



**SODYUM KARBONATIN KÖMÜR OKSİDASYONUNA
ETKİSİ VE OKSİDASYON KÜLÜNDEN SODYUM
SİLİKAT ELDESİ**

Kübra YANIK

Danışman: Doç. Dr. Jale NAKTİYOK
Yüksek Lisans Tezi
Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı
2023

(Her hakkı saklıdır.)

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

**SODYUM KARBONATIN KÖMÜR OKSİDASYONUNA ETKİSİ VE OKSİDASYON
KÜLÜNDEN SODYUM SİLİKAT ELDESİ**

(Investigation of the Effect of Sodium Carbonate on the Oxidation of Coal and
the Oxidation Ash)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kübra YANIK

Danışman: Doç. Dr. Jale NAKTİYOK

Erzurum
Ağustos, 2023



FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Graduate School of Natural and
Applied Sciences

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

**SODYUM KARBONATIN KÖMÜR OKSİDASYONUNA ETKİSİ VE OKSİDASYON
KÜLÜNDEN SODYUM SİLİKAT ELDESİ**

Doç. Dr. Jale NAKTİYOK danışmanlığında, Kübra YANIK tarafından hazırlanan bu çalışma, 05/09/2023 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

Enstitü Yürütme
Kurulunun tarih
ve sayılı kararı.

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

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildiriş, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

Yüksek Lisans Tezi olarak Doç. Dr. Jale NAKTİYOK danışmanlığında sunulan “**SODYUM KARBONATIN KÖMÜR OKSİDASYONUNA ETKİSİ VE OKSİDASYON KÜLÜNDEN SODYUM SİLİKAT ELDESİ**” 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	7	30
Kuramsal Temeller	26	30
Materyal ve Yöntem	13	35
Bulgular	7	20
Tartışma	0	20
Tezin Geneli	15	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.

Beyan edilen bilgilerin doğru olduğunu, aksi halde doğacak hukuki sorumlulukları kabul ve beyan ederiz.

Tez Yazarı (Öğrenci)	Tez Danışmanı
KÜBRA YANIK	DOÇ. DR. JALE NAKTİYOK
25.8.2023	25.8.2023
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

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, görüş ve önerileriyle beni yönlendiren ve fikirleriyle bana her zaman ışık tutan, her konuda desteğini eksik etmeyen kıymetli danışmanım Doç. Dr. Jale NAKTİYOK'a,

Her koşulda yardımlarını, önerilerini ve desteğini esirgemeyen, tecrübesini benimle paylaşarak meslek hayatımda önemli fikirler edinmemi sağlayan saygı değer hocam Prof. Dr. Abdulkadir ÖZER'e,

Tez çalışmam boyunca daima bana destek olan değerli meslektaşım Merve KORKMAZ'a,

XRD analizlerinde bizlere yardım eden Hasan Feyzi BUDAK'a,

Bugünlere gelmemde hem maddi hem manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, her zaman yanımda olan başta canım babam ve annem olmak üzere kıymetli aileme en içten duygularıyla sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Kübra YANIK

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SODYUM KARBONATIN KÖMÜR OKSİDASYONUNA ETKİSİ VE OKSİDASYON KÜLÜNDEN SODYUM SİLİKAT ELDESİ

Kübra YANIK

Danışman: Doç. Dr. Jale NAKTİYOK

Amaç: Doğrudan kömür oksidasyonu, düşük karbon dönüşümüne yani düşük verimliliğe sebep olmaktadır. Bu durumun önüne geçebilmek için daha düşük sıcaklıklarda katalitik oksidasyon işlemi gerçekleştirilmektedir. Böylelikle düşük sıcaklıklarda yüksek karbon dönüşümlü, yüksek enerjili tam yanma şartları sağlanmaktadır. Yapılan çalışmada, Erzurum (Oltu) Umutbaca ve Kütahya Tavşanlı kömürlerine farklı oranlarda Na_2CO_3 ilave edilerek kömürlerinin katalitik oksidasyonu incelenmiştir. Bir yakıtın tanımlanmasında önemli bir unsur olan yanma profilleri elde edilmiştir. Ayrıca Na_2CO_3 eşliğinde yanma işleminden sonra kömür küllerinde değerli bileşenlerin belirlenmesi amaçlanmıştır. Çalışmamızda oksidasyon boyunca Na_2CO_3 'ın kömürdeki SiO_2 , Al_2O_3 gibi inorganik bileşenlerle reaksiyona girerek Na_2SiO_3 ve $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ gibi sodyum bileşiklerine dönüşümü incelenmiştir. Bu bileşenlerin eldesi literatürde uçucu küle Na_2CO_3 gibi maddeler ilave edilip tekrar fırınlanarak elde edilmektedir. Bu çalışmamızda sodyum silikat eldesinde ilk defa denenilen yeni ve ekonomik bir yöntem geliştirilmiştir.

Yöntem: Çalışmamız iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada Erzurum (Oltu) Umutbaca ve Kütahya Tavşanlı kömürlerine farklı oranlarda (%1, %2.5, %5 ve %10) Na_2CO_3 ilave edilerek katalitik oksidasyonu incelenmiştir. Kömürlerin yanma davranışları TGA cihazında oda sıcaklığından 800°C 'ye kadar incelenerek, TGA verilerinden kinetik analizi yapılmıştır. İkinci aşamada Na_2CO_3 katkılı kömürler kül fırınında yakılması sonucunda elde edilen kömür küllerinde oluşan sodyum silikat bileşiklerini belirleyebilmek için FTIR, SEM-EDS, XRD ve BET analizleri yapılmıştır.

Bulgular: Kömürlerin oksidasyonundan kullanılan TG-DTG/DTA grafiklerinde Na_2CO_3 katkısının katalitik bir etkiye sahip olduğu görülmektedir. Özellikle Umutbaca kömüründe yanma sıcaklıklarının azaldığı belirlenmiştir. Yanma için gerekli olan aktivasyon enerjisi Tavşanlı kömürü için 154.83 kJ/mol 'den 101.37 kJ/mol 'e, Umutbaca kömüründe ise 112.32 kJ/mol 'den 108.03 kJ/mol 'e düştüğü gözlenmiştir. XRD analiziyle Umutbaca kömüründe büyük bir oranda sodyum silikat (Na_2SiO_3 ve $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) elde edildiği tespit edilmiştir. Tavşanlı kömür külünde alüminyumlu bileşikler oldukça fazladır. Na_2CO_3 ilavesi alüminyumlu bileşiklerin ($\text{Al}_4\text{Na}_{14}\text{O}_{13}$ ve $\text{Na}_{1.68}\text{Al}_{11}\text{O}_{17}$) oluşmasını sağlamıştır. Üstelik sodyum silikat üretiminin yanında zeolitin de oluştuğu belirlenmiştir. SEM ve EDS analizlerinde ise ham kömür küllerinin bileşime bağlı kalarak farklı morfolojik yapılar sergiledikleri görülmüştür. Tavşanlı kömür külünde iğne yapılı bileşenler, Umutbaca kömür külünde ise homojen, düzgün ve gözenekli bir silisyum oksit yüzeyine rastlanmıştır. FT-IR analizinde ham kömür küllerinde baskın olan silikatlı (O-Si-O) yapının Na_2CO_3 ilavesi ile Na-O-Si bağlarının oluştuğu tespit edilmiştir. Umutbaca külünden elde edilen yapının S_{BET} yüzey alanı $53.42 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dır.

Sonuç: Na_2CO_3 'ın katalitik etkisi ile kömürlerin yanma sıcaklıkları ve aktivasyon enerjileri düşürülerek yanma işlemi iyileştirilmiştir. Ayrıca Na_2CO_3 ilavesi ile her iki kömürde bulunan mineraller yanma esnasında reaksiyona girerek cam yapımında kullanılan ve endüstriyel olarak önemli bir ham madde olan gözenekli sodyum silikatlar elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kömür, Na_2CO_3 , katalitik yanma, sodyum silikat, TG-DTG/DTA

Ağustos 2023, 109 sayfa

ABSTRACT

MASTER'S THESIS

THE EFFECT OF SODIUM CARBONATE ON COAL OXIDATION AND OBTAINING SODIUM SILICATE FROM OXIDATION ASH

Kübra YANIK

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Jale NAKTİYOK

Purpose: Direct coal oxidation causes low carbon conversion, ie low efficiency. In order to prevent this situation, catalytic oxidation process is carried out at lower temperatures. Thus, at low temperatures, high carbon conversion, high energy complete combustion conditions are provided. There is very little information about the catalytic oxidation of our lignite resources. In our study, catalytic oxidation of coals will be provided by adding Na_2CO_3 . Combustion profiles will be obtained, which is an important element in the identification of a fuel. In addition, valuable components will be determined in the coal ashes after the combustion process in the presence of Na_2CO_3 . In our study, it is expected that Na_2CO_3 reacts with inorganic components such as SiO_2 , Al_2O_3 in coal during oxidation and transforms into sodium compounds such as Na_2SiO_3 and $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. The production of these components is obtained by adding substances such as Na_2CO_3 to the fly ash and baking it again in the literature. In this study, a new and economical method was developed, which was tried for the first time in the production of sodium silicate.

Method: Our study was carried out in two stages. In the first stage, Na_2CO_3 was used at different rates for the catalytic oxidation of Erzurum (Oltu) Umutbaca and Kütahya-Tavşanlı coals. Combustion behaviors of coals were examined in TGA device from room temperature to 800°C , and kinetic analysis was made from TGA data. In the second stage, coals with Na_2CO_3 additives were burned in the muffle furnace and ashes were obtained. FTIR, SEM-EDS, XRD and BET analyzes were performed to determine sodium silicate compounds from coal ash.

Findings: It has been understood that the Na_2CO_3 contribution has a catalytic effect in the TG-DTG/DTA graphs used from the oxidation of coals. Combustion temperatures have decreased significantly, especially in Umutbaca coal. It was observed that the activation energy required for combustion decreased from 154.83 kJ/mol to 101.37 kJ/mol for Tavşanlı coal and from 112.32 kJ/mol to 108.03 kJ/mol for Umutbaca coal. By XRD analysis, it was understood that a large proportion of sodium silicate was obtained in Umutbaca coal. There are many aluminium compounds in rabbit coal ash. Therefore, the addition of Na_2CO_3 provided the formation of aluminium compounds. Moreover, traces of zeolite were also found in addition to the production of sodium silicate. In SEM and EDS analyses, it was observed that the raw coal ash exhibited different morphological structures depending on the composition. Needle-like components were found in Tavşanlı coal ash, and a homogeneous, smooth and porous silicon oxide surface was found in Umutbaca coal ash. In the FT-IR analysis, the silicate (O-Si-O) structure in the range of $1250\text{-}780\text{ cm}^{-1}$, which is dominant in the raw coal ash, was replaced by Na-O-Si bonds in the range of $1600\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ with the addition of Na_2CO_3 .

Results: With the catalytic effect of Na_2CO_3 , the combustion temperatures and activation energies of the coals have been reduced, that is, the combustion process has been improved. In addition, with the addition of Na_2CO_3 , the minerals in both coals reacted during combustion porous sodium silicates, an industrially important raw material used in glass making, were obtained.

Keywords: Coal, Na_2CO_3 , catalytic combustion, sodium silicate, TG-DTG/DTA

August 2023, 109 pages

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI.....	i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ	xii
GİRİŞ.....	1
Araştırmanın Önemi ve Gerekçesi	3
KURAMSAL TEMELLER.....	5
Kömür	5
Kömürün oluşumu.....	5
Kömürün sınıflandırılması	7
Kömür türleri.....	8
Kömürlerin kullanımını belirleyen önemli özellikleri	10
Kömürlerin kullanımı.....	13
Kömürlerin kullanım alanları.....	14
Dünyada ve Ülkemizde Kömür.....	17
Dünya kömür üretimi	18
Türkiye kömür üretimi	19
Temiz Kömür Teknolojileri	20
Kömürün Oksidasyonu	24
Sodyum Silikat.....	25
Sodyum silikatların kullanım alanları	26
Üretim Süreci	26
Doğal sodyum silikatlar	28
Sodyum Alümina Silikat.....	29
Literatüre Genel Bakış	30
Katı-Hal Bozunma Kinetiği	34

Kinetik teori	35
Kissinger–Akahira–Sunose (KAS) metodu	36
Flynn–Wall–Ozawa (FWO) metodu	36
Ortega metodu	36
MATERYAL VE METOD	38
Materyallerin Temini	38
Örneklerin Hazırlanması	38
Ham Umurbaca ve Tavşanlı köllerine doğrudan Na_2CO_3 ilave edilmesi.....	39
Kömürlere Uygulanan Kaba Analizler.....	39
Rutubet (nem) miktarının tayini.....	39
Kül tayini.....	39
Uçucu madde tayini.....	40
Sabit karbon tayini	40
Çalışmada Kullanılan Cihazlar	41
Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	41
Termal analiz cihazı	42
Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR).....	44
Yüzey alanı ölçüm cihazı (BET).....	45
XRD (X-Işınları Difraktometresi).....	46
Kalorimetre cihazı.....	47
ARAŞTIRMA BULGULARI	48
Kömürlerin Hava Ortamında Oksidasyonu.....	48
TG-DTG/DTA analizleri.....	48
Tavşanlı kömürünün oksidasyonu.....	48
Umurbaca kömürünün oksidasyonu	51
Kinetik Analiz	55
Kömürlerin Oksidasyonundan Sonra Elde Edilen Köllerin Analizleri	58
XRD analizleri	58
Kömür Külünün Na_2CO_3 İle Etkileşimi.....	60
XRD analizleri	61
FT-IR analizleri.....	62
SEM analizleri.....	65
BET analizi.....	70
SONUÇLAR.....	72
KAYNAKLAR.....	75

EKLER	78
EK 1. TG-DTG/DTA Analizleri	78
EK 2. XRD Analizleri	85
EK 3. FTIR Analizleri	90
EK 4. SEM-EDS Analizi	93
ÖZGEÇMİŞ	94



TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. Genel Sınıflandırmada Yer Alan Kömürlerin Tanıtıcı Özellikleri.....	9
Tablo 2. Kömürden Elde Edilen Ürünler ve Kullanım Alanları.....	15
Tablo 3. Katı-Hal Bozunma Reaksiyonları İçin Mekanizmalar	36
Tablo 4. Umutbaca ve Tavşanlı Kömürlerinin Elementel ve Kaba Analizleri	38
Tablo 5. Tavşanlı Kömürünün TG-DTG Grafiklerinden Elde Edilen Karakteristik Sıcaklıklar.....	50
Tablo 6. Umutbaca Kömürünün TG-DTG Grafiklerinden Elde Edilen Karakteristik Sıcaklıklar.....	53
Tablo 7. Tavşanlı Kömürünün Yanma Bölgesi İçin 10°C/dak Isıtma Hızında Elde Edilen Aktivasyon Enerjileri	56
Tablo 8. Umutbaca Kömürünün Yanma Bölgesi İçin 10°C/dak Isıtma Hızında Elde Edilen Aktivasyon Enerjileri	56
Tablo 9. %5 Na ₂ CO ₃ 'lı Kömürde Üçüncü Bölgenin Bozunmasına Ait Ortega Metodu İle Hesaplanan Aktivasyon Enerjileri.....	57
Tablo 10. Ham Kömür Külleri ve %5 Na ₂ CO ₃ 'lı Kömür Küllerinin Gözenek Yapısı.....	70

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Kömürün oluşum süreci	6
Şekil 2. Ana kömür sınıfları	7
Şekil 3. Kömürün mevcut kullanımı	14
Şekil 4. 2013 Yılı Ekim ayı sonu itibarı ile elektrik enerjisi üretiminin birincil enerji kaynaklarına göre dağılımı	15
Şekil 5. Dünya birincil enerji arzının kaynaklara göre dağılımı 2017	16
Şekil 6. Dünya kömür rezervlerinin dağılımı.....	18
Şekil 7. Türkiye’de önemli kömür rezervlerinin coğrafi dağılımı	19
Şekil 8. Türkiye kömür üretimi	20
Şekil 9. Kömür oksidasyon sürecinde oluşan temel olayların bir gösterimi.....	25
Şekil 10. Sodyum silikat	29
Şekil 11. Zeiss Sigma 300 model taramalı elektron mikroskobu	42
Şekil 12. Kömürün kısa analizini gösteren TG eğrisi	43
Şekil 13. Huwai STA 7000 model termal analiz cihazı	43
Şekil 14. Bruker VERTEX 70v model fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi	45
Şekil 15. Micromeritics 3 Flex model yüzey alanı ölçüm cihazı	45
Şekil 16. PANalytical Empyrean model X-ışını Difraktometresi	46
Şekil 17. IKA C200 model kalorimetre cihazı	47
Şekil 18. Tavşanlı kömürüne ait TG-DTG-DTA profilleri	48
Şekil 19. %5 Na ₂ CO ₃ ’lı Tavşanlı kömürünün TG-DTG-DTA profilleri	50
Şekil 20. Umutbaca kömürünün TG-DTG-DTA profilleri	51
Şekil 21. %5 Na ₂ CO ₃ ’lı Umutbaca kömürünün TG-DTG-DTA profilleri	53
Şekil 22. a) Tavşanlı ve b) Umutbaca kömürlerinin DTG grafikleri	54
Şekil 23. Tavşanlı kömürünün XRD pikleri.....	58
Şekil 24. Tavşanlı kömür külünün XRD pikleri	59
Şekil 25. Umutbaca kömürünün XRD pikleri	59
Şekil 26. Umutbaca kömür külünün XRD pikleri.....	60
Şekil 27. %5 Na ₂ CO ₃ ’lı Tavşanlı kömür külünün XRD sonuçları	61
Şekil 28. %5 Na ₂ CO ₃ ’lı Umutbaca kömür külünün XRD sonuçları.....	62
Şekil 29. Tavşanlı kömür külünün FT-IR spektrumu	63
Şekil 30. %5 Na ₂ CO ₃ ’lı Tavşanlı kömür külünün FT-IR spektrumu.....	63

Şekil 31. Umutbaca kömür külünün FT-IR spektrumu.....	64
Şekil 32. %5 Na ₂ CO ₃ 'lı Umutbaca kömür külünün FT-IR spektrumu	64
Şekil 33. Tavşanlı kömür külü	66
Şekil 34. Tavşanlı kömür külü EDS sonucu	66
Şekil 35. Tavşanlı %5 Na ₂ CO ₃ 'lı kömür külü	67
Şekil 36. Tavşanlı %5 Na ₂ CO ₃ 'lı kömür külünün EDS sonucu.....	67
Şekil 37. Umutbaca kömür külü.....	68
Şekil 38. Umutbaca kömür külünün EDS sonucu.....	68
Şekil 39. Umutbaca %5 Na ₂ CO ₃ 'lı kömür külü.....	69
Şekil 40. Umutbaca %5 Na ₂ CO ₃ 'lı kömür külünün EDS sonucu	69
Şekil 41. Ham T. kömür külü por dağılımı	70
Şekil 42. %5 Na ₂ CO ₃ 'lı T. kömür külü.....	70
Şekil 43. Ham U. kömür külü por dağılımı.....	71
Şekil 44. %5 Na ₂ CO ₃ 'lı U. kömür külü	71

KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ

ASTM	: American Society of Testing Materials
BET	: Brunauer-Emmett-Teller (Yüzey Alanı Tespiti)
BJH	: Barrett-Joyner-Halenda
CCS/CCUS	: Karbondioksit Tutma, Kullanma ve Depolama Teknolojileri
CCT	: Temiz Kömür Teknolojileri
DAYTAM	: Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi
DTA	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
DTG	: Diferansiyel Termogravimetri
FTIR	: Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi
FWO	: Flynn-Wall-Ozawa (FWO) Metodu
HELE	: Yüksek Verimli Düşük Emisyon
IGCC	: Entgre Kömür Gazlaştırma Kombine Çevrim Enerji Üretim Teknolojisi
ISO	: International Organization for Standardization
KAS	: Kissinger-Akahira-Sunose Metodu
LRC	: Düşük Dereceli Kömür
MTA	: Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü
PM	: Partikül Madde
REE	: Nadir Toprak Elementleri
SEM	: Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
SEM-EDS	: Taramalı Elektron Mikroskobu Enerji Dağıtıcı X-ışını Spektroskopisi
TG	: Termogravimetri
TKİ	: Türkiye Kömür İşletmeleri
TS	: Türk Standartları
UCG	: Yeraltı Kömür Gazlaştırma
XRD	: X-Işını Difraktometresi

Simgeler

%	: Yüzde
°C	: Santigrat derece
µg	: Microgram
µm	: Micrometre
µw	: Microwatt
A	: Üssel faktör
dk	: Dakika
Ea	: Aktivasyon enerjisi
kcal/kg	: Spesifik ısı kapasitesi
kg	: Kilogram
mg	: Miligram
s	: Saniye
T	: Sıcaklık (°C)
Tig	: Tutuşma sıcaklığı
Tpik-max	: Max pik sıcaklığı
Tsh	: Kendi kendine ısınma sıcaklığı
Tsön	: Sönme sıcaklığı

GİRİŞ

Enerji ihtiyacının karşılanması, yurt dışından alınan petrole bağımlılığın azaltılması, yakıt çeşitliliğinin sağlanması için ülkelerin kendi enerji kaynaklarını değerlendirmeleri, enerji politikalarını belirlemeleri enerji güvenirliliği açısından son derece önemlidir.

Ülkeler (hatta ülkemiz) için yüksek fiyatlı ve düşük rezervli petrol/doğal gaz yerine bol ve geniş rezervlere sahip kömüre bağlı elektrik enerjisi üretimi ekonomik olarak daha cazip görünmektedir. Günümüzde elektrik enerjisi üretiminde kömür özellikle linyit birinci sıradadır. Ekonomik olarak yerli linyitlerimizin elektrik üretiminde, ısınma ve sanayide kullanımı enerji güvenliği için oldukça önemlidir. Bununla beraber geleneksel kömür teknolojileri ile çalışan termik santrallerinin doğrudan kömür kullanımı, çevresel açıdan büyük bir endişeye sebep olmaktadır. En önemlisi CO₂ salınımıdır. Bu salınım küresel ısınmanın, iklim değişikliklerinin temelini oluşturmaktadır. Ayrıca kömür külünde tam verimli yanma şartları sağlanamadığı için yüksek oranda dönüşmemiş karbon kalmaktadır. Bu da ekonomik açıdan büyük bir kayıp olarak görülmektedir.

Dünyamızda insanlık tarihinden önce mevcut olan kömür, 360 milyon yıllık organik yaşamın kalıntısıdır. İlk çağlarda hayvanlardan, bitkilerden ve topraktan gelen organik maddelerin birikmesi ve sıkışması ile taşlaşmış bir karbon matrisi oluşmuştur. Bu matris yüksek basınç ve yüksek sıcaklık gibi yoğun fiziksel işlemlere maruz kalmış, kimyasal yapısında önemli değişiklikler olmuş ve sonunda kömür olarak bilinen bir yapıya dönüşmüştür (Avila, 2012).

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 biridir. Dünyadaki birincil enerji ihtiyacının %33'ü kömürden karşılanmaktadır. Küresel kömür talebi 2019'da %1.7 düşüş yaşamasına rağmen kömür birincil enerji kaynaklarından ikinci sırayı almaktadır. %36'lık oranla en büyük elektrik üretim kaynağı olmaya devam etmektedir (Anonymous 2022).

Gelişen teknolojiler sayesinde alternatif enerji kaynaklarına olan ilgi giderek artmasına rağmen kömürün mevcut miktarı, üretim maliyeti, kullanım alanı, taşınabilirliği gibi diğer enerji kaynaklarına göre üstünlükleri göz önünde bulundurulursa gelecekte de vazgeçilemeyecek bir enerji kaynağı olacaktır. Dünyanın hemen hemen her bölgesinde geniş kömür rezervleri mevcuttur. Bu da kömürün çekiciliğini artırmakta, ülkelerin ekonomik açıdan

büyümesine ve refahına önemli ölçüde katkıda bulunmaktadır. Kömür rezervlerinin ömrünün 240 yıldan fazla, petrol rezervlerinin ise 60 yıldan az sürmesi bekleniyor. Kömür kaynaklarının uzun vadeli faydaları arasında, rezervlerinin bol olması ve alternatif yakıtlara kıyasla daha düşük maliyeti sayılabilir (Çift & Okutan, 2013).

Temiz kömür kullanımını teşvik etmek için, kazanların ve ilgili cihazların performansını ve verimliliğini artırmak da önemlidir. Bu amaçla, hem geleneksel hem de gelecekteki yakma teknolojilerine uygun, çeşitli çalışma koşulları altında farklı hammadde yakıtlarının yanma davranışlarının kapsamlı bir şekilde anlaşılması gerekmektedir. Kömürün doğrudan kullanımıyla ilgili bu çeşitli sorunlar nedeniyle, kömürün özelliklerini geliştirmeye yardımcı olabilecek bir dizi kömür katkı maddesi kullanılarak kömürün iyileştirilmesi ve değiştirilmesine yönelik araştırmalara öncelik verilmiştir (Chavda & Mahanwar, 2021).

TÜBA Temiz Kömür Teknolojileri Raporunda Temiz Kömür Teknolojilerini, kömürün hazırlanmasından kullanımına kadar hem çevresel olarak kabul edilebilirliğini hem de verimliliğini artıran teknolojiler olarak tanımlanmaktadır. Temiz kömür teknolojileri yardımıyla kömür kullanımından kaynaklanan emisyonları ve atıkları azaltıp, birim ton başına elde edilecek enerji miktarını artırmanın, daha az kömür kullanarak daha çok enerji üretmenin mümkün olabileceği vurgulanmaktadır (Dinçer, 2018).

1990'lı yıllardan itibaren başta ABD olmak üzere gelişmiş ülkelerde “Temiz Kömür Teknolojisi” kavramının temelinde ısı verimi yüksek teknolojiler geliştirilmeye başlandığı kabul edilmektedir.

Temiz kömür teknolojileri 4 grupta toplanabilir.

- Kömür Hazırlama/İyileştirme Teknolojileri (kırma / öğütme / eleme / boyutlandırma / yıkama)
- Santrallerde Verimlilik İyileştirmesi ve Emisyon Kontrol Teknolojileri
- Entegre Gazlaştırma Kombine Çevrim Teknolojileri (IGCC) gibi İleri Teknolojiler
- Karbondioksit Tutma, Kullanma ve Depolama Teknolojileri (CCS/CCUS)

Ülkemizin yerli linyit kaynaklarını temiz kömür teknolojilerini (gazlaştırma, sıvılaştırma, piroliz, verimli yanma vb.) kullanarak potansiyellerini belirlemek gereklidir. Özellikle termik santrallerde kömürün doğrudan kullanımının yani kömür oksidasyonunun iyileştirilmesi ve ayrıntılı olarak araştırılması gerekmektedir.

Susuz sodyum silikat hem inorganik kimyada hem de teknik mineralojide bitmiş ürün üretiminde önemli bir hammadde olarak kabul edilmektedir. Endüstriyel uygulamalardan bazıları su camı çözeltilerinin üretimini veya aside dayanıklı emaye fritlerin, refrakter çimento bileşenlerinin, çelik ve alaşımlı dökümlerin, elektrotların, boyamanın, baskının, inorganik bağlayıcılar olarak tekstil yardımcı maddelerinin veya yıkama tozlarında (sabun ve deterjan) kurucu maddelerin üretiminde yer almaktadır.

Araştırmanın Önemi ve Gerekçesi

Kömür, enerji sektörünün geçici süreyle ihtiyacını karşılamak için dünya genelinde mevcuttur, ancak sürekli bir şekilde azalmaktadır. Bu nedenle, güvenli, temiz ve etkili bir biçimde kömür kaynaklarının kullanımını dönüştürmek, enerji arzının sürdürülebilir şekilde yeniden şekillendirilmesi için büyük bir öneme sahiptir. (Wang et al. 2017; Chavda & Mahanwar 2018). Buna bağlı olarak üretilen enerjinin daha etkin kullanılması, işletilmesi ve depolanması gerekmektedir.

Kömürün daha verimli ve temiz bir şekilde kullanılabilmesi için birçok yöntem araştırılmış ve geliştirilmiştir. Kömürün özelliklerini geliştirmeye yardımcı olabilecek, doğrudan kömür kullanımıyla ilgili bazı sorunlar nedeniyle, kömürün iyileştirilmesi ve değiştirilmesi üzerine araştırmalara öncelik verilmiştir (Khatami & Levendis 2016). Bu çalışmalar, katalitik yanma, çeşitli kömür karışımlarının hazırlanması, kömür partikül boyutu ve oksijen-hava oranını içerir.

Temiz kömür kullanımını teşvik etmek için, kazanlar ve diğer ilgili cihazların verimliliği ve performansını artırmak da elzemdir. Kömüre çeşitli katkı maddeleri eklemek, verimliliği artırmanın bir yolu olarak görülmektedir (Khatami & Levendis, 2016). Yanma sonrası kül birikmesi fırınlar için büyük sorunlara neden olur. Kömürde bulunan kül yapıcı maddelerin (mineraller) yanma davranışını incelemek ve külden değerli kimyasal maddeleri geri kazanmak, bu durumun etkilerini azaltmak ve çevreye daha duyarlı davranmak için gereklidir.

Geleneksel ve gelecekteki yanma teknolojilerine uygun olarak, çeşitli çalışma koşullarında çeşitli ham madde yakıtlarının yanma davranışları hakkında derinlemesine bilgi edinmek önemlidir. Doğrudan kömür kullanımından kaynaklanan sorunlar nedeniyle, kömürün özelliklerini iyileştirmeye yardımcı olabilecek kömür katkı maddesi kullanımına ve kömürün özelliklerini geliştirmeye yönelik araştırmalara öncelik verilmelidir.

Sodyum silikat (Na_2SiO_3) üretimi oldukça pahalıdır. Na_2CO_3 ve doğal SiO_2 'ten sodyum silikat üretiminde fırın sıcaklığı 1400-1500°C'lere kadar çıkarılmaktadır (Foletto vd. 2006).

Tez çalışmamızda değerli bileşenler olan sodyum silikat üretimi için yeni bir yöntem denenmiştir.

Bu çalışmada, Kütahya Tavşanlı ve Erzurum (Oltu) Umutbaca kömürlerinin yanma davranışı üzerine Na_2CO_3 'ın etkisi incelenmiştir. Na_2CO_3 'ın kömürlerin daha düşük sıcaklıklarda ve verimli bir şekilde yanabilmesine yardımcı olup olamayacağı araştırılmıştır. Bu amaçla TG-DTG/DTA analizlerinden faydalanılarak yanma profilleri çıkarılmıştır. Na_2CO_3 ilavesinin yanma sonrası kömür külü ile reaksiyonları sonucunda sodyum silikat üretimi gerçekleştirilmiştir. Yani Na_2CO_3 'ın kömürlerin yanmasına katalitik etkisinin yanında aynı zamanda kömür külünün bileşimine etkisi ile iki amaç tek bir işlemle gerçekleştirilmiştir. Kömür içinde bulunan mineral maddelerle beraber Na_2CO_3 ilavesinin reaksiyonu sonucunda külden değerli bileşenler olan Na_2SiO_3 ve $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ elde edilmiştir.

TGA yöntemiyle hızlı, güvenilir ve tekrar edilebilir bir şekilde belirlenebilen yanma profilleri, bu alandaki çalışmalara büyük bir ivme kazandıracaktır. Termal analiz cihazından elde edilen veriler, farklı özelliklere sahip örneklerin yanma süreçlerinin kinetik analizi için kullanılacaktır.

KURAMSAL TEMELLER

Kömür

Dünyanın en yaygın ve coğrafi olarak dağınık halde bulunan fosil yakıtı kömürdür. Dünya çapında 816,22 milyar ton görünür rezerv olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, dünyanın 153 yıldan fazla bir süre yetecek kadar kömür rezervine sahip olduğu açıktır. Mevcut üretim ve tüketim miktarı göz önüne alındığında, doğal gaz ve petrol rezervlerinin tükenme ömürleri kömüre göre çok daha kısadır. Bu nedenle, kömür gelecekte enerji üretiminde önemli bir rol oynayacaktır (Femübid, 2018).

Kömür, jeolojik süreç boyunca fiziksel ve kimyasal olarak değişen, toprağa gömülü bitkisel atıkların fosilleşmiş kalıntılarından oluşan tortul bir kayadır. Cinsine göre farklı oranlarda karbon, hidrojen, azot, oksijen, kükürt ve diğer elementleri ve mineralleri içerir. Genellikle katmanlı yapıda ve kahverengiden siyaha kadar çeşitli renklere sahiptir. Kömür, fiziksel olarak heterojen bir maddedir ve kimyasal olarak organik ve inorganik maddelerin karışımından oluşmaktadır (Kurt, 2014).

Kömürün oluşumu

Kömürün öncüleri, 345 ila 280 milyon yıl önce Karbonifer dönemde biriken; karbon, hidrojen ve oksijen içeren bitki kalıntılarıdır. Bitki kalıntıları suya battığında, yüksek oranda karbon içeren bir tortu bırakmak için kalıntılardan oksijen ve hidrojenin kaybolduğu ayrışma meydana gelmiştir. Zaman geçtikçe, kum ve çamur gibi inorganik malzeme katmanları suda çökelmiş ve tortuların üzerini örtmüştür. Bu üstteki katmanların basıncı ve yer kabuğunun hareketleri birikintileri sıkıştırmak ve sertleştirmek için harekete geçmiş ve böylece bitkisel maddeden kömür oluşmuştur (Speight, 2005). Sonuç olarak, oluşumu karbon çevrimine oldukça bağlıdır. Karbon miktarı arttıkça, hidrojen ve oksijen oranları azalmaktadır. Turba, linyit ve taşkömürü, kömürleşmenin evreleridir. Kömürleşme derecesi arttıkça karbon oranı yükselir. Kömürleşme sürecinde aynı zamanda çeşitli gazlar da oluşur. Bunlar arasında karbon monoksit (CO), karbondioksit (CO₂), metan (CH₄) ve azot oksitler (NO) bulunmaktadır. Kömürün gözeneklerine yerleşen bu gazların bir kısmı, kayaç hareketleri sonucunda kömürden ayrılır ve çevreleyen kayaçlara sızabilir. Kömürün yaşlandıkça (kömürleşme derecesi arttıkça), kayaç hareketlerinin yoğunluğunun artması nedeniyle bu uçucu maddelerin oranı azalacaktır (MTA 2022).

Kömürler linyit, alt bitümlü, bitümlü ve antrasit kömürleri olmak üzere dört farklı sınıfa ayrılır. Dağlardaki tabakalar tarafından kömür oluşumuna göre kategorize edilirler. Kömür tipik olarak (genellikle) turbadan oluşur. Zaman içinde turba, tipik olarak yüksek nem ve kül içeriğine ve düşük ısıtma değerine sahip olan yer kabuğundaki kaya tabakasındaki artan basınç ve ısı nedeniyle kurur ve sertleşir. Daha yüksek basınçlı kömür, sonunda yüksek kaliteli kömür oluşturan daha yüksek dereceli kömürü oluşturur. Turba kömürü daha yüksek basınç altında linyit kömürünün oluşmasına neden olur ve linyitten daha üstün bir sınıf olan bitümlü kömürü oluşturur. Bitümlü kömür (yumuşak kömür), linyit kömürüne göre daha yüksek bir ısıl değere sahiptir. Antrasit kömürü (taşkömürü), bitümlü kömüre göre tenör olarak daha yüksektir ve sıradağların doğal oluşumu sırasında oluşan kaya tabakalarında karşılaşılan yüksek basınçlar nedeniyle diğer kömür türlerine göre en yüksek ısıl değerlere ve en düşük nem ve kül içeriğine sahiptir. Kömürler karbon içeriklerine bağlı olarak yüksek dereceli kömürler ve düşük dereceli kömürler (LRC'ler) olarak tanımlanabilir; yüksek dereceli kömürler yapılarında LRC'lerden daha yüksek karbon içeriğine sahiptir (Chavda & Mahanwar, 2021).

Tüm kömür türleri, yandığında zehirli hava kirliliğine yol açan sülfür de içerir. Sülfür içeriği kömürün oluştuğu koşullara göre belirlenir. Düşük sülfürlü kömür yatakları tatlı su ortamlarında gelişir; yüksek sülfürlü yataklar ise acı bataklıklardan veya denizden etkilenen ortamlardan gelir (Anonymous 2023b).



Şekil 1. Kömürün oluşum süreci (Avila, 2012).

Kömürleşme, kömürün linyitten antrasiteye kadar olgunlaşma sürecindeki değişim derecesidir (Kızılırmak, 2019).

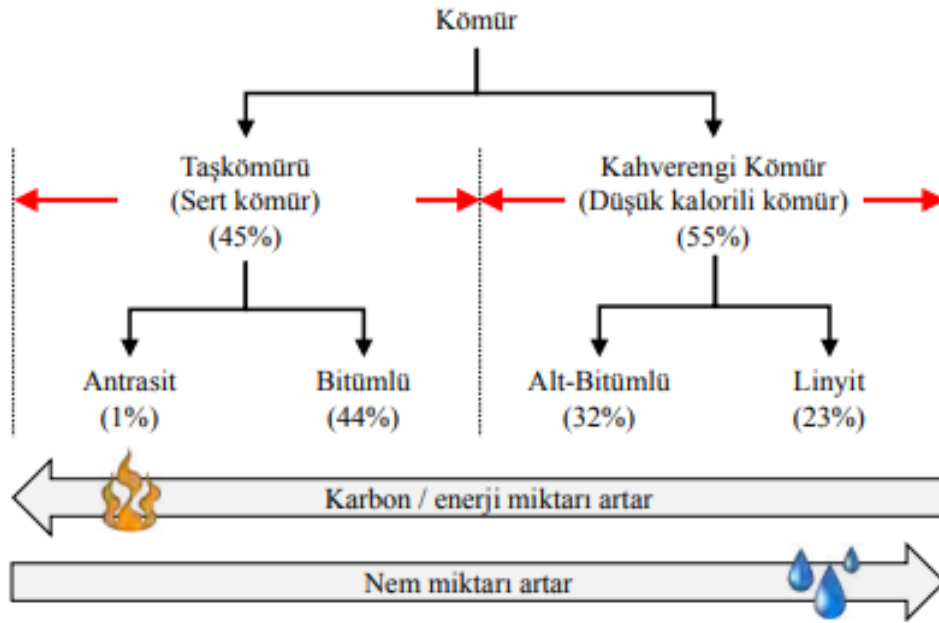
Kömürleşme genellikle iki aşamadan oluşur. Turbalaşma, biyokimyasal evreyken, kömürleşme dinamokimyasal veya başkalaşma evresidir. İlk olarak turba daha sonra linyit oluşmuştur (TEİAŞ, 2008; ÇATES-4, 2008).

Kömürün sınıflandırılması

Kömür, kalorifik değeri, uçucu madde içeriği, nem, sülfür, koklaşma ve kekleşme özelliklerine göre sınıflandırılır. Kömür olgunlaştıkça sabit karbon miktarı artmakta ve nem miktarı düşmektedir.

İki ana kömür sınıfı vardır: taşkömürü (sert kömür) ve kahverengi (düşük kalorili) kömür. Bu iki ana sınıf da kendi içerisinde alt sınıflara ayrılır (Akgül & Yoncacı, 2021).

1. Sert Kömürler (Taşkömürü-Hard Coal): Nemli ve külsüz bazda 24 MJ/kg (5700 kcal/kg) üzerinde kalorifik değere sahiptir. Uçucu maddeleri, kalorifik değerleri ve koklaşma özellikleri açısından sınıflandırılır.
2. Kahverengi kömürler (Brown Coal): Nemli ve külsüz bazda kalorifik değeri 24 MJ/kg (5700 kcal/kg) altındadır. Toplam nem içeriği ve kalorifik değere göre alt sınıflara ayrılırlar (Türkiye Taşkömürü Kurumu, 2022).



Şekil 2. Ana kömür sınıfları (Akgül & Yoncacı, 2021).

Taşkömürleri genellikle sert ve parlaktırlar. Nem oranları düşük, karbon oranları yüksektir. Linyit ve çoğu alt-bitümlü kömür daha yumuşak, kırılğan ve mattır çünkü daha fazla nem ve daha az karbon içerir.

Bitümlü ve alt-bitümlü kömürler yüksek kalorifik değerleri ve uçucu madde içeriklerinden dolayı pulverize halde iken kolay yanarlar. Alt-bitümlü kömürler, bitümlü kömürlere kıyasla daha yüksek sülfür ve daha yüksek nem içeriğine sahiptir. Bu nedenle, yakıldıkları zaman bitümlü kömürlere oranla daha çok SO₂ ve NO_x salımı yaparlar.

aralığındadır. Alt bitümlü kömürler, jeolojik olarak yaklaşık 251 milyon yıllık daha genç kömürler arasındadır. Bu nedenle linyite göre daha uzun gömülme süresi, enerji yoğunluğunu 18-23 MJ/kg aralığında artırmaktadır. Bu tür kömür en yaygın kullanılanıdır ve kömür kaynaklarının %30'u alt bitümlüdür.

Bitümlü

Bitümlü kömür, %76-86 aralığına sahip karbon içeriğiyle ikinci en yüksek kalitedeki kömürdür. En bol bulunan türdür ve yaklaşık 300 milyon yıllık yaşıyla en uzun süre gömülü kalan fosil yakıtlardan biridir. Bu nedenle enerji yoğunluğu 27 MJ/kg'dir. Bu özel kömür türü, yüksek karbon ve düşük nem içeriği sayesinde çelik ve çimento üretiminin yanı sıra elektrik ve kok üretimi için uygundur.

Antrasit

Antrasit kömürün koyu siyah halidir ve en kaliteli kömürdür. Çok serttir, nem oranı düşüktür ve yaklaşık %95 karbon içerir. Yanan antrasit çok yüksek sıcaklıklara ulaşabilir. Genellikle 350 milyon yıl önce gömülen biyokütle, antrasit olarak bilinen en eski kömür türüdür. Uzatılmış gömülme süresi ile 33 MJ/kg gibi çok yüksek bir enerji yoğunluğuna sahiptir ve tüm kömür türlerinin en üstüdür. Bu yakıt, yandığında çok yüksek sıcaklıklara ulaşır ve çok fazla enerji açığa çıkarır. Antrasit, diğer kömür türlerine göre daha az duman çıkardığı ve yakmak için en temiz olduğu için alan ısıtmada kullanılır. Antrasit, temiz yanma özelliği nedeniyle oduna oranla ev sobalarında daha uzun süre yanabilir ve bu da antrasitin kullanımını daha elverişli duruma getirir (Muş, 2008).

Tablo 1. Genel Sınıflandırmada Yer Alan Kömürlerin Tanıtıcı Özellikleri

LİNYİT	ALT BİTÜMLÜ KÖMÜRLER	BİTÜMLÜ KÖMÜRLER	ANTRASİT
Kahverengi	Siyah	Koyu siyah	Parlak siyah
Kırılgan, çabuk toz halinde ufalanma	Oksidasyonla veya kurutma sonucunda ince parçalar ve toz halinde ufalanma	Bloksu kırılma	Merceksi kırılma
Masif, odunsu veya üniform kilsli doku	Masif	Bantlı ve kompakt	Sert ve dayanıklı
Isı değeri: 4610 Kcal/kg'ın altında	Isı değeri: 4610-6390 Kcal/kg arasında	Isı değeri: 5390-7700 Kcal/kg arasında	Isı değeri: 7000 Kcal/kg'ın üzerinde
Uçucu madde miktarı ve nem içeriği yüksek	Uçucu madde miktarı ve nem içerikleri bitümlü kömürlerden daha yüksek	Uçucu madde miktarı ve nem içeriği düşük	Uçucu madde miktarı ve nem içerikleri yüksek
Düşük sabit karbon içeriği	Sabit karbon içeriği bitümlü kömürlerden düşük	Sabit karbon içeriği yüksek	Sabit karbon içeriği yüksek

Kömürlerin kullanımını belirleyen önemli özellikleri

Ülkemizdeki en yüksek yakıt rezervi kömürdür. Yakma sistemleri ve çevre ile ilgili sorunları azaltmak için bir dizi girişim yapılmaktadır. Bu çalışmaların verimli olabilmesi için sahip olduğu özelliklerin kavranması gerekir.

Kısa analizde incelenen parametreler, kömürdeki nem içeriği, kül içeriği, uçucu madde ve sabit karbonu içerir ve standart yöntemlerle değerlendirilir. Elementel analizde karbon, hidrojen, azot, oksijen ve kükürt içerikleri özelliklerini belirler. Bunların yanı sıra kömürün ısı değeri, mineral maddesi ve kül içeriği teknolojik açıdan önemli parametrelerdir (Çekiç, 2015).

Kömürlerin Fiziksel Özellikleri: Kömürün yoğunluğu, yapısında bulunan inorganik maddelere ve nem oranına bağlı olarak 1,1 ila 2,2 gram/cm³'tür. Porozite veya gözeneklilik, kömürleşme derecesine bağlı olup %3 ila 25 arasında değişmektedir.

Kömürlerin Kimyasal Özellikleri: Kaba, elementel ve kalori (ısı) analizleri, kömür kalitesini belirler. Nem, uçucu madde, kül ve sabit karbon kaba analizlerin bileşenleridir. Elementel analizler, kömürde bulunan karbon, hidrojen, azot, kükürt ve oksijen gibi elementleri tespit etmek için kullanılır (TKİ 2023)

Nem

Kömürdeki nem miktarı büyük bir öneme sahiptir. Kömürün mekanik ve fiziksel özellikleri, özellikle nemin kömüre bağlılığı ile yakından ilişkilidir. Kömürün ocak çıkışında içerdiği nem, kömürleşme derecesi arttıkça buna bağlı olarak azalmaktadır.

Nem kömürde üç şekilde bulunmaktadır. Bunlar; bünye nemi, kaba nem ve molekül suyudur (Çekiç, 2015).

Bünye nemi: Kömürün yapısında yer alır. Kömürde bulunan inorganik maddelere bağlı su, bünye rutubetini oluşturur. Bünye nem oranı kömürün cinsine göre değişmektedir. Bitümlü kömürlerde %1-3 olan bu nem oranı linyitte %5'e kadar çıkabilmektedir. Kömürün 105 °C'de belirli bir süre (2-4 saat) ısıtılmasından sonra bu rutubet kömürden uzaklaştırılır. Yalnızca bünye nemi içeren kömürler kurudur ve kırıldığında tozlanırlar.

Yüzey rutubeti: Kömürde serbest halde bulunur. Rutubetli hava ve kömürün su ile temasından oluşur. Kömürün tane boyutu, yüzeyin rutubetini de etkiler. Bunun nedeni ise yüzey alanının genişlemesidir. Kömür havada bir süre (yaklaşık iki ila dört gün) bekletildiğinde bu rutubet kömürden uzaklaştırılır.

Molekül suyu: Kömüre kimyasal olarak bağlanmış ve toplam rutubet içerisinde çok az bulunur (Demir, 2009).

Uçucu madde

Uçucu maddeler, kontrollü koşullarda kömürün veya kokun oksijensiz bir ortamda ısıtılmasıyla oluşan nem harici uçucu ürünlerdir. Ana bileşenleri, kömürün ısı ayrışması sırasında ortaya çıkan molekül suyu ve hidrojen, oksijen, karbon monoksit, metan ve diğer hidrokarbonlardır.

Kömürlerin uçucu maddelerinin bileşimi ve miktarı, çeşitli yaşlarda büyük ölçüde farklılık gösterir. Kömür yaşlandıkça içerdiği uçucu madde miktarı azalır ve kömürleşme derecesi azalır. Buna bağlı olarak yanmayan gaz oranları da artar. Tanecik boyutu, kömürün uçucu madde oranını da etkiler. Tanecik boyutu düştüğünde, uçucuların gözenek difüzyon yol uzunluğu azalır. Bu, gözeneklerde daha az ikincil reaksiyon meydana gelir ve daha fazla uçucu madde oluşumuna yol açar.

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).

Kül

Kömür yandığında oluşan kül, kömürün içindeki minerallerden oluşur. Kömürün mineral maddesi ile külü, miktar ve içerik açısından bir değildir. Kömür yandığında, içerdiği mineral maddeler aşağıdaki temel değişikliklere uğraması durumunda kül oluşmaktadır;

- Hidrat suyu kaybı,
- Karbonatların ayrışması,
- Sülfürlerin ayrışması,
- Alkali metal klorürlerin buharlaşması,
- Kömürün yanması sonucu oluşan metal oksitlerin, organik ve piritik kükürdün bir bölümünü kükürt trioksit şeklinde tutması,
- Eğer sıcaklık yeterince yüksekse, oksitler, silikatlar ve serbest silikaların aralarında reaksiyonlar gerçekleşerek yeni bileşiklerin oluşması (Çekiç, 2015).

Sabit karbon

Kömürden uçucu maddeler uzaklaştırıldıktan sonra elde edilen malzemenin karbonundan oluşur. Bu kömür, N, S, H ve muhtemelen oksijeni içeren organik bileşiklerin bozunma artıklarını temsil eder.

Bağlı karbon koklaşma endeksi için bir tanımlayıcıdır. Bağlı karbon doğrudan tanımlanmamıştır. Havada kuru kömürde bulunan 100'den diğer bileşenlerin (nem, uçucu madde ve kül) tamamının çıkarılması ile miktarı hesaplanır (KömürJeolojisi.pdf, t.y.).

Isıl değer

Kömürde kimyasal olarak depolanan enerjinin bir göstergesi olan ısı değer, kömürün yakıt olarak ne kadar değerli olduğunu belirlemede önemli bir bileşendir. Üst ısı değer olarak bilinen birim ağırlıktaki kömürün tamamen yanması sırasında açığa çıkan ısı miktarı, ısı değer olarak bilinir. Bir kömürün ısı değeri, organik yapısına ve kömürleşme derecesine karışan yanmayan maddelerin miktarına bağlıdır. Kömürün nem ve kül içeriği, üst ısı değerinin büyüklüğü ile bağlantılıdır. Genç kömürlerde yüksek oksijen ve nem içeriği nedeniyle ısı değerleri düşüktür (Kurt, 2014).

Mineral madde

Kömürün inorganik bileşeni mineral madde olarak bilinir. Kömür hava veya oksijen ortamında yanarken oluşan külün temel kaynağı mineral maddedir.

Kömürde bulunan mineraller genellikle bünye mineralleri ve dış mineraller olarak sınıflandırılır. Kömürün temel yapısında dağınık halde bulunan bünye mineralleri, zenginleştirme metotlarıyla ayrılamaz. Bununla birlikte, dış mineraller, kömürün organik yapısına bağlı olmadıkları için fiziksel olarak kömürden uzaklaştırılabilir (Speight, 2005).

Mineral maddeler, kökenlerine veya kömüre katıldıkları zamana göre de sınıflandırılabilir. Kömür mineralleri, kökenleri açısından üç gruba ayrılır. Bataklık sulu çözeltisindeki karışımdan kaynaklanan kimyasal mineraller, bataklık bitkilerinin inorganik bileşenlerinden kaynaklanan bitkisel mineraller ve turbanın olduğu bataklıktan bağımsız olarak taneciklerin su veya rüzgâr tarafından bataklığa taşınan aşınma mineralleridir. Mineraller, kömüre katıldıkları zamana göre iki grupta incelenir. Bu iki grup, turba birikimi aşamasından yumuşak linyit oluşumuna kadar olan süreçte kömüre katılmış olan singenetik mineraller ve sertleşme başladığında oluşan epigenetik minerallerden oluşur (Yaman, 1997).

Kömürde bulunan mineral madde orijinal kömürde bulunurken, kül ise bu minerallerin yanma sırasında değişime uğramasıyla oluşan üründür. Bu nedenle, kül içeriği kömürdeki mineral madde ile karıştırılmamalıdır.

Kömürün mineral madde içeriği, yanma sırasında kükürt ve ağır metaller gibi tehlikeli maddelerin salınmasından kaynaklanır. Dolayısıyla kömürün mineral madde içeriği ihmal

edilmemesi gereken önemli bir problemidir. Bununla birlikte, bazı mineraller önemli doğal kaynaklardır; örneğin, kaolinit ve illit kâğıt üretiminde dolgu maddesi olarak kullanılırlar.

Plastik endüstrisi de kil minerallerini tüketiyor. Kimyasal endüstrisinde kullanılan kükürdün önemli kaynakları markasit ve pirit gibi minerallerdir (Shirazi, 1995).

Kömürlerde bulunan mineralleri aşağıdaki şekilde sıralamak mümkündür:

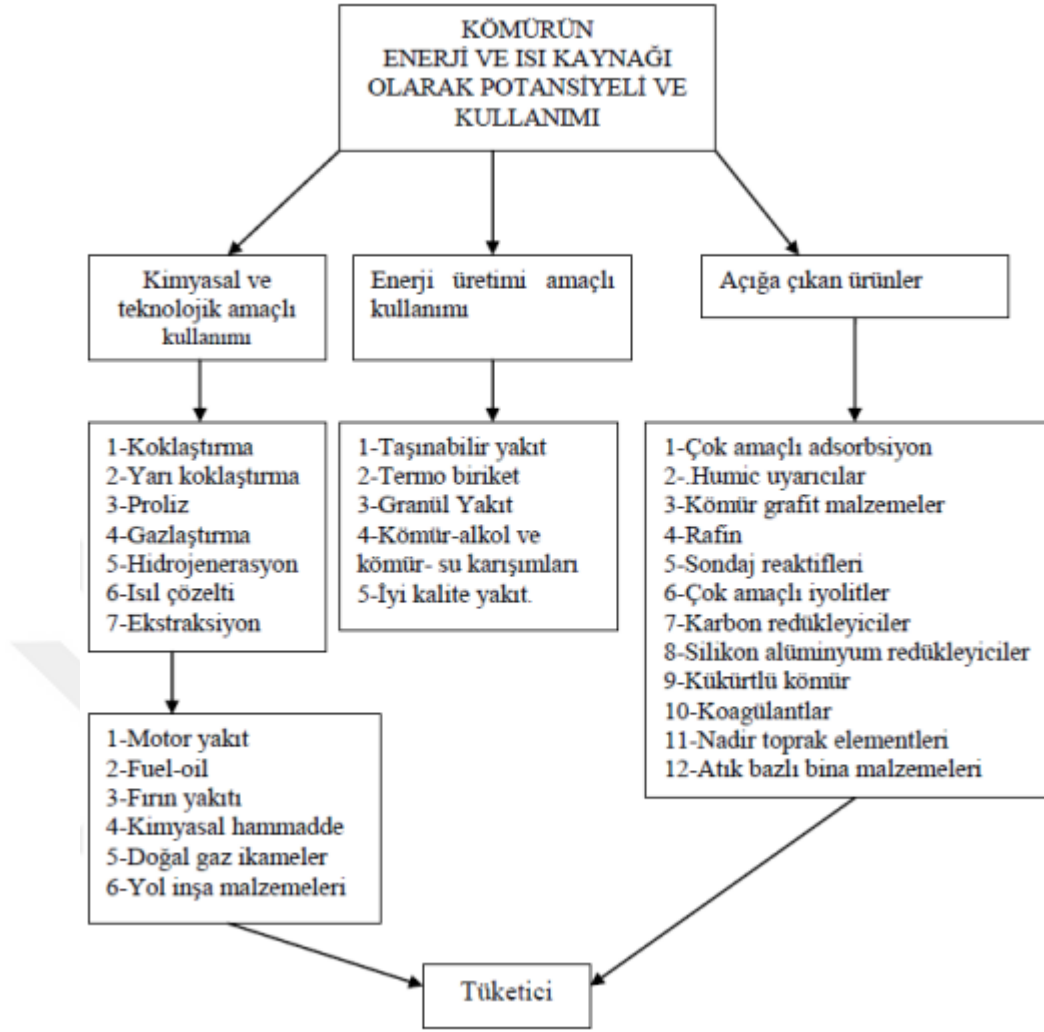
- Şeyl grubu mineraller: Bunlar sodyum, potasyum, kalsiyum, alüminyum, manganez ve demir silikatlarıdır.
- Kaolin grubu mineraller: Bunlar arasında en önemlisi Kaolinit'tir.
- Sülfür mineralleri: Pirit ve Markasit
- Karbonat mineralleri: Kalsit, Ankerit
- Klorürler: Sodyum klorür ve Potasyum klorür

Bunlardan ilk dördü kömürdeki katı inorganik maddelerin %95'ini oluşturur (Çekiç, 2015).

Kömürlerin kullanımı

Güvenilir, yaygın ve bol miktarda bulunan doğal bir kaynak olan kömür oldukça ekonomik bir kaynaktır. Dünyanın toplam elektrik üretim kapasitesinin yaklaşık %40'ını oluşturur ve şu anda elektrik üretmek için kullanılan tek büyük enerji kaynağıdır (Mohalik vd., 2017).

Kömür, günümüzde enerji kaynaklarından biri olarak çok sayıda kullanım alanına sahiptir. Termik santraller, ısıtma, kok yapımı, sıvı ve gaz yakıt üretimi, aktif karbon üretimi, kauçuk sanayiinde dolgu malzemesi ve grafit elektrotları, kömürün başlıca kullanım alanları arasındadır. Zenginleştirme işlemi sırasında elde edilen şist ve yakma işlemi sırasında oluşan kül de çeşitli sektörlerde ham madde olarak kullanılabilir (Demir, 2009).



Şekil 3. Kömürün mevcut kullanımı (Kızılırmak, 2019).

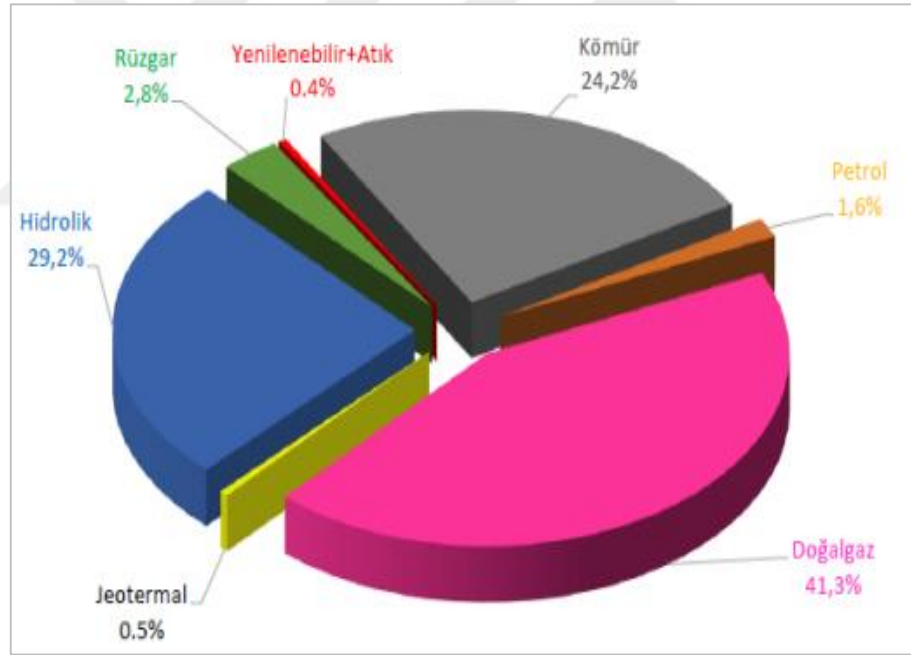
Kömürlerin kullanım alanları

Birçok ürünün ham maddesi kömürdür. Yeraltında ya da açık işletmelerde kazı sonucu elde edilen ham kömür, bir dizi işlemten geçerek üretilir. Kullanım amacına bağlı olarak, kullanılan teknolojiler ve işlemler değişmektedir (kömür mta, t.y.).

Tablo 2. Kömürden Elde Edilen Ürünler ve Kullanım Alanları

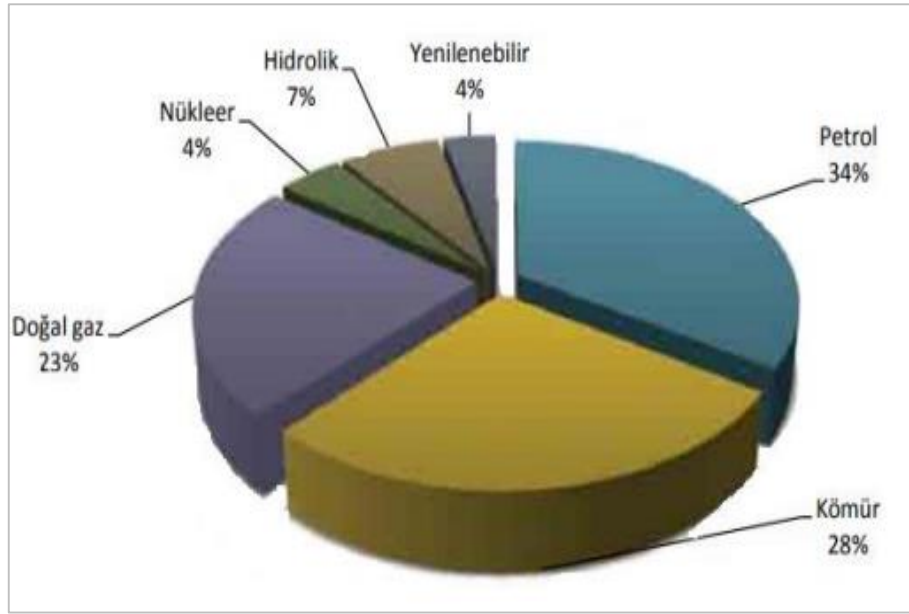
Yöntemler	Elde Edilen Ürünler	Kullanım Alanları
Koklaştırma	Kok kömürü Şehir gazı Katran Benzen Amonyak	Demir-çelik sanayi Isınma Kimya
Yakma	Elektrik Isı	Termik santral Isınma
Gazlaştırma	Sentez gazı	Demir-çelik sanayi Isınma Kimya Termik santral
Sıvılaştırma	Katı yağlar Sentetik benzin	Termik santral Ulaşım Kimya

Aşağıdaki şekilde görüleceği gibi kömür elektrik üretiminin yaklaşık %24,2'sini oluşturmaktadır. Türkiye'nin düşük kaliteli linyit kaynaklarının ekonomik olarak kullanılması planlanmaktadır (Kök *et al.* 2007; Tahmesabi 2013).



Şekil 4. 2013 Yılı Ekim ayı sonu itibarı ile elektrik enerjisi üretiminin birincil enerji kaynaklarına göre dağılımı (%) (Kızılırmak, 2019).

1973-2017 yılları arasında dünyada petrol %46,2'den %34'e düşerken, doğal gaz %16'dan %23'e, nükleer enerji %0,9'dan %4'e ve yenilenebilir enerji kaynakları %1,9'dan %4'e yükselmiştir. Bu yıllarda kömür miktarı 3,5 puan ile %24,5'ten %28'e yükselmiştir. 2000-2017 yılları arasındaki en önemli durum kömürün toplam enerji arzındaki payı olmuştur. Bu süre boyunca, petrol %36,5'den %34'e, nükleer enerji %6,7'den %4'e düşerken, doğalgaz %20,6'dan %23'e, kömür ise %23,1'den %28'e yükselmiştir.



Şekil 5. Dünya birincil enerji arzının kaynaklara göre dağılımı 2017 (Kızılırmak, 2019).

Linyit üretimi, ülkenin üç ana sektörünün yani; ısıtma, sanayi ve enerji (termik santral) sektörlerindeki talepleri karşılamak için yapılmaktadır. 2007 yılından beri, Türkiye Kömür işletmeciliği linyit üretiminin yaklaşık yarısını karşılamaktadır. Linyit tüketiminin %76'sı termik santrallere aittir. Bunun %10'u sanayi, %14'ü ise ısınma sektörü alır (Kızılırmak, 2019).

Enerji sektörü

Devlete ait linyit sahalarının toplam üretim kapasitesi yılda 78.735 milyon ton olarak belirlenmiştir. Türkiye Kömür İşletmeleri'nin (TKİ) üretim kapasitesi 46.150 milyon ton olup, bu miktarın 41 milyon tonu satılabilir linyit olarak kullanılmaktadır. Satılabilir linyit kapasitesinin 34.035 milyon tonluk bölümü 4209 MW kurulu gücündeki termik santrallere, geriye kalan 6.73 milyon ton ise sanayi ve ısınma amaçlarına yönlendirilmektedir.

Çimento sektörü

2008 yılında, ülkemizde 60 çimento fabrikası 51.43 milyon ton çimento üretmiştir. Sektör, ithal taşkömürü, ithal ve yerli linyit, petrokok, az miktarda fuel-oil ve doğalgaz kullanarak maliyetin yüzde otuzunu yakıtlar oluşturmaktadır. Kullanılan petrokok'un 7500 kcal/kg, ithal taşkömürün 6300 kcal/kg, yerli taşkömürün 6000 kcal/kg ve yerli linyitin 3500-4500 kcal/kg kalori değerlerine sahiptir.

Sektör, 5000 kcal/kg ve %3 kükürt içeren kömürle yılda 6.5 milyon ton yakıt ihtiyacına sahiptir. Yakıtlar çimento fabrikalarında çeşitli oranlarda karıştırıldığında, linyit 2000 kalori ile 4500 kalori arasında kullanılabilir.

Şeker sektörü

Ülkemizde toplam 30 adet şeker fabrikası bulunur bunlardan 21'i yakıt olarak kömür kullanmaktadır. Fabrikalar, düşük ısı değere sahip (2.200–3.800 kcal/kg) ve yüksek ısı değere sahip (4.000–4.500 kcal/kg) kömürleri kullandığında ihtiyaçlarını karşılamaya yeterli olmuştur. Bu fabrikaların yıllık linyit ihtiyacı yaklaşık 900.000 tondur.

Toprak sektörü

Ülkemizde yaklaşık 600 tuğla ve kiremit fabrikası vardır; bazı fabrikalar sadece tuğla üretseler de, diğerleri hem kiremit hem de tuğla üretmektedir. İnşaat sektöründe meydana gelen değişiklikler, üretim kapasitelerini değiştirebilir. Türkiye'deki toprak sanayide 3.000 ila 4.000 kcal/kg ısı değerindeki linyit yakıt olarak kullanılır ve bazı pişirme fırınları bu değerlere göre inşa edilmiştir. Bununla birlikte, hava kirliliğinin yüksek olduğu bazı büyük şehirlerde doğalgaz kullanımına yönlendirilmesi beklenmektedir.

Isınma sektörü

2003 yılında TKİ'nin koordinasyonunda yapılan kömür dağıtımı sırasında elde edilen istatistiksel verilere göre, ülkemizin ısınma sektörü için yaklaşık 14 milyon ton kömüre ihtiyacı olduğu görülmüştür. 2008 yılı itibarıyla, ülkemiz yaklaşık 17 milyon ton kömüre ihtiyaç duymaktadır. TKİ ve diğer yerli kömür üreticileri, bu kömür talebinin yaklaşık yarısını karşılarlarken, kalan yarısı ithalat yoluyla karşılanmaktadır. 1989 yılından günümüze kadar hızla artan ithal kömür ve son yıllarda kullanımı ve yayılması oldukça artan doğalgaz nedeniyle linyit kullanımı ısınma sektöründe azalmıştır.

Diğer sektörler

Orta ve küçük ölçekli sanayi işletmelerinin (tuz, yağ, tekstil, tuz vb.) linyit gereksinimleri, ülkenin ekonomik büyüme hızına ve gelişimine bağlı olarak artmaktadır. Bununla birlikte, büyük şehirlerde kurulan bazı endüstriyel tesislerin çevresel düzenlemeler nedeniyle zorunlu olarak doğal gaza geçmesi gerektiği göz önüne alındığında, bu sektördeki işletmelerin kömür talebinin 2,5 ila 3 milyon ton arasında kalması beklenmektedir (Kızılırmak, 2019).

Dünyada ve Ülkemizde Kömür

Dünya çapında üretilen kömür miktarı son 35 yılda neredeyse iki katına çıktı. Bu artış büyük ölçüde Çin liderliğinde özellikle Asya'da elektrik enerjisi talebinden kaynaklanmaktadır. Son on yılda, kömür kullanımı Asya-Pasifik bölgesinde üretilen elektrik miktarını neredeyse

ikiye katlayarak önemli ölçüde artmıştır. Kömür elektrik üretiminde en çok kullanılan kaynak haline gelmiştir.

Kömür türlerine göre dünya kaynak dağılımına baktığımızda, en yüksek oranla %45 bitümlü kömür ve antrasit bulunmaktadır. Onları %32 ile alt bitümlü kömürler ve %23 ile linyitler izlemektedir.



Şekil 6. Dünya kömür rezervlerinin dağılımı (TKİ 2023)

Dünya Enerji Konseyi tarafından gerçekleştirilen bir araştırmaya göre, işletilebilir kömür rezervinin 891 milyar ton olduğu öngörülmektedir. Bu rezervin yaklaşık olarak 403 milyar tonu bitümlü ve antrasit kömür, 287 milyar tonu alt bitümlü kömür ve 201 milyar tonu linyittir. Dünyanın toplam kömür rezervinin tahmini olarak 1.1 trilyon ton olduğu belirtilmektedir.

Dünya kömür üretimi

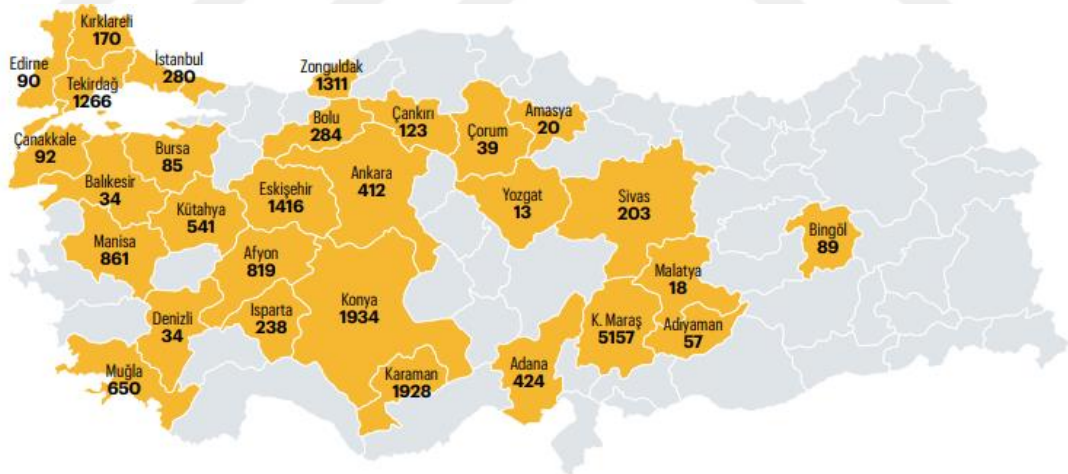
Dünya çapında kömür üretimi 2021 yılına kıyasla 2022 yılında %5,4 artış sağlayarak 430 milyon ton artmıştır. 2022 yılında termal taşkömürü ve linyit üretimi 2021 yılına göre 444 milyon ton artarken koklaşabilir taşkömürü üretiminde ise 15 milyon ton azalma gerçekleşmiştir. Amerika Birleşik Devletleri 2022 yılında 2021 yılına göre %2,0 artış sağlayarak 535 milyon ton üretim gerçekleştirmiştir. Avrupa Birliği 2022 yılında 2021 yılına göre %7,3 artış sağlayarak 357 milyon ton üretim gerçekleştirmiştir. Bu üretimin ~%86'sını termal kömür ve linyit, geri kalanı ise koklaşabilir kömür oluşturmaktadır. Dünyanın en büyük kömür üreticisi olan Çin, 2022 yılında küresel kömür üretiminin yaklaşık %51'ini oluşturmuştur ve 2025 yılında da 4,2 milyon tona ulaşması beklenmektedir (Türkiye Taşkömürü Kurumu, 2022).

Dünya kömür üretiminin; %49'u elektrik üretiminde, %20'si ısınmada, %15'i demir-çelik sanayinde, %5'i çimento sanayinde, %11'i diğer sanayi dallarında kullanılmaktadır (kömür mta, t.y.).

Türkiye kömür üretimi

Türkiye, dünya kömür rezervleri açısından kısıtlı bir konumda bulunmaktadır. Ülkenin coğrafi büyüklüğü ve nüfus yoğunluğu göz önüne alındığında özellikle de taşkömürü açısından kömür miktarı oldukça sınırlıdır. Ancak, linyit hem rezerv hem de konum açısından daha elverişli bir durumda bulunmaktadır, bu nedenle ülkenin çeşitli bölgelerinde linyit kaynaklarına sıkça rastlanmaktadır. Taşkömürünün rezervi sınırlı bir şekilde sadece Zonguldak Havzası'nda bulunurken, toplam rezerv miktarı 1,3 milyar tondur. 2009 yılında bu havzada üretilen taşkömürü miktarı 2,8 milyon tondur. Ancak, aynı yıl tüketilen taşkömürü miktarı 23,1 milyon tondur. Bu durumda yaklaşık %88'si ithal edilmekte ve neredeyse tamamı demir-çelik endüstrisinde kullanılmaktadır.

Türkiye'nin enerji ihtiyaçlarını karşılamak ve enerji güvenliğini sağlamak amacıyla kömür kaynaklarının yönetimi, kullanımı ve ithalatı üzerinde daha fazla çalışma ve stratejik planlama gerekebilir. Bu aynı zamanda enerji sektörünün çevresel etkilerini de göz önünde bulundurarak sürdürülebilir bir enerji politikasının oluşturulmasının önemini vurgulamaktadır.



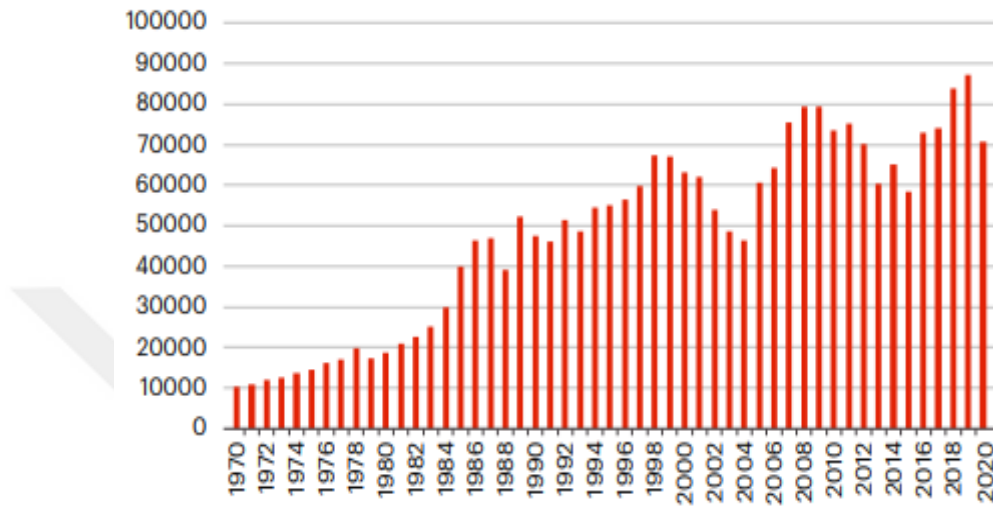
Şekil 7. Türkiye’de önemli kömür rezervlerinin coğrafi dağılımı (ton) (Anonim 2022).

Ülkemiz kömür kaynağı ve üretim miktarları açısından linyitte dünya ölçeğinde orta düzeyde, taşkömüründe (antrasit) ise alt düzeyde değerlendirilebilir. Ülkemizin en önemli taşkömürü kaynağı, Zonguldak ve civarındadır. MTA’nın güncel raporlarına göre 736 milyon tonu görünür olmak üzere taşkömürü kaynağı yaklaşık 1,52 milyar ton ’dur (TTK, 2020).

Ülkemizin kömür kaynaklarının üçte biri henüz etüt ve fizibilite çalışmaları tamamlanmadığı için, sınırlı bir kısmı rezerv olarak kabul edilmektedir. Ancak son yıllarda

gerçekleştirilen arama ve rezerv geliştirme faaliyetleri sayesinde kömür kaynaklarında önemli bir artış yaşanmıştır. Türkiye'deki toplam kömür kaynağı yaklaşık olarak 20,84 milyar ton olarak tahmin edilmektedir (MTA, 2020; TKİ 2020).

Bu toplam kaynağın yaklaşık olarak 19,32 milyar tonu linyit türündedir. Bu veri, ülkemizin linyit rezervlerinin oldukça büyük bir kısmının henüz değerlendirilmediğini ve gelecekteki enerji ihtiyaçlarını karşılamak için potansiyel bir kaynak olduğunu göstermektedir.



Şekil 8. Türkiye kömür üretimi (bin ton) (MTA 2022).

Türkiye'nin enerji politikaları içerisinde, yerli kömürler her zaman özel bir konuma sahip olmuştur. 1970'li yıllarda enerji krizlerini aşmak amacıyla başlatılan linyite dayalı termik santral seferberliği ile birlikte, 1990'lı yılların sonlarına kadar yerli kömür üretimi sürekli olarak artış göstermiş ve 1998 yılında 67 milyon ton seviyelerine yükselmiştir. Sonraki yıllarda, ara sıra üretim düşüşleri yaşanmasına rağmen, genel eğilim artış yönünde olmuş ve günümüzde üretim seviyeleri en yüksek noktaya erişmiştir.

Üretim eğiliminin yanı sıra, ithalat da hızla arttığı için Türkiye dünya genelinde önde gelen kömür tüketen ülkeler arasında yer almıştır. 2019 yılında 87 milyon ton ile tarihindeki en yüksek yıllık kömür üretimini gerçekleştiren Türkiye, 2020 yılında bu miktar yüzde 16 oranında gerileyerek 72,7 milyon tona düşmüştür. Buna rağmen, Türkiye dünya genelinde en fazla kömür üreten on birinci ülke konumunda bulunmaktadır. Kömür üretiminin sadece yaklaşık %1,5'ini taşkömürü oluştururken, geri kalan büyük çoğunluğu linyit üretiminden gelmektedir. Ayrıca, Türkiye'nin 2020 yılında 2 milyon ton asfaltit üretimi de bulunmaktadır (MTA 2022).

Temiz Kömür Teknolojileri

Küresel ölçekte, elektrik üretiminde kömür tüketimini azaltma çabaları yoğun bir şekilde devam etmektedir. Bu durumun temel sebebi, geleneksel kömür yakıtlı enerji

santrallerinin yüksek seviyede sera gazı (GHG) emisyonları, azot oksit (NO_x), sülfür dioksit (SO₂) ve partiküller gibi kirleticiler yaymasıdır. Doğal gaz, fosil yakıtlı elektrik üretimi için kömüre kıyasla daha çevre dostu bir alternatif olarak öne çıkar ve üretilen her kWh elektrik başına nispeten düşük sera gazı emisyonlarına sahiptir. Ancak, doğal gazın maliyeti daha yüksektir ve gelecek 20-30 yıl içerisinde fosil yakıtlara dayalı elektrik üretiminde kömürün liderliğini devralması beklenmez. Kömürün elektrik üretimindeki küresel baskısının, 2040 yılına kadar devam etmesi öngörülmektedir. 2040'ların başında, doğal gaz ve yenilenebilir kaynaklardan elde edilen elektrik üretimi, kömür kaynaklı elektrik üretimi ile eşit seviyeye ulaşacaktır. Bu nedenle, elektrik üretiminde kömür kullanımına alternatif ve daha temiz yöntemlerin araştırılması önem taşımaktadır.

Kömürün yakılmasından kaynaklanan sera gazı emisyonları, küresel ısınmanın en büyük tetikleyicilerinden biridir. Günümüzde, küresel ısınma, çevrenin en büyük endişelerinden biri olarak kabul edilmektedir. Birçok ülke, bu küresel sorunun üstesinden gelmek amacıyla kömür kaynaklı sera gazı emisyonlarını sınırlamayı ve azaltmayı hedeflemektedir. Ancak bu hedeflere ulaşmak kolay değildir. Teorik olarak, bu problemi çözmek için iki ana yaklaşım mevcuttur. Birincisi, elektrik üretiminde kömür kullanımını azaltmaktır. Ancak, küresel enerji talebinin artması nedeniyle bu yaklaşım kısa ve orta vadede uygulanması zor bir hedef olarak görülmektedir. Diğer yaklaşım ise, kömürü enerji üretiminde daha az kirletici veya daha temiz bir yakıt haline getirmektir; bu yaklaşım, daha pratik bir çözüm olarak değerlendirilmektedir.

Kömür, daha az kirletici bir yakıt olabilmesi için daha temiz ve verimli ön yakma, yanma ve yanma sonrası teknolojilerinin birleştirilmesiyle işlenebilir. Bu teknolojiler sınıflandırılırken, ön gazlaştırma, gazlaştırma ve gazlaştırma sonrası teknolojileri şeklinde de gruplandırılabilir. Genel anlamıyla, bu çeşitli teknolojiler ve süreçler, "temiz kömür teknolojileri" (Clean Coal Technologies - CCT) adı altında toplanabilir. Bu terim, geniş bir kapsamı ifade eder. Temiz kömür teknolojileri, kömürün daha etkin bir şekilde yakılmasını sağlayarak azaltılmış kükürt dioksit ve nitrojen oksit emisyonlarına yol açan teknolojik gelişmeleri içerir.

Dünyanın farklı ülkelerinde farklı teknolojilerin çeşitli kombinasyonları kullanılmaktadır. Ek olarak, karbon tutma, depolama ve kullanma gibi bazı CCT, büyük ölçekli küresel kullanım için hala geliştirilme aşamasındadır. Sonuç olarak, akademi ve endüstri tarafından CCT hakkında güncel bir küresel incelemeye ihtiyaç duyulmaktadır.

CCT, küreselden yerele, Türkiye için yeni ve önemli bir konudur çünkü Türk yetkilileri, linyite dayalı elektrik üretim kapasitesini mevcut yaklaşık 10.000 MW seviyesinden 2023 yılına

kadar 30.000 MW'a çıkarmayı planlamaktadır. Bu seviyede, tüm Vizyon 2023 enerji hedeflerinin gerçekleştirilmesi halinde, Türkiye'nin 2023 yılındaki kurulu gücünün yaklaşık %25'i yerel linyit rezervlerinden karşılanacaktır. Ancak Türkiye'nin linyit rezervleri düşük kalorifik değere ve yüksek kül içeriğine sahiptir. Bu nedenle, linyite dayalı kurulu kapasitenin üç katına çıkarılması, CCT benimsenmediği ve kullanılmadığı sürece, Türkiye'nin sera gazı emisyonlarını kesinlikle artıracaktır. Ancak, CCT Türkiye için nispeten yeni bir konudur. Bu nedenle, akademi, endüstri ve hükümetten uzmanların, konuyla ilgili sağlıklı bir yargıya varabilmeleri için Türkiye'deki CCT'lerdeki mevcut gelişmeler hakkında acilen güncel bir incelemeye ihtiyaçları vardır (TKİ 2023).

Temiz kömür teknolojileri (CCT) dört ana grupta sınıflandırılabilir:

1. Kömürün Hazırlanması / Zenginleştirilmesi / Konsantrasyonu / Sıvılaştırılması ile ilgili teknolojiler:

Bu teknolojiler genellikle kırma/öğütme/eleme/boyutlandırma, ıslak veya kuru yıkama, kömür-su karışımları, susuzlaştırma/kurutma, sıvılaştırma ve briketleme isimleriyle anılmaktadır.

Bu teknolojiler nem, kükürt ve külü azaltarak ve kalite ve kalorifik değeri artırarak kömür içeriğini iyileştirdiğinden, nihai ürün daha çevre dostu hale gelir ve nakliye ve işleme maliyetleri azalır.

Kömürün zenginleştirilmesi veya yıkanması sürecinde en yaygın kullanılan teknoloji, kömür yıkama tesislerinde kil ve taş gibi yabancı maddelerin yerçekimiyle ayrıştırılmasıdır.

2. Kömür Gazlaştırma, Entegre Gazlaştırma Kombine Çevrim Teknolojileri (IGCC), Yeraltı Gazlaştırma ile ilgili İleri Teknolojiler:

Kömür gazlaştırma teknolojileri kullanılarak tam yanma yerine kısmi yanma (oksidasyon) gerçekleştirilerek sentez gazı elde edilmektedir. Yüzey reaktörlerinde gerçekleştirilen bu gazlaştırma işleminde karbonifer kömürü, biyokütle/atıklar ve doğal gaz gibi kaynaklar sentez gazı olarak adlandırılan ve ana bileşenleri karbon monoksit (CO), hidrojen (H₂) ve metan (CH₄) olan yapay gaza dönüştürülür.

Diğer yakma teknolojilerinden farklı olarak sentez gazı, sülfür ve hidrojen sülfür (H₂S) salınımından elde edilir ve bu süreçte elementel sülfür veya sülfürik asit gibi kimyasallar üretilir. Başka bir deyişle kirletici olmaktan çıkıp ürüne dönüşürler. Partiküller, azot oksit (NO_x), karbon oksisülfür (COS) ve karbondioksit (CO₂) gibi diğer kirleticiler de %95-99 oranında tutulabilir veya depolanabilir.

Üretilen sentez gazından çeşitli kimyasallar (metanol, dimetil eter, hidrojen, olefinler, amonyak vb.), sıvı yakıtlar (jet yakıtı dahil) ve gaz motoru veya IGCC teknolojisi uygulanarak elektrik üretme potansiyeli de vardır.

Dolayısıyla petrolden üretilen ürünlerin neredeyse tamamının kömürden de üretilebildiği görülmektedir. Son yıllarda dünyada kullanım oranı artan kömür gazlaştırma teknolojilerinde, çeşitli kimyasal ve sıvı yakıtların üretimi ve elektrik dönüşüm verimi artmaktadır. Aynı zamanda hava kirletici emisyon değerleri de çok düşük seviyelerde kalmaktadır. Ayrıca az miktarda su gerektirmesi, az miktarda katı atık üretmesi ve yüksek katma değerli ürün potansiyeline sahip olması gibi avantajlar, gazlaştırma sürecinin temiz kömür teknolojilerindeki önemini ve kullanım oranını gelecekte daha da artıracaktır.

Başlıca gazlaştırıcı türleri şunlardır:

- a) Sabit/Hareketli yatak gazlaştırıcı (downdraft, updraft),
- b) Akışkan yatak gazlaştırıcı,
- c) Sürüklenmiş yatak gazlaştırıcı,
- d) Eriyik tipi gazlaştırıcı,
- e) Plazma gazlaştırıcı.

Hareketli ve akışkan gazlaştırıcılar en yaygın gazlaştırıcı tipleridir ve farklı üretim hedefleri ve kapasiteleri vardır.

Kömürün çıkarılmadan, doğrudan kömür damarlarına hava veya oksijen enjekte edilerek gazlaştırılması ve oluşan gazın yüzeye taşınması işlemine Yeraltı Kömür Gazlaştırma (UCG) adı verilir. Bu yöntemle, yüzey gazlaştırma tekniklerine benzer şekilde katma değerli ürünler ve elektrik enerjisi üretmek mümkündür.

3. Termik Santral Verimliliğinin ve Emisyon Kontrolünün İyileştirilmesi ile ilgili teknolojiler:

Bu teknolojiler Yüksek Verimli Düşük Emisyon (HELE) teknolojileri olarak adlandırılır ve baca gazı kükürt giderme sistemleri kullanılarak SO₂'nin %90-97 oranında, çeşitli NO_x tutma teknolojileri kullanılarak NO_x'in %90-95 oranında ve Elektrostatik Çöktürücü (ESP) teknolojileri kullanılarak partikül maddenin (PM) %99 verimliliğe kadar tutulmasına yardımcı olur.

4. Karbondioksit Yakalama, Kullanma ve Depolama Teknolojileri (CCS/CCUS):

İklim değişikliğiyle mücadelenin bir parçası olarak, özellikle Paris Anlaşması'nın hedeflerine ulaşmada, bu tür teknolojiler kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. CO₂ emisyonunu

sıfıra indirme kapasitesi açısından kömür madenciliğinin geleceği için kritik öneme sahiptirler. Kömür gazlaştırma yoluyla çeşitli CO₂ yakalama ve depolama sistemleri mevcuttur. Kömür Gazlaştırma Teknolojilerinin karbondioksit yakalama teknolojilerine entegre olduğu söylenebilir.

Türkiye'de gazlaştırma teknolojilerinin motive edilmesi ve uygulanması, ithalat harcamalarında milyarlarca ABD doları tasarruf edilmesine yardımcı olabilir. 1995'ten bu yana birçok ülkede yaygın olarak kullanılan gazlaştırma teknolojisi, en çok gelişen enerji teknolojilerinden biri haline gelmiştir. Ticari olarak 28 ülkede işletilen 600 gazlaştırma tesisindeki gazlaştırıcı sayısı yaklaşık 850'dir.

2015'te toplam kurulu gücü 150.000 MWt olan gazlaştırma tesislerinde gazlaştırılan kömür, petrokok ve biyokütle/atığın yüzdelik payları sırasıyla %49, %36 ve %15'tir. Gazlaştırma tesislerinin toplam kurulu gücünün 2020 yılı sonunda 370.000 MWt olacağı öngörülmektedir.

Sentez gazından elde edilen ürünler arasında en çok üretilen kimyasal, kimyevi gübrelerin ana hammaddesi olan amonyak olup, onu metanol takip etmektedir. Bu iki ürün Türkiye'nin neredeyse tamamını ithal ettiği ve cari açığı artıran ürünlerdir (TKİ 2023).

Kömürün Oksidasyonu

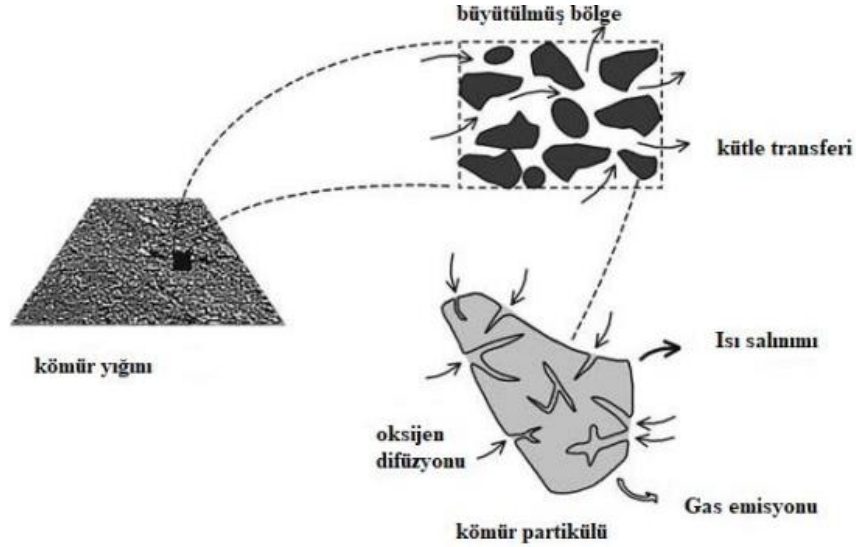
Kömür, atmosferdeki oksijenle temas ettiğinde oksidasyon sürecine tabi tutulur. Bu oksidasyon ve havanın etkisi, havaya maruz kalan kömürde, depolanan ve taşınan kömürde, terk edilmiş madenlerdeki kömürde ve madencilik ile kömür hazırlama işlemleri sonucunda oluşan atık dökümlerinde gözlemlenir (Wang vd., 2003).

Yüksek kükürt konsantrasyonu ve yüksek gözenekli kömürler hızla oksitlenir. Bu kömürlerin oksidasyona karşı direnci, karbonlaşma derecesi ile doğru orantılı olarak yükselir. Büyük kömür yığınlarının uzun süre depolanması gerektiğinde oksidasyondan kaynaklanabilecek bir yangın tehlikesini önlemek için gerekli tüm önlemler alınmalıdır (Muş, 2008).

Düşük sıcaklıklarda kömür oksidasyonu, karmaşık bir süreçtir ve dört basamaktan oluşmaktadır (Wang vd., 2003):

- Kömür parçacıklarının yüzeylerine oksijen taşınımı (bir parçacığı çevreleyen filme konvektif kütle transferi, ardından filmde difüzyon kütle transferi)
- Kömür gözeneklerine O₂ taşınımı (gözenek difüzyonu)
- Kömür ve O₂ arasındaki kimyasal etkileşim

→ Gaz ürünlerin oluşumu ve ısı salınımı



Şekil 9. Kömür oksidasyon sürecinde oluşan temel olayların bir gösterimi (İnal & Aydın, 2019).

Kömürün oksitlenme süreci, havayla temas ettiğinde kömür yüzeyinin öncelikle fiziksel olarak oksijen adsorbe etmesiyle başlar. Bu yüzeyde bulunan oksijen, iç gözeneklere difüzyon yoluyla ulaşır. Bu adsorpsiyon süreci, kömürün sıcaklığını 1-2°C kadar artırabilir. Isı artışıyla birlikte kömürde kimyasal adsorpsiyon gerçekleşir ve ardından peroksitler oluşur. 40°C'de kimyasal adsorpsiyon, kimyasal bir reaksiyona dönüşür. Bu olay, düşük sıcaklık oksidasyonu olarak adlandırılır. 40°C'nin üzerinde ise reaksiyon ekzotermik hale gelir. Bu noktadan itibaren çevredeki ısı uzaklaştırılmazsa, zincirleme reaksiyonlar tetiklenir (İlca, 2020).

Kömürde mevcut olan peroksitler, 70-85°C sıcaklığında kimyasal reaksiyonlarla parçalanarak karbondioksit (CO₂) ve karbon monoksit (CO) şeklinde dönüşür. 100°C'ye gelindiğinde su buharı çıkışı başlar ve sıcaklık 130°C'ye kadar yükseldikçe kömür-oksijen kompleksleri oluşur (Kural, 1998).

Kendiliğinden yanmanın duyu organları tarafından fark edilmesine kadar geçen süre "inkübasyon" olarak adlandırılır. Su buharının yoğunlaşmasıyla meydana gelen terleme, "indikasyon" zamanının başlangıcını oluşturur. Terleme, CO₂ ve CO gazlarının yayılmasına ve kokuya yol açar. Bu aşamadan sonra "olgunlaşma" dönemi başlar. Bu açık alevli yangın, uygun koşullar altında kısa bir sürede başlar (Ayvazoğlu, 1986).

Sodyum Silikat

Sodyum silikatlar (Na₂O·(SiO₂)_x), çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanılan çeşitli formülasyonlara sahip bir alkalın tuzları sınıfıdır. Sodyum silikat, suda çözünebilen, alkali karakterli, suda çözündüğünde alkalın bir çözelti oluşturan bir maddedir. Bu özelliği, çeşitli endüstriyel ve ticari uygulamalarda yaygın olarak kullanılmasını sağlar. Bu serinin en iyi

bilinen üyesi formülü Na_2SiO_3 olan sodyum metasilikat'tır. Saf bileşimler renksiz ya da beyaz renktedir ancak ticari örnekleri demir-ihativa eden yabancı maddelerin varlığı nedeniyle, genellikle yeşilimsi veya mavidir.

Su camı ya da suda çözünen cam olarak da bilinen sodyum silikat, kristal yapısına göre farklı sınıflandırmalara tabi tutularak birçok alanda kullanılan bir bileşen olmaktadır.

Endüstriyel alanda kullanılan sodyum silikat maddesini kullanılmasında oldukça dikkatli olunmaya özen gösterilmelidir (Anonymous 2023b).

Sodyum silikatların kullanım alanları

- Suyun sertliğini azaltmak ve sudaki metal iyonlarını çözmek için su arıtma işlemlerinde kullanılır. Sodyum silikat, aktif silika pıhtılaştırıcı yardımcılarının bir bileşeni olarak, korozyon kontrolü ve demir ve manganez stabilizasyonu için doğrudan su arıtmada kullanılır.
- Sodyum silikat, deterjanlarda temizleyici gücü artırmak ve pH'ı dengelemek için kullanılır.
- Sodyum silikat, bazı yalıtım malzemelerinin üretiminde ve betonun dayanıklılığını artırmak için katkı maddesi olarak kullanılır.
- Bazı kimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılır.
- Birtakım malzemelerin yanmazlık özelliğini artırmak için kullanılır.
- Diğer uygulamalar arasında hidrolik kırılma kuyu stabilizasyonu, toprak stabilizasyonu, beton imalatı, silika jeller, boyalar ve kaplamalarda yapıştırıcı ve gıda katkı maddesi olarak kullanım yer alır.

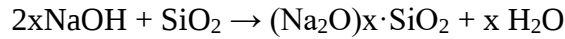
Üretim Süreci

ABD'de üretilen önemli miktarda sodyum silikat, silika ve sodyum karbonatla başlar ve fırın sürecini kullanır. Diğer önemli üretim yöntemi, alkali silikatlar üretmek için sodyum karbonat yerine sodyum hidroksit kullanır.

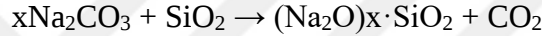
Sodyum silikat, silis, oksijen ve sodyum içeren çeşitli bileşikler için genel bir terimdir. Sodyum silikat bileşikleri, $\text{Na}_2\text{O} \cdot (\text{SiO}_2)_x$ formülüyle temsil edilir; burada x, ağırlıkça silikon dioksitin (SiO_2) sodyum okside (Na_2O) oranıdır. Oran, ürünün fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirler ve bu da sodyum silikat için çeşitli uygulamalarla sonuçlanır. Sıvı sodyum silikatlar için ticari oran 1.8 ile 3.75 arasında değişir ve su arıtımında yaygın olarak kullanılan sodyum silikat oranı 3.2'dir.

En yaygın sodyum silikat üretim süreci birkaç adımda ilerler. Ölçülen oranlarda silis kumu ve sodyum karbonat, yüksek ısıda bir fırında eritilir. Sodyum silikat topaklar veya kırıntılar olarak adlandırılan şekilsiz bir cam olan birinci fazın ürünü, bir silikat çözeltisi üretmek için yüksek sıcaklık ve basınçta suda çözülür. Silikat solüsyonu daha sonra filtre edilerek nihai ürün elde edilir. Oran, silikon dioksitin sodyum okside istenen oranını elde etmek için sodyum hidroksit eklenerek bu aşamada ayarlanabilir.

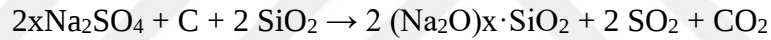
Sodyum silikat çözeltileri, silika (genellikle kuvars kumu olarak), kostik soda ve su karışımının uygun bir reaktörde sıcak buharla işlenmesiyle üretilmektedir. Genel reaksiyon şu şekildedir.



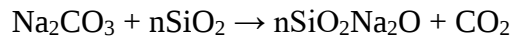
Sodyum silikatlar ayrıca silika SiO_2 'nin (erime noktası 1713°C olan) erimiş sodyum karbonat (851°C 'de ayrılarak eriyen) içinde çözünmesiyle de elde edilebilir.



İndirgeyici madde olarak karbon ile sodyum sülfattan (erime noktası 884°C) elde edilmektedir.



Sodyum karbonat (Na_2CO_3) ve doğal kuvars kumu (SiO_2) karışımının uygun fırınlarda $1400-1500^\circ\text{C}$ 'de kalsinasyonu



Burada n , kesirli bir sayı olabilir.

Bir önceki aşamada elde edilen "katı cam" suda çözülerek yüksek basınç ve sıcaklık altında ve safsızlıklarından (örneğin, reaksiyona girmemiş silis) ayrılarak saf sodyum silikat üretimi gerçekleştirilebilmektedir. Arzu edilen saflığa bağlı olarak isteğe bağlı filtrasyon işlemi, katı sodyum silikat üretimi için silikat çözeltisinden suyun buharlaştırılması sağlanarak daha saf sodyum silikat eldesini sağlamaktadır.

Bu işlem, yakıtın yakılmasıyla birlikte yüksek kalsinasyon sıcaklıklarına ulaşmak için harcanan enerji ve ayrıca toz, nitrojen ve kükürt oksitler gibi emisyonlarla önemli ölçüde hava kirliliği yaratması nedeniyle pahalı kabul edilir.

Kalsinasyon aynı zamanda, refrakter malzemelerde sodyum karbonat tarafından saldırı olasılığı nedeniyle fırınların muhafaza edilmesi gerekliliğini de dezavantajlıdır. Endüstriyel ölçekte yaygın olarak kullanılan bu kalsinasyon işleminin ötesinde, silikanın sulu sodyum

hidroksit (NaOH) ile otoklavda reaksiyona girmesine dayanan bir işlem de vardır (Folletto vd. 2006).

Sodyum silikat çözeltisi alev geciktirici ve kağıt, karton, kontrplak ve pamuklu kumaşlar gibi selüloz bazlı malzemelerin yapıştırıcısı olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Aynı zamanda polimer malzemelerin alev geciktirici katkı maddeleri için silika ve silikon reçinesi de uygulanmaktadır. Bazı polimer malzemelerinin sodyum silikat bazlı çözelti ile kaplanarak alev geciktiricilik gösterdiği göz önüne alındığında, sodyum silikat tozunun polimer malzemelere eriyik karıştırma ile güç tutuşurluk vermesi beklenmektedir. Sodyum silikat tozu, diğer katkı maddelerine göre avantajlıdır çünkü zararlı elementler içermez ve bol doğal kaynaklardan elde edilmektedirler (Tsuyumoto, 2018).

Sodyum silikat, mineraloji, katı hal kimyası ve kimyasal teknolojideki önemi nedeniyle kapsamlı araştırmaları çeken alkalın elementler arasında yer almaktadır.

Doğal sodyum silikatlar

Doğal sodyum silikat minerallerin varlığı bilinmektedir ve bunlardan dokuz tanesi yapısal olarak incelenmiştir. Bunlardan bazıları aşağıdaki gibidir.

Magadit: $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$

Kanemit: $\text{HNaSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Kenyait: $\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{41}(\text{OH})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Kenyait, daha erken bir aşamada oluşan diğer otijenik silikat mineralleriyle ilişkili gözeneklerde tanınmıştır ve bu, geç aşama pedojenik bir kökene işaret eder. Küresel bir dokuya sahip damarlarla kesişen ve tanımlanamayan mineral tanelerinden sonra olası magadit psödomorflarını çevreleyen ince taneli bir magadit kütesinden oluşan playa geniş dikey çatlakların dolgularının mikroskobik özelliklerini tanımlar.

Tüp biçimli magadit betonlarında kapalı organik malzemenin oluşumundan da bahsedilmektedir. Magadit, az ya da çok psödomorfik agregalar üreterek, liç yoluyla silhidrit ($\text{Si}_3\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ile değiştirilir.

Küresel kenyaitin kalsedon ile kısmen yer değiştirmesi için benzer modeller rapor edilmiştir. Magadit yataklarının dönüşümü, kısmen toprak ortamlarındaki sızıntıyla ilgili olabilecek Magadi Gölü bölgesinde belgelenmiştir. Volkanik kayaçların alterasyonu ile oluşan mikrokristalin magadit içindeki boşluklardaki rodezit kaplamaları ($\text{KHCaSi}_8\text{O}_{19} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) göstermektedir (Mees, 2018).



Şekil 10. Sodyum silikat (Anonymous 2023c).

Susuz sodyum silikat hem inorganik kimyada hem de teknik mineralojide önemli bir hammadde olarak kabul edilmektedir. Endüstriyel uygulamalarda özellikle su camı çözeltilerinin veya aside dayanıklı emaye fritlerin, refrakter çimento bileşenlerinin, çelik ve alaşımlı dökümlerin, elektrotların, boyamanın, baskının, inorganik bağlayıcılar olarak tekstil yardımcı maddelerinin veya yıkama tozlarında (sabun ve deterjan) kurucu maddelerin üretiminde kullanılmaktadır. $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ gibi kristalli sodyum silikatların yüksek iyon değiştirme kapasitesi, seçicilik ve çok işlevlilik sergiledikleri gösterilmiştir; tamponlama kapasitesi, su yumuşatma kabiliyeti ve hidroliz yoluyla yağları parçalama kabiliyeti gibi, deterjanlardaki sodyum tripolifosfat güçlendiricinin alternatif ikamesi olarak önerilmiştir. Çözünür sodyum silikatların, motor antifrizi ve deterjanlar gibi birçok uygulamasında korozyon önlemede diğer hayati bir rol oynadığı öne sürülmüştür. Yüzey aktif maddelerdeki sodyum silikat, ön yıkama teknolojisi için deterjan teknolojisinde uygulanmıştır; sodyum silikatın ana rolü, anyonik yüzey aktif maddelerle kompleks oluşturarak onları daha az reaktif veya kararsız hale getirebilen sertliğin (Ca^{2+} , Mg^{2+}) giderilmesini hedeflemektedir. Silika anyonları, metalleri bir çökeltme reaksiyonu yoluyla ayırarak bu istenmeyen yükleri en aza indirmektedir (Emmanuel vd., 2023).

Sodyum Alümina Silikat

Deterjan formülasyonlarında güçlendirici olarak kullanılan zeolitler, genel formülü $\text{Na}_x[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ olan sentetik sodyum alüminyum silikatlardır.

Deterjan zeolitlerinde Si/Al oranı yaklaşık olarak 1'dir. Her bir deterjan zeolitinin (Zeolit A, Zeolit P, Zeolit X) kimyasal bileşimi ve temel performans özellikleri neredeyse aynı olsa da, her bir türün farklı kristal yapıları vardır. Örneğin Zeolit P'nin kalsiyum iyonlarını daha sıkı bağlamasına ve Zeolit X'in Zeolit A'ya kıyasla daha yüksek bir magnezyum bağlama

kapasitesine sahip olmasına neden olur. Daha yakın zamanda geliştirilen P ve X zeolit türleri, gelişmiş performans özelliklerine sahip olabilse de, Zeolit A, deterjanlarda kullanılan en belirgin zeolit türünü temsil eder.

Zeolit A, $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \times 27\text{H}_2\text{O}$ formülüne sahip sentetik bir sodyum alüminyum silikattır. Bu yapı, su moleküllerinin çerçeveye yerleşmesini ve serbest bırakılmasını mümkün kılan mikroporöz bir yapıya sahip olmasını sağlar.

Zeolit A, yüksek sıcaklık ve kimyasal dayanıklılığı sayesinde endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılır. En bilinen kullanım alanlarından biri, su yumuşatma sistemlerinde kullanılmasıdır. Sert su, içinde yüksek miktarda kalsiyum ve magnezyum iyonları bulunan sudur. Zeolit A, bu iyonları suyun içinden uzaklaştırarak suyun yumuşatılmasına yardımcı olur.

Ayrıca, Zeolit A, gaz moleküllerini seçici olarak tutma yeteneğine sahip olduğu için gaz arıtma ve ayrıştırma süreçlerinde de kullanılır. Petrol endüstrisinde hidrokarbonları ayırmak ve rafine etmek, oksijen üretiminde kullanılan havadan azotu uzaklaştırmak ve diğer endüstriyel uygulamalarda gazları temizlemek için kullanılabilir.

Bunun dışında, deterjan yapımında, katı atıkların ve kirleticilerin giderilmesinde, su arıtma sistemlerinde ve kimyasal süreçlerde de zeolit A kullanımı mevcuttur. Zeolitlerin çeşitli uygulamaları, özellikle katalitik ve adsorpsiyon özellikleri nedeniyle, çevresel ve endüstriyel alanlarda oldukça faydalıdır.

Literatüre Genel Bakış

Bir araştırmada, kömür uçucu külünden CFA'nın geri kazanılması amacıyla sıralı kimyasal işlemler içeren bir yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemde, kimyasal kavurma, su liçi ve asit liç aşamaları yer almaktadır. Ayrıca, çeşitli kavurma katkı maddelerinin CFA bileşenlerinin suda veya asitte çözünür fazlara dönüşüm üzerindeki etkisi ilk olarak incelenmiştir. Kimyasal kavurma işlemi için reaksiyon koşulları, termodinamik analize dayalı olarak belirlenmiştir ve bu koşullar sonrasında deneysel olarak da doğrulanmıştır. NaOH ve Na_2CO_3 , camsı fazları daha sonra suda veya asitte kolayca çözülebilen sodyum silikat ve sodyum alüminosilikata kırmak için en etkili katkı maddeleri olduğu görülmüştür. NaOH ile reaksiyonların oda sıcaklığında

kendiliğinden gerçekleşirken, Na_2CO_3 ile reaksiyonların yüksek sıcaklıklarda otomatik olarak meydana geldiği tespit edilmiştir. Su liçleme işlemi, sodyum silikat ürününün çözünmesini, silikanın büyük bir kısmının uzaklaştırılmasını ve cam fazların gözenekli bir yapıya dönüştürülmesini oldukça etkili bir şekilde gerçekleştirmiştir. Bu işlem, temel asit liçinde %20 REE geri kazanımına kıyasla, NaOH ve Na_2CO_3 kavurma kullanılarak nadir toprak elementlerinin REE geri kazanımını sırasıyla %79 ve %89'a önemli ölçüde artırdığı görülmüştür (Pan vd., 2021).

Zhang vd (2015), Zhundong kömürünün yanma davranışını anlamak için termogravimetrik analiz yöntemini kullanmışlardır. Çalışmada, kömür numuneleri sırasıyla 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 850°C ve 900°C sıcaklıklarında küllenmiştir. Elde edilen kül numuneleri X-ışını floresansı (XRF), X-ışını kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağılımlı spektrometri (SEM-EDS) gibi yöntemlerle karakterize edilmiştir. Bu analizler, külün element içeriği, faz bileşenleri ve mikro yapısının detaylı bir şekilde incelenmesini sağlamıştır. Elde edilen sonuçlar, Zhundong kömür numunelerinin sırasıyla 386.5°C ve 487°C olarak tutuşma ve yanma sıcaklıklarına sahip olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar, seçilen külleme sıcaklıklarının Zhundong kömürünün tamamen yanmasını sağlayabileceğini göstermektedir. Ayrıca, külleme sıcaklığının, kül içeriğindeki sodyum miktarı ve bileşimi üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Külleme sıcaklığının artmasıyla birlikte, toplam sodyum ve klor içeriğinde bir azalma gözlemlenir. 500°C ve 600°C'de, sodyumun ana formunun NaCl olduğu görülür. 700°C'de ise $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ bileşiği gözlemlenir. Bu çalışmada, külleme sıcaklığının daha da yükseltilmesi durumunda, NaAlSiO_4 bileşiğinin ortaya çıkmasının beklendiği ifade edilmiştir (Zhang vd. 2015).

Bir araştırma, NaCl ve Na_2CO_3 sodyum katkı maddelerinin ince partikül emisyonu ve boyut dağılımı üzerindeki etkilerini incelemektedir. Deneyler, tipik bir elektrik santrali ortamında, bir damla tüp fırınında gerçekleştirilmiştir. Partikül emisyonları, elektriksel bir düşük basınçlı çarpma spektrometresi (ELPI+) kullanılarak ölçülmüştür. Ayrıca, NOX emisyonları, Testo350 baca gazı analizörü ile analiz edilmiştir. Araştırma sonuçları, her iki sodyum katkı maddesinin de kömürün yanma sürecinde NOX emisyonlarını azalttığını göstermektedir. Sodyum katkı maddeleri aynı zamanda ultra ince partikül madde (PM_{0.1}) miktarını artırmıştır; özellikle 0.0212 µm - 0.0561 µm aralığındaki aerodinamik çaplı (Da) partikül madde miktarı belirgin şekilde yükselmiştir. NaCl ve Na_2CO_3 , ince partikül madde (PM₁₀) emisyonunu farklı mekanizmalar aracılığıyla etkilemektedir. NaCl fırına eklendiğinde buharlaşmaya yatkındır. Gaz fazındaki Na, $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SiO}_3$ buharını oluşturacak ve ardından çekirdeklenme/yoğuşma gerçekleşecektir. Na/N oranının artırılması, parçacık sayısını ve

submikron PM (PM₁) kütlesel yoğunluğunu artırdı, ancak PM₁₀ konsantrasyonu üzerinde az bir etkisi oldu. Alternatif olarak, Na₂CO₃ genellikle kırılma/erime-aglomerasyon süreci yoluyla 10 µm'den büyük PM üretti. Na₂CO₃'ün küçük bir kısmı, NaCl üretmek üzere tepkimeye girdi ve submikron PM'i etkiledi. Na/N oranı arttıkça, 0.1 µm'den küçük PM (PM_{0.1}) ve 1 µm ile 10 µm arasındaki PM (PM₁₀) miktarı azaldı (Sui vd., 2016).

Başka bir çalışmada, sodyum silikat elde etmek için sodyum hidroksit emdirilmiş mısır koçanlarından elde edilen silis kalsine edilmiş, hazırlanmış ve yağların biyodizele dönüştürülmesinde katı baz katalizörü olarak kullanılmıştır. Katalizör, X-Işını Kırınımı (XRD), Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), Taramalı Elektron Mikroskobu Enerji Dağıtıcı X-Işını Spektroskopisi (SEM-EDS) ve Brunauer-Emmet-Teller (BET) ve Barrett-Joyner-Halenda (BJH) yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Biyodizel ürünlerini karakterize etmek için Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (GC-MS) kullanılmıştır. Nihai ürün, Avrupa standardı (EN14214) spesifikasyonlarının seçilen biyodizel yakıt özelliklerine uygun olduğu görülmüştür. Kalsine edilmiş mısır koçanı türevi sodyum silikat, biyodizel sentezi için düşük maliyetli, yüksek performanslı, hazırlaması basit bir katı katalizör olarak kullanım için yüksek potansiyel göstermiştir (Siregar, 2021).

Hammadde olarak uçucu kül kullanılarak hidrotermal yöntemle yüksek saflıkta bir zeolit 4A sentezlenmiştir. Sodyum hidroksit (NaOH) ve/veya sodyum karbonatın (Na₂CO₃) uçucu külün aktivasyonu üzerindeki etkileri incelenmiş ve sentezlenen zeolit için sulu çözeltideki Cu²⁺ giderim etkinliği de araştırılmıştır. Uçucu kül kullanılarak zeolit oluşum süreci, çeşitli ex-situ teknikler kullanılarak detaylı bir şekilde incelenmiştir. Bu teknikler arasında X-ışını kırınımı (XRD), termogravimetrik analiz ve diferansiyel taramalı kalorimetri (TG-DSC), taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (SEM-EDX) ile Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) yer almaktadır. Bu yöntemler sayesinde zeolit oluşum süreci ve elde edilen ürünün özellikleri ayrıntılı olarak değerlendirilmiştir. Enerji ve su tüketimini etkileyen önemli değişkenler, orthogonal testler kullanılarak analiz edilmiştir. Yeşil sentez için en uygun koşullar, kesikli testlerle hassas bir şekilde belirlenmiştir. Zeolit yeşil sentezini etkileyen faktörler, alkali karışım oranı, alkali erime sıcaklıkları, katı-sıvı oranları, kristalleşme süreleri ve kristalleşme sıcaklıkları olarak belirlenmiştir. Ortogonal test sonuçları, alkali karışım oranının zeolit yeşil sentezi için önemli bir etken olduğunu vurgulamaktadır. Alkali karışım oranının, yalnızca alkalinin kullanımıyla karşılaştırıldığında, NaOH ve Na₂CO₃'ün 1:2.8 kütle oranında karıştırılmasının, hem alkali erime sıcaklığını (760 °C) hem de katı-sıvı oranını (1:5) düşürdüğü görülmüştür. Aynı zamanda, kristalleşme süresi (4 saat) zeolit sentez sürecini kısaltmış ve nispi kristallik seviyesi

(%75.8) en yüksek değeri almıştır. Sentezlenen 0,18 g zeolit ile 100 mg/L Cu^{2+} çözeltisinin pH 3'ten pH 7'ye 60 dakika boyunca giderim oranı %100'e yakındı ve adsorpsiyon kapasitesi 55,5 mg/g idi. Zeolit desorbe edildikten ve 4 kez yeniden kullanıldıktan sonra, Cu^{2+} giderim verimi pH 3'te %73 olarak korunmuştur (Yang vd., 2019).

Sivil temiz kok, kömürden ve yüksek sıcaklıkta karbonizasyonla çok işlevli kompozit katkı maddelerinden yapılmış, sivil toplu yanmanın neden olduğu hava kirliliği sorununu çözmek için olumlu bir öneme sahip, düşük kirletici bir sivil temiz yakıttır. Bununla birlikte, sivil temiz kokun erken aşamada kullanımında yüksek tutuşma sıcaklığı ve zayıf yanma performansı gibi sorunlar mevcuttur. Bu yazıda, araştırma nesnesi olarak Lvliang yağ kömürü alınmıştır. Kok örnekleri, farklı katkı maddeleri eklenerek ve yüksek sıcaklıkta karbonizasyon yapılarak hazırlanır. Na_2CO_3 'ün sivil temiz kokun yanma performansı üzerindeki etkisi TG-DTG, BET, termodinamik kinetik ve diğer yöntemlerle analiz edilir.

Emprenye yöntemiyle %1,0 Na_2CO_3 eklenmesi, kokun yanma özelliklerini önemli ölçüde iyileştirebilir, TG ve DTG eğrilerini önemli ölçüde sola kaydırabilir ve kapsamlı yanma indeksini önemli ölçüde artırabilir. %1,0 Na_2CO_3 içeren kok, orijinal kokundan daha zengin bir gözenek yapısına sahiptir ve kok yanması için yeterli gaz-katı temas yüzeyi ve gaz difüzyon kanalı sağlar ve oksijen transferini destekler. %1.0 Na_2CO_3 ekledikten sonra, tüm yanma sisteminin görünür aktivasyon enerjisi azalır, düşük sıcaklık bölgesindeki görünür aktivasyon enerjisi 454.28 kJ/mol'den 306.85 kJ/mol'e ve yüksek sıcaklık bölgesindeki görünür aktivasyon enerjisi 557.36 kJ/mol'den 95.36 kJ/mol'e düşer. Reaksiyon hızı artar, bu da kokun yanma performansını önemli ölçüde iyileştirir (Liu vd., 2021).

Termogravimetrik analiz yoluyla, metalik oksitlerin (CuO , Fe_2O_3 ve ZnO) izotermal olmayan koşullar altında yüksek kül içeren kömürün yanma davranışı üzerindeki katalitik etkisi araştırıldı. Deneyler, ortam sıcaklığından 1000 °C'ye kadar 20 °C,dk⁻¹ ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Katalitik etkiyi değerlendirmek için tutuşma sıcaklığı, yanma performansı ve ekzotermik davranış kullanıldı. Ayrıca kinetik parametreler (aktivasyon enerjisi ve ön üstel faktör) Coats-Redfern yöntemi kullanılarak belirlendi. Yüksek küllü kömürlerin yanma özelliklerine kıyasla metalik oksitli numunelerin tutuşma sıcaklığının 8-50 °C düştüğü belirtilmektedir. Metalik oksitler, sabit karbonun yanma hızını ve yanmasını hızlandırabilir. Metalik oksit içeren numunelerin ekzotermik değerleri %15-30 oranında artar, bunun nedeni metalik oksitlerin sabit karbon yanması üzerindeki katalitik etkisi olabilir. Numunelerin aktivasyon enerjileri azalır ve aktivasyon enerjileri ile preüssel faktörler arasında doğrusal bir bağlantı vardır.

%6 CuO, Fe₂O₃ ve ZnO içeren kömür numunelerinin tutuşma sıcaklıkları sırasıyla 50°C, 8.4°C ve 19.2°C azalmaktadır. Tutuşma sıcaklığına göre katalizörlerin aktif dizisi şu şekilde tarif edilebilir: CuO > ZnO > Fe₂O₃. CuO, Fe₂O₃ ve ZnO içeren numunelerin tükenmişlik indeksleri sırasıyla %378, %172 ve %239 artmaktadır. Yanma performansı ile ilgili aktif katalizör dizisi şu şekilde açıklanabilir: CuO > ZnO > Fe₂O₃.

DSC'nin tepe sıcaklığı, metalik oksitlerin dahil edilmesiyle yaklaşık 30 °C düşürülebilir; ayrıca ekzotermik değer de %15-30 oranında arttırılabilir, bu durum metalik oksitlerin sabit karbon yanması üzerindeki katalitik etkisinden kaynaklanabilir. CuO, Fe₂O₃ ve ZnO içeren numunelerin aktivasyon enerjileri bir miktar düşmüştür.

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

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

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

Elde edilir. İfade integre edilirse:

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

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

$x = E/RT$ yazılarak $\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT$ 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:

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

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

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

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.

Ortega metodu

Reaksiyonun mekanizması, Ortega (1996) tarafından önerilen yöntemden tahmin edilebilir. Kinetik parametreleri (aktivasyon enerjisi) belirlemek için Eşitlik 11'i kullanır.

$$\ln(g(\alpha)) = \ln \left(\frac{AE}{\beta R} \right) - 5,331 - 1,052 \left(\frac{E}{RT} \right) \quad (11)$$

Tez çalışmamızda kömür örneklerinin pirolitik bozunmasının kinetik analizi için model fitting metotlarından Ortega ve model-free metotlarından KAS ifadeleri kullanılmıştır.

Tablo 3. Katı-Hal Bozunma Reaksiyonları İçin Mekanizmalar

Modeller	Sembol	$g(\alpha)$
Kimyasal kinetik		
1. mertebe	F1	$-\ln(1 - \alpha)$
2. mertebe	F2	$(1 - \alpha)^{-1} - 1$
		$((1 - \alpha)^{-2} - 1)/2$

3. mertebe	F3	
Difüzyon		
Bir boyutlu difüzyon	D1	a^2
İki boyutlu difüzyon	D2	$a + (1 - \alpha) \ln(1 - \alpha)$
Ginstling-Brounshtein eşitliği	D4	$(1 - 2\alpha/3) - (1 - \alpha)^{2/3}$
Etkileşim Geometrisi Fazlar arası sınırlayıcı yüzey reaksiyonu		
İki boyutlu	R2	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$
Üç boyutlu	R3	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$
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	$\alpha^{1/4}$

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.

MATERYAL VE METOD

Tez çalışmamız, Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Araştırma Laboratuvarı'nda yürütülmüş olup bazı kimyasal analizler DAYTAM' da (Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi), Termal analiz deneyleri ise Bartın Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde gerçekleştirilmiştir.

Materyallerin Temini

Kömür örnekleri, Kütahya-Tavşanlı ve Erzurum (Oltu)-Umutbaca bölgelerinden temin edilmiştir. Numuneler, laboratuvar tipi çeneli kırıcı ile kırılmış, daha sonra tanecik boyutlarını küçültmek amacıyla demir havan kullanılmıştır. Elde edilen malzeme, ASTM standart elekleri kullanarak 200-400 µm tane boyutu aralığına göre sınıflandırılmıştır. Kömür numuneleri plastik torbalarda saklanmış ve desikatörde muhafaza edilmiştir. Elementel ve kimyasal analizler, ASTM standartlarına (ASTM 3172-13) uygun bir şekilde gerçekleştirilmiştir (Naktiyok 2018). Tablo 4'de, 200-400 µm tane boyutundaki kömürün elementel ve kimyasal analiz sonuçlarını gösterilmektedir.

Tablo 4. Tavşanlı ve Umutbaca Kömürlerinin Elementel ve Kaba Analizleri

	C	H	N	S	Nem (%)	Kül (%)	Uçucu Madde (%)	Kalori (cal/g)
TAVŞANLI	33.36	4.48	1.61	1.24	1.18	24.33	37.08	5632
UMUTBACA	62.46	5.04	1.37	0.55	1.69	14.37	39.96	6064

Umutbaca kömür örneğinin nem içeriği %1.68, kül içeriği %14.37, uçucu madde içeriği %39.96, sabit karbon içeriği %43.98 ve kalorisi 6064 cal/g'dır. Tavşanlı kömür örneğinin ise nem içeriği %1.18, kül içeriği %24.33, uçucu madde içeriği %37.08, sabit karbon içeriği %37.41 ve kalorisi 5632 cal/g olarak bulunmuştur.

Örneklerin Hazırlanması

Çalışmada, oksidasyon (yanma) prosesi üzerine etkilerini incelemek amacıyla Merck marka %99 saflıkta Na₂CO₃ katkı maddesi kullanılmıştır. Bu çalışma, Umutbaca ve Tavşanlı

kömürlerinin oksidasyon sürecine olumlu veya olumsuz etkilerini değerlendirmeyi amaçlamaktadır.

200-400 µm aralığındaki kömür örneklerine farklı konsantrasyonlarda Na₂CO₃ ilave edildi. Na₂CO₃'dan kütlece %1, %2.5, %5 ve %10 oranlarında 100 ml'lik sulu çözeltileri hazırlandı. Yukarıda belirtilmiş olan kömür miktarları hassas terazi ile tartılıp, hazırlanan bu çözeltilere eklendi. Karıştırıcıda 15 dk karıştırıldı. Etüvde 150°C' de suyun tamamı buharlaşınca kadar bekletildi. Elde edilen kuru örneklerin homojen bir şekilde Na₂CO₃'ın kömürlere karışabilmesi için porselen havanda iyice öğütüldü. Örneklerin hava oksidasyonundan etkilenmemesi için hava geçirmez torbalarda saklandı.

Bu karışımlar porselen krozelere konulup, kül fırınında 725°C'de hiç siyah nokta kalmayınca kadar bekletildi. Karışımlar ara ara çelik tel ile karıştırıldı. Son olarak Na₂CO₃'lı küller hava geçirmez torbalarda saklandı.

Ham Umutbaca ve Tavşanlı küllerine doğrudan Na₂CO₃ ilave edilmesi

Tavşanlı ve Umutbaca küllerinden 1'er gram alındı. Aynı oranda (1:1) Na₂CO₃ ilave edilip, homojen bir karışım sağlandı. Elde edilen karışımlar krozelere eklendi ve 600 °C' de kül fırınına konuldu. Kül fırınında 2 saat bekletildikten sonra desikatörde soğutulup tartımı yapıldı ve hava almayan poşetlerde saklandı.

Kömürlere Uygulanan Kaba Analizler

Rutubet (nem) miktarının tayini

Cam numune kapları 105°C ± 5°C da sabit tartıma getirildikten sonra içerisine 1'er gramlık kömür örnekleri konuldu. Kömür numuneleri ince bir tabaka oluşturacak şekilde cam kap içine yayıldı. Numune kaplarının kapakları yarı açık şekilde, daha önce 105°C ± 5°C'a ayarlanmış etüvde 3 saat bekletildi. Desikatörde soğutuldu ve tartıldı. Bu kurutma işlemine 1'er saatlik aralıklarla sabit tartıma gelinceye kadar devam edildi. (Rutubet tayini ISO 1015'e göre yapıldı.)

Aşağıdaki eşitliğe göre % nem hesaplandı:

$$R = \frac{(\text{İlk tartım} - \text{Son tartım})}{\text{İlk tartım}} * 100$$

Kül tayini

1 g numune porselen krozenin içine alınıp kül fırınında ilk 500°C' de yarım saat bekletildi. 15 dk aralıklarla çelik tel yardımıyla karıştırıldı. Daha sonra kül fırını 815°C' ye

ayarlandı ve bu sıcaklıkta 3 saat bekletildi. Yarım saat aralıklarla çelik tel yardımıyla karıştırıldı.

Kroze desikatöre konuldu, oda sıcaklığına gelinceye kadar soğutuldu ve ardından hassas terazide ölçümü yapıldı. Kül oranı aşağıdaki formülle hesaplandı:

$$\%K = \frac{\text{Kalıntı miktarı}}{\text{Başlangıçtaki madde miktarı}} * 100$$

Uçucu madde tayini

200-400 µm aralığındaki kömür örneklerinden 1'er gram alındı. Porselen krezelerin içine konuldu ve kömür örneklerinin hava ile temasının engellenebilmesi için krezelerin kapakları kapatıldı. Krezeler, 950°C sıcaklıktaki fırına konuldu ve 7 dakika boyunca fırında bekletildikten sonra bir desikatöre alınarak oda sıcaklığına kadar soğutuldu. (Uçucu madde tayini TS 711 standardına göre yapıldı.)

Aşağıdaki formülle kömür örneklerinin uçucu madde miktarları hesaplandı:

$$\%UM = \frac{(m_0 - m_1)}{m_0} * 100$$

Burada;

UM = Numunenin uçucu madde miktarı (%)

m_0 = Alınan örneğin ağırlığı (g)

m_1 = Örneğin fırından çıktıktan sonraki ağırlığı (g)

Sabit karbon tayini

Kuru kömür bazında hesaplanır.

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 O'de içerir. Bağlı karbon koklaşma endeksinin iyi bir ifadesidir.

Bağlı karbon doğrudan belirlenmez.

Basitçe havada kuru kömürde 100'den bütün diğer bileşenlerin (nem, uçucu madde ve kül) bolluğunun çıkarılmasıyla hesaplandı.

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

Çalışmada Kullanılan Cihazlar

Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), malzemelerin yüksek büyütme ve çözünürlüklerde yüzey ve yüzeye yakın analizlerinde yaygın olarak kullanılan hassas ve güçlü bir görüntüleme tekniğidir.

Pratik ve kullanışlı bir araç olan SEM, çeşitli endüstrilerde ve sektörlerde geniş bir uygulama yelpazesine sahiptir. Hem insan yapımı hem de doğal olarak oluşan malzemeleri analiz edebilir.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), numunenin yüksek çözünürlüklü büyütülmüş iki boyutlu görüntülerini oluşturmak için odaklanmış ve yüksek enerjili bir elektron ışını kullanır. Bu amaçla, elektron ışını katı numunenin yüzeyinin seçilen bir kısmına yönlendirilir. Işının elektronları ile numune arasındaki etkileşim çeşitli sinyallerin üretilmesine neden olur. Bu sinyaller kaydedilir ve dijital formatta görüntüler üretmek için daha fazla işlenir. Numunenin iç yapısı, numunenin dış dokusu, maddelerin kimyasal bileşimi ve numuneyi oluşturan elementlerin yönü ve düzeni hakkında bilgi ortaya çıkarmak için kullanılabilir.

SEM Uygulamaları:

- Nanoyapılı malzemelerin karakterizasyonu (parçacık boyutu, aglomerasyon, şekil, gözeneklilik)
- Membran morfolojisinin incelenmesi (şişme, mekanik dayanım, gözenek boyutu, katalizör dağılımı)
- İnce filmin karakterizasyonu (kalınlık, homojenlik, gözeneklilik, bileşim)

Numunelerin morfolojik ve topografik yapılarının tespit edilmesinde Zeiss Sigma 300 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır.



Şekil 11. Zeiss Sigma 300 model taramalı elektron mikroskobu (SEM).

Termal analiz cihazı

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).

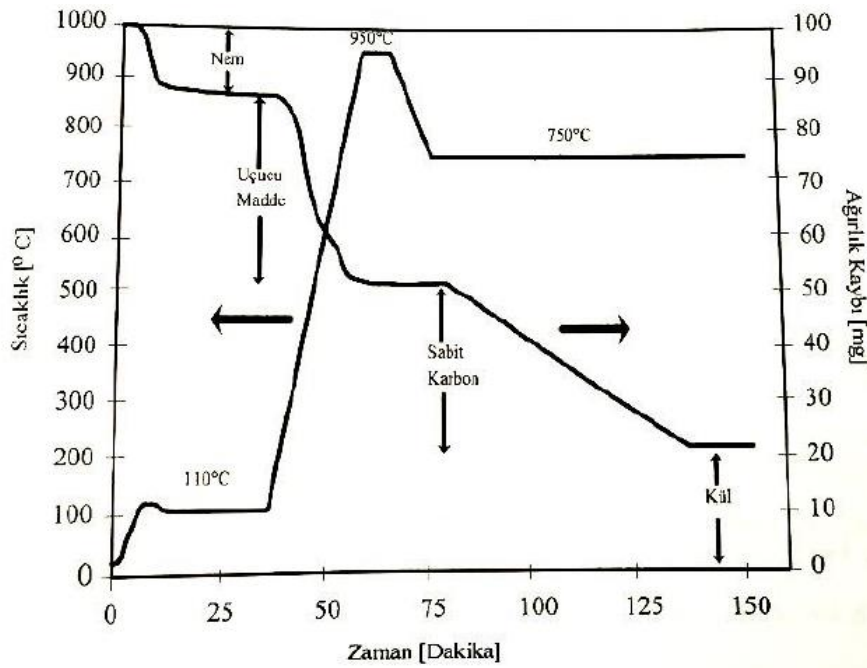
Termal analiz, bir maddenin kontrol edilen bir sıcaklık programına tabi tutulduğunda, maddenin fiziksel özelliklerinin sıcaklığa bağlı olarak nasıl değiştiğini inceleyen bir tekniktir. Bu analiz yöntemleri özellikle polimerler, alaşımlar, kil mineralleri, mineral kompleksleri, seramik malzemeler ve yakıtlar 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 Taramalı Kalorimetri) 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.

TG ve DTG verileri kullanılarak, kömürün hızlı bir analizi de gerçekleştirilir. Bu hızlı analiz sırasında, belirli sıcaklık, süre ve gaz atmosferinde gerçekleşen ağırlık değişimleri ölçülür ve bu tür analizler için TG yöntemi oldukça uygun bir seçenektir. Şekil 12'de, kömürün hızlı analizi sonucunda elde edilen nem, uçucu madde, sabit karbon ve kül miktarları TG eğrisi ile gösterilmektedir (Kurt, 2014).



Şekil 12. Kömürün kısa analizini gösteren TG eğrisi.

Bu analizde Huwai STA 7000 markalı cihaz kullanılmıştır.



Şekil 13. Huwai STA 7000 model termal analiz cihazı.

Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR)

FT-IR, titreşim spektroskopisi kategorisine ait bir tekniktir ve numunedeki kimyasal bağların veya fonksiyonel grupların varlığı hakkında değerli bilgiler sağlar. Yüksek hassasiyeti, çok yönlülüğü ve tahribatsız doğası nedeniyle organik ve inorganik bileşiklerin karakterizasyonu ve tanımlanmasında önemli bir araçtır.

Çalışma prensibi:

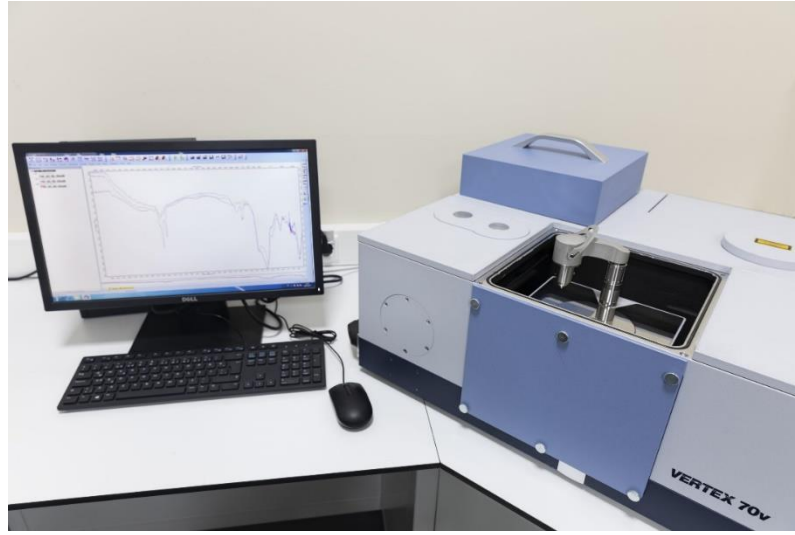
FTIR'ın çalışma prensibi, IR radyasyonunun bir numune ile etkileşimine dayanır. Bir IR ışık demeti bir malzemedan geçtiğinde veya bir malzeme ile etkileşime girdiğinde, kızılötesi radyasyonun belirli frekansları, numuneyi oluşturan atomların moleküler titreşimleri tarafından emilir. Bu titreşimler, atomlar arasındaki bağların dipol momentindeki değişiklikler nedeniyle oluşur. FTIR tekniğinde numune, orta kızılötesi bölgeyi (tipik olarak 4000 ila 400 cm^{-1}) kapsayan geniş bir kızılötesi frekans aralığına maruz bırakılır.

Kızılötesi ışık numuneden geçer ve her frekansta emilen ışık miktarı bir detektör tarafından kaydedilir. Kızılötesi absorpsiyon spektrumu olarak adlandırılan sonuçta ortaya çıkan spektrum, numunenin moleküler bileşiminin benzersiz bir parmak izini gösterir. FTIR cihazı, interferograma Fourier dönüşümü gibi matematiksel teknikleri uygulayarak, onu geleneksel bir kızılötesi spektruma dönüştürür; bu daha sonra numunede bulunan fonksiyonel grupları ve kimyasal bağları tanımlamak için analiz edilir ve yorumlanır.

FTIR Uygulamaları:

- İşlevsel grupların tanımlanması
- Mevcut bağ türleri (tekli, çiftli, üçlü, vb.)
- Malzemenin organik ve inorganik doğasının tanımlanması
- Sentezlenen malzemenin saflığı.

Analizler, Bruker VERTEX 70v marka cihaz kullanılmıştır.



Şekil 14. Bruker VERTEX 70v model fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR).

Yüzey alanı ölçüm cihazı (BET)

Brunauer-Emmett-Teller (BET), gözenekli malzemelerin yüzey alanını karakterize etmek için yüzey kimyası ve malzeme biliminde kullanılan temel bir tekniktir. BET yöntemi, gözenekli malzemelerin özelliklerini ve performansını anlamada çok önemli bir rol oynar ve yüzey alanı ve gözenekliliği hakkında değerli bilgiler sağlar.

BET Micromeritics 3 Flex yüzey karakterizasyon yöntemi, büyük boyutlarda gözenek içeren toz veya katı numunelerin yüzey alanını çok hızlı, doğru ve hassas bir şekilde hesaplamak için absorblayıcı azot gazı kullanır. Ayrıca, alçak ve yüksek basınçlarda gözenekli malzemelerin boyutlarını ve dağılımlarını belirlemek için kullanılır. BET cihazı, numunenin yüzeyinin tek bir molekül tabakası ile kaplanması için gereken gaz miktarını hesaplar.

Analizler Micromeritics 3 Flex marka cihazla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 15. Micromeritics 3 Flex model yüzey alanı ölçüm cihazı (BET).

XRD (X-Işınları Difraktometresi)

X-ışını kırınımı (XRD), malzeme biliminde yaygın olarak kullanılan ve araştırmacıların nanomalzemelerin moleküler yapısını araştırmasını sağlayan analitik bir tekniktir. Kristal katılar içindeki atomların düzenini anlamak için gerekli bir araçtır. X-ışınları numune ile etkileştiğinde, kristal yapısı ve özellikleri hakkında değerli bilgiler içeren bir kırınım modeli üretilir.

X-ışını ölçümleri, malzemenin kristal yapısına zarar vermeden çeşitli bilgiler elde etmeyi sağlar. Bu bilgiler arasında malzemedeki farklı fazlar, bu fazların miktarları, kristal boyutu, kristal yapının parametreleri, yapısal değişiklikler, kristal yönelimi ve atom pozisyonları yer almaktadır.

XRD uygulamaları:

- Malzemenin kristal yapısının belirlenmesi
- Tek kristalin yöneliminin belirlenmesi
- Kristal yapı içindeki elektron dağılımının belirlenmesi
- Kristal ve amorf malzemeleri ayırt etme

PANalytical Empyrean marka X-ışını Difraktometresi kullanılarak hazırlanan numunelerin difraksiyon pikleri tespit edilmiştir. Bu ölçümler oda sıcaklığında, $20^{\circ} \leq 2\theta \leq 80^{\circ}$ aralığında ve $2^{\circ}/dk$ tarama hızıyla yapılmıştır.



Şekil 16. PANalytical Empyrean model X-ışını Difraktometresi (XRD).

Kalorimetre cihazı

Birim ağırlığındaki yakıtın tamamen yanması sonucunda ortaya çıkan ısı, yakıtın ısı değeri olarak tanımlanır. Günümüzde, yakıtın oksijen ortamında kalorimetre bombasında yakınması en yaygın yöntemdir. Bu yöntemde, yakıt bir bomba içerisinde belirli bir basınç altında saf oksijen ile sabit hacimde yakılma işlemine tabi tutulur. Numunelerin üst ısı değerleri, IKA C2000 model kalorimetre cihazı kullanılarak tespit edilmiştir (Çekiç, 2015).



Şekil 17. IKA C2000 model kalorimetre cihazı (Çekiç, 2015).

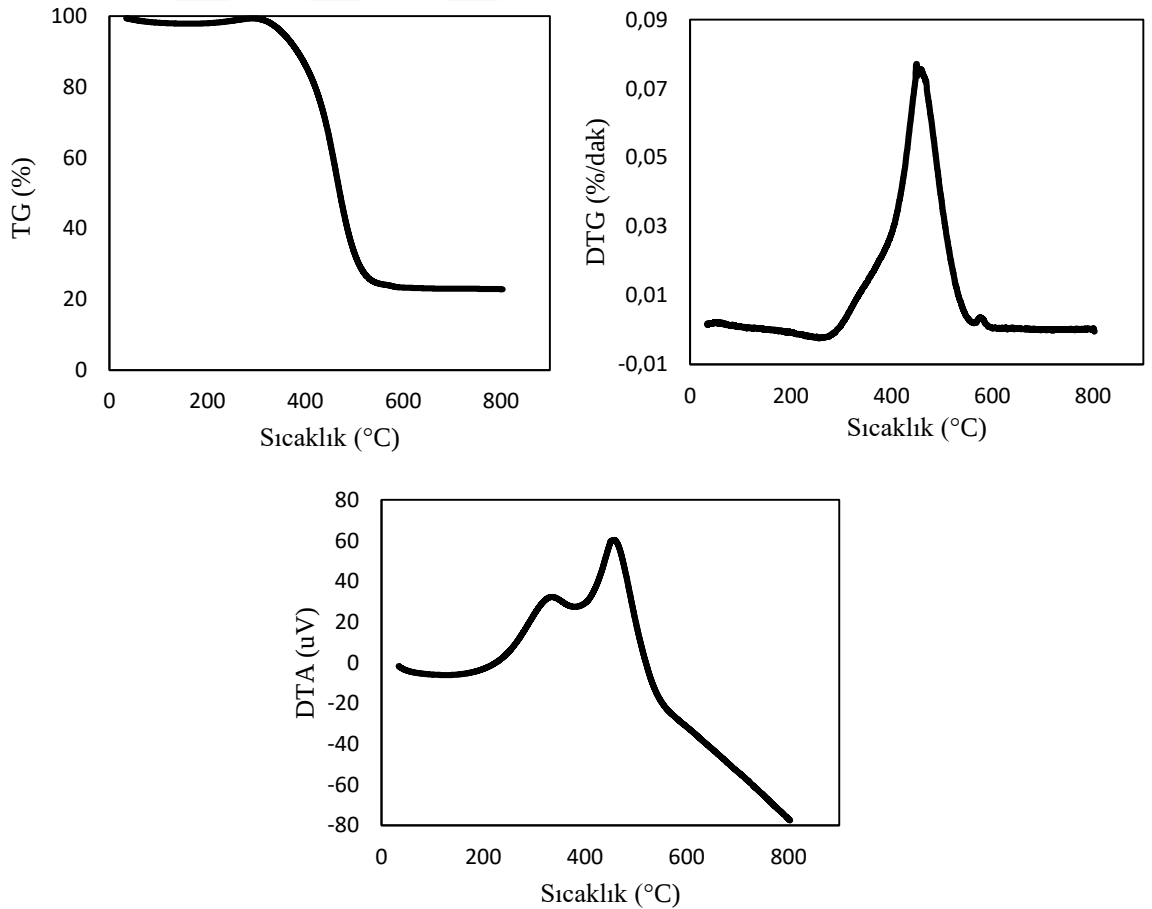
ARAŞTIRMA BULGULARI

Kömürlerin Hava Ortamında Oksidasyonu

Çalışmamızın birinci aşamasında Tavşanlı ve Umutbaca kömürlerinin yanma davranışları üzerine Na_2CO_3 ilavesinin etkisini incelenmiştir. Bunun için TG-DTG/DTA analizinde oda sıcaklığından 800°C 'ye kadar $10^\circ\text{C}/\text{dak}$ ısıtma hızında deneyler gerçekleştirilmiştir. Buradan elde edilen veriler ile kömürlerin bir yakıt olarak belirleyici sıcaklıklar elde edilmiş aynı zamanda kinetik analizleri gerçekleştirilerek yanma olayı için gereken aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Hem kömürlerin ham hallerinin hem de (farklı oranlarda ilave edilen) Na_2CO_3 katkılı kömürlerin yanma davranışları ayrıntılı olarak ele alınmıştır.

TG-DTG/DTA analizleri

Tavşanlı kömürünün oksidasyonu

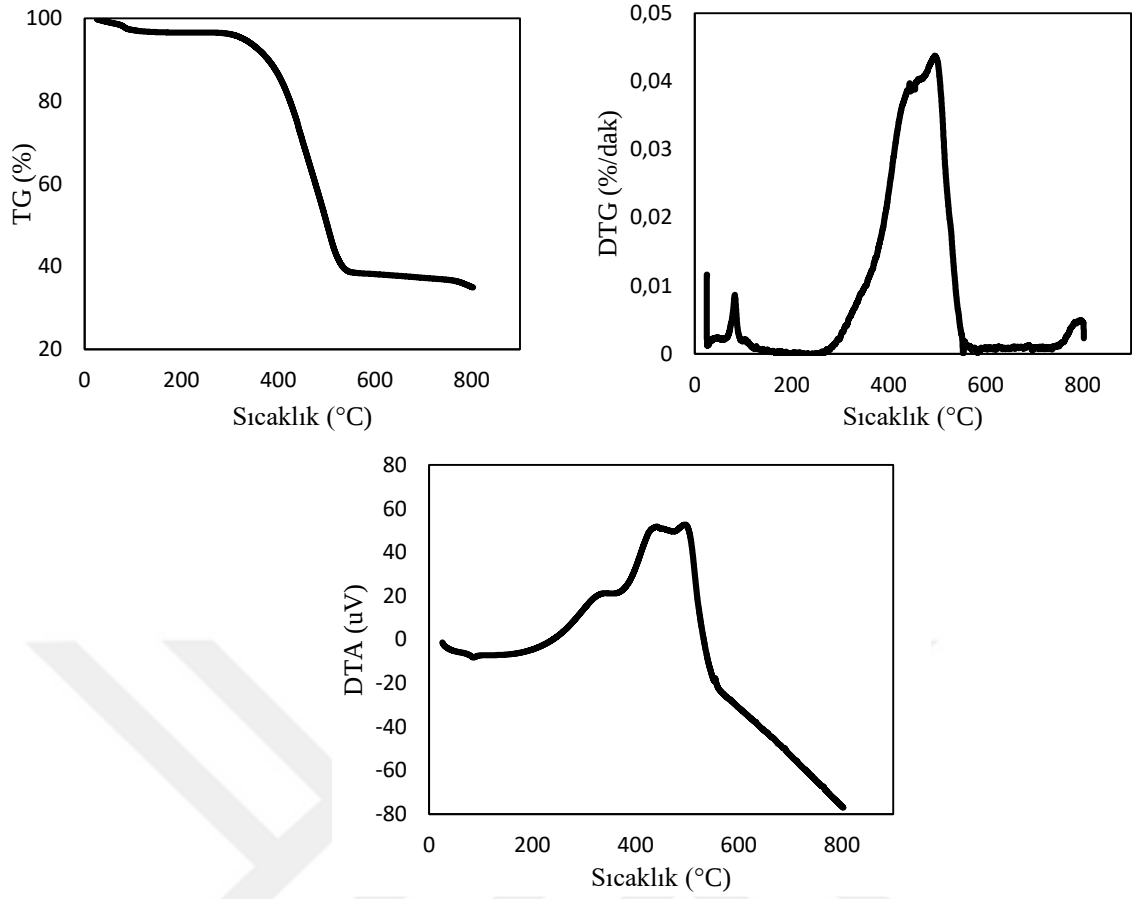


Şekil 18. Tavşanlı kömürüne ait TG-DTG-DTA profilleri.

Şekil 18’de Tavşanlı kömürünün hava ortamında TG-DTG ve DTA yanma profilleri görülmektedir. Tavşanlı kömürünün yanma profili üç adımda gerçekleşmektedir.

- **1. Adım (25-160°C):** Bu adımda kömür içinde bulunan nem uzaklaşmıştır. Yaklaşık olarak % 2.15’tir. DTA eğrisinde de endotermik bir pik olarak sıfır ekseninden aşağıya doğru endotermik bir pik olarak karşımıza çıkmaktadır.
- **2. Adım (160-270°C):** Bu adımda TG profilinde ağırlık artışı göze çarpmaktadır. Düşük sıcaklıklarda ağırlık artışı, oksijenin kömür tarafından absorplanması ve yapıda oksijen içeren komplekslerin oluşması anlamına gelmektedir. Bu kritik nokta, kömürün kendi kendine ısınma eğilimini gösteren anahtar veya işaretçi bir sıcaklıktır ve kendi kendine ısınma sıcaklığı (Tsh) olarak adlandırmaktadır (Naktiyok, 2018). Bu durum Şekil 18’deki DTG profilinde kömürün kendiliğinden ısınmasını gösteren küçük bir ağırlık artışı şeklindedir. %1.35 civarındadır.
- **3. Adım (270-600°C):** DTG eğrisinde ağırlık kaybı görülmeye başlamıştır. Bu azalma, karbon-oksijen bileşiklerinin kömür yüzeyinden uzaklaştırılmasının bir sonucudur ve ana yanma işleminin ağırlık kaybını gösteren büyük pik noktası gerçekleşir. DTA eğrisinde ise önce küçük bir omuz vardır. Burası kömürün kendiliğinden ısınmasına ve kömür oksijen ara bileşiklerinin oluşmasına karşılık gelir yani ekzotermik bir adsorpsiyon olayını gösterir. Ardından daha büyük ve baskın bir ekzotermik pik görülmektedir. Bu pik ana yanma olayını göstermektedir ve önemli miktarda ısı enerjisi açığa çıkmaktadır. %75.05 oranında büyük bir ağırlık kaybı söz konusudur. Ana yanma bölgesinin hızı ve karakteristik sıcaklıklar yakma cihazlarının dizaynında başvuru değerlerdir.

Şekil 19’da %5 Na₂CO₃ katkılı Tavşanlı kömürünün TG-DTG/DTA grafikleri verilmiştir. Diğer %1, 2.5 ve 10 Na₂CO₃ katkılı kömürlerin yanma profilleri EK’de gösterilmektedir. Elde edilen bu grafiklerden okunan karakteristik sıcaklıklar Tablo 5’de sunulmuştur.



Şekil 19. %5 Na₂CO₃'lı Tavşanlı kömürünün TG-DTG-DTA profilleri.

Tutuşma sıcaklığı (Tig), teğet eğrilerinin TG eğrisi üzerindeki kesişme noktasından elde edilebilir. Ağırlık kaybını ve ağırlık kazancını gösteren DTG eğrilerinde, kendi kendine ısınma sıcaklığı (Tsh), tutuşma sıcaklığı (Tt), maksimum pik sıcaklığı (Tpik-max) ve sönme sıcaklığı (Tsön) okunabilmektedir. Kömürlerin TG-DTG grafikleri karakteristiktir ve diğer kömürlerden ayırt edilmesinde kullanılan başlıca analizlerden birisidir.

Kömürün reaktifliğinin belirlenmesinde en önemli karakteristik Tpik-max sıcaklığıdır. Bu sıcaklık ne kadar düşük olursa kömür o kadar yanmaya karşı isteklidir. Yüksek Tpik-max sıcaklığı o kömürün daha yüksek sıcaklıklarda tutuşacağını habercisidir.

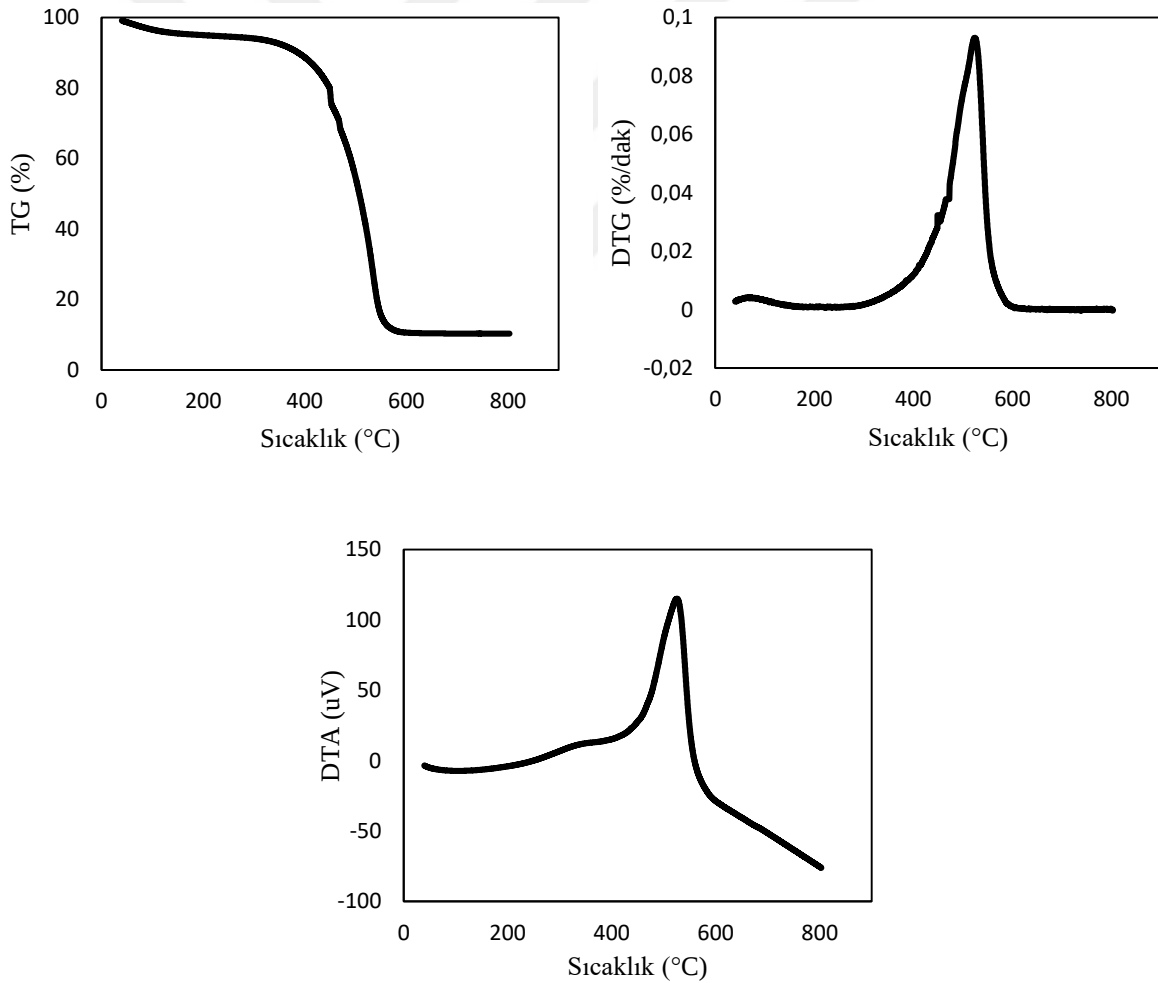
Tablo 5. Tavşanlı Kömürünün TG-DTG Grafiklerinden Elde Edilen Karakteristik Sıcaklıklar

	Tsh (°C)	Tt (°C)	Tpik-max (°C)	Tsön (°C)
Ham kömür	160	320	461	600
% 1 Na₂CO₃	190	340	500	579
% 2.5 Na₂CO₃	190	340	500	583
% 5 Na₂CO₃	190	340	500	583
% 10 Na₂CO₃	200	340	500	583

Tablo 5'e göre Tavşanlı kömürüne Na_2CO_3 ilavesi yanma profilini sağa doğru kaydırmıştır. Yani bir yakıt için belirleyici sıcaklıkları (T_{sh} , T_t ve $T_{pik-max}$) ham kömüre göre daha da yüksek sıcaklıklara çıkarmıştır. Yalnız $T_{sön}$ sıcaklığını düşürmüştür. Bu durumu açıklayabilmek için yanma profillerinin kinetik analizini de ortaya çıkarmak gerekmektedir.

T_{sh} sıcaklığı ham kömür için oldukça düşük bir değere sahiptir (160°C). Na_2CO_3 ilavesi ile bu sıcaklık $190-200^\circ\text{C}$ 'ye yükselmiştir. Bu sıcaklığın belirlenmesi maden işletmeciliğinde kömür depolamada vb. çoğu kömür işletmeciliğinde önemli bir parametredir. Bu sıcaklık ne kadar yüksek bir değere sahipse kömürün kendiliğinden yanma riski o kadar düşük olur, çalışma ve depolama ortamı da o kadar güvenli olur (Naktiyok, 2018). Na_2CO_3 ilavesinin bu sıcaklığı yüksek değerlere çıkarması sevindirici bir durumdur.

Umutbaca kömürünün oksidasyonu

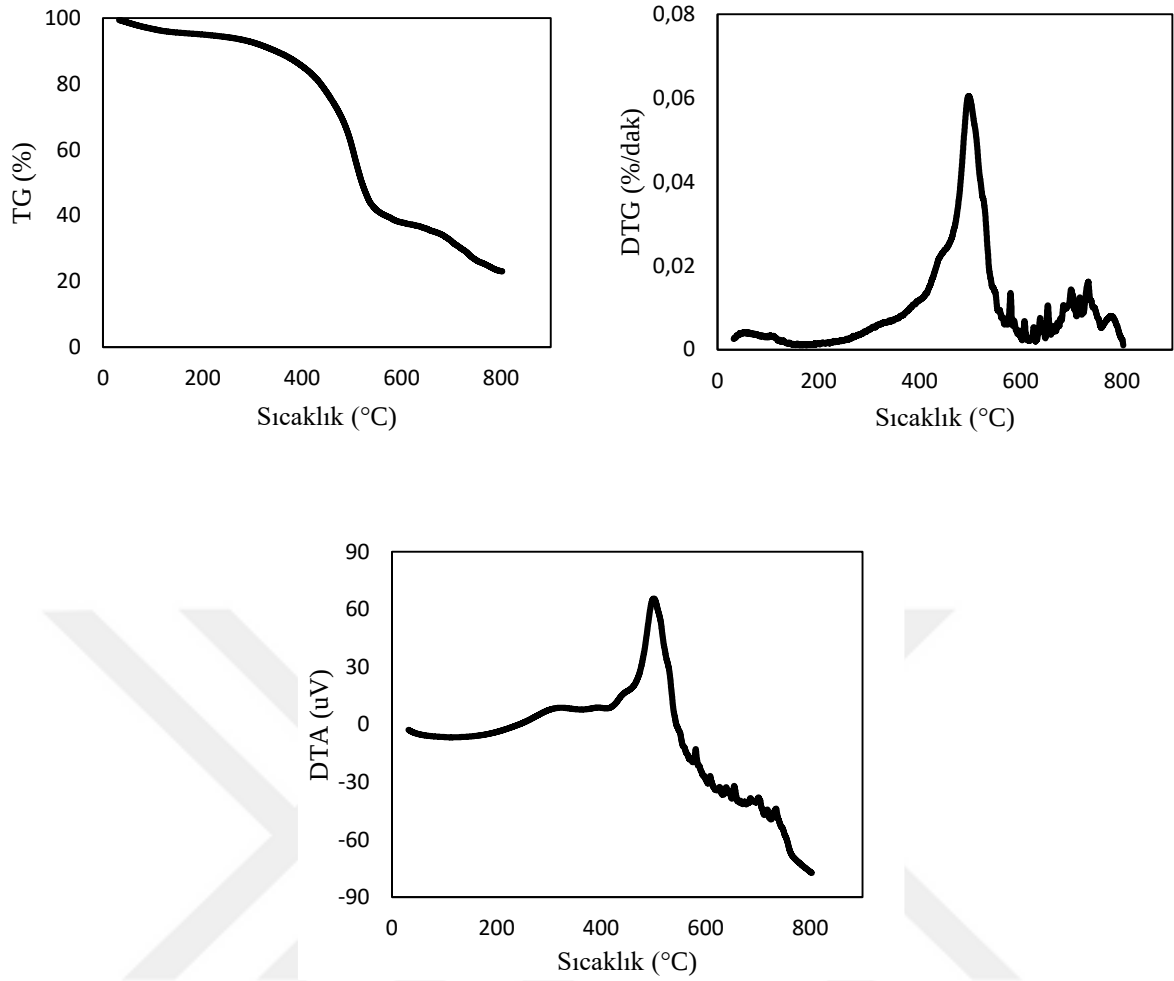


Şekil 20. Umutbaca kömürünün TG-DTG-DTA profilleri.

Şekil 20’de Umutbaca kömürünün hava ortamında TG-DTG ve DTA yanma profilleri görülmektedir. Bu kömürün yanma profili iki adımda gerçekleşmektedir.

- **1. Adım (25-200°C):** Bu adımda kömür içinde bulunan nem uzaklaşmıştır. Yaklaşık olarak % 4.99’dur. DTA eğrisinde de endotermik bir pik olarak sıfır ekseninden aşağıya doğru endotermik bir pik olarak görünmektedir.
- **2. Adım (200-600°C):** Bu adımda TG profilinde büyük bir ağırlık kaybı gerçekleşmektedir. Tavşanlı kömüründe olduğu gibi Umutbaca kömürünün TG ve DTG grafiklerinde de ağırlık artışı görülmemektedir. Bu kömürün DTA grafiğine baktığımızda 210-420°C arasında kendini gösteren ekzotermik bir tepecik söz konusudur. Bu sıcaklık aralığında uçucu bileşenlerin uzaklaşmasının eşlik ettiği termal bozunma söz konusudur. 420°C’den sonra ana yanma bölgesine yani uçucu bileşenlerin uzaklaşmasından sonra elde edilen karbonlaşmış kalıntının oksidasyonu başlamıştır. DTG eğrisinde keskin bir pik, DTA eğrisinde ise yukarıya doğru ekzotermik bir pik bulunmaktadır. Bu pik ana yanma olayını göstermektedir ve önemli miktarda ısı enerjisi açığa çıkmaktadır. %84.44 oranında büyük bir ağırlık kaybı söz konusudur.

Na_2CO_3 ilaveli Umutbaca kömürünün TG-DTG ve DTA grafikleri incelendiği zaman Tavşanlı kömüründen farklı olarak 600°C’den sonra yeni bir bozunma basamağı görülmektedir. Bu basamak ham Umutbaca kömürünün yanmasına ait olan TG-DTG/DTA analizinde bulunmamaktadır. Öyleyse bu bozunma ilave edilen Na_2CO_3 ile ilgilidir. Tavşanlı kömürünün TG ve DTA grafikleri incelendiği zaman 750°C’den sonra Na_2CO_3 ’a ait olan bozunmanın başladığı görülmektedir. Fakat TG deneylerinde sıcaklık programlamamız 800°C’de sona erdiği için bu bozunma tam olarak görülememektedir. Dong *et al.* (2015) yaptıkları bir çalışmada Na_2CO_3 ’ın tek başına ve SiO_2 eşliğinde TG’de bozunması incelenmiştir. Na_2CO_3 ’ın tek başına bozunmasının yaklaşık 800~850°C’de gerçekleştiği; SiO_2 ile karıştırıldığında ise bozunmanın ~450°C civarında gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Tavşanlı kömür külünde %11, Umutbaca kömür külünde ise %70 civarında SiO_2 bulunmaktadır. Üstelik Umutbaca külündeki bu SiO_2 serbest haldedir. Küldeki bu yüksek oran Na_2CO_3 ’ın bozunma sıcaklığını düşürmüştür. Umutbaca kömürüne ilave edilen Na_2CO_3 ’ın yüzde oranları ile beraber bu bozunmanın yüzde miktarını da değiştirmektedir. Bu durum, Ek’ de gösterilen TG grafiklerinde de görülmektedir.



Şekil 21. %5 Na_2CO_3 'lı Umutbaca kömürünün TG-DTG-DTA profilleri.

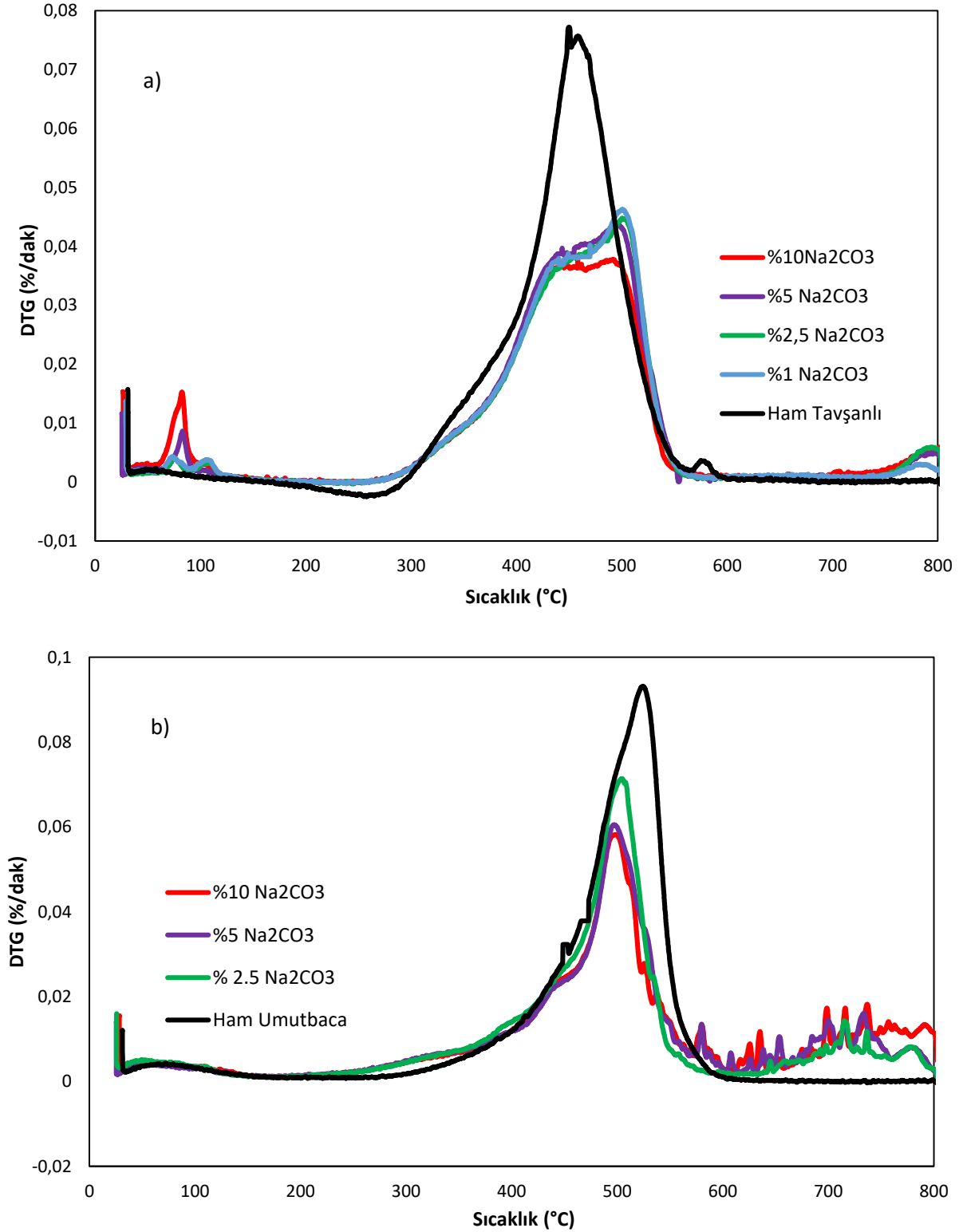
Tablo 6. Umutbaca Kömürünün TG-DTG Grafiklerinden Elde Edilen Karakteristik Sıcaklıklar

	Tsh (°C)	Tt (°C)	Tpik-max (°C)	Tsön (°C)
Ham kömür	250	360	526	625
% 2.5 Na_2CO_3	240	320	496	595
% 5 Na_2CO_3	240	320	489	600
% 10 Na_2CO_3	240	320	485	600

Tablo 6’da ise Umutbaca kömürüne Na_2CO_3 ilavesinin yanma profilini nasıl etkilediği ile ilgili olan karakteristik sıcaklıklardır. Bu değerlere baktığımız zaman yanma sıcaklıklarını Tavşanlı kömürün aksine sola doğru kaydırmıştır. Yani bir yakıt için belirleyici sıcaklıkları (Tsh, Tt ve Tpik-max) ham kömüre göre daha da düşük sıcaklıklara çıkarmıştır. Özellikle Tpik-max sıcaklığı üzerinden konuşacak olursak ham kömürün Tpik-max sıcaklığı 526°C iken %5 Na_2CO_3 'lı kömürün Tpik-max sıcaklığı 489°C’dir. Bütün sıcaklıklar ele alındığı zaman Na_2CO_3 'ın tüm oranlarında bu düşüşü görebiliriz. Kinetik analizine geçmeden Na_2CO_3 katkısının Umutbaca kömürünün yanması üzerine katalitik bir etkiye sahip olduğunu söyleyebiliriz. Tsh sıcaklığı ham kömür için oldukça yüksek bir değere sahiptir (250°C).

Na_2CO_3 ilavesi ile bu sıcaklık 240°C 'ye düşmüştür. Zaten Umutbaca kömürünün kendiliğinden yanma sıcaklığı oldukça yüksek bir sıcaklıktır, bu sıcaklığın 240°C 'ye düşmesi de bu özelliğin değerini kaybettirmemektedir.

Şekil 22'de ise her iki kömür için ham ve Na_2CO_3 katkılı kömürlerin yanma prosesine ait birleştirilmiş DTG grafikleri görülmektedir.



Şekil 22. a) Tavşanlı ve b) Umutbaca kömürlerinin DTG grafikleri.

Kinetik Analiz

Tavşanlı ve Umutbaca kömürlerinin ve farklı oranlarda Na_2CO_3 ilave edilen kömürlerin yanma davranışlarının kinetik analizi gerçekleştirilmiştir. Bunun için gerekli veriler $10^\circ\text{C}/\text{dak}$ ısıtma hızında elde edilen TG-DTG grafiklerinden sağlanmıştır. Kinetik analiz için Ortega metodu kullanılmıştır. Tablo 7’de ham ve farklı oranlarda Na_2CO_3 ilave edilmiş Tavşanlı kömürünün, Tablo 8’de ise ham ve farklı oranlarda Na_2CO_3 ilave edilmiş Tavşanlı kömürünün yanma bölgeleri için Ortega metoduna göre hesaplanan aktivasyon enerjileri görülmektedir.

Ham Tavşanlı ve ham Umutbaca kömürlerinin TG ve DTG bozunma eğrilerine bakarak ana yanma prosesinin iki basamakta meydana geldiği görülmektedir. Ancak özellikle katkı madde ilave edilmiş olan Umutbaca kömüründe ise yanma prosesi üç basamakta gerçekleşmektedir. Üçüncü basamak karbonatlı yapıların bozunmasına karşılık gelmektedir. Bu durumu daha da belirgin hale getirmek için Umutbaca + %5 Na_2CO_3 katkılı kömürde üçüncü basamağın kinetik analizi de gerçekleştirilmiştir.

Yanma prosesinde yürütücü kuvvetin hangi model olduğunu bulmak için Tablo 3’de verilen 13 teorik model esas olarak alınmıştır. TG analizden elde edilen dönüşüm değerleri kullanılarak Excel programında kinetik analiz gerçekleştirilmiştir.

Tablo 7’ de belirtilen sonuçlara göre Tavşanlı kömürünün yanma bölgesini kontrol edici mekanizma (en yüksek R^2 değerini gösteren) $D_4:(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$ yani ‘Ginstling-Brounshtein Eşitliği’ dir ve buna karşılık gelen aktivasyon enerjisi ise 154.83 kJ/mol ’ dür. %1, %2.5, %5 ve %10 Na_2CO_3 katkılı kömürde ise kontrol edici mekanizma (en yüksek R^2 değerini gösteren) $D_1:\alpha^2$ yani ‘Bir boyutlu difüzyon’ dur. Her bir farklı Na_2CO_3 oranları için bulunan kontrol edici mekanizma aynıdır ve hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri oldukça birbirlerine yakın değerlerdir ve ortalama $101,37 \text{ kJ/mol}$ ’ dür.

Literatürde kömür yakma işlemi sırasında kullanılan oksitler, oksijeni karbon yüzeyine taşıyan ‘aktif oksijen taşıyıcıları’ olarak adlandırılmaktadırlar (Cheng *et al.* 2016). Aynı zamanda kömürün yüzeyine gaz fazındaki oksijenin taşınması sırasında direnci azaltılmaktadırlar. Hızlı oksijen tedariki ile kömür yakma verimliliği arttırmaktadır. Sonuç olarak, Na_2CO_3 ilavesi ile oksijen ve kömür arasında tam temas sağlanarak kömürün yanması iyileştirilmiş yani Tavşanlı kömürünün yanması için gereken aktivasyon enerjisi düşürülmüştür.

Tablo 7. Tavşanlı Kömürünün Yanma Bölgesi İçin 10°C/dak Isıtma Hızında Elde Edilen Aktivasyon Enerjileri

Modeller	$g(\alpha)$	Ham	%1Na ₂ CO ₃	%2.5Na ₂ CO ₃	%5 Na ₂ CO ₃	%10 Na ₂ CO ₃
1.Mertebe kimyasal reak. F ₁	$-\ln(1-\alpha)$	92.75	69.54	71.13	69.09	54.47
2.Mertebe kimyasal reak. F ₂	$(1-\alpha)^{-1}-1$	127.76	95.00	97.51	94.79	74.06
3.Mertebe kimyasal reak. F ₃	$[(1-\alpha)^{-2}-1]/2$	171.12	126.62	130.09	126.57	80.60
Bir boyutlu difüzyon D ₁	α^2	135.27	101.86	104.24	101.16	98.22
İki boyutlu difüzyon D ₂	$\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$	149.07	112.07	114.73	111.35	88.44
Ginstling-Brouns. Eşit. D ₄	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$	154.83	116.30	119.09	115.59	91.69
Büz. Geometri (silindirik) R ₂	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	78.98	59.30	60.73	58.95	46.72
Büz. Geometri (küresel) R ₃	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	83.29	62.47	64.12	62.13	49.16
Çekirdek., büyüme (n=2) A ₂	$-\ln(1-\alpha)^{1/2}$	46.37	34.70	35.57	34.54	27.24
Çekirdek., büyüme (n=3) A ₃	$-\ln(1-\alpha)^{1/3}$	30.92	23.14	23.71	23.03	18.16
Üssel çekirdek. (n=2) P ₂	$\alpha^{1/2}$	33.82	25.47	26.06	25.29	20.15
Üssel çekirdek. (n=3) P ₃	$\alpha^{1/3}$	22.55	16.98	17.37	16.86	13.43
Üssel çekirdek. (n=4) P ₄	$\alpha^{1/4}$	16.91	12.73	13.03	12.64	10.07

Tablo 8. Umutbaca Kömürünün Yanma Bölgesi İçin 10°C/dak Isıtma Hızında Elde Edilen Aktivasyon Enerjileri

Modeller	$g(\alpha)$	Ham	%2.5Na ₂ CO ₃	%5 Na ₂ CO ₃	%10 Na ₂ CO ₃
1.Mertebe kimyasal reak. F ₁	$-\ln(1-\alpha)$	75.29	78.02	72.87	72.59
2.Mertebe kimyasal reak. F ₂	$(1-\alpha)^{-1}-1$	101.48	105.37	98.63	99.33
3.Mertebe kimyasal reak. F ₃	$[(1-\alpha)^{-2}-1]/2$	133.68	139.01	130.34	132.38
Bir boyutlu difüzyon D ₁	α^2	112.32	109.12	108.27	106.71
İki boyutlu difüzyon D ₂	$\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$	122.96	127.22	118.66	117.30
Ginstling-Brouns. Eşit. D ₄	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$	127.34	131.79	122.96	121.71
Büz. Geometri (silindirik) R ₂	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	64.86	67.13	62.64	62.06
Büz. Geometri (küresel) R ₃	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	68.14	70.55	65.85	69.36
Çekirdek., büyüme (n=2) A ₂	$-\ln(1-\alpha)^{1/2}$	37.64	39.01	36.43	36.29
Çekirdek., büyüme (n=3) A ₃	$-\ln(1-\alpha)^{1/3}$	25.09	26.00	24.29	24.19
Üssel çekirdek. (n=2) P ₂	$\alpha^{1/2}$	28.08	29.03	27.07	26.68
Üssel çekirdek. (n=3) P ₃	$\alpha^{1/3}$	18.72	19.35	18.05	17.78
Üssel çekirdek. (n=4) P ₄	$\alpha^{1/4}$	14.03	14.51	13.53	13.34

Tablo 8’de belirtilen sonuçlara göre Umutbaca kömürünün yanma bölgesini kontrol edici mekanizma (en yüksek R^2 değerini gösteren) $D_1:\alpha^2$ yani ‘Bir boyutlu difüzyon’ dur ve buna karşılık gelen aktivasyon enerjisi ise 112.32 kJ/mol’ dür.

%2.5, %5 ve %10 Na_2CO_3 katkılı kömürde ise kontrol edici mekanizma (en yüksek R^2 değerini gösteren) $D_1:\alpha^2$ yani ‘Bir boyutlu difüzyon’ dur. Her bir farklı Na_2CO_3 oranları için bulunan kontrol edici mekanizma aynıdır ve hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri oldukça birbirlerine yakın değerlerdir ve ortalama 108.03 kJ/mol’ dür.

Umutbaca kömürünün TG-DTG analizinde üçüncü basamak olarak karbonatlı kısmın bozunması görünmektedir. Bu yüzden sadece %5 Na_2CO_3 ’daki üçüncü bölgeye ait olan yürütücü kuvvetin hangi mekanizma olduğunu belirlemek için de Ortega metodu kullanılmıştır. Elde edilen değerler Tablo 9’da gösterilmektedir.

Tablo 9. %5 Na_2CO_3 ’lı Kömürde Üçüncü Bölgenin Bozunmasına Ait Ortega Metodu İle Hesaplanan Aktivasyon Enerjileri

Modeller		$g(\alpha)$	%5 Na_2CO_3
1.Mertebe kimyasal reak.	F_1	$-\ln(1-\alpha)$	220.63
2.Mertebe kimyasal reak.	F_2	$(1-\alpha)^{-1}-1$	308.66
3.Mertebe kimyasal reak.	F_3	$[(1-\alpha)^{-2}-1]/2$	418.02
Bir boyutlu difüzyon	D_1	α^2	315.90
İki boyutlu difüzyon	D_2	$\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$	350.16
Ginstling-Brouns. Eşit.	D_4	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$	364.54
Büz. Geometri (silindirik)	R_2	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	186.19
Büz. Geometri (küresel)	R_3	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	196.96
Çekirdek., büyüme (n=2)	A_2	$-\ln(1-\alpha)^{1/2}$	110.31
Çekirdek., büyüme (n=3)	A_3	$-\ln(1-\alpha)^{1/3}$	73.54
Üssel çekirdek. (n=2)	P_2	$\alpha^{1/2}$	78.98
Üssel çekirdek. (n=3)	P_3	$\alpha^{1/3}$	52.65
Üssel çekirdek. (n=4)	P_4	$\alpha^{1/4}$	39.49

Elde edilen hesaplamalara göre üçüncü bölgeye ait yürütücü kuvvet (R^2 : 0.9933) olan F_1 : $-\ln(1-\alpha)$ birinci mertebe kimyasal reaksiyondur ve bozunmanın gerçekleşmesi için gerekli aktivasyon enerjisi 220.63 kJ/mol’ dür.

Kömürlerin Oksidasyonundan Sonra Elde Edilen Küllerin Analizleri

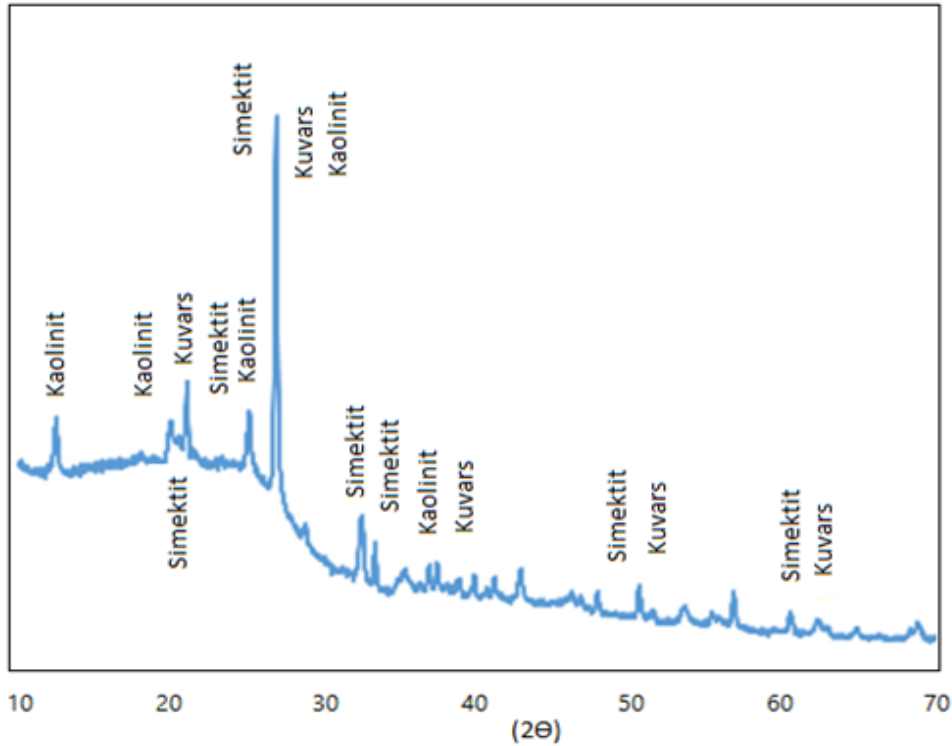
Çalışmamızın ikinci aşamasında ise hava ortamında okside ettiğimiz yani yaktığımız ham Tavşanlı ve ham Umutbaca kömürlerinden elde edilen küllerinin analizleri gerçekleştirilmiştir. Bununla beraber Na_2CO_3 ilavesi ile yakılan kömürlerin küllerinde de meydana gelebilecek olan yapısal ve bileşimsel analizleri daha iyi açıklayabilmek için XRD, SEM, FTIR ve BET analizleri gerçekleştirilmiştir.

XRD analizleri

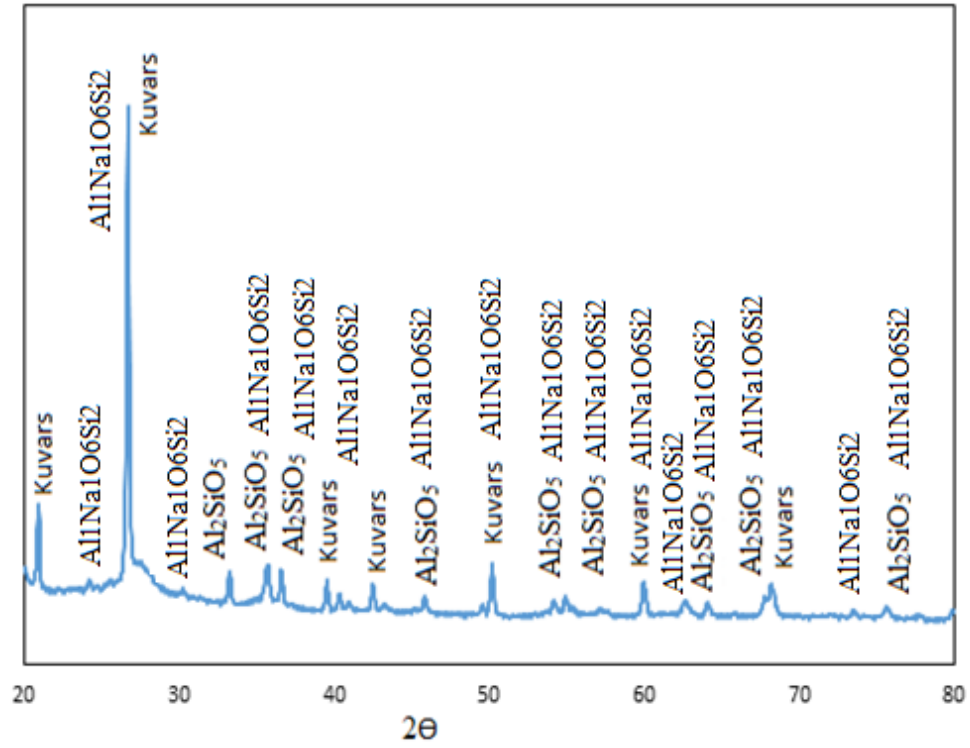
Kömür külünden değerli bileşenleri elde etmeye yönelik çalışmamızda öncelikle kullandığımız kömürlerin mineral kısımlarını belirlemek için ham kömürlerin yanmadan önceki XRD sonuçları incelenmiştir.

Tavşanlı kömürü

Ham Tavşanlı kömürünün XRD sonuçlarına göre (Şekil 23) kuvars, kaolinit ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) ve simektitten ($(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Al}, \text{Mg})_6(\text{Si}_4\text{O}_{10})_3(\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Montmorillonit olarak da adlandırılabilir.) oluşmaktadır (Kızılırmak, 2019).

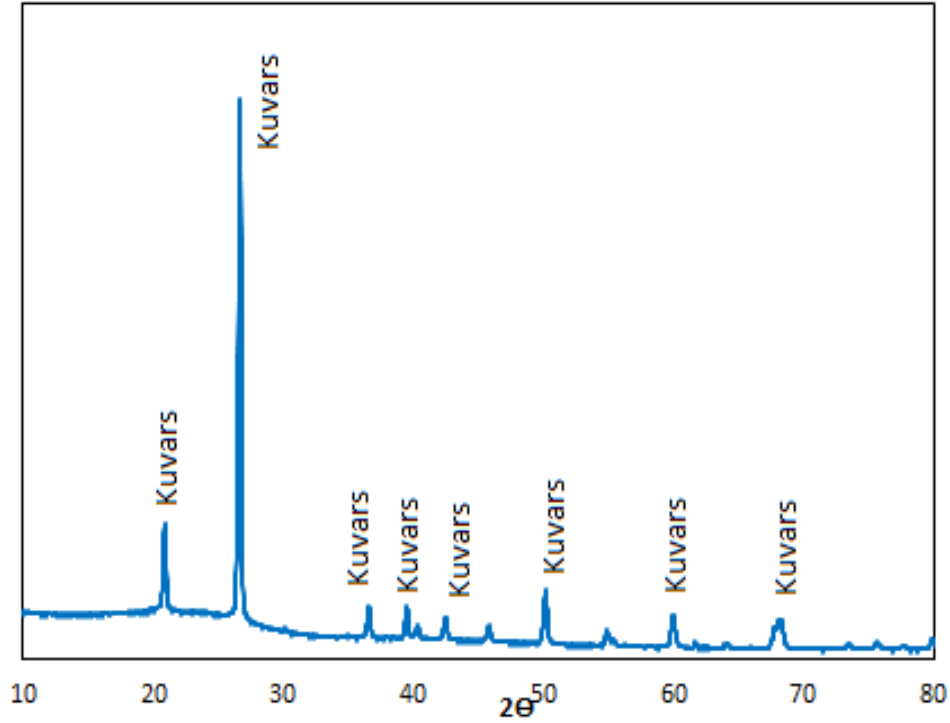


Şekil 23. Tavşanlı kömürünün XRD pikleri.



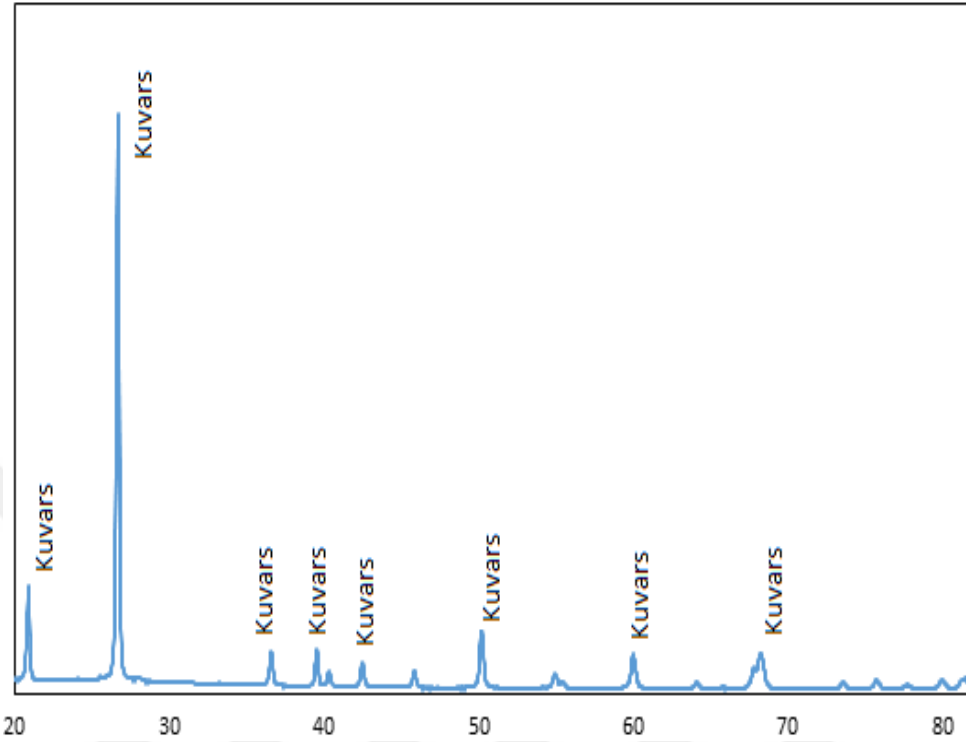
Şekil 24. Tavşanlı kömür külünün XRD pikleri.

Tavşanlı kömürünün külünün XRD piklerinde (Şekil 24) kuvarts, Al_2SiO_5 olduğu görülmektedir.



Şekil 25. Umutbaca kömürünün XRD pikleri.

Umutbaca kömürünün XRD sonuçlarında (Şekil 25) sadece kuvars (SiO_2) minerali bulunmaktadır. Bununla beraber yanma sonucunda ham kömür külünden elde edilen XRD sonuçları ise Şekil 26’da gösterilmektedir.



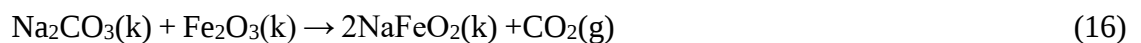
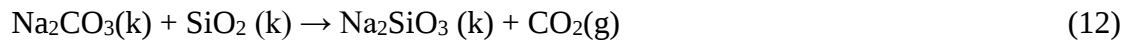
Şekil 26. Umutbaca kömür külünün XRD pikleri.

Umutbaca kömürünün külünde de ham kömürde olduğu gibi sadece SiO_2 bulunmaktadır.

Kömür Külünün Na_2CO_3 İle Etkileşimi

Tezin birinci kısmında örnek kömürlerimizin yanma davranışlarına farklı oranlardaki Na_2CO_3 ’ın etkilerini incelemiştik. Na_2CO_3 ilavesi kömürlerin sadece yanma davranışı üzerinde etkili olmayıp aynı zamanda kömür içindeki inorganik maddelerle reaksiyona girerek külün bileşimini değiştirebilmektedir.

Sodyum karbonat, kömürde bulunan inorganik bileşenlerle aşağıdaki gibi reaksiyona girmektedir (Pan vd., 2021).



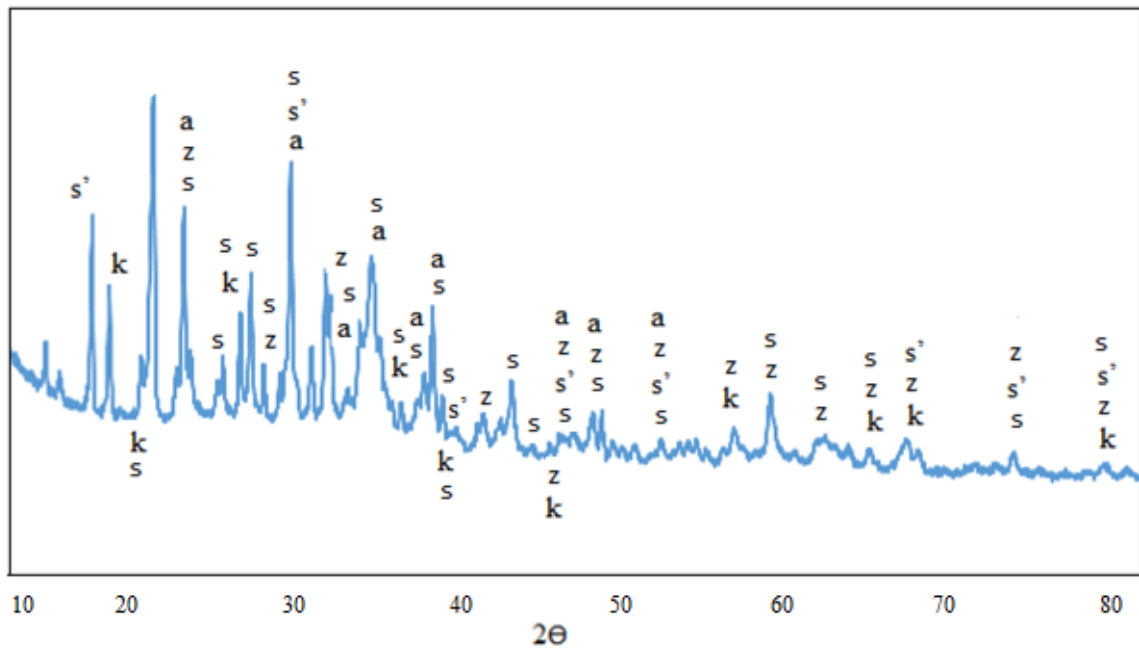
Bu reaksiyonlardan 1. reaksiyon 400°C’de, 2. reaksiyon 400°C, 3. reaksiyon 800°C’de, 4.reaksiyon oda sıcaklığında ve 5. reaksiyon ise 1000°C’de gerçekleşmektedir.

Bu durumda Na₂CO₃, kömürde bulunan SiO₂ ile reaksiyona girerek değerli bir bileşen olan Na₂SiO₃ bileşiğini, mullit (3Al₂O₃.SiO₂) ile reaksiyona girerek NaAlSiO₄ bileşiğini oluşturacaktır.

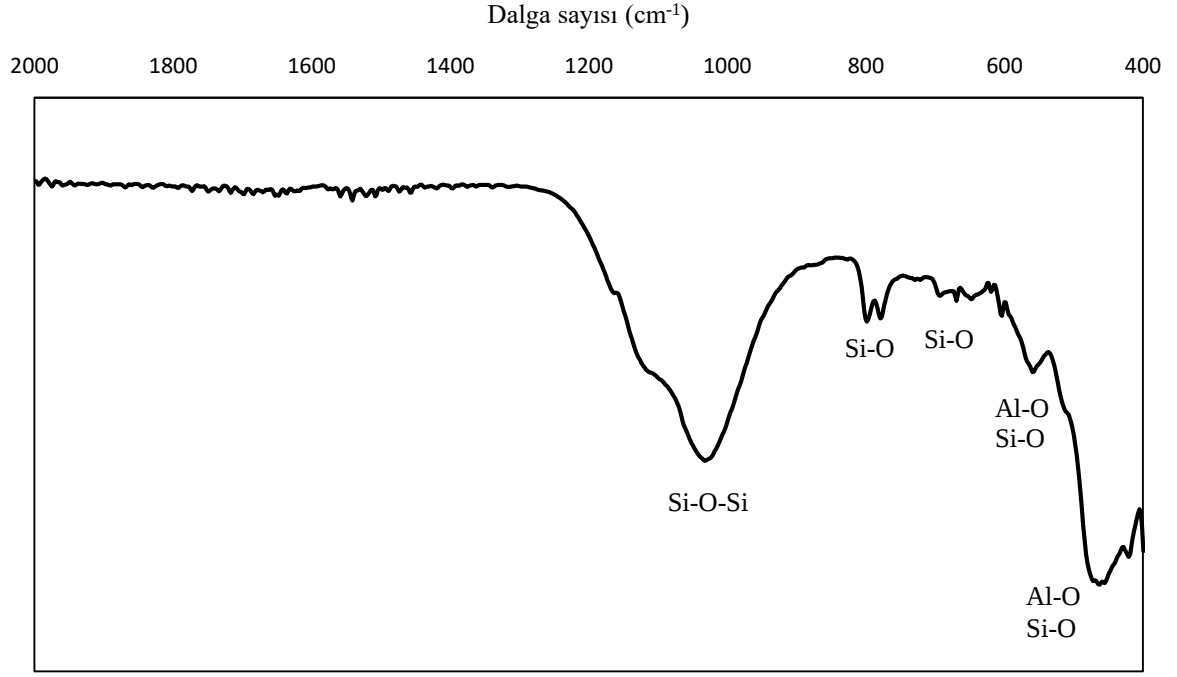
Yapılan çalışmamızda, sodyum silikat üretimi için literatürde geleneksel bir yöntem olarak belirtilen bir yöntem daha denenmiştir. Bu yöntemde, kömürün uçucu külüne (SiO₂/Al₂O₃) 1:1 oranında sodyum karbonat ilave edilerek 800°C’de fırınlanmaktadır (Pan vd., 2021). Bizim çalışmamızdan farklı olarak bu yöntemde önce kül elde edilmekte sonra Na₂CO₃ ilave edilerek tekrar yüksek sıcaklıkta fırınlanmaktadır. Bu yöntemden elde edilen ürünler (Kül+S) olarak gösterilecektir. Bunu yapmaktaki amacımız tez çalışması için planladığımız yöntemle geleneksel yöntemin ürünlerini karşılaştırmaktır. Geleneksel yöntemle ve katkısız tavşanlı külüne Na₂CO₃ ilave edilerek elde edilen katı maddenin analiz sonuçları EK’ler bölümünde gösterilmektedir.

XRD analizleri

Bu bölümde sadece %5 Na₂CO₃’lı Tavşanlı kömür külü ve %5 Na₂CO₃’lı Umutbaca kömür küllerinin XRD piklerinin analizleri verilmiştir. Kül+S’lerin ve diğer Na₂CO₃’lı kömür küllerinin XRD sonuçları EK’ler kısmında verilmiştir.

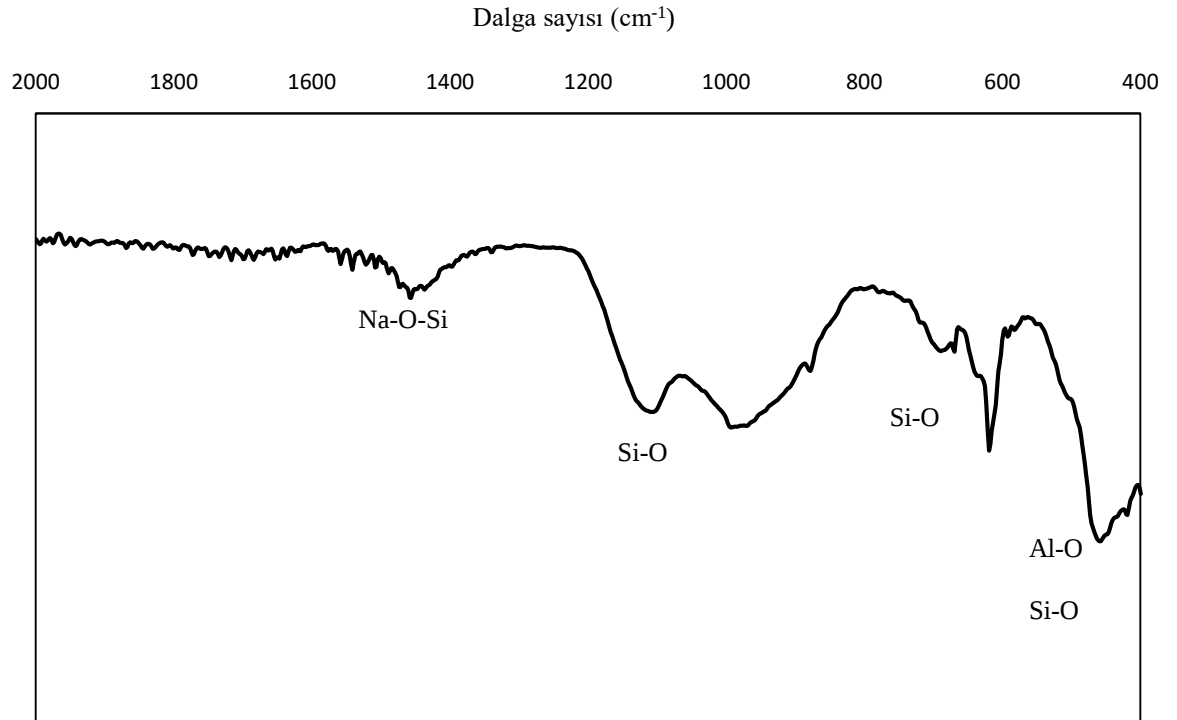


Şekil 27. %5 Na₂CO₃’lı Tavşanlı kömür külünün XRD sonuçları.



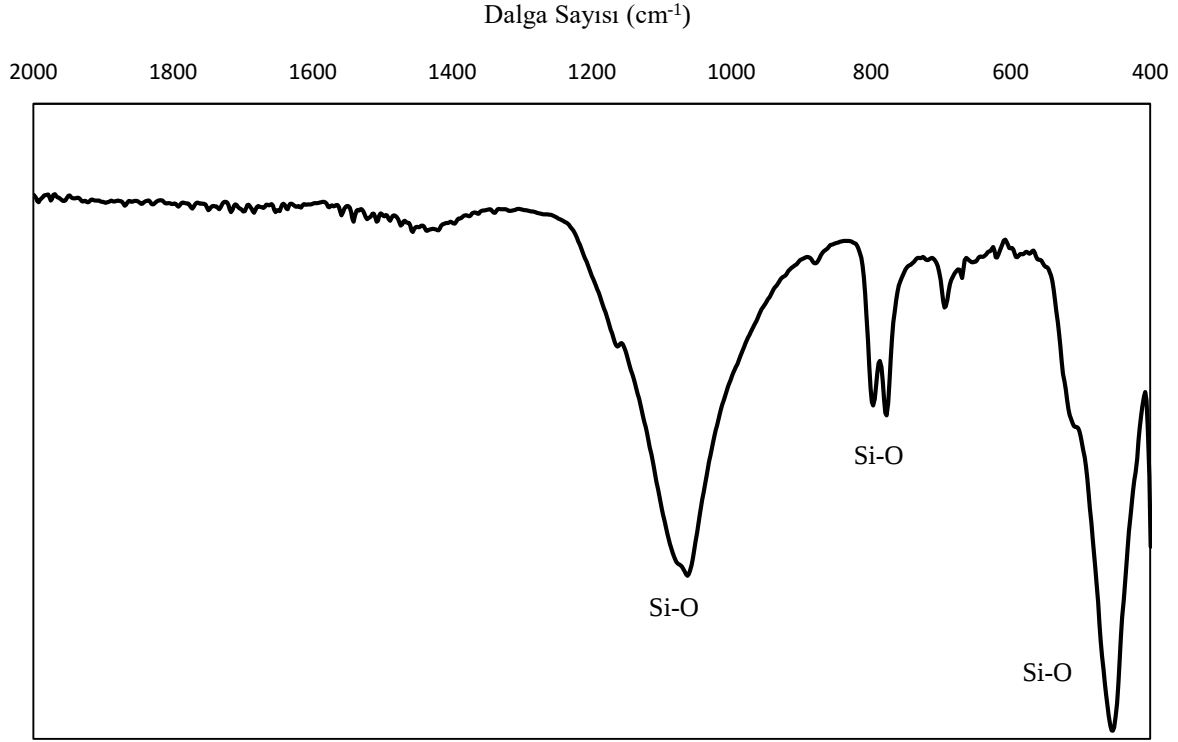
Şekil 29. Tavşanlı kömür külünün FT-IR spektrumu.

Şekil 29, Şekil 30, Şekil 31 ve Şekil 32 üzerinde piklere karşılık gelen fonksiyonel gruplar gösterilmiştir. Özellikle 1200-820 cm^{-1} aralığında Si-O-Si fonksiyonel grubunu ve 613-400 cm^{-1} aralığında ise Al-O ve Si-O fonksiyonel gruplarının varlığını görebiliriz.

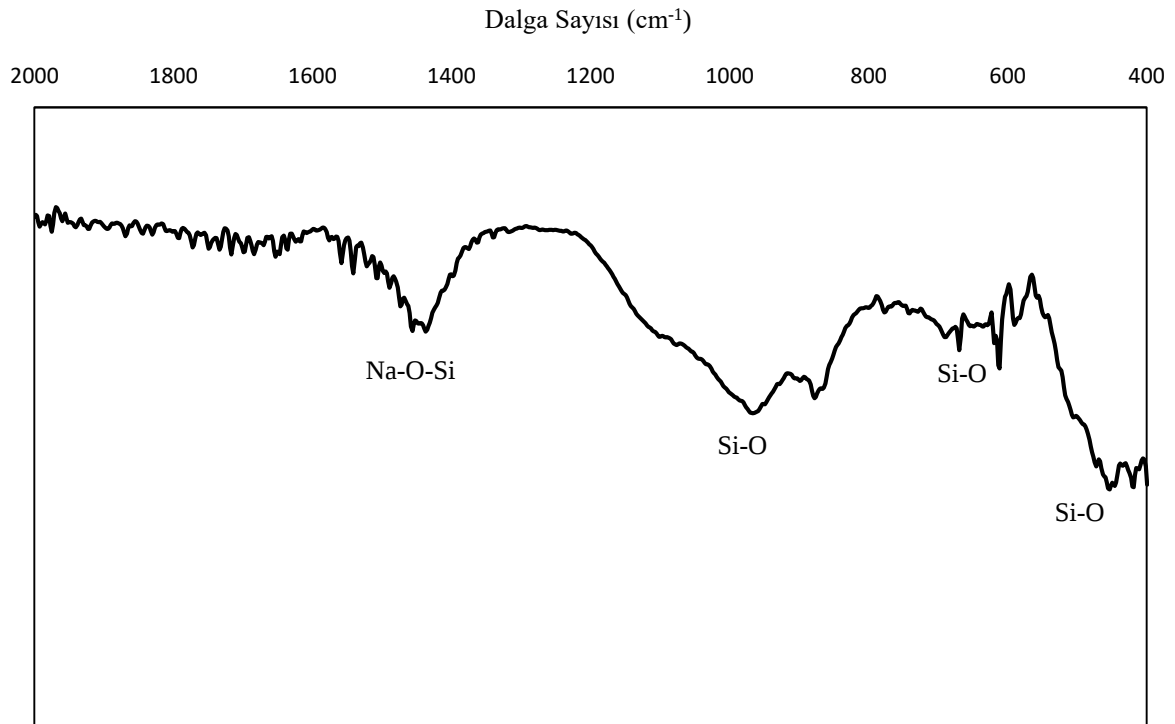


Şekil 30. %5 Na_2CO_3 'lı Tavşanlı kömür külünün FT-IR spektrumu.

Şekil 29-Şekil 32’de görülen ham kömür küllerinde bulunan ve oldukça baskın bir yapıya sahip olan $1200-820\text{ cm}^{-1}$ aralığında Si-O-Si bağları yerini $1500-1350\text{ cm}^{-1}$ deki Si-O-Na’ ya bırakmıştır. Si-O-Na grubunun varlığı, sodyum silikat katı maddesinin başarılı bir şekilde sentezlendiğini gösteren bir işarettir (Siregar, 2021).



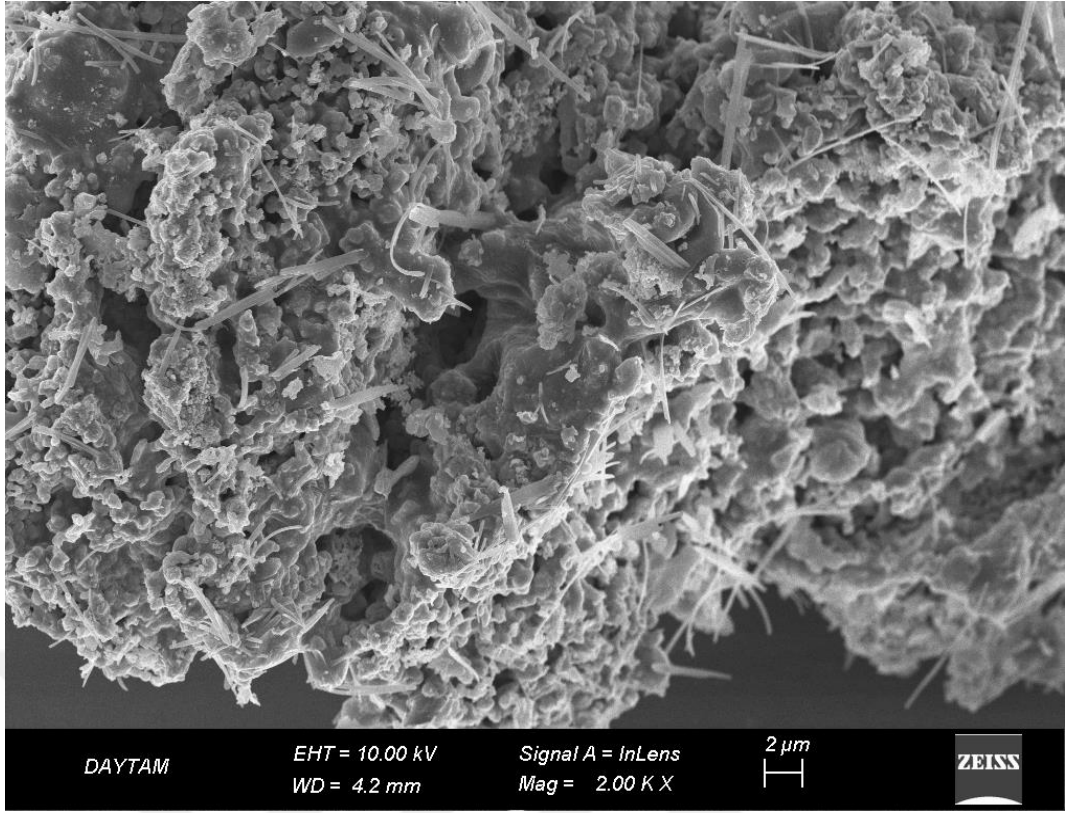
Şekil 31. Umutbaca kömür külünün FT-IR spektrumu.



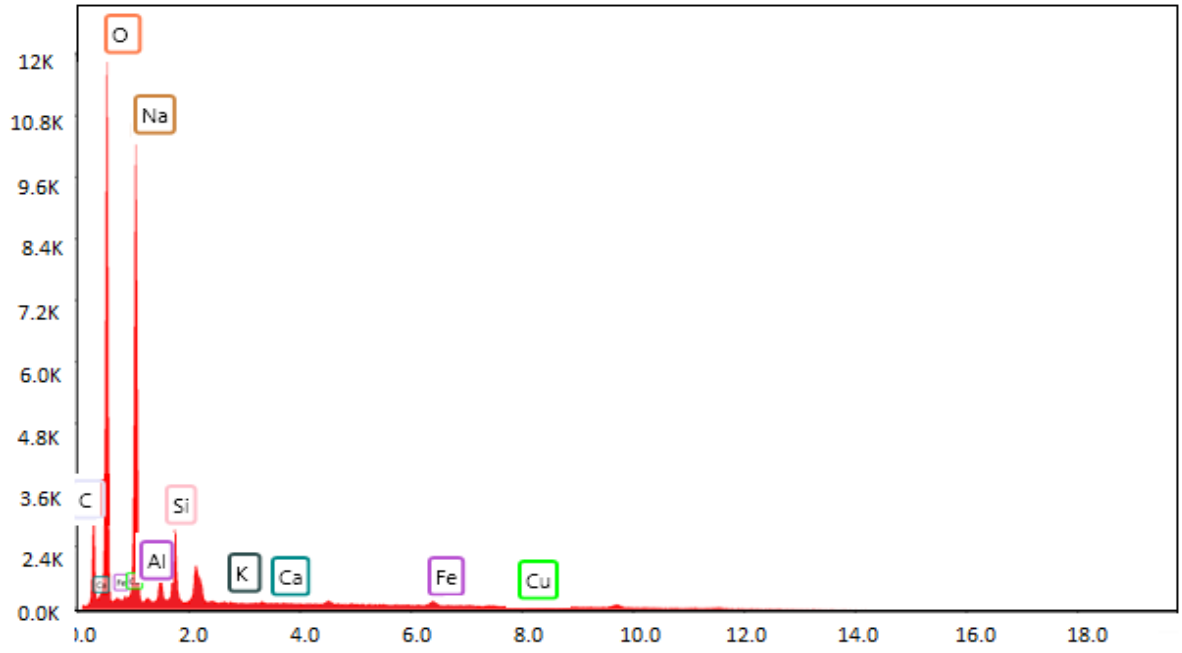
Şekil 32. %5 Na_2CO_3 ’lı Umutbaca kömür külünün FT-IR spektrumu.

SEM analizleri

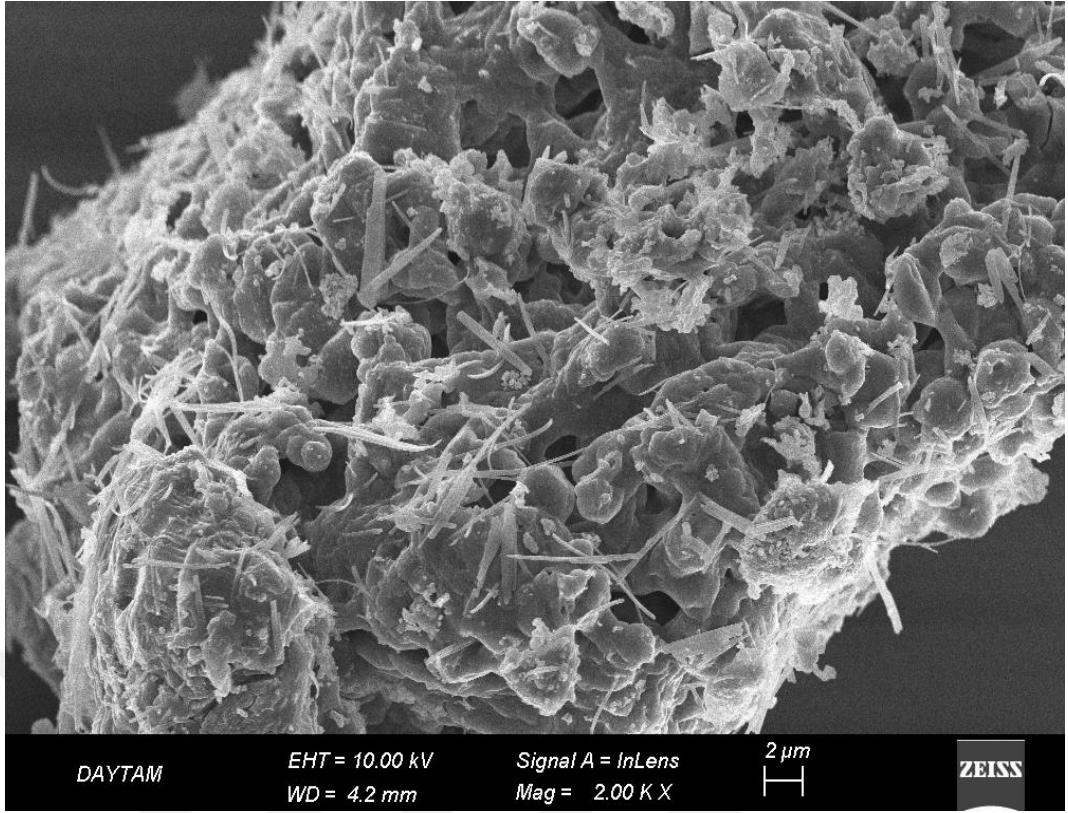
Kömür küllerinin morfolojisini belirlemek için SEM analizleri yapılmıştır. Şekil 33-Şekil 40 ham kömür küllerinin ve %5 Na₂CO₃'lı kömür küllerinin SEM ve EDS sonuçlarını göstermektedir. Tavşanlı ve Umutbaca kömür küllerinin morfolojik yapılarının birbirlerinden oldukça farklı oldukları görülmektedir. Özellikle Tavşanlı kömür külünde iğne yapılı, kübik ve oldukça girintili çıkıntılı birçok yapının beraber olduğu göze çarparken Umutbaca kömür külünde ise oldukça homojen, düzgün ve gözenekli bir silisyum oksit yüzeyine sahiptir. İğneli yapılar Na ve Al bileşiklerini içeren kristal yapılardan kaynaklanmaktadır. Ham kömür küllerinin EDS sonuçlarına bakıldığında Tavşanlı kömüründe Na, O ve Si' in; Umutbaca kömür külünde ise Si ve O'nin baskın elementler olduğunu anlaşılmaktadır. % 5 Na₂CO₃'lı kömür küllerinin EDS sonuçlarına göre Tavşanlı kömüründe Na, Si, Al ve O'nin; Umutbaca kömüründe ise Si, Na ve O'nin varlıkları görülmektedir. Bu sonuçlar XRD analizleri ile örtüşmektedir. Sentez sodyum silikat üretiminin gerçekleştirildiğini göstermektedir.



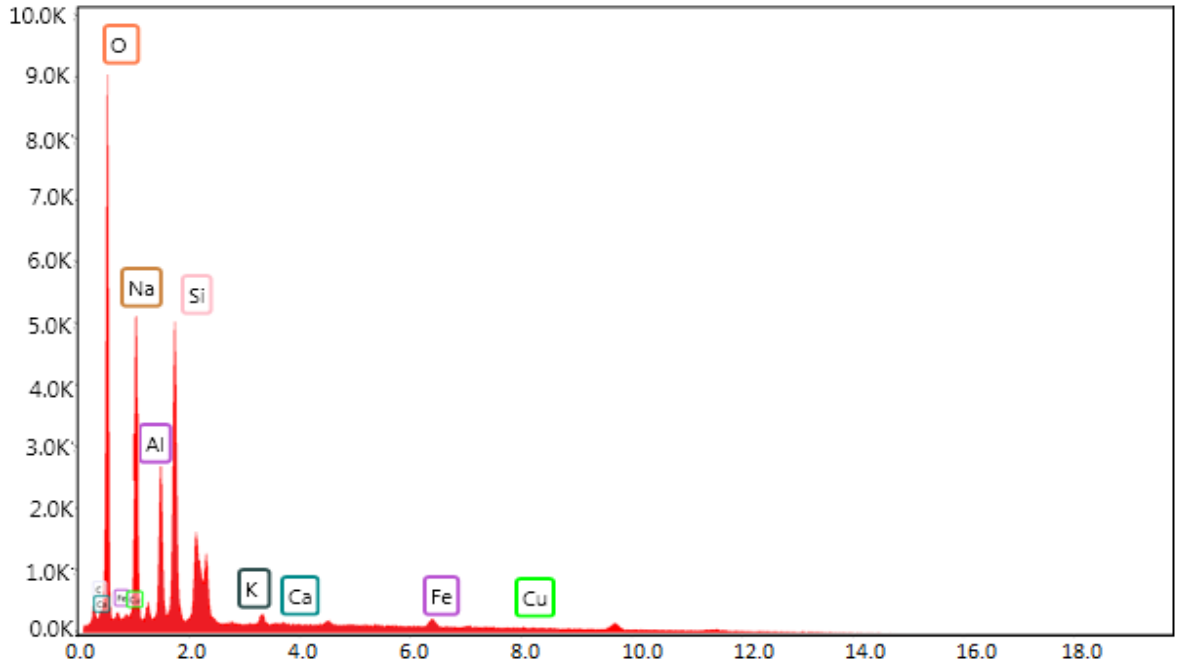
Şekil 33. Tavşanlı kömür külü.



Şekil 34. Tavşanlı kömür külü EDS sonucu.

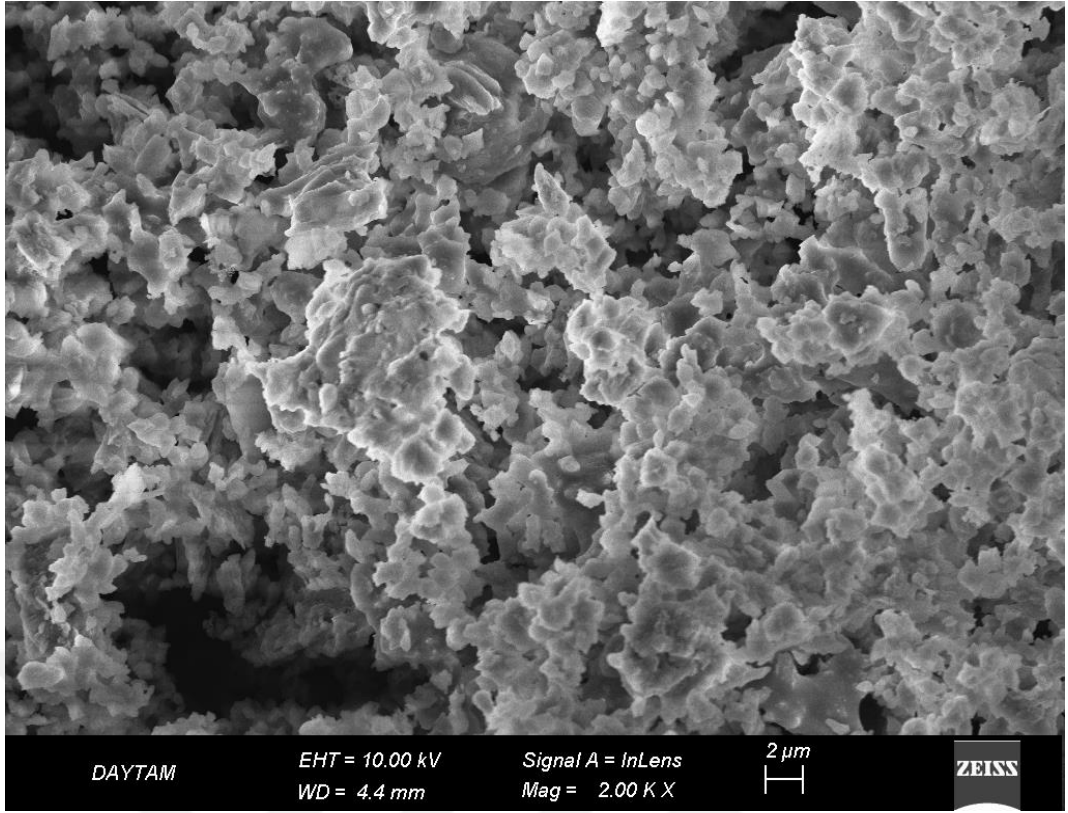


Şekil 35. Tavşanlı %5 Na₂CO₃'lı kömür külü.

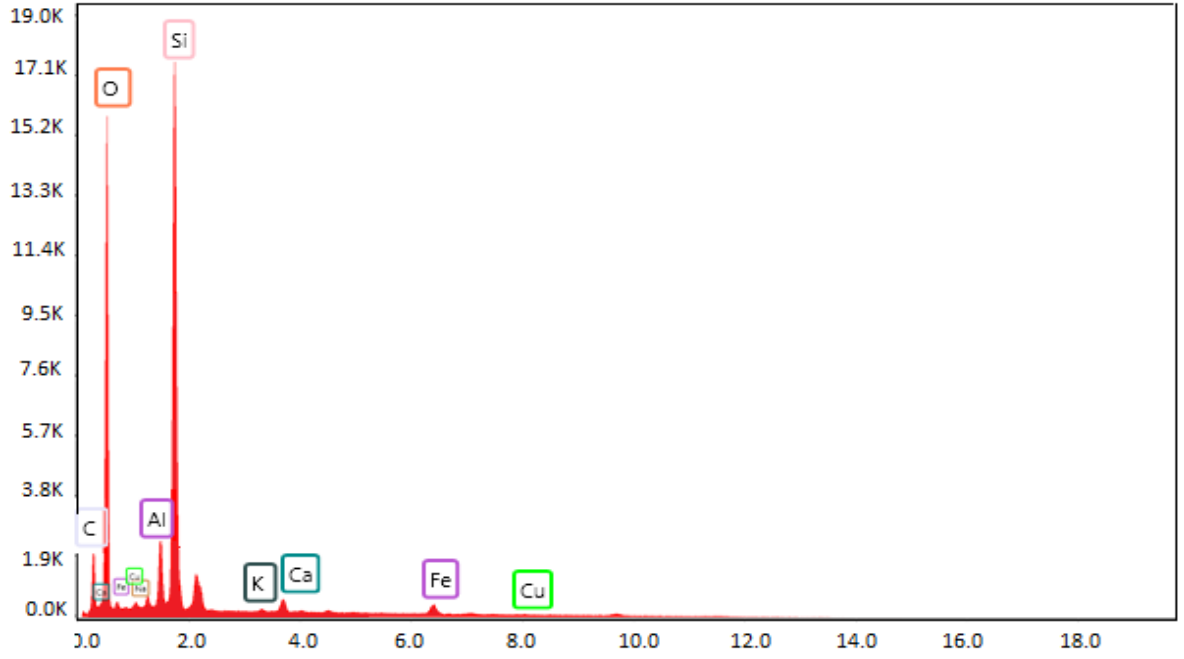


Şekil 36. Tavşanlı %5 Na₂CO₃'lı kömür külünün EDS sonucu.

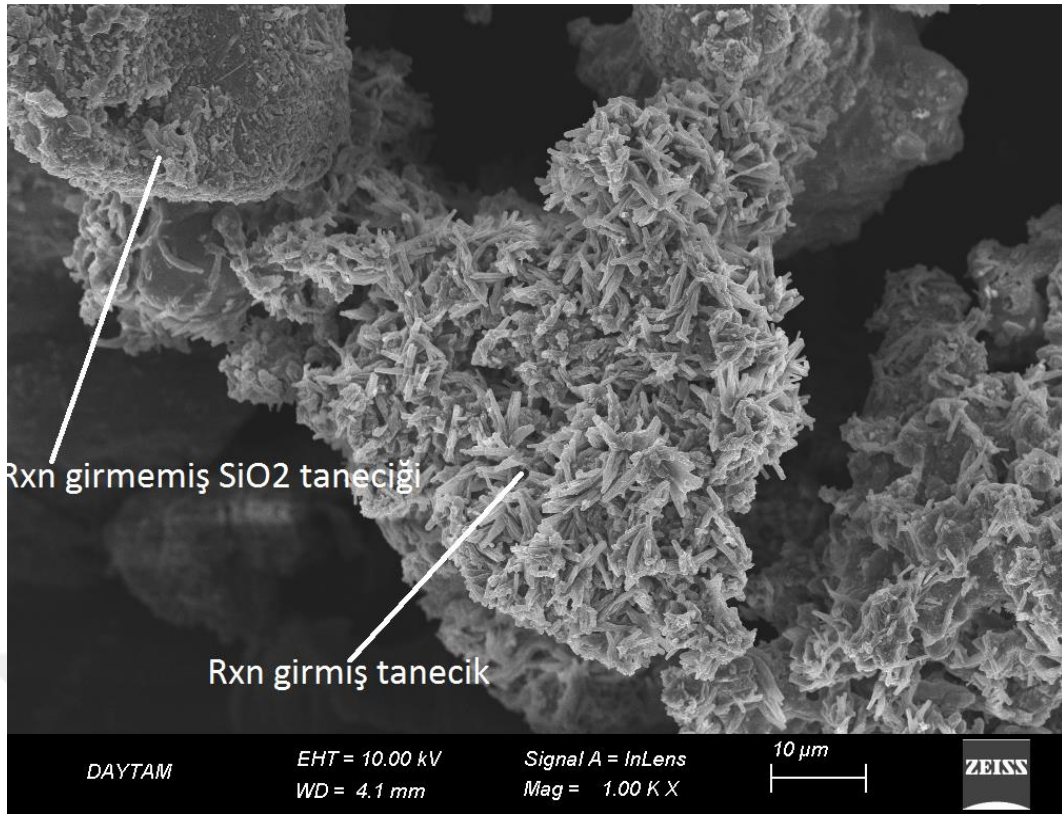
Tavşanlı kömüründe iğne yapılı kısımların EDS sonuçları EK'ler kısmında verilmiştir. Burada yapıların Na esaslı oldukları görülmektedir.



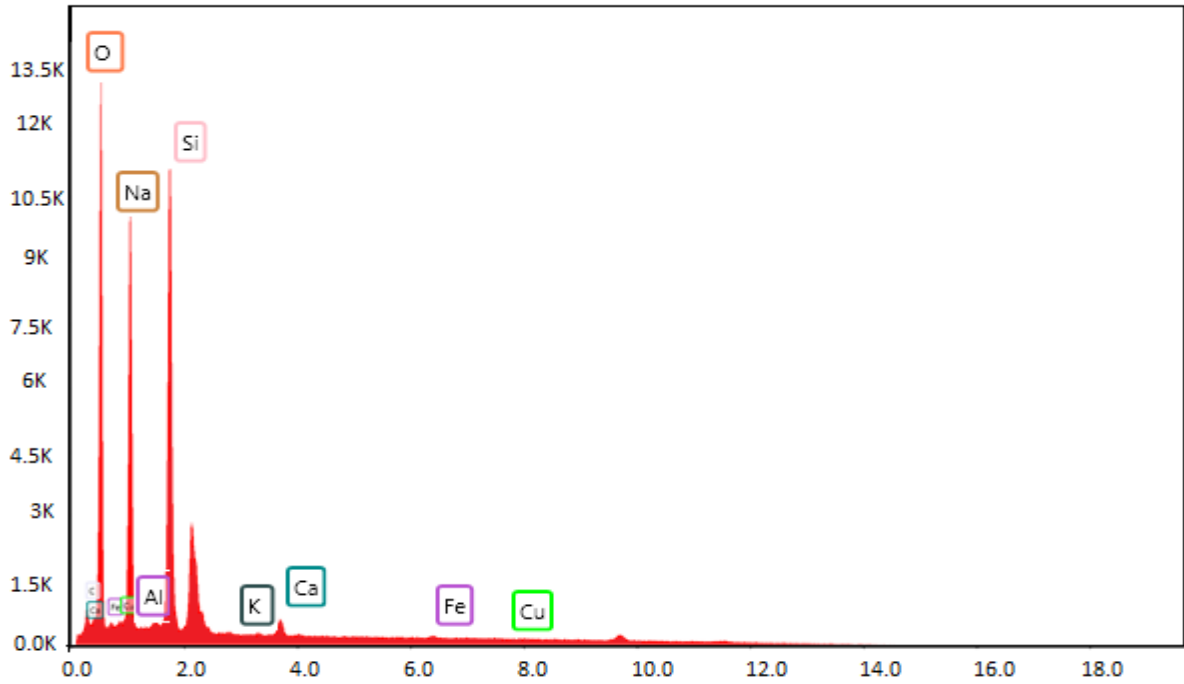
Şekil 37. Umutbaca kömür külü.



Şekil 38. Umutbaca kömür külünün EDS sonucu.



Şekil 39. Umutbaca %5 Na₂CO₃'lı kömür külü.



Şekil 40. Umutbaca %5 Na₂CO₃'lı kömür külünün EDS sonucu.

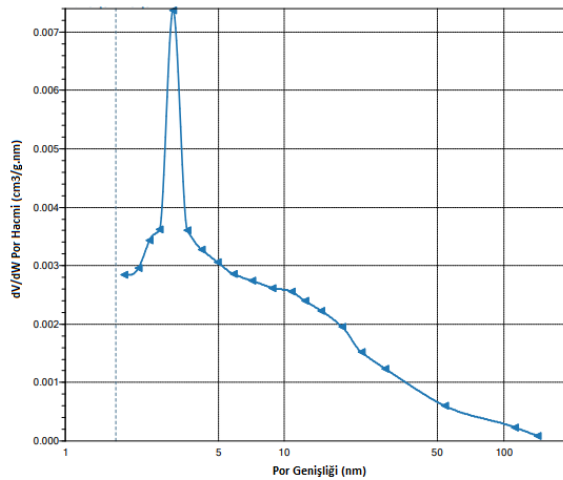
BET analizi

Kömür küllerinin gözenek yapılarını belirlemek için BET yüzey alanı ve BJH por dağılımı analizleri yapılmıştır. Şekil 41-Şekil 44 ham kömür küllerinin ve %5 Na₂CO₃'lı kömür küllerinin BJH yöntemine göre belirlenen por dağılımı grafikleridir. Tablo 10 ise her bir örneğe ait olan S_{BET}, toplam por hacmi ve mikropor hacmi hakkında bilgi vermektedir.

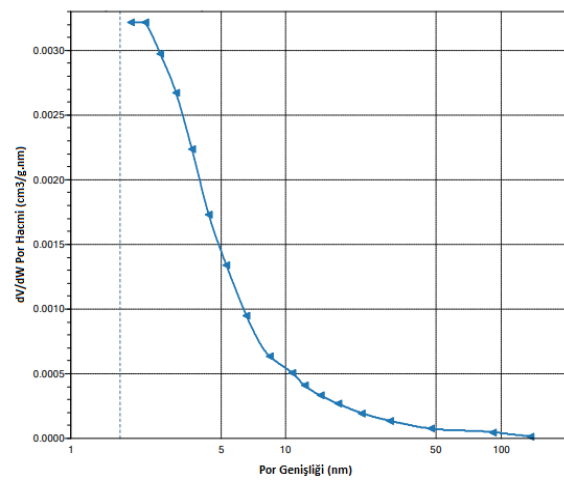
Sodyum silikat, son yıllarda biyodizel üretiminde rastlanan problemelri ortadan kaldırmak için katalizör olarak ta kullanılmaktadır (Oliveria et al. 2022; Daramola et al. 2015). Katalizör olarak kullanımı için gözenek yapıları; yüzey alanı, gözenek boyutu dağılımının belirlenmesi gerekir. Daramola et al. (2015) çalışmalarında sentezledikleri sodyum silikatın yüzey alanı 5.91 m²/g Oliveria et al. (2022)'da ise 0.7 m²/g'dır. Bizim çalışmamızda Tavşanlı külü (%5 Na₂CO₃) 9.35 m²/g, Umutbaca kömüründen sentezlenen külün yüzey alanı ise 53.42 m²/g'dır.

Tablo 10. Ham Kömür Külleri ve %5 Na₂CO₃'lı Kömür Küllerinin Gözenek Yapısı

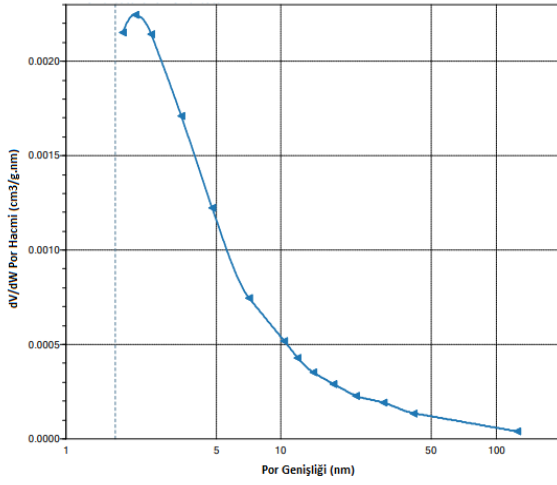
	Ham Külü	T. Ham U. külü	%5 Na ₂ CO ₃ 'lı T. külü	%5 Na ₂ CO ₃ 'lı U. külü
S _{BET} (m ² /g)	24.13	90.65	9.35	53.42
Toplam Por Hacmi (cm ³ /g)	0.066	0.0041	0.0075	0.015
Mikropor hacmi (cm ³ /g)	0.0018	0.023	0.0186	0.0072



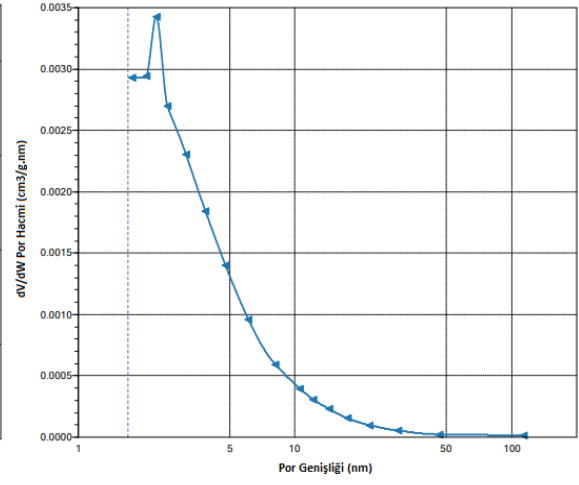
Şekil 41. Ham T. kömür külü por dağılımı.



Şekil 42. %5 Na₂CO₃'lı T. kömür külü.



Şekil 43. Ham U. kömür külü por dağılımı.



Şekil 44. %5 Na_2CO_3 'lı U. kömür külü.

SONUÇLAR

$\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ formülüne sahip sodyum silikat (su camı veya sıvı cam) silika ve sodyum hidroksit gibi bazı çözeltiler ile hazırlanabilmektedir. Genellikle kömürlerin yanması sonrası elde edilen uçucu küllere NaOH, Na_2CO_3 veya NaCl ilave edilerek yüksek sıcaklıkta fırınlama sonucunda sodyum silikat bileşikleri sentezlenebilmektedir. Literatürde çokça çalışmaya rastlanan bu yöntem yerine biz bu tez çalışmamızda sodyum silikat (Na_2SiO_3 ve Na_2SiO_5) eldesinde yeni bir metot uygulamaya çalıştık. Kömürü yaktıktan sonra külüne Na_2CO_3 ilave etmek yerine prosesin en başından ham kömüre Na_2CO_3 ilave ettik. Amacımız Na_2CO_3 ilavesi ile hem kömürün yanmasını iyileştirmek hem de kömür içinde bulunan inorganik maddelerle Na_2CO_3 reaksiyona girerek sodyum silikat bileşiklerini elde etmektir.

Bu amaçla başladığımız tez çalışmasında Tavşanlı ve Umutbaca kömürleri hem ham, hem de %1, 2.5, 5 ve 10 Na_2CO_3 ilaveli kül fırınında yakılmıştır. Elde edilen külden sodyum silikat elde edip edemediğimizi anlamak için XRD, FT-IR, SEM ve BET gibi yapı analizlerine başvurulmuştur. Bunun yanında kömürlerin ham ve Na_2CO_3 katkısı ile beraber TGA cihazında yakılarak yanma davranışları ayrıntılı bir şekilde ele alınmıştır.

TG-DTG/DTA analizlerinde örnekler 25-800°C non-izotermal şartlar altında 10°C/dak ısıtma hızında yakılmışlardır. Yakma işleminde Tavşanlı ve Umutbaca kömürlerinin önemli sıcaklıklarının yanında proses için gerekli aktivasyon enerjileri de elde edilmiştir. Na_2CO_3 ilavesiyle Umutbaca kömürünün tutuşma ve mak-pik sıcaklıklarında önemli bir düşüş gözlenirken Tavşanlı kömüründe de sönme sıcaklıklarının düştüğü belirlenmiştir.

Yanma prosesinin kinetik analizi için Ortega metodu kullanılmıştır. Tek bir ısıtma hızına dayanan bu yöntem ile kömürlerin yanması için gereken aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Buna göre ham Tavşanlı kömürünün ve ham Umutbaca kömürünün yanması için gerekli aktivasyon enerjisi sırasıyla 154.83 kJ/mol ve 112.32 kJ/mol'dür. Na_2CO_3 katkılı kömürlerin yanması için gereken aktivasyon enerjisi ise Tavşanlı kömürü için ortalama 101.37 kJ/mol iken, Umutbaca kömürü için 108.03 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Tezimizin ikinci aşamasında Na_2CO_3 'lı kömür küllerinin yapısal analizlerinde en çok XRD analizlerinden faydalanılmıştır. Çünkü elde edilen yapıların isimlendirilmesinde XRD analizlerinin yeri büyüktür. Her iki ham kömür küllerinin ve katkılı kömür küllerinin sonuçları elde edildi. Kömür küllerinin bileşimsel değerlerine bağlı olarak özellikle Umutbaca kömüründe büyük bir oranda sodyum silikat (Na_2SiO_3 ve $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) elde edildiği anlaşıldı. Bu

durumun en büyük sebebi ham Umutbaca külünün neredeyse tamamının SiO_2 'den kaynaklanmasıdır. Böylelikle ilave edilen her bir Na_2CO_3 , SiO_2 ile reaksiyona girerek sodyum silikat üretimi gerçekleşmiştir. Ham Tavşanlı kömür külünde alüminyumlu bileşikler oldukça fazladır. Bu yüzden Na_2CO_3 ilavesi alüminyumlu bileşiklerin ($\text{Al}_4\text{Na}_{14}\text{O}_{13}$ ve $\text{Na}_{1,68}\text{Al}_{11}\text{O}_{17}$) oluşmasını sağlamıştır. Üstelik sodyum silikat üretiminin yanında zeolit izlerine de rastlanmıştır.

SEM ve EDS analizlerinde ise ham kömür küllerinin bileşime bağlı kalarak farklı morfolojik yapılar sergiledikleri görülmektedir. Tavşanlı kömür külünde iğne yapılı bileşenler, Umutbaca kömür külünde ise homojen, düzgün ve gözenekli bir silisyum oksit yüzeyine rastlanmıştır. Na_2CO_3 katkılı küllerde ise özellikle Umutbaca külünde değişim belirgin bir şekilde göze çarpmaktadır. EDS sonuçlarında tavşanlı kömür külünde Si ve O' nin yanında Na ve Al; Umutbaca kömür külünde ise Si ve O'nin baskın oldukları göze çarpmaktadır.

FT-IR analizinde ham kömür küllerinde baskın olan $1250\text{-}780\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki silikatlı (O-Si-O) yapının Na_2CO_3 ilavesi ile yerini $1600\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki Na-O-Si bağlarına bıraktığı gözlenmiştir.

BET analizinde ham kömür küllerinin ve %5 Na_2CO_3 'lı kömür küllerinin por dağılımları ve yüzey alanları incelenmiştir. Ham Tavşanlı ve Umutbaca küllerinin yüzey alanları sırasıyla $24.13\text{ m}^2/\text{g}$, $90.65\text{ m}^2/\text{g}$ 'dır. Katalizör olarak kullanımına yönelik özellikle Umutbaca külünden elde edilen sodyum silikatların BET yüzey alanı $53.42\text{ m}^2/\text{g}$ 'dır. Literatürde elde edilen sodyum silikatlara göre oldukça yüksek bir değerdir.

'Temiz Kömür Dönüşümü ve Kullanımı Teknolojisi' ne uygun olarak kömürlerden daha verimli ve çevreye dost bir şekilde işletmesi yönelik yaptığımız bu çalışmada ham Tavşanlı ve ham Umutbaca kömürlerinin doğrudan yanması üzerine Na_2CO_3 ilavesinin pek çok faydalı yönlerini görülmüştür. Bunlar;

- Na_2CO_3 'ın katalitik etkisi ile kömürlerin yanma sıcaklıkları düşürülmüştür.
- Na_2CO_3 'ın katalitik etkisi ile yanma prosesinin aktivasyon enerjileri düşürülmüştür.
- Na_2CO_3 'ın katalitik etkisi ile kömürlerin yanma işlemi iyileştirilmiştir.
- Na_2CO_3 ilavesi ile her iki kömürde bulunan mineraller yanma esnasında reaksiyona girerek cam yapımında kullanılan ve endüstriyel olarak önemli bir ham madde olan sodyum silikatlar elde edilmiştir.
- Sodyum silikat eldesinde geleneksel yöntemde kullanılan iki kere fırınlama basamağı tek bir fırınlama basamağına düşürülmüş, ekonomik yönden büyük katkılar sağlanmıştır.

Bundan sonraki çalışmamızda ülkemizdeki diğer kömür kaynaklarından da ürün sodyum silikat eldesine yönelik çalışmalarımız devam edecektir. Bunun yanında külde oluşan sodyum silikatın saf olarak diğer bileşenlerden ayrılması üzerine yoğunlaşılacaktır.



KAYNAKLAR

- Akgül, Ç. M., & Yoncacı, S. (2021). Türkiye Kömür Yakıtlı Termik Santral Uçucu Külleri, Türkçimento, Ankara, 2021.
- Anonim 2022. <https://www.enerjigunlugu.net/enerji-gunlugunun-komur-2022-raporu-yayinlandi-48478h.htm>
- Anonim 2022a. <https://www.enerjigunlugu.net/enerji-gunlugunun-komur-2022-raporu-yayinlandi-48478h.htm> (10.08.2022)
- Anonymous 2022. <https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2019> (05.01.2022)
- Anonymous 2023a. https://energyeducation.ca/encyclopedia/Coal_types#cite_note-table-4 (14.03.2023)
- Anonymous 2023b. How Coal Works _ Union of Concerned Scientists.html. (t.y.). [http://C:/Users/Admin/Desktop/K%C3%96M%C3%96M/C3%96M/C3%96M/How%20Coal%20Works%20_%20Union%20of%20Concerned%20Scientists.html](http://C:/Users/Admin/Desktop/K%C3%96M%C3%96M%C3%96M/C3%96M/C3%96M/How%20Coal%20Works%20_%20Union%20of%20Concerned%20Scientists.html) (14.03.2023)
- Anonymous 2023b. <https://www.epa.gov/system/files/documents/202303/Sodium%20Silicate%20Supply%20Chain%20Profile.pdf> (10.04.2023)
- Anonymous 2023c. <http://runfeng-ind.com/product/31>
- Avila, C. R., (2012). Predicting self-oxidation of coals and coal/biomass blends using thermal and optical methods. Ph.D. thesis. University of Nottingham.
- Ayvazoglu, E. (1986). Türkiye kömür işletmeleri kurumu teknoloji ve uygulama geliştirme projesi havalandırma. İstanbul, 98, 99.
- Chavda, R., Mahanwar, P. (2021). Effect of inorganic and organic additives on coal combustion: A review. International Journal of Coal Preparation and Utilization, 41(10), 749-766. <https://doi.org/10.1080/19392699.2018.1536046>,
- Çekiç, Y. (2015). Tekirdağ Malkara Linyit Kömürünün Farklı Sıcaklıklarda Farklı Oksi Yakma Koşullarında Yakılmasında Optimum Sıcaklık ve Oksijen Miktarının Belirlenmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- 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.
- Daramola, M.O. Mtshali K. Senokoane L. Fayemiwo O.M., (2016). Influence of Operating Variables on the Transesterification of Waste Cooking oil to Biodiesel over Sodium Silicate Catalyst: A statistical approach, Journal of Taibah University for Science 10, 675-684.
- Demir, İ. (2009). Kömür Hazırlama Teknikleri Kullanılarak Türkiye'deki Kömürlerin İz Element İçerikleri Açısından Değerlendirme Olanaklarının Araştırılması. İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans tezi.
- Doyle, C.D., (1962). Estimating isothermal life from thermogravimetric data, J Appl Polym Sci. 6, 639-42.
- Emmanuel, S., Sallau, A., Adedirin, O., Ibrahim, H., Buga, M., Okereke, A., Ozonyia, G., Alabi, F. (2023). Synthesis of sodium silicate crystals from rice husk ash. J of the Serbian Chemical Society, 00, 40-40. <https://doi.org/10.2298/JSC221126040E>
- Femübid, A. (2018). Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi. 10. Foletto, E. L., Gratieri, E., Oliveira, L. H. D., & Jahn, S. L. (2006). Conversion of rice

- hull ash into soluble sodium silicate. *Materials Research*, 9(3), 335-338. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392006000300014>
- Ilıca, H. H. (2020). Soma Bölgesi Kömürlerinin Kendiliğinden Yanmaya Yatkınlığının Araştırılması. Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya Dumupınar, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans tezi.
- Iordanidis, A., Georgakopoulos, A., Markova, K., Filippidis, A., & Kassoli-Fournaraki, A. (2001). Application of TG–DTA to the study of Amynteon lignites, northern Greece. *Therm chim 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)
- İnal, S., & Aydın, K. (2019). Kömürün Kendiliğinden Yanması ve Etkileyen Faktörler. *Bilimsel Madencilik Dergisi*, 58(2), 145-165. <https://doi.org/10.30797/madencilik.580158>
- Khatami, R., Levendis, Y.A., 2016. An overview of coal rank influence on ignition and combustion phenomena at the particle level *Combust Flame* 164., 22-34.
- Kızılırmak, E. Y. (2019). Kömürün Oksidasyonuna Katkı Maddelerinin Etkisi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans tezi.
- Kök (2007) Non-isothermal DSC and TG/DTG Analysis of the Combustion of Asphaltites Silopi, *J Thermal Analysis Calorimetry*, 88(3), 663-668.
- 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. İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Liu, S., Wang, B., Yang, S., Yan, X., Chen, L., & Li, J. (2021). Influence of Na₂CO₃ on combustion performance of civil clean coke. *Thermal Science and Engineering*, 4(1), 60. <https://doi.org/10.24294/tse.v4i1.1513>
- 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>
- MTA 2022. <https://www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/bilgi-merkezi/maden-serisi/img/komur.pdf> (03.01.2022)
- Muş, K. (2008). Artvin-Yusufeli Kömürünün Yıkanabilme Özelliklerinin Belirlenmesi. Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Naktiyok, J., (2018). Determination of the Self-Heating Temperature of Coal by Means of TGA Analysis, *Energy Fuels*, 32, 2299–2305.
- Ocakoğlu, F.,(2015). Kömür Jeolojisi. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Ders Notları
- Oliveira, K.G., Lima, R.R.S Longe, C. Bicudo, T.C. Sales, R.V. Carvalho, L.S. (2022). Sodium and potassium silicate-based catalysts prepared using sand silica concerning biodiesel production from waste oil, *Arabian Journal of Chemistry*, 15, 2, 103603
- Ortega, A., (1996). Some successes and failures of the methods based on several experiments, *Thermochima Acta*, 284, 379-387.
- Pan, J., Hassas, B. V., Rezaee, M., Zhou, C., & Pisupati, S. V. (2021). Recovery of rare earth elements from coal fly ash through sequential chemical roasting, water leaching, and

- acid leaching processes. *Journal of Cleaner Production*, 284 124725. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124725>
- Shirazi, A.R., Börtin, O., Eklund, L. and Lindqvist, O., (1995). The impact of mineral matter in coal on its combustion, and a new approach to the determination of the calorific value of coal, *Fuel*, 74, 247-251.
- Siregar, A. G. A., Manurung, R., & Taslim, T. (2020). Synthesis and Characterization of Sodium Silicate Produced from Corncobs as a Heterogeneous Catalyst in Biodiesel Production. *Indonesian Journal of Chemistry*, 21(1), 88. <https://doi.org/10.22146/ijc.53057>,
- Speight, J. G. (2005). *Handbook of coal analysis*. Wiley-Interscience.
- Sui, Z., Zhang, Y., Yao, J., Norris, P., Cao, Y., & Pan, W.-P. (2016). The influence of NaCl and Na₂CO₃ on fine particulate emission and size distribution during coal combustion. *Fuel*, 184, 718-724. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.07.079>
- Tahmasebi, A., Kassim, M. A., Yu, J., Bhattacharya, S., (2013). *Bioresour. Technol.*, 150, 15–27.
- TKİ 2023. <https://tki.gov.tr/temiz-komur-teknolojileri> (10.06.2023)
- Türkiye Taşkömürü Kurumu. (2023). 2022 Yılı Taşkömürü Sektör Raporu (s. 50).
- Wang, D., He, R., Wang, B., Zhou, H., Song, Y., Zhi, K., Chen, J., Li, N., Ban, Y., and Liu, Q., (2017). Effects of alkali-oxygen oxidation temperature on the structures and combustion properties of Shengli lignite, *The Royal Society of Chemistry*, 7, 19833-19840.
- Wang, H., Dlugogorski, B. Z., & Kennedy, E. M. (2003). Coal oxidation at low temperatures: Oxygen consumption, oxidation products, reaction mechanism and kinetic modelling. *Progress in Energy and Combustion Science*, 29(6), 487-513. [https://doi.org/10.1016/S0360-1285\(03\)00042-X](https://doi.org/10.1016/S0360-1285(03)00042-X)
- Yaman, S. ve Küçükbayrak, S., 1998. Kömürün İçerdiği Mineral Maddelerin Kömürün Kullanımına Etkileri, Kömür, Özellikleri, Teknolojisi ve Çevre İlişkileri, 139-148. Kural, O., Özgün Ofset Matbaacılık A.Ş., İstanbul, Türkiye.
- Yang, L., Qian, X., Yuan, P., Bai, H., Miki, T., Men, F., Li, H., & Nagasaka, T. (2019). Green Synthesis Of Zeolite 4A Using Fly Ash Fused With Synergism Of NaOH And Na₂CO₃ *Journal of Cleaner Production*, 212, 250-260. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.11.259>

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı:	Kübra YANIK
Eğitim	
Lise:	
Lisans:	
Yüksek lisans:	
Yabancı Dil Bilgisi	