangıç yumuşama ve katılaşma sıcaklıkları arasında 1 dakikalık aralıklarla sıcaklık ve karıştırıcı rotasyon ölçümleri gerçekleştirilmelidir. Sıcaklık artışıyla birlikte, numune örneği akışkan hale gelene kadar karıştırıcı hızla dönecektir. Ancak, örnek akışkan halden çıkıp katılaşmaya başladığında karıştırıcı dönme hızı azalacak ve nihayetinde duracaktır. Bu süreç, numunenin termal davranışının kritik noktalarını dikkatlice belirlemek ve plastik özelliklerin incelenen sıcaklık aralığı boyunca izlenmesini sağlamak amacıyla yapılmaktadır.

BET (Yüzey alanı ölçümü) analizi

Brunauer-Emmett-Teller (BET) teorisi, katı veya gözenekli malzemelerin yüzey alanını ölçmek için kullanılmaktadır. Bir malzemenin yüzey alanı, o katının çevresiyle nasıl etkileşime gireceğini etkilediğinden, fiziksel yapıları hakkında önemli bilgiler verir. Çözünme oranları, katalitik aktivite, nem tutma ve raf ömrü gibi birçok özellik genellikle bir malzemenin yüzey alanı ile ilişkilendirilir. Katıların tasarımı ve üretimi için kritik öneme sahip olan yüzey alanı analizi, malzeme karakterizasyonunda en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir (Anonymous2023).

BET analizi, temel bilimler ve mühendislik alanlarında, ayrıca birçok diğer alanda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Özellikle ilaç ve medikal implant, elektronik, jeoloji, madencilik, karbon siyahı, seramikler, plastik ve polimerler, yapı malzemeleri, boya ve kaplamalar, filtreleme teknolojileri, katalizörler, piller, yakıt hücreleri, nanotüpler gibi araştırma ve uygulama alanlarında katı malzemelerin yüzey alanı analizi için önemlidir. BET analizi, materyallerin yüzey özelliklerinin anlaşılması, gözenekli yapıların boyut ve dağılımlarının belirlenmesi, adsorpsiyon ve absorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, katı-gaz etkileşimlerinin anlaşılması ve malzeme performansının geliştirilmesi gibi çok çeşitli önemli uygulama alanlarına sahiptir.



Şekil 14. BET yüzey alanı ölçüm cihazı (DAYTAM)

BET Denklemi, numunenin yüzey alanını belirlemek için izotermden elde edilen bilgileri kullanır; burada X belirli bir bağıl basınçta (P/P_0) adsorbe edilen azotun ağırlığı, X_m standart sıcaklık ve basınçta (STP) adsorbe edilen gaz hacmi olan tek katmanlı kapasite ve C sabittir (STP, 273 K ve 1 atm olarak tanımlanır.) (Anonymous, 2016).

$$\frac{1}{X[(P_0/P) - 1]} = \frac{1}{X_m C} + \frac{C - 1}{X_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

Bu çalışmada numunelerin yüzey alanı, gözenek hacmi, gözenek boyut dağılımını belirlemek için Brunauer, Emmett ve Teller (BET) metodu ile elde edilmiştir. Analizler Micromeritics 3 Flex marka cihazla gerçekleştirilmiştir.

Termal analiz yöntemleri ile yanma davranışının incelenmesi

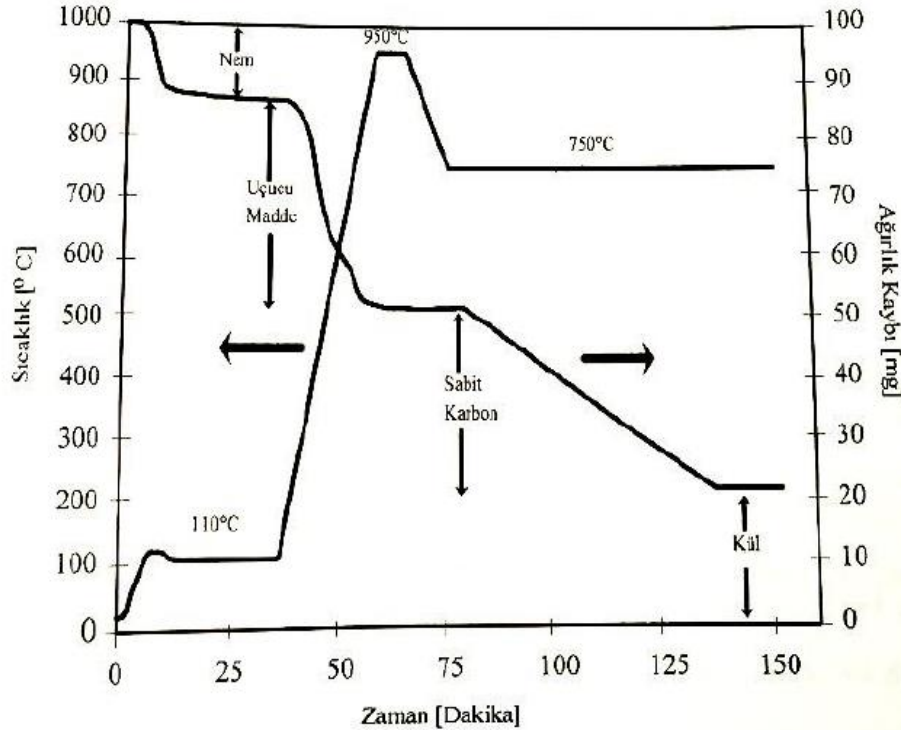
Termal analiz teknolojisi, malzemenin fiziksel veya kimyasal reaksiyon hızını araştırmak için kullanılan bir yöntemdir. Hem izotermal hem de izotermal olmayan koşullarda kullanılabilen bu teknolojinin, analizde hızlı, operasyonda basit ve örnek sayısında daha az olma gibi avantajlara sahip olduğu düşünülmektedir. Bu yüzden son yarım yüzyılda büyük ölçüde geliştirilmiştir (Ming-gao vd., 2009).

Termal analiz, bir maddenin kontrol edilen bir sıcaklık programına tabi tutulduğunda, maddenin fiziksel özelliklerinin sıcaklığa bağlı olarak nasıl değiştiğini inceleyen bir tekniktir. Bu analiz yöntemleri özellikle polimerler, alaşımlar, kil mineralleri, mineral kompleksleri, seramik malzemeler ve yakıtlar gibi çeşitli malzemelerin ürün kalitesini kontrol etmek amacıyla kullanılır (Kurt, 2014).

Termogravimetri (TG), diferansiyel termal analiz (DTA) ve diferansiyel termogravimetri, yanma sürecindeki kömürlerin karakterizasyonunda yaygın olarak kullanılan

yöntemlerdir (Iordanidis vd., 2001). Termal analizde, TG (Termogravimetri) eğrileri, malzemenin sıcaklığa bağlı olarak ağırlık kaybını gösterir. Bu eğrilerin incelenmesiyle ağırlık kaybının sıcaklıkla nasıl değiştiği belirlenir. DTA (Diferansiyel Termal Analiz) eğrilerinde, nem çıkışına ait endotermik pikler ve yanma prosesine ait ekzotermik pikler gözlenir. Bu pikler, malzemenin sıcaklığa göre nasıl enerji değişiklikleri gösterdiğini ifade eder. DTG (Diferansiyel Taramalı Gravimetri) eğrileri, sıcaklığa karşı türevsel kütle verilerini içerir ve malzemenin yanma hızını yansıtır.

TG/DTG eğrileri, genellikle üç farklı reaksiyon bölgesini yansıtmaktadır. İlk bölge, kömür örneğinde bulunan nemin buharlaşmasını gösterir. İkinci bölge, birincil reaksiyonların meydana geldiği bölge olarak adlandırılır. Üçüncü bölge ise, kömürde bulunan mineral maddenin bozunmasını yansıtır. Bu analiz yöntemleri, malzemenin termal davranışını anlamak ve yanma/piroliz süreçlerini değerlendirmek için kritik öneme sahiptir. (Kurt, 2014)(Kurt 2014)(Kurt, 2014). TG ve DTG verileri kullanılarak, kömürün hızlı bir analizi de gerçekleştirilir. Bu hızlı analiz sırasında, belirli bir sıcaklık, zaman ve gaz atmosferinde meydana gelen ağırlık değişimleri ölçülür ve bu tür analizler için TG yöntemi oldukça uygun bir seçenektir. Şekil 18' de, kömürün hızlı analizi sonucunda elde edilen nem, uçucu madde, sabit karbon ve kül miktarları TG eğrisi ile gösterilmektedir (Kurt, 2014).



Şekil 15. Kömürün kısa analizini gösteren TG eğrisi

Bu çalışmada HITACHI STA-7300 marka cihazla analizler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 16. Termal analiz HITACHI STA-7300 cihaz

ARAŞTIRMA BULGULARI

Elementel Analiz ve Kok Kalitesi

Tablo 6, 7 ve 8’de Oltu ve Kozlu kömürleri için elementel ve maseral analizleri yer almaktadır. Kaliteli bir kok yapımında kömürün kül, nem, uçucu madde içeriği önemli bir rol oynamaktadır. Nem içeriğindeki azalma, kömürün kalitesinde önemli bir iyileşme anlamına gelir çünkü nem, kalorifik değeri ve diğer bileşenlerin konsantrasyonunu etkilemektedir. Kok yapımında kül miktarının yaklaşık olarak %10’dan daha düşük olması beklenmektedir (Nasirudeen&Jauro, 2011). Çünkü çelik yapımında kül miktarı hem cüruf hacmini hem de bileşimini önemli ölçüde etkileyecektir.

Koklaşma özelliği ve metalurjik kok üretimi bakımında vitrinit grubu önemli bir maseraldır. 350-550°C arasında bu kısım plastikleşerek kömüre koklaşabilme kabiliyetini kazandırmaktadır. Ancak iyi kalitede kok üretimi için reaktif ve inert komponentlerin kömür içerisinde uygun oranda bulunması gerekmektedir. İnert komponent miktarındaki yetersizlik kok mukavemetini azaltmaktadır. Çünkü koklaşma esnasında gaz çıkışı nedeniyle kömür bünyesinde büyük boşluklar oluşmakta, eğer yeteri kadar inert komponent bulunmuyorsa meydana gelen çok gözenekli yapı kok sağlamlığını düşürmektedir. İnert komponentlerin çok fazla olması halinde de aynı durum ortaya çıkmakta, inert komponentleri saracak yeterli reaktif komponent olmaması nedeniyle elde edilen kokun mukavemeti düşük olmaktadır.

Serbest Şişme İndeksi (FSI) Analiz Sonuçları

Serbest şişme indeksi (FSI) ve dilatasyon, kömür ya da kömür karışımlarından elde edilen kokun mukavemetinin önceden belirlenmesinde kullanılan analizlerdir. Serbest şişme indeksi (FSI), kömürün belirli koşullar altında ısıtıldığında hacmindeki artışının ve kok oluşturma kapasitesinin bir göstergesidir ve 1’den 9’a kadar çeşitli standart değerler atanır (ASTM D-720; ISO 335) (Samuel O.O, Olugbenga, E.A., 2017).

Literatürde FSI değerinin hem kömür rankına hem de kömür türüne bağlı olduğu ifade edilmektedir (Nasirudeen, B., Jauro, A., 2011). Kok üretimi için tek bir kömür kullanılacaksa, FSI değeri için bir ara değer (4-6) arzu edilmektedir. Çünkü FSI değeri düşük olan kömür yeterli gözenekliliğe sahip olurken, FSI değeri yüksek olan kömürde ise gözeneklilik düşük olacaktır. Örneklerin gözenekliliği BET analizi bölümünde detaylı bir şekilde ele alınacaktır.

Şekil 17’de dokuz adet kömür ve kömür karışımlarının serbest şişme deneyinden sonraki görüntüleri yer almaktadır. %100 Oltu kömürünün FSI değeri 0’dır. Yani hiçbir yapışma ve kabarma meydana gelmemiştir. %100 Kozlu kömürünün FSI değeri ise 6 olarak belirlenmiştir. 6 veya daha yüksek FSI değeri, iyi kok oluşturma yeteneğini göstermektedir. FSI değeri, kömürleri (0–2) zayıf, (2–4) orta ve (4-9) güçlü olarak sınıflandırılmaktadır.

Literatürde FSI değerinin önceden tahmin edilmesi için aşağıdaki eşitlik verilmektedir (Khorami, *et al.* 2011).

$$FSI=10.97- 0.313.Nem - 0.091.Kül - 0.103.Uçucu Madde \quad (16)$$

Bu eşitlikten faydalanarak %100 Oltu ve %100 Kozlu kömürleri için FSI değeri sırasıyla 0.8 ve 6.1 olarak hesaplanmıştır. FSI standartlarıyla karşılaştırarak elde ettiğimiz sonuçlarla (16) eşitliğinden elde ettiğimiz sonuçların birbirleriyle uyumlu oldukları anlaşılmaktadır. Hazırlanan karışımların FSI değerleri ise karışımdaki Kozlu kömür oranının artmasıyla beraber artmaktadır.



a. %100 Oltu kömür numunesi (0)



b. %80 Oltu- %20 Kozlu kömür karışımı (1)



c. %70 Oltu- %30 Kozlu kömür karışımı (2)



d. %60 Oltu- %40 Kozlu kömür karışımı (2.5)

Şekil 17. Kömürlerin ve karışımların serbest şişme indeksi analiz sonuçları



e. %50 Oltu- %50 Kozlu kömür karışımı (3.5)



f. %60 Kozlu- %40 Oltu kömür karışımı (4.5)



g. %70 Kozlu- %30 Oltu kömür karışımı (5)



h. %80 Kozlu- %20 Oltu kömür karışımı (5.5)



ı. %100 Kozlu kömür numunesi (6)

Şekil 17. Kömürlerin ve karışımların serbest şişme indeksi analiz sonuçları (devamı)

Oltu kömürüne %20'lik Kozlu kömürünün ilave edilmesi kömürün yapışabilmesini sağlayarak FSI değerini 1'e çıkarmıştır. Ancak %60 Kozlu ilavesiyle FSI değeri 4.5'e yükselmiştir. Yukarıda da ifade edildiği gibi kok üretiminde kullanılacak karışımların FSI değerlerinin 4 ile 6 arasında olması beklenmektedir.

Gray-King Kok Analizi Sonuçları



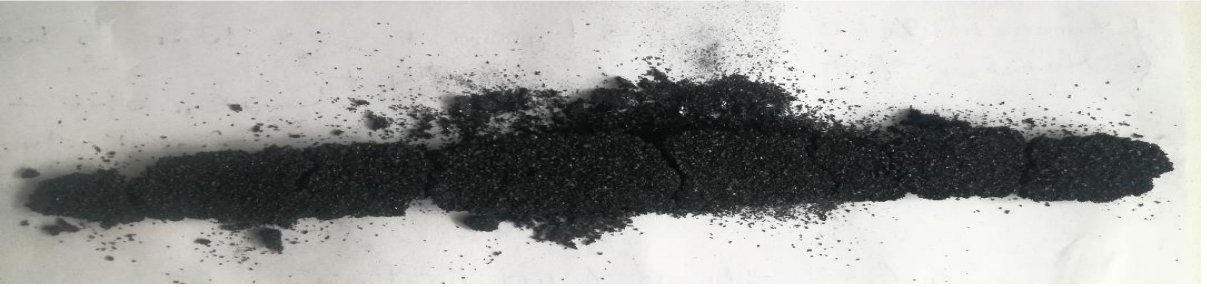
a. %100 Oltu kömür numunesi (A Tipi)



b. %80 Oltu- %20 Kozlu kömür karışımı (A tipi)



c. %70 Oltu- %30 Kozlu kömür karışımı (B Tipi)

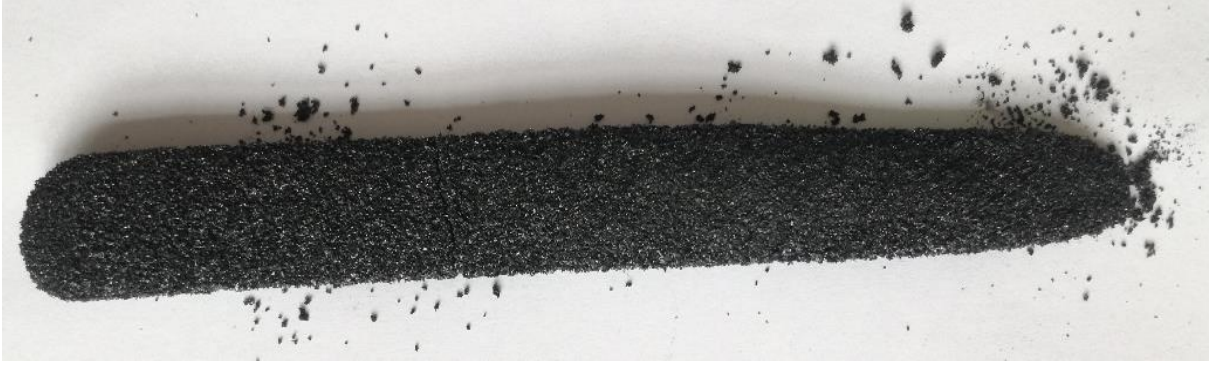


d. %60 Oltu- %40 Kozlu kömür karışımı (B Tipi)



e. %50 Kozlu- %50 Oltu kömür karışımı (C Tipi)

Şekil 18. Kömürlerin ve karışımların Gray- King analizi



f. %60 Kozlu- %40 Oltu kömür karışımı (D tipi)



g. %70 Kozlu- %30 Oltu kömür karışımı (E Tipi)



h. %80 Kozlu- %20 Oltu kömür karışımı (G tipi)



ı. %100 Kozlu kömür numunesi (G Tipi)

Şekil 18. Kömürlerin ve karışımların Gray- King analizi (devamı)

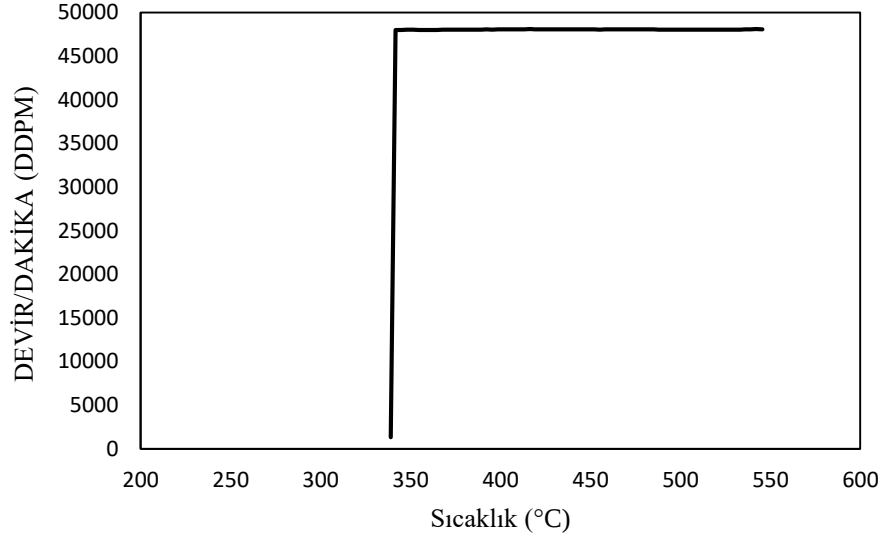
Kok üretimine elde edilecek kokun özelliklerini kömür karışımlarıyla ilişkilendirmek gerekmektedir. Özellikle kok oluşumu sırasında ortam sıcaklığının yaklaşık 1000°C'ye kadar ulaşması ve bu esnada meydana gelen karmaşık reaksiyonlar önemli olacaktır. Kokun yapısal değişiminde 600°C oldukça önemli bir sıcaklıktır. 600°C'den daha düşük sıcaklıklarda

aromatik halka yapılarından yan alifatik zincirlerin kırılması, büyük uçucuların salınması, plastik maddelerin oluşumu ve katılaşmasına yol açarak geride aromatik yapı açısından zengin bir kok bırakacaktır. Daha yüksek sıcaklıklarda, sınırlı uçucu madde salınımıyla aromatik yapının yoğunlaşmasını gerçekleştirmektedir. Bu nedenle 600°C'de oluşan kokun morfolojisi koklaşmada önemli bir ara durumdur. Gray - King testinin 600°C'de kok tipini karakterize etmek için geliştirilmiş olması bu sebeplere bağlıdır (Xiang, 2021).

Şekil 18'de kömür ve karışımları için yapılan Gray - King deneyinden sonra elde edilen görüntüler yer almaktadır. Buna göre %100 Oltu kömürü ve %80 Oltu-%20 Kozlu karışımı Tip A'dır, yani hiçbir yapışma meydana gelmemiştir. Karışımda Kozlu kömür oranı arttıkça Gray - King referans numaraları da artmaktadır. Tip B yapışma güçlükle meydana gelmiştir, ana kütlede yanında bazı parça ve tozlar vardır, Tip B zayıf koklaşma anlamına gelmektedir. Tip C'de kömür yapışmıştır; ancak kolaylıkla kırılabilir; Tip D'de kömür orta derecede sert ve büzülmüştür. Tip C ve D zayıf koklaşmadır. Tip E serttir, çok büzülmüş ve genellikle çok çatlaklı bir yapı elde edilmiştir. Tip F sert, güçlü ve büzülmüş bir yapıdır ancak çatlaklar da olabilir; Tip G ise kömür karışımının başlangıçtaki hacmini korur ve iyi kaynaşmış, sert ve güçlüdür. Metalurjik kokun büyük parça boyutunda olması ve yüksek mekanik dayanıma sahip olması gerektiğinden A-F Tipleri bu gereksinimi karşılamamaktadır. Tip G, metalurjik kok için uygun bir adaydır ve az sayıda çatlak içerdiğinden en çok tercih edilendir (Xiang, *et al.* 2021). Tip G, G_x olarak adlandırılan 10 alt kategoriye ayrılabilir; burada x, 1'den 10'a kadar tam sayıdır ve G₁₀ en güçlü koktur.

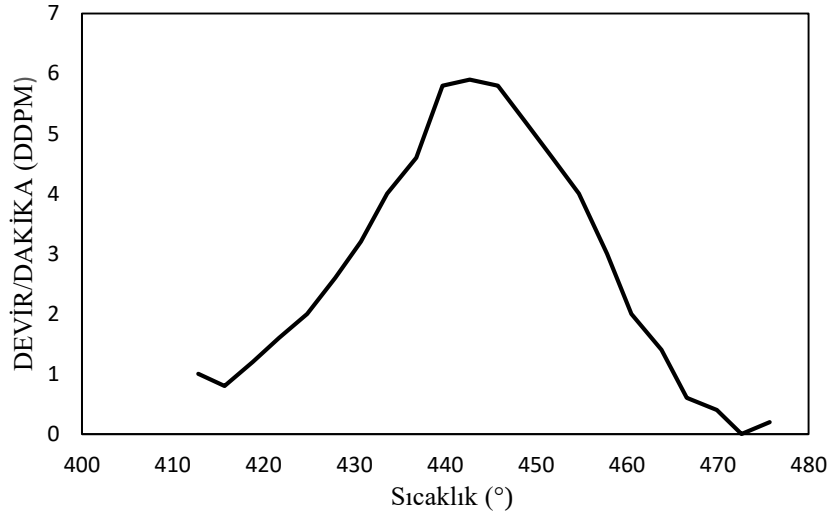
Plastometre Analizi Sonuçları

Ham kömürler ve kömür karışımlarının plastometrik özellikleri Şekil 19'dan Şekil 23'e kadar gösterilmektedir. Plastometre deneyleri Karabük Demir Çelik fabrikasında yaptırılmıştır. Kömürlerin FSI ve Gray- King deneylerinden sonra özellikle Oltu kömür oranının fazla olduğu kömür karışımlarına bu analiz yaptırılmamıştır. %100 Oltu, %50, %70, %80 ve %100 Kozlu kömür örneklerinin sonuçları yer almaktadır.



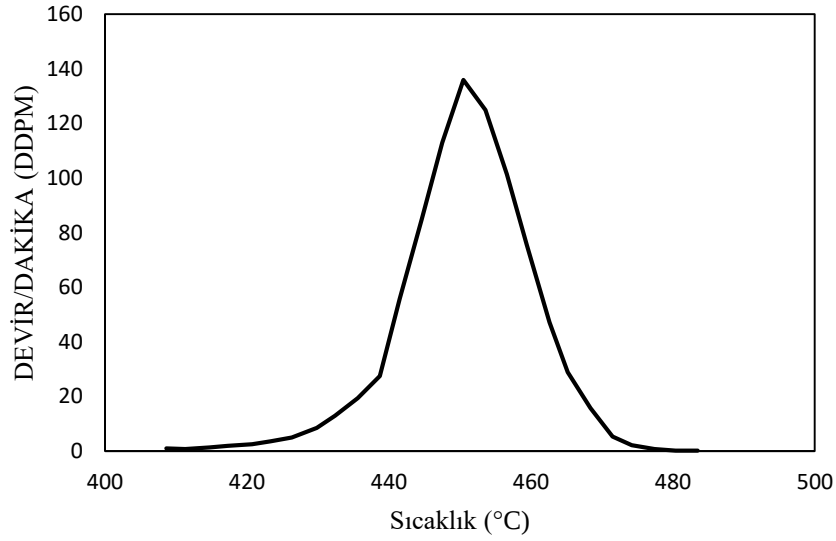
Şekil 19. %100 Oltu kömür numunesine ait plastometre eğrisi

Şekil 19'daki verilere göre %100 Oltu kömürünün yumuşama sıcaklığı, max. akışkanlaşma sıcaklığı, katılaşma sıcaklığı bulunmamıştır. Bununla beraber max. akışkanlık değeri de bulunmamaktadır.



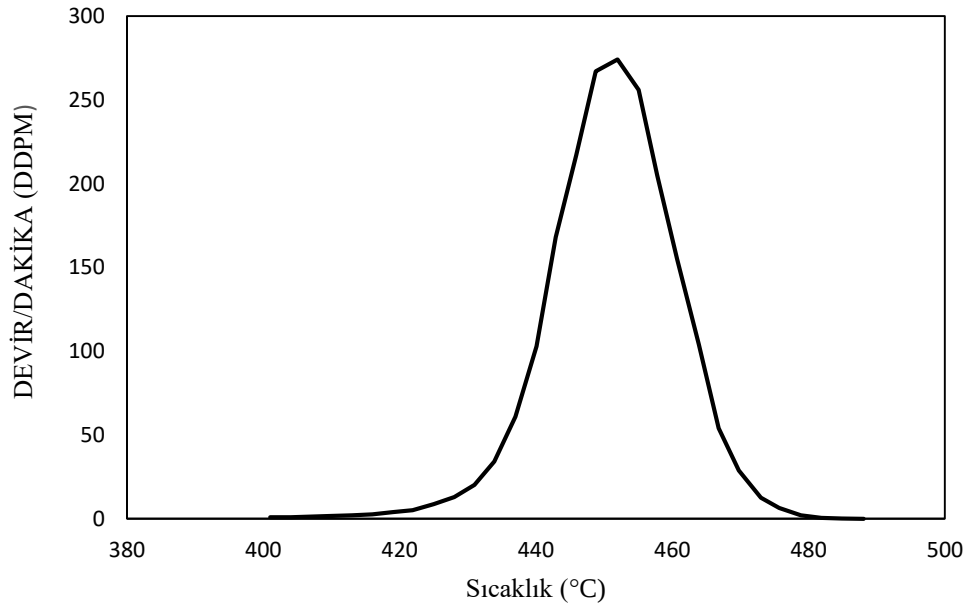
Şekil 20. %50 Oltu- %50 Kozlu kömür karışımına ait plastometre eğrisi

Şekil 20'deki verilere göre %50 Oltu - %50 Kozlu Yumuşama Sıcaklığı 413°C, Max. Akışkanlaşma Sıcaklığı 443°C, Katılaşma Sıcaklığı 473°C ve max. akışkanlık ise 6 DDPM olarak okunmuştur. Plastiklik aralığı 60°C'dir.



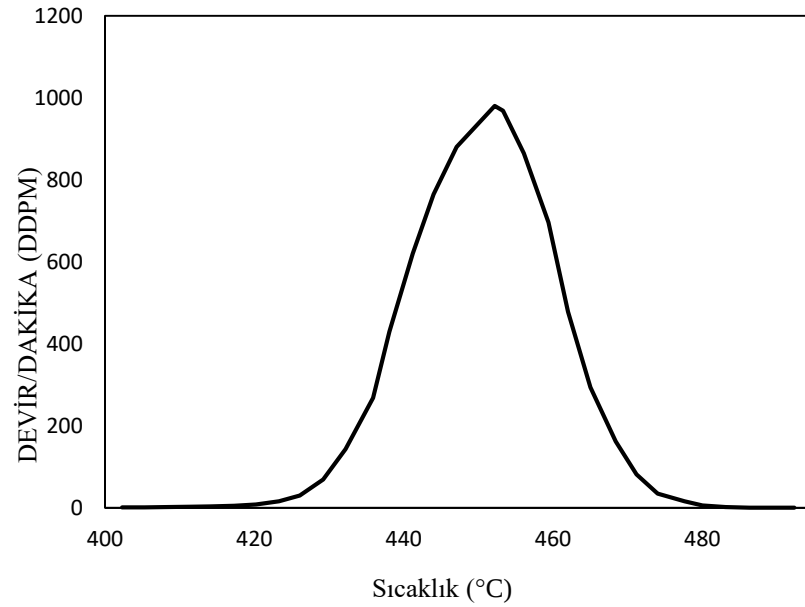
Şekil 21. %70 Kozlu- %30 Oltu kömür karışımına ait plastometre eğrisi

Şekil 21'deki verilere göre %70 Kozlu- %30 Oltu kömür karışımı için Yumuşama Sıcaklığı 409°C, Max. Akış. Sıcaklığı 450°C, Katılaşma Sıcaklığı 480°C ve max. akışkanlık ise 136 DDPM olarak okunmuştur. Plastiklik aralığı 71°C'dir.



Şekil 22. %80 Kozlu- %20 Oltu kömür karışımına ait plastometre eğrisi

Şekil 22'deki verilere göre %80 Kozlu- %20 Oltu kömür karışımı için Yumuşama Sıcaklığı 401°C, Max. Akış. Sıcaklığı 452°C, Katılaşma Sıcaklığı 485°C ve max. akışkanlık ise 274 DDPM olarak okunmuştur. Plastiklik aralığı 84°C'dir.



Şekil 23. %100 Kozlu kömür numunesine ait Plastometre eğrisi

Şekil 23’deki verilere göre %100 Kozlu kömürü için Yumuşama Sıcaklığı 402°C, Max. Akış. Sıcaklığı 452°C, Katılaşma Sıcaklığı 489°C ve max. akışkanlık ise 980 DDPM olarak okunmuştur. Plastikleşme aralığı 87°C’dir.

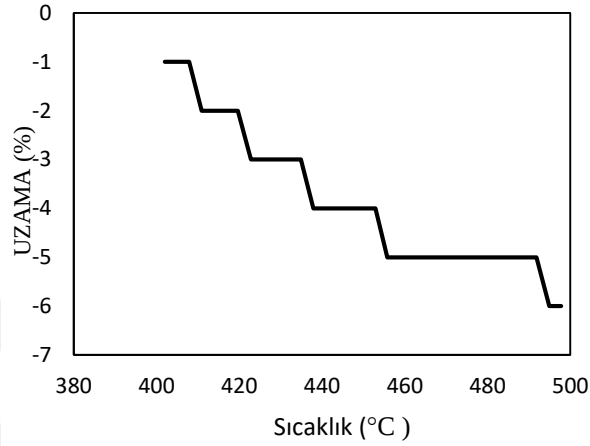
Elde edilen sonuçlara göre Oltu kömürü için plastikleşme deneyinde herhangi bir sıcaklık değeri okunamamıştır. Kozlu kömürünün ise maksimum akışkanlaşma değeri 980 DDPM’ dir. Bu özelliklere sahip Kozlu kömürünün hiçbir koklaşma özelliğine sahip olmayan Oltu kömürüne belirli oranlarda ilave edilmesi max. akışkanlık ve plastiklik aralığını artırmaktadır.

Kömürün plastisitesi kok yapısının oluşumunu doğrudan etkileyen bir olgudur. Bu, fiziksel fazın katıdan sıvıya ve tekrar farklı özelliklere sahip katıya dönüşmesine olanak tanıyan, kömür matrisinin zamana ve sıcaklığa bağlı bir dönüşümüdür. Koklaşan kömür ısıtıldığında genellikle 385-450°C sıcaklık aralığında yumuşamaya başlar. Kömürün plastik bir kütle oluşturduğu sıcaklık aralığı büyük ölçüde kimyasal bileşimine bağlıdır. Sıcaklığın daha da artmasıyla plastik kütle sertleşmeye başlar ve katılaşmış, gözenekli kok üretir. Akışkanlık ise zamana ve sıcaklığa bağlı olarak değişen viskoziteyle ilgilidir. Plastikleşme bölgesinde, yumuşamadan ve gazlı bileşenlerin oluşumundan dolayı kömür erir ve evrimi nedeniyle kömür parçacıkları şişer, bu da yarı kok fırını yükünün plastik tabakasında iç basıncın oluşmasına neden olur ve sonunda koklaşma basıncı olarak da adlandırılan tehlikeli duvar basıncı oluşturur. Yüksek akışkanlaşma yüksek koklaşma özelliği ile beraberdir.

Plastikleşme deneyi kömürlerin kok oluşturmak üzere harmanlanabilme özelliklerini de göstermektedir. Kömürlerin plastikleşme sıcaklık aralıklarının geniş olması diğer kömürlerle karışabileceği anlamına gelmektedir.

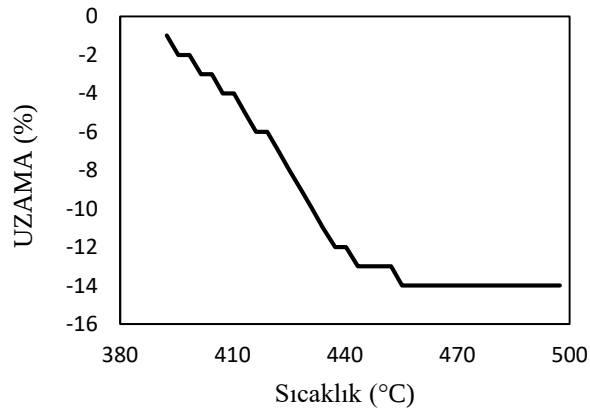
Dilatometre Analizi Sonuçları

Kömürlerin koklaşmasında genellikle 300-500°C aralığında yumuşama, ergime, peşine yapışma ve katılaşmanın oluşması istenmektedir. İyi koklaşabilir kömür ve karışımlarının plastikleşebilme özelliklerinin olması gerekir. Ham kömürlerin ve kömür karışımlarının dilatometrik özellikleri Şekil 24'ten Şekil 28'e kadar gösterilmektedir. Dilatometre deneyleri Karabük Demir Çelik fabrikasında yaptırılmıştır. Plastometre için seçilen örnekler dilatometre içinde aynıdır.



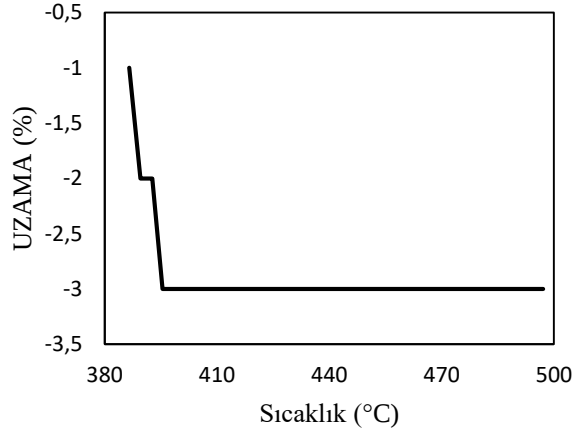
Şekil 24. %100 Oltu kömür numunesine ait dilatometre eğrisi

Şekil 24'teki verilere göre yumuşama Sıcaklığı 401°C, Max. Kont. Büzülme Sıcaklığı 500°C, Max. Kontraksiyon oranı -6 (%), Tekrar Katılaşma Sıcaklığı ve Max. Dilatasyon okunmamıştır.



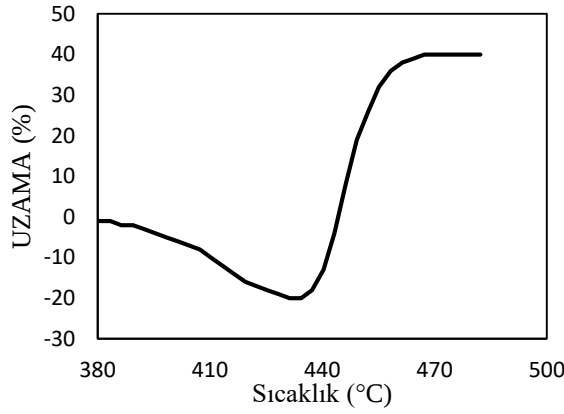
Şekil 25. % 50 Oltu- %50 Kozlu kömür karışımına ait dilatometre eğrisi

Şekil 25'teki verilere göre yumuşama Sıcaklığı 390°C, Max. Kont. Sıcaklığı 499°C, Max. Kontraksiyon -14 (%), Tekrar Katılaşma Sıcaklığı ve Max. Dilatasyon okunmamıştır.



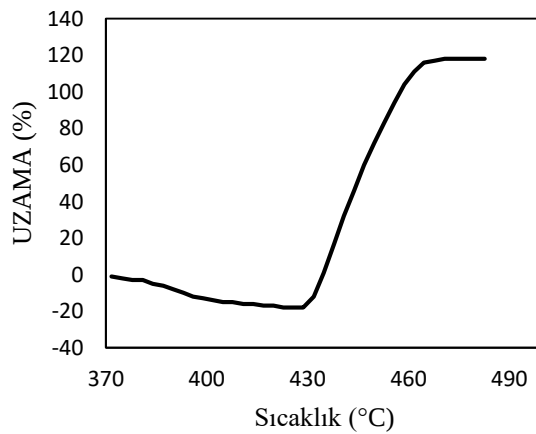
Şekil 26. % 70 Kozlu- %30 Oltu kömür karışımına ait dilatometre eğrisi

Şekil 26'daki verilere göre yumuşama Sıcaklığı 380°C, Max. Kont. Sıcaklığı 499°C, Max. Kontraksiyon -20 (%), Tekrar Katılaşma Sıcaklığı ve Max. Dilatasyon okunmamıştır.



Şekil 27. %80 Kozlu- %20 Oltu kömür karışımına ait Dilatometre eğrisi

Şekil 27'deki verilere göre yumuşama Sıcaklığı 381°C, Max. Kont. Sıcaklığı 435°C, Tekrar Katılaşma Sıcaklığı 466°C, Max. Kontraksiyon -20 (%) ve Max. Dilatasyon +40 (%) olarak okunmuştur.



Şekil 28. %100 Kozlu kömür numunesine ait Dilatometre eğrisi

Şekil 28'deki verilere göre yumuşama Sıcaklığı 372°C, Max. Kont. Sıcaklığı 428°C, Tekrar Katılaşma Sıcaklığı 469°C, Max. Kontraksiyon -18 (%) ve Max. Dilatasyon +118 (%) olarak okunmuştur.

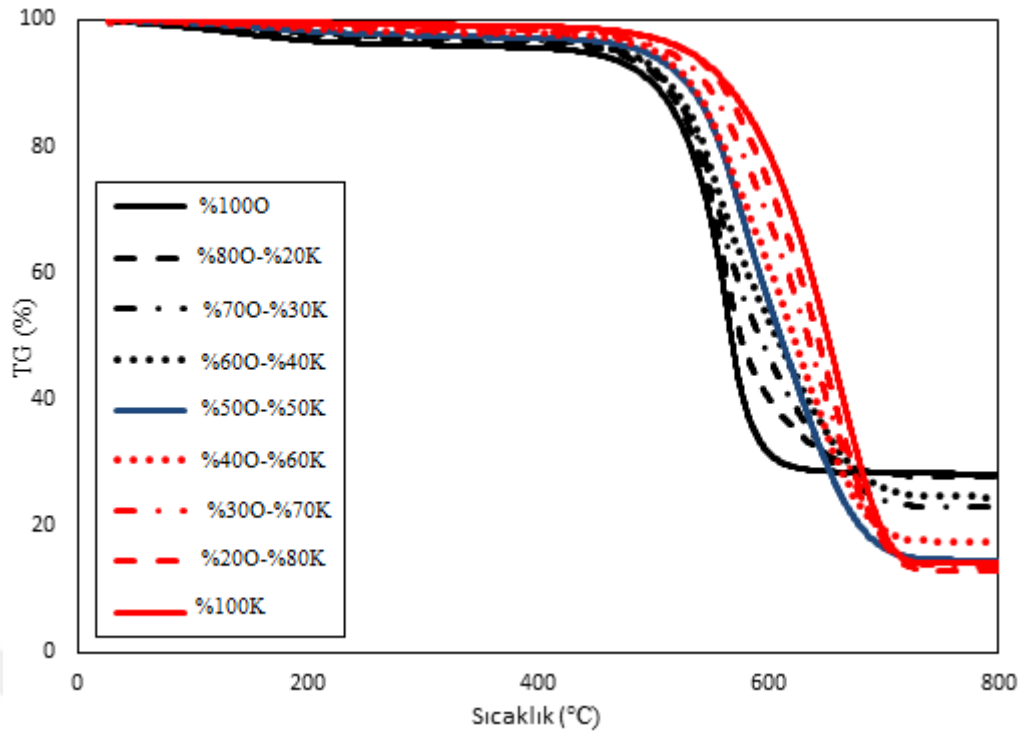
TG-DTG/DTA Analiz Sonuçları

N₂ ortamında hazırlanan karbonize katıların koklaşabilme kabiliyetlerini (sanki kokmuş gibi düşündüğümüz örnekler) yani yanma davranışını belirlemek için TG-DTG/DTA analizi yapılmıştır. Bunun için kömür hava atmosferinde oda sıcaklığından 1000°C'ye kadar 10°C/dak ısıtma hızında yakılmıştır. Buna göre elde edilen termogramlar sırasıyla Şekil 29'da TG, Şekil 30'da DTG ve Şekil 31'de ise DTA grafikleri verilmiştir. Oltu kömür yüzdesi fazla olanlar siyah, Kozlu kömür yüzdesi fazla olanlar kırmızı çizgiler ile gösterilmiştir. Hangi kömürün yüzdesi fazla ise TG eğrisi o bölgeye aitmiş gibi elde edilmiştir. TG grafiklerinden her bir örnek için nem, kül ve uçucu madde içerikleri belirlenebilmektedir. Buna göre her bir numune için elde edilen değerler Tablo 9'da gösterilmektedir. %100 Oltu kömürünün nem, uçucu madde ve kül içeriği örnekler içindeki en yüksek değerlere sahiptir. Bununla beraber Oltu kömürüne Kozlu kömür ilavesiyle nem, uçucu madde ve kül oranlarında düşüşler görülmektedir. %100 Kozlu kömüründe elde edilen değerler ise en düşük oranlardır. %50 Kozlu kömür karışımından sonra elde edilen karbonlu yapılarda uçucu madde oranının % 0.83'ten %0.67'ye düşmesi örneklerin tamamen koklaştıklarını göstermektedir.

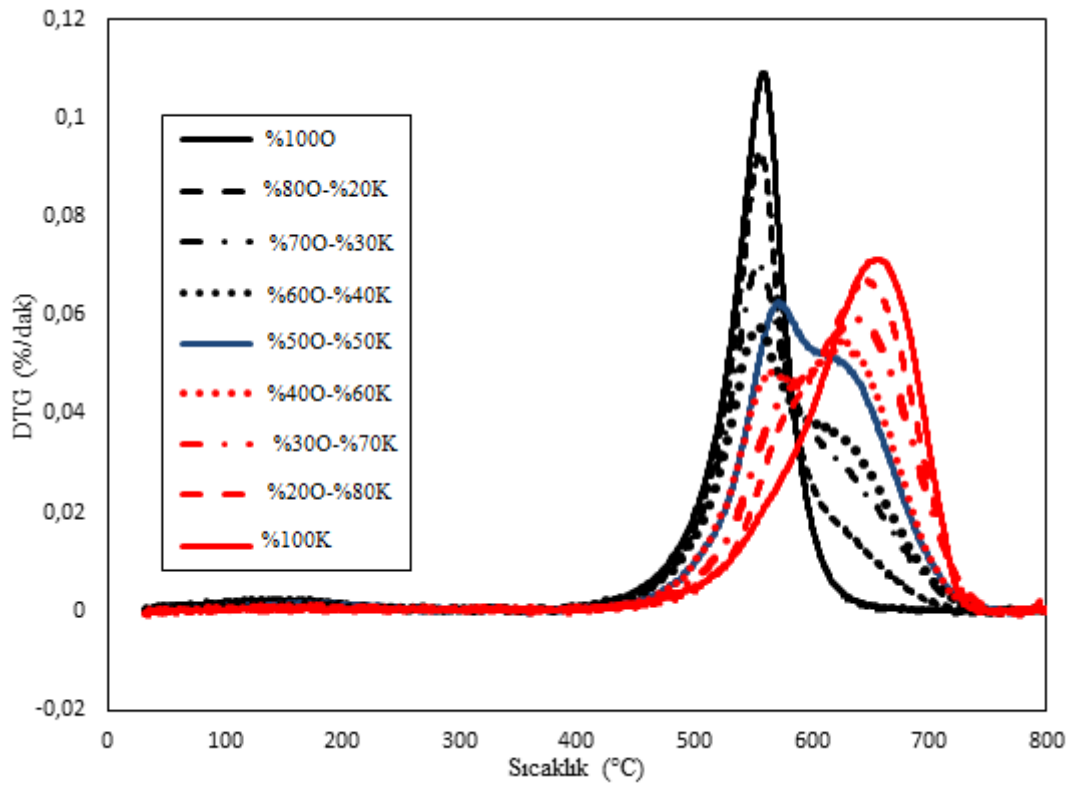
Tablo 9. 1000°C'de Elde Edilen Karbonların Kaba Analizleri

	%100 O	%80O- %20K	%70O- %30K	%60O- %40K	%50O- %50K	%40O- %60K	%30O- %70K	%20O- %80K	%100 K
NEM	2.10	2.10	1.02	0.96	0.89	0.89	0.31	0.31	0.31
KÜL	27.78	27.78	22.88	24.55	13.97	17.47	12.88	12.88	12.91
UÇUCU MADDE	2.89	2.12	1.78	1.62	1.62	0.83	0.76	0.71	0.67
SABİT KARBON	67.23	68.00	74.32	72.87	83.52	80.81	86.05	86.10	86.11

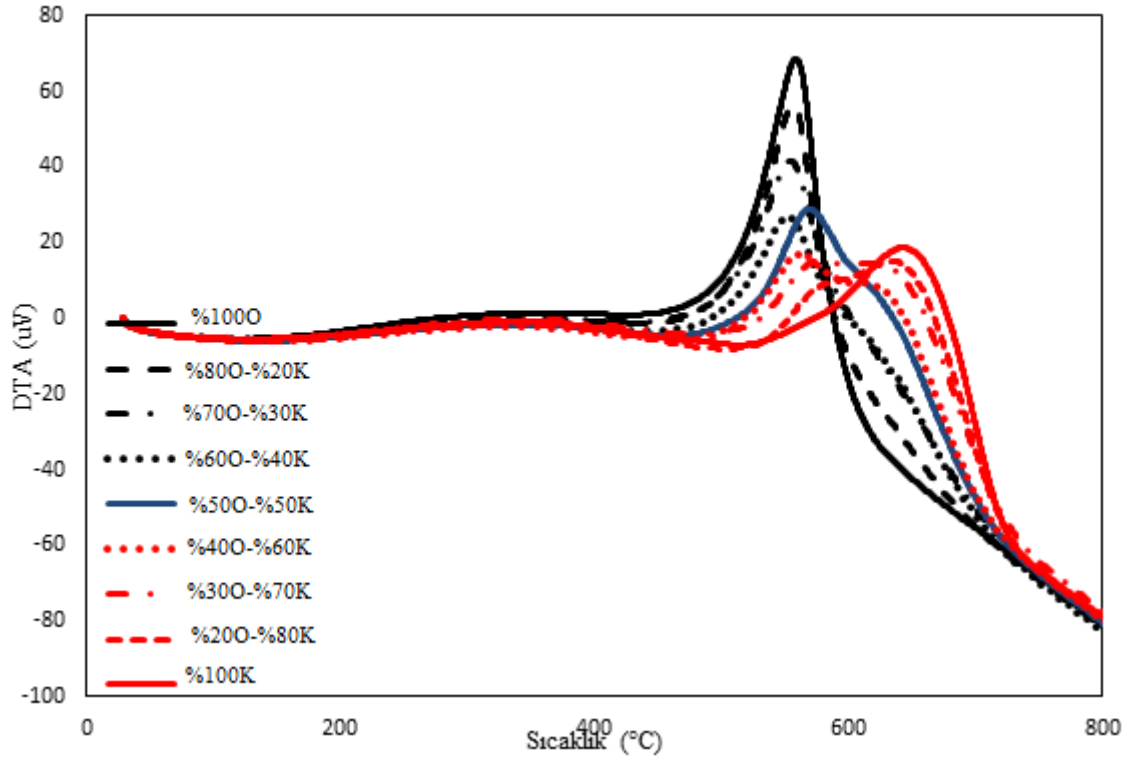
Kok üretiminde elde edilen kokun uçucu madde içeriğinin %0.75 ile %2 arasında olması istenmektedir (Bulut, 2010). %70 Oltu- %30 Kozlu kömüründen sonra elde edilen değerler oldukça tatmin edicidir. Ayrıca yüksek fırında kullanılacak olan kokun sabit karbon miktarı %85-90 arasında olması gerekmektedir. %30 Oltu-%70 Kozlu kömüründe sonra sabit karbon değerleri istenilen aralık içinde yer almaktadır.



Şekil 29. Karbonize katıların 10°C/dak ısıtma hızında TG grafikleri



Şekil 30. Karbonize katıların 10°C/dak ısıtma hızında DTG grafikleri



Şekil 31. Karbonize katıların 10°C/dak ısıtma hızında DTA grafikleri

Azot ortamında elde edilen karbonize kömürlerin TG ve DTG profillerinden elde edilen karakteristik sıcaklıklar Tablo 10’da görülmektedir.

Tablo 10. Karbonize Katıların Yanması İçin Gerekli Sıcaklıklar

(°C)	%100 O	%80O- %20K	%70O- %30K	%60O- %40K	%50O- %50K	%40O- %60K	%30O- %70K	%20O- %80K	%100 K
Ttutuşma	405	405	405	405	405	440	440	440	440
Tpik-max	556	556	556	556	573	645	645	645	645
Tsön	660	760	760	760	770	770	770	770	770
Rmax	10.8	9.1	6.9	5.6	6.1	5.4	6.0	6.7	7.1

Yanma prosesini daha iyi anlayabilmek için karakteristik sıcaklıkların (Ttutuşma, Tpik-max, Tsönme) belirlenmesi gerekmektedir. Bununla beraber maksimum ağırlık kaybı oranı da $[(dw/dt)_{max}]$ önemli bir parametredir. Tablo 10’dan da anlaşılacağı gibi elde edilen değerlerde özellikle Ttutuşma ve Tpik-max sıcaklıklarında Oltu kömür oranının fazla olduğu örneklerde saf Oltu’nun özellikleri, Kozlu kömürünün oranının fazla olduğu örneklerde ise saf Kozlu’nun özelliklerinin baskındır. DTG ve DTA grafiklerinde Oltu kömür bölgesi ve Kozlu kömür bölgesi gibi iki ana bölgeyi görmek mümkündür. DTG ve DTA piklerindeki değişimin kömür oranların artması ve azalmasıyla beraber büyük bir uyum içinde olduğu da görülmektedir. %80 Oltu, %70 Oltu, %60 Oltu ve %50 Oltu içeren örneklerde yanma sıcaklık bölgesi oldukça geniştir. Yani daha düşük sıcaklıklarda tutuşmuş ve daha yüksek sıcaklıklarda sönmüşlerdir.

Bu örnekler hem Oltu kömürünün tutuşma sıcaklığına hem de Kozlu kömürünün sönme sıcaklıklarına sahiptirler.

BET Analizi Sonuçları

Azot ortamında elde edilen karbonize kömürlerin ya da kokların gözenekli yapılarının belirlenmesi için BET analizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 11’de gösterilmektedir. Buna göre ham kömürlerin yüzey alanları Oltu kömürünün 1.66 m²/g iken Kozlu kömürünün 2.04 m²/g’dir. 1000°C’de karbonize edildikten sonra Oltu kömürünün yüzey alanı 38.8 m²/g’ a yükselirken Kozlu kömürünün yüzey alanı sadece 6.3 m²/g olmuştur. Oltu kömürünün uçucu madde içeriğinin fazla olması ve plastikleşme özelliği göstermemesi gözenek yapısının artışına sebep olurken Kozlu kömürünün hem uçucu madde içeriğinin düşük olması ve iyi bir plastikleşme özelliği göstermesi yüksek sıcaklıkta gözenekli yapının oluşmamasına neden olmuştur. Kömür karışımı içinde Kozlu kömür miktarı arttıkça gözeneklilik te azalmaktadır. Literatürde yüzey alanı ile kok reaktivitesi arasında bir ilişki bulunduğu belirtilmektedir (Rejdak *et al.* 2020).

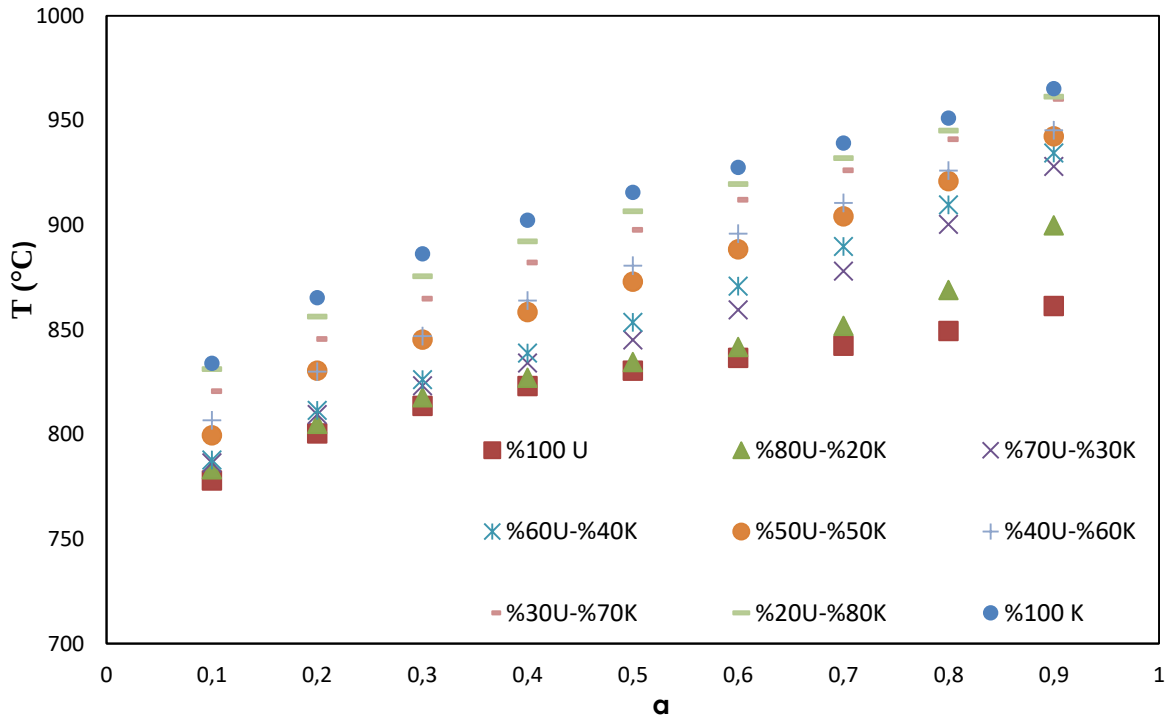
Tablo 11. Karbonize Katıların BET Analizleri

	Ham K	Ham O	%100 O	%80O- %20K	%70O- %30 K	%60O- -%40 K	%50O- -%50 K	%40O- -%60 K	%30O- %70 K	%20O- %80 K	%100 K
BET (m²/g)	2.04	1.66	38.8	33.3	29.5	26.7	25.8	18.5	15.3	6.5	6.3

Yüzey alanı arttıkça kokun mukavemetinde azalma ama bunun yanında reaktivitesinde artışa neden olacaktır. Tablo 11’e göre %20 Oltu-%80 Kozlu karbonize kömür ile %100 Kozlu karbonize kömürünün yüzey alan sonuçları aynıdır.

Kinetik Analiz Sonuçları

Karbonize kömürlerin yanması için elde edilen TG grafiklerinden dönüşüm değerlerine karşılık gelen sıcaklık değerleri elde edilmiştir. Bu grafikte de kömür oranlarına göre oldukça uyumlu eğriler elde edilmiştir.



Şekil 32. Karbonize katıların ve karışımlarının yanmasına ait dönüşüm değerlerine karşılık gelen sıcaklık değerleri

Buna göre %100 Kozlu kömürü için %10'luk bir dönüşüm 834°C'de gerçekleşirken %100 Oltu kömürü için 778°C'de gerçekleşmektedir.

Yanma özelliklerini araştırmak için kömürün kinetik çalışması gereklidir; Elde edilen bilgiler, büyük ölçekli yanma reaktörünün uygun tasarımı ve yapısal optimizasyonu için de büyük önem taşımaktadır. Kömür oranlarının değişimi ile yanma sıcaklıklarının yanında yanma için gerekli olan aktivasyon enerjisinin değişimi Tablo 12'de gösterilmektedir.

Tablo 12. Karbonize Katıların Yanması İçin Gerekli Aktivasyon Enerjileri ($\beta=10^\circ\text{C}/\text{dak}$)

Modeller		$g(\alpha)$	%100O	%80O-%20K	%70O-%30K
1.Mertebe kimyasal reaksiyon	F_1	$-\ln(1-\alpha)$	198.35	149.11	116.75
2.Mertebe kimyasal reaksiyon	F_2	$(1-\alpha)^{-1}-1$	295.27	218.75	172.26
3.Mertebe kimyasal reaksiyon	F_3	$[(1-\alpha)^{-2}-1]/2$	378.09	305.42	241.59
Bir boyutlu difüzyon	D_1	α^2	295.28	216.33	169.86
İki boyutlu difüzyon	D_2	$\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$	326.86	242.19	190.89
Ginstling-Brounshtein eşitliği	D_4	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$	340.04	253.29	199.83
Büzülen geometri (silindirik)	R_2	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	166.81	122.72	95.27
Büzülen geometri (küresel)	R_3	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	176.68	67.74	101.95
Çekirdeklenme ve büyüme (n=2)	A_2	$-\ln(1-\alpha)^{1/2}$	92.37	40.52	51.27
Çekirdeklenme ve büyüme (n=3)	A_3	$-\ln(1-\alpha)^{1/3}$	57.04	43.57	29.45
Üssel çekirdeklenme (n=2)	P_2	$\alpha^{1/2}$	63.62	24.39	31.82
Üssel çekirdeklenme (n=3)	P_3	$\alpha^{1/3}$	37.86	14.81	16.48

Tablo 12. (devam)

Modeller		$g(\alpha)$	%60O-%40K	%50O-%50K	%40O-%60K
1.Mertebe kimyasal reaksiyon	F ₁	$-\ln(1-\alpha)$	111.00	121.36	126.29
2.Mertebe kimyasal reaksiyon	F ₂	$(1-\alpha)^{-1}-1$	163.03	175.84	182.04
3.Mertebe kimyasal reaksiyon	F ₃	$[(1-\alpha)^{-2}-1]/2$	227.89	243.59	251.22
Bir boyutlu difüzyon	D ₁	α^2	162.88	179.86	185.91
İki boyutlu difüzyon	D ₂	$\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$	182.79	200.94	209.89
Ginstling-Brounshtein eşitliği	D ₄	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$	191.22	224.91	219.01
Büzülen geometri (silindirik)	R ₂	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	90.79	100.11	104.48
Büzülen geometri (küresel)	R ₃	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	97.09	106.75	111.29
Çekirdeklenme ve büyüme (n=2)	A ₂	$-\ln(1-\alpha)^{1/2}$	48.37	53.46	55.64
Çekirdeklenme ve büyüme (n=3)	A ₃	$-\ln(1-\alpha)^{1/3}$	27.49	30.83	32.09
Üssel çekirdeklenme (n=2)	P ₂	$\alpha^{1/2}$	30.03	34.14	35.77
Üssel çekirdeklenme (n=3)	P ₃	$\alpha^{1/3}$	15.26	17.95	18.84

Tablo 12. (devam)

Modeller		$g(\alpha)$	%30O-%70K	%20O-%80K	%100K
1.Mertebe kimyasal reaksiyon	F ₁	$-\ln(1-\alpha)$	126.56	138.97	141.05
2.Mertebe kimyasal reaksiyon	F ₂	$(1-\alpha)^{-1}-1$	182.21	198.79	200.07
3.Mertebe kimyasal reaksiyon	F ₃	$[(1-\alpha)^{-2}-1]/2$	251.49	272.97	273.09
Bir boyutlu difüzyon	D ₁	α^2	188.42	207.26	212.22
İki boyutlu difüzyon	D ₂	$\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$	210.16	230.71	235.54
Ginstling-Brounshtein eşitliği	D ₄	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$	219.27	240.52	245.26
Büzülen geometri (silindirik)	R ₂	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	104.75	115.51	117.82
Çekirdeklenme ve büyüme (n=2)	A ₂	$-\ln(1-\alpha)^{1/2}$	55.91	122.85	125.09
Çekirdeklenme ve büyüme (n=3)	A ₃	$-\ln(1-\alpha)^{1/3}$	32.35	62.05	63.06
Üssel çekirdeklenme (n=2)	P ₂	$\alpha^{1/2}$	36.04	36.42	37.07
Üssel çekirdeklenme (n=3)	P ₃	$\alpha^{1/3}$	19.11	22.16	41.86

Yanma için gerekli olan aktivasyon enerjisinin belirlenmesi için TG-DTG verilerinden faydalanarak Coats-Redfern metodu kullanılmıştır. %100 Oltu kömür (char)’ı için 198.35 kJ/mol’lük bir enerji gerekli iken %100 Kozlu kömür (char)’ı için 125.09 kJ/mol’lük bir enerjinin gerekli olduğu bulunmuştur. Oltu kömürünün dönüşümleri daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşirken Kozlu kömürünün dönüşümleri daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Sıcaklıklara bağlı olarak daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşen yanma prosesleri için daha fazla enerji gerekli olmuştur. Oltu kömürüne Kozlu kömürünün ilavesiyle aktivasyon enerjisi giderek azalmakta ve %50’lik Kozlu ilavesiyle değer 121-126 kJ/mol aralığında neredeyse sabit kalmaktadır.

SONUÇLAR

Kok kömürünün en önemli kullanım alanı olan çelik sektörünün büyümesi, kok üretimine paralel bir artış göstermektedir. Yüksek kaliteli kok ancak sınırlı miktarda bulunan, iyi koklaşabilme özelliğine sahip taşkömürü kullanılarak elde edilebilmektedir. Ancak koklaşabilir kömür kaynaklarının (Taşkömürü) az olması sebebiyle başka ülkelerden ithal zorunluluğunu getirmektedir. Koklaşabilir taşkömürü kaynaklarımızın nerdeyse yok denecek kadar az olması kok üretiminde ülkemizi dışa bağımlı hale getirmiştir. Bu durum koklaşabilir taşkömürü endüstrisini yeni koklaşabilir kömür kaynakları aramaya zorlamaktadır.

İki ya da daha fazla farklı kömürden yapılan kömür karışımları artık kok üretiminde yaygın olarak kullanılabilmektedir. Düşük kaliteli kömürler de daha ucuz ve daha kolay bulunabilmeleri nedeniyle kok karışımlarına dahil edilebilmektedir. Kok üretiminde taşkömürü ile beraber linyit kullanımı olan ilgi, linyit kömürünün kolay bulunabilirliği, ülkemiz içinde miktarının fazla olması ve genellikle taş kömürü ve yarı yumuşak koklaşabilir taş kömüründen çok daha düşük fiyatlı olmasından dolayı giderek artmaktadır. Üstelik yüksek fırın kok üretiminde taşkömürü ve linyit kullanımı ile kömür karışımı hazırlamanın toplam maliyeti de azaltabilmektedir.

Çalışmamızda Erzurum Oltu linyiti ve Zonguldak Kozlu taşkömürünün farklı oranlarda ikili karışımları hazırlanarak laboratuvar ölçeğinde koklaşabilme parametreleri incelenmiştir. Oltu kömürünün koklaşabilme özellikleri oldukça zayıf, Kozlu kömürünün ise oldukça yüksektir. Hazırlanan kömür karışımlarında Kozlu kömür oranının artmasıyla koklaşabilme özelliklerinde bir iyileşmenin olduğu görülmektedir. Yani elde edilecek olan kok kalitesinde Kozlu kömür oranının önemi büyüktür.

Farklı oranlarda hazırlanan kömür karışımlarının koklaşabilme özelliklerinin belirlenebilmesi için serbest şişme indeksi (FSI), Gray-king, plastometre ve dilatometre analizleri gerçekleştirilmiştir.

Serbest şişme indeksi deneyinde %100 Oltu kömürünün birbirine hiç yapışmadığı, %100 Kozlu kömürünün ise 6 FSI değerine sahip olduğu görülmektedir. %20 Oltu- %80 Kozlu karışımının FSI değeri 5.5 olarak okunmuştur. Metalürjik kok yapımında FSI değeri 4-6 arasında olması istenmektedir.

Gray-King deneyinde %100 Oltu kömürünün yine birbirine hiç yapışmadığı, %100 Kozlu kömürünün ise yapışıp kabardığı görülmüştür. Deneysel incelemede %100 Kozlu ve %20 Oltu-%80 Kozlu kömürlerinin G tipi Gray-king değerine sahip olduğu görülmüştür. Metalürjik kok yapımında Gray-king değerinin G tipi olması istenmektedir.

Akışkanlaşma deneyinde ise %100 Oltu kömürünün yine hiçbir akışkanlaşma özelliği göstermediği ancak %100 Kozlu kömürünün ise 87°C gibi geniş bir plastikleşme aralığına sahip olduğu ve max. akışkanlığının ise 980 DDPM olduğu görülmüştür. %20 Oltu-%80 Kozlu kömürünün ise 84°C plastikleşme aralığına ve 274 DDPM maksimum akışkanlaşma değerine sahiptir. İyi koklaşabilir kömür karışımları için maksimum akışkanlaşma değerinin 200 ile 1000 arasında olması beklenmektedir.

Dilatasyon deneyinde %100 Oltu kömüründe yumuşama ve büzülme olayları gözlenirken genleşme olayı gerçekleşmemiştir. %100 Kozlu kömüründe ise yumuşama ve büzülme olaylarının yanında %118'lik bir genleşme oranına sahip olduğu gözlenmiştir. %20 Oltu-%80 Kozlu kömürünün ise dilatasyon oranı %40 olarak okunmuştur. %50'den daha büyük dilatasyon oranı iyi koklaşabilir özelliktedirler.

Elde edilen kömür karışımlarının kok olarak kullanımında nasıl bir yanma davranışı sergileyeceğini belirleyebilmek için azot atmosferinde 1000°C'ye kadar karbonize edilmişlerdir. Daha sonra bu karbonların yanma davranışları TG-DTG/DTA analizi ile incelenmiştir. TG-DTG/DTA analizlerinde karışımdaki kömür oranlarına bağlı olarak iki ana bölge (Oltu ve Kozlu) göze çarpmaktadır. Kömür karışımında hangi kömürün oranı yüksek ise karbonize kömürün TG-DTG/DTA eğrileri o karbonize kömürün bölgesinde yer almıştır.

Yanma prosesi için gerekli olan aktivasyon enerjisinin hesaplanması için Coast-Redfern metodu uygulanmıştır. %100 Oltu karbonize kömür için 198.35 kJ/mol, %100 Kozlu karbonize kömürü için ise 125.09 kJ/mol'lük aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

Çalışmamızdaki sonuçlara göre en fazla %20 oranında Oltu kömürünün Kozlu kömürüne ilavesi ile elde edilen yapı, Kozlu kömürünün tek başına sahip olduğu özelliklere benzemektedir. 1 ton kok kömürü üretiminde 200 kg yerli linyit kullanımı büyük ölçüde ekonomik fayda sağlayacaktır. Yapılan çalışmalarda kok üretiminde linyit ilavesinin çok küçük oranlarda olmasının bir kural olduğu belirtilmektedir. Çünkü linyit oranındaki artışın akışkanlaşma gibi kok kalitesini gösteren parametrelere zarar verebileceği ön görülmektedir. Ancak yapılacak olan ayrıntılı analizler ile kömür karışım oranları belirlenebilir ve bu analizlere bağlı olarak artırılabilir.

Elde edilen sonuçlara bağlı kalarak Kozlu kömürüne %20 oranında Oltu kömür ilavesi metalurjik kok yapımında ihtiyaçları karşılayabileceği öngörülmektedir.



KAYNAKÇA

- Anonim 2022. Kömür—T.C. Enerji Ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı. (T.Y.). <https://Enerji.Gov.Tr/Bilgimerkezi-TabiiKaynaklar-Komur> (19.07.2023)
- Anonim 2023. Enerji ve Kömür. (T.Y.). <https://Www.Tki.Gov.Tr/Enerji-Ve-Komur> (16.07.2023)
- Anonim a. Mustafa Boyrazlı, Kimyasal Metalurji , Fırat Üniversitesi, Ders Notları.
- Anonymous , 2016. BET Surface Area Analysis Of Nanoparticles. [https://Chem.Libtexts.Org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Physical_Methods_In_Chemistry_And_Nano_Science_\(Barron\)/02%3A_Physical_And_Thermal_Analysis/2.03%3A_BET_Surface_Area_Analysis_Of_Nanoparticles](https://Chem.Libtexts.Org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Physical_Methods_In_Chemistry_And_Nano_Science_(Barron)/02%3A_Physical_And_Thermal_Analysis/2.03%3A_BET_Surface_Area_Analysis_Of_Nanoparticles) (07.08.2023)
- Anonymous, 2020. Iron And Steel Technology Roadmap – Analysis. IEA. <https://Www.Iea.Org/Reports/Iron-And-Steel-Technology-Roadmap>
- Anonymous, 2022. Coal. <https://Www.Iea.Org> (
- Anonymous, 2023, BET(Brunauer–Emmett–Teller).(T.Y.). https://Nanoearth.Ictas.Vt.Edu/Content/Nanoearth_Ictas_Vt_Edu/En/Access/Selector/Bet.Html (07.08.2023)
- Anonymous 2023a. Coking Coal. <https://Www.Ispatguru.Com/Coking-Coals/> (01.08.2023)
- Atay, M., 2023. Koklaşabilir Kömürlerin Metalürjik Kok Kalitesi Ve Verimine Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Karabük Üniversitesi.
- Aydoğan, H., 2021. Kömür (Linyit) Sektör Raporu.
- Baktarhan, Y., 2017. Kömür Yüzeylerine Çeşitli Enerjilerin Uygulanmasının Fizikokimyasal Etkileri. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Üniversitesi.
- Berk, H. F., 1984. Türkiye Linyit Ve Taşkömürlerinden Metalürjik Amaçla Kok Üretimi. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Bilici, İ., 2015. Kömür, Hitit Üniversitesi.
- Bulut, B., 2010. Yüksek Fırınlarda Verim Artırmak Amacıyla Koklaşabilir Yerli Ve İthal Kömürlerin Optimum Harmanlama Özelliklerinin Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çukurova Üniversitesi.
- C. Xiang, Q. Liu, L. Shi, B. Zhou, Z. Liu., 2021. Prediction of Gray-King coke type from radical concentration and basic properties of coal blends, Fuel Processing Technology 211 1065.
- Chai, Y., Fan, Y., Wu, J., Zhang, Y., Luo, G., & Wang, Y., 2021. Research On The Ash Melting Characteristics Of Blended Coal Based On DFT Calculations. ACS Omega, 6(34), 22039-22046. <https://Doi.Org/10.1021/Acsomega.1c02621>
- Chemicals From Coal Coking. 2014. Chemical Reviews, 114(3), 1608-1636. <https://Doi.Org/10.1021/CR400256Y>
- Çift B. D., Okutan H., 2013. Turkey's Energy View, Clean Energy Technologies and Determination of Appropriate Energy Policy J Naval Sci and Eng 9, 1, 81-97.

- D05 Committee. (T.Y.-A). Test Method For Determination Of The Swelling Properties Of Bituminous Coal Using A Dilatometer. ASTM International. <https://doi.org/10.1520/D5515-22>
- D05 Committee. (T.Y.-B). Test Method For Plastic Properties Of Coal By The Constant-Torque Gieseler Plastometer. ASTM International. https://doi.org/10.1520/D2639_D2639M-21
- Dai, S., Bechtel, A., Eble, C. F., Flores, R. M., French, D., Graham, I. T., Hood, M. M., Hower, J. C., Korasidis, V. A., Moore, T. A., Püttmann, W., Wei, Q., Zhao, L., & O'Keefe, J. M. K., 2020. Recognition of peat depositional environments in coal: A review. *International Journal of Coal Geology*, 219, 103383. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2019.103383>
- Fidan, M., 2020. Farklı Kömürlerin Termal Analiz Yöntemler İle Piroliz Davranışlarının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Atatürk Üniversitesi.
- Gafur, E., 2015. Farklı Parçacık Boyutlarındaki Tunçbilek Linyitinin Desülfürizasyonuna Deneyisel Parametrelerin Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara Üniversitesi.
- Giroux, L., & Todoschuk, T., 2019. Coal Rheology—A Practical Approach For Industry. *Aistech2019 Proceedings Of The Iron And Steel Technology Conference*, 199-212. <https://doi.org/10.33313/377/021>
- Iordanidis, A., Georgakopoulos, A., Markova, K., Filippidis, A., & Kassoli-Fournaraki, A., 2001. Application Of TG–DTA To The Study Of Amynteon Lignites, Northern Greece. *Thermochimica Acta*, 371(1-2), 137-141. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(01\)00418-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(01)00418-X)
- İlhan, M., 1995. İthal Kömürlerin Oksidasyon Özellikleri ve Zonguldak Taşkömürü ile Harmanlama Olanaklarının Karşılaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Jee, K. E., 2013. The Effect Of Coal Properties On Carbonization Behaviour And Strength Of Coke Blends. *UNSW Sydney*. <https://doi.org/10.26190/UNSWORKS/15998>
- Kara, M., 2022. Enerji Günlüğü. Kömür 10. Yıl Özel Raporu.
- Kemal, M., Arslan, V., & Cengizler, H., 2004. Kömür Karışımlarının Koklaştırılmasında Bileşenler Arası Etkileşimler. *Madencilik*, 43(4), 29-40.
- Kızıllırmak, E. Y. 2019. Kömürün Oksidasyonuna Katkı Maddelerinin Etkisi. Yüksek Lisans tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Atatürk Üniversitesi.
- Kumar, P. P., Barman, S. C., Singh, S., & Ranjan, M., 2008. Influence Of Coal Fluidity On Coal Blend And Coke Quality. *Ironmaking & Steelmaking*, 35(6), 416-420. <https://doi.org/10.1179/174328108X335113>
- Kural, O., 1998. Bölüm 1 ve 35, Kömür, Ed. Kural, O., Özgün Ofset, İstanbul.
- Kurt, Ç., 2014. Adana Tufanbeyli Linyit Kömürünün Tanecik Boyutunun Yanma Özelliklerine Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- M.B. Nasirudeen, A. Jauro, 201. Quality of Some Nigerian Coals as Blending Stock in Metallurgical Coke Production, *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, 10, (1), 101-109.
- Meyers, R., 2012. *Coal Structure*. Elsevier.

- Ming-Gao, Y., Yan-Min, Z., & Chang, L. (2009). Thermal Analysis Of Kinetics Of Coal Oxidation. *Procedia Earth And Planetary Science*, 1(1), 341-346. <https://doi.org/10.1016/j.proeps.2009.09.054>
- Mohalik, N. K., Lester, E., & Lowndes, I. S., 2017. Review Of Experimental Methods To Determine Spontaneous Combustion Susceptibility Of Coal – Indian Context. *International Journal Of Mining, Reclamation And Environment*, 31(5), 301-332. <https://doi.org/10.1080/17480930.2016.1232334>
- M. Rejdak, R. Bigda, M. Wojtaszek,. Use of Alternative Raw Materials in Coke-Making: New Insights in the Use of Lignites for Blast Furnace Coke Production, *Energies* 2020, 13, 2832
- M.T. Khorami, S.C. Chelgani, J.C. Hower, E. Jorjani, Studies of relationships between Free Swelling Index (FSI) and coal quality by regression and Adaptive Neuro Fuzzy Inference System, *International Journal of Coal Geology* 85, 65-7.
- Nag, D., Dubey, G., Dash, P. S., & Mohapatra, S. S., 2021. Coal Macerals And Their Separation Methodologies-A Review. *Metallurgical Research And Technology*, 118(3). <https://doi.org/10.1051/Metal/2021023>
- O'Brien, G., 2003. Coal Characterisation By Automated Coal Petrography. *Fuel*, 82(9), 1067-1073. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00428-3](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00428-3)
- Olgun, H. S. 2019., SETA Siyaset, Ekonomi Ve Toplum Araştırmaları Vakfı. *Seta Analiz*, 265, 32.
- Oni, S. O., Olugbenga, E. A., & Chidimma, G. N., 2017. Characterization Of Ash Content, Coking Tendencies And Evaluation Of Physicochemical Properties Of Okobo Coals. *Pet Coal*.
- O.O. Samuel, E.A. Olugbenga, 2017. Estimation and Assessment of Free Swelling Index and Some Petrographic Properties from Chemical Analysis of Coals Across River Niger, *Pet Coal*; 59(3): 273-287
- Özkan, M.,2002. Bölgesel Kömürlerin ve Karışımların Koklaşma Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Atatürk Üniversitesi.
- Öztorun, M., 2016. Malkara Akçelik Madencilik Kömür Yıkama Tesisi Performans Etüdü. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi.
- Speight, J. G., 2005. *Handbook Of Coal Analysis*. Wiley-Interscience.
- Speight, J. G., 2008. *Synthetic Fuels Handbook: Properties, Process, And Performance*. McGraw-Hill.
- Tamzok, N., 2019. Türkiye'nin Enerji Görünümü.
- Türkiye Taşkömürü Kurumu (TTK)., 2022. 2022 Yılı Taşkömürü Sektör Raporu.
- Türkyılmaz, S., 2022. Entegre Demir Çelik Tesisleri Yan Ürünleri Kullanılarak Reaktivitesi Arttırılmış Kok Üretimi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya Üniversitesi.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı:	Merve KORKMAZ
Doğum tarihi:	
Doğum Yeri:	
Uyruğu:	
Adres:	
E-mail:	
Eğitim	
Lise:	Eşref Bitlis Lisesi
Lisans:	Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği
Yüksek lisans:	Atatürk Üniversitesi, Kimya Mühendisliği, Proses ve Reaktör Tasarımı Anabilim Dalı
Yabancı Dil Bilgisi	
İngilizce:	İyi