

170576

T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**GÜNEYDOĞU ANADOLU ASFALTİT VE KÖMÜRLERİNİN
PİROLİZİ İLE SIVI YAKIT ELDESİ VE KARAKTERİZASYONU**

Abdurrahman SAYDUT

DOKTORA TEZİ

(KİMYA ANABİLİM DALI)

**DİYARBAKIR
HAZİRAN-2005**

T.C

DİCLE UNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ

DİYARBAKIR

Abdurrahman SAYDUT tarafından yapılan bu çalışma , jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir

Jüri Üyesinin

Ünvanı

Adı Soyadı

Başkan: Prof. Dr. Bahattin GÜMGÜM

Üye : Prof. Dr. Candan HAMAMCI (Danışman)

Üye : Prof. Dr. Fikri KAHRAMAN

Üye : Doç. Dr. Melek MERDİVAN

Üye : Yrd. Doç. Dr. Şefik İMAMOĞLU

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

16/06/2005

Prof. Dr. Çetin AYTEKİN

ENSTİTÜ MÜDÜRÜ



TEŞEKKÜR

Doktora alıőmaları sırasında yakın ilgi ve desteğini gördüğüm, çalıőmalarım için bana gerekli koşulları sağlayan danıőmanım Prof. Dr. Candan HAMAMCI'ya,

Deneysel çalıőmalarım sırasında yakın ilgi ve desteğini gördüğüm Yrd. Doç. Dr. M.Zahir DÜZ'e, Arő. Gör. Dr. Yılmaz TURGUT'a,

TGA analizlerini yapan Arő. Gör. Dr. Yalçın TONBUL'a,

Laboratuar imkanları sağlayan Dicle Üniversitesi Fen Edebiyat Fakóltesi Dekanlığı ve Mühendislik-Mimarlık Fakóltesi Dekanlığına,

Teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

TEŞEKKÜR

İÇİNDEKİLER

AMAÇ

i

ÖZET

ii

SUMMARY

iii

1. GİRİŞ

1

2. ASFALTİTLER

3

2.1. Asfaltit Maddelerin Oluşumu

3

2.2. Asfaltitlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

4

2.3. Türkiye'deki Asfaltit Rezervleri

5

2.4. Türkiye'de Asfaltit Üretimi ve Tüketimi

6

2.5. Türkiye'de Asfaltitlerin Kullanım Alanları

6

2.6. Diyarbakır-Hazro Kömür Sahası

8

2.7. Kömür ve Çevre İlişkileri

8

3. KÖMÜRÜN PİROLİZİ

9

3.1. Piroliz Ürünleri

10

3.2. Piroliz Mekanizması

12

3.3. Sentetik Yakıt Üretim Teknolojisi Olarak Piroliz

16

3.4. Kömürün Pirolizine Etki Eden Parametreler

17

3.4.1. Tane Boyutunun Etkisi

17

3.4.2. Kömür Türünün Etkisi

18

3.4.3. Piroliz Sıcaklığının Etkisi

18

3.4.4. Isıtma Hızının Etkisi

18

3.4.5. Sürükleyici Gazın Akış Hızının Etkisi

19

3.4.6. Gaz Ortamın Özellikleri

19

3.4.7. Basıncın Etkisi

19

3.5. Piroliz Teknolojileri

20

3.6. Kömürün Isıl Analizi

20

3.6.1. Termal Analiz Yöntemleri

20

3.6.1.1. Termogravimetrik Analiz Metotları (TG)

21

3.6.1.2. Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC)

22

3.6.1.3. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

23

3.7. Piroliz Kinetiği	24
4. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	25
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	38
5.1. Numune Alma ve Hazırlama	38
5.2. Kömürün Öğütülmesi ve Elek Analizi	39
5.3. Standart Kömür Analiz Yöntemleri	39
5.3.1. Nem Analizi	39
5.3.2. Kül Analizi	39
5.3.3. Uçucu Madde Analizi	39
5.3.4. Sabit Karbon Analizi	40
5.3.5. Element Analizi	40
5.3.6. Kükürt Türlerinin Analizi	40
5.3.6.1. Toplam Kükürt Tayini	41
5.3.6.2. Sülfat Kükürdü Tayini	42
5.3.6.3. Piritik Kükürt Tayini	42
5.3.6.4. Organik Kükürt Tayini	43
5.4. Termal Analiz (TGA)	43
5.5. Piroliz Deneyleri	43
5.6. Piroliz Sıvısının Fraksiyonlara Ayrılması	44
5.6.1. Kolon Kromatografisi	44
5.6.2. İnfrared Spektroskopisi Analizleri	45
6. DENEYSEL SONUÇLAR	46
6.1. Tüvenan Kömürün Elek Analizi	46
6.2. Tüvenan Kömürlerin Tam Kimyasal Analizleri	48
6.3. Numunelerin Termal Analizi (TGA)	49
6.4. Piroliz Deneyleri	62
6.4.1. Sıcaklığın Etkisi	62
6.4.2. Tane Boyutu Etkisi	69
6.4.3. Kömür Türünün Etkisi	73
6.4.4. Piroliz Deneylerinde Elde Edilen Ürünleri Analizi	75
6.4.4.1. Piroliz Sıvısının Özellikleri	75
6.4.4.2. Piroliz Kokunun Özellikleri	77
6.4.4.3. Piroliz Gazının Özellikleri	77
6.4.5. FTIR ile Yapılan Analizler	78

7. SONUÇ VE TARTIŞMA	95
KAYNAKLAR	100
TABLOLAR DİZİNİ	109
ŞEKİLLER DİZİNİ	111
ÖZGEÇMİŞ	115



AMAÇ

Günümüzde, petrol ve doğal gaz rezervleri hızla azalmaktadır. Petrol eşdeğeri sentetik yakıtlara duyulan ihtiyaç ve organik kimyasal maddelere kaynak teşkil oluşturan petrol türevi hammaddelere alternatif olarak gereksinim vardır. Bu istemin karşılanması yönünden en uygun çözümlerin belirlenmesi ve alternatif çözümleri içeren projeler sunulması gerekmektedir. Bu tür çalışmaların amacı petrolden elde edilen ürünler yerine, aynı tür ürünleri kömür, linyit, bitümlü şist, ve asfaltitten elde ederek enerji ve petrokimya endüstrisinin gereksinimi olan bu ürünlerin temininde dışa bağımlılıktan kurtulmaktır. Bu çalışmaların ekonomik ve çevreye zarar vermeden gerçekleştirilmesi gerekir. Kömürün dönüşüm teknolojileri arasında piroliz, sıvı yakıt elde edilmesi için önemli bir sıvılaştırma yöntemi olarak kabul edilmektedir. Sanayi ve ekonomi açısından büyük önem taşıyan fosil yakıtların pirolizi ve yanma özelliklerinin incelenmesinde termal analiz tekniklerin kullanılması son yıllarda oldukça yaygınlaşmıştır.

Tez çalışmasında Silopi-Harbul, Şırnak-Avgamasya, Şırnak-Segürük asfaltinin ve Diyarbakır-Hazro kömürünün ısıl analizi ve piroliz ile sıvı yakıt üretimi olanakları araştırıldı. Piroliz deneyleri; piroliz sıcaklığının etkisi, tane boyutunun etkisi ve kömür türünün etkisi incelenmiştir. Yapılan deneylerde piroliz dönüşüm yüzdesi, katı ürün, sıvı ürün, su ve gaz verimleri hesaplanmıştır. Piroliz deneyleri sonucunda elde edilen sıvı ürünün diklorometan (DMC) ve susuz sodyum sülfatla suyu ayrıldıktan sonra kalan sıvı ürün, önce n-pentan sonra toluen çözücülerini kullanılarak, sırasıyla yağ, asfaltin ve preasfaltin fraksiyonlarına ayrıldı. Daha sonra n-pentan da çözünen (yağ) silikajel kolon kromatografisine tabi tutuldu. n-hekzan, toluen ve metanol yardımı ile sırasıyla alifatik, aromatik ve polar bileşenlerine ayrılarak bu bileşenlerin yağ numuneleri içerisindeki miktarları tayin edildi. Bu fraksiyonların yapısı aydınlatılmaya çalışıldı.

Isıl analizi ve piroliz ile piroliz ürünlerinin karakterize edilmesi ve oluşan ürünlerin dağılımını araştırmak bu çalışmanın temel amacını oluşturmaktadır.

ÖZET

Bu çalışmada Güneydoğu Anadolu Bölgesi'ndeki katı fosil yakıtlardan alınan numunelerin TGA analizleri ve piroliz yöntemiyle sıvı yakıt elde edilmesi imkanları araştırıldı. Çalışmanın ilk bölümünde, Silopi -Harbul, Şırnak-Avgamasya, Şırnak-Segürük filonlarından ve Diyarbakır-Hazro kömür ocağından numune alma yöntemine göre örnekler alındı. Alınan bu örneklerin boyut analizleri ve kimyasal analizleri yapıldı. İkinci bölümünde, bu örneklerin tane boyutuna göre termogravimetrik analizleri (TGA) incelendi. Deneyler izotermal olmayan koşullarda ve atmosferik basınç altında gerçekleştirildi. TGA eğrilerine dayanarak numunelerin ağırlığının ısı enerjisinin etkisiyle nasıl değiştiği saptandı. Üçüncü bölümünde ise piroliz yöntemi ile sıvı yakıt elde edildi. Elde edilen artık kok, sıvı ürün, su, gaz miktarları ve piroliz dönüşümü belirlenerek, en yüksek verimin elde edildiği şartlar belirlendi. Piroliz deneylerinde kömür türünün etkisi, tane boyutu etkisi ve sıcaklığın etkisi incelendi.

Çalışmanın son aşamasında, piroliz sonucunda elde edilen sıvı ürünün suyu ayrıldıktan sonra, önce n-pentan sonra toluen çözücüleri kullanılarak, sırasıyla yağ, asfaltan ve preasfaltan fraksiyonlarına ayrıldı. Daha sonra n-pentanda çözünen (yağ) silikajel kolon kromatografisine tabi tutuldu. n- heksan, toluen ve metanol kullanarak yağ sırasıyla alifatik, aromatik ve polar bileşenlerine ayrılarak bu bileşenlerin yağ numuneleri içerisindeki miktarları tayin edildi.

SUMMARY

In this study, TGA analyses of the samples taken from solid fossil fuel in Southeast Anatolian Region were performed and the possibility of obtaining liquid fuel by pyrolysis method was investigated.

In the first part of the study, the samples were taken from Silopi-Harbul, Şırnak-Avgamasya, Şırnak-Segürük veins and Diyarbakır-Hazro coal field. Particle size analyses and chemical analyses of these samples were fulfilled.

In the second part, with respect to particle size thermogravimetry analyses (TGA) of these samples were examined. These experiments were carried out in nonisothermal conditions and under atmospheric pressure. Determinations of how the samples weight change with the thermal energy were made on the basis of TGA curves.

In the third part, liquid fuel was obtained by pyrolysis method. A fixed-bed reactor was used to flash pyrolysed small sample of asphaltites and coal under nitrogen atmosphere. The pyrolysis vapours were cooled in a series of water condensers, followed by condensation of the oils and tar in a series of cold traps, maintained at different temperatures with the aid of ice/water mixtures. Increasing the pyrolysis temperature at 600°C resulted in a large increase in the oil yield, tar, gases and H₂S gases, large increase in the yield of hydrocarbon gases occurred as a result of increasing the flash pyrolysis temperature. However, particle size does not have a significant effect on the amount of oil product distribution; whereas the maximum peak temperatures increase as asphaltite particles become fine. The optimum conditions were determined by determining the amount of residual char, liquid product, water, gases and pyrolysis conversion. The influences of type of coal, particle size and temperature were examined in pyrolysis experiment.

In the last part of the study, after the separation of water form the liquid product obtained by pyrolysis using first n-pentane and then toluene solvents, oil, asphaltane and preasphaltane fractions were respectively separated. The oils produced from pyrolysed of asphaltites are more complex; these products consist of complex mixtures of aliphatic, polycyclic aromatic and polar aromatic compounds containing heteroatom. Then n-pentane soluble part (oil) was treated with silicagel column chromatography. Using n-hexane, toluene and methanol the oil was respectively separated into aliphatic, aromatic and polar components.

1. GİRİŞ

Teknolojideki gelişmelere paralel olarak sürekli artmakta olan enerji ihtiyacı, genel olarak, petrol, kömür, doğal gaz gibi fosil yakıtlardan sağlanmaktadır. Kömür, dünya genelinde en önemli birincil enerji kaynaklarından biridir. Dünyadaki enerji ihtiyacının % 30 'ü kömürlerden karşılanmaktadır (Kural,1998).

Dünyada 1973 yılında yaşanan petrol krizinden sonra petrol dışı enerji kaynaklarından daha çok kullanım imkanlarının araştırılması çerçevesinde kömür, bitümlü şist ve asfaltit gibi fosil enerji kaynaklarının değerlendirilmesi çalışmalarına hız verilmiştir. Yakın bir zaman aralığında dünya ham petrol rezervlerinin tükenmesi söz konusu değilse de, daha derinden ve deniz dibinden petrol çıkarma zorunda kalınması gibi teknik nedenlerden veya önceden hesaplanmayan politik nedenlerden dolayı ham petrol fiyatlarının artması kaçınılmazdır. Bu durum kömür bazına dayalı gaz ve sıvı yakıt üretimini gün geçtikçe daha cazip hale getirmektedir. Bu tür çalışmaların amacı petrolden elde edilen ürünler yerine, aynı tür ürünleri kömürden elde ederek enerji ve petrokimya endüstrisinin gereksinimi olan bu ürünlerin temininde dışa bağımlılıktan kurtulmaktır (Sınağ, 2001).

Günümüzde; petrol ve doğal gaz rezervlerinin hızla azalması nedeniyle; kömürden, çeşitli dönüşüm süreçleri ile farklı ürünlerin elde edilmesine yönelik çalışmalar oldukça önem kazanmıştır. Bu çalışmaların ekonomik ve çevreye zarar vermeden gerçekleştirilmesi gerekir. Kömürün dönüşüm teknolojileri arasında piroliz, sıvı yakıt elde edilmesi için önemli bir sıvılaştırma yöntemi olarak kabul edilmektedir. Sıvılaştırma prosesleri, başlıca sentez ve bozundurma prosesleridir. Piroliz veya karbonizasyon; kömürün oksijensiz ortamda ısıtılarak; gaz, sıvı ve katı ürünlere dönüştürülmesi işlemidir. Bitümlü şist, asfaltit, linyit ve taşkömürünün gazlaştırılmasından elde edilen yakıtlar; gelecek yıllarda, petrol ve doğal gazın yerine kullanılacak en güçlü adaylar olarak dönüşülmektedir (Kural,1998). İkinci Dünya Savaşı esnasında uygulanan ambargolar nedeniyle Almanya sıvı yakıt ihtiyacının tamamını kömürden temin etmiştir. Güney Afrika da ambargolar nedeniyle 1950-1980 yılları arasında sıvı yakıt ihtiyacının tamamına yakın bir kısmını kömürden temin etmiştir ve hala kömürden ekonomik olarak petrol üreten ülkelerin başında gelmektedir. Şimdiye kadar asfaltitler kömür olarak kabul edilip ısınma amacıyla kullanılmaya çalışılmıştır. Her ne kadar kalorisi yüksek ise de yanma esnasında tamamen eriyip hava geçişini engellediği için tam ve verimli olarak yakılması mümkün değildir (Çoban, 2004).

Sanayi ve ekonomi açısından büyük önem taşıyan fosil yakıtların pirolizi ve yanma özelliklerinin incelenmesinde termal analiz tekniklerinin kullanılması son yıllarda oldukça yaygınlaşmıştır. En iyi bilinen termal analiz teknikleri, Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC), Termogravimetri (TG/DTG) ve Diferansiyel Termal Analiz (DTA)'dır. DSC yönteminde; bir bileşik ve bir referans maddenin enerji girdileri arasındaki fark kontrollü bir sıcaklık programı altında ölçülmektedir. DTA tekniğinde; programlanmış bir hızda ısıtılan bir bileşik ve bir referans maddenin sıcaklıkları arasındaki fark kaydedilmektedir. TG/DTG ise; bir örneğin ağırlık kaybını sıcaklık ve zamanın fonksiyonu olarak tayin edilebilen ve kütle değişiminin olduğu herhangi bir tepkimede kullanılabilen bir diğer termal analiz yöntemidir.

Tez çalışmasında Silopi-Harbul, Şırnak-Avgamasya, Şırnak-Segürük asfaltinin ve Diyarbakır-Hazro kömürünün, tane boyutuna göre termogravimetrik analizleri (TGA) incelendi. Deneyler izotermal olmayan koşullarda ve atmosferik basınç altında, 15 mLdak⁻¹ akış hızındaki azot atmosferinde; 10 °C/dak ısıtma hızı ve 800°C sıcaklıkta , Schmadzu TGA-50 Termal Analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. TGA eğrilerine dayanarak numuneleri ağırlığının ısı enerjisinin etkisiyle nasıl değiştiği saptandı.

Piroliz deneyleri tane boyutunun etkisi, kömür türünün etkisi ve piroliz sıcaklığının etkisi incelendi. Yapılan deneylerde piroliz dönüşüm yüzdesi, katı ürün verimi, sıvı ürün verimi, su verimi ve gaz verimi hesaplandı. Piroliz sonucunda elde edilen sıvı ürünün suyu ayrıldıktan sonra kalan sıvı ürün, önce n-hekzan sonra toluen çözücülerini kullanarak, sırasıyla yağ, asfaltin ve preasfaltin miktarları belirlendi. Daha sonra n-hekzan da çözünen (yağ) silikajel kolon kromatografisine tabi tutuldu. n-hekzan, toluen ve metanol yardımı ile sırasıyla alifatik, aromatik ve polar bileşenlerine ayrılarak bu bileşenlerin yağ numuneleri içerisindeki miktarları tayin edildi. Bu fraksiyonların yapısı aydınlatılmaya çalışıldı.

2. ASFALTİTLER

2.1. Asfaltit Maddelerin Oluşumu

Asfaltit, petrol kökenli bir kayadır. Derinlerde bulunan sıvı veya yarı sıvı durumdaki asfalt maddesinin hidrostatik basınç, gravitasyon, sıcaklık gibi etkenlerle taşınarak, yarık, çatlak ve boşluklara yerleşmesiyle oluşmuştur (D.P.T., 2001). Geçmişte, filon şeklinde yataklanmış olan asfaltit zuhurları genellikle kömür, turba gibi bitkisel artıkların bir ürünü olarak kabul edilmiştir (Kural,1991). Asfaltik maddelerin, petrolün zaman, sıcaklık ve basıncın etkisi altında uğradığı metamorfoz olayı sonunda oluştuğu ve bu nedenle petrol kökenli oldukları bilinmektedir (M.T.A., 1982). Asfaltik maddelerin kökeninin petrol olduğuna en kesin kanıt, linyitin içerdiği oksijen miktarının, asfaltik maddelerdeki oksijen miktarından çok daha fazla olmasıdır. Nitekim asfaltik maddelerde oksijen ortalama %3 dolayında iken, değişik kömür türlerinde bu oran %3-44 arasında değişmektedir (Kural, 1991).

Oksijen içeriğinin, turba, linyit ve taş kömüründe % 3-44 arasında, asfaltik maddelerde %2 olmasına dayanılarak, asfaltik maddelerin, petrolün değişimi sonucu oluştuğu düşünülmektedir. Değişim derecesine bağlı olarak petrolden; doğal asfaltlar, asfaltitler ve asfaltik pirobitümler gibi farklı kimyasal ve fiziksel özelliklerde asfaltik maddeler oluşmuştur. Petrol, değişim sırasında, önce buharlaşmayla, ısıtılınca eriyen ve bir dereceye kadar uçucu olan yumuşak doğal asfaltlara; daha sonra, oksitlenme, polimerleşme ve kondenzasyon tepkimeleri yer aldıkça, ısıtılınca oldukça güç eriyen ve uçucu olmayan asfaltitlere ve en sonunda, ısıtılınca erimeyen ve uçucu olmayan sert, asfaltik pirobitümlere dönüşmüştür. Değişim ilerledikçe, asfaltik maddelerdeki hidrojen ve oksijen miktarı düşmüş, ısı etkisinde erime özelliği yavaş yavaş kaybolmuş, karbon sülfürdeki çözünürlüğü azalmış ve sonunda yok olmuştur (Nakoman, 1977).

Güneydoğu Anadolu Bölgesinde bulunan asfaltik maddelerin bazı bölümleri asfaltik pirobitüm özelliğe sahip, bazıları ise asfaltik pirobitüm karakteri göstermekle beraber, metamorfoz olayı asfaltik pirobitümlerde olduğu kadar ilerlememiştir. Ayrıca, bazı zuhurlar asfaltit ile asfaltik pirobitüm arasında bir bölgede yer almaktadırlar (M.T.A., 1982). Asfaltitler içerdikleri yüksek oranda katran ve kükürt sebebiyle mevcut sobalarda verimli yakılmadığından, tam yanmadan bacadan kaçan gaz ve kurumlar hava kirliliğine neden olmaktadır. Üretimin yaklaşık % 88'lik bölümü Doğu ve Güneydoğu illerinde yakacak

olarak tüketilmektedir. % 12'si sanayide kullanılmakta olup bu kullanım daha çok çimento sektörüne yöneliktir ve önemli ölçüde hava kirliliğine neden olmaktadır (Düz, 1995).

2.2. Asfaltitlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Güneydoğu Anadolu'daki asfaltik oluşukların sınıflandırılması karbon sülfürde çözünürlük değerleri üzerine dayandırılmıştır. Karbon sülfürde çözünürlük değerleri (su ve mineral maddesiz esasta) %15' e kadar olanlar asfaltik pirobitüm, %15-25 arasındakiler asfaltik pirobitüme yakın karakterdeki madde, % 25-90 arasında olanlar asfaltit ve asfaltik pirobitüm arasındaki madde olarak kabul edilmiştir (Ballice, 2002). Doğal asfaltlar, 15-160°C de ergiyen ve sertliği bir dolayında olan maddelerdir.

Asfaltitler: Koyu renkli (siyah, siyah-kahverengi), sert olmayan, kristalleşen parafineri çok az içeren veya hiç içermeyen hidrokarbonlardır. Karbon sülfürdeki çözünürlükleri %90-100, ergime dereceleri 120-315°C arasında değişir.

Asfaltik Pirobitümler: Koyu renkli (siyah, kahverengi), az sert (2-3), karbon sülfürdeki çözünürlükleri % 2-10 arasında değişen ve ısıtılınca ergimeyen hidrokarbonlardır (Işıganer, 1985).

Asfaltitlerde su (1-5.3 wt%), kül (33-45 wt%), sülfür (4.1-6.4 wt%), uçucu madde(24-40wt%), sabit karbon (47-59wt%), hidrojen (3.2-5.6wt%) ve karbon sülfürdeki çözünürlüğü (1-5.3 wt%) hesaplamışlar (Ballice, 2003).

Değişim sırasında doğal asfalttan sonra oluşmuş olan asfaltit (gilsonit, saf zift ve grahamit), parlak veya donuk siyah renklidir. Türkiye'deki asfaltitler grahamit tipte görünürler. Kül ve sülfür oranları yüksektir (Hamamcı ve Ark., 1997). Sertliği 2-3, özgül ağırlığı 1.03-1.20, ısı değeri ise yaklaşık 10-23 MJ/kg arasında değişir. % 10-55 sabit karbon, % 0-2 oksijen ve eser miktarda % 5 'e kadar mineral madde içerir. 120-315°C arasında erir ve karbon sülfürde çözünürlük derecesi % 45-100 arasındadır (Kural, 1998). XRD (X-ray powder diffraction) ile asfaltitlerdeki mineral maddelerin kalsit, dolomit, pirit, quarz ve az miktarda feldspat, kil ve gypsum olduğunu tespit etmişler (Karayığit ve Ark., 2002).

2.3. Türkiye’de ki Asfaltit Rezervleri

Dünyada oldukça sınırlı sayıda bulunan asfaltit yataklarının bir kısmının, Çin, İspanya, Küba ve Arjantin’de olduğu bilinmektedir. Dünyadaki ortalama % 1 kül içeren asfaltik maddelerden, Türkiye’deki oluşumlar, % 40 dolayındaki yüksek kül oranları ile farklılaşmaktadır (Kural, 1991). Ekonomik kalınlıkta filon tipi yataklar Şırnak ve Silopi bölgelerindedir. Yapılan etüt ve sondajlarla 79,9 milyon ton asfaltit rezervi belirlenmiştir. Bu rezervin 44,5 milyon tonu görünür niteliktedir (D.P.T., 2001). Türkiye asfaltit filonlarının isimleri ve rezervleri Tablo 2.1 'de verilmiştir. Tablo 2.1’de görüldüğü gibi, Türkiye’deki asfaltit filonları tümüyle Güneydoğu Anadolu Bölgesi’nde bulunmaktadır. Bölgedeki toplam asfaltit rezervi 79,9 milyon ton olup bu filonlardan A.Karatepe, Nivekara, Milli, Seridahli, Segürük ve Avgamasya filonlarında GAL (TKİ) veya Müteahhitler tarafından üretim yapılmaktadır (D.P.T., 2001).

Tablo 2. 1. Filonlar itibariyle Türkiye’de ki asfaltit rezervleri (1000 ton)

FİLON ADI	GÖRÜNÜR	MUHTEMEL	MÜMKÜN	TOPLAM
Silopi-Harbul	17 914	7 851	-	25 765
Silopi-Silip	3 071	1 335	-	4 406
Silopi-Üçkardeşler	9 472	10 861	-	20 333
Şırnak-Avgamasya	6 969	673	-	7 462
Şırnak-Milli	1 981	2 900	1 600	6 481
Şırnak-A.Karatepe	500	2 000	2 500	5 000
Şırnak-Seridahli	3 534	1 254	1 279	6 067
Şırnak-Nivekara	300	1 000	700	2 000
Şırnak-A.İspindoruk	100	500	500	1 100
Şırnak-Segürük	121	450	-	571
Şırnak-Rutkekurat	551	53	-	604
TOPLAM	44 513	28 877	6 579	79 969

Bugüne kadar yapılan arama çalışmaları sonunda, Güneydoğu Anadolu’da, Siirt, Mardin, Hakkari ve Şırnak illeri sınırları arasında kalan bölgede, filonlar halinde 20 kadar asfaltit zuhuru tespit edilmiştir. Ancak, bu filonlar arasında tabloda görülen Avgamasya, Milli, Anılmış-Karatepe, Seridahli, Nivekara, İspindoruk, Segürük, Harbul ve Üçkardeşler’de bulunan zuhurlar araştırma çalışmalarında elde edilen gözlemler sonucu, rezerv açısından diğerlerine oranla daha ümitli görülmüş ve arama faaliyetleri bu filonlar üzerinde yoğunlaştırılmıştır (M.T.A., 1982).

2.4. Türkiye' de Asfaltit Üretimi ve Tüketimi

Türkiye'de asfaltit yalnızca Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nde ve bölgesel talebi karşılamak amacıyla üretilmektedir. Söz konusu bölgesel talep ise tümüyle ısıtma ve sanayi sektörlerinden kaynaklanmaktadır. Türkiye'de yasa gereği, asfaltitlerin tek üreticisi TKİ olmakla birlikte, son yıllarda bölgedeki asfaltit sahalarının büyük bölümünde üretim, kiralama karşılığı özel sektör firmaları tarafından gerçekleştirilmektedir. Türkiye'de yıllar itibariyle asfaltit tüketimi Tablo 2.2'de verilmiştir. Tabloda yer alan tüketim miktarları sabit stok varsayımı altında üretilmiştir. TKİ kaynaklı tüketimler Kurum tarafından yapılan satış miktarlarını ifade etmektedir(D.P.T., 2001).

Türkiye'deki asfaltitler yüksek kükürtlü olduğundan temizleme işlemi yapılmadan direk kullanımı uygun değildir (Hamamcı ve Ark., 2003).

Tablo 2.2. Yıllar itibariyle Türkiye'de asfaltit tüketim miktarları (1000 ton)

	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998
TESHİN+SANAYİ	405	512	400	456	323	117	146	105	116	94
TKİ	405	249	139	193	99	-	66	33	28	22
ÖZEL SEKTÖR	-	263	261	263	224	117	80	72	88	72
TOPLAM	405	512	400	456	323	117	146	105	116	94

2.5. Türkiye'de Asfaltitlerin Kullanım Alanları

Asfaltit rezervlerinin dünya üzerinde sınırlı oluşu ve bulunduğu yerlerde de yakıt olarak kullanılışı yüzünden yakın zamana kadar dünya ekonomisinde özel bir yeri olmamıştır (Kural, 1991). Asfaltitler genellikle Doğu ve Güneydoğu Anadolu Bölgesinde yer alan illerde ısıtmak amacıyla kullanılmaktadır. Isıtma ihtiyacının büyük bir bölümü asfaltitlerle karşılanmaktadır. Yörede bu ihtiyacı karşılayabilecek başka bir enerji kaynağı bulunmamaktadır. Asfaltite alternatif olarak düşünülebilecek bölgedeki linyitlerin genellikle kalori değerleri düşük ve rezervleri azdır (M.T.A., 1990). Asfaltik maddeler, endüstride ilk defa boya ve bazı kimyasal maddelerin üretiminde, 1920'lerden sonra da asfalt yapımında kullanılmıştır (Kural, 1998).

Günümüzde asfaltitler teshinde(ısıtmada), boya, vernik, otomobil lastiği, matbaa mürekkebi, geliştirilmiş kauçuk, zemin karoları, su geçirmez kablolar, paslanmayı önleyici örtü

boyaları yapımında kullanılmaktadır (D.P.T., 2001). Asfaltitler sadece kömürün alternatif kullanımı değil aynı zamanda eser elementlerin ve dünyada amonyum kaynağıdır. Asfaltitler piroliz yöntemiyle hafif hidrokarbon gazları, katran ve yüksek nitelikte karbona dönüştürülebilir (Altun ve Ark., 2003).

Petrolde olduğu gibi asfaltitlerde de benzer rafineri, işlemleri sonucu sentetik gaz ve sıvı yakıt, amonyak, kükürt ve metalürjik kok elde edilmektedir. Ayrıca bunlar termik santrallerde yakılarak elektrik üretiminde kullanılabilmesi gibi geriye kalan küllerinden de nadir elementler elde edilme olanağı vardır (M.T.A., 1990). Asfaltik maddelerin küllerinde değişen oranlarda nikel, molibden, vanadyum, titan gibi nadir ve değerli metallere, U_3O_8 ve ThO_2 gibi radyoaktif mineraller içermeleri bakımından da önem taşımaktadır. Nikel, molibden, vanadyum ve titan içerikleri genellikle % 1'in altındadır. Asfaltit ve külündeki U_3O_8 içeriği ise % 0,002-0,036 arasında değişmektedir. Avgamasya asfaltitinin külünde % 0,015 ThO_2 'in diğer filonlardaki yüzdesi bilinmemektedir (Hamamcı, ve Gümgüm, 1991, Altaş ve Ark., 1994, Baysal ve Ark., 2002). Asfaltit ile külündeki metaller ve diğer organik bileşikler Tablo 2.3'te görülmektedir (M.T.A., 1977).

Tablo 2.3. Asfaltit ve külündeki metaller ve diğer inorganik bileşikler

Metal	Asfaltit (%)	Kül (850°C) (%)	İnorganik Bileşik	Kül(850°C) (%)
Ni	0.150	0.33	SiO_2	24.46
Mo	0.080	0.29	Al_2O_3	10.17
V	0.110	0.35	Fe_2O_3	7.88
Ti	0.110	0.33	MgO	4.66
U_3O_8	0.0064	0.0142	MnO	Eser
Pb	-	0.002	CaO	26.27
Cd	-	0.015	Na_2O	1.14
Cr	0.015	0.04	K_2O	3.04
Cu	0.015	0.04	SO_3	24.01
Zn	0.150	0.3	P_2O_5	Eser

Asfaltitlerin çok yönlü, günün ekonomik ve teknolojik şartlarına uygun biçimde değerlendirilmesi halinde, ülke ekonomisindeki yerleri bugünküyle kıyaslanması güç boyutlara ulaşabilecektir. Ülkemiz ve bölge ekonomisi açısından bir şans olarak nitelendirilecek anlam ve önemdedir (Gündüz, 1991).

2.6. Diyarbakır - Hazro Kömür Sahası

Taşkömürü, bitki fosillerinden oluşmuş katı bir yakıt olarak tanımlanır. Sınıflandırılması da uçucu madde içeriği, kimyasal bileşimi, ısı değeri ve koklaşma özelliğine göre yapılır. Taşkömürünün kullanım alanları arasında en büyük payı metalürji ve elektrik sanayi almaktadır. Daha sonra diğer endüstri dallarında ve ev yakıtı olarak tüketimi gelmektedir. Diyarbakır'ın Hazro ilçesi yakınlarında, yaklaşık 400 000 ton rezerve sahip küçük bir taşkömürü yatağı vardır (Birön ve Ark., 1991).

2.7. Kömür ve Çevre İlişkileri

Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nde bulunan asfaltitlerin yakıt ve metal potansiyeli dikkate alınarak yapılmış olan araştırmaların doğrultusunda bu oluşumların ısınma amacıyla kullanılması ciddi boyuta hava ve çevre kirliliğine neden olmaktadır. Elektrik enerjisi ve amonyak üretiminde ya da sentetik ham petrol ve gaz yakıtı üretiminde kullanılması halinde içindeki nadir ve değerli metallerin kazanılması mümkün olabileceğinden asfaltitlerin bugünkü kullanım şekline son verilmesi en gerçekçi yoldur. Ancak bu asfaltitlerden kükürt, kül, uçucu madde gibi havayı ve çevreyi kirleten maddelerden arındırılırsa asfaltitler yakıt olarak kullanılabilir hale getirilebilir (Hamamcı, 1990).

Dünyada, özellikle son yıllarda, hızlı sanayileşmeye paralel olarak ortaya çıkan çevre ve hava kirliliği sorunların giderilmesinde, uygulanan teknolojik yöntemlerin ıslahı yanında, insan ve çevre sağlığını bozmayacak kalitedeki hammadde üretiminde gündeme gelmiştir (Semerkant ve Ark.,1992). Kömürün yakılması sonucu oluşan kükürt oksitlerin yayılımını azaltmak veya tamamen önlemek amacıyla uygulanabilecek işlemlerden biri kömürün, temiz sıvı veya gaz yakıtlara dönüştürülmesidir (Küçükbayrak ve Ark.,1988).

Ocak çıkışında (tüvenan), taşkömürü %1-3, sert linyitler %20-30, yumuşak linyitler %40-60, turbalar ise %60' ın üzerinde nem içerirler. Görüldüğü gibi, kömürün ocak çıkışında içerdiği nem miktarı, kömürleşme derecesi arttıkça azalmaktadır.

Mineral madde, kömürdeki inorganik minerallerin ve elementlerin toplamı olarak alınmaktadır. Organik olarak bağ yapan karbon, hidrojen, oksijen, azot ve kükürt dışındaki tüm elementler, bu sınıflandırmaya göre mineral madde olarak tanımlanmaktadır. Genelde

organik olarak kabul edilen bu beş elementin dördü, kömürde inorganik kombinasyon halinde de bulunmaktadır. Kalsiyum-, magnezyum- ve demir karbonatlarda karbon; serbest su ve hidrat suyu olarak hidrojen; oksitlerde, suda, sülfatlarda ve silikatlarda oksijen; sülfürler ve sülfatlarda kükürt bulunmaktadır. Kömürün içerdiği mineral madde; bünye mineral maddesi ve dış mineral madde olarak sınıflandırılabilir. Bünye mineral maddesi, turbaya ve daha sonra kömüre dönüşen bitkilerin inorganik kısmından kaynaklanmaktadır. Dış mineral madde, oluşumu tamamlandıktan sonra kömüre katılmıştır. Dış mineral madde kömürün organik yapısına dağılmamış olduğundan fiziksel yöntemlerle kömürden uzaklaştırılabilmektedir. Bünye mineral maddesi, kömürün zenginleştirme yöntemleriyle uzaklaştırılamamaktadır (Ersoy ve Ark., 1998).

Kömürde bulunan kükürt genel olarak organik ve inorganik olmak üzere iki gruba ayrılır. Organik kükürt, kömürün hidrokarbon kısmına bağlı olarak bulunmaktadır. İnorganik kükürt ise başlıca pirit ve sülfat kükürdünden oluşmaktadır. Kömürlerin sülfat kükürdü çok düşük oranlarda (%0.05'den daha az) olduğundan, inorganik kükürdün hemen hemen tamamını piridik kükürt oluşturmaktadır. Elementel kükürt kömürde çok seyrek olarak bulunur. Bazı kömürlerin %0.15'e kadar elementer kükürt içerdikleri saptanmıştır. Kömürde hidrokarbon yapıya bağlı olarak bulunan tüm kükürde organik kükürt denir. Organik kükürt bileşikleri kömürde asıl yapının bir parçası olarak düzgün dağılmış halde bulunurlar. Bu tür kükürdün kökeni, kömürü oluşturan bitkisel maddelerin proteinlerinin içerdiği amino asitlerdir.

3. KÖMÜRÜN PİROLİZİ

Petrol ve doğal gazın gün geçtikçe azalması ve pahalı olması; bir çok ülkeyi kömürden daha çok yararlanma yollarını aramaya yöneltmiştir. Linyit ve taşkömürünün gazlaştırılmasında elde edilen yakıtlar, gelecek yıllarda petrol ve doğal gazın yerini alacak en güçlü adaylar olarak gözükmektedir. Geçen yüzyılın ortalarında, öncelikle taşkömürünün koklaşmasında yan ürün olarak elde edilen benzen ve asfalt; boya ve ilaç sanayilerinde hammadde olarak kullanılmışlardır (Ekinci ve Ark., 1991).

Sıvılaştırma; kömürün gerek sıvı yakıt, gerekse kimyasal hammadde gereksinimlerini karşılamak üzere yüksek enerji yoğunluğu olan, kolayca depolanıp taşınabilecek ve çevre kirliliği yaratmayacak sıvılara dönüştürülmesi olarak tanımlanabilir. Bu konuda, özellikle 1973'teki petrol krizinden sonra yoğunlaşan ve yaygınlaşan araştırmalar sonucunda; bugün

kömürden ağır yakıt yağı, orta distilatlar, hafif fraksiyonlar ve önemli kimya sanayi girdileri gibi hemen hemen tüm petrol ürünlerinin elde edilebileceği bilinmektedir (Erdem Şenatalar, 1991). Piroliz ısı etkisiyle oksijensiz ortamda fosil yakıtların, özellikle kömür değişik ürünlere, gaz, sıvı ve katı fazlara dönüştürmesine işlemlere verilen genel addır. Bu işlemlerin başka bir adı karbonizasyondur (Altun, ve Ark., 2003). Kömür dönüşüm teknolojileri arasında piroliz, sıvı yakıt elde edilmesi için önemli bir sıvılaştırma yöntemi olarak kabul edilmektedir (Özdoğan ve Karaosmanoğlu, 1998). Kömürde karbonizasyon sırasında, sıcaklığa bağlı olarak meydana gelen değişimler genel olarak Tablo 3.1’de verilmiştir (Ekinci ve Ark., 1991, Özdoğan ve Ark.,1998, Yılmaz, 1994, Ateşok, 1991).

Piroliz ürünleri sıvı, gaz ve genellikle katı içerir. Piroliz ürünleri dağılımı değişik parametrelere bağlıdır. Bunlar kömürün yapısı, ısıtma hızı, sıcaklık ve basınca bağlıdır (Sert, 2002). Kömürün karbonizasyonunda ulaşılan son sıcaklık, ürün yapısını etkilemektedir. Sıvı ve katran çıkışı, 300°C civarında başlamakta ve 500-600°C’de sona ermektedir. Buna karşın, gaz çıkışı 900-1000°C’ye kadar sürmektedir. Karbonizasyon sıcaklığı 600°C’ye kadar olan işlemlere düşük sıcaklık karbonizasyonu, 900°C’ye kadar olan işlemlere orta sıcaklık karbonizasyonu, 900°C’den yüksek sıcaklıklarda olan işlemlere ise yüksek sıcaklık karbonizasyonu denilmektedir. Karbonizasyon işlemi, sıvı ürün verimi yüksek olacak şekilde gerçekleştirilirse piroliz olarak adlandırılır (Özdoğan ve Karaosmanoğlu, 1998).

3.1. Piroliz Ürünleri

Kömürün pirolizinde, gaz, sıvı ve katı ürünler oluşur.

Gaz Ürün: Piroliz gazı, karbon oksitleri, hafif alifatik hidrokarbonlar, hidrojen ve su buharı karışımıdır. Gazdaki su buharı, kömür neminin buharlaşmasının yanı sıra, çeşitli kimyasal tepkime ve bozunmalar sonucunda da oluşmaktadır. Piroliz gazı, kömürün yapısındaki bağların kırılmasıyla oluşur; H₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₃H₈ gibi alifatik hidrokarbonlar, CO₂ ve CO gibi düşük molekül ağırlıklı maddeler içerir. Piroliz gazı, kömürdeki inorganik ve organik kükürtlü yapıların bozunması sonucu, çevreyi kirletici nitelikteki, kükürtlü bileşikler de içerebilmektedir. H₂S ve NH₃, piroliz gazında istenmeyen bileşiklerdir. Değişik kömürler ve piroliz şartı uygulanarak yapılan çalışmalar sonucunda, gaz ürünlerin hacimce bileşiminin; % 8-55 CH₄, %1-43 C₂ ve C₃ hidrokarbonları, % 14-67 H₂, % 5-38 CO, % 1-24 CO₂ şeklinde değiştiği ve gaz ürünün, kömürün, ağırlıkça % 2-26’sını oluşturduğu saptanmıştır.

Tablo 3.1. Kömürün karbonizasyonunda oluşan değişimler

Sıcaklık (°C)	Değişimler
100-150	Kömür nemini kaybederek kurur ve ısı etkisiyle genişlemeye başlar.
150-300	Yapıya haps olmuş gaz (CO ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₆ , H ₂ S) çıkışı olur.
270-300	İnce pirit oluşumları organik yapıyla tepkimeye girerek H ₂ S oluştururlar.
300-350	Maseral gruplar parçalanmaya başlar, yarı kok ve proto-bitümen oluşturarak kömür taneciği dışına doğru hareketlenirler.
350	Isınan kömürden bir yumuşama başlar ve yüzeyde bir ergime bölgesi görülür. Bitümlü kömürler ısıtıldıklarında, kömürleşme derecesi, petrografik bileşim, partikül büyüklüğü, ısıtma hızı, sıcaklık ve piroliz atmosferinin etkisinden dolayı kimyasal ve fiziksel değişmelere uğramaktadırlar.
340-400	Bitümlü kömürler yumuşamaya ve erimeye başlamakta, buna karşılık linyitler, yarı bitümlü kömürler ve antrasit ısıtıldıklarında yumuşamamaktadırlar.
350-450	Ergime bölgesinde bozunmaya başlayan kömür, katran ve uçucularını vermeye başlar. Yavaş gelişen endotermik proses sonucu uçucu buhar çıkışı H ₂ , CH ₄ , CO, CO ₂ ve diğer hidrokarbonlarla birlikte gelişir.
450-600	Proto-bitümen parçalanarak gaz, hafif hidrokarbonlar, ağır katran ve bir karbon atık oluşturur. Kalan yarı koktan çoğunluğu hidrojen olmak üzere gaz açığa çıkar. Olaylar dengeli bir iskelet kalana kadar sürer.
600	Koktan CH ₄ , H ₂ , CO ayrılması devam ederek reaksiyon yeteneğinin düşük olan yüksek oranda grafitleşmiş kok meydana gelir.
800	Grafitleşme başlar.
900	Çatlaklı bir kok elde edilir.
900-1200	Koklaşmanın son aşamasıdır. İçerden dışarıya doğru olmak üzere kuru kömür, ergime, yarı kok ve kok bölgeleri içeren kok malzemesi elde edilmiş olur.

Sıvı Ürün: Sıvı ürün, katran veya pirolitik yağ olarak adlandırılmaktadır. Sıvı ürün, şeffaf, reçinemsi, başlangıçta sarımsı-turuncu renkte olup; ışık etkisiyle, hızla siyaha döner. Sıvı ürünün nitelik ve niceliği, kömürün karbon, oksijen ve hidrojen atomlarının oranlarına ve piroliz sürecinde oluşan yapı taşlarının hidrojen ile birleşebilirliklerine bağlıdır. Kömürde, rank yükselip, oksijen içeriği azaldıkça sıvı ürün miktarı artmakta, kimyasal su oluşumu

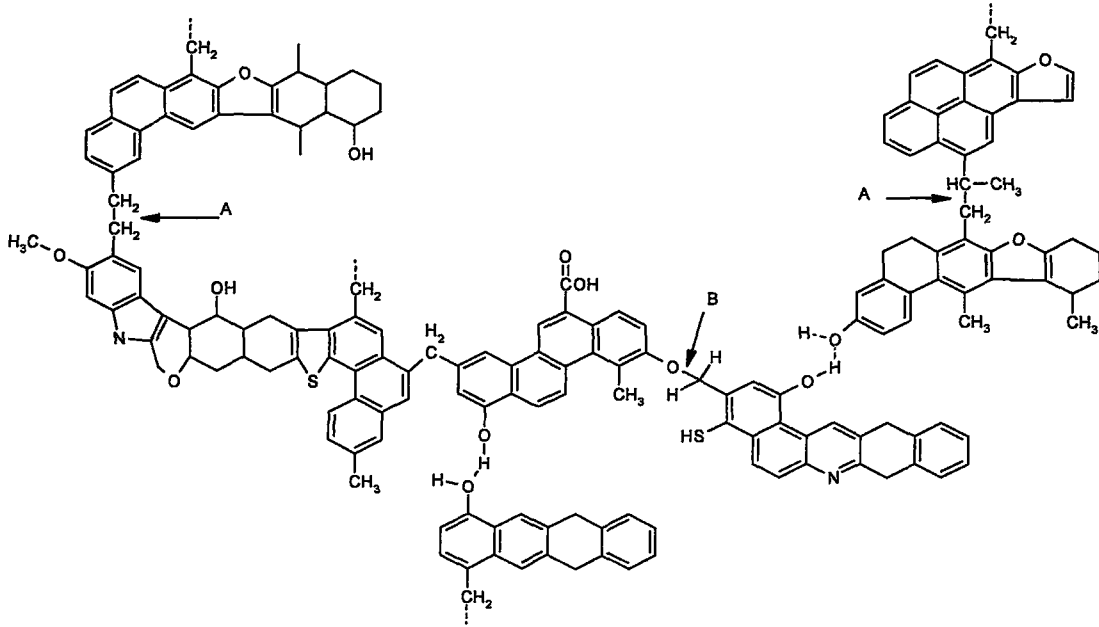
azalmaktadır. Bu artış, kömürün karbon içeriği % 85-86'ya ulaştığında, yerini düşüşe bırakmaktadır. Tipik bir bitümlü kömür katranı bileşimi, elementel analiz sonucuna göre, $CH_{1.1} O_{0.08} N_{0.001}$ şeklinde verilebilir. Piroliz sonucunda, kuru temele göre, kömürün % 2-33'ünün sıvı ürüne dönüştüğü gözlenmiştir. Sıvı üründe; alkil benzenler, mono ve dihidrik fenoller, piridin türevleri, n-parafinler, olefinler, parafin vaksları ve naftenler bulunmaktadır. Sıvı ürün, üç önemli fraksiyona sahiptir.

- Hafif yağ (k.n.< 220°C): % 45-70 benzen, % 11-19 toluen, % 3-8 ksilen, % 1-1.5 stiren ve bazen çok az miktarda etilbenzen içermektedir.
- Orta yağ (k.n. 220-375°C): Yüksek kaynama noktalı fenoller, kresoller, ksinoller gibi asidik; piridinler, kinolinler, pikolinler, lutidinler ve anilinler gibi bazik ve naftalen gibi nötr karakterdeki bileşikler içermektedir.
- Ağır yağ (k.n. 375-450°C): Antrasen, fenantren, asenaften, fluoren, kreysen gibi 3-4 halkalı aromatik bileşikler ve indol, karbazol, benzokarbazol gibi n-heterosiklik bileşikler içermektedir.

Katı Ürün: Karbonca zengin katı ürün, char(karbonlaştırmak) olarak adlandırılmaktadır. Katı piroliz ürünlerine yönelik ilgi, dumansız yakıt üretimine bağlı olarak gelişmiştir. Genelde, katı üründe elde edildiği kömüre göre, kükürt içeriğinin azaldığı, azot içeriğinin ise arttığı gözlenmiştir (Özdoğan ve Karaosmanoğlu,1998).

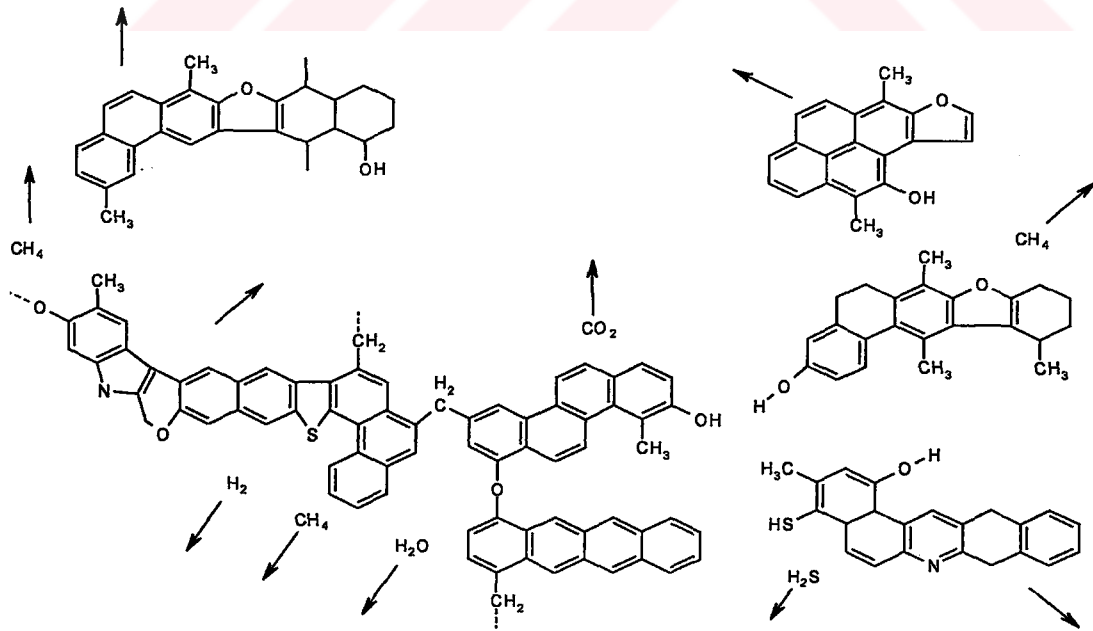
3.2. Piroliz Mekanizması

Kömürlerin ısı bozunması sırasında ortaya çıkan temel kimyasal tepkimeleri açıklayabilmek için kömürün moleküller yapısı hakkında bilgi edinilmesi gerekir. Kömürlerin kimyasal yapısının ayrıntılı olarak araştırılması oldukça zor ve üzerinde uzun yıllardan beri çalışılan bir konudur. Bazı araştırmacılar tarafından kömürün yapısını temsil eden bir çok model önerilmiştir (Güldoğan, 2000). Piroliz olayının gelişmesi, genelleştirilmiş bir kömür modeli üzerinde değerlendirilerek açıklanabilir. Üç boyutlu polimerik bir yapı olduğu düşünülen kömür molekülü Şekil 3.1'de görülmektedir.



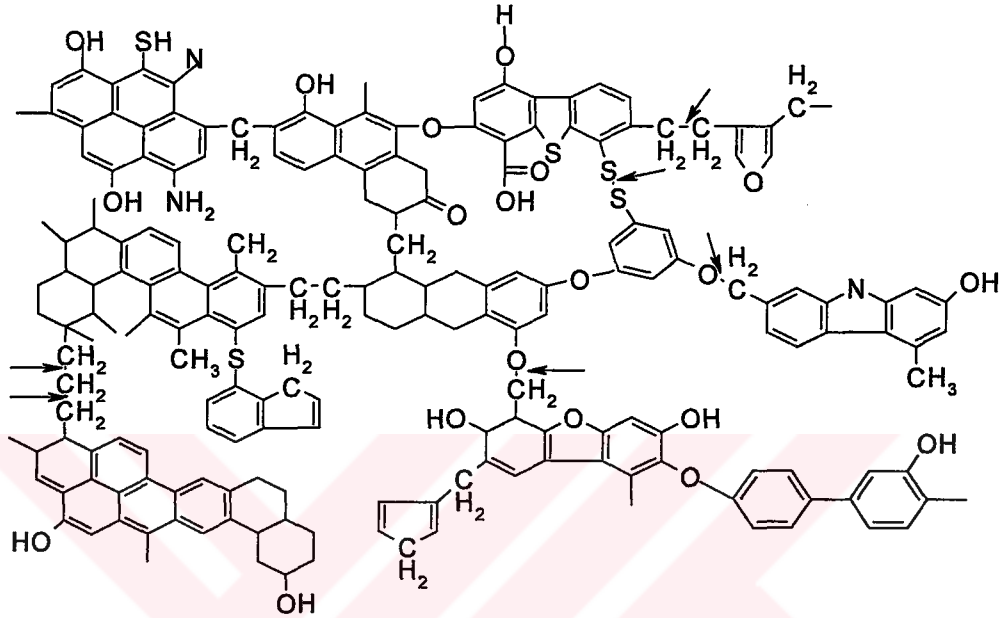
Şekil 3.1. Hipotetik kömür molekülü

Şekil 1’de görüldüğü üzere, kömür yapısında yoğunlaşmış ve sıkışık olarak bağlanmış aromatik halka birimleri ve birimleri biri birine bağlayan alifatik (A) heteroatom bağları (B) ve fonksiyonel gruplar (C) bulunmaktadır. Isıl etkiyle öncelikle zayıf bağlar kırıldığı için alifatik bağlar ve heteroatom köprüleri parçalanarak piroliz ürünleri oluşmaktadır. Piroliz esnasında ortaya çıkan aromatik halka birimleri ve H_2S , CH_4 , H_2O , CO_2 oluşumları Şekil 3.2’de gösterilmiştir.

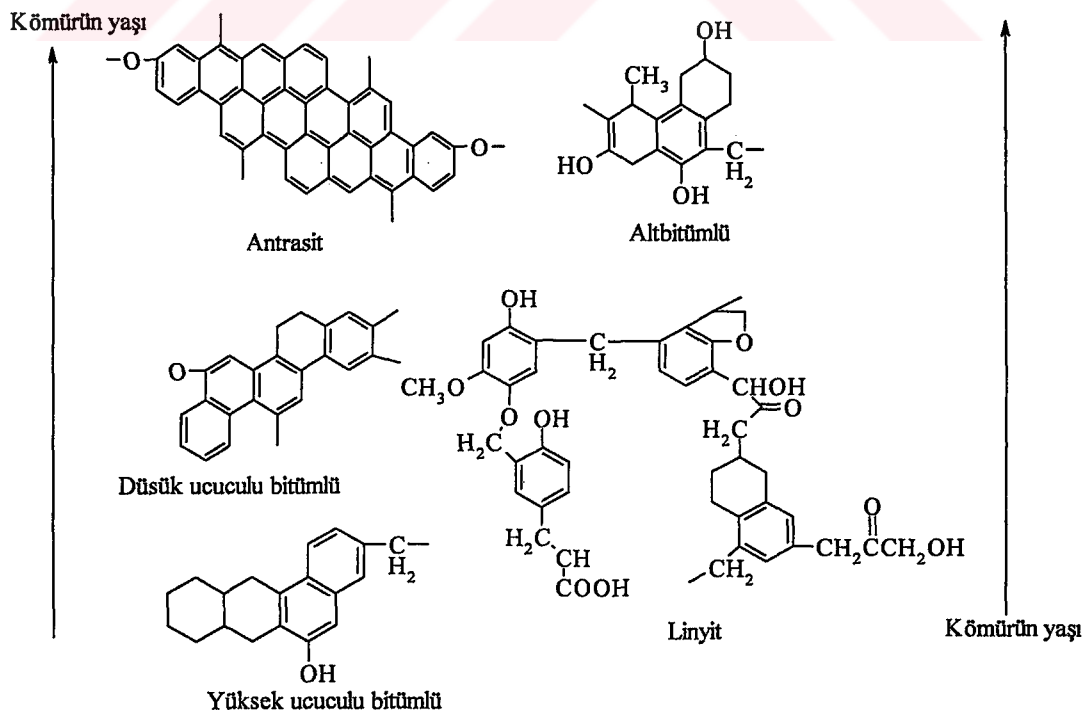


Şekil 3.2. Kömür pirolizinde oluşan aromatik halka birimleri ve diğer küçük moleküller

Piroliz ana ürünlerinin ne kadarının sıvı ürüne geçeceği, ne kadarının geri polimerize olarak yarıkokta kalacağı, ortamda bulunan hidrojen miktarına bağlıdır. Hipotetik bir kömür modelinden hareketle oluşabilecek piroliz ürünlerini saptamaya çalışmak kadar, piroliz deneyleri sonucu elde edilen ürünlerden bir kömür modeli kurmak da piroliz olayını canlandırmak açısından faydalıdır. Bitümlü bir kömür için verilen kömür molekülü modeli Şekil 3. 3'te görülmektedir (Erdem Şenatalar, 1991).



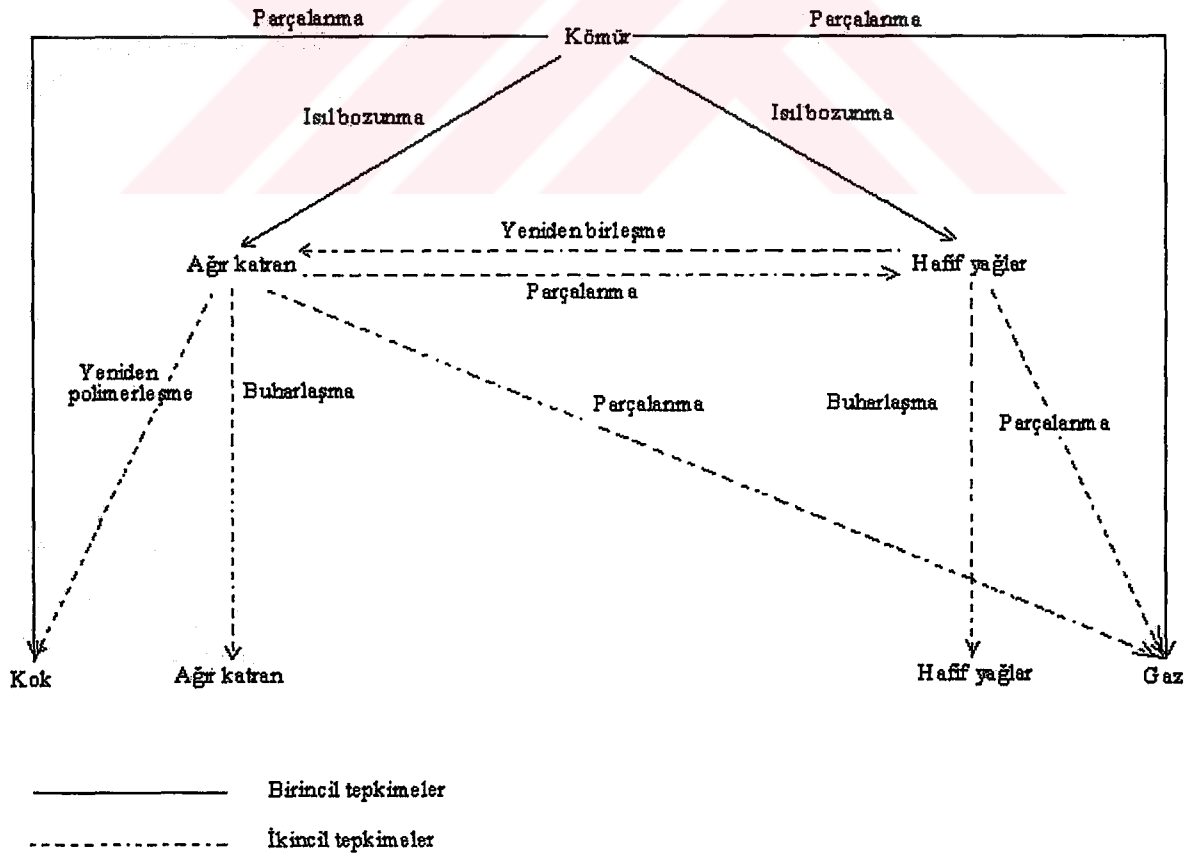
Şekil 3.3.Bitümlü kömürler için önerilen yapı modeli



Şekil 3.4 Farklı yaşlardaki kömürlerde bulunabilecek yapı parçaları

Şekil 3.4'te linyitten antrasite kadar farklı yaşlardaki beş ayrı kömür yapısında bulunabilecek hipotetik ortalama yapı parçaları verilmiştir. Bunlar gerçek yapılar değildir (Erdem Şenatar, 1991).

Yoğun aromatik yapılanmalar, bu yapıları birbirine bağlayan alifatik bağlar ve çeşitli fonksiyonel gruplar gösterilmektedir. Kömür ısıtıldığında, önce birincil piroliz tepkimeleri ve ardından ikincil piroliz tepkimeleri gerçekleşir. Piroliz tepkimelerinin mekanizması Şekil 3.5'te gösterilmiştir. Kömürün birincil pirolizi, çeşitli paralel ve ardışık tepkimeleri içerir. Aromatik yapılanmalar arasındaki kimyasal bağların ısı parçalanması gerçekleşir, bunun sonucunda, serbest radikaller oluşur. Ardından bu radikaller, atomların yeniden düzenlenmesi ya da başka cins atomlarla birleşmesiyle kararlı yapılara ulaşırlar. Kararlı bileşiklerin hafif fraksiyonları katranı, daha ağır olanları ise karbonlaştırmanın bir bölümünü oluştururlar. Piroliz sırasında kömür, ısı etkisiyle birincil uçucu madde uzaklaşma tepkimeleri ile gaz, sıvı ve katı ürünlere dönüşmektedir. Isılı olarak kararsız olan birincil uçucu bileşikler, ikincil tepkimelere girebilirler. İkincil tepkimeler, kraming ve/veya buharlaştırma yada polimerizasyon şeklinde gelişir. Molekül yapıları küçülür ya da büyür; katı-sıvı ürün dağılımı etkilenir. Uçucu bileşiklerin taşınımı üç aşamada gerçekleşir.

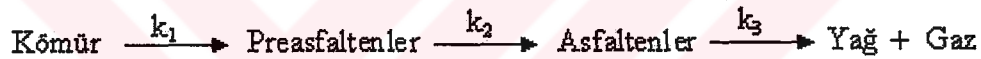


Şekil 3.5. Kömürün pirolizindeki birincil ve ikincil tepkimeler

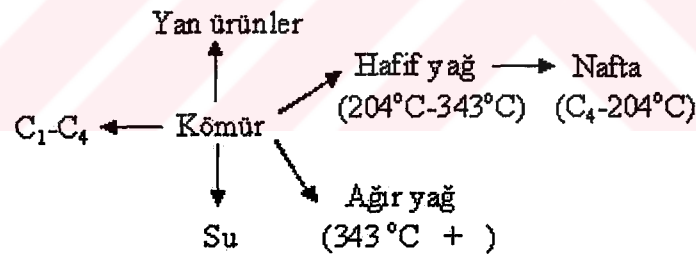
1. Uçucu bileşiklerin, kömür taneciklerinin dış yüzeyine taşınımı,
2. Uçucu bileşiklerin, kömür yüzeyinden gaz faza taşınımı,
3. Uçucu bileşiklerin, gaz fazı içinde , reaktörün sıcak bölgelerinden soğuk bölgelerine taşınımı.

Piroliz sırasında, kömür ısı etkisiyle, birincil uçucu madde uzaklaşma tepkimeleri ile gaz, sıvı ve katı ürünlere dönüşmektedir. Isıl olarak kararsız olan birincil uçucu ürünler ise ikincil tepkimelere girmektedirler. Bu tepkimeler sonucunda, parçalanma ile daha küçük molekül ağırlıklı katran yada tekrar polimerleşme yoluyla kok üretimi gerçekleşmektedir. Uçucuların birincil ve ikincil basamaklardaki taşınımı, kömürün partikül boyutundan , dış basınçtan ve partikül üzerinde geçen gazın akış hızından etkilenmektedir. Üçüncü basamaktaki taşınımı etkileyen parametreler ise, başlıca reaktör tipidir (Gönenç Sunol ve Ark., 1994).

Bir çok araştırmacılar, kömürün sıvılaştırılmasına ait çeşitli modeller kurmuşlardır. Kömürün makro moleküller yapısı düşünüldüğünde, sıvılaştırma mantıksal olarak molekül zincirinin parçalanması olarak düşünülebilir. İlk önce ağır bileşenler ardından hafif sıvılar ve en son olarak da gaz oluşur.



modelini izlemişlerdir. Bu modelde ardı ardına gelen üç hız sabiti kullanmışlardır.



modelini teklif etmişlerdir (Arabacıoğlu, 1991).

3.3. Sentetik Yakıt Üretim Teknolojisi Olarak Piroliz

Katı yakıt açısından değerlendirildiğinde, karbonizasyon olarak anılan ısıl bozundurma işlemi; sıvı ve gaz yakıt açısından değerlendirildiğinde piroliz olarak bilinir. Bu işlem inert (N_2 , Ar, vb.) atmosferde yapılır. Piroliz sırasında kömür yapısındaki bağlardan, önce en zayıfları sonra da kuvvetlileri kırılarak sıvı ürünlere ve gaza dönüştürülür. Sıvı ürünler, düz ve dallanmış zincirli yapıdaki bileşiklerin yanı sıra altı halkaya kadar çıkan polisiklik aromatik hidrokarbonlardan oluşabilirler. Gaz ürünler ise, esas olarak H_2 , CO_2 , CO , CH_4 ve daha az

olmak kaydıyla da C_2H_6 , C_3H_8 ve C_2H_4 gibi hidrokarbonlardan oluşurlar. Sıvı ve gaz ürünlerin verim ve ürün yapıları, kullanılan ısıtma hızları ve çıkılan sıcaklık kadar, kullanılan kömür cinsiyle de ilgili bir husustur (Ekinci ve Ark., 1991).

3.4. Kömürün Pirolizine Etki Eden Parametreler

Piroliz ürünlerinin bileşimini ve göreceli miktarlarını, kömürün özellikleri ve proses değişkenleri belirler. Kömürlerin pirolizinde toplam karbon dönüşümünü, uçucuları taşınımı ve ürün dağılımını etkileyen parametreler; kömürün tanecik büyüklüğü, kömür türünün etkisi, ısıtma hızı, piroliz sıcaklığı, reaktör içindeki basınç ve gaz ortamın özellikleri, sürükleyici gazın hızı ve katının alıkonma süresidir

3.4.1. Tane Boyutunun Etkisi

Kömürün tane boyutu; piroliz sırasında meydana gelen uçucuları oluştukları bölgeden kömür taneciğinin yüzeyine taşınımını etkilemektedir. Kömürün tanecik büyüklüğünün artmasıyla, uçucuların tanecik içindeki ortalama alıkonma süreleri de artmaktadır. Alıkonma süresinin artması, tanecik içindeki ikincil tepkimelerin gerçekleşme olasılığını arttırmaktadır (Agarwal, 1984). Tanecik büyüklüğü, içinde oluşan uçucu bileşiklerin, kömürün dış yüzeyine taşınmasını etkiler. Yumuşayabilen kömürde, uçucu bileşikler, plastik kömür tanecikleri içerisinde difüzyon ile iletirler; sert kömürde ise, uçucu bileşikler, gözenekli yapıdan difüzyon ile iletilir. Kritik tane büyüklüğü üzerindeki boyutlarda, uçucu bileşiklerin iletimi, kütle taşınımı ile sınırlandırılmıştır. Tanecik büyüklüğünün artması, uçucu bileşiklerin, daha uzun süre kömür yapısı içinde kalmalarına ve ikincil tepkimelere girmelerine neden olur. Bu tepkimeler, uçucuların yüzeyle etkileşmeleri sonucunda koklaşma tepkimelerine girmeleri, polimerlerin bozunmaları veya sıcak katı yüzeylerde çeşitli parçalanma tepkimelerine uğramalarıdır. Koklaşma tüm piroliz işleminin verimini düşürürken, yüzeydeki parçalanma tepkimeleri de sıvı verimini azaltarak gaz verimini arttırmaktadır. Büyük tanecikler içinde sıcaklık farklılıkları oluşur. Tane büyüklüğü, ısı ve kütle taşınımını etkilediği için pirolizi de büyük oranda etkiler. Tanecik boyutu etkisi incelenirken, kömür hazırlama işlemi önemlidir. Boyuta bağlı olarak, maseral kısım ayrılırsa, bileşim de değişebileceğinden, bileşim ve tanecik boyutu, birlikte çift etki oluşturabilirler (Gönenç Sunol ve Ark., 1994, Ekinci ve Ark.,1991).

3.4.2. Kömür Türünün Etkisi

Kömürleşme derecesi; diğer tepkime parametreleri sabit tutulduğunda piroliz ürünlerinin dağılımını etkilemektedir. Kömürün rankı ve maseral yapısı, piroliz ürünlerinin bileşimini etkiler. Bitümlü kömürlerde pirolizin temel uçucu bileşeni katrandır. Kömürleşme derecesi bitümlü kömürlere, yarı bitümlü kömürlere ve linyite doğru gidildikçe, uçucu bileşikler içindeki hidrokarbon gazları, su, karbondioksit ve karbon monoksit miktarları artmaktadır. Kömürün oksijen içeriği arttıkça sıvı ürün verimi azalır gaz verimi artmaktadır. Kömürün hidrojen içeriği arttıkça sıvı ürün oluşturma eğilimi de artmaktadır. Aynı sıcaklık ve ısıtma hızında yürütülen pirolizde, linyit ve bitümlü kömür, farklı davranım göstermiştir. Linyitten, karbon oksitleri ve su buharı, yüksek oranlarda ele geçerken; bitümlü kömürden yüksek verimle katran elde edilmiştir. Kömürün içerdiği mineral maddeler de pirolizde önemli rol oynar. Kömürün mineral madde içeriği değiştirilerek ya da kömüre katalizör eklenerek, bazı araştırmalar yapılmıştır (Gönenç Sunol ve Ark., 1994, Göldoğan, 2000).

3.4.3. Piroliz Sıcaklığının Etkisi

Pirolizde etkili en önemli proses değişkeni, sıcaklıktır. En yüksek katran veriminin elde edildiği sıcaklık, kömürün rankına ve oluşan katranın kararlılığına bağlı olarak değişir. Bu sıcaklıktan daha yüksek sıcaklıklarda da, gaz tepkimeye girmeye devam eder ve toplam uçucu bileşik verimi de artan sıcaklığa paralel olarak artar (Gönenç Sunol ve Ark., 1994).

3.4.4. Isıtma Hızının Etkisi

Kömürün ısıl bozunmasında, sıcaklık-zaman ilişkisi önemlidir. Isıtma hızı değişiminden doğrudan etkilenir. Isıtma hızı değişiminin pirolize etkisi konusunda gerçekleştirilen çalışmalarda çıkan genel sonuç; yüksek ısıtma hızlarında, katranın uçucu bileşiklerinin ayrılmasının yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiği ve yüksek uçucu giderme verimlerinin de arttığı şeklindedir. Isıtma hızının değiştirilmesi kömürün sıcaklık zaman ilişkisini ve bunun sonucu olarak da özellikle sabit yataklı sistemlerde etkin olan ikincil tepkimelerin oluşumunu etkilemektedir. Isıtma hızının toplam uçucu madde ve katran verimlerine etkisi diğer parametrelerden bağımsız olarak incelenmiş ve her ikisinin de ısıtma hızının artması ile arttıkları bulunmuştur (Gönenç Sunol ve Ark., 1994).

3.4.5. Sürükleyici Gazın Akış Hızının Etkisi

Uçucuların kütle aktarımını etkileyen bir diğer parametrede kömür tanecikleri üzerinden geçen gazın akış hızıdır. Sürükleyici gazın akış hızının artırılması; uçucuların taneciğın yüzeyinden yığın gaz fazına kütle aktarımını da artırmaktadır (Gönenç Sunol ve Ark, 1994).

3.4.6. Gaz Ortamın Özellikleri

Gaz ortamın özellikleri, pirolizdeki fiziksel (uçucuların yüzeye difüzyonu ve yüzeyden uzaklaştırılması) ve kimyasal (hangi tepkimelerin ne oranda ve hızda oluşacağı-termodinamik ve kinetik şartlar) olayları etkiler. Reaktördeki gazın, inert veya reaktif olması ve basıncı pirolizi etkiler: İnert ortamda, gaz basıncının artışı ile katran ve toplam uçucu bileşen verimi azalır; çünkü basınç, uçucu bileşenlerin tanecik içinde kalma süresini artırır. Ortamda reaktif bir gaz varsa, gazın kimyasal yapısı tepkimeleri etkiler; bu etkiler, artan basınçla daha karmaşık hale gelir. Örneğın; hidrojen atmosferinde gerçekleştirilen hidropiroliz sürecinde, hidrojen, birincil tepkimelere iki temel etki yapar. Birinci etki, hidrojenin, kömür tanecikleri içinde oluşan serbest radikallerin kararlı hale gelmesini sağlamaş şeklinedir. İkinci etki ise, hidrojenin, kömür yada kok ile tepkime vererek metan oluşturmaşdır. Hidrojen, ikincil tepkimeleri de etkiler ve özellikle ikincil kreaking tepkimelerini başlatır. Pirolizde, uçucu bileşenlerin taşınımı, tanecikler arasında geçen gazın hızından etkilenir. Uçucu bileşenlerin, tanecik içinden yüzeye, daha sonra da gaz ortam içine taşınımı, artan sıyrıcı gaz hızı ile doğru orantılı olarak artar. Yüksek gaz hızlarında, büyük moleküllerin taşınımları da geçekleşebilmektedir (Gönenç Sunol ve Ark., 1994).

3.4.7. Basıncın Etkisi

Kömürlerin pirolizinde basıncın etkisi bir çok araştırmacı tarafından sabit yataklı reaktörlerde, farklı gazlar kullanılarak incelenmiştir. Eylemsiz gazın basıncının artması ile uçucu bileşiklerin tanecik içerisindeki alıkonma süresi artmakta ve toplam uçucu bileşen verimi azalmaktadır. Uçucu madde verimindeki bu azalmanın nedeni; uçucu bileşiklerin meydana getirdikleri bölgeden kömür taneciğının yüzeyine ve buradan da yığın gaz fazına taşınımları sırasında kütle aktarımına direncin artmasıdır. Eylemsiz gazın basıncının artırılması ile katran veriminin de azaldığı gözlenmiştir (Gönenç Sunol ve Ark., 1994).

3.5 Piroliz Teknolojileri

Piroliz teknolojilerinin asıl amacı, öncelikle sıvı ürünlerin verimlerini artırmak ve nitelikleri iyileştirmek olmuştur. Piroliz teknolojilerinin ticari olarak yapılabilirliklerinin, sıvı ürünlerin yanı sıra, satılabilir nitelikte katı ürün eldesini de gerektirdiği görüşü yaygındır. Çevreyi kirletmeyecek nitelikte, dumansız katı yakıt, aktif kömür ve izotropik karbon fiber üretimine yönelik çalışmalar sürdürülebilmektedir. Kömür pirolizinde karşılaşılan teknolojik problemlerin belli başlıları; aglomerasyon, kekleşme, sıvı ürünlerin toplanması ile sıvıların katı parçacıklardan temizlenmesidir. Piroliz, ısıtma ağırlıklı bir yöntem olduğundan, sistemin toplam ısı verimi de yüksek tutulmalı ve enerji tasarrufu hedeflenmelidir (Gönenç Sunol ve Ark., 1994).

3.6. Kömürün Isıl Analizi

Kömür, dünyada en çok üretilen maddelerden biridir ve çoğunlukla ya yakıt olarak doğrudan yakılmakta ya da ısıtılarak ikincil yakıtlara dönüştürülmektedir. Isıl özellikleri; kömürün yakılması, karbonizasyonu, gazlaştırılması ve sıvılaştırılması gibi ısı etkisine maruz kaldığı tüm proseslerin uygulanması sırasındaki davranımını belirler. Kömürün ısıl analizi, heterojen yapısı nedeniyle karmaşıktır. Turba ile başlayan kömür serisi kahverengi kömür, linyit, bitümlü kömür ve antrasiti içermektedir. Kömürleşme derecesi farklı olan kömürlerin, kısa ve elementer analiz sonuçları farklıdır; mineral madde içerikleri ise kaynağına ve uygulanmış olan hazırlama işlemlerine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Kömürün içerdiği mineral maddenin bileşimi ile derişimi ısıl davranımını etkilemektedir. Maserallerin ısıl davranımları birbirinden farklı olduğundan, kömürü oluşturan maserallerin tür ve derişimleri de ısı etkisiyle meydana gelen değişmeleri etkilemektedir. Isıl (termal) analiz yöntemleri, kömürün tamamına uygulanabilmekte ve kömürün, öğütme dışında bir önışleme tabi tutulması gerekmemektedir. Bu nedenle, kömürün bazı bileşenlerinin kaybolması veya değişikliğe uğraması söz konusu olmamaktadır (Küçükbayrak, 1998).

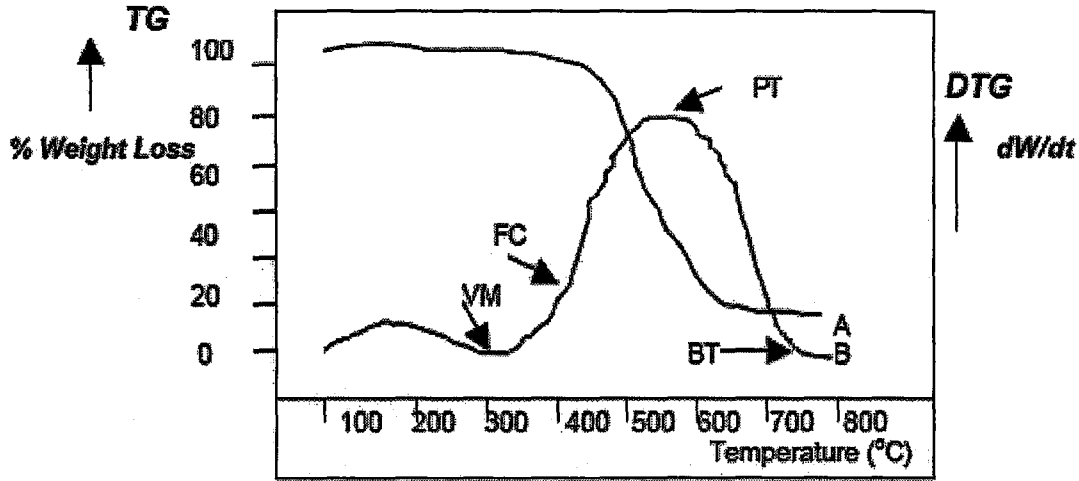
3.6.1. Termal Analiz Yöntemleri

Kontrollü sıcaklık programı altında, bir maddenin veya bu maddeden türeyen ürünlerin özelliklerinde meydana gelen değişiklikleri incelemede kullanılan metotlar topluluğuna, termal analiz metotları (TA) denir (Gündüz, 2002). Termal analiz metotları özellikle

polimerlerin, alaşımların, killerin, mineral komplekslerin, tuz karışımlarının, seramik malzemelerin, yakıtların ve ürün kalite kontrollerinde kullanılır. En yaygın olarak kullanılan termal analiz teknikleri, Termogravimetri (TG/DTG), Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi (DSC) ve Diferansiyel Termal Analiz (DTA)'dır (Gündüz, 2002, GÜLDOĞAN, 2000).

3.6.1.1. Termogravimetrik Analiz Metotları (TG)

Termogravimetrik analiz metotlarında (TG) programlı olarak artırılan (bazen de eksiltelen) bir sıcaklık işlemiyle maddenin kütlesinde meydana gelen kayıp (değişiklik) sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelenir. Zamanın fonksiyonu olarak maddenin kütlesinde meydana gelen azalmayı (bazen arttırmayı) gösteren grafiğe termogram veya termal bozunma eğrisi denir (Toğrul, 1995). TG eğrilerine dayanarak, numunenin ağırlığının ısı enerjisinin etkisiyle nasıl değiştiğini saptamak mümkündür. TG eğrilerinde genellikle üç bölge vardır. Ağırlık artışı bölgesi, ağırlık azalma bölgesi ve ağırlığın sabit kaldığı yatay bölgedir. TG ve DTG'den yararlanarak kömürle ilgili saptanabilen özellikler: Yanma profili, kısa analiz, tutuşma sıcaklığı, piroliz, mineral bileşenleri, sıvılaştırma, hidrojenasyon, ağırlık hız kaybı, kinetik parametreler gibi özellikle belirlenebilir. Yanma profilinden yararlanarak kömürün tutuşma sıcaklığını, maksimum yanma hızının gerçekleştiği sıcaklığı, yanma verimini, yanma hızını, reaktivitesini ve aktivasyon enerjisini saptamak; yanma kinetiğini aydınlatmak mümkündür (Küçükbayrak, 1998). Termogravimetri (TG) ve diferansiyel termogravimetri (DTG) fosil yakıtların yanmasında ve pirolizinde kullanılan yaygın metotlardır. Termogravimeri kütle değişimi ya da kütledeki değişim oranını daima ölçer. DTG bir örnekteki sıcaklık ya da zamanın değişimini ölçer. Bitümlü bir kömür numunesinin TG / DTG yanma profili eğrisinde; (a) ilk ağırlığın düşmeye başladığı ilk sıcaklık (Uçucu Maddenin başladığı sıcaklık, VM), (b) ağırlık oranın düşmeye başladığı ikinci sıcaklık (Sabit Karbon, FC), (c) belirlenen pik sıcaklığı (Pik Sıcaklığı, PT) ve (d) yanmanın başladığı sıcaklık (Yanma Sıcaklığı, BT) Şekil 3.6'da göstermiştir (Othman ve Ark., 2003).



Şekil 3.6. Bitümlü kömürün yanma profili / TG-DTG eğrisi (A = TG ve B = DTG)

3.6.1.2. Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi (DSC)

Kontrollü bir sıcaklık programı uygulanarak, bir bileşik ve bir referans maddenin enerji girdileri arasındaki farkı ölçmektedir. Örnek madde bir referans maddesi ile belli bir sıcaklık programı altında kontrollü olarak ısıtılır veya soğutulur. Bu sırada eğer referans madde de fiziksel yada kimyasal bir değişiklik oluyorsa ya enerji açığa çıkmakta ya da enerji absorplanmaktadır. Dolayısıyla referans madde ve örnek sıcaklıklarını aynı düzeyde tutabilmek için sistem tarafından örnekten ısı alınması veya örneğe ısı verilmesi gerekmektedir. Bu ısı alışverişi, örnek maddenin geçirdiği dönüşümde söz konusu olan enerji değişimi ile aynıdır (Toğrul, 1995).

Diferansiyel tarama kalorimetrisi tekniğiyle diferansiyel termal analiz tekniği arasındaki temel fark, diferansiyel tarama kalorimetresi tekniğinde enerji farkının ölçülmesi, diferansiyel termal analiz tekniğindeyse, sıcaklık farkının ölçülmesidir. Sıcaklık programlaması her iki metotta da aynıdır. Diferansiyel tarama kalorimetrisi, grafikler numune ve referans arasındaki ısı farkının sıcaklığa karşı çizilmesiyle elde edilir. Diferansiyel tarama kalorimetrisi metodu temelde numunenin endotermik reaksiyonlar vermesi varsayımı üzerinde kurulmuştur (Gündüz, 2002).

3.6.1.3. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Diferansiyel termal analiz metodunda, numuneyle bir standart, kontrollü bir sıcaklık programına tabi tutulur ve ikisi arasındaki fark, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür (Gündüz, 2002). Diferansiyel termal analizde; örnek maddenin ve termal olarak inert bir maddenin sıcaklıkları, bunlardan birisi referans olarak ölçülür. Bu sırada örnekte herhangi bir dönüşüm olursa, enerji açığa çıkacağı veya absorplanacağı için sıcaklığı değişmektedir. Bu nedenle örnek maddenin ve referans maddenin sıcaklıkları arasında bir fark ortaya çıkmaktadır (Van Heek, 2000).

DTA'dan yararlanarak kömürle ilgili saptanabilen özellikler: Tahmini yaş, tutuşma sıcaklığı, çeşitli gaz atmosferlerinde karbonizasyon, kendiliğinden tutuşma eğilimi, mineral bileşenleri, minerallerin faz değişimleri, minerallerin erime sıcaklığı, yanma eğrisi, piroliz, sıvılaştırma, hidrojenasyon ve ekzotermik ve endotermik tepkimelerde söz konusu olan ısı gibi özellikle belirlenebilir. Uygun koşulların sağlanmadığı yakma sistemlerinin kullanılması, yenilenemeyen bir enerji kaynağı olan kömürden yararlanma oranının önemli ölçüde düşürmekte ve çevre kirliliğine neden olmaktadır. Endüstriyel kömür yakma sistemlerinin tasarımı yapılırken, o sistemde yakılması planlanan kömürün yanma karakteristiklerini gösteren bazı testlerin yapılması gerekmektedir (Küçükbayrak, 1998). Yanma eğrisinin ekzotermik piki altında kalan alanla kömürün alt ısı değeri arasında kuvvetli bir ilişki mevcuttur. Bu ilişkiden yararlanılarak, kömürün alt ısı değerinin, yanma eğrisi yardımıyla hesaplanması mümkündür. Yanma eğrisi altında kalan alandan, kömür numunesinin ısı değeri ne kadarını hangi sıcaklıkta verdiği de belirlenebilir (Küçükbayrak, 1993). Kömürün içerdiği minerallerin çoğu endotermik olarak ayrıştığından, yanmayı karakterize eden ekzotermik pik/pikler bir ölçüde küçülmektedir. DTA sonucu elde edilen yanma eğrisi ekzotermik ve endotermik tepkimelerin ortak etkileri sonucunda oluşmaktadır (Küçükbayrak, 1998).

Linyit numunelerinin DTA sonucu oluşan yanma eğrileri, genellikle, nem çıkışını karakterize eden ve numunenin nem içeriğiyle orantılı bir büyüklükte olan, bir veya iki endotermik pikten sonra, uçucu maddenin ve onu takip eden sabit karbonun yanmaları sonucu oluşan ısının neden olduğu bir veya iki ekzotermik pik içermektedir. Yanma eğrilerinin bir kısmında ise tek bir ekzotermik pik mevcuttur. Sabit karbon içeriği düşük olan linyit numunelerine ait yanma eğrileri incelendiğinde, uçucu maddeyle sabit karbonun

yanmalarını karakterize eden piklerin birbirinden kesin olarak ayrıldığı; sabit karbon içeriği yüksek olan numunelerde ise numunenin tek bir ekzotermik yanma piki veya kaynaşmış pikler verdiği görülmektedir (Küçükbayrak, 1998).

3.7. Piroliz Kinetiği

Kömürde piroliz sırasında ortaya çıkan ağırlık kayıpları; kullanılan ısıtma hızına bağlı olarak bir termogravimetrik analiz cihazı yardımıyla veya bir tepkime kabında tayin edilebilir. Basit piroliz modellerinde kömürdeki ağırlık kaybı temel alınarak bir veya iki yarışmalı tepkimeden oluşan bir kimyasal tepkime modeli ve kütle transfer etkileri dikkate alınmıştır. Detaylı modellerde , ısıl bozunmanın çeşitli paralel bozunma tepkimelerinin sonucunda gerçekleştiği varsayılmıştır. Karmaşık modellerde ise, tepkime kimyası, kütle aktarımı ve ısı aktarımı etkileri dikkate alınarak modelleme yapılmıştır. Modellerden hesaplanan tepkime hızlarının veya tepkime hız sabitlerinin birbirinden farklılık gösterdikleri bulunmuştur. Bu farklılıklar, farklı kömürlerle çeşitli sistemlerde yapılan deneylerde elde edilen verilerinin değişik varsayımlar kullanılarak modellenmesinin bir sonucudur. Farklı sistemlerde ise, aynı kömür örneği için aynı koşullarda gerçekleştirilen deneylerin çok nadir olarak aynı sonuçlar verildiği bilinmektedir. En çok kullanılan piroliz kinetiği modelinde kömürdeki toplam ağırlık kaybının tek bir birinci dereceden tepkime ile ifade edilebileceği kabul edilmektedir. Bu modeldeki tepkime hız sabiti Arrhenius eşitliği ile ifade edilmektedir (Gönenç Sunol ve Ark., 1994, Göldoğan, 2000).

Belirli zaman aralığında, bir örneğin sıcaklığı sabit bir hızla artırılırken örneğin kütleinde zaman ve sıcaklığa bağlı olarak meydana gelen değişimleri inceleme tekniğidir. TGA eğrisinde basamaklı dehidrasyon gibi bazı karmaşık tepkimeler çok belirgin değildir. Bu sorun DTG eğrisi çizilerek giderilir. TGA eğrisindeki dönüm noktaları, DTG eğrisinde piklere karşılık gelir. DTG eğrisindeki bant alanları, bunlara karşılık gelen kütle azalmaları ile dolayısıyla tepkimeye giren madde miktarıyla doğru orantılıdır ve yarı kantitatif analizlere uygulanabilir (Göldoğan, 2000).

4. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Piroliz deney düzenekleri, kömür örneğinin işlemin başında reaktöre yerleştirildiği kesikli piroliz sistemleri ve sürekli kömür beslemesi yapılan sürekli piroliz sistemleri olarak ikiye ayrılır. Kesikli sistemlerde yapılan çeşitli çalışmalarda, piroliz işlem sıcaklığı 110-1830°C; ısıtma hızı $10^{-4} - 2 \times 10^4$ °C / s; basınç, vakum ile 40 MPa arasında değiştirilmiştir. Kömür örneklerinin boyutları ise 27-3600 µm arasındadır. Sürekli sistemlerde ise, piroliz proses değişkenleri 300-2000°C, $6 \times 10^5 - 4 \times 10^5$ °C / s, 0,1-53 MPa arasında değiştirilmiştir.

Piroliz deneylerinde, kömür örneğinin, tüm örneğini temsil edecek ve ürünün tanınmasına yetecek kadar çok, tekrarlanabilirliği kabul edilebilecek düzeyde tutabilecek kadar az miktarda olması istenir. Sıcaklık-zaman ilişkisinin ölçümü ve kontrollü, ikincil reaksiyonların denetlenmesi ve ürünlerin nicel olarak toplanabilmesi, önem taşır. Kesikli sistemler, süreklilere göre çok daha basit yapıdadırlar. Buna karşılık, ısıtma hızları arttıkça örnek miktarının azaltılması zorunluluğu, özellikle, sıvı ürünlerin tanımlanmasının zorlaştırır. Sürekli sistemlerde, sıcaklık-zaman kontrollü daha kolay olup, oldukça fazla miktarda örneklerle de çalışılabilir. Piroliz alanında yapılmış belli başlı laboratuvar çalışmaları, Tablo 4.1 ve Tablo 4.2' de verilmiştir (Özdoğan ve Ark., 1998).

Türk linyitlerinin ısıl bozunması konusunda MTA'da yapılan bir çalışmada, Kozlu, Soma, Beypazarı, Çan, Seyitömer, Elbistan ve Tunçbilek kömürleri kullanılmıştır. Jenker düzeneğinde ortalama 5°C / dak ısıtma hızı ve 900-950°C son sıcaklık koşullarında yürütülen piroliz deneyleri sonucunda, kuru külsüz temelde, Türk linyitlerinin ortalama olarak % 7-10 katran, % 11-15 bozunma suyu, % 18-34 gaz ve % 38-55 katı artık verdiği gözlenmiştir. Çalışma sonuçlarına göre, 1 kg linyitten 325-410 litre gaz çıktığı gözlenmiş ve gaz bileşiminin ise, hacimce % 11-24 CO₂, % 14-21 CO, % 47-60 H₂ ve % 8-19 CH₄ olduğu saptanmıştır. Gazın ısıl değeri 2500- 3300 kcal / Nm³ arasında hesaplanmıştır. Ülkemizde kömürleri kullanarak yapılan piroliz çalışmaları Tablo 4.3'te verilmiştir (Ekinci ve Ark., 1991).

Tablo 4.1. Kesikli piroliz deney düzeneklerinde yapılan çalışmalar

Araştırmacı	Reaktör Tipi	Reaktörde Kalma Zamanı(s)	Piroliz Sıcaklığı (°C)	İstima Hızı (°C/s)	Basınç (MPa)	Gaz Ortam	Tanecik Boyutu (µm)
ASTM Standart Kısa Analiz	Kroze	420	950	15-20	0.1	Hava(kapaklı)	≤250
Wiser ve Ark.	Kroze	300-72000	400-500	15-20	0.1	N ₂	250-400
Portal ve Tan	Kroze ve Sepet	15-1200	550-1150	0.5-250	0.1	N ₂	≤45-88
Gray ve Ark.	Kroze	420	950-1200	0.3-20	0.1	N ₂	≤200
Kobayashi	Kroze	1800-3600	270-1830	0.5-5	0.1	Ar	27-90
Campbell, Campbell ve Stephans	Sepet	>1800	110-1000	0.056	0.1	Ar, N ₂ , H ₂	1700-3600
Hiteshue ve Ark.	Sabit Yatak	20-900	480-1200	10	1.8-40	H ₂	250-600
Feldkirchner ve Linden, Feldkirchner ve Huebler	Sabit Yatak	10-480	700-930	100-300	3.4-16.8	H ₂ , H ₂ O	840-1000
Jurdgen ve Van Heek, Van Heek ve Ark.	Sabit Yatak	1000-10000	400-1100	0.0001-0.5	0.1-7	He, H ₂ , H ₂ O	≤2000
Vestal ve Ark. Yergey ve Ark.	Sabit Yatak	600-60000	≤100	0.02-2	≤0.5	He, H ₂	37-74
Feldkirchner ve Johnson	Termobalans	<7200	≤925	≤100	≤10	H ₂ , N ₂ , H ₂ O	420-850
Gardner ve Ark.	Termobalans	25-3000	850-950	-	3.5-6.9	H ₂	500-1000
Loinson ve Chauvin	Elektrikli Izgara	0.7	≤1050	1500	Vakum	-	50-80
Rau ve Robertson	Elektrikli Izgara	1-1.5	900-1200	600	0.1	-	250-420
Jüntgen ve Van Heek	Elektrikli Izgara	0.7	≤1000	≤1000	Vakum	-	50-60
Koch ve Ark.	Elektrikli Izgara	7	≤1500	167	Vakum	-	75-630
Mentser ve Ark.	Elektrikli Izgara	0.05-0.15	400-1200	8250	Vakum	-	44-53
Cheong ve Ark.	Elektrikli Izgara	<1-1800	300-1000	≤1000	Vakum	-	90-360
Solomon	Elektrikli Izgara	5-80	≤1000	600	Vakum	-	44-370
Anthony ve Ark, Suuberg ve Ark.	Elektrikli Izgara	0.1-20	400-1100	100-15000	10 ⁻⁴ -10	H ₂ , He, N ₂	53-1000
Blair ve Ark.	Elektrikli Izgara	0.02-20	350-1700	200-20000	0.1	He	510-620
Squires ve Ark., Graff ve Ark.	Kömür Halkalı	1-6 (gaz) 10-30 (katı)	600-1000	650	10	H ₂	≤44

Tablo 4.2. Sürekli piroliz deney düzeneklerinde yapılan çalışmalar

Araştırmacı	Reaktör Tipi	Reaktörde Kalma Zamanı(s)	Piroliz Sıcaklığı (°C)	Isıtma Hızı (°C/s)	Basınç (MPa)	Gaz Ortam	Tanecik Boyutu (µm)
Kobayashi, Kobayashi ve Ark.	Sürekli Akış	0.001-0.22	700-1800	10000-200000	0.1	Ar	38-45
Nsakala va Ark.	Sürekli Akış	0.3	810	8000	0.1	N ₂	50-180
Ubhayaker ve Ark.	Sürekli Akış	0.007-0.07	1500-2000	≤130 000	0.1	CO ₂ , H ₂ O, N ₂	% 70 < 74
Beit ve Ark.	Sürekli Akış	≤1	815-1040	-	0.1-2.8	H ₂ , N ₂	% 70 < 74
Coates ve Ark.	Sürekli Akış	0.012-0.34	650-1370	-	0.1	H ₂ , H ₂ O	≤74
Moseley ve Paterson	Sürekli Akış	0.17-2.5	790-1000	> 1000	5-52	H ₂	100-150
Glenn ve Ark.	Sürekli Akış	2.4-10.4	920-970	-	7-2.4	H ₂ , CO	≤44
Johnson	Sürekli Akış	5-14	480-845	28	1.8-5.2	H ₂ , He	75-90
Fallon ve Steinberg	Sürekli Akış	12-20	450-220	-	10-14	H ₂	≤150
Shapatina ve Ark.	Serbest Düşüş	0.45-14400	≤ 550	-	4.5-49	N ₂	150-200
Moseley ve Paterson	Serbest Düşüş	Çok kısa	840-1000	-	4.5-49	H ₂	100-150
Feldman ve Ark.	Serbest Düşüş	Çok kısa	650-900	-	3.5-20.5	H ₂	150-300
Kobayashi	Serbest Düşüş	~ 1	760-1560	-	0.1	Ar	38-45
Jones ve Ark.	Akışkan Yatak	~ 2400	425-1095	> 1000	0.1	H ₂ O, N ₂	≤1000
Smith ve Wailes	Akışkan Yatak	-	-	-	0.1	N ₂	-
Friedman	Akışkan Yatak	1800-3600	300-650	-	0.1	H ₂ O	250-710
Birch ve Ark.	Akışkan Yatak	500-9500	500-950	-	2.1-4.2	H ₂	150-710
Stone ve Ark.	Akışkan Yatak	10-2500	400-700	-	0.1	N ₂	200-600
Pitt	Akışkan Yatak	10-6000	400-700	-	0.1	-	200-600
Hamrin ve Ark., Maa ve Ark.	Akışkan Yatak	3600-26600	600-870	0.06-0.25	0.1	H ₂ , H ₂ S, N ₂	100-600
Peters, Peters ve Bertling	Karıştırıcı Akışkan Yatak	≤ 0.5-10	600-1100	50-200	0.1	N ₂	1000-1500
Eddinger ve Ark.	Sürekli Akış	0.008-0.04	625-1000	> 2500	0.1	He	6150
Friedman	Sürekli Akış	0.004-2	400-1000	650-4300	0.1	He, H ₂ O, N ₂	≤ 150, 74, 5
Sass	Sürekli Akış	Çok kısa	540-650	10000	0.1	-	25-80
Smith ve Wailes	Sürekli Akış	0.5	400-700	-	0.1	N ₂	-
Baldzioch, Baldzioch ve Hawksiey	Sürekli Akış	0.03-0.11	400-1000	25000-50000	0.1	N ₂	11-73
Kumber ve Gray	Sürekli Akış	0.012-0.11	780-2000	100000-400000	0.1	Ar	23-76
Howard ve Essenhigh	Toz Kömür	0-0.8	200-1550	≤22000	0.1	Hava	% 80 ≤ 74

Tablo 4.3. Türkiye linyitleri üzerine yapılan piroliz çalışmaları

Kömür	Retort	Piroliz Sıcaklığı (°C) ve Isıtma Hızı (°C/dak)	Optimum Katran Verimindeki Değerler (kb) %				Kömür (kkb) %	
			Katı Ürün	Katran	Gaz	Bozunma Suyu	C	H
Adıyaman	Jenker	500*,600,700, 900°C; 5,8°C/dak	40,5	6,6	21,8	23,7	68,3	4,9
Soma	Jenker	500,600*,700, 900 °C; 5,8°C/dak	56,8	7,2	17,5	13,8	79,5	4,8
Armutçuk	Jenker	500*,600,700, 900 °C; 5,8°C/dak	74,5	13,8	6,2	2,3	84,3	5,3
Kozlu	Jenker	500*,600*,700, 900 °C; 5,8°C/dak (* optimum katran verimi)	78,6	10,8	6,6	2,0	87,9	5,2
Beypazarı	-	800 °C; 5,7°C/dak	52,6	5,0	28,9	15,0	43 ^{kb}	3,6 ^{kb}
Beypazarı	-	900 °C; 5°C/dak	47,9	8,5	23,5	11,6	-	-
Çan	Jenker	900-950 °C	50,3	6,8	24,3	14,7	69,9	5,0
Seyitömer	-	800 °C	49,4	2,7	31,6	12,9	53,3	4,0
Seyitömer	Jenker	900 °C	49,4	4,7	18,4	25,8	56,2	4,1
Tunçbilek	-	800 °C	61,4	5,1	21,0	12,8	73,2	5,8
Tunçbilek	Jenker	900 °C	54,9	8,5	22,2	11,2	55,7	3,7
Soma	Jenker	900 °C	54,2	9,5	18,2	12,9	61,7	4,3
Elbistan	GrayKing	600 °C	51,5	4,5	27,5	13,1	60,3	4,9
Elbistan	-	400,600,800°C; 5,8°C/dak	44,9	2,8	42,8	11,6	47,0 ^{kb}	3,3 ^{kb}

kb: külsüz baz

Wyodak kömürünün çözücü ekstraksiyonuna tabi tutarak, n-hekzanda çözünenleri yağlar, toluen de çözünp n-hekzanda çözünmeyenleri asfaltener ve piridin de çözünen, toluende çözünmeyenleri preasfaltener olarak tanımlamışlardır. Ayırma işlemlerinde sıvı kromatografi kullanmışlar ve numuneleri fraksiyonlara ayırmak için çözücüleri Fluoropak kaplı kolona n-hekzan, toluen ve piridin sırasında enjekte etmişlerdir (Boduszynski ve Ark., 1982).

Kentucky bitümlü kömürlerinin üç farklı ısıtma hızında ve inert atmosferde pirolizi yapılarak; özgül ısı değerlerinin 1.21-1.47 J/(g K) aralığında değiştiği belirlenmiştir. En fazla ağırlık kaybı ekzotermik ısı akışının olduğu 300-500°C sıcaklık aralığında gözlenmiş olup; bu sıcaklık aralığının ilk karbonizasyon prosesine ve plastik bölgenin gelişimine karşı geldiği bulunmuştur. İkincil gazlaştırma prosesinin başlamasıyla kok oluşumunun da başladığı tespit edilmiştir (Elder ve Ark., 1984).

Avustralya-Condor bitümlü şisti ile yaptıkları deneylerde şist numunelerinin orijinlerinin farklı olmasının retortlama ile elde edilen yağların kimyasal bileşimi ve piroliz özelliklerini

etkilediğini ve ekstraktan elde edilen yağların alifatik karakter taşıdıklarını, tersine karbon içeriği yüksek numunelerde ise gaz ve yağ verimi bakımından kömüre benzer bir yapı ortaya çıktığını saptamışlardır (Ekstrom ve Ark., 1987).

Argon ve Hidrojen atmosferlerinde 10 farklı kömür 500°C'ye kadar ısıtılarak analiz edildiklerinde, % 30.8-43.7 aralığında bir ağırlık kaybı olduğunu belirlemiştir. 75-118°C ve 375-415°C aralıklarında olan kimyasal reaktivitenin arttığı iki sıcaklık bölgesi belirlenmiştir (Janikowski ve Ark., 1989).

Piroliz bakiyesinin ve sıvının kimyasal yapısı üzerine NMR spektroskopik tekniği ile zamanın ve sıcaklığın etkisi de araştırılmıştır. Burada amaç piroliz sırasında aromatik karbona dönüşen alifatik karbon miktarını hesaplamak, farklı sıcaklıklardaki aromatik karbon türünü elde etmek, ayrıca bitümlü şistte ki olefinik hidrojenin türünü ve miktarını belirlemektir. Düşük sıcaklık ve basınçta elde edilen ürünün, değişik sıcaklık ve ısıtma hızlarında elde edilen ürün ile karşılaştırılması sonucu, düşük ısıtma hızında elde edilen sıvı ürünün yüksek ısıtma hızında elde edilen sıvı ürüne kıyasla daha düşük molekül ağırlığına, viskoziteye, kükürt içeriğine ve daha yüksek H/C atomik oranına sahip olduğu belirlenmiştir (Khan, 1989).

Fischer retortu ve akışkan yataklı bir piroliz ünitesi ile azot ve su buharı akımından çok sayıda Avustralya bitümlü şistlerinin piroliz özelliklerini incelenmiştir. Retortlama sonucu elde ettiği yağ veriminin % 5.3 ile % 15.7 arasında değiştiğini ve bu değişimin numunenin organik karbon ihtivasıyla ilişkili olmadığını ve her iki yöntemde de numunelerdeki kerojen içeriğindeki H / C oranı arttıkça yağ veriminin de arttığını belirlemiştir. Azot atmosferinde yapılan piroliz deneylerinin retortlama işlemine göre % 7, su buhar ile yapılan piroliz deneylerinin ise bir numune dışında % 15 daha fazla yağa dönüştüğünü saptamıştır. Azot ve su buharı ortamında yapılan piroliz deneylerinden elde edilen yağlar, Fischer retortlamasından elde edilenlere oranla daha düşük H / C oranına, daha yüksek kükürt ve azot içeriğine ve kaynama noktası çok daha yüksek fraksiyonlara sahiptir. Azot ortamında yapılan piroliz deneylerinden elde edilen yağlar su buharında elde edilenlere oranla daha yüksek kalitededir (Dung, 1989).

Sıcaklık karşısında ağırlıkça kayıp ve kazançlar ölçülebilmektedir. Kömürde bu kayıplar genellikle uçucu madde kayıplarına karşılık gelmektedir. Düşük kömürleşme derecesine

sahip kömürlerin, yüksek kömürleşme derecesine sahip kömürlere oranla yükseltgenme veya oksitlenmeye daha fazla eğilimli oldukları ve bu tür yükseltgenmiş kömürlerin DTG, TG ve DTA eğrilerinin daha düşük sıcaklıkta ağırlık kaybı gösterdiklerini ve yan karakteristiklerinde de bazı değişimler olduğunu ortaya konmuştur (Bürküt ve Ark., 1991).

Genel olarak bitümlü şistlerin % 50'sine yakın bölümü magnezyum ve kalsiyum karbonatlardan oluşmaktadır. Bu minerallerin kalsine edilmesi halinde, SO₂ tutucu özelliği olduğu bilinmekte ve akışkan yataklarda, SO₂ tutma işlemi için kullanılmaktadır. Oksijensiz yada oksijence fakir bir ortamda piroliz yapıldığı durumlarda (480-540°C) bu minerallerin H₂S tuttuğu bilinmektedir. Piroliz sıcaklığı 760°C dolayına çıkarıldığı zaman, oluşan H₂S'in tümünün tutulabildiği bildirilmektedir (Ekinci ve Ark., 1991).

Düşük nitelikli yakıtların çevreye en az zarar verecek şekilde ve en etkin biçimde kullanılması yolunda son yıllarda hızla yaygınlaşan teknolojilerden birisi piroliz yöntemidir. Piroliz yada retortlama, katı yakıtın içerdiği organik madde ısı etkisiyle sıvı ve gaz hidrokarbonlara, suya ve karbonsal atığa parçalanması prosesidir (Lu ve Ark., 1991).

Turba, linyit, bitümlü kömür ve antrasitin inert ortamda ısıtılmaları sonucunda elde edilen DTA eğrileri farklılıklara göstermektedir. -0.25 mm tane boyutuna indirilmiş turba, linyit kömürü, bitümlü kömür ve antrasiti, 15 °C/dak'lık ısıtma hızıyla ve 30 cc/dak'lık azot akımı altında 1000°C'a kadar ısıtarak DTA eğrilerini elde etmişlerdir (Haykırı-Açma ve Ark., 1993).

Bitümlü şistin retortlanması sonucu toplam dönüşüm ve özellikle sıvı ürün verimini artırma hem ekonomik hem de çevre kirliliğinin önlenmesi açısından istenmektedir. Çok sayıdaki araştırma sonucunda, toplam dönüşümü artırmak için ısıtma hızı, reaktör geometrisi, sürüklenme ortamı, ulaşılan son sıcaklık, bekleme süresi, katı yakıt oranı gibi parametrelerin etkin oldukları görülmüştür (Yılmaz, 1994).

Tunçbilek linyitini çok yüksek ısıtma hızlarında piroliz etmişlerdir. Piroliz ürünlerini gaz kromatografisi yöntemiyle analiz ederek, sıvı ve gaz ürünlerin sabit basınçta sıcaklıkla, sabit sıcaklıkta basınçla değişimlerini incelemişlerdir (Canel ve Ark., 1994).

Kömür pirolizinde, özellikle hidropirolizde, ürünlerin oluşumu ve bileşimi ard arda gelen iki reaksiyon basamağına bağlıdır. Birinci reaksiyonda kömürün katı organik kısmının moleküller yapısı ısıl bozunma ile bozundurulurlar. İkinci reaksiyonlar da ise birinci basamakta oluşan ürünler birbirleriyle veya çevreye gaz atmosferi ile reaksiyona girerler. Bu reaksiyonlar son ürün dağılımının ve piroliz verimini tayin eder. İkinci reaksiyonlar esas olarak kalış süresi, gaz atmosferi ve basınç gibi proses parametreleriyle ilgilidir. Aynı sıcaklıkta hem kömürün ısıl bozunması hem de katran verimini yükseltmek istenilen ürün verimini sağlamaktadır. Bu nedenle piroliz prosesi iki ayrı basamakta incelenmektedir. Birincisi, kömürün 650°C'in altındaki sıcaklıklarda ve orta basınçta (~7,5 MPa) ısıl bozunması, ikincisi ise 400°C'in altındaki sıcaklıklarda 10 MPa'nın üstündeki hidrojen basıncında katalitik katran veriminin artırılmasıdır (Yılmaz, 1994).

Sanayi ve ekonomi için oldukça önemli olan fosil yakıtların pirolizi ve yanma özelliklerinin incelenmesinde termogravimetri, diferansiyel taramalı kalorimetri ve türevsel termogravimetrisinin kullanılması bir çok bilim adamı tarafından büyük ölçüde kabul görmüştür (Kök ve Ark.,1995).

Piroliz deneyleri iki farklı Güney Afrika kömüründen hazırlanan örneklerle gerçekleştirilmiştir. Deneylerde ısıtma hızlarının ve inertinit derişimi artışının ürün dağılımına etkisi incelenmiştir. Güney Afrika kömür numunelerdeki katran ve toplam uçucu madde verimlerinin inertinit derişimi arttıkça azaldığı göstermiştir. İngiltere ve Kuzey Yarımküre kömürlerinden elde edilen bir seri maseralca zengin örnekte de verimlerde azalma gözlenmiştir(Cai ve Ark., 1995).

Dubaw ve Rosenvald, 21 bitümlü kömür örneğinin pirolizini DSC ve TGA teknikleri ile analiz etmişlerdir. Araştırmacılar DSC eğrilerinde üç farklı endotermik aktivite bölgesi belirlemişlerdir. İlk pik 25-150°C; nem kaybına, ikinci pik 400-450°C aralığına karşı gelen ve oldukça geniş bir endotermik pik; uçucu maddenin giderimine ve son pik ise 550°C'in üzerindeki piroliz basamağında sonraki parçalanma ve koklaşma işlemlerine karşı gelmektedir (Kök ve Ark., 1995).

Yapılan başka bir çalışmada, piroliz-gaz kromatograf/kütle spektrometresi sistemi kullanılarak yarı bitümlü ve bitümlü kömürler ve bir Kolombiya kömürünün ısıl dönüşümleri üzerinde çalışılmıştır. Kömürlerin 750°C'de doğrudan flaş pirolizi ile; 400°C'de ısı etkisiyle

buharlaştırma ve 750°C veya 1025°C'deki piroliz basamaklarından oluşan basamaklı pirolizi yapılmıştır. Kömürlerin tek basamaklı ısıl dönüşüm sırasında oluşan uçucu ürünler incelenmiş ve bir kinetik model türetilmiştir (Christiansen ve Ark., 1995).

Ağırlıkça % 0.37-4.90 kükürt içeriğine ve farklı kömürleşme derecelerine sahip birkaç Polonya taş kömürüne TG/DTG çalışmaları yapılmıştır. Kömürler 1000°C'de ve piroliz işlemi sırasında oluşan gaz atmosferinde piroliz edilmişlerdir. Yüksek sıcaklık pirolizi ile kükürt giderme derecesinin; kömürün kömürleşme derecesinin artmasıyla azaldığını göstermiştir. Piroliz işleminde kükürdün uzaklaştırılma etkinliğinin; kömürün içindeki tiyofenik yapıda olmayan kükürdün toplam organik kükürde oranı ile ilgili olduğu gösterilmiştir. Kokedeki toplam kükürt ile başlangıçtaki toplam, piritik ve organik kükürt miktarları arasında doğrusal korelasyonlar bulunmaktadır (Gryglewicz, 1996).

Beypazarı, Seyitömer ve Himmetoğlu bitümlü şistlerin TGA ile izoterm olmayan deney şartlarında integral metod kullanarak piroliz kinetiğini incelenmiş. Himmetoğlu bitümlü şistinden elde edilen yağ veriminin diğer iki numuneye göre daha fazla olduğunu saptamışlardır. Piroliz deneylerinde elde edilen ekstrakt veriminin numunelerin tanecik boyutuna olmadığı, Seyitömer ve Himmetoğlu bitümlü şistin bozunma hızının kritik sıcaklıklarda değiştiği sonucuna varmışlardır (Doğan ve Ark., 1996).

Akışkanlı reaktörde azot atmosferi altında Silopi asfaltinin flash pirolizde desülfürizasyonunu incelemişler. Asfaltit örnekleri 400-550°C sıcaklık aralığında pirolizini yapmışlar. Piroliz sıcaklığında kükürt tipi değişimi, toplam kükürt gidermesini ve uçucu madde değişimini bulmuşlar. Uçucu madde uzaklaşması 550°C piroliz sıcaklığında % 33,6 olarak elde etmişler. 550°C piroliz sıcaklığında piritik kükürt % 36,7, sülfat kükürt % 21,0, organik kükürt % 15,0 ve toplam kükürt % 17,8 olarak gidermişler (Erşahan, 1996).

Kömürlerin termal analizleri üzerinde yapılan birçok çalışma; termal davranış ile kömürleşme derecesi arasındaki ilişkilerin bulunmasına veya karbonizasyon işlemindeki çeşitli basamakların tanımlanmasına yönlendirilmiştir (Kök ve Pamir, 1995, Kök ve Ark., 1997).

Yapılan bir çalışmada, farklı tanecik boyutu, ısıtma hızı ve basınç kullanılarak, bazı deneysel parametrelerin yüksek uçucu madde içeriğine sahip bitümlü kömürlerin pirolizine etkisi

incelenmiştir. İkincil tepkimelerin sonuçları büyük ölçüde etkilediği gözlenmiştir (Seebauer ve Ark., 1997).

Bitümlü şist numunelerini argon gazı akımında sabit yataklı reaktörde piroliz işlemi uygulanmıştır. Farklı sıcaklık zaman aralıklarında oluşan organik maddeleri reaktörden almak için özel bir numune alma tekniğini uygulamışlardır. Piroliz sonucunda oluşan ürünler, kapiler gaz kromatografisi ile analiz ederek toplam ürün oluşumunu sıcaklık ve zamana bağlı olarak tayin etmişlerdir. Uçucu maddelerin en fazla meydana geldiği sıcaklık ~440°C olarak belirlemişlerdir. Piroliz ürünlerinin alifatik hidrokarbon içeriğini belirleyerek C sayısına göre sınıflandırmışlardır (Ballice ve Ark., 1997).

Azot atmosferi altında akışlı reaktörde flash pirolizde Balkaya ve Bolu-Mengen linyitinin desülfürizasyonunu incelenmiştir. Deneyler 450-75°C sıcaklık aralığında yapılmıştır. Piroliz sıcaklığında kükürt tipi değişimi, toplam kükürt gidermesi ve uçucu madde değişimi bulunmuştur. Balkaya linyitinde 750°C'de toplam kükürt gidermesi % 42.2 ve uçucu madde % 72.7 olarak elde etmişler. Bolu-Mengen linyitinde ise aynı sıcaklıkta bu değerler toplam kükürt için % 57.0 ve % 66.8 olarak bulmuşlardır (Erşahan, 1997).

Bitümlü şistlerin karakterizasyonu ile ilgili bir çalışmada ASTM ve Rogers & Morris metodları ile Çan, Himmetoğlu ve Mengen bitümlü şist numunelerinin yanma kinetiğinin tayininde DSC tekniğinden yararlanarak DSC eğrilerinde Çan bitümlü şist numunesi dışındaki örnekler için yanmanın meydana geldiği iki bölge saptamışlardır. Yüksek ısıtma hızında yapılan DSC deneylerinde reaksiyon sıcaklıklarının ve açığa çıkan ısı miktarının da yüksek olduğunu tespit etmişlerdir. İncelene numunelerin kinetik parametrelerini tayin etmek için farklı kinetik modeller kullanarak, bu modellerden yararlanarak aktivasyon enerjilerini tayin etmişlerdir. Aktivasyon enerjisi için ASTM ve Rogers & Morris metodundan elde ettikleri değerler sırasıyla 131,8-185,3 kJmol⁻¹ ve 18,5-48,8 kJmol⁻¹, dür (Kök ve Ark., 1998).

Kömürün C içeriği ile preasfalten / asfalten oranı arasında bir ilişki olduğunu tespit etmişler. FTIR analizlerini yaparak, preasfaltenlerin asfaltenlerden daha fazla termal kararlılığa sahip olduğunu belirlemişlerdir. Preasfaltenlerin ve asfaltenlerin yapılarında hidroksil gruplarının oluşturduğu beş farklı hidrojen bağı bulunduğunu tespit etmişlerdir. Preasfaltenin benzende,

asfaltinin heksandaki çözünürlüğünü fraksiyonların yapılarındaki hidrojen bağından yararlanarak tayin etmişlerdir (Chen ve Ark., 1998).

Termogravimetri (TG/DTG) ile kömür pirolizinde tanecik boyutunun etkisi incelenmiştir. Tüm deneyler 10°C/dak ısıtma hızı ile izotermal olmayan ısıtma koşulları altında, 20-600°C sıcaklık aralığında, azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Farklı boyutlardaki Çayırhan kömürünün TG/DTG eğrileri arasında farklılıklar bulunmuştur. Kinetik parametreler TG/DTG eğrilerinden hesaplanmış ve bu analiz için Arrhenius Modeli kullanılmıştır (Kök ve Ark.,1998).

Beypazarı bitümlü şistini su toluenle ayrı ayrı kritik üstü ekstraksiyona tabi tutulmuş ve iki ayrı çözücü ile yapılan kritik üstü ekstraksiyondan elde edilen ekstrak verimleri ile yağların bileşimini birbiriyle karşılaştırarak, bitümlü şistin krojene dönüşüm yüzdesinin kritik üstü su ekstraksiyonunda kritik üstü toluen ekstraksiyonuna göre daha yüksek olduğu, yağ veriminin ise kritik üstü toluen ekstraksiyonunda daha fazla elde edildiği ve süper kritik su ekstraksiyonunda elde edilen yağları daha fazla miktarda asfaltelik ve polar bileşikler ihtiva ettiği sonucuna varmışlardır. Kritik üstü toluen ekstraksiyonunda kritik üstü su ekstraksiyonun tersine sıcaklığın artmasıyla yağ bileşimindeki polar grupların azaldığını tespit etmişlerdir. Kritik üstü su ekstraksiyonunda elde edilen yağın alifatik fraksiyonundan alken-1' in bulunmadığını ve sıcaklığın kritik üstü toluen ekstraksiyonundan elde edilen yağlardaki alifatik grupların izomerizasyonuna etki ettiğini saptamışlardır. Her iki kritik üstü akışkanda da yağları molekül kütlelerinin sıcaklıktan etkilediği sonucuna varmışlardır (Olukçu ve Ark., 1999).

Moroccan (Timahdit) bitümlü şistini kritik üstü su ekstraksiyonuna tabi tutarak, elde edilen yağ verimleri ve bileşimlerini piroliz yöntemi ile elde edilen yağlarınkiyle karşılaştırmışlardır. Reaksiyon süresi ve sıcaklığın etkisini de araştırmışlardır (Harfi,1999).

Düşük sıcaklık koklaştırılması olarak bilinen bir yöntemle, bitümlü şist bir retort içerisinde ısl parçalanmaya uğratarak anorganik kısmı oluşturulan mineraller uzaklaştırılmaya ve sıvı ürünlere dönüştürülmeye çalışılmaktadır. Bitümlü şistin ısıtılması ya doğrudan retor içerisine hava üfleyerek karbon içeren bakiye şistin yakılmasıyla, ya da önceden ısıtılan ısı taşıyıcıların yardımıyla sağlanmaktadır (Rodriguez ve Ark., 2000).

Soma linyitinin yıkamadan önce ve yıkamadan sonraki yanma karakteri incelenmiştir. Termogravimetrik (TG/DTG) deneyler izotermal olmayan dört farklı fraksiyonda için yapılmıştır. Deneyler 10°C/dak ısıtma hızında hava atmosferinde yaklaşık 900°C'de gerçekleştirilmiştir. TG/DTG eğrileri üç reaksiyon bölgesi göstermiştir. İlk bölge kömür neminin buharlaşmasındandır. İkinci bölge primer reaksiyon olabilir. Üçüncü bölge linyitin içindeki mineral maddelerin bozunması ile ilişkilidir (Özbaş ve Ark., 2000).

Helyum atmosferinde, 5.6 MPa'da ve 580°C'ye kadar olan sıcaklıklarda, değişik kömürleşme derecelerine sahip 12 kömür için diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) eğrileri elde edilerek analiz edilmiş ve kömürlerin pirolizi sırasında ısıl etkilerin antrasitten, bitümlü kömüre kadar olan kömürleşme derecesi aralığında endotermik olduğu belirlenmiştir. Ekzotermik ısılar, sadece yarı-bitümlü kömürler veya linyitlerde gözlenmiştir (Güldoğan, 2000).

Türkiye'deki sekiz bitümlü şist örneğinin ısınma karakterini ve kinetik parametrelerini hem piroliz hem de yanma prosesini izotermal olmayan ısıtma koşullarında termogravimetrilerini (TG/DTG) tayin etmişler. Bir bilgisayar programını geliştirmişler ve termal kinetik bozunmalarını doğruluğunu ve kolaylıklarını yorumlayarak metotları karıştırmışlar. Örneklerin aktivasyon enerjileri beş farklı metotla belirlemişler ve sonuçları belirtmişlerdir (Kök ve Ark., 2000).

Diferansiyel Termal Analiz (DTA) eğrileri, genellikle karmaşık bir tepkimeler zinciri sergiler. Bu tepkimeler, birden fazla ve ard arda gerçekleşen veya aynı anda oluşan kimyasal tepkimelerdir. Eğriler ayrıca, gaz bileşiklerin yapıdan ayrılması ve nemin uzaklaşması gibi bazı olayların analizinde de kullanılmaktadırlar. Kömürler içinde bulunan pirit, markasit, kalsit, kaolenit gibi mineraller tepkime eğrilerini etkileyebilmekte, kendilerine özgü pikler verebilmekte veya kömürlere ait bazı piklerin kaybolmasına neden olabilmektedir. Kontrollü atmosferde yapılan DTA çalışmalarında gaz çıkışları gaz kromatografi sistemine bağlandığı zaman hangi sıcaklıklarda hangi tür gazların çıktığını saptamak mümkündür (Güldoğan, 2000).

Seyitömer bitümlü şisti ve linyitinin enerji ve yakıt potansiyelini araştırmak için şist ve linyit numunelerini belli oranda karıştırarak sabit yatakta pirolizini yapmışlardır. Değişik karışım miktarları, piroliz sıcaklığı artıkça elde edilen ürün dağılımına ve ürünün kimyasal

bileşimine etkisini çalışmışlardır. 520°C sıcaklıkta en fazla % 32'lik bir verime ulaşmışlar ve karışımdaki linyit içeriğinin artmasıyla yağ veriminin azaldığını belirlemişler. Gaz, su ve kok miktarlarının da doğrusal olarak değiştiğini ve elde edilen yağlardaki H / C oranlarının 1.83-1.48 arasında olduğunu göstermişler. Karışımın tabii tutulduğu retortlama işleminden elde edilen yağın kimyasal özelliklerinin ham yağinkiyle benzer olduğunu bulmuşlardır (Şensöz ve Ark., 2000).

El-Lajjun bitümlü şistini 0.07 Ks⁻¹'lik bir ısıtma hızında 698-773 K sıcaklık aralığında retortlama işlemine tabii tutularak, 0.02 kg artık koktan elde edilecek yağın miktarını tayin etmek için kloroform ile sokslet ekstraksiyonu deneylerini yapmıştır. Retortlama deneylerine göre sıcaklığı artmasıyla yağ veriminde % 3.24'ten % 9.77'ye kadar bir artış meydana geldiğini, ekstraksiyon sonucunda ise artık kokun yağ içeriğinin % 8.10'dan % 3.32'ye azaldığını saptamıştır. İzoterm ve izoterm olmayan deney şartlarında yapılan analiz işlemlerinde ise kinetik parametrelerin literatürle uyum içinde olduğunu saptamışlardır (Khraisha, 2000).

Jordan'ın güneyindeki El-Lajjun bitümlü şistini sabit yataklı piroliz reaktöründe 400 ile 620°C' sıcaklığında piroliz etmişler. Hem azot hem de azot/buhar gazı sürüklemişler. Ürün verimlerini ve gaz bileşimini araştırmışlar. Gazlar (H₂, CO, CO₂) ve hidrokarbonlar (C₁ ile C₄) analiz etmişlerdir (Nazzal, 2001).

Kömür piroliz sırasında bir seri kompleks fiziksel ve kimyasal değişmelere maruz kalır. Bu değişimler kömürün yapısına bağlıdır. Beş tür kömürle çalışmışlardır. Bu kömürlerin kimyasal yapılarını FT-IR tekniği ile incelenmiş ve micro kristal yapısını XRD tekniği ile ölçmüşlerdir (Yongkang ve Ark., 2001).

Bitümlü şistler, linyitler ve kömürlerin pirolizle sıvı yakıtlara dönüştürülmeleri sırasında ele geçen ürünlerin daha alt fraksiyonlara ayrılarak karakterize edilmesi oldukça önem kazanmaktadır. Bu tür çalışmalar özellikle ele geçen fraksiyonların karmaşık bir yapı oluşturmaları ve bu yapıdan tüm bileşenlerin tek tek tanımlanmanın güçlüğü nedeniyle kromatografi yöntemleri üzerinde yoğunlaşmaktadır. Bu yöntemler kolon, ince tabaka kromatografileri, GC, FTIR, ¹³C NMR teknikleridir (Sınağ, 2001).

Çin'de kömürün yanması sonucunda çıkan SO_x gazları çevre kirliliğine sebep olmaktadır. Kömürün yanması sırasında çıkan SO_x gazlarını tutmak için CaO , $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$ gibi katkı maddeleri kullanılmıştır. Kömürün pirolizinde kömür yarı kok, uçucu madde (gazlar dahil) ve katrana dönüşür. Ham kömürün fiziksel ve kimyasal özellikleri kömürün pirolizindeki davranışını piroliz şartları (sıcaklık, gaz akışı v.b) belirler. Kalsiyumlu katkı maddeleri, özellikle piroliz ürünlerindeki sülfür dağılımını etkiliyor. Kalsiyum katkı maddeleri kullanılarak kömür pirolizinde $900^\circ C$ 'de sabit yataklı reaktörde sülfür uzaklaştırılabilir (Guan ve Ark., 2003).

Termogravimetri (TG/DTG) ile asfaltitin pirolizinde tanecik boyutunun etkisi ve ısıtma hızı oranını etkisini incelenmiştir. TG/DTG deneyleri beş farklı sıcaklık oranı ile üç farklı tane boyutunu yaklaşık $900^\circ C$ sıcaklıkta azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Örnekleri piroliz kinetikleri Arrhenius Modeli ve ASTM metoduna göre belirlemişler. Piroliz karakterinde ve kinetiklerinde farklı tane boyutu ve ısıtma oranında önemli farklılıklar olduğunu tespit etmişler (Altun ve Ark., 2003).

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Ülkemizde rezerv açısından önemli bir yeri olan Silopi-Harbul, Şırnak-Avgamasya, Şırnak-Segürük asfaltitleri ve Diyarbakır-Hazro kömür örnekleri TGA'ları incelendi ve piroliz deneylerinde sıvı yakıt üretiminin olanakları araştırıldı.

Bu çalışmada, numune alma ve hazırlama, kömürlerin kimyasal analizleri, TGA analizleri, piroliz ve piroliz ürünlerinin karakterizasyonu şeklinde gerçekleştirildi.

Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler:

1. n-pentan (Merck)
2. n-hekzan (Merck)
3. Toluen (Merck)
4. Metanol (Merck)
5. Diklorometen (DCM) (Merck)
6. Susuz Sodyum Sülfat (Na_2SO_4) (Merck)
7. Silikajel (Silikajel 60, 70-230 mesh) (Fluka)
8. Aluminyum oksit (Alumina 9 aktiv, nötral 70-230 mesh) (Fluka)
9. Baryum klorür (BaCl_2) (Merck)
10. Nitrik Asit (HNO_3) (Merck)
11. Hidroklorik asit (HCl) (Merck)

Deneylerde Kullanılan Cihazlar

1. Retsch BB1/A çeneli kırıcı,
2. Bilyeli değirmen,
3. Elek sarsma makinesi Retsch 3D,
4. ASTM elek serisi (6,25,60,120,200 ve 270 mesh),
5. Carlo Erba EA1108 Model element analiz cihazı,
6. Schmadzu TGA-50 Model Termal Analiz cihazı,
7. MATTSON 1000 FTIR Spectrometere

5.1. Numune Alma ve Hazırlama

Silopi-Harbul, Şırnak-Avgamasya, Şırnak-Segürük filonlarında ve Diyarbakır-Hazro kömür ocağından örnek alma yöntemine uygun olarak örnekler alınıp deneylerde kullanılmak üzere stoklandı. Numunelere uygulanan analizler, boyut küçültülme, elek analizi, nem tayini, kül tayini, uçucu madde miktarı tayini, sabit karbon analizi, ısıl değeri tayini ve element analizleri yapıldı.

5.2. Kömürün Öğütülmesi ve Elek Analizi

Havada kurutulmuş numuneler çeneli kırıcıda kırıldı ve bilyeli değirmende öğütme işlemleri yapıldı. Öğütülen numuneler numune azaltma yöntemine göre belli miktarda örnek alınarak elek sarsma makinesi ile elek analizleri yapıldı.

Deneyleerde numuneler beş farklı (- 6 + 25 mesh, -25 + 60 mesh, -60 + 120 mesh, -120 + 200 mesh, -200 + 270 mesh) tane boyutu aralığında hazırlandı.

5.3. Standart Kömür Analiz Yöntemleri

5.3.1. Nem Analizi

Tüvenan kömürün 100 mesh'in altına öğütüldü. Nem miktarı tayin edilecek kömür numunesi tartılıp etüve kondu. 105°C'de etüvede 2 saat bekletilen kömür numunesi, etüvden çıkarılarak tartımı yenilendi. Numunedeki nem miktarı aşağıdaki formül ile hesaplandı.

$$\% \text{ Nem} = \frac{A - B}{B} \times 100$$

A : Etüve konmadan önceki tartım

B : Etüvden çıkarıldıktan sonraki tartım

5.3.2. Kül Analizi

Kül tayini ASTM 3174 standardına göre -120 meshe öğütülmüş kömür örneklerinden yaklaşık 1 gr alındı. 800°C'de 6 saat fırında bekletilmiş porselen krozelerin içine bırakıldı. Önce açıkta yakıldı, sonra 800°C'deki fırında 6 saat bekletildi. Küllerin tartımları alınarak aşağıda gösterilen formüle göre % kül oranları hesaplandı.

$$(\%) \text{ Kül} = \frac{\text{Kalan kül ağırlığı}}{\text{Kömür numunesinin ağırlığı}} \times 100$$

5.3.3. Uçucu Madde Analizi

ASTM 3175 standardına göre - 200 mesh'lik yaklaşık 1 gr kömür numunesi hassas terazide tartıldı. 900°C'de sabit tartıma getirilmiş porselen krozelerin içine bırakılarak önce bek

alevinde yakıldı. Sonra 900°C'deki fırında 7 dakika bekletildi. Ağırlık kaybından yararlanılarak uçucu madde miktarı aşağıda gösterilen formüle göre hesaplandı.

$$(\%) \text{ Uçucu Madde} = \frac{(\text{Kömür Num. Ağı.} - \text{Kalan Mad. Mik.})}{\text{Kömür Num. Ağırlığı}} \times 100$$

5.3.4. Sabit Karbon Analizi

Kömür içindeki hiçbir elemana bağlanamayan karbon içeriğine sabit karbon denir. Bu miktar yaşlı kömürlerde % 98'e çıkarken genç kömürlerde % 38'e kadar düşmektedir. Sabit karbon tayini daha önce bulunan değerlerden yararlanarak hesaplama yoluyla belirlendi. Karbon analizi yapılarak da belirlenebilir.

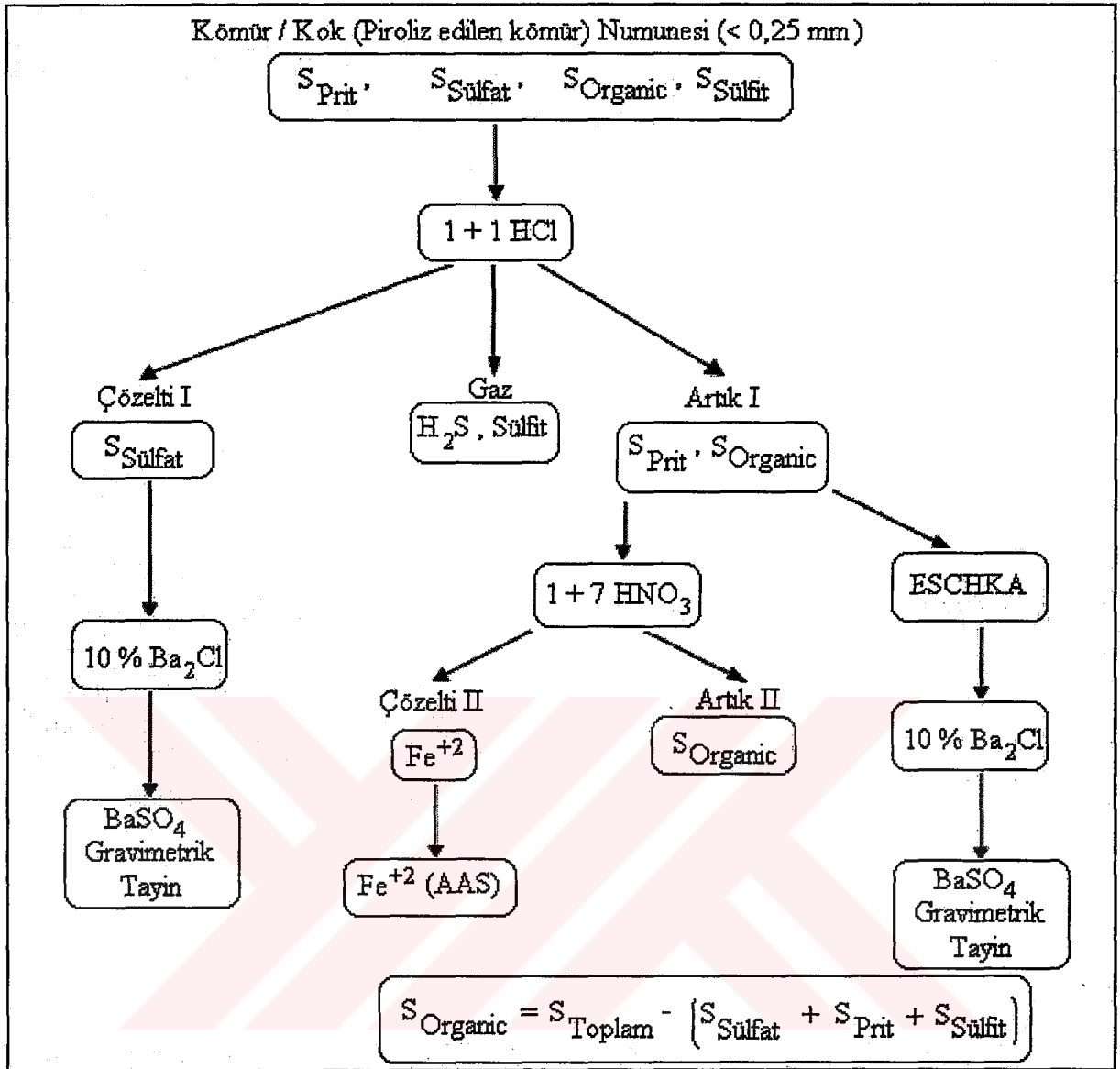
$$\text{Sabit Karbon (\%)} = 100 - (\text{Kül} + \text{Uçucu Madde})$$

5.3.5. Element Analizi

Deneyleerde kullanılan numunenin ve elde edilen fraksiyonların element analizleri "Carlo Erba EA 1108 Model" element analiz cihazı ile yapıldı. Yüksek sıcaklıkta (1000-1100°C) yakma yoluyla örnekteki element yüzdeleri tayin edilmektedir. Yaklaşık 2 mg 'lık örnek, kalay veya gümüş kapsüller içerisine yerleştirilip, örnek yükleme kısmına konmakta, oksijen gazına ulaştığı anda örnek fırına düşüp kül haline dönmektedir. C, H, N, S analizinde yanma sonucu karbon CO₂, hidrojen H₂O, azot N₂ ve kükürt SO₂ gazlarına dönüşmektedir. Oluşan bu gazlar üzerinden numunedeki C, H, N ve S miktarlarını yüzde olarak vermektedir. Kükürt türleri ise (sülfat, piritik, organik) ASTM D2 492-77 standartlarına göre kimyasal analiz yolu ile tespit edildi (Tablo 5.1) (Uzun ve Ark., 2004).

5.3.6. Kükürt Türlerinin Analizi

Kükürt türlerinin (toplam kükürt, sülfat kükürdü, piritik kükürt, organik kükürt) analizleri aşağıda belirtilen yöntemlere göre analizleri yapıldı.



Şekil 5.1. Kömür / Kok deki kükürt türlerini sistematik olarak belirlenmesi

5.3.6.1. Toplam Kükürt Tayini

Toplam kükürdün tayini için element analiz cihazı ve aşağıda açıklanan yönteme göre toplam kükürt tayini yapıldı.

Kömür numunesinden yaklaşık 1 gram örnek alınarak sabit tartıma getirilmiş porselen krozenin içine bırakıldı. Üzerine 4 g sodyum karbonat ve 4 g potasyum permanganat karışımı ile üzeri örtüldükten sonra kroze kapağı kapatıldı ve bir bek alevinde hafifçe ısıtılarak sıcaklığı $800^{\circ}C$ ' ye getirilmiş fırının içinde yarım saat tutuldu. Numune soğutulduktan sonra 100-150 ml. sıcak su bulunan bir behere aktarıldı. Kroze içindeki

kütlenin tamamı yumuşayıp krozeden ayrılincaya kadar iyice ısıtıldı. Süzme işlemi yapıldıktan sonra çözeltinin rengini gidermek için bir miktar etil alkol ilave edilerek renk giderilinceye kadar ısıtıldı. Çözelti ortamına geçen sülfat iyonları sülfat analizinde anlatıldığı şekilde yapıldı.

5.3.6.2. Sülfat Kükürdü Tayini

ASTM D2 492-77 standartlarına göre sülfat kükürdü belirlendi. Havada kurutulmuş -200 mesh'lik kömürlerden 20 gr'lık örnekler alındı. 1000 ml'lik behere konarak üzerine 200 ml HCl (2+3) ilave edildi. Kömürün tamamı ıslanana kadar karıştırıldı. 30 dakika magnetik karıştırıcı ile ısıtıldı. Soğutulduktan sonra üzerine 50 ml saf su ilave edildi. Karıştırılarak 10 dakika bekletildi, süzme işlemleri yapıldı ve saf suyla yıkandı. Yıkanan kömürler süzgeç kağıdı ile beraber bir başka behere aktarıldı. Oluşmuş olan çözeltiye 5 ml derişik NH₃ ilave edilerek ortama geçen demirler çöktürüldü. Çökelek çözeltiden ayrıldı. Çözeltinin pH' sı 1-2 olana kadar HCl ilave edildi. Çözelti ısıtılarak 20 ml 1 M BaCl₂ çözeltisi ilave edildi. BaSO₄ sıcak su banyosunda ya da 1-2 saat bekletilerek BaSO₄ tamamen çöktürüldü. Süzme işlemleri yapıldıktan sonra çökelti 5-6 defa saf su ile yıkandı. Daha önce 750°C'de 2 saat fırında bekletilen porselen krozelerin boş tartımları alınarak BaSO₄ süzgeç kağıdı ile beraber krozelerin içine konarak 750°C'ye getirilmiş fırının içinde 2 saat bekletildi. Ölçümler gravimetrik analizle yapıldı. Aşağıdaki formülden yararlanarak % sülfat kükürt miktarı hesaplandı.

$$\text{Sülfat Kükürdü (\%)} = \frac{(A - B)}{W} \times 13.735$$

A : Çöktürülen BaSO₄'unağırlığı (Porselen kroze ile birlikte)

B : Boş porselenin ağırlığı

W : Alınan kömür numunesinin ağırlığı

5.3.6.3. Piritik Kükürt Tayini

Sülfat kükürdün ekstraksiyonu sonucunda arta kalan kömür numunelerinin üzerine 200 ml HNO₃ (1+7) ilave edildi. Üzeri saat camı ile kapatılarak 30 dakika ısıtıldı. Soğutulduktan sonra süzme işlemleri yapıldı ve 5-6 defa saf su ile yıkandı. Çözeltinin üzerine 10 ml % 35'lık H₂O₂ ilave edildi. Ortama geçebilecek sülfürleri sülfatlara yükseltmek için 5 dakika kaynatıldı. Sonra sülfat kükürdün belirlenmesi işlemlerinde anlatılan yöntemle piritik kükürdün hesaplamaları yapıldı.

5.3.6.4. Organik Kükürt Tayini

Element analiz cihazı yada kimyasal analiz ile kömürün toplam kükürdü belirlendikten sonra, kömürün toplam kükürt değerinden, piritik kükürt ve sülfat kükürdünün çıkarılmasıyla organik kükürt hesaplandı (DÜZ,1995).

$$\text{Organik kükürt (\%)} = \text{Toplam kükürt} - (\text{Piritik kükürt} + \text{Sülfat kükürdü})$$

5.4. Termal Analiz

Termogravimetrik analiz metotlarında (TG) programlı olarak artırılan bir sıcaklık işlemiyle maddenin kütleinde meydana gelen kayıp, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelenir. Zamanın fonksiyonu olarak maddenin kütleinde meydana gelen azalmayı gösteren grafik termogram veya termal bozunma eğrisidir (Toğrul, 1995). TG eğrilerine dayanarak, numunenin ağırlığının ısı enerjisinin etkisiyle nasıl değiştiğini saptamak mümkündür. TG eğrilerinde genellikle üç bölge vardır. Ağırlık artışı bölgesi, ağırlık azalma bölgesi ve ağırlığın sabit kaldığı yatay bölgedir. TG ve DTG 'den yararlanarak kömürle ilgili saptanabilen özellikler: Yanma profili, kısa analiz, tutuşma sıcaklığı, piroliz, mineral bileşenleri, sıvılaştırma, hidrojenasyon, ağırlık hız kaybı, kinetik parametreler gibi özellikle belirlenebilir. Yanma profilinden yararlanarak kömürün tutuşma sıcaklığını, maksimum yanma hızının gerçekleştiği sıcaklığı, yanma verimini, yanma hızını ve aktivasyon enerjisini saptamak; yanma kinetiğini aydınlatmak mümkündür (Küçükbayrak, 1998).

Numunenin termogravimetrik analizi 15 mLdak⁻¹ akış hızındaki azot atmosferinde, Schmadzu TGA-50 Model Termal Analiz cihazında yapıldı. Numuneler oda sıcaklığından başlayarak 10 °C dak⁻¹'lik bir ısıtma hızında 800 °C'a kadar ısıtıldı.

5.5. Piroliz Deneyleri

Asfaltitlerde ve kömürlerde sıvı yakıt eldesi için kullanılan yöntem pirolizdir. Piroliz deneyleri, ASTM 316 paslanmaz çelikten yapılmış retortta gerçekleştirildi. Öğütülen numuneler, 105°C'de 2 saat kurutulup, 15 dak. desikatörde bekledikten sonra 50 gr tartılarak retortta konuldu ve retort fırının içerisine yerleştirildi. Piroliz düzeneğinin diğer birimleri ile gereken bağlantılar yapıldı. Daha sonra sıcaklık ayarlandı. Piroliz sıcaklığı istenilen değere geldikten sonra 180 dakika daha bu sıcaklıkta bekletildi. Deneyler azot atmosferinde yapıldı.

Pirolizde meydana gelen gaz $Pb(NO_3)_2$ çözeltilisinden geçirilerek atmosfere verilmiştir. H_2S gazı $Pb(NO_3)_2$ çözeltilisinde geçirildiği zaman PbS olarak çöker. Deney sonunda sıvı toplama kabında toplanan ürün diklorometanda çözülerek susuz sodyum sülfat ile kurutuldu. Çözücü döner buharlaştırıcıyla uzaklaştırıldıktan sonra sıvı ürün ve su miktarı tayin edildi. Retort içinde kalan katı ürün tartılarak katı ürün verimi belirlendi. Gaz ürünün verimi ve piroliz kaybı toplam kütle denkleğinden hesaplandı. Deneylerde tane boyutunun, kömür türünün ve piroliz sıcaklığının etkisi incelendi. Deneylerde kullanılan fırının ısıtma hız profili Tablo 5.1’de verilmiştir.

Tablo 5.1. Piroliz deneylerinde fırının ısıtma hız profili

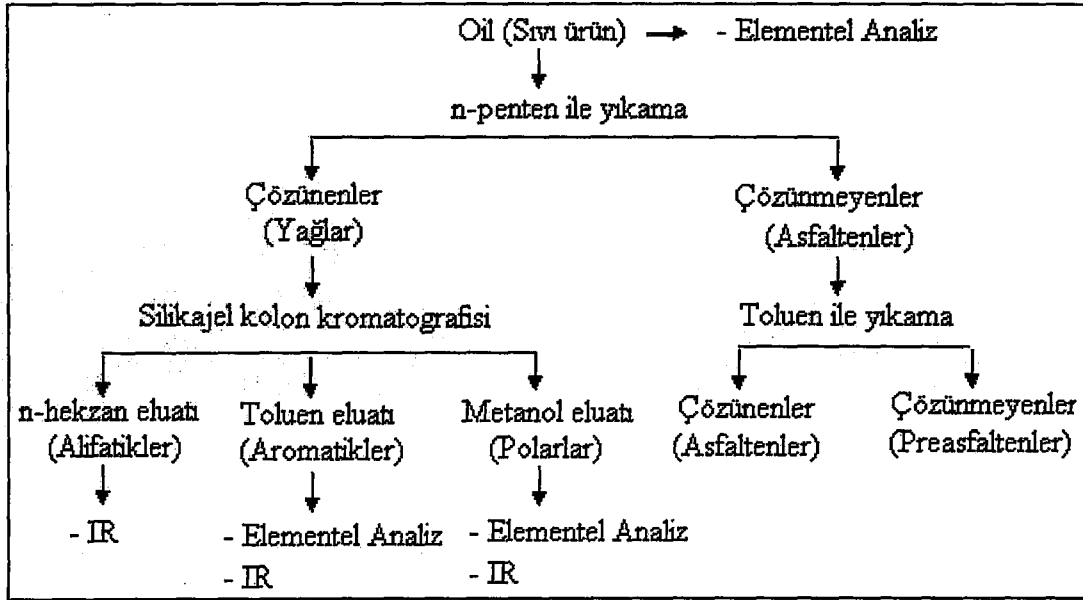
Deney Başlangıcından İtibaren Geçen Süre (dak.)	Sıcaklık (°C)
0	25
5.1	50
7.2	100
8.2	150
9.2	200
10.1	250
10.5	300
11.4	350
12.2	400
13.1	450
13.5	500
14.4	550
15.4	600
16.4	650
17.5	700
19.1	750
20.5	800
22.5	850
25.2	900

5.6 Piroliz Sıvısının Fraksiyonlara Ayrılması

5.6.1. Kolon Kromatografisi

Piroliz sonucunda kömürden elde edilen sıvı ürünlere uygulanan yöntemden hareketle bitümlü şist ve linyit sıvı ürünü için modifiye edilmiş fraksiyon yöntemi kullanıldı (Şekil 5.2.).

Piroliz sonucunda elde edilen sıvı ürünün suyu ayrıldıktan sonra, önce n-pentan sonra toluen çözücüleri kullanılarak, sırasıyla yağ, asfaltan ve preasfaltan fraksiyonlarına ayrıldı. Daha sonra n-pentanda çözünen (yağ) silikajel kolon kromatografisine tabi tutuldu. n- hekzan, toluen ve metanol yardımı ile sırasıyla alifatik, aromatik, polar kısımlara ayrıldı.



Şekil 5.2. Piroliz ürünlerin fraksiyonlara ayrılması

Deneylerde öncelikle kolon dolgu maddeleri (silikajel 60, 70-230 mesh ve alüminyum oksit 70-230) kolona tatbik edilmeden önce aktive edildi. Bunun için silikajel 200°C'de, alüminyum oksit ise 350°C'de bir gece bekletildi. Daha sonra alt kısımda silikajel ve üstünde ise alüminyum oksit olacak şekilde hekszanda çözölen bu iki madde ile kolon dolduruldu. Yaklaşık 2 g yağ numunesi bir pastör pipetle kolona tatbik edildi ve kolona n-hekzan ilave edilerek alifatik fraksiyonlar toplanmaya başlandı. Bu arada deney tüplerine toplanan alifatik grupları ihtiva eden çözeltiye belli aralıklarla ince tabaka kromatografisi uygulanarak alifatik fraksiyonların gelişinin sona erip ermediğine karar verildi. Daha sonra aynı işlemler sırasıyla aromatik grupların eldesi için toluenle ve polar gruplar içinde metanolla tekrarlandı. Toplanan eluatlara döner buharlaştırıcıda çözöcü uzaklaştırıldı ve yüzde miktarları hesaplandı. Elde edilen fraksiyonların FTIR spektroskopisi ve element analiz cihazı ile analizleri yapılarak bu grupların özelliklerindeki değişmeler araştırılarak yorumlandı.

Değişik kömürlerin sıvılaşıabilme özelliğini belirlemede önemli bir parametre H / C oranıdır. Kömürler için bu oranın düşük olduğu bilinmektedir. H / C atom oranı linyit için 0.8, bitümlü kömür için 0.5-0.9, kerojen için 1.5, benzin için 2.0-2.2 ve 6 numaralı fuel-oil için 1.3-1.6'dır.

5.6.2. İnfrared Spektroskopisi Analizleri

Piroliz deneylerinde elde edilen sıvı ürün fraksiyonlarının fonksiyonel gruplarının belirlenmesi amacıyla IR spektrumları MATTSON 1000 FTIR Spectrometere cihazı ile alındı.

6. DENEYSEL SONUÇLAR

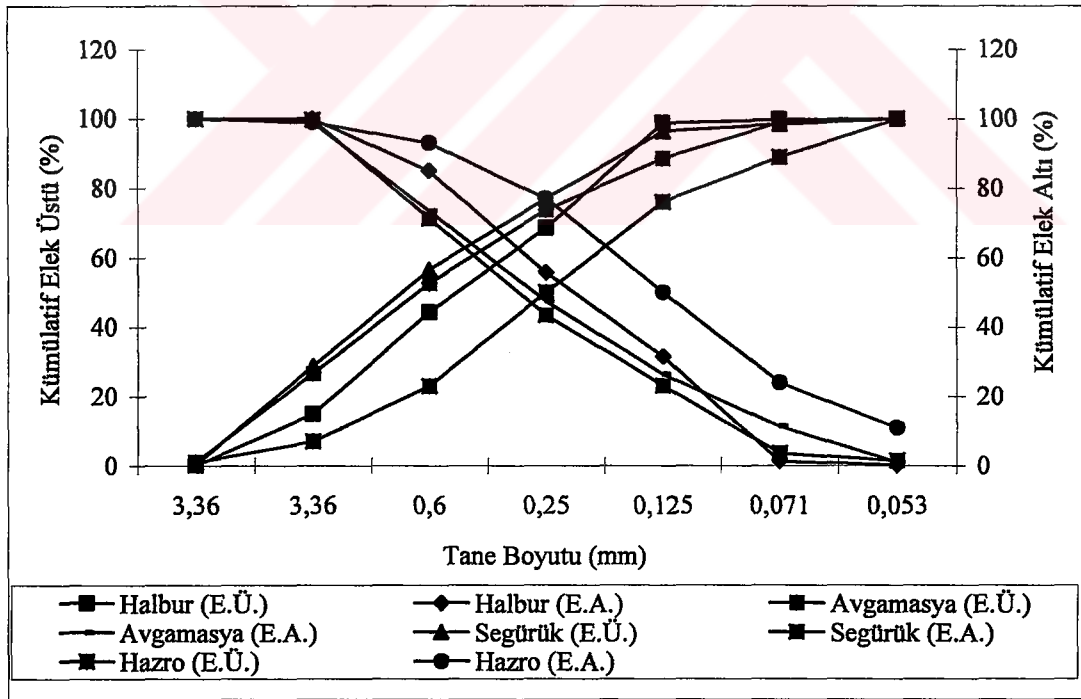
Deneysel çalışmalar, numune alma ve hazırlama, boyut analizleri, kömürlerin kimyasal analizleri, TGA analizleri ve piroliz deneyleri şeklinde gerçekleştirildi.

6.1. Tüvenan Kömürün Elek Analizi

ASTM standartlarına göre havada kurutulmuş kömür örnekleri çeneli kırıcıda kırıldı ve bilyeli değirmende öğütme işlemleri yapıldı. Numune azaltma yöntemine göre 500 gr örnek alınarak elek sarsma makinesi ile 15 dakikada şu boyutlarda elek analizi yapıldı.

	+	6 mesh		+	3.36 mm
-6	+	25 mesh	-3.36	+	0.60 mm
-25	+	60 mesh	-0.60	+	0.25 mm
-60	+	120 mesh	-0.25	+	0.125 mm
-120	+	200 mesh	-0.125	+	0.071 mm
-200	+	270 mesh	-0.071	+	0.053 mm

Elek analizinde her bir elekte kalan numunelerin tartımı yapıldı. Elek altı ve elek üstü değerleri hesaplandı (Tablo 6.1, Şekil 6.1).



Şekil 6.1. Harbul, Avgamasya, Segürük asfaltiti ve Hazro kömürünün tane sınıfına göre elek altı (E.A.) ve elek üstü (E.Ü.) değerlendirme grafiği

6.2. Tüvenan Kömürlerin Tam Kimyasal Analizleri

Kömürün; nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon içerikleri, kısa analiz sonucu saptanan özelliklerini; karbon, hidrojen, azot, kükürt ve oksijen içerikleri ise elementel analiz sonucu saptanan özelliklerini oluşturmaktadır. Kısa analiz sonuçlarını ASTM standartlarına göre hesaplandı. Elementel analiz sonuçlarını ise element analiz cihazı ile belirlendi. Kömürlerin tam kimyasal analiz sonuçları Tablo 6.2’de verilmiştir.

Tablo 6.2. Harbul, Avgamasya, Segürük asfaltitleri ve Hazro kömürünün kimyasal analiz sonuçları

KİMYASAL ANALİZLER	ASFALTİT Ağırlık (%)			KÖMÜR Ağırlık (%)
	Harbul	Avgamasya	Segürük	Hazro
Kükürt Türleri				
Toplam Kükürt	7.017	6.891	6.746	7.540
Piritik Kükürt	1.500	2.000	2.353	5.234
Sülfat Kükürdü	0.264	0.290	0.320	0.095
Organik Kükürt	5.253	4.601	4.073	2.211
Element Analizleri				
Karbon	54.079	51.436	46.775	64.284
Azot	0.764	0.910	0.762	1.020
Hidrojen	5.122	3.868	4.406	4.708
Kısa Analizler				
Nem	0.630	1.260	0.620	1.537
Kül	32.490	39.070	40.800	18.310
Sabit Karbon	20.140	25.080	24.860	32.353
Uçucu Madde	46.740	34.590	33.720	47.800
Isıl değeri k.cal.kg ⁻¹	6276.253	5630.318	5430.827	6964.848

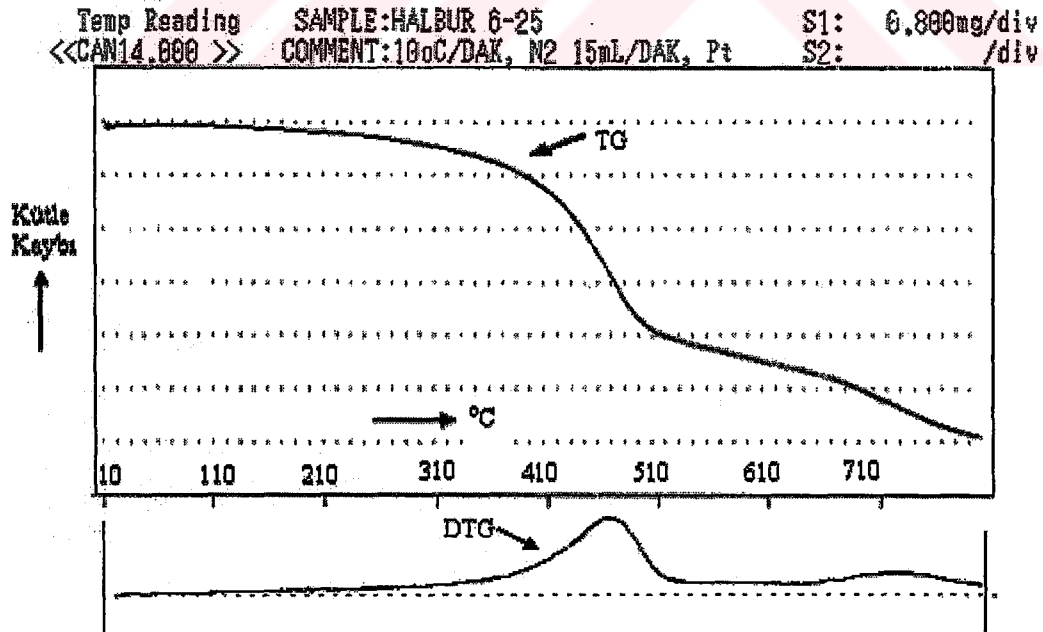
6.3. Numunelerin Termal Analizi (TGA)

Tez çalışmasının bu bölümünde Harbul, Avgamasya, Segürük asfaltinin ve Hazro kömürünün beş farklı (- 6 + 25 mesh, -25 + 60 mesh, -60 + 120 mesh, -120 + 200 mesh, -200 + 270 mesh) tane boyutu aralığında TGA'ları incelendi. Numunelerin termogravimetrik analizi 15 mL.dak⁻¹ akış hızındaki azot atmosferinde, Schmadzu TGA-50 Model Termal Analiz cihazında yapıldı. Numuneler oda sıcaklığından başlayarak 10°C dak⁻¹'lik bir ısıtma hızında 800°C'a kadar ısıtıldı.

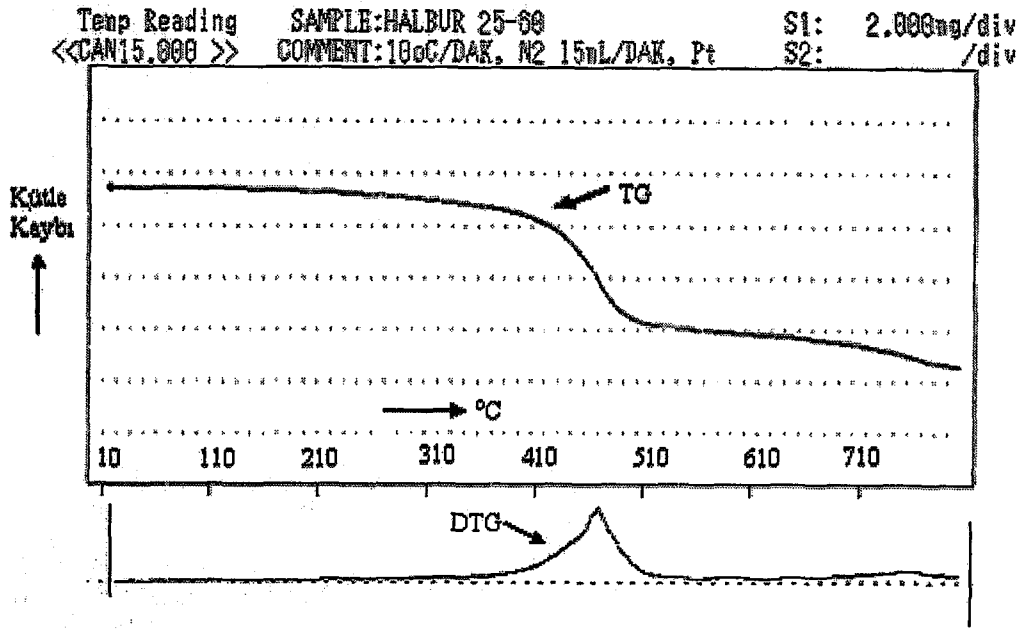
Örneklerin termogravimetrik analizleri ile ilgili koşullar aşağıda verilmiştir.

Cihaz	: Shimadzu TGA-50 Model Termal Analiz
Isıtma Hızı	: 10°C/dak
Atmosfer	: Dinamik Azot
Gaz Akış Hızı	: 15 mL.dak ⁻¹
Örnek Miktarı	: Maksimum 20 mg
Isıtma Sınırları	: Oda Sıcaklığı-800°C
Tane Boyutu	: -3.36 + 0.60 mm, -0.60 + 0.25 mm, -0.25 + 0.125 mm, -0.125 + 0.071 mm, -0.071 + 0.053 mm.

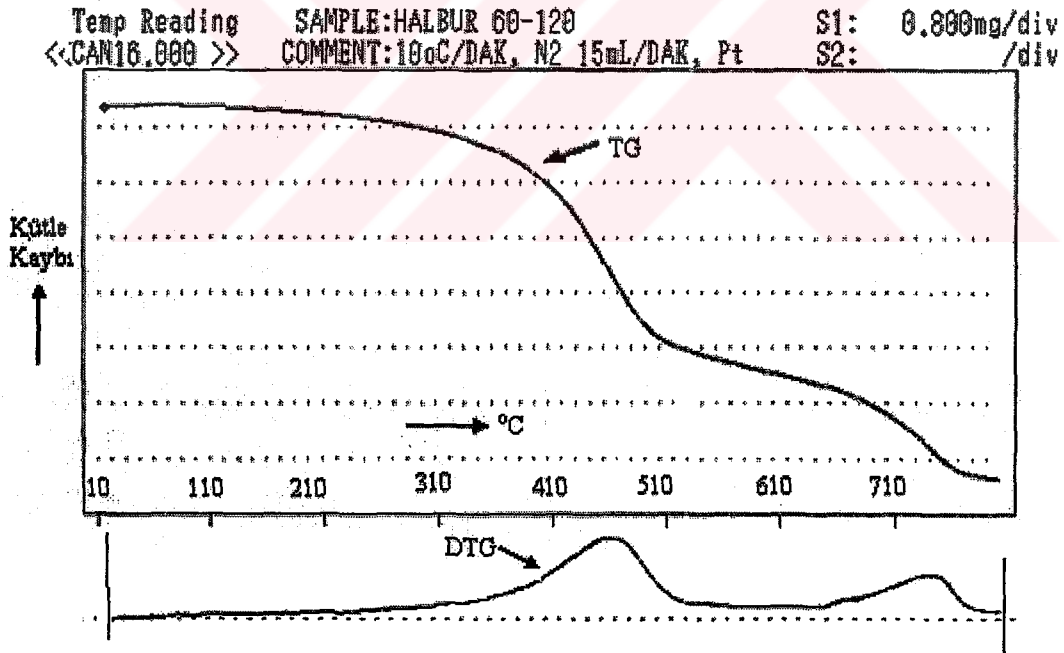
Harbul asfaltinin tane boyutuna göre TG-DTG eğrileri Şekil 6.2, 6.3, 6.4, 6.5, 6.6'da verilmiştir.



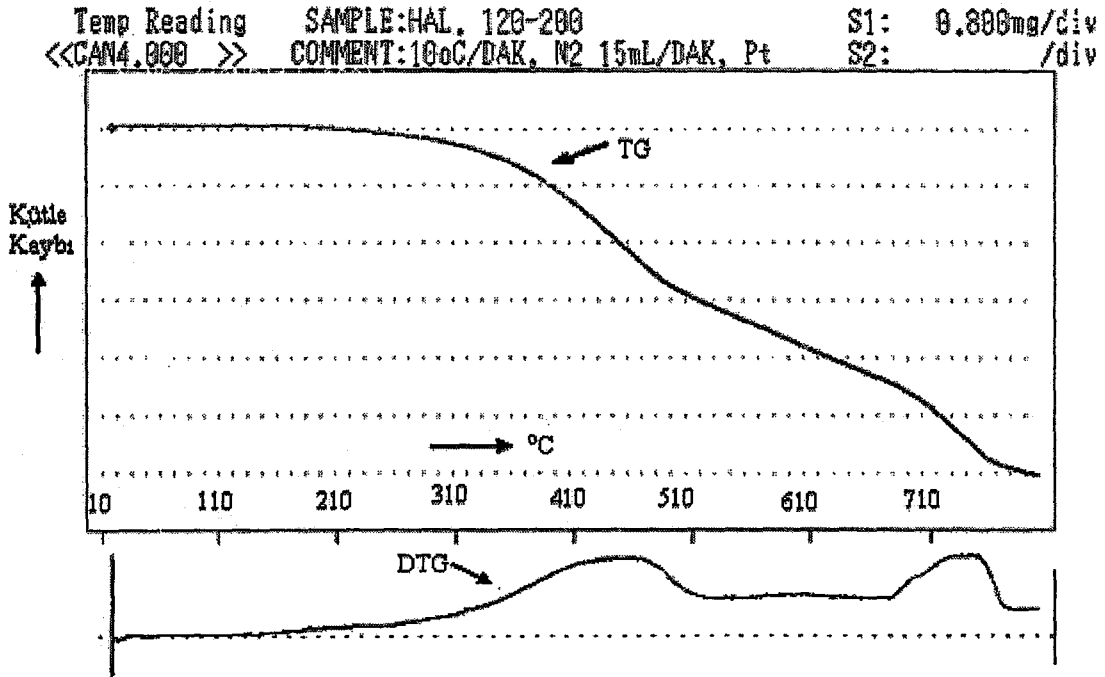
Şekil 6.2. -3.36 + 0.60 mm tane boyut aralığındaki Harbul asfaltinin pirolizinde elde edilen TG-DTG diyagramı



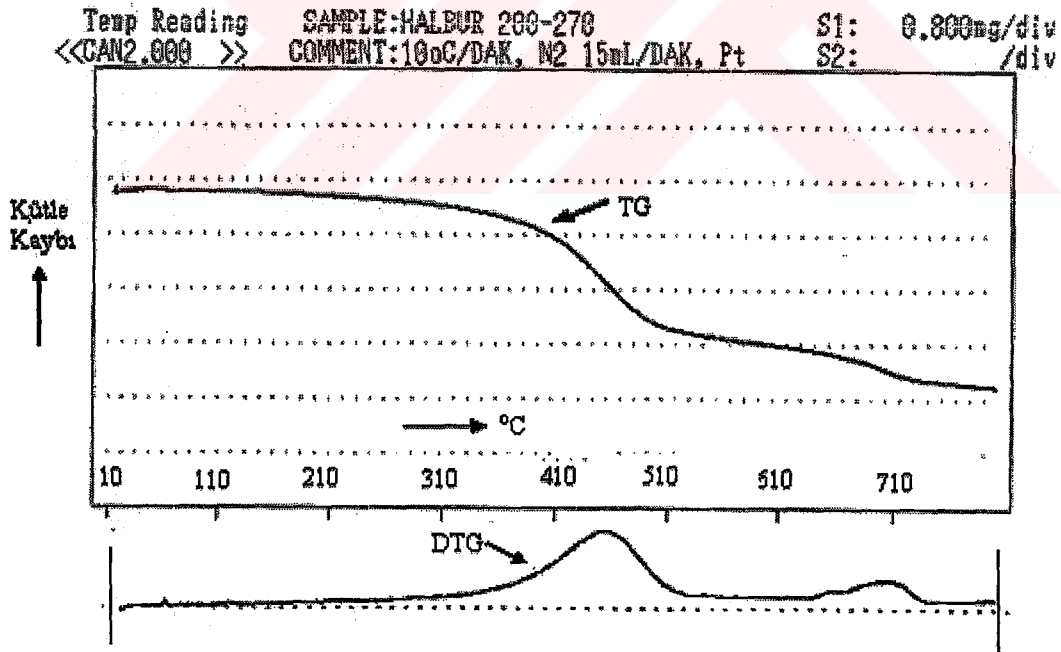
Şekil 6.3. -0.60 + 0.25 mm tane boyut aralığındaki Harbul asfaltinin pirolizinde elde edilen TG-DTG diyagramı



Şekil 6.4. -0.25 + 0.125 mm tane boyut aralığındaki Harbul asfaltinin pirolizinde elde edilen TG-DTG diyagramı



Şekil 6.5. -0.125 + 0.071 mm tane boyut aralığındaki Harbul asfaltitinin pirolizinde elde edilen TG-DTG diyagramı



Şekil 6.6. -0.071 + 0.053 mm tane boyut aralığındaki Harbul asfaltitinin pirolizinde elde edilen TG-DTG diyagramı

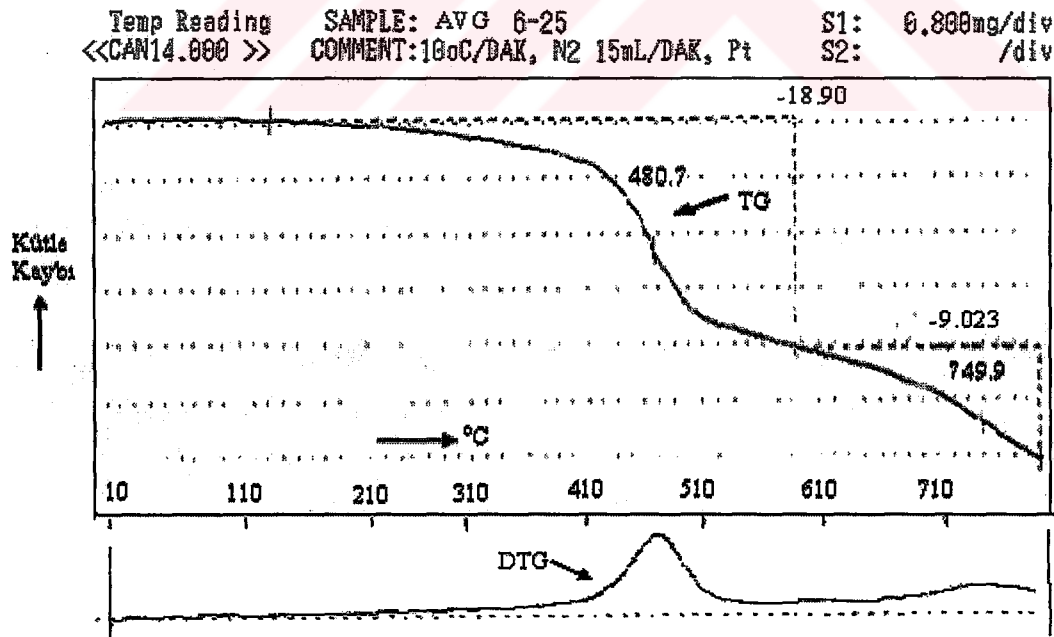
Harbul asfaltinin DTG eğrilerinde yapıdaki nemin uzaklaşmasından sonra, uçucu bileşenlerin giderilmesine karşı gelen bir maksimum tepe noktası değeri gözlenmektedir. Harbul asfaltinin TG ve DTG eğrilerinden iki basamaklı bozunma gözlemlendi. Buna göre Harbul asfaltiti için, I. ve II. bölge için kütle kaybı yüzdeleri ve bozunmanın maksimum olduğu sıcaklık değerleri Tablo 6.3'te verilmiştir.

Harbul asfaltiti en yüksek uçucu madde giderilmesinin gözlemlendiği sıcaklık yaklaşık olarak I.Bölge 455-471°C, II.Bölge 735-745°C aralığında değişmektedir.

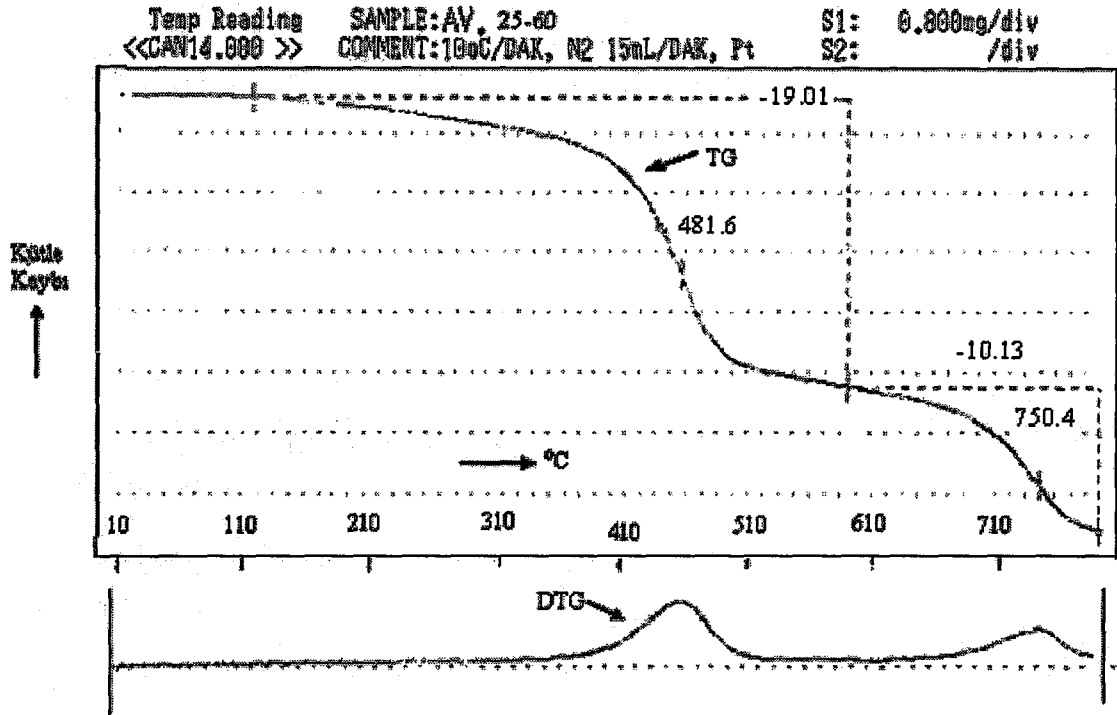
Tablo 6.3. Harbul asfaltinin tane boyutuna göre pik sıcaklığı ve yüzde bozunma miktarları

TANE SINIFI (mm)	I. BÖLGE		II. BÖLGE	
	Pik Sıcaklığı (°C)	Kütle Kaybı (%)	Pik Sıcaklığı (°C)	Kütle Kaybı (%)
-3.36+0.60	467.3	28.64	724.2	9.58
-0.60+0.25	470.2	35.79	756.0	8.40
-0.25+0.125	462.5	27.15	741.1	11.11
-0.125+0.071	456.1	25.77	738.0	15.53
-0.071+0.053	456.0	29.67	707.3	8.40

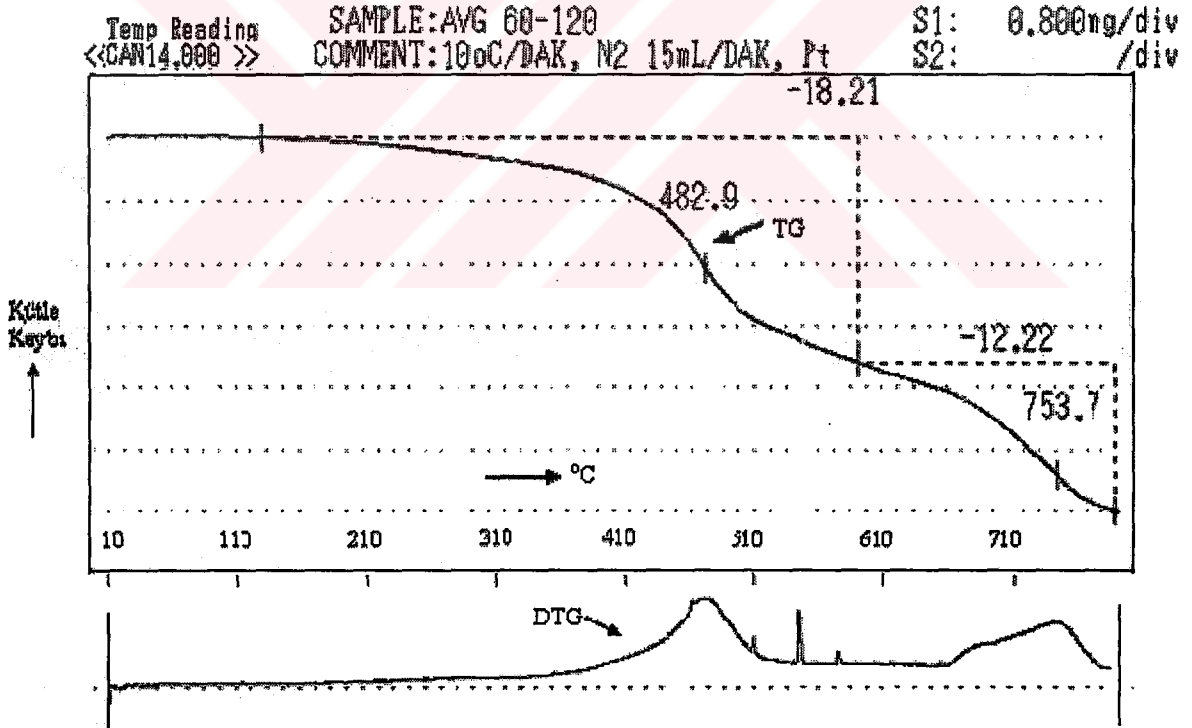
Avgamasya asfaltinin tane boyutuna göre TG-DTG eğrileri Şekil 6.7, 6.8, 6.9, 6.10, 6.11'de verilmiştir.



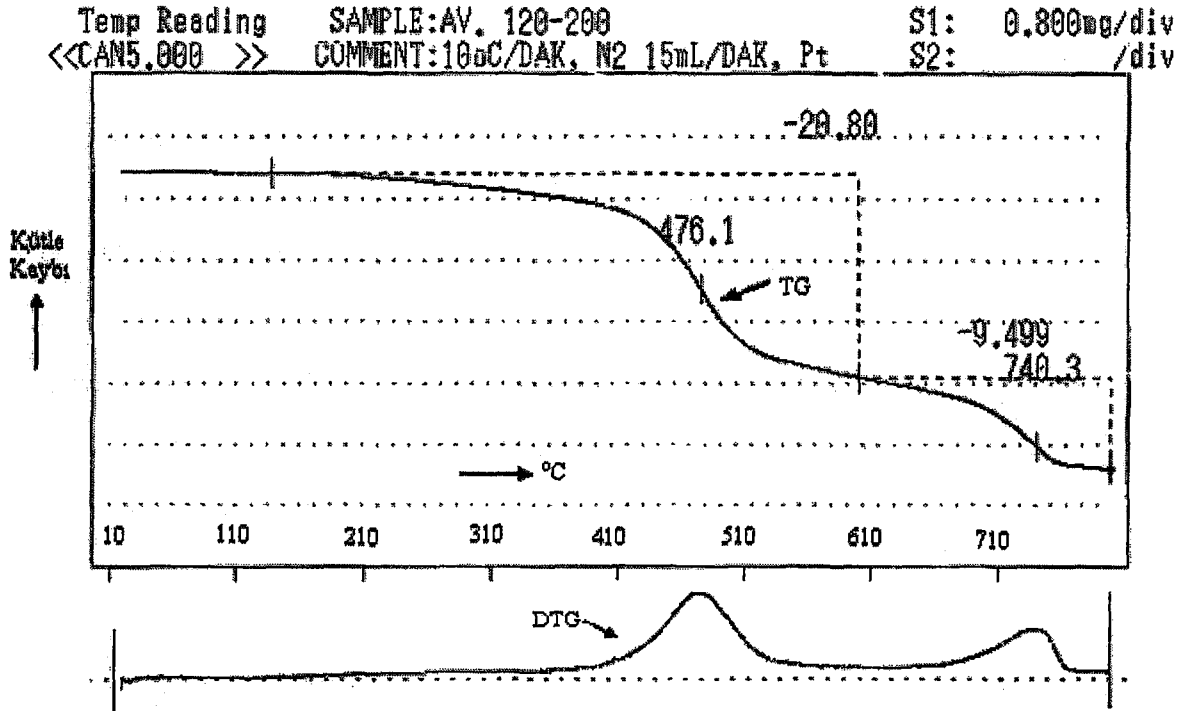
Şekil 6.7. -3.36 + 0.60 mm tane boyut aralığındaki Avgamasya asfaltinin pirolizinde elde edilen TG-DTG diyagramı



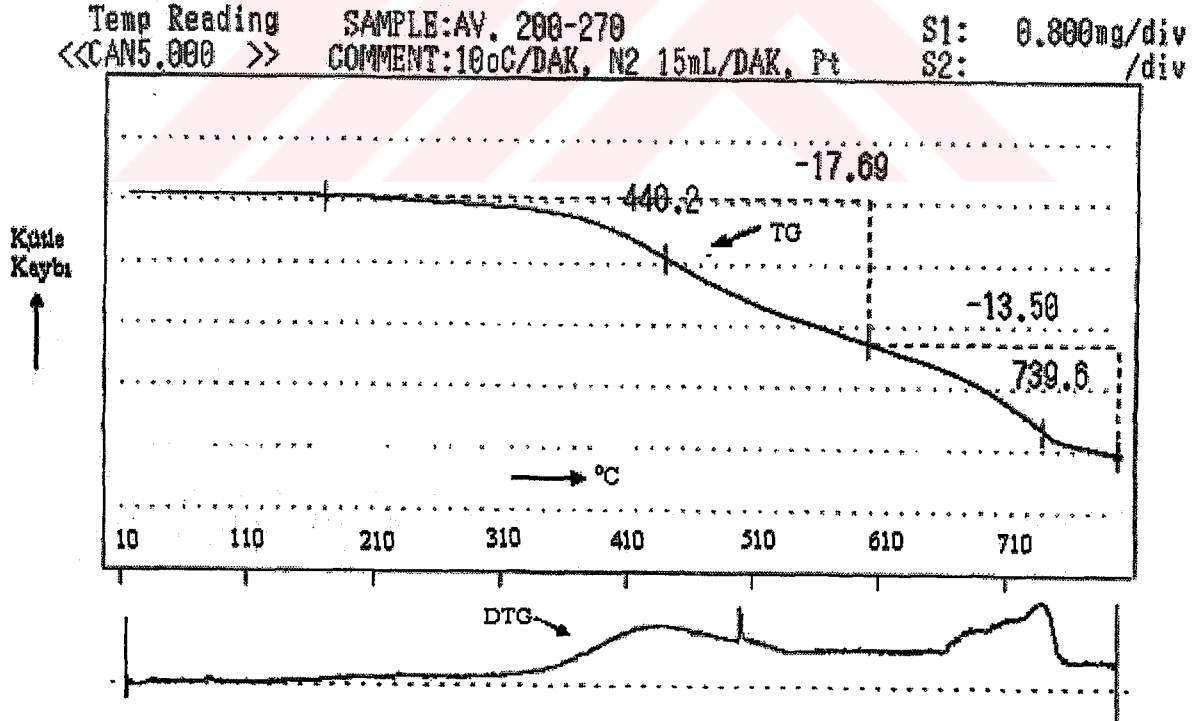
Şekil 6.8. -0.60 + 0.25 mm tane boyut aralığındaki Avgamasya asfaltinin pirolizinde elde edilen TG-DTG diyagramı



Şekil 6.9. -0.25 + 0.125 mm tane boyut aralığındaki Avgamasya asfaltinin pirolizinde elde edilen TG-DTG diyagramı



Şekil 6.10. -0.125 + 0.071 mm tane boyut aralığındaki Avgamasya asfaltitinin pirolizinde elde edilen TG-DTG diyagramı



Şekil 6.11. -0.071 + 0.053 mm tane boyut aralığındaki Avgamasya asfaltitinin pirolizinde elde edilen TG-DTG diyagramı

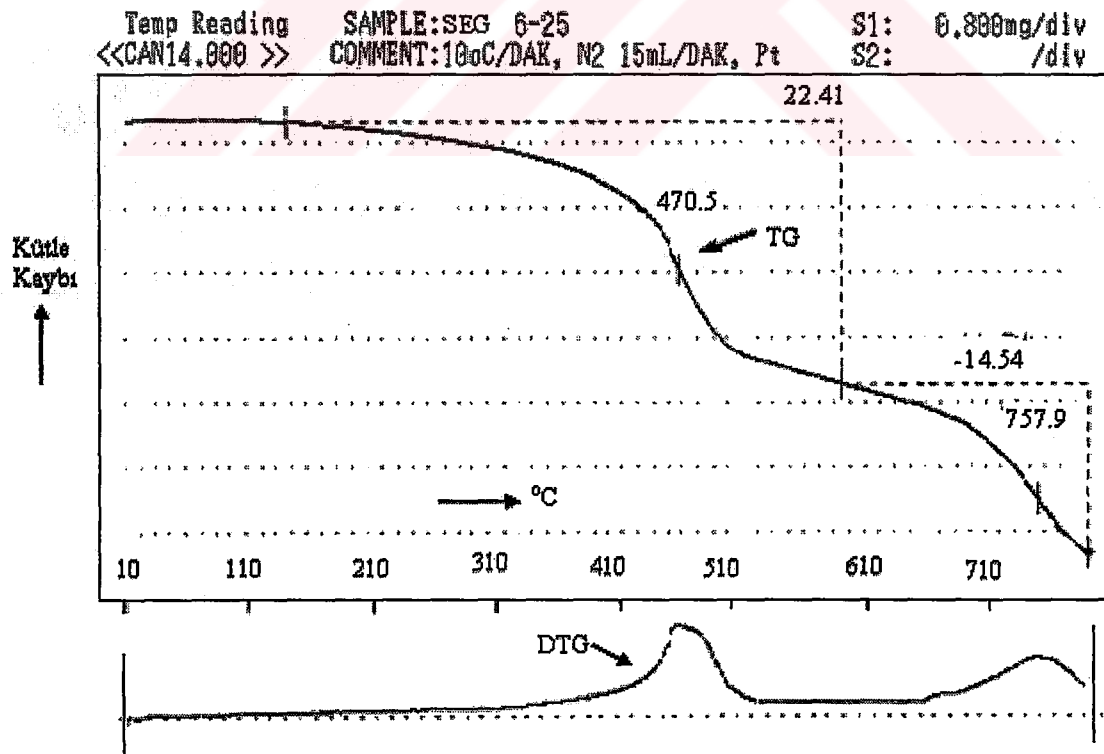
Avgamasya asfaltinin DTG eğrilerinde yapıdaki nemin uzaklaşmasından sonra, uçucu bileşenlerin giderilmesine karşı gelen bir maksimum tepe noktası değeri gözlenmektedir. Avgamasya asfaltinin TG ve DTG eğrilerinden iki basamaklı bozunma gözlemlendi. Buna göre Avgamasya asfalti için, I. ve II. bölge için kütle kaybı yüzdeleri ve bozunmanın maksimum olduğu sıcaklık değerleri Tablo 6.4'te verilmiştir.

Avgamasya asfaltinin en yüksek uçucu madde giderilmesinin gözlemlendiği sıcaklık yaklaşık olarak I.Bölge 470-485°C, II.Bölge 730-750°C aralığında değişmektedir.

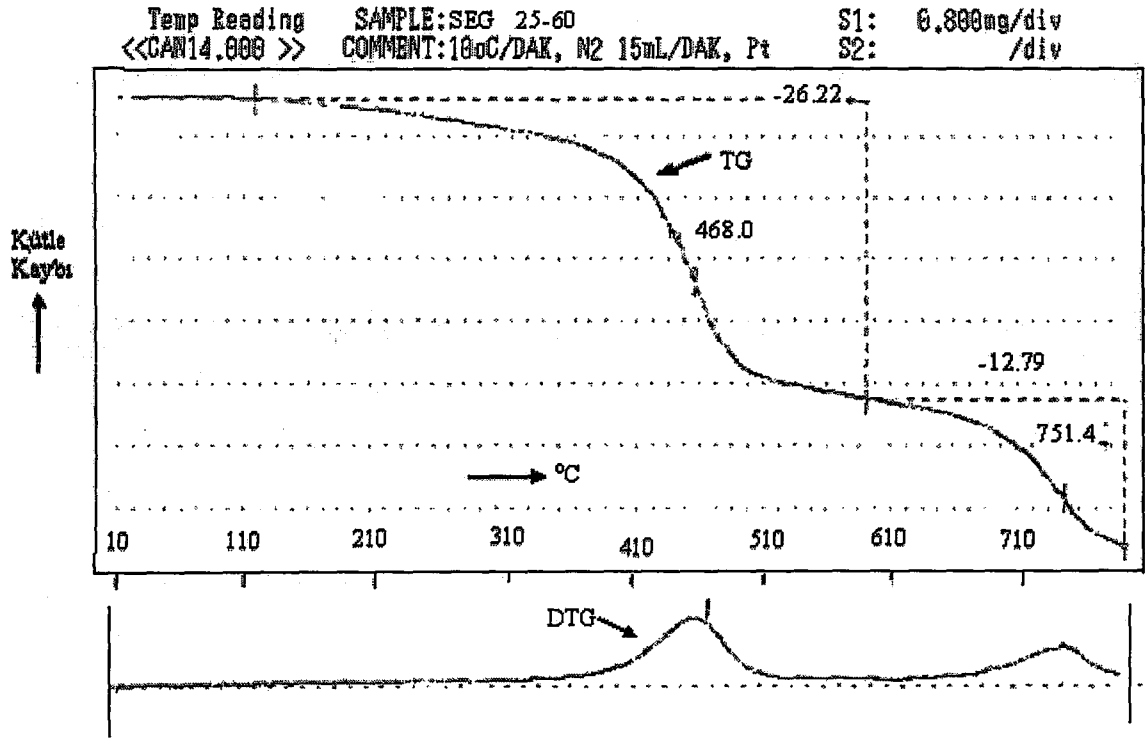
Tablo 6.4. Avgamasya asfaltinin tane boyutuna göre pik sıcaklığı ve yüzde bozunma miktarları

TANE SINIFI (mm)	I. BÖLGE		II. BÖLGE	
	Pik Sıcaklığı (°C)	Kütle Kaybı (%)	Pik Sıcaklığı (°C)	Kütle Kaybı (%)
-3.36+0.60	480.7	18.90	749.9	9.023
-0.60+0.25	481.6	19.01	750.4	10.13
-0.25+0.125	482.9	18.21	753.7	12.22
-0.125+0.071	476.1	20.80	740.3	9.49
-0.071+0.053	446.2	17.69	739.6	13.50

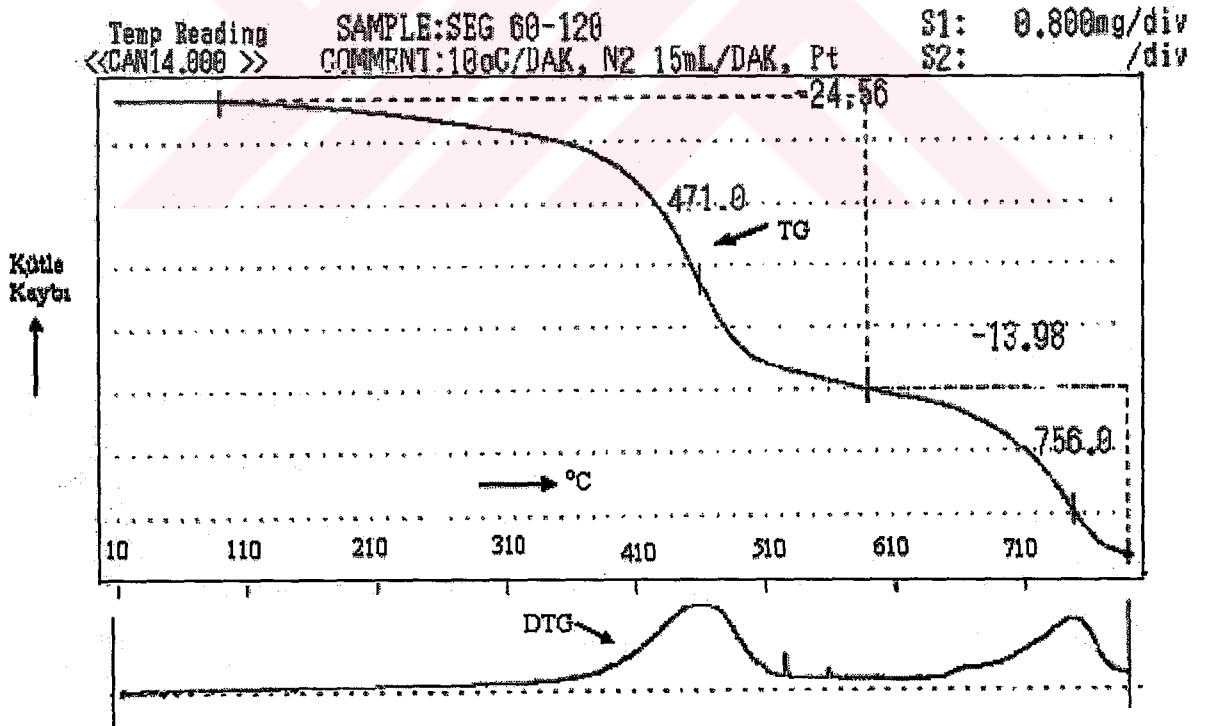
Segürük asfaltinin tane boyutuna göre TG-DTG eğrileri Şekil 6.12, 6.13, 6.14, 6.15, 6.16'da verilmiştir.



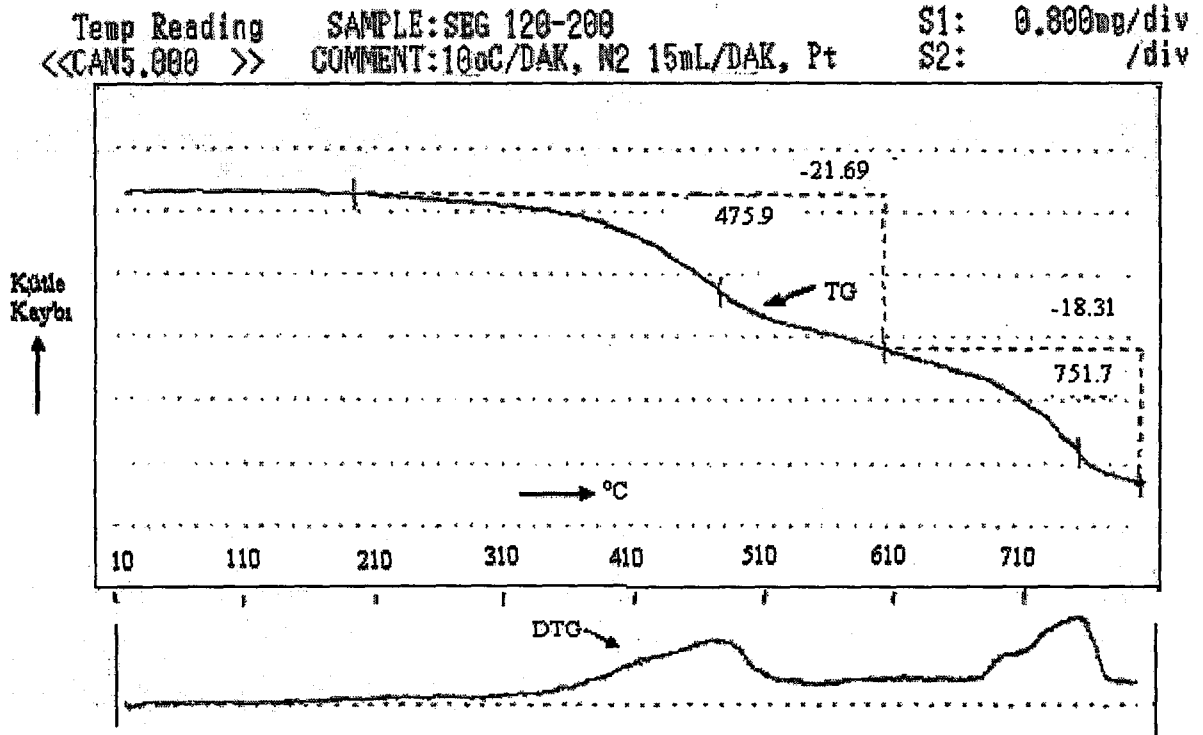
Şekil 6.12 -3.36 + 0.60 mm tane boyut aralığındaki Segürük asfaltinin pirolizinde elde edilen TG-DTG diyagramı



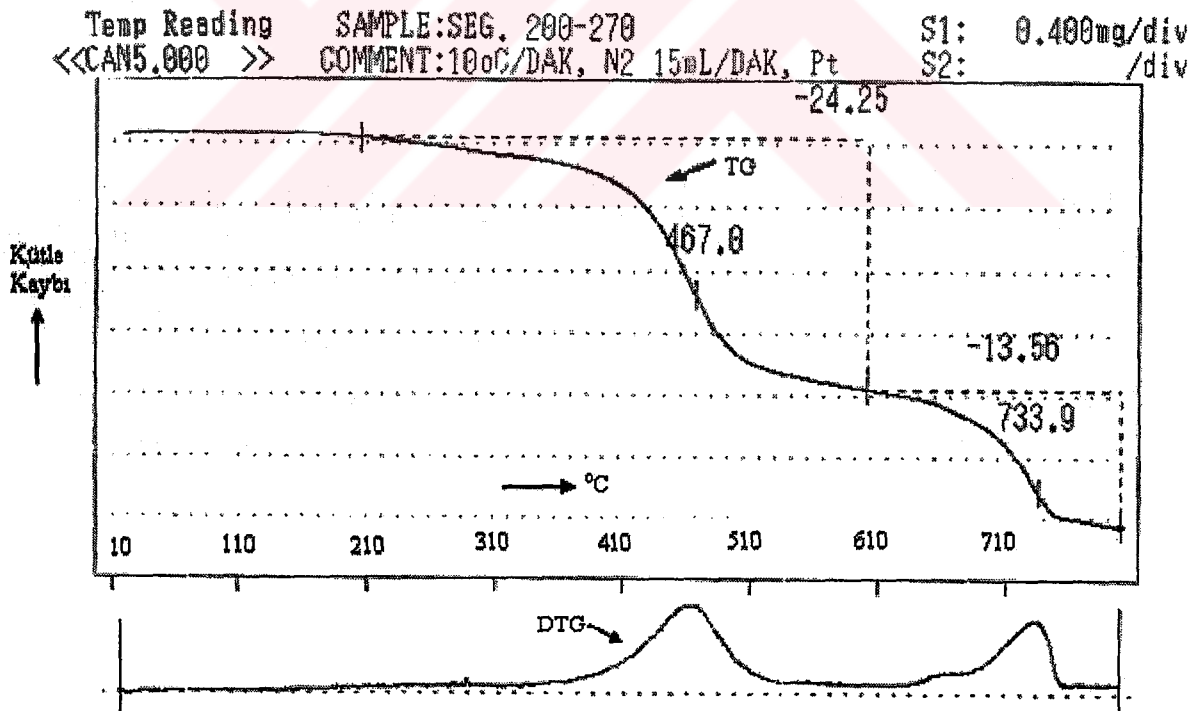
Şekil 6.13. -0.60 + 0.25 mm tane boyut aralığındaki Segürük asfaltitinin pirolizinde elde edilen TG-DTG diyagramı



Şekil 6.14. -0.25 + 0.125 mm tane boyut aralığındaki Segürük asfaltitinin pirolizinde elde edilen TG-DTG diyagramı



Şekil 6.15. -0.125 + 0.071 mm tane boyut aralığındaki Segürük asfaltitinin pirolizinde elde edilen TG-DTG diyagramı



Şekil 6.16. -0.071 + 0.053 mm tane boyut aralığındaki Segürük asfaltitinin pirolizinde elde edilen TG-DTG diyagramı

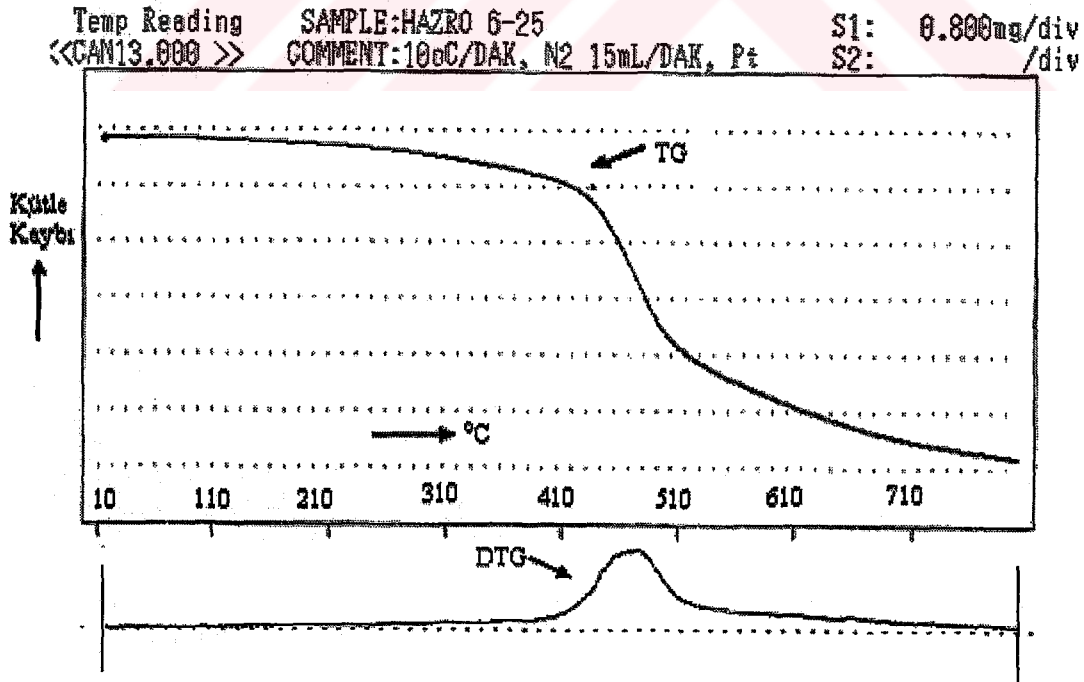
Segürük asfaltinin DTG eğrilerinde yapıdaki nemin uzaklaşmasından sonra, uçucu bileşenlerin giderilmesine karşı gelen bir maksimum tepe noktası değeri gözlenmektedir. Segürük asfaltinin TG ve DTG eğrilerinden iki basamaklı bozunma gözlemlendi. Buna göre Segürük asfaltiti için, I. ve II. bölge için kütle kaybı yüzdeleri ve bozunmanın maksimum olduğu sıcaklık değerleri Tablo 6.5'te verilmiştir.

Segürük asfaltinin en yüksek uçucu madde giderilmesinin gözlemlendiği sıcaklık yaklaşık olarak I.Bölge 465-475°C, II.Bölge 750-760°C aralığında değişmektedir.

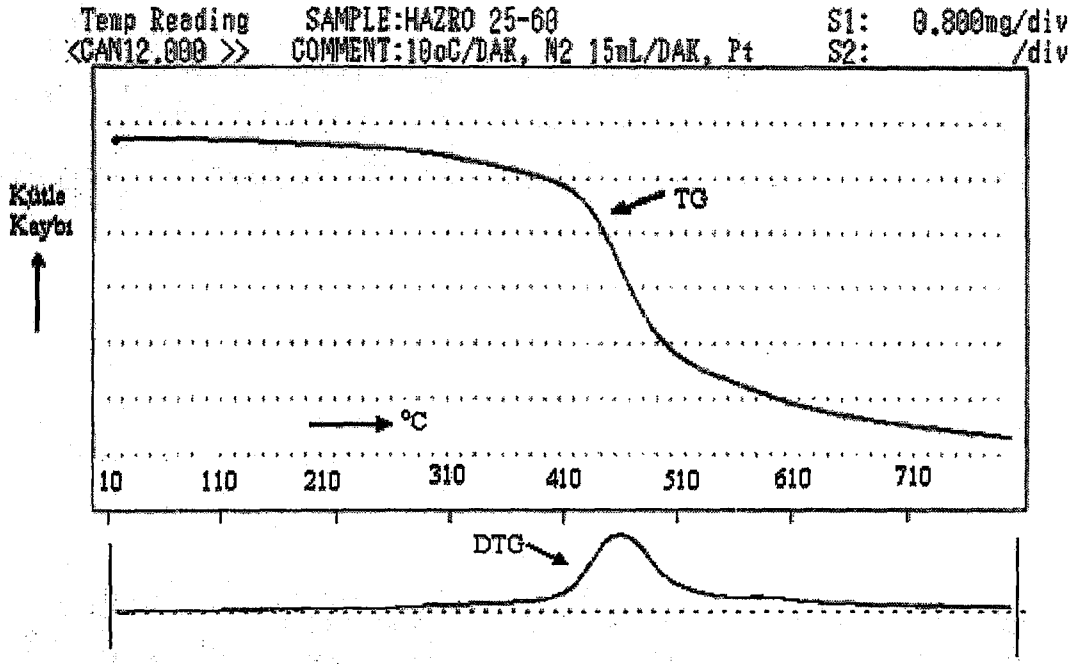
Tablo 6.5. Segürük asfaltinin tane boyutuna göre pik sıcaklığı ve yüzde bozunma miktarları

TANE SINIFI (mm)	I. BÖLGE		II. BÖLGE	
	Pik Sıcaklığı (°C)	Kütle Kaybı (%)	Pik Sıcaklığı (°C)	Kütle Kaybı (%)
-3.36+0.60	470.5	22.41	757.9	14.54
-0.60+0.25	468.0	26.22	751.4	12.79
-0.25+0.125	471.0	24.56	756.0	13.98
-0.125+0.071	475.9	21.69	751.7	18.31
-0.071+0.053	467.0	24.25	733.9	13.56

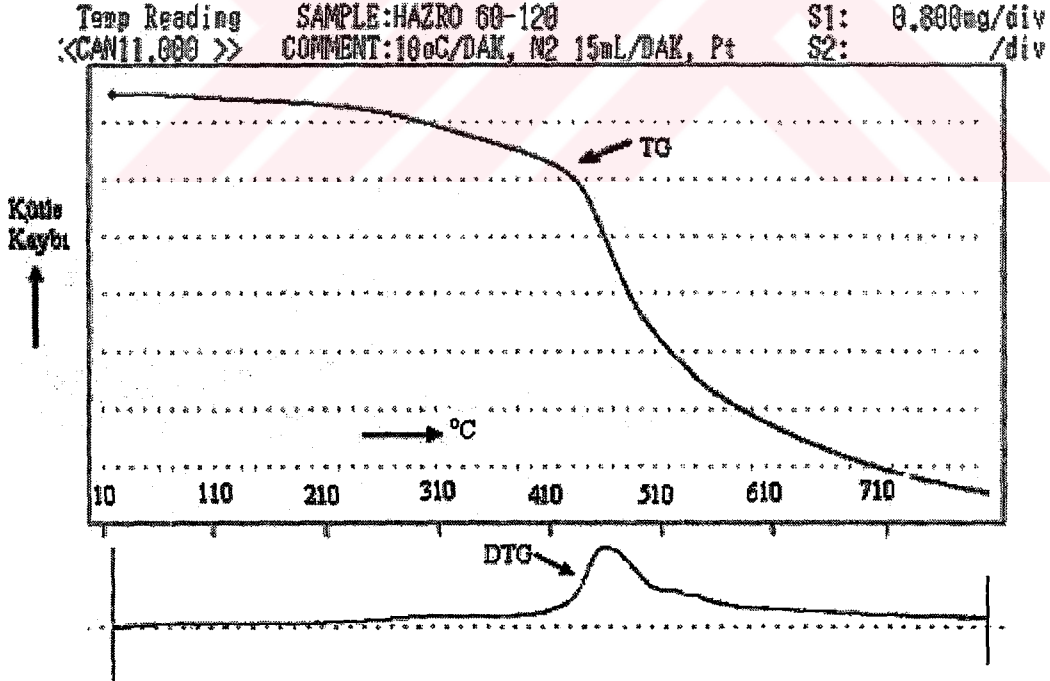
Hazro kömürünün tane boyutuna göre TG-DTG eğrileri Şekil 6.17, 6.18, 6.19, 6.20, 6.21'de verilmiştir.



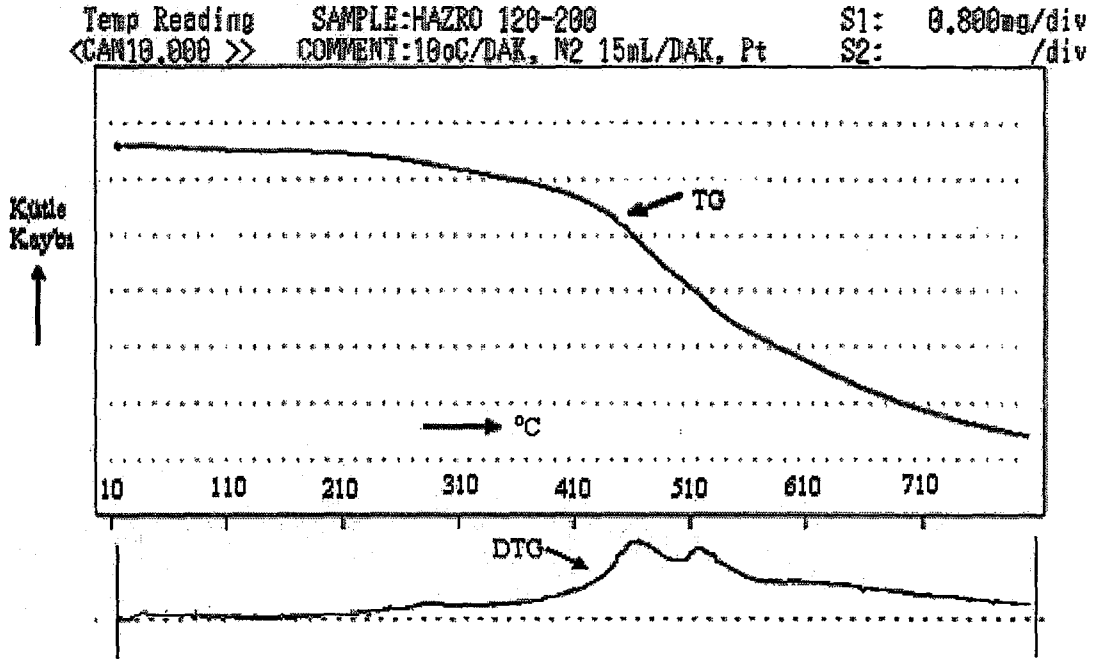
Şekil 6.17. -3.36 + 0.60 mm tane boyut aralığındaki Hazro kömürünün pirolizinde elde edilen TG-DTG diyagramı



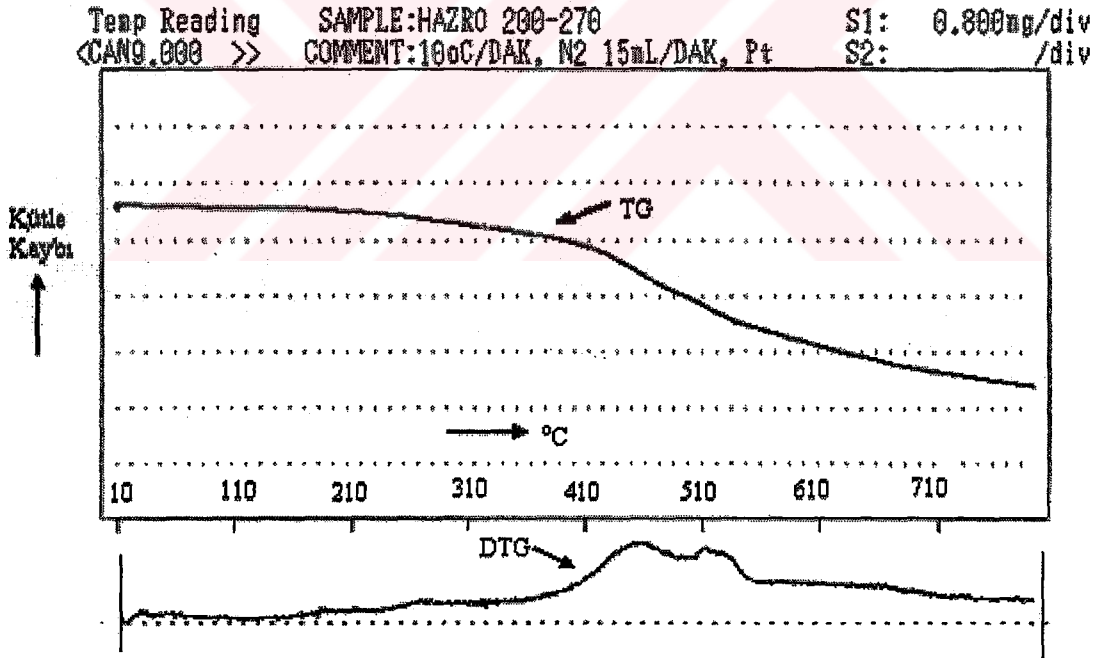
Şekil 6.18. -0.60 + 0.25 mm tane boyut aralığındaki Hazro kömürünün pirolizinde elde edilen TG-DTG diyagramı



Şekil 6.19. -0.25 + 0.125 mm tane boyut aralığındaki Hazro kömürünün pirolizinde elde edilen TG-DTG diyagramı



Şekil 6.20. -0.125 + 0.071 mm tane boyut aralığındaki Hazro kömürünün pirolizinde elde edilen TG-DTG diyagramı



Şekil 6.21. -0.071 + 0.053 mm tane boyut aralığındaki Hazro kömürünün pirolizinde elde edilen TG-DTG diyagramı

Hazro kömürünün DTG eğrilerinde yapıdaki nemin uzaklaşmasından sonra, uçucu bileşenlerin giderilmesine karşı gelen bir maksimum tepe noktası değeri gözlenmektedir. Hazro kömürünün TG ve DTG eğrilerinden tek basamaklı bozunma gözlemlendi. Buna göre Hazro kömürünün kütle kaybı yüzdeleri ve bozunmanın maksimum olduğu sıcaklık değerleri Tablo 6.6'da verilmiştir.

Hazro kömürünün en yüksek uçucu madde giderilmesinin gözlemlendiği sıcaklık yaklaşık olarak 455-470°C aralığında değişmektedir (Tablo 6.6).

Tablo 6.6. Hazro kömürünün tane boyutuna göre pik sıcaklığı ve yüzde bozunma miktarları

TANE SINIFI (mm)	Pik Sıcaklığı(°C)	Kütle Kaybı (%)
-3.36+0.60	469.1	31.24
-0.60+0.25	458.5	34.33
-0.25+0.125	459.0	33.15
-0.125+0.071	468.1	31.17
-0.071+0.053	468.8	28.90

Numuneler de sıcaklık artışı ile birlikte bir kütle kaybı meydana gelmektedir. Bu kayıp, 250-300°C civarında başlamakta, 450-550°C aralığında en yüksek değerine ulaşmakta ve 750°C'un üzerindeki sıcaklıklarda sonlanmaktadır. Başlangıçta numunedeki su kaybindan dolayı bir azalma meydana gelmiştir. 400°C'un üzerinde kerojen bozunma ürünlerine (yağ, katran, gaz, v.s.) parçalanmaktadır. Özellikle 400-530°C'de asfaltitlerin miktarında büyük azalma oluyor. Asfaltitleri bozunma ürünleri bu sıcaklıklar arasında oluyor. Bu bölgedeki bozunma düşük molekül ağırlığına sahip maddelerin uzaklaşması veya büyük moleküllerin küçük moleküllere parçalanması sonucunda olmaktadır. Sıcaklık 550°C üzerinde olduğu zaman organik bozunma olur. 550-800°C arasında azot, sülfür bağları kırılır ve bununla beraber organik bozunma olur. Yüksek sıcaklıklarda karbonizasyonun bir sonucu olarak yapıdan hidrojen, metan ve az miktarda karbon monoksit veya karbon dioksit ayrılmaktadır. Asfaltitler için yapılan termal analizler de TG ve DTG eğrilerinden iki basamaklı bozunmalar, Hazro kömürü için tek basamaklı bozunma gözlemlendi.

6.4. Piroliz Deneyleri

Piroliz deneyleri, 316 paslanmaz çelik malzemeli retorta değişik piroliz şartlarında yapıldı. Tane boyutunun etkisi, piroliz sıcaklığının etkisi ve kömür türünün etkisi incelendi. Yapılan deneylerde piroliz dönüşüm yüzdesi, katı ürün verimi, sıvı ürün verimi, su verimi ve gaz verimi hesaplandı.

Piroliz deneylerinde kullanılan numune miktarı belirli bir miktarda olması gerekir. Piroliz sonucunda elde edilen ürünlerin gerekli analizleri yapabilmek için bu ürünlerin belirli bir miktarın üzerinde olması gerekir. Asfaltitin çok fazla şişme özeliğinden dolayı belirli bir miktarda çalışılması gerekir.

6.4.1. Sıcaklığın Etkisi

Piroliz deneylerinde sıcaklığın verimler üzerine etkisi incelenmiştir. Piroliz deneylerinde 400-800°C aralığında çalışıldı. İlk organik sıvının ve ilk koyu sıvının geldiği sıcaklık genellikle 400-550°C arasında tayin edildi.

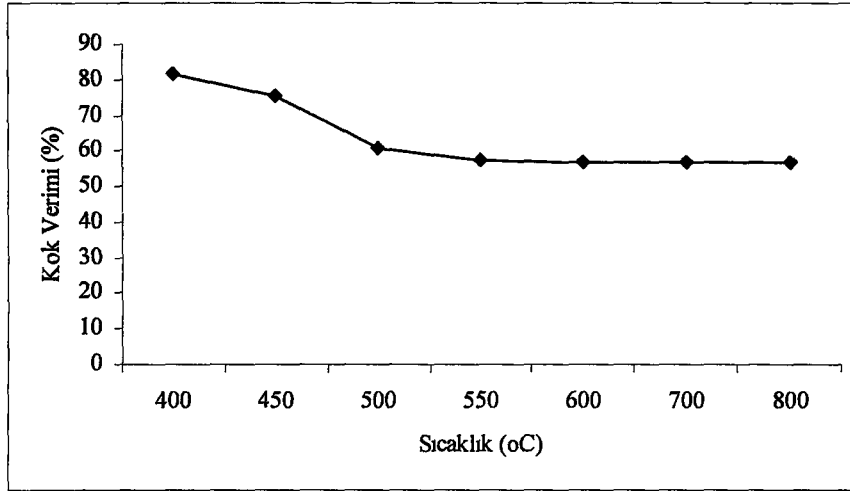
Deney koşulları aşağıda verilmiştir.

Tane iriliği	: -0.60 + 0.25 mm
Numune miktarı	: 50 gr
Piroliz sıcaklığı	: Değişken (400-800°C)
Piroliz süresi	: 180 dak.

Harbul asfaltitin kok verimi, sıvı ürün verimi, su verimi, gaz verimi ve piroliz dönüşümü miktarlarının piroliz sıcaklığı ile nasıl değiştiği Tablo 6.7'de verilmiştir. Kok verimini nasıl değiştiği Şekil 6.22'de, sıvı ürün ve su verimi ise Şekil 6.23'te verilmiştir.

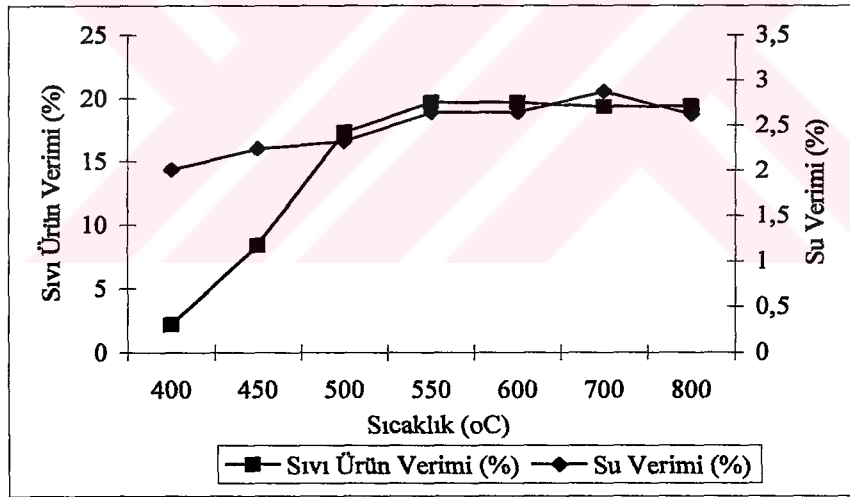
Tablo 6.7. Harbul asfaltitin sıcaklığa göre piroliz deney sonuçları

Piroliz Sıcaklığı (°C)	Ürün Dağılımı (%)				
	Kok Verimi	Sıvı Ürün Verimi	Su Verim	Piroliz Gazı + Kayıp	Piroliz Dönüşümü
400	81.71	2.17	2.01	14.11	18.29
450	75.12	8.37	2.24	17.27	29.88
500	60.98	17.31	2.32	19.39	39.02
550	57.10	19.66	2.64	20.60	42.90
600	57.02	19.64	2.64	20.70	42.98
700	56.82	19.32	2.87	20.99	43.18
800	56.99	19.36	2.62	21.03	43.01



Şekil 6.22. Harbul asfaltinin sıcaklığa göre kok veriminin değişimi

Harbul asfaltinde piroliz sıcaklığı arttıkça kok miktarı azalmakta, gaz ürünlerin oluşumu artmaktadır. 550°C'den sonra kok verimi fazla değişmemektedir. 550°C'de kok verimi % 57.10, piroliz dönüşümü % 42.90 olarak tespit edildi.



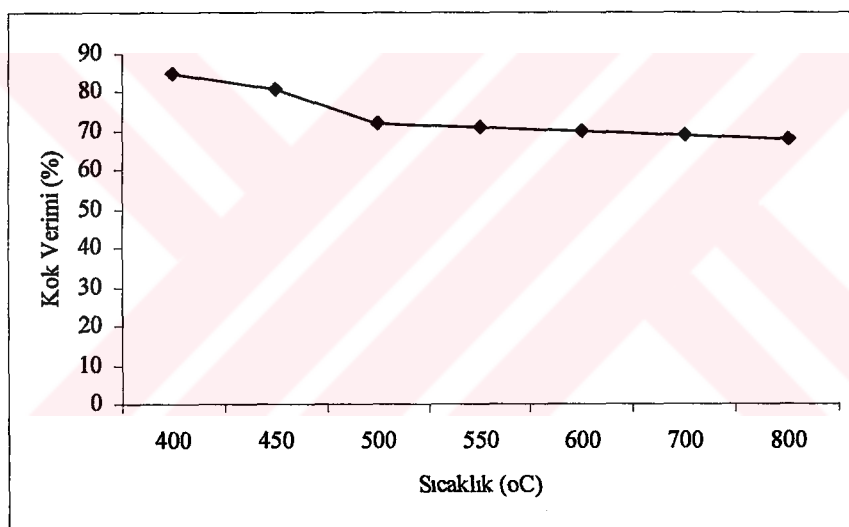
Şekil 6.23. Harbul asfaltinin sıcaklığa göre sıvı ürün ve su veriminin değişimi

Harbul asfaltinde piroliz sıcaklık artışıyla birlikte sıvı ürün miktarında artış gözlenmektedir. İncelenen sıcaklık aralığının başında 450-500°C sıvı ürün miktarının değişim hızının çok daha fazla olmasına karşın, sıcaklığın yükselmesiyle bu değişim hızının fazla değişmediği görülmektedir. Başlangıçta düşük molekül kütleli ve uçuculuğu yüksek bileşikler yapıdan ayrılmakta, 500-550°C aralığında sona ermektedir. Su miktarındaki fazla bir değişiklik olmamıştır. Sıvı ürün verimi % 19.66, su verimi % 2.64 olarak tespit edildi.

Avgamasya asfaltinin kok verimi, sıvı ürün verimi, su verimi, gaz verimi ve piroliz dönüşümü miktarlarının piroliz sıcaklığı ile nasıl değiştiği Tablo 6.8’de verilmiştir. Kok verimini nasıl değiştiği Şekil 6.24’te, sıvı ürün ve su verimi ise Şekil 6.25’te verilmiştir.

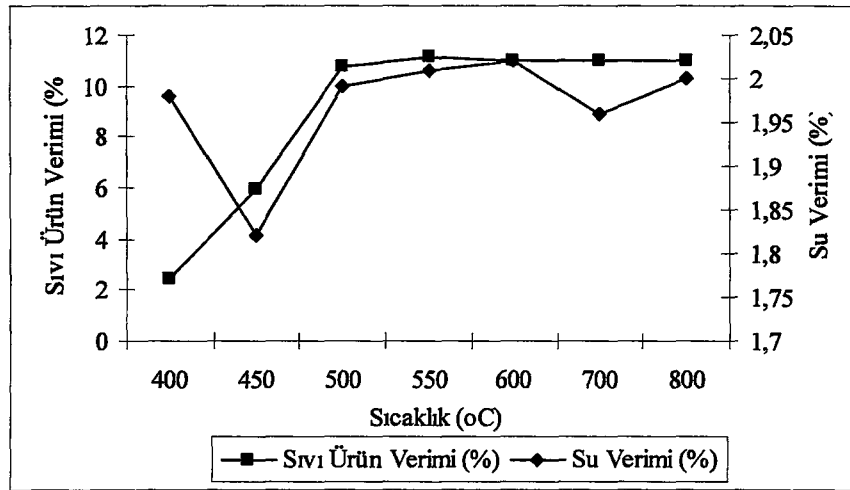
Tablo 6.8. Avgamasya asfaltinin sıcaklığa göre piroliz deney sonuçları

Piroliz Sıcaklığı (°C)	Ürün Dağılımı (%)				
	Kok Verimi	Sıvı Ürün Verimi	Su Verim	Piroliz Gazı + Kayıp	Piroliz Dönüşümü
400	84.98	2.38	1.98	10.66	15.02
450	80.74	5.96	1.82	11.48	19.26
500	71.92	10.73	1.99	15.36	28.08
550	70.88	11.13	2.01	15.98	29.12
600	69.96	10.99	2.02	17.03	30.04
700	68.92	11.02	1.96	18.10	31.08
800	68.09	11.01	2.00	18.90	31.91



Şekil 6.24. Avgamasya asfaltinin sıcaklığa göre kok veriminin değişimi

Avgamasya asfaltinde piroliz sıcaklığı arttıkça kok miktarı azalmakta, gaz ürünlerin oluşumu artmaktadır. 550°C’den sonra kok verimi fazla değişmemektedir. 550°C’de kok verimi % 70.88, piroliz dönüşümü % 29.12 olarak tespit edildi.



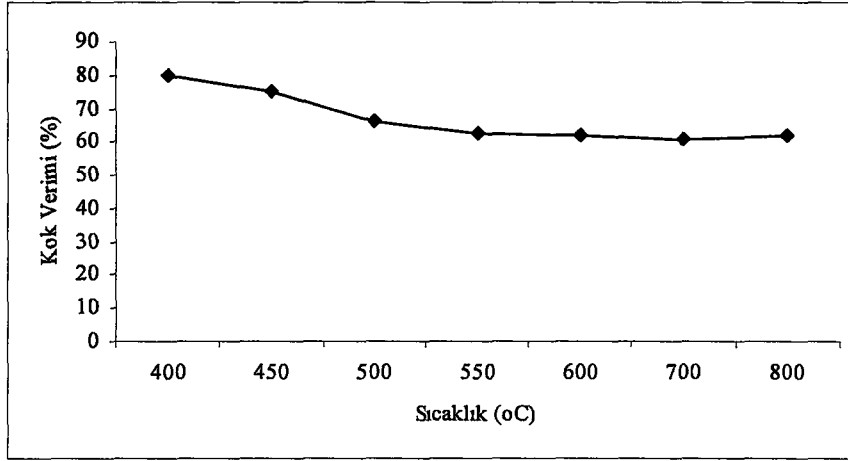
Şekil 6.25. Avgamasya asfaltinin sıcaklığa göre sıvı ürün ve su veriminin değişimi

Avgamasya asfaltinde piroliz sıcaklık artışıyla birlikte sıvı ürün miktarında artış gözlenmektedir. İncelenen sıcaklık aralığının başında 450-500°C sıvı ürün miktarının değişim hızının çok daha fazla olmasına karşın, sıcaklığın yükselmesiyle bu değişim hızının fazla değişmediği görülmektedir. Başlangıçta düşük molekül kütleli ve uçuculuğu yüksek bileşikler yapıdan ayrılmakta, 500-550°C aralığında sona ermektedir. Su miktarındaki fazla bir değişiklik olmamıştır. Sıvı ürün % 11.13, su verimi % 2.01 olarak tespit edildi.

Segürük asfaltinin kok verimi, sıvı ürün verimi, su verimi, gaz verimi ve piroliz dönüşümü miktarlarının piroliz sıcaklığı ile nasıl değiştiği Tablo 6.9'de verilmiştir. Kok verimini nasıl değiştiği Şekil 6.26'da, sıvı ürün ve su verimi ise Şekil 6.27'de verilmiştir.

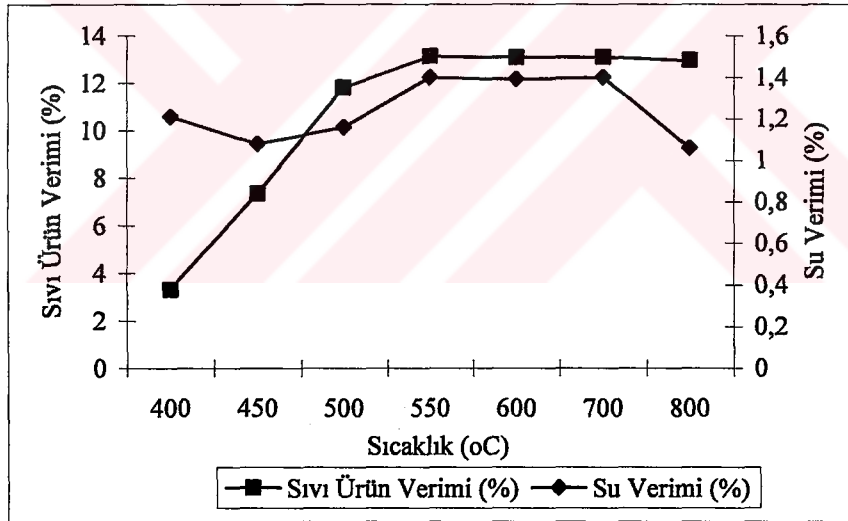
Tablo.6.9. Segürük asfaltinin sıcaklığa göre piroliz deney sonuçları

Piroliz Sıcaklığı (°C)	Ürün Dağılımı (%)				
	Kok Verimi	Sıvı Ürün Verimi	Su Verim	Piroliz Gazı + Kayıp	Piroliz Dönüşümü
400	80.14	3.32	1.21	15.33	19.86
450	75.16	7.34	1.08	16.42	24.84
500	66.12	11.82	1.16	20.90	33.88
550	62.43	13.14	1.40	23.03	37.57
600	62.28	13.09	1.39	23.24	37.72
700	60.99	13.10	1.40	24.51	39.01
800	61.69	12.96	1.06	24.29	38.31



Şekil 6.26. Segürük asfaltinin sıcaklığa göre kok veriminin değişimi

Segürük asfaltinde piroliz sıcaklığı arttıkça kok miktarı azalmakta, gaz ürünlerin oluşumu artmaktadır. 550°C'den sonra kok verimi fazla değişmemektedir. 550°C'de kok verimi % 62.43, piroliz dönüşümü % 37.57 olarak tespit edildi.



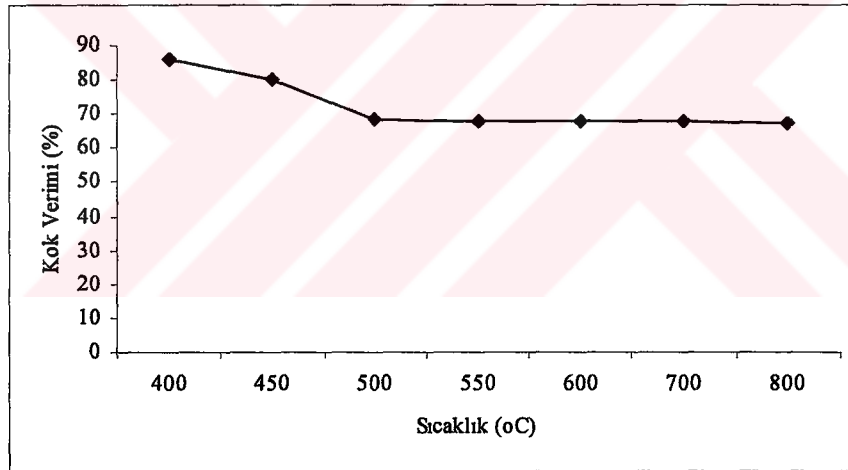
Şekil 6.27. Segürük asfaltinin sıcaklığa göre sıvı ürün ve su veriminin değişimi

Segürük asfaltinde piroliz sıcaklık artışıyla birlikte sıvı ürün miktarında artış gözlenmektedir. İncelenen sıcaklık aralığının başında 450-500°C sıvı ürün miktarının değişim hızının çok daha fazla olmasına karşın, sıcaklığın yükselmesiyle bu değişim hızının fazla değişmediği görülmektedir. Başlangıçta düşük molekül kütleli ve uçuculuğu yüksek bileşikler yapıdan ayrılmakta, 500-550°C aralığında sona ermektedir. Su miktarındaki fazla bir değişiklik olmamıştır. Sıvı ürün % 13.14, su verimi % 1.40 olarak tespit edildi.

Hazro kömürünün kok verimi, sıvı ürün verimi, su verimi, gaz verimi ve piroliz dönüşümü miktarlarının piroliz sıcaklığı ile nasıl değiştiği Tablo 6.10'de verilmiştir. Kok verimini nasıl değiştiği Şekil 6.28'de, sıvı ürün ve su verimi ise Şekil 6.29'da verilmiştir.

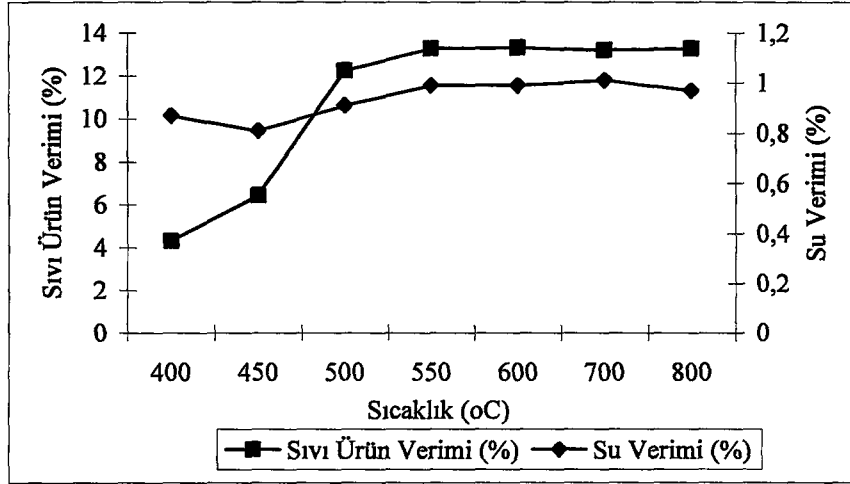
Tablo.6.10. Hazro kömürünün sıcaklığa göre piroliz deney sonuçları

Piroliz Sıcaklığı (°C)	Ürün Dağılımı (%)				
	Kok Verimi	Sıvı Ürün Verimi	Su Verim	Piroliz Gazı + Kayıp	Piroliz Dönüşümü
400	85.71	4.31	0.87	9.11	14.29
450	80.12	6.43	0.81	12.64	19.88
500	68.34	12.23	0.91	18.52	31.66
550	67.68	13.28	0.99	18.05	32.32
600	67.70	13.30	0.99	18.01	32.30
700	67.54	13.20	1.01	18.25	32.46
800	66.98	13.27	0.97	18.78	33.02



Şekil 6.28. Hazro kömürünün sıcaklığa göre kok veriminin değişimi

Hazro kömüründe piroliz sıcaklığı arttıkça kok miktarı azalmakta, gaz ürünlerin oluşumu artmaktadır. 550°C'den sonra kok verimi fazla değişmemektedir. 550°C'de kok verimi % 67.68, piroliz dönüşümü % 32.32 olarak tespit edildi.



Şekil 6.29. Hazro kömürünün sıcaklığa göre sıvı ürün ve su veriminin değişimi

Hazro kömüründe piroliz sıcaklık artışıyla birlikte sıvı ürün miktarında artış gözlenmektedir. İncelenen sıcaklık aralığının başında 450-500°C sıvı ürün miktarının değişim hızının çok daha fazla olmasına karşın, sıcaklığın yükselmesiyle bu değişim hızının fazla değişmediği görülmektedir. Başlangıçta düşük molekül kütleli ve uçuculuğu yüksek bileşikler yapıdan ayrılmakta, 500-550°C aralığında sona ermektedir. Su miktarındaki fazla bir değişiklik olmamıştır. Sıvı ürün % 13.28, su verimi % 0.99 olarak tespit edildi.

Asfaltit ve kömürde piroliz sıcaklığı arttıkça kok miktarı azalmakta, sıvı ürün miktarı artmaktadır. Sıvı ürün miktarı en fazla 450-550°C arasında elde edildi. Asfaltitleri bozunma ürünleri bu sıcaklıklar arasında oluyor. 550°C'nin üzerinde sıvı ürün miktarında fazla bir değişme olmadı. Kok veriminde biraz azalma, gaz veriminde de biraz artma oldu. Sıcaklık 550°C üzerinde olduğu zaman organik bozunma olur. 550-800°C arasında azot, sülfür bağları kırılır ve bununla beraber organik bozunma olur. Yüksek sıcaklıklarda karbonizasyonun bir sonucu olarak yapıdan hidrojen, metan ve az miktarda karbon monoksit veya karbon dioksit ayrılmaktadır.

6.4.2. Tane Boyutu Etkisi

Tane boyutunun piroliz ürünlerinin dağılımını etkileyebileceği düşünüldü. Aynı numunedan hazırlanan değişik elek fraksiyonları farklı özelliklere sahip olabilirler. Değişik tane büyüklüklerinden dolayı pirolizdeki davranışları da farklı olabilir.

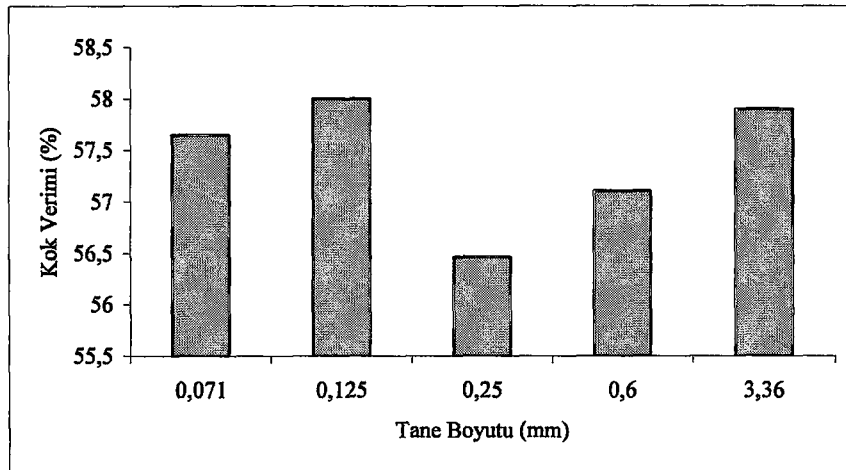
Deney koşulları aşağıda verilmiştir.

- Tane iriliği : Değişken (-3.36 + 0.60, -0.60 + 0.25, -0.25 + 0.125, -0.125 + 0.071, -0.071 + 0.053 mm)
- Numune miktarı : 50 gr
- Piroliz sıcaklığı : 550°C
- Piroliz süresi : 180 dak.

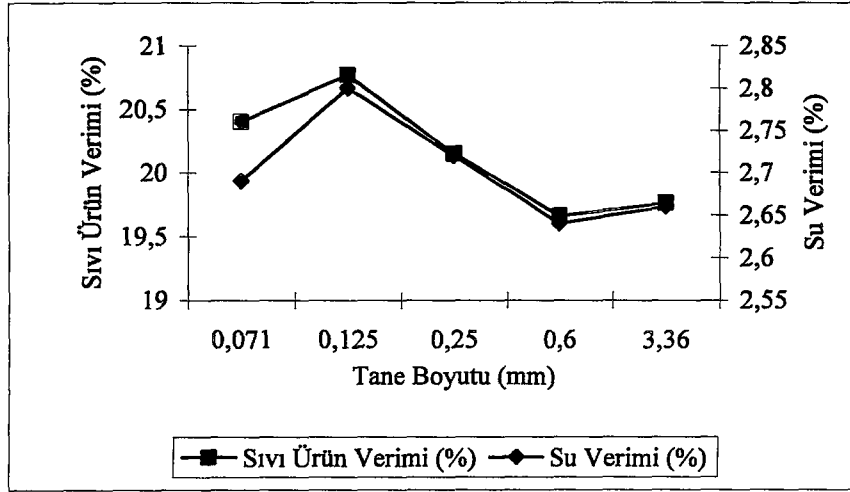
Harbul asfaltinin kok verimi, sıvı ürün verimi, su verimi, gaz verimi ve piroliz dönüşümü miktarlarının tane boyutu ile nasıl değiştiği Tablo 6.11'de verilmiştir. Kok verimini nasıl değiştiği Şekil 6.30'da, sıvı ürün ve su verimi Şekil 6.31'de verilmiştir.

Tablo 6.11. Harbul asfaltinin tane boyutuna göre piroliz deney sonuçları

Tane Boyutu (mm)	Ürün Dağılımı (%)				
	Kok Verimi	Sıvı Ürün Verimi	Su Verim	Piroliz Gazı + Kayıp	Piroliz Dönüşümü
-3.36+0.60	57.90	19.76	2.66	19.68	42.10
-0.60+0.25	57.10	19.66	2.64	20.60	42.90
-0.25+0.125	56.46	20.15	2.72	20.67	43.54
-0.125+0.071	58.00	20.77	2.80	18.43	42.00
-0.071+0.053	57.65	20.40	2.69	19.62	42.35



Şekil 6.30. Harbul asfaltinin tane boyutuna göre kok veriminin değişimi

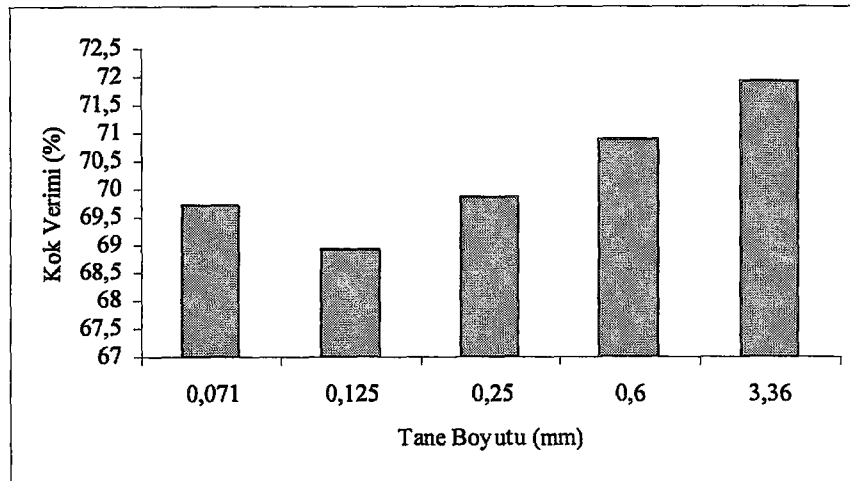


Şekil 6.31. Harbul asfaltinin tane boyutuna göre sıvı ürün ve su veriminin değişimi

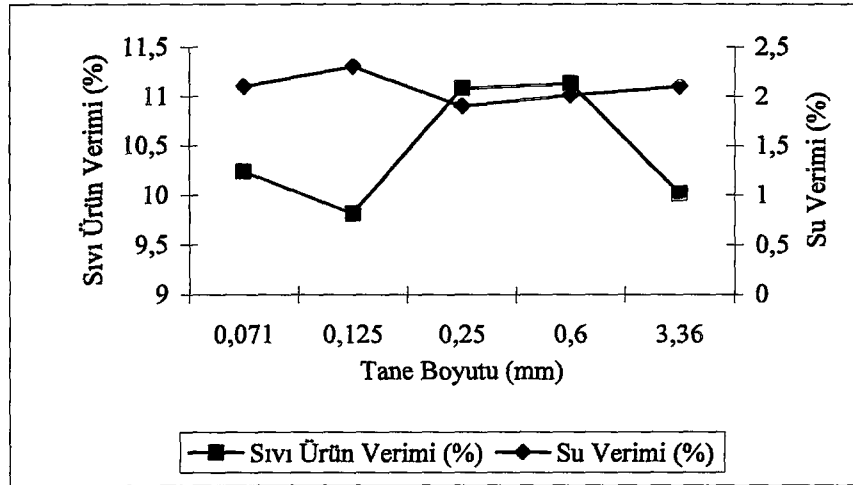
Avgamasya asfaltinin kok verimi, sıvı ürün verimi, su verimi, gaz verimi ve piroliz dönüşümü miktarlarının tane boyutu ile nasıl değiştiği Tablo 6.12’de verilmiştir. Kok verimini nasıl değiştiği Şekil 6.32’de, sıvı ürün ve su verimi Şekil 6.33’te verilmiştir.

Tablo 6.12. Avgamasya asfaltinin tane boyutuna göre piroliz deney sonuçları

Tane Boyutu (mm)	Ürün Dağılımı (%)				
	Kok Verimi	Sıvı Ürün Verimi	Su Verim	Piroliz Gazı + Kayıp	Piroliz Dönüşümü
-3.36+0.60	71.94	10.01	2.10	15.95	28.06
-0.60+0.25	70.88	11.13	2.01	15.98	29.12
-0.25+0.125	69.86	11.08	1.90	17.16	30.14
-0.125+0.071	68.94	9.81	2.30	18.95	31.06
-0.071+0.053	69.73	10.24	2.10	17.93	30.27



Şekil 6.32. Avgamasya asfaltinin tane boyutuna göre kok veriminin değişimi

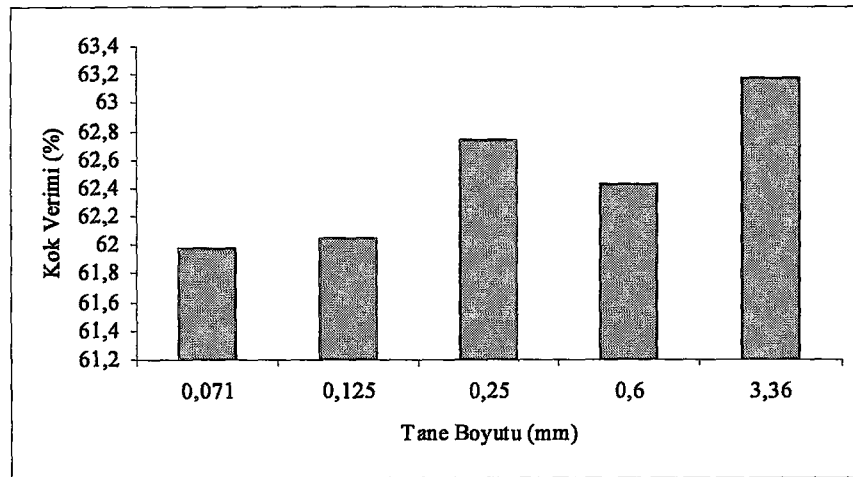


Şekil 6.33. Avgamasya asfaltinin tane boyutuna göre sıvı ürün ve su veriminin değişimi

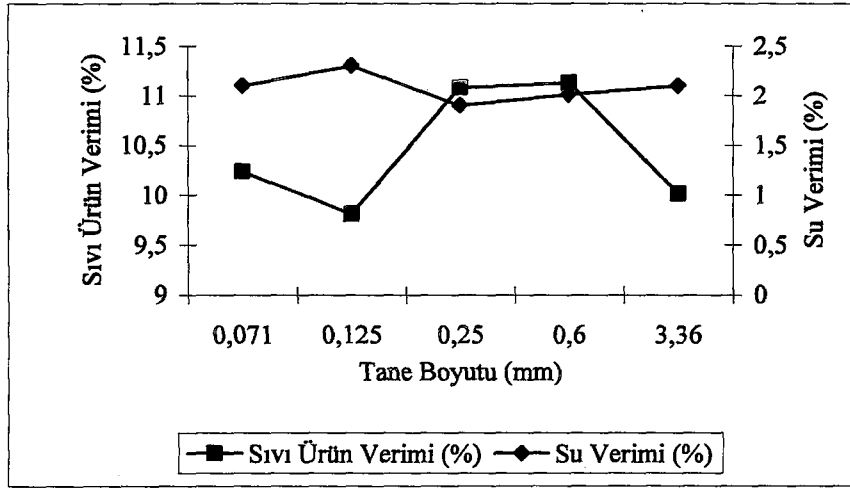
Segürük asfaltinin kok verimi, sıvı ürün verimi, su verimi, gaz verimi ve piroliz dönüşümü miktarlarının tane boyutu ile nasıl değiştiği Tablo 6.13'de verilmiştir. Kok verimini nasıl değiştiği Şekil 6.34'te, sıvı ürün ve su verimi Şekil 6.35'te verilmiştir.

Tablo 6.13. Segürük asfaltinin tane boyutuna göre piroliz deney sonuçları

Tane Boyutu (mm)	Ürün Dağılımı (%)				
	Kok Verimi	Sıvı Ürün Verimi	Su Verim	Piroliz Gazı + Kayıp	Piroliz Dönüşümü
-3.36+0.60	63.17	12.78	1.36	22.69	36.83
-0.60+0.25	62.43	13.14	1.40	23.03	37.57
-0.25+0.125	62.74	13.01	1.38	22.87	37.26
-0.125+0.071	62.05	13.59	1.45	22.91	37.95
-0.071+0.053	61.98	13.47	1.43	23.12	38.02



Şekil 6.34. Segürük asfaltinin tane boyutuna göre kok veriminin değişimi

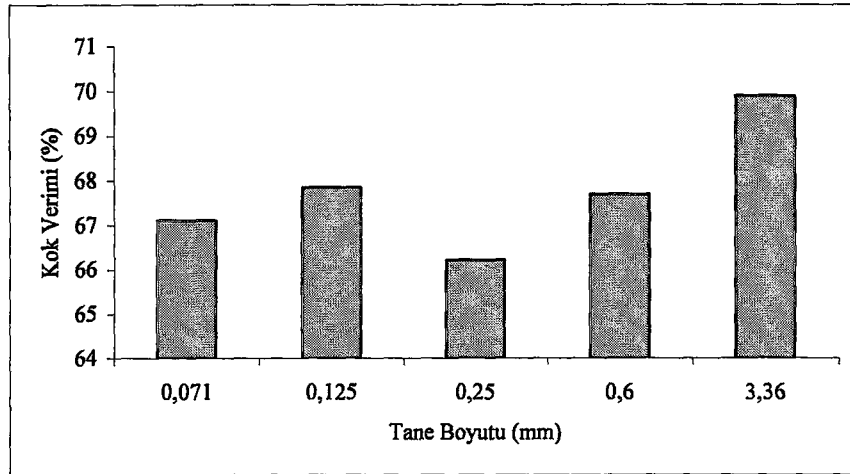


Şekil 6.35. Segürük asfaltitinin tane boyutuna göre sıvı ürün ve su veriminin değişimi

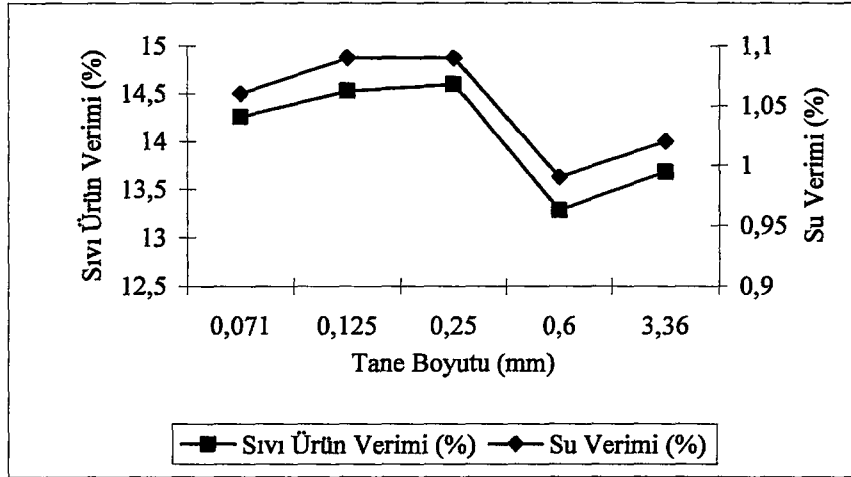
Hazro kömürünün kok verimi, sıvı ürün verimi, su verimi, gaz verimi ve piroliz dönüşümü miktarlarının tane boyutu ile nasıl değiştiği Tablo 6.14'te verilmiştir. Kok verimini nasıl değiştiği Şekil 6.36'da, sıvı ürün su verimi Şekil 6.37'de verilmiştir.

Tablo 6.14. Hazro kömürünün tane boyutuna göre piroliz deney sonuçları

Tane Boyutu (mm)	Ürün Dağılımı (%)				
	Kok Verimi	Sıvı Ürün Verimi	Su Verim	Piroliz Gazı + Kayıp	Piroliz Dönüşümü
-3.36+0.60	69.89	13.68	1.02	15.91	30.11
-0.60+0.25	67.68	13.28	0.99	18.05	32.32
-0.25+0.125	66.21	14.60	1.09	18.10	33.79
-0.125+0.071	67.84	14.53	1.09	16.54	32.16
-0.071+0.053	67.10	14.26	1.06	17.58	32.90



Şekil 6.36. Hazro kömürünün tane boyutuna göre kok veriminin değişimi



Şekil 6.37. Hazro kömürünün tane boyutuna göre sıvı ürün ve su veriminin değişimi

Kömürün tane boyutu; piroliz sırasında meydana gelen uçucuları oluştukları bölgeden kömür taneciğinin yüzeyine taşınımını etkilemektedir. Kömürün tane büyüklüğünün artmasıyla, uçucuların tane içindeki ortalama alıkoma süreleri de artmaktadır. Alıkonma süresinin artması, tane içindeki ikincil tepkimelerin gerçekleşme olasılığını arttırmaktadır. Tane büyüklüğü, içinde oluşan uçucu bileşiklerin, kömürün dış yüzeyine taşınmasını etkiler. Tane büyüklüğünün artması, uçucu bileşiklerin, daha uzun süre kömür yapısı içinde kalmaları demektir. Büyük taneler içinde sıcaklık farklılıkları oluşur.

Harbul, Avgamasya, Segürük asfaltitlerin ve Hazro kömürün pirolizinde sıvı ürün verimini çalıştığımız tane boyutu aralığının fazla etkilenmemektedir.

6.4.3. Kömür Türünün Etkisi

Kömür türünün piroliz ürünlerinin dağılımını etkileyebileceği düşünüldü. Harbul, Avgamasya, Segürük asfaltiti ve Hazro kömürü çalışıldı. Farklı numuneler farklı özelliklere sahip olabilirler.

Deney koşulları aşağıda verilmiştir.

Kömür türü : Harbul, Avgamasya, Segürük asfaltiti ve Hazro kömürü

Tane iriliği : -0.60 + 0.25 mm

Numune miktarı : 50 gr

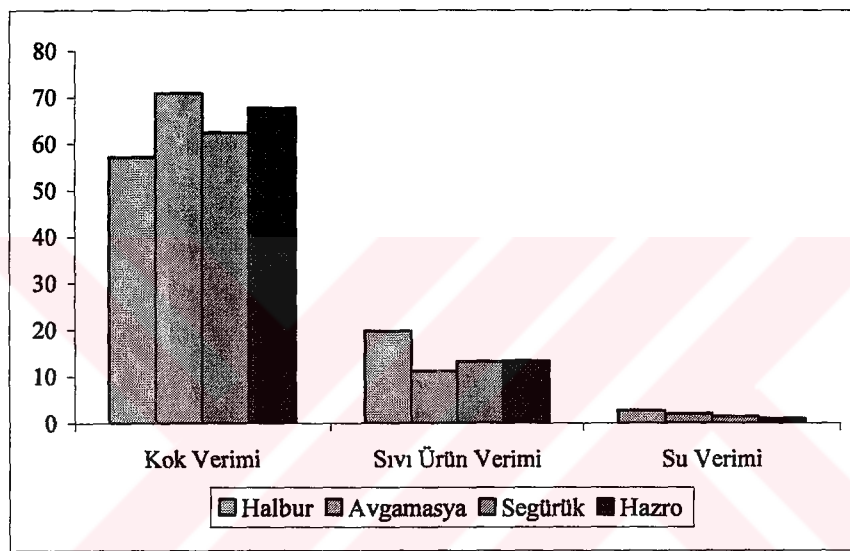
Piroliz sıcaklığı : Değişken (550°C)

Piroliz süresi : 180 dak.

Kömür türüne göre kok, sıvı ürün verimi, su verimi, gaz verimi ve piroliz dönüşümü miktarlarının nasıl değiştiği Tablo 6.15'te, Şekil 6.38'de verilmiştir.

Tablo 6.15. Kömürün türüne göre piroliz deney sonuçları

Numune Türü	Ürün Dağılımı (%)				
	Kok Verimi	Sıvı Ürün Verimi	Su Verim	Piroliz Gazı + Kayıp	Piroliz Dönüşümü
Harbul	57.10	19.66	2.64	20.60	42.90
Avgamasya	70.88	11.13	2.01	15.98	29.12
Segürük	62.43	13.14	1.40	23.03	37.57
Hazro	67.68	13.28	0.99	18.05	32.32



Şekil 6.38. Kömür türüne göre kok, sıvı ürün ve su veriminin değişimi

Tablo 6.15'te görüldüğü gibi kömürün türüne bağlı olarak kok, sıvı ürün ve su verimi değişmektedir. Kok verimi Harbul asfaltitinde % 57.10, Avgamasya asfaltitinde % 70.88, Segürük asfaltitinde % 62.43, Hazro kömüründe ise % 67.68 olarak tespit edildi. 550°C'de kok verimi en fazla olan Avgamasya asfaltitidir. Sıvı ürün verimi Harbul asfaltitinde % 19.66, Avgamasya asfaltitinde % 11.13, Segürük asfaltitinde % 13.14, Hazro kömüründe ise % 13.28 olarak tespit edildi. 550°C'de sıvı ürün verimi en fazla olan Harbul asfaltitidir. Su verimi Harbul asfaltitinde % 2.64, Avgamasya asfaltitinde % 2.01, Segürük asfaltitinde % 1.40, Hazro kömüründe ise % 0.99 olarak tespit edildi. 550°C'de su verimi en fazla olan Harbul asfaltitidir.

Kömürleşme derecesi; diğer tepkime parametreleri sabit tutulduğunda piroliz ürünlerinin dağılımını etkilemektedir. Kömürün rankı ve maseral yapısı, piroliz ürünlerinin bileşimini etkiler. Bitümlü kömürlerde pirolizin temel uçucu bileşeni sıvı üründür. Kömürleşme derecesi bitümlü kömürlerden, yarı bitümlü kömürlere ve linyite doğru gidildikçe, uçucu bileşikler içindeki hidrokarbon gazları, su, karbondioksit ve karbon monoksit miktarları artmaktadır. Kömürün oksijen içeriği arttıkça sıvı ürün verimi azalır gaz verimi artmaktadır. Kömürün hidrojen içeriği arttıkça sıvı ürün oluşturma eğilimi de artmaktadır. Kömürün içerdiği mineral maddeler de pirolizde önemli rol oynar.

6.4.4. Piroliz Deneylerinde Elde Edilen Ürünleri Analizi

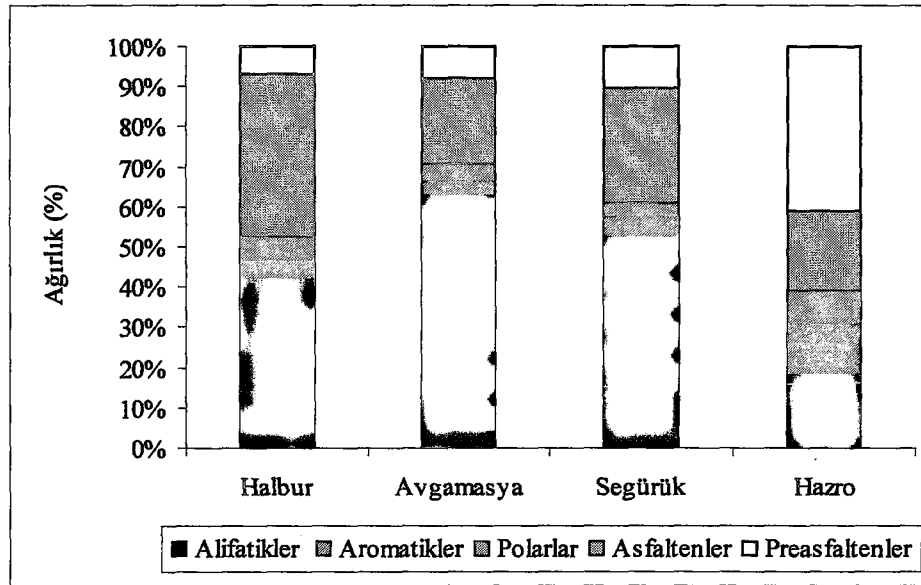
6.4.4.1. Piroliz Sıvısının Özellikleri

Piroliz sonucunda kömürden elde edilen sıvı ürünlere uygulanan yöntemden hareketle bitümlü şist ve linyit sıvı ürünü için modifiye edilmiş fraksiyon yöntemi kullanıldı (Şekil 5.2).

Piroliz sonucunda asfaltit ve kömürden elde edilen sıvı ürünün suyu ayrıldıktan sonra, kalan sıvı ürün ekstraksiyonla fraksiyonlarına ayrıldı. Ekstraksiyonla elde edilen sıvı ürün önce n-pentan sonra toluen çözücülerini kullanılarak, sırasıyla yağ (n-pentan'da çözünenler), asfaltin (n-pentan'da çözünmeyip, toluen'de çözünenler) ve preasfaltin (toluen'de çözünmeyen) fraksiyonlarına ayrıldı ve miktarları belirlendi. Ekstraksiyonla elde edilen yağ (n-pentan da çözünen) silikajel kolon kromatografisine tabi tutuldu. n-hekzan, toluen ve metanol yardımı ile sırasıyla alifatik, aromatik ve polar bileşenlerine ayrılarak bu bileşenlerin yağ numuneleri içerisindeki miktarları tayin edildi (Tablo 6.16, Şekil 6.39). Bu fraksiyonların elementel analiz ve IR spektrumları alınarak yapısı aydınlatılmaya çalışıldı.

Tablo 6.16. Piroliz deneylerinde elde edilen sıvı ürünün fraksiyon sonuçları

Numune Cinsi	Alifatikler (%)	Aromatikler (%)	Polarlar (%)	Asfaltinler (%)	Preasfaltinler (%)
Harbul	41.983	4.728	5.880	40.383	7.026
Avgamasya	62.884	3.253	4.875	20.860	8.128
Segürük	52.542	5.052	3.253	28.719	10.434
Hazro	18.433	12.082	8.719	19.452	41.314



Şekil 6.39. Piroliz deneylerinde elde edilen sıvı ürün fraksiyonları

Harbul asfaltitinin asfalten miktarı % 40.383, preasfalten % 7.026, alifatik gruplar % 41.983, aromatik % 4.728 ve polar % 5.880 olarak belirlendi. Elde edilen yağ alifatik karakter taşıdığı söylenebilir. Avgamasya asfaltitinin asfalten miktarı % 20.860 ve preasfalten % 8.128 olarak belirlendi. Avgamasya asfaltitinde alifatik gruplar % 62.884, aromatik % 3.253 ve polar % 4.875 olarak belirlendi. Segürük asfaltitinin asfalten miktarı % 28.719 ve preasfalten % 10.434 olarak belirlendi. Segürük asfaltitinde alifatik gruplar % 52.542, aromatik % 5.052 ve polar % 3.253 olarak belirlendi. Elde edilen yağ alifatik karakter taşıdığı söylenebilir. Hazro kömürünün asfalten miktarı % 19.452 ve preasfalten % 41.314 olarak belirlendi. Hazro kömüründe alifatik gruplar % 18.433 aromatik % 12.082 ve polar % 8.719 olarak belirlendi.

Asfaltitlerden elde edilen yağın alifatik karakter taşıdığı söylenebilir. Hazro kömürün preasfalten miktarı asfaltitlerden daha fazladır.

Değişik kömürlerin sıvılaşılabılme özelliğini belirlemede önemli bir parametre H / C oranıdır. Kömürler için bu oranın düşük olduğu bilinmektedir. H / C atom oranı linyit için 0.8, bitümlü kömür için 0.5-0.9, kerojen için 1.5, benzin için 2.0-2.2 ve 6 numaralı fuel-oil için 1.3-1.6'dır.

Piroliz deneylerinde elde edilen sıvı ürün ve fraksiyonların element analiz sonuçları Tablo 6.17'de verilmiştir.

Tablo 6.17. Piroliz deneylerinde elde edilen sıvı ürün ve fraksiyonların element analiz sonuçları

Numuneler	Fraksiyonlar	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	H / C
Harbul	Sıvı ürün	82.38	10.28	1.02	2.17	1.50
	Aromatik	88.32	9.53	0.58	1.34	1.29
	Polar	81.67	10.81	0.08	1.32	1.59
Avgamasya	Sıvı ürün	79.53	11.19	0.98	1.28	1.69
	Aromatik	85.82	11.32	0.01	0.91	1.58
	Polar	78.25	10.99	0.07	1.35	1.69
Segürük	Sıvı ürün	80.34	9.50	0.87	1.63	1.42
	Aromatik	86.72	9.02	1.08	1.28	1.25
	Polar	78.23	10.74	1.01	1.62	1.65
Hazro	Sıvı ürün	80.88	9.60	0.30	1.56	1.42
	Aromatik	87.87	9.61	0.16	1.02	1.31
	Polar	76.93	11.63	1.92	1.87	1.81

6.4.4.2. Piroliz Kokunun Özellikleri

Piroliz sonucu retortta kalan kısım koktur. Piroliz sonunda şişmiş, kırılğan, poröz, hafif, parlak koyu gri renkli, sinterleşmiş, hafif kükürtlü hidrojen kokan bir artık elde edildi. Elde edilen kokun özellikleri Tablo 6.18'de verilmiştir.

Tablo 6.18. Piroliz deneylerinde elde edilen kokun analiz sonuçları

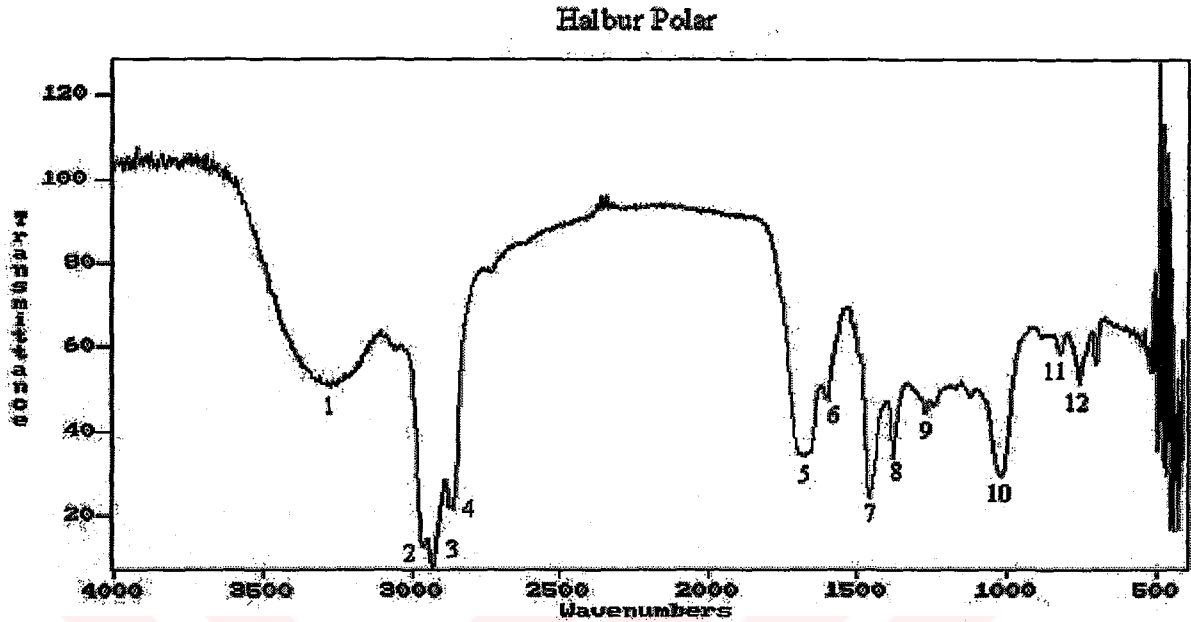
Analiz Türleri(%) / Numuneler	Harbul	Avgamasya	Segürük	Hazro
Kül (850 °C)	68.72	64.20	61.06	32.86
Uçucu Madde	6.72	7.43	8.34	7.98
Sabit Karbon	24.56	28.37	30.60	59.16
Toplam Kükürt (S)	3.79	4.03	3.69	3.91
Piritik Kükürt (%)	0.32	0.45	0.50	1.93
Sülfat Kükürdü (%)	0.00	0.00	0.00	0.00
Organik Kükürt (%)	3.47	3.58	3.19	1.98
Karbon (C)	45.93	44.96	33.07	62.28
Hidrojen (H)	0.58	0.28	0.11	0.31
Azot (N)	0.33	0.15	0.12	0.24

6.4.4.3. Piroliz Gazının Özellikleri

Piroliz gazı NH_3 , H_2S ve hafif hidrokarbonlar (0-70°C arasında kaynayan C_4 , C_5 ve C_6 , parafinik, izoparafinik hidrokarbonlar, benzol) ihtiva etmektedir. 100-150°C'da adsorplanmış suyun ayrılması ile beraber bir gaz çıkışı başlamaktadır. Kömür tarafından adsorplanan karbondioksit, metan, etan ve hidrojen sülfürün ayrıldığı 150-300°C arasında gaz çıkışı devam etmektedir. Sıvı ürünün ayrıldığı 400-600°C'lar arasında bir azalma olmaktadır. 600°C'nin üzerinde ise karbonsal artıktan metan, etan diğer hidrokarbon gazları, hidrojen, karbonmonoksit ve karbondioksit ayrılması ile gaz çıkışında yine bir artış gözlenmiştir.

6.4.5. FTIR ile Yapılan Analizler

Harbul asfaltiti pirolizinde elde edilen polar fraksiyonun FTIR spektrumu Şekil 6.40, bu fraksiyonun FTIR spektrumuna ait bandlar Tablo 6.19'da verilmiştir.



Şekil 6.40. Harbul asfaltiti deneylerinde elde edilen polar fraksiyonun FTIR spektrumu

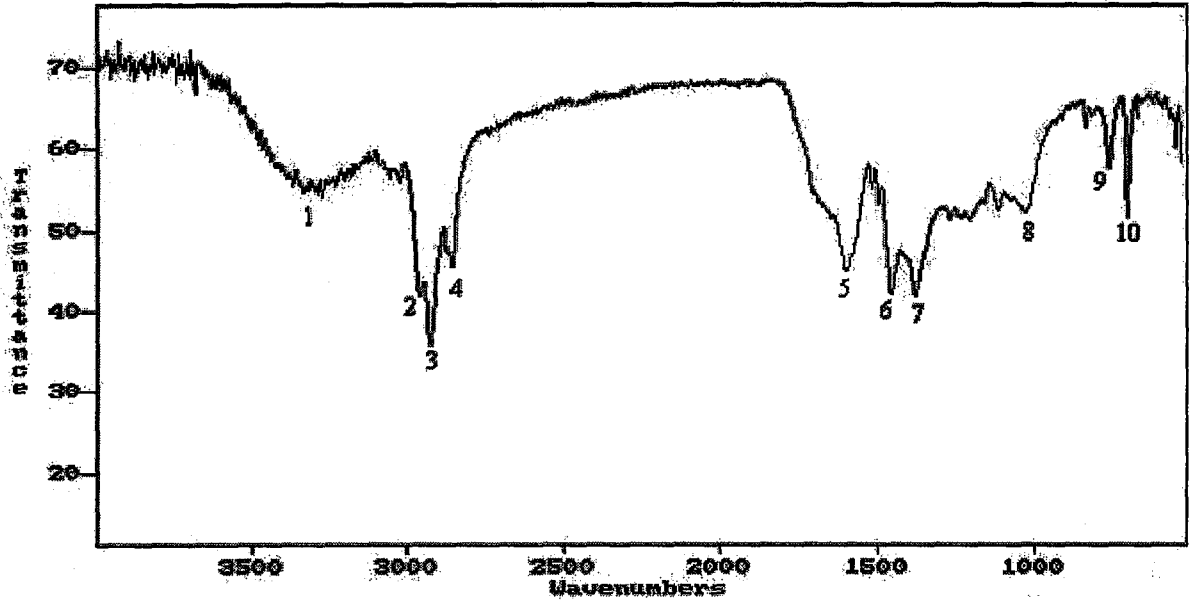
Tablo 6.19. Harbul asfaltiti deneylerinde elde edilen polar fraksiyonun FTIR spektrumundaki bandlar

Pik No	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Band Tipi
1	3281	O-H gerilmesi
2	2964	C-H gerilmesi (alifatik, -CH ₃)
3	2924	C-H gerilmesi (alifatik -CH ₂)
4	2864	C-H gerilmesi (alifatik, -CH ₃ , -CH ₂ -)
5	1682	C = O gerilmesi
6	1595	C=C gerilmesi (aromatik)
7	1456	C=C gerilmesi (aromatik), C-H, -CH ₂ - bağı (CH ₃ -C)
8	1377	C-H düzlem içi eğilmesi (-CH ₃)
9	1271	C-O gerilmesi (benzoatlar ve ftalatlar)
10	1028	C-H düzlem içi eğilmesi
11	822	C-H düzlem dışı eğilmesi
12	756	C-H düzlem dışı eğilmesi (monosubstitue benzen)

Harbul asfaltiti pirolizinde elde edilen polar fraksiyonun IR spektrumundaki pikler; 3281 cm⁻¹'deki yayvan pik fenollerin ve alkollerin O-H piki, 2964-2924 cm⁻¹'deki alifatik C-H piki, 1680 cm⁻¹'deki aldehit ve karboksili asitlerin C=O piki, 1595 ve 1456 cm⁻¹'deki pik aromatik C=C gerilmesi yanında C-H, -CH₂- (CH₃-C) bağı gösteren piklerdir. 822-756 cm⁻¹'deki pikler ise monosubstitue düzlem dışı C-H eğilmelerini göstermektedir.

Avgamasya asfaltiti pirolizinde elde edilen polar fraksiyonun FTIR spektrumu Şekil 6.41, bu fraksiyonun FTIR spektrumuna ait bandlar Tablo 6.20’de verilmiştir.

Avgamasya Polar



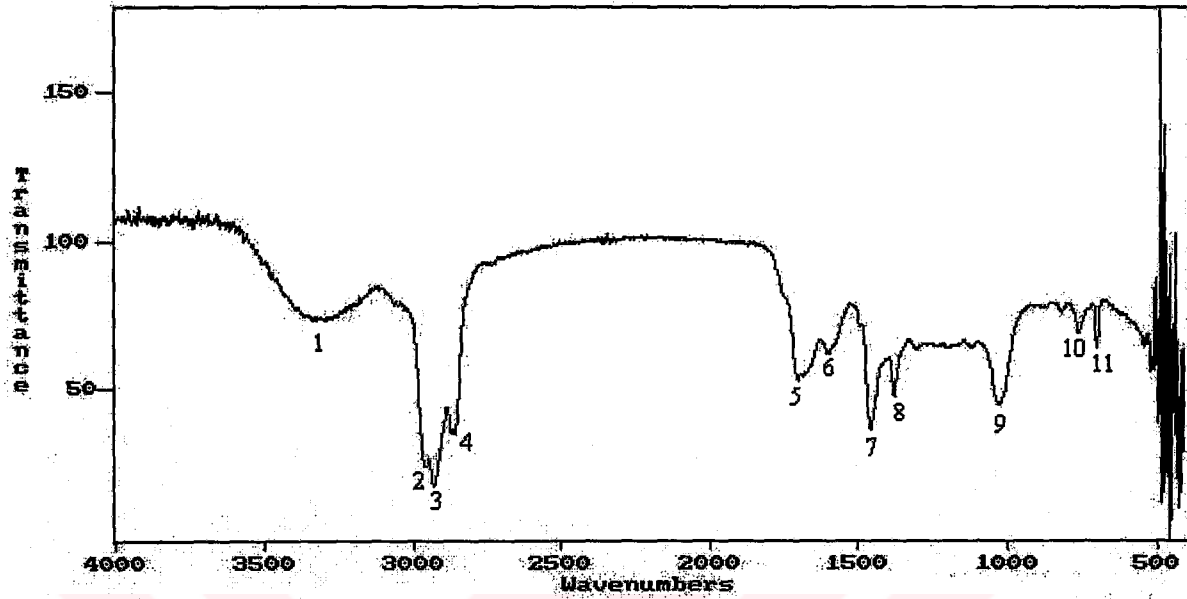
Şekil 6.41. Avgamasya asfaltiti deneylerinde elde edilen polar fraksiyonun FTIR spektrumu
Tablo 6.20. Avgamasya asfaltiti deneylerinde elde edilen polar fraksiyonun FTIR spektrumundaki bandlar

Pik No	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Band Tipi
1	3302	O-H gerilmesi
2	2964	C-H gerilmesi (alifatik, -CH ₃)
3	2932	C-H gerilmesi (alifatik -CH ₂)
4	2862	C-H gerilmesi (alifatik, -CH ₃ , -CH ₂ -)
5	1595	C=C gerilmesi (aromatik)
6	1460	C=C gerilmesi (aromatik), C-H, -CH ₂ - bağı (CH ₃ -C)
7	1377	C-H düzlem içi eğilmesi (-CH ₃)
8	1028	C-H düzlem içi eğilmesi
9	760	C-H düzlem dışı eğilmesi (monosubstitue benzen)
10	695	C-H düzlem dışı eğilmesi (monosubstitue benzen)

Avgamasya asfaltiti pirolizinde elde edilen polar fraksiyonun IR spektrumundaki pikler; 3302 cm⁻¹'deki yayvan pik fenollerin ve alkollerin O-H piki, 2964-2932 cm⁻¹'deki alifatik C-H piki, 1595 ve 1460 cm⁻¹'deki pik aromatik C=C gerilmesi yanında C-H, -CH₂- (CH₃-C) bağı gösteren piklerdir. 760-695 cm⁻¹'deki pikler ise monosubstitue düzlem dışı C-H eğilmelerini göstermektedir.

Segürük asfaltiti pirolizinde elde edilen polar fraksiyonun FTIR spektrumu Şekil 6.42, bu fraksiyonun FTIR spektrumuna ait bandlar Tablo 6.21’de verilmiştir.

Segürük Polar



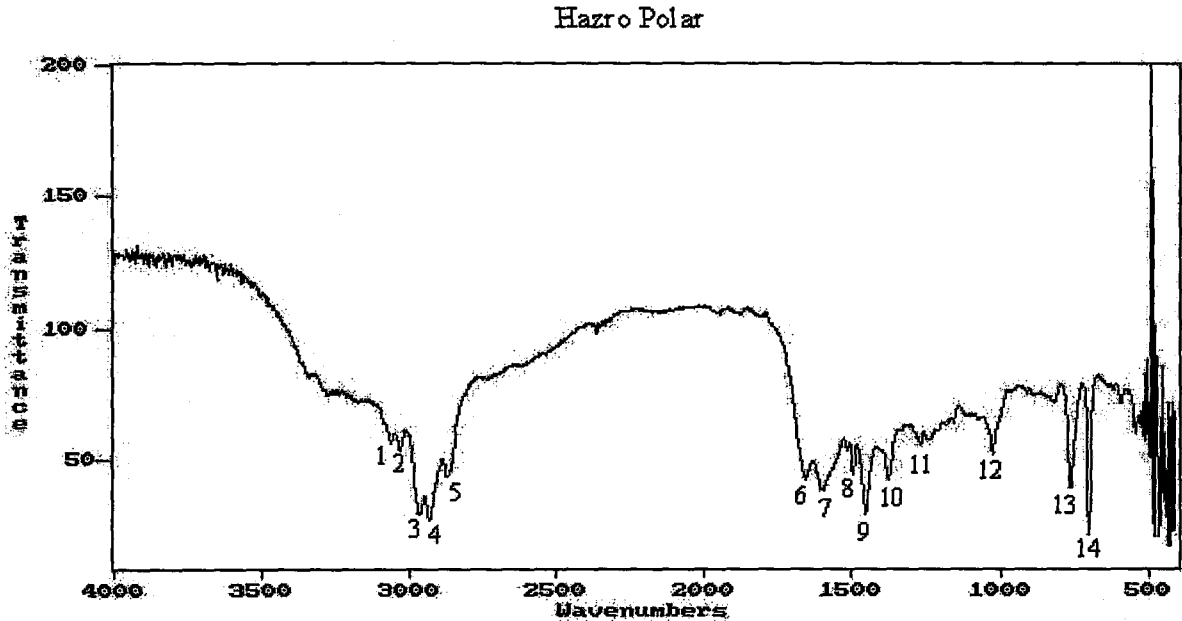
Şekil 6.42. Segürük asfaltiti deneylerinde elde edilen polar fraksiyonun FTIR spektrumu

Tablo 6.21. Segürük asfaltiti deneylerinde elde edilen polar fraksiyonun FTIR spektrumundaki bandlar

Pik No	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Band Tipi
1	3315	O-H gerilmesi
2	2962	C-H gerilmesi (alifatik, -CH ₃)
3	2935	C-H gerilmesi (alifatik -CH ₂)
4	2865	C-H gerilmesi (alifatik, -CH ₃ , -CH ₂ -)
5	1697	C = O gerilmesi
6	1600	C=C gerilmesi (aromatik)
7	1465	C=C gerilmesi (aromatik), C-H, -CH ₂ - bağı (CH ₃ -C)
8	1380	C-H düzlem içi eğilmesi (-CH ₃)
9	1027	C-H düzlem içi eğilmesi
10	765	C-H düzlem dışı eğilmesi (monosubstitue benzen)
11	694	C-H düzlem dışı eğilmesi (monosubstitue benzen)

Segürük asfaltiti pirolizinde elde edilen polar fraksiyonun IR spektrumundaki pikler; 3315 cm⁻¹'deki yayvan pik fenollerin ve alkollerin O-H piki, 2962-2935 cm⁻¹'deki alifatik C-H piki, 1697 cm⁻¹'deki aldehit ve karboksili asitlerin C=O piki, 1600 ve 1465 cm⁻¹'deki pik aromatik C=C gerilmesi yanında C-H, -CH₂- (CH₃-C) bağı gösteren piklerdir. 765-694 cm⁻¹'deki pikler ise monosubstitue düzlem dışı C-H eğilmelerini göstermektedir.

Hazro kömürü pirolizinde elde edilen polar fraksiyonun FTIR spektrumu Şekil 6.43, bu fraksiyonun FTIR spektrumuna ait bandlar Tablo 6.22’de verilmiştir.



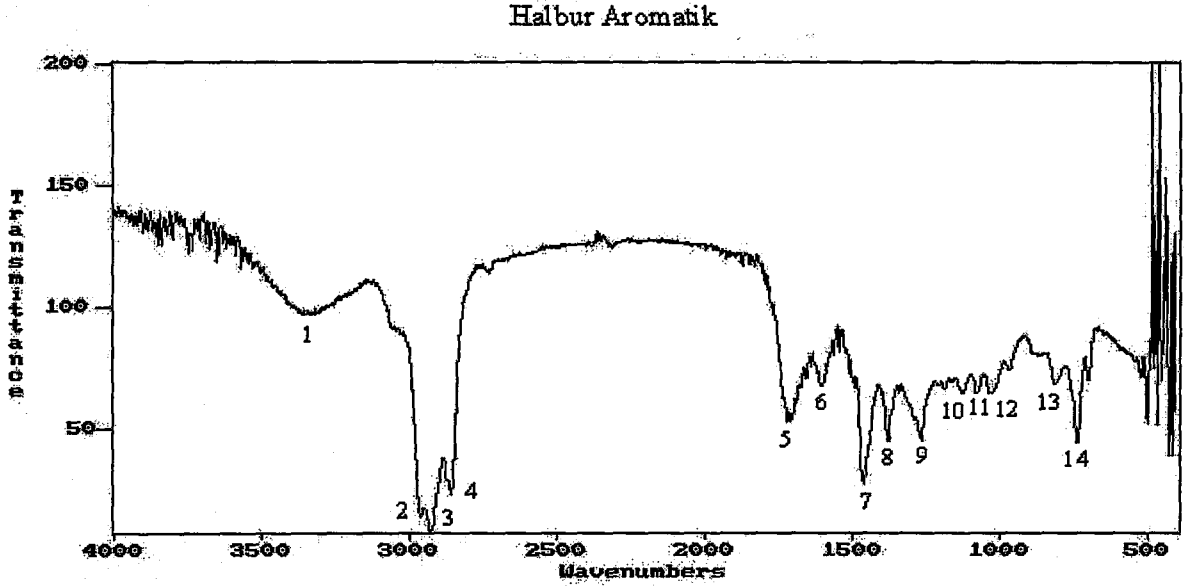
Şekil 6.43. Hazro kömürü deneylerinde elde edilen polar fraksiyonun FTIR spektrumu

Tablo 6.22. Hazro kömürü deneylerinde elde edilen polar fraksiyonun FTIR spektrumundaki bandlar

Pik No	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Band Tipi
1	3070	C-H gerilmesi (=CH ₂ ,vinilik C-H gerilmesi)
2	3038	C-H gerilmesi (aromatik)
3	2970	C-H gerilmesi (alifatik, -CH ₃)
4	2924	C-H gerilmesi (alifatik -CH ₂)
5	2878	C-H gerilmesi (alifatik, -CH ₃ , -CH ₂ -)
6	1655	C=O gerilmesi
7	1595	C=C gerilmesi (aromatik)
8	1497	C=C gerilmesi (aromatik), C-H düzlem içi eğilme (-CH ₂ -)
9	1451	C=C gerilmesi (aromatik), C-H, -CH ₂ - bağı (CH ₃ -C)
10	1371	C-H düzlem içi eğilmesi (-CH ₃)
11	1265	C-H düzlem içi eğilmesi
12	1028	C-H düzlem içi eğilmesi
13	764	C-H düzlem dışı eğilmesi (monosubstitue benzen)
14	696	C-H düzlem dışı eğilmesi (monosubstitue benzen)

Hazro kömürü pirolizinde elde edilen polar fraksiyonun IR spektrumundaki pikler; 3070-3038 cm⁻¹'deki pik aromatik C-H pik, 2970-2924cm⁻¹'deki alifatik C-H piki, 1655 cm⁻¹'deki aldehit ve karboksili asitlerin C=O piki, 1595, 1497 ve 1451 cm⁻¹'deki pikler aromatik C=C gerilmesi yanında C-H, -CH₂- (CH₃-C) bağı gösteren piklerdir. 764-696 cm⁻¹'deki pikler ise monosubstitue düzlem dışı C-H eğilmelerini göstermektedir.

Harbul asfaltiti pirolizinde elde edilen aromatik fraksiyonun FTIR spektrumu Şekil 6.44, bu fraksiyonun FTIR spektrumuna ait bandlar Tablo 6.23'te verilmiştir.

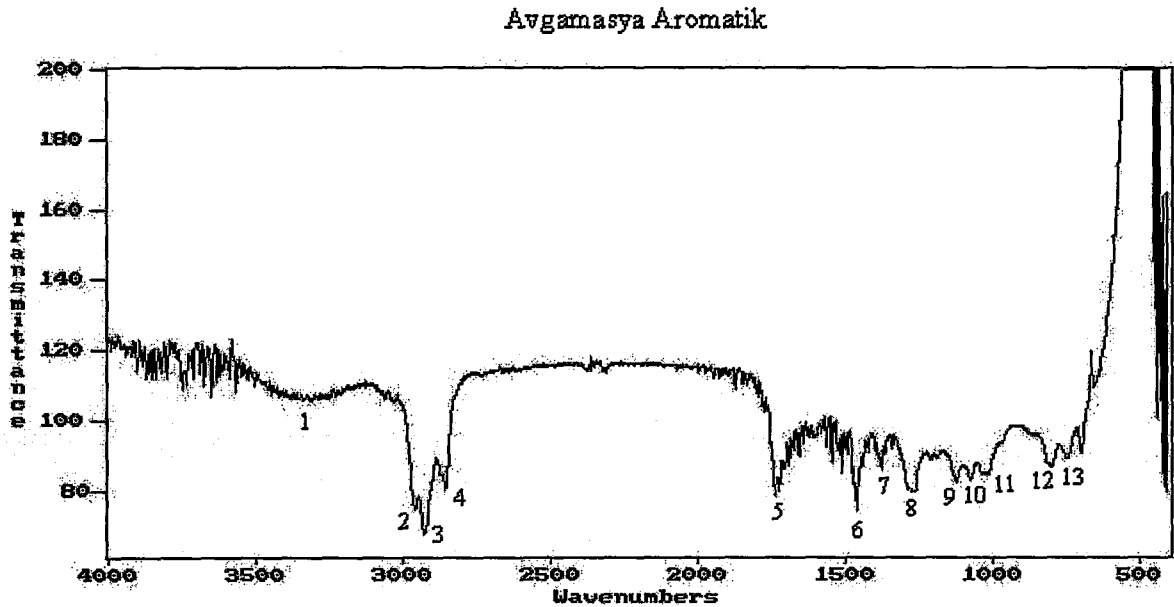


Şekil 6.44. Harbul asfaltiti deneylerinde elde edilen aromatik fraksiyonun FTIR spektrumu
Tablo 6.23. Harbul asfaltiti deneylerinde elde edilen aromatik fraksiyonun FTIR spektrumundaki bandlar

Pik No	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Band Tipi
1	3345	O-H gerilmesi
2	2954	C-H gerilmesi (alifatik, -CH ₃)
3	2923	C-H gerilmesi (alifatik -CH ₂)
4	2852	C-H gerilmesi (alifatik, -CH ₃ , -CH ₂ -)
5	1716	C = O gerilmesi (karboksili asitler)
6	1606	C=C gerilmesi (aromatik)
7	1465	C=C gerilmesi (aromatik), C-H, -CH ₂ - bağı (CH ₃ -C)
8	1375	C-H düzlem içi eğilmesi (-CH ₃)
9	1272	C-O gerilme (benzoatlar ve ftalatlar)
10	1124	C-H düzlem içi eğilmesi
11	1079	C-H düzlem içi eğilmesi
12	1027	C-H düzlem içi eğilmesi
13	815	C-H düzlem dışı eğilme
14	746	C-H düzlem dışı eğilme (monosubstitue benzen)

Harbul asfaltiti pirolizinde elde edilen aromatik fraksiyonun IR spektrumundaki pikler; 3345 cm⁻¹'deki yayvan pik fenollerin ve alkollerin O-H piki, 2954-2923 cm⁻¹'deki alifatik C-H piki, 1716 cm⁻¹'deki aldehit ve karboksili asitlerin C=O piki, 1606 ve 1465 cm⁻¹'deki pik aromatik C=C gerilmesi yanında C-H, -CH₂- (CH₃-C) bağı gösteren piklerdir. 815-746 cm⁻¹'deki pikler ise monosubstitue düzlem dışı C-H eğilmelerini göstermektedir.

Avgamasya asfaltiti pirolizinde elde edilen aromatik fraksiyonun FTIR spektrumu Şekil 6.45, bu fraksiyonun FTIR spektrumuna ait bandlar Tablo 6.24'te verilmiştir.



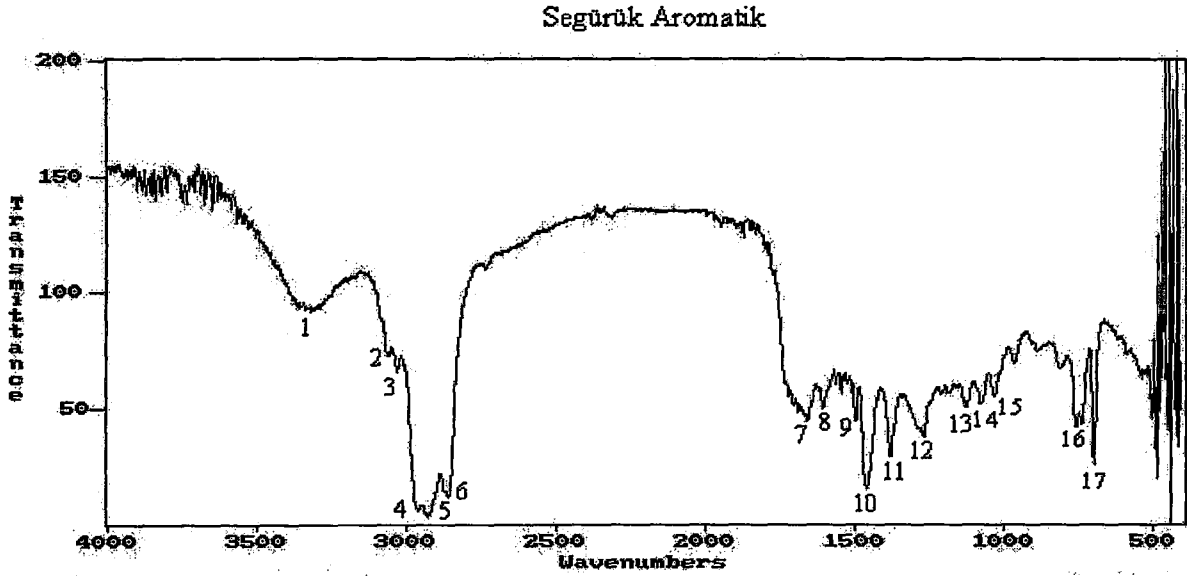
Şekil 6.45. Avgamasya asfaltiti deneylerinde elde edilen aromatik fraksiyonun FTIR spektrumu

Tablo 6.24. Avgamasya asfaltiti deneylerinde elde edilen aromatik fraksiyonun FTIR spektrumundaki bandlar

Pik No	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Band Tipi
1	3334	O-H gerilmesi
2	2962	C-H gerilmesi (alifatik, -CH ₃)
3	2923	C-H gerilmesi (alifatik -CH ₂)
4	2858	C-H gerilmesi (alifatik, -CH ₃ , -CH ₂ -)
5	1735	C=O gerilmesi (aromatik)
6	1452	C=C gerilmesi (aromatik), C-H, -CH ₂ - bağı (CH ₃ -C)
7	1375	C-H düzlem içi eğilme (-CH ₃)
8	1272	C-O gerilme (benzoatlar ve ftalatlar)
9	1124	C-H düzlem içi eğilmesi
10	1074	C-H düzlem içi eğilmesi
11	1035	C-H düzlem içi eğilmesi
12	804	C-H düzlem dışı eğilmesi
13	752	C-H düzlem dışı eğilmesi (monosubstitue benzen)

Avgamasya asfaltiti pirolizinde elde edilen aromatik fraksiyonun IR spektrumundaki pikler; 3334 cm⁻¹'deki yayvan pik fenollerin ve alkollerin O-H piki, 2962-2923 cm⁻¹'deki alifatik C-H piki, 1735 cm⁻¹'deki aldehit ve karboksili asitlerin C=O piki, 1452 cm⁻¹'deki pik aromatik C=C gerilmesi yanında C-H, -CH₂- (CH₃-C) bağı gösteren piklerdir. 804-752 cm⁻¹'deki pikler ise monosubstitue düzlem dışı C-H eğilmelerini göstermektedir.

Segürük asfaltiti pirolizinde elde edilen aromatik fraksiyonun FTIR spektrumu Şekil 6.46, bu fraksiyonun FTIR spektrumuna ait bandlar Tablo 6.25'te verilmiştir.



Şekil 6.46. Segürük asfaltiti deneylerinde elde edilen aromatik fraksiyonun FTIR spektrumu

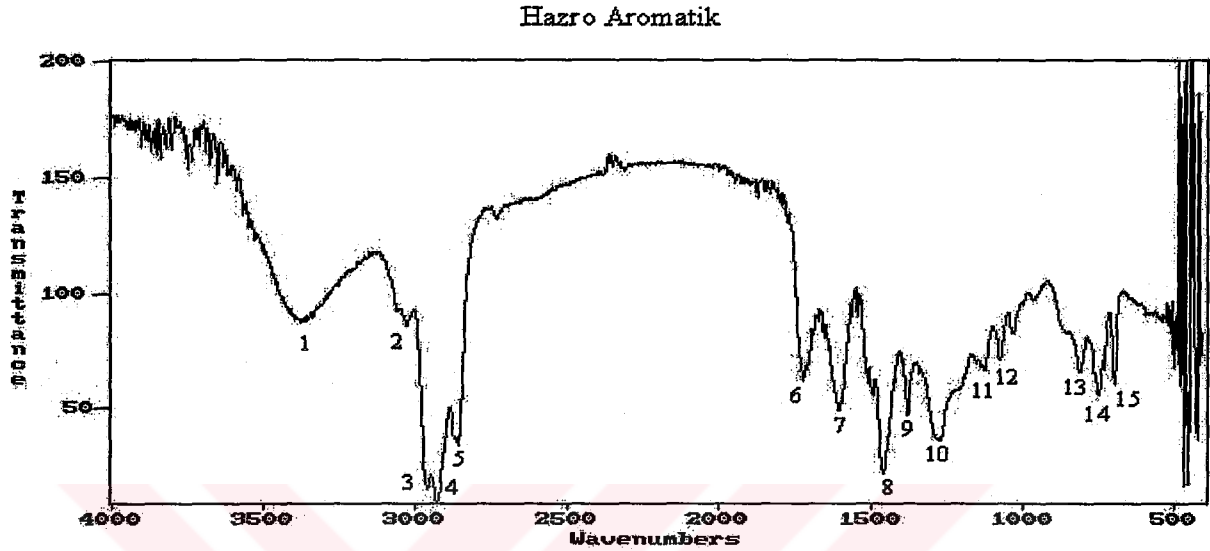
Tablo 6.25. Segürük asfaltiti deneylerinde elde edilen aromatik fraksiyonun FTIR spektrumundaki bandlar

Pik No	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Band Tipi
1	3320	O-H gerilmesi
2	3070	C-H gerilmesi (=CH ₂ , vinilik C-H gerilmesi)
3	3039	C-H gerilmesi (aromatik)
4	2967	C-H gerilmesi (alifatik, -CH ₃)
5	2923	C-H gerilmesi (alifatik -CH ₂)
6	2865	C-H gerilmesi (alifatik, -CH ₃ , -CH ₂ -)
7	1650	C = O gerilmesi
8	1600	C=C gerilmesi (aromatik)
9	1496	C=C gerilmesi (aromatik), C-H düzlem içi eğilmesi (-CH ₂ -)
10	1471	C=C gerilmesi (aromatik), C-H, -CH ₂ - bağı (CH ₃ -C)
11	1375	C-H düzlem içi eğilmesi (-CH ₃)
12	1267	C-O gerilmesi (benzoatlar ve ftalatlar)
13	1124	C-H düzlem içi eğilmesi
14	1079	C-H düzlem içi eğilmesi
15	1035	C-H düzlem içi eğilmesi
16	765	C-H düzlem dışı eğilmesi (monosubstitue benzen)
17	707	C-H düzlem dışı eğilmesi (monosubstitue benzen)

Segürük asfaltiti pirolizinde elde edilen aromatik fraksiyonun IR spektrumundaki pikler; 3320 cm⁻¹'deki yayvan pik fenollerin ve alkollerin O-H piki, 3070, 3039 cm⁻¹'deki pik aromatik C-H pik, 2967-2923 cm⁻¹'deki alifatik C-H piki, 1650 cm⁻¹'deki aldehit ve karboksili asitlerin C=O piki, 1600, 1496 ve 1471 cm⁻¹'deki pik aromatik C=C gerilmesi

yanında C-H, -CH₂- (CH₃-C) bağı gösteren piklerdir. 765-707 cm⁻¹'deki pikler ise monosubstitue düzlem dışı C-H eğilmelerini göstermektedir.

Hazro kömürü pirolizinde elde edilen aromatik fraksiyonun FTIR spektrumu Şekil 6.47, bu fraksiyonun FTIR spektrumuna ait bandlar Tablo 6.26'da verilmiştir.



Şekil 6.47. Hazro kömürü deneylerinde elde edilen aromatik fraksiyonun FTIR spektrumu

Tablo 6.26. Hazro kömürü deneylerinde elde edilen aromatik fraksiyonun FTIR spektrumundaki bandlar

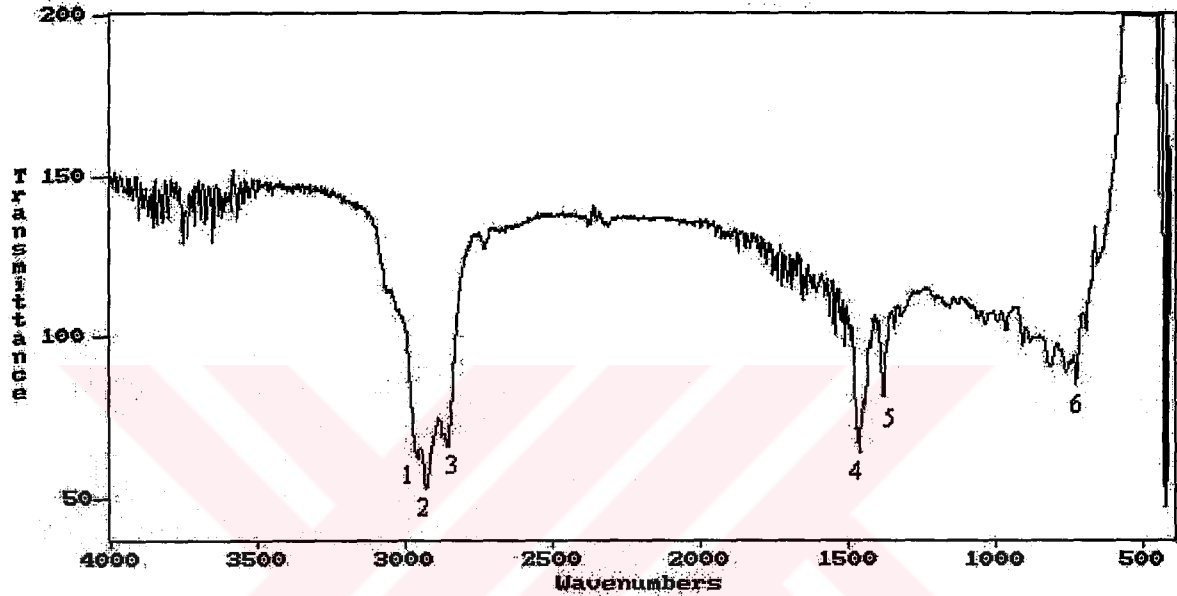
Pik No	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Band Tipi
1	3384	O-H gerilmesi
2	3025	C-H gerilmesi (aromatik)
3	2962	C-H gerilmesi (alifatik, -CH ₃)
4	2935	C-H gerilmesi (alifatik -CH ₂)
5	2865	C-H gerilmesi (alifatik, -CH ₃ , -CH ₂ -)
6	1721	C=O gerilmesi
7	1600	C=C gerilmesi (aromatik)
8	1465	C=C gerilmesi (aromatik), C-H, -CH ₂ - bağı (CH ₃ -C)
9	1380	C-H düzlem içi eğilmesi (-CH ₃)
10	1278	C-O gerilmesi (benzoatlar ve ftalatlar)
11	1124	C-H düzlem içi eğilmesi
12	1079	C-H düzlem içi eğilmesi
13	809	C-H düzlem dışı eğilmesi
14	746	C-H düzlem dışı eğilmesi aromatik (monosubstitue benzen)
15	700	C-H düzlem dışı eğilmesi aromatik (monosubstitue benzen)

Hazro kömürü pirolizinde elde edilen aromatik fraksiyonun IR spektrumundaki pikler; 3384 cm⁻¹'deki yayvan pik fenollerin ve alkollerin O-H piki, 3025 cm⁻¹'deki pik aromatik C-H pik, 2962-2935 cm⁻¹'deki alifatik C-H piki, 1721 cm⁻¹'deki aldehit ve karboksili asitlerin

C=O piki, 1600 ve 1465 cm^{-1} 'deki pik aromatik C=C gerilmesi yanında C-H, -CH₂- (CH₃-C) bağı gösteren piklerdir. 746-700 cm^{-1} 'deki pikler ise monosubstitue düzlem dışı C-H eğilmelerini göstermektedir.

Harbul asfaltiti pirolizinde elde edilen alifatik fraksiyonun FTIR spektrumu Şekil 6.48, bu fraksiyonun FTIR spektrumuna ait bandlar Tablo 6.27'de verilmiştir.

Harbul Alifatik



Şekil 6.48. Harbul asfaltiti deneylerinde elde edilen alifatik fraksiyonun FTIR spektrumu

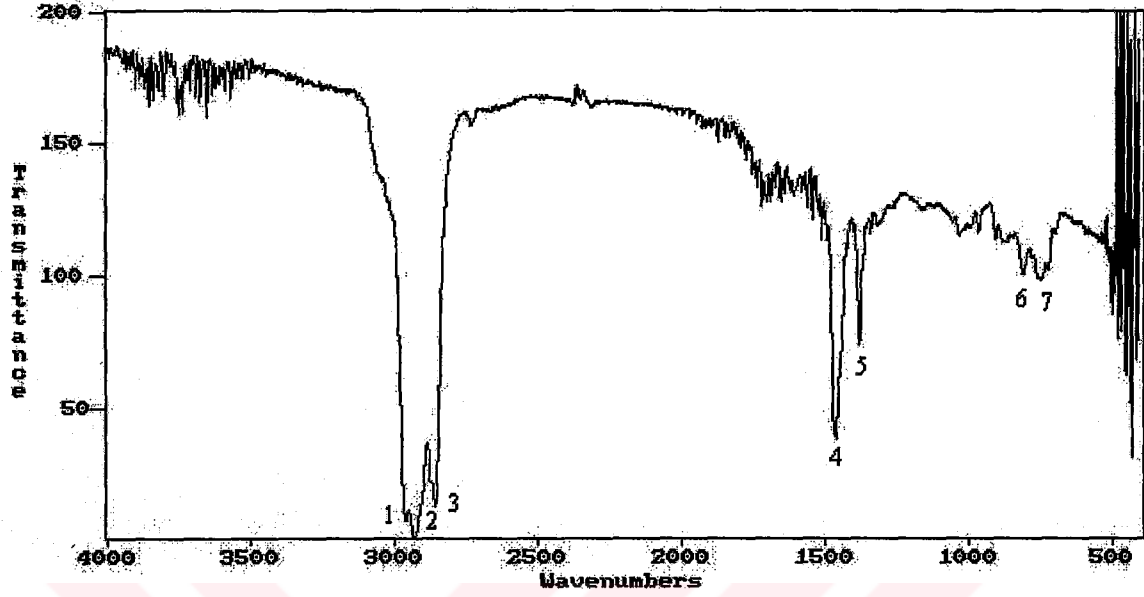
Tablo 6.27. Harbul asfaltiti deneylerinde elde edilen alifatik fraksiyonun FTIR spektrumundaki bandlar

Pik No	Dalga Sayısı (cm^{-1})	Band Tipi
1	2962	C-H gerilmesi (alifatik, -CH ₃)
2	2929	C-H gerilmesi (alifatik -CH ₂)
3	2858	C-H gerilmesi (alifatik, -CH ₃ , -CH ₂ -)
4	1457	C=C gerilmesi (aromatik), C-H, -CH ₂ - bağı (CH ₃ -C)
5	1375	C-H düzlem içi eğilmesi (-CH ₃)
6	732	C-H düzlem dışı eğilmesi (monosubstitue benzen)

Harbul asfaltiti pirolizinde elde edilen alifatik fraksiyonun IR spektrumundaki pikler; 2962-2929 cm^{-1} 'deki alifatik C-H piki, 1457 cm^{-1} 'deki pik aromatik C=C gerilmesi yanında C-H, -CH₂- (CH₃-C) bağı gösteren piklerdir. 732 cm^{-1} 'deki pik ise monosubstitue düzlem dışı C-H eğilmelerini göstermektedir.

Avgamasya asfaltiti pirolizinde elde edilen alifatik fraksiyonun FTIR spektrumu Şekil 6.49, bu fraksiyonun FTIR spektrumuna ait bandlar Tablo 6.28’de verilmiştir.

Avgamasya Alifatik



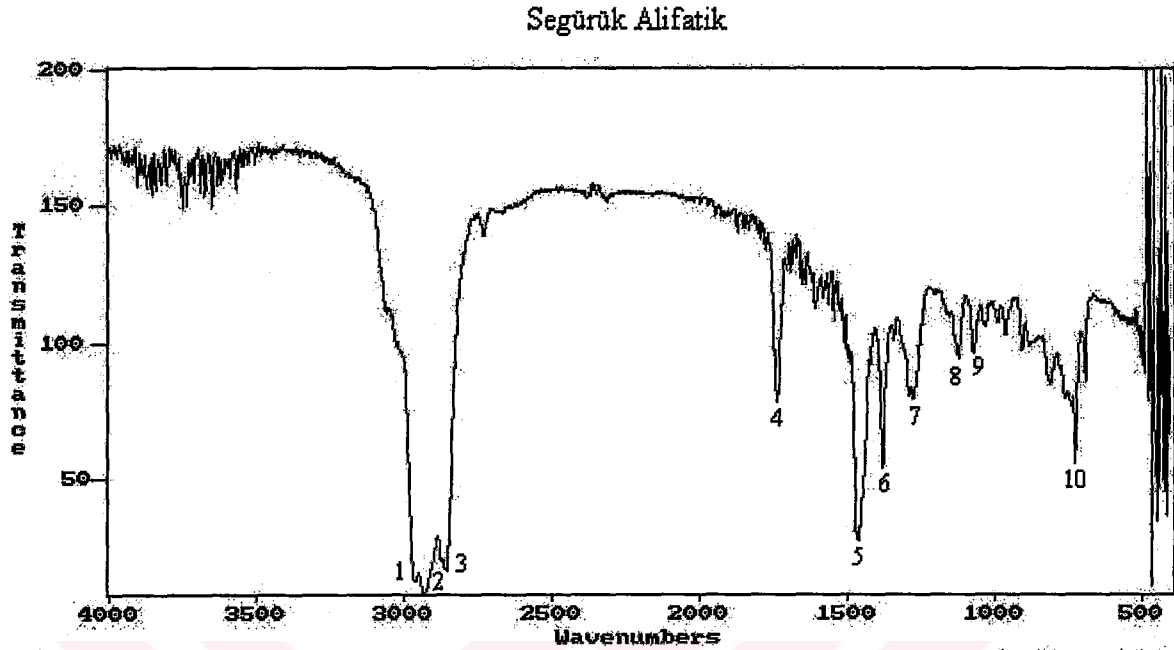
Şekil 6.49.Avgamasya asfaltiti deneylerinde elde edilen alifatik fraksiyonun FTIR spektrumu

Tablo 6.28.Avgamasya asfaltiti deneylerinde elde edilen alifatik fraksiyonun FTIR spektrumundaki bandlar

Pik No	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Band Tipi
1	2967	C-H gerilmesi (alifatik, -CH ₃)
2	2935	C-H gerilmesi (alifatik -CH ₂)
3	2852	C-H gerilmesi (alifatik, -CH ₃ , -CH ₂ -)
4	1465	C=C gerilmesi (aromatik), C-H, -CH ₂ - bağı (CH ₃ -C)
5	1375	C-H düzlem içi eğilmesi (-CH ₃)
6	809	C-H düzlem dışı eğilmesi
7	746	C-H düzlem dışı eğilmesi (monosubstitue benzen)

Avgamasya asfaltiti pirolizinde elde edilen alifatik fraksiyonun IR spektrumundaki pikler; 2967-2935 cm⁻¹'deki alifatik C-H piki, 1465 cm⁻¹'deki pik aromatik C=C gerilmesi yanında C-H, -CH₂- (CH₃-C) bağı gösteren piklerdir. 809-746 cm⁻¹'deki pikler ise monosubstitue düzlem dışı C-H eğilmelerini göstermektedir.

Segürük asfaltiti pirolizinde elde edilen alifatik fraksiyonun FTIR spektrumu Şekil 6.50, bu fraksiyonun FTIR spektrumuna ait bandlar Tablo 6.29'da verilmiştir.



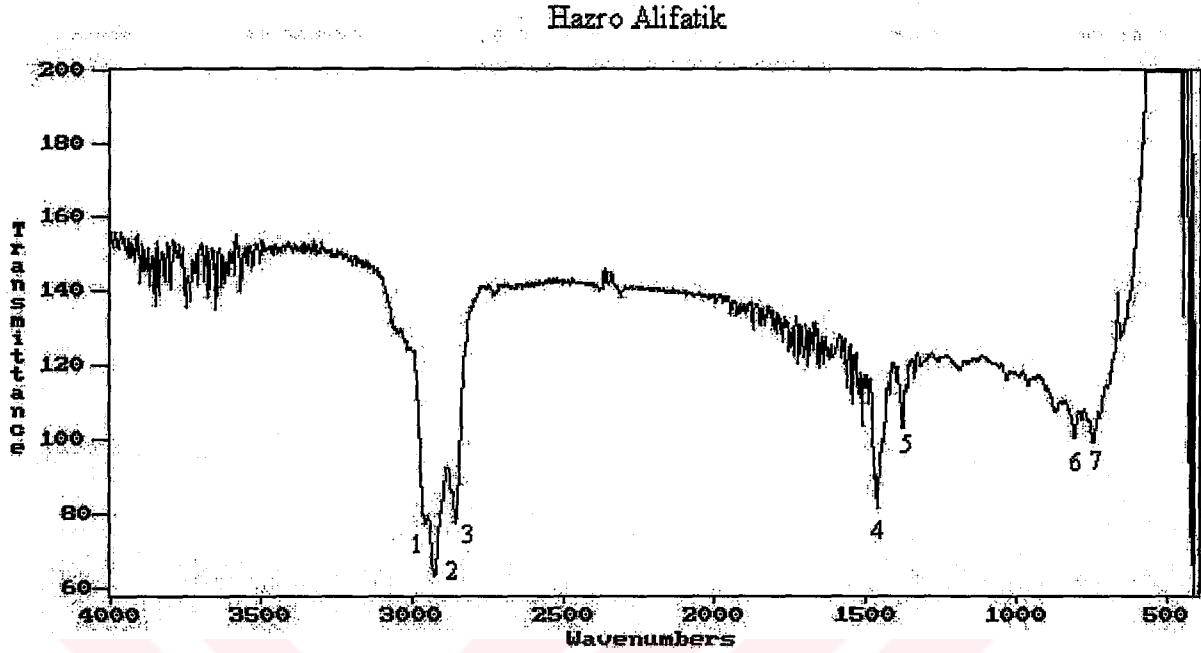
Şekil 6.50 Segürük asfaltiti deneylerinde elde edilen alifatik fraksiyonun FTIR spektrumu

Tablo 6.29. Segürük asfaltiti deneylerinde elde edilen alifatik fraksiyonun FTIR spektrumundaki bandlar

Pik No	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Band Tipi
1	2967	C-H gerilmesi (alifatik, -CH ₃)
2	2929	C-H gerilmesi (alifatik -CH ₂)
3	2858	C-H gerilmesi (alifatik, -CH ₃ , -CH ₂ -)
4	1735	C = O gerilmesi
5	1457	C=C gerilmesi (aromatik), C-H, -CH ₂ - bağı (CH ₃ -C)
6	1375	C-H düzlem içi eğilmesi (-CH ₃)
7	1267	C-O gerilme (benzoatlar ve ftalatlar)
8	1132	C-H düzlem içi eğilmesi
9	1066	C-H düzlem içi eğilmesi
10	732	C-H düzlem dışı eğilmesi (monosubstitue benzen)

Segürük asfaltiti pirolizinde elde edilen alifatik fraksiyonun IR spektrumundaki pikler; 2967-2929 cm⁻¹'deki alifatik C-H piki, 1735 cm⁻¹'deki aldehyt ve karboksili asitlerin C=O piki, 1457 cm⁻¹'deki pik aromatik C=C gerilmesi yanında C-H, -CH₂- (CH₃-C) bağı gösteren piklerdir. 732 cm⁻¹'deki pik ise monosubstitue düzlem dışı C-H eğilmelerini göstermektedir.

Hazro kömürü pirolizinde elde edilen alifatik fraksiyonun FTIR spektrumu Şekil 6.51, bu fraksiyonun FTIR spektrumuna ait bandlar Tablo 6.30'da verilmiştir.



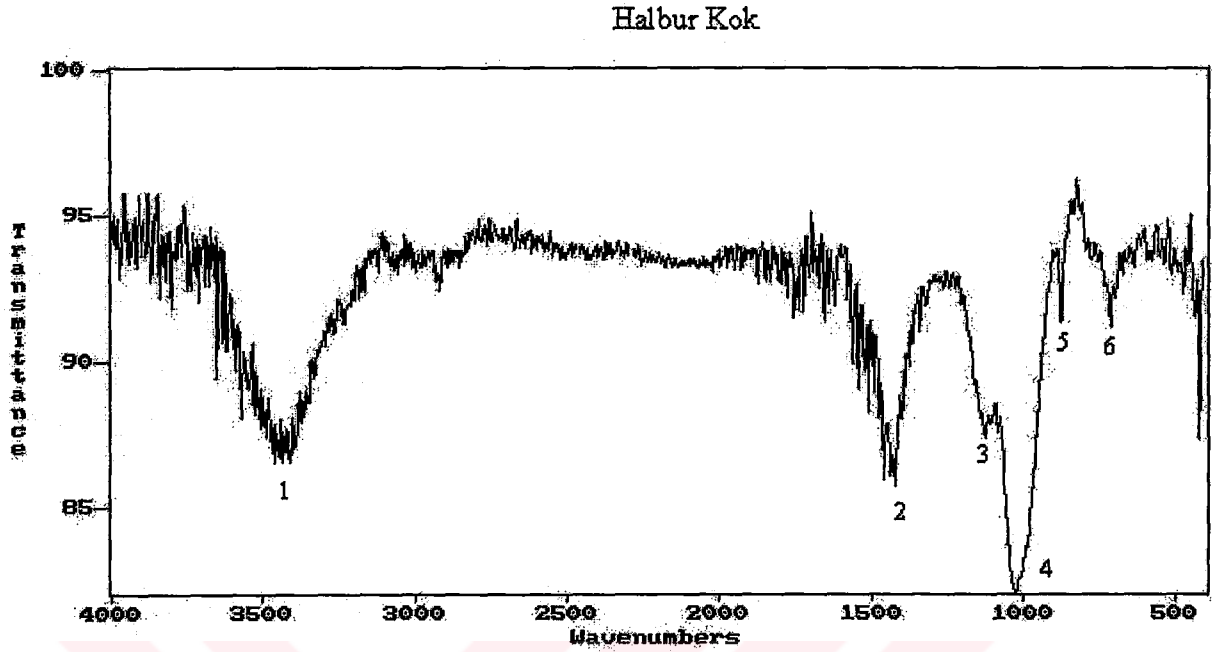
Şekil 6.51. Hazro kömürü deneylerinde elde edilen alifatik fraksiyonun FTIR spektrumu

Tablo 6.30. Hazro kömürü deneylerinde elde edilen alifatik fraksiyonun FTIR spektrumundaki bandlar

Pik No	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Band Tipi
1	2967	C-H gerilmesi (alifatik, -CH ₃)
2	2923	C-H gerilmesi (alifatik -CH ₂)
3	2852	C-H gerilmesi (alifatik, -CH ₃ , -CH ₂ -)
4	1465	C=C gerilmesi (aromatik), C-H, -CH ₂ - bağı (CH ₃ -C)
5	1375	C-H düzlem içi eğilmesi (-CH ₃)
6	815	C-H düzlem dışı eğilmesi
7	746	C-H düzlem dışı eğilmesi (monosubstitue benzen)

Hazro kömürü pirolizinde elde edilen alifatik fraksiyonun IR spektrumundaki pikler; 2967-2923 cm⁻¹'deki alifatik C-H piki, 1465 cm⁻¹'deki pik aromatik C=C gerilmesi yanında C-H, -CH₂- (CH₃-C) bağı gösteren piklerdir. 815-746 cm⁻¹'deki pikler ise monosubstitue düzlem dışı C-H eğilmelerini göstermektedir.

Harbul asfaltiti pirolizinde elde edilen kokun FTIR spektrumu Şekil 6.52, bu kokun FTIR spektrumuna ait bandlar Tablo 6.31’de verilmiştir.



Şekil 6.52. Harbul asfaltiti deneylerinde elde edilen kokun FTIR spektrumu

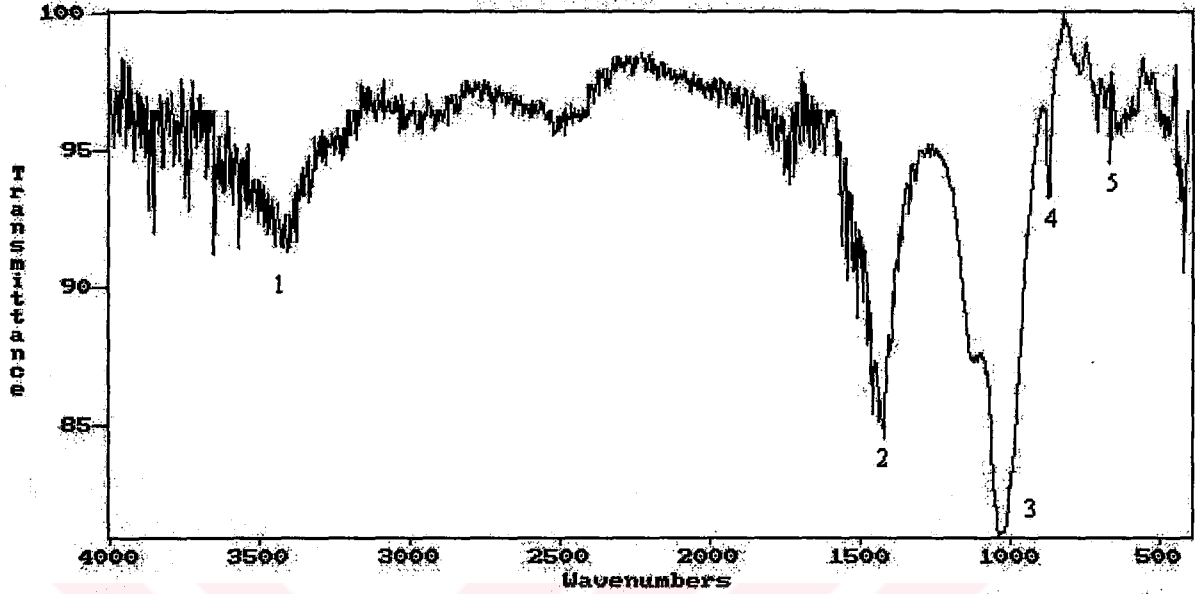
Tablo 6.31. Harbul asfaltiti deneylerinde elde edilen kokun FTIR spektrumundaki bandlar

Pik No	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Band Tipi
1	3436	O-H gerilmesi
2	1427	C=C gerilmesi (aromatik), C-H düzlem içi eğilmesi (-CH ₂ -)
3	1132	C-H düzlem içi eğilmesi
4	1022	C-H düzlem içi eğilmesi
5	873	C-H düzlem dışı eğilmesi
6	713	C-H düzlem dışı eğilmesi (monosubstitue benzen)

Harbul asfaltiti pirolizinde elde edilen kokun IR spektrumundaki pikler; 3436 cm⁻¹'deki pik fenollerin ve alkollerin O-H piki, 1427 cm⁻¹'deki pik aromatik C=C gerilmesi yanında C-H, -CH₂- (CH₃-C) bağı gösteren piklerdir. 873-713 cm⁻¹'deki pikler ise monosubstitue düzlem dışı C-H eğilmelerini göstermektedir.

Avgamasya asfaltiti pirolizinde elde edilen kokun FTIR spektrumu Şekil 6.53, bu kokun FTIR spektrumuna ait bandlar Tablo 6.32’de verilmiştir.

Avgamasya Kok



Şekil 6.53. Avgamasya asfaltiti deneylerinde elde edilen kokun FTIR spektrumu

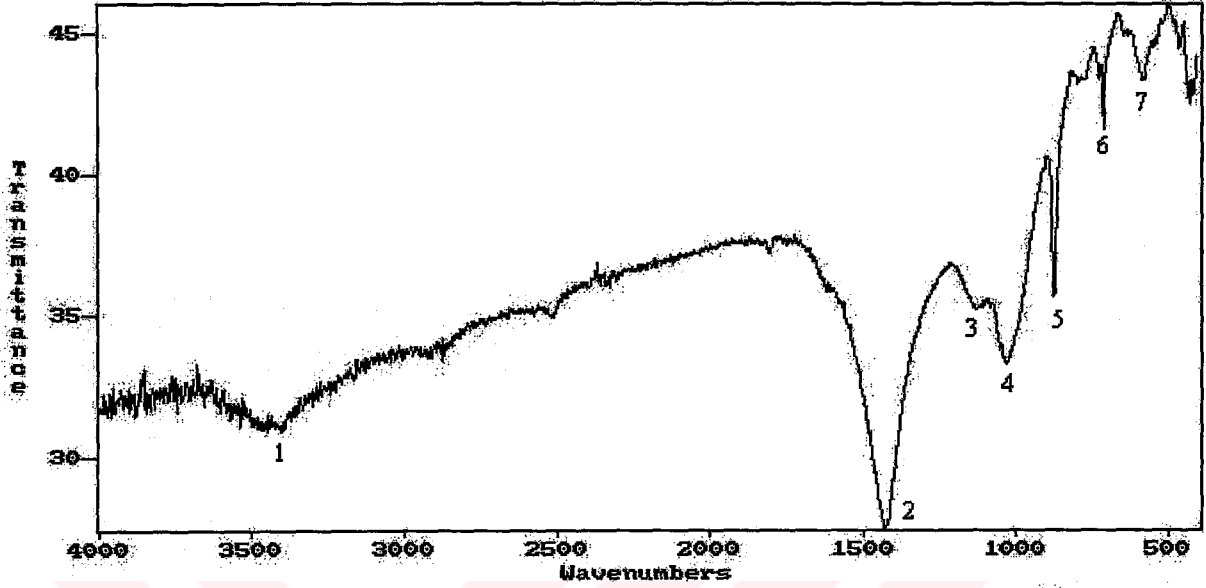
Tablo 6.32. Avgamasya asfaltiti deneylerinde elde edilen kokun FTIR spektrumundaki bandlar

Pik No	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Band Tipi
1	3405	O-H gerilmesi
2	1419	C=C gerilmesi (aromatik), C-H düzlem içi eğilmesi (-CH ₂ -)
3	1035	C-H düzlem içi eğilmesi
4	881	C-H düzlem dışı eğilmesi
5	669	C-H düzlem dışı eğilmesi (monosubstitue benzen)

Avgamasya asfaltiti pirolizinde elde edilen kokun IR spektrumundaki pikler; 3405 cm⁻¹'deki yayvan pik fenollerin ve alkollerin O-H piki, 1419 cm⁻¹'deki pik aromatik C=C gerilmesi yanında C-H, -CH₂- (CH₃-C) bağı gösteren piklerdir. 760-690 cm⁻¹'deki pikler ise monosubstitue düzlem dışı C-H eğilmelerini göstermektedir.

Segürük asfaltiti pirolizinde elde edilen kokun FTIR spektrumu Şekil 6.54, bu kokun FTIR spektrumuna ait bandlar Tablo 6.33'te verilmiştir.

Segürük Kok



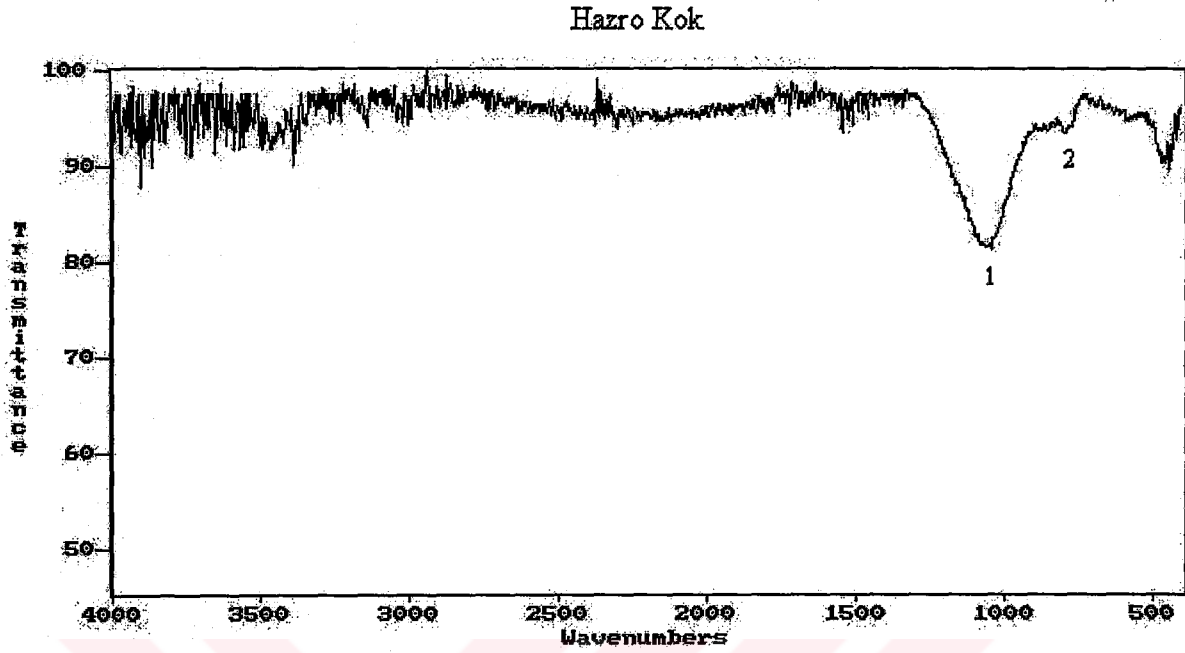
Şekil 6.54. Segürük asfaltiti deneylerinde elde edilen kokun FTIR spektrumu

Tablo 6.33. Segürük asfaltiti deneylerinde elde edilen kokun FTIR spektrumundaki bandlar

Pik No	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)	Band Tipi
1	3403	O-H gerilmesi
2	1422	C=C gerilmesi (aromatik), C-H düzlem içi eğilmesi (-CH ₂ -)
3	1132	C-H düzlem içi eğilmesi
4	1027	C-H düzlem içi eğilmesi
5	881	C-H düzlem dışı eğilmesi
6	713	C-H düzlem dışı eğilmesi (monosubstitue benzen)
7	586	C-H düzlem dışı eğilmesi (monosubstitue benzen)

Segürük asfaltiti pirolizinde elde edilen kokun IR spektrumundaki pikler; 3403 cm⁻¹'deki pik O-H piki, 1422 cm⁻¹'deki pik aromatik C=C gerilmesi yanında C-H, -CH₂- (CH₃-C) bağı gösteren piklerdir. 881-586 cm⁻¹'deki pikler ise monosubstitue düzlem dışı C-H eğilmelerini göstermektedir.

Hazro kömürü pirolizinde elde edilen kokun FTIR spektrumu Şekil 6.55, bu kokun FTIR spektrumuna ait bandlar Tablo 6.34’te verilmiştir.



Şekil 6.55. Hazro kömürü deneylerinde elde edilen kokun FTIR spektrumu

Tablo 6.34. Hazro kömürü deneylerinde elde edilen kokun FTIR spektrumundaki bandlar

Pik No	Dalga Sayısı (cm^{-1})	Band Tipi
1	1074	C-H düzlem dışı eğilmesi (monosubstitue benzen)
2	807	C-H düzlem dışı eğilmesi (monosubstitue benzen)

Hazro kömürü pirolizinde elde edilen kokun IR spektrumundaki pikler; 1074 cm^{-1} 'deki pik C-H düzlem dışı eğilmesi, 807 cm^{-1} 'deki pik ise monosubstitue düzlem dışı C-H eğilmelerini göstermektedir.

Harbul, Avgamasya, Segürük asfaltiti pirolizinde elde edilen polar fraksiyonların IR spektrumlarında 3400-3200 cm^{-1} aralığındaki yayvan pikler fenollerin ve alkollerin varlığını göstermektedir. Hazro kömüründe bu aralıkta pikin olmaması O-H gerilmesinin olmadığını gösterir. Hazro kömüründe ki 3070-3038 cm^{-1} 'deki pik aromatik (C-H gerilmesi) pik olabilir. 2970-2920 cm^{-1} aralığındaki pikler alifatik C-H piklerin, 1465-1450 cm^{-1} aralığındaki pikler aromatik C=C piklerin varlığını göstermektedirler. Harbul, Segürük asfaltiti ve Hazro kömüründe 1650-1700 cm^{-1} aralığındaki pik aldehit ve karboksilik asitlerdeki C=O gerilmelerine karşı gelmektedir. Avgamasya asfaltitinde bu aralıkta pikin olmaması C=O gerilmesinin olmadığını gösterir. Harbul, Avgamasya ve Segürük asfaltitlerinde bu aralıkta pik yoktur.

Harbul, Avgamasya, Segürük asfaltiti ve Hazro kömürü pirolizinde elde edilen aromatik fraksiyonların IR spektrumlarında 3400-3300 cm^{-1} aralığındaki yayvan pikler fenollerin ve alkollerin, 2970-2920 cm^{-1} aralığındaki pikler alifatik C-H piklerin, 1650-1700 cm^{-1} aralığındaki pik aldehit ve karboksilik asitlerdeki C=O gerilmeleri piklerin, 1465-1450 cm^{-1} aralığındaki pikler aromatik C=C piklerin varlığını göstermektedirler.

Harbul, Avgamasya, Segürük asfaltiti ve Hazro kömürü pirolizinde elde edilen alifatik fraksiyonların IR spektrumlarında 2970-2920 cm^{-1} aralığındaki pikler alifatik C-H piklerin, 1465-1450 cm^{-1} aralığındaki pikler aromatik C=C piklerin varlığını göstermektedirler.

Asfaltit ve kömür kokunun IR spektrumlarında aromatik C=C ve C-H gerilmeleri vardır.

7. SONUÇ VE TARTIŞMA

Gelişen ve nüfusun hızla artan dünyada, insanın ve geliştirdiği endüstrinin artan gereksinimlerine paralel olarak enerji sorunu sürekli olarak insanlığın gündeminde kalmakta ve yeni enerji kaynakları bulabilmek için araştırmalar ve çalışmalar kesintisiz sürdürülmektedir. Ülkemizde 79,9 milyon ton asfaltit rezervi belirlenmiştir. Fosil kaynakların alternatif enerji kaynağı olarak değerlendirilme yöntemlerinde biri de ısıl süreçler içinde yer alan ve son yıllarda üzerinde çalışmaları yoğunlaştığı piroliz yöntemidir. Son yıllarda dünyada ve ülkemizde fosil kaynakların pirolizi üzerine çalışmalar yoğunlaşmakta ve bu çalışmalarda daha yüksek verimde petrol eşdeğeri sıvı ürün elde edilmesi öngörülmektedir. Bu amaçla piroliz ürünlerinin kimyasal yapılarını ve verimlerini etkileyen parametrelerin belirlenmesi çalışmaları da sürdürülmektedir.

Silopi-Harbul, Şırnak-Avgamasya, Şırnak-Segürük asfaltitleri ve Diyarbakır-Hazro kömürünün kullanıldığı bu çalışma numune alma ve hazırlama, kömürlerin kimyasal analizleri, TGA analizleri, piroliz ve piroliz ürünlerinin karakterizasyonu şeklinde gerçekleştirildi. Numune alma ve hazırlama, elek analizleri, kömürün kimyasal özellikleri ASTM standartlarına göre, element analizleri element analiz cihazı ile yapıldı (Tablo 6.1, 6.2).

Harbul, Avgamasya, Segürük asfaltitinin ve Hazro kömürünün beş farklı (- 6 + 25 mesh, -25 + 60 mesh, -60 + 120 mesh, -120 + 200 mesh, -200 + 270 mesh) tane boyutu aralığında TGA'ları incelendi. Numunelerin termogravimetrik analizi 15 mL dak^{-1} akış hızındaki azot atmosferinde, Schmadzu TGA-50 Model Termal Analiz cihazında yapıldı. Numuneler oda sıcaklığından başlayarak 10°C dak^{-1} 'lik bir ısıtma hızında 800°C'a kadar ısıtıldı. Numuneler de sıcaklık artışı ile birlikte bir kütle kaybı meydana gelmektedir. Bu kayıp, 250-300°C civarında başlamakta, 450-550°C aralığında en yüksek değerine ulaşmakta ve 750°C'un üzerindeki sıcaklıklarda sonlanmaktadır. Başlangıçta numunedeki su kaybindan dolayı bir azalma meydana gelmiştir. 400°C'un üzerinde kerojen bozunma ürünlerine (yağ, katran, gaz, v.s.) parçalanmaktadır. Özellikle 400-530°C'de asfaltitlerin miktarında büyük azalma oldu. Asfaltitleri bozunma ürünleri bu sıcaklıklar arasında oluyor. Bu bölgedeki bozunma düşük molekül ağırlığına sahip maddelerin uzaklaşması veya büyük moleküllerin küçük moleküllere parçalanması sonucunda olmaktadır. Sıcaklık 550°C üzeride olduğu zaman organik bozunma olur. 550-800°C arasında azot, sülfür bağları kırılır ve bununla beraber

organik bozunma olur. Yüksek sıcaklıklarda karbonizasyonun bir sonucu olarak yapıdan hidrojen, metan ve az miktarda karbon monoksit veya karbon dioksit ayrılmaktadır.

Asfaltitler için yapılan termal analizler de TG ve DTG eğrilerinden iki basamaklı bozunma, Hazro kömürü için tek basamaklı bozunma gözlemlendi. Harbul, Avgamasya ve Segürük asfaltitleri için, I. ve II. Bölge, Hazro kömürü için ise tek bölge kütle kaybı yüzdeleri ve bozunmanın maksimum olduğu sıcaklık değerleri hesaplandı (Tablo 6.3, 6.4, 6.5, 6.6). Harbul asfaltiti en yüksek uçucu madde giderilmesinin gözlemlendiği sıcaklık yaklaşık olarak I.Bölge 455-471°C, II.Bölge 735-745°C aralığında değişmektedir. Avgamasya asfaltitinin en yüksek uçucu madde giderilmesinin gözlemlendiği sıcaklık yaklaşık olarak I.Bölge 470-485°C, II.Bölge 730-750°C aralığında değişmektedir. Segürük asfaltitinin en yüksek uçucu madde giderilmesinin gözlemlendiği sıcaklık yaklaşık olarak I.Bölge 465-475°C, II.Bölge 750-760°C aralığında değişmektedir. Hazro kömürünün en yüksek uçucu madde giderilmesinin gözlemlendiği sıcaklık yaklaşık olarak 455-470°C aralığında değişmektedir.

Piroliz deneylerinde sıcaklığın etkisi, tane boyutu etkisi ve kömür türünün etkisi incelendi. Piroliz deneylerinde 400-800°C arasında ki sıcaklıklarda çalışıldı. Asfaltitler ve kömür için en yüksek verim 550°C'de elde edildi. Harbul, Avgamasya, Segürük asfaltitinin ve Hazro kömürünün kok verimi, sıvı ürün verimi, su verimi, gaz verimi ve piroliz dönüşümü miktarlarının piroliz sıcaklığı ile nasıl değiştiği belirlendi (Tablo 6.7, 6.8, 6.9, 6.10, Şekil 6.22, 6.23, 6.24, 6.25, 6.26, 6.27, 6.28, 6.29). Harbul asfaltitin 550°C'de ki kok verimi % 57.10, piroliz dönüşümü % 42.90, sıvı ürün verimi % 19.66, su verimi % 2.64 olarak tespit edildi. Avgamasya asfaltitin 550°C'de kok verimi % 70.88, piroliz dönüşümü % 29.12, sıvı ürün verimi % 11.13, su verimi % 2.01 olarak tespit edildi. Segürük asfaltitinde 550°C'de kok verimi % 62.43, piroliz dönüşümü % 37.57, sıvı ürün verimi % 13.14, su verimi % 1.40 olarak tespit edildi. Hazro kömürün 550°C'den sonra kok verimi fazla değişmemektedir. 550°C'de kok verimi % 67.68, piroliz dönüşümü % 32.32, sıvı ürün verimi % 13.28, su verimi % 0.99 olarak tespit edildi. Asfaltit ve kömürde piroliz sıcaklığı arttıkça kok miktarı azalmakta, sıvı ürün verimi artmaktadır. Sıvı ürün miktarı en fazla 450-550°C arasında elde edildi. Asfaltitleri bozunma ürünleri bu sıcaklıklar arasında oluyor. 550°C'nin üzerinde sıvı ürün miktarında fazla bir değişme olmadı. Kok veriminde biraz azalama, gaz veriminde de biraz artma oldu. Sıcaklık 550°C üzeride olduğu zaman organik bozunma olur. 550-800°C arasında azot, sülfür bağları kırılır ve bununla beraber organik bozunma olur. Yüksek

sıcaklıklarda karbonizasyonun bir sonucu olarak yapıdan hidrojen, metan ve az miktarda karbon monoksit veya karbon dioksit ayrılmaktadır.

Piroliz deneylerinde -3.36 + 0.60 mm, -0.60 + 0.25 mm, -0.25 + 0.125 mm, -0.125 + 0.071 mm, -0.071 + 0.053 mm tane boyutu aralığında çalışıldı. Harbul, Avgamasya, Segürük asfaltitinin ve Hazro kömürünün kok verimi, sıvı ürün verimi, su verimi, gaz verimi ve piroliz dönüşümü miktarlarının piroliz sıcaklığı ile nasıl değiştiği belirlendi (Tablo 6.11, 6.12, 6.13, 6.14, Şekil 6.30, 6.31, 6.32, 6.33, 6.34, 6.35, 6.36, 6.37). Kömürün tane boyutu; piroliz sırasında meydana gelen uçucuları oluştukları bölgeden kömür taneciğinin yüzeyine taşınımını etkilemektedir. Kömürün tane büyüklüğünün artmasıyla, uçucuların tane içindeki ortalama alıkoma süreleri de artmaktadır. Alıkonma süresinin artması, tane içindeki ikincil tepkimelerin gerçekleşme olasılığını arttırmaktadır. Tane büyüklüğü, içinde oluşan uçucu bileşiklerin, kömürün dış yüzeyine taşınmasını etkiler. Tane büyüklüğünün artması, uçucu bileşiklerin, daha uzun süre kömür yapısı içinde kalmaları demektir. Büyük taneler içinde sıcaklık farklılıkları oluşur. Harbul, Avgamasya, Segürük asfaltitlerin ve Hazro kömürün pirolizinde sıvı ürün verimini çalıştığımız tane boyutu aralığının fazla etkilenmemektedir. Bunu Numunelerin TGA'ları da desteklemektedir. Kömür türüne göre kok, sıvı ürün, su, gaz verimi ve piroliz dönüşümü miktarlarının nasıl değiştiği belirlendi (Tablo 6.15, Şekil 6.38).

Kömürün türüne bağlı olarak kok, sıvı ürün ve su verimi değişmektedir. Kok verimi Harbul asfaltitinde % 57.10, Avgamasya asfaltitinde % 70.88, Segürük asfaltitinde % 62.43, Hazro kömüründe ise % 67.68 olarak tespit edildi. Sıvı ürün verimi Harbul asfaltitinde % 19.66, Avgamasya asfaltitinde % 11.13, Segürük asfaltitinde % 13.14, Hazro kömüründe ise % 13.28 olarak tespit edildi. Kömürleşme derecesi; diğer tepkime parametreleri sabit tutulduğunda piroliz ürünlerinin dağılımını etkilemektedir. Kömürün rankı ve maseral yapısı, piroliz ürünlerinin bileşimini etkiler. Bitümlü kömürlerde pirolizin temel uçucu bileşeni katrandır. Kömürleşme derecesi bitümlü kömürlerden, yarı bitümlü kömürlere ve linyite doğru gidildikçe, uçucu bileşikler içindeki hidrokarbon gazları, su, karbondioksit ve karbon monoksit miktarları artmaktadır. Kömürün oksijen içeriği arttıkça sıvı ürün verimi azalır gaz verimi artmaktadır. Kömürün hidrojen içeriği arttıkça sıvı ürün oluşturma eğilimi de artmaktadır. Kömürün içerdiği mineral maddeler de pirolizde önemli rol oynar. Asfaltitleri pirolizi sırasında sıvılaşması kömüre nazaran daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir.

Piroliz sonucunda asfaltit ve kömürden elde edilen sıvı ürünün suyu ayrıldıktan sonra sıvı ürün ekstraksiyonla, n-pentan, toluen çözücüleri kullanılarak, sırasıyla yağ, asfaltin ve preasfaltin fraksiyonlarına ayrıldı. Daha sonra n-pentan da çözünen silikajel kolon kromatografisine tabi tutuldu. n-hekzan, toluen ve metanol yardımı ile sırasıyla alifatik, aromatik ve polar fraksiyonlarına ayrılarak bu bileşenlerin yağ numuneleri içerisindeki miktarları tayin edildi (Tablo 6.16, Şekil 6.39). Harbul asfaltinin asfaltin miktarı % 40.383, preasfaltin % 7.026, alifatik % 41.983, aromatik % 4.728 ve polar % 5.880 olarak belirlendi. Avgamasya asfaltinin asfaltin miktarı % 20.860, preasfaltin % 8.128, alifatik % 62.884, aromatik % 3.253 ve polar % 4.875 olarak belirlendi. Segürük asfaltinin asfaltin miktarı % 28.719, preasfaltin % 10.434, alifatik % 52.542, aromatik % 5.052 ve polar % 3.253 olarak belirlendi. Hazro kömürünün asfaltin miktarı % 19.452, preasfaltin % 41.314, alifatik % 18.433, aromatik % 12.082 ve polar % 8.719 olarak belirlendi.

Asfaltitlerden elde edilen yağın alifatik karakter taşıdığı söylenebilir. Hazro kömürün preasfaltin miktarı asfaltitlerden daha fazladır. Piroliz deneylerinde elde edilen sıvı ürün ve fraksiyonların element analiz yapıldı (Tablo 6.17).

Kolon kromatografisinde elde edilen polar (Şekil 6.40, 6.41, 6.42, 6.43 ve Tablo 6.19, 6.20, 6.21, 6.22), alifatik (Şekil 6.44, 6.45, 6.46, 6.47 ve Tablo 6.23, 6.24, 6.25, 6.26) ve aromatik (Şekil 6.48, 6.49, 6.50, 6.51 ve Tablo 6.27, 6.28, 6.29, 6.30) fraksiyonların IR spektrumları alındı.

Harbul, Avgamasya, Segürük asfaltiti pirolizinde elde edilen polar fraksiyonların IR spektrumlarında $3400-3200\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki yayvan pikler fenollerin ve alkollerin varlığını göstermektedir. Hazro kömüründe ki $3070-3038\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik aromatik (C-H gerilmesi) pik olabilir. $2970-2920\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pikler alifatik C-H piklerin, $1465-1450\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pikler aromatik C=C piklerin varlığını göstermektedirler. Harbul, Segürük asfaltiti ve Hazro kömüründe $1650-1700\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pik aldehit ve karboksilik asitlerdeki C=O gerilmelerine karşı gelmektedir.

Harbul, Avgamasya, Segürük asfaltiti ve Hazro kömürü pirolizinde elde edilen aromatik fraksiyonların IR spektrumlarında $3400-3300\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki yayvan pikler fenollerin ve alkollerin, $2970-2920\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pikler alifatik C-H piklerin, $1650-1700\text{ cm}^{-1}$

aralığındaki pik aldehit ve karboksilik asitlerdeki C=O gerilmeleri piklerin, 1465-1450 cm^{-1} aralığındaki pikler aromatik C=C piklerin varlığını göstermektedirler.

Harbul, Avgamasya, Segürük asfaltiti ve Hazro kömürü pirolizinde elde edilen alifatik fraksiyonların IR spektrumlarında 2970-2920 cm^{-1} aralığındaki pikler alifatik C-H piklerin, 1465-1450 cm^{-1} aralığındaki pikler aromatik C=C piklerin varlığını göstermektedirler.

Asfaltit ve kömür kokunun IR spektrumlarında aromatik C=C ve C-H gerilmeleri vardır (Şekil 6.52, 6.53, 6.54, 6.55 ve Tablo 6.31, 6.32, 6.33, 6.34).

Petrol rezervleri yönünden oldukça yetersiz olan ülkemizin önümüzdeki yıllarda karşı karşıya kalacağı enerji ve hammadde ihtiyacının karşılanılmasında asfaltitlerden sıvı yakıt ve kimyasal hammadde kaynağı olarak yararlanılması ve bu alandaki çalışmaların desteklenmesi oldukça büyük önem arz etmektedir.



8. KAYNAKLAR

AGARWAL, P.K., GENETTİ, W.E., LEE, Y.Y., 1984, Model for devolatilization of coal particles in fluidized beds, *Fuel*, Vol. 63, Is. 8, pp. 1157-1165.

ALTAŞ, M., FİKRET, H., ÇELEBİ, E., 1994. Türkiye 6. Enerji Kongresi, Enerji İstatistikleri, İzmir.

ALTUN, N.E., HIÇYILMAZ, C., KÖK, M.V., 2003, Effect of particle size and heating rate on the pyrolysis of Silopi asphaltite, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 67, pp. 369-379.

ARABACIOĞLU, A., B., 1991, Linyit ve Asfaltit karışımlarının düşük sıcaklık pirolizi, Yüksek Lisan Tezi, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü.

ATEŞOK, G., 1991, Kömürün Koklaştırılması, Kömür, O.Kural (ed.), İstanbul.

BALLİCE, L., 2002, Classification of volatile products evolved from temperature-programmed pyrolysis of Soma-Lignite and Şırnak-Asphaltite from Turkey, *Fuel*, Vol. 63, pp. 267-281.

BALLİCE, L., SAĞLAM, M., 2003, Co-pyrolysis of Göynük-oil shale and Şırnak-asphaltite from Turkey and analysis of co-pyrolysis product by capillary GC total stream sampling technique, *Fuel*, Vol. 82, pp. 511-522.

BALLİCE, L., YÜKSEL, M., SAĞLAM, M., SCHULZ, H., 1997, Evolution of volatile products from Göynük (Turkey) oil shale by temperature-programmed pyrolysis, *Fuel*, Vol. 76, pp. 375-380.

BAYSAL, A., AKBA, O., MERDİVAN, M., HAMAMCI, C., GÜMGÜM, B., 2002, Comparison of microwave digestion procedures for the determination of some elements in asphaltite ash using ICP-AES, *Annali di Chimica*, Vol. 92(11-12), pp. 1127-1133.

BİRÖN, TOROĞLU, 1991, Taşkömürü ve Kullanım Alanları, Kömür, O.Kural (ed.), İ.T.Ü.Maden Fak. Maden Müh. Böl., İstanbul.

BODUSZYNKI, M.M., HURTUBISE., R.J.and SİLVER; H.F.; 1982, Separation of solvent refined coal into solvent-derived fractions, Fuel, Vol. 54, pp. 372-375.

BÜRKÜT, Y., KIRIKOĞLU, S., SUNER, F., 1991, Kömürün termik özellikleri, Kömür, O.Kural (Ed.), Kurtiş Matbaası, İstanbul.

CAI, H.Y., KANDIYOTI, R., 1995, Effect of changing inertinite concentration on pyrolysis yields and char reactivities of two South Africa coals, Energy & Fuels, Vol.9, Is.6, pp956-961.

CANEL, M., WANZL, W., 1994, Pyrolysis of a Turkish lignite at high heating rates, Fuel, Vol. 73, pp. 137-138.

CHEN, C., GAO, J.S. and YAN, Y.J., 1998, Original preasphaltenes and asphaltenes in coals, Fuel Processing Technology, Vol. 55, pp. 143-151.

CHRISTIANSEN, J.V., FELDTTHUS, A., CARLSEN, L., 1995, Flash pyrolysis of coals. Temperature- dependent product distribution, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 32, Is. 1, pp. 51-63.

DOĞAN, Ö.M., UYSAL, B.Z., 1996, Non-isothermal pyrolysis kinetics of three Turkish oil shales, Fuel, Vol. 75, pp. 1424-1428.

DEVLET PLANLAMA TEŞKİLATI (DPT), 1996, T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı, Madencilik Özel İhtisasa Komisyonu, Enerji Hammaddeler Alt Komisyonu Kömür Çalışma Grubu Raporu, Ankara.

DEVLET PLANLAMA TEŞKİLATI (DPT), 2001, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisasa Komisyonu Raporu, Enerji Hammaddeler Alt Komisyonu Kömür Çalışma Grubu, Ankara.

DUNG, N.V., 1989, Pyrolysis behaviors of Australian oil shales in a fluidized bed reactor and in a material balance modified Fischer assay retort, Fuel, Vol. 68, pp. 1570-1579.

DÜZ, M.Z., 1995, Güneydoğu Anadolu Bölgesindeki Asfaltitlerden Kükürdün Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, D.Ü.Fen. Ed. Fak., Diyarbakır.

EKİNCİ, E., OKUTAN, H., 1991, Piroliz-Düşük Sıcaklık Karbonizasyonu, Kömür, O.Kural (ed.), İstanbul.

EKSTROM, A, FOOKES, J.R., LOEH, H.J., RANDALL, C.H., ROVERE, C., ELLİS, J., CRİSP, P.T., 1987, Chemical and pyrolysis characteristics of two types of oil shale from the Condor deposit in Queensland, Australia, Fuel, Vol. 66, pp. 1133-1138.

ELDER, J.P., HARRIS, M.B., 1984, Thermogravimetry and differential scanning calorimetry of Kentucky bituminous coals, Fuel, Vol.63, pp.262-267.

ERDEM ŞENATALAR, A., 1991, Kömürlerin Sıvılaştırılması, Kömür, O. Kural (ed.), İstanbul.

ERSAHAN, H., SARA, O.N., BİLGESU, A.Y., 1996, Desulphurization of Silopi asphaltite with flash pyrolysis (Çabuk piroliz ile Silopi asfaltitinden kükürt giderimi), Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences, Vol. 20, pp. 341-344.

ERSAHAN, H., SARA, O.N., BONCUKCUOĞLU, R., 1997, Desulphurization of two Turkish lignites in an entrained flow reactor, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 44, pp. 65-74.

ERSOY MERİÇBOYU, A., GÜRBÜZ BEKER, Ü., KÜÇÜKBAYRAK, S., 1998, Kömürün Kullanımını Belirleyen Önemli Özellikleri, Kömür Özellikleri Teknolojisi ve Çevre İlişkileri., O.Kural (ed.), İ.T.Ü.Maden Fak. Maden Müh. Böl., İstanbul.

GÖNENÇ SUNOL, Z.S., SUNOL, A.K., 1994, Pyrolysis of coal, Coal Resources, Properties, Utilization, Pollution, O.Kural(ed.), Istanbul, 337-351.

GRYGLEWICZ, G., 1996, Effectiveness of high temperature pyrolysis in sulfur removal from coal, *Fuel Processing Technology*, Vol. 46, Is. 3, pp. 217-226.

GUAN, R., LI, W., LI, B., 2003, Effects of Ca-based additives on desulfurization during coal pyrolysis, *Fuel*, Vol. 82, pp. 1961-1966.

GÜLDOĞAN, Y., 2000, Çeşitli Türk Kömürlerinin Piroliz Kinetiklerinin Termogravimetrik Analiz Yöntemiyle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, H.Ü.Fen Bil. Enst., Ankara.

GÜNDÜZ, T., HAMAMCI, C., 1991, Güneydoğu Anadolu Asfaltitleri Külü Asidik Liç Çözeltilisinden Vanadyum, Nikel ve Molibden Kazanılması, (Doğa) *Turkish Journal Of Engineering And Environmental Sciences*, Vol.15, pp. 430-435.

GÜNDÜZ, T., 1994. "Çevre Sorunları", A.Ü. Fen. Fak. Kimya Böl., Ankara.

GÜNDÜZ, T., 2002, Termal Analiz Metotları, Instrümental Analiz, Gazi Kitabevi 6. Baskı, Ankara.

GÜNEYMAN, M., 1986, " Göynük ve Seyitömer Bitümlü Şistlerinden Piroliz Yöntemi ile Sentetik Yakıt Üretimi ve Ürünlerinin Karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü., Fen. Bil. Ens., Kimya-Metalürji Fakültesi.

HAMAMCI, C., GÜMGÜM, B., 1991, The Separation of Molybdenum and Vanadium from Turkish Asphaltite Ash by Ion Exchange Chromatography, *Communications B* 37 pp.75-80.

HAMAMCI, C., DÜZ, M.Z., SAYDUT, A., MERDİVAN, M., 2003, Elemental composition of southeastern Anatolia asphaltites (Turkey) as a function of particle size, *Oil Shale*, Vol. 20, pp. 161-166.

HAMAMCI, C., KAHRAMAN, F., and DÜZ, M.Z., 1997, Desulfurization of southeastern Anatolia asphaltites by the Meyers method, *Fuel*, Vol. 50, pp. 171-177.

HARFİ, K.E., BENNOUNA,c., MOKHLİSSE, A., CHANAA, M.B., LEMEE, L., JOFFRE, J., and AMBLES, A., 1999, Supercritical fluid extraction of Moroccan (Timahdit) oil shale with water, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 50, pp. 163-171.

HAYKIRI-AÇMA, H., KÜÇÜKBAYRAK, S., ÖKTEN, G., 1993, Thermal analysis of different fossil fuels, *Fuel Science and Technology International*, Vol. 11, pp. 1611-1627.

IŞIGANER, T., 1985, Mardin-Silopi-Harbul(Aksu) ve Üçkardeşler Asfaltit Filonlarına Ait Jeoloji Raporu.

JANIKOWSKI, S.K., STENBERG, V.I., 1989, Thermal analysis of coal using differential scanning calorimetry and thermogravimetry, *Fuel*, Vol. 68, pp. 95-99.

KARAYİĞİT, A.İ., QUEROL; X., 2002, Mineralogy and Elementel Contents of the Şırnak Asphaltite, Southeast Turkey, *Energy Sources*, Vol. 24, pp. 703-713.

KHAN, M.R., 1989, A Literature survey and an experimental study of coal devolatilization at mild and several conditions: influences of heating hate, temperature, and reactor type on products yield and composition, *Fuel*, Vol. 68, pp.1522-1531.

KHRAİSHA, Y.H., 2000, Retorting of oil shale followed by solvent extraction of spent shale: Experiment and kinetic analysis, *Energy Sources*, Vol. 22, pp. 347-355.

KÖK, M.V. and PAMİR, M.R., 1998, ASTM Kinetics of oil shales, *Journal of Thermal Analysis*, Vol. 53, pp. 567-575.

KÖK, M.V., ÖZBAŞ, E., HIÇYILMAZ, C., KARACAN, Ö., 1997, Effect of particle size on the thermal and combustion properties of coal, *Thermochemica Acta*, Vol.302, Is. 1-2, pp.125-130.

KÖK, M.V., ÖZBAŞ, E., KARACAN, Ö., HIÇYILMAZ, C., 1998, Effect of particle size on coal pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol.45, Is. 2, pp.103-110.

KÖK, M.V., PAMİR, M.R., 1995, Pyrolysis and combustion studies of fossil fuels by thermal analysis methods, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol.35, Is. 2, pp.145-156.

KÖK, M.V., PAMİR, M.R., 2000, Comparative pyrolysis and combustion kinetics of oil shales, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 55, pp. 185-194.

KURAL, O., 1991, Diğer Önemli Karbonlu Maddelerin Tanıtılması, Kömür, İ.T.Ü. Maden Fak. Maden Müh. Böl., İstanbul.

KURAL, O., 1998, Karbon İçeren Diğer Önemli Enerji Kaynakları, Kömür Özellikleri Teknolojisi ve Çevre İlişkileri., O.Kural (ed.), İ.T.Ü.Maden Fak. Maden Müh. Böl., İstanbul.

KÜÇÜKBAYRAK, S., 1993, Influence of the mineral matter content on the combustion characteristics of Turkish lignites, *Thermochimica Acta*, vol. 216, pp. 119-129.

KÜÇÜKBAYRAK, S., 1998, Kömürün Isıl Analizi, "Kömür Özellikleri Teknolojisi ve Çevre İlişkileri", O.KURAL(ed.), İstanbul.

KÜÇÜKBAYRAK, S., ERSOY MERİÇBOYU, A., KADIOĞLU, E., 1988. "Kireç Taşı ve Dolomitin Hava Kirliliğini Önlemek Amacıyla Kullanabilirliğinin Araştırılması", Çevre' 88: Dördüncü Bilimsel ve Teknik Çevre Kongresi, cilt 2, İzmir.

LU, G.Q., DO, D.D., 1991, A Kinetic model for coal reject pyrolysis at low heating rates, *Fuel Processing Technology*, Vol. 28, pp.35-48.

MADEN TETKİK ARAMA ENSTİTÜSÜ (M.T.A.), 1977. Güneydoğu Anadolu Asfaltit Zuhurlarının Çok Yönlü Değerlendirilmesi Projesi.

MADEN TETKİK ARAMA ENSTİTÜSÜ (M.T.A.),1982-a, Siirt-Mardin (Şırnak-Silopi) Asfaltit Yatakları.

MADEN TETKİK ARAMA ENSTİTÜSÜ (M.T.A.), 1982-b Asfaltit Rezervlerimiz ve Değerlendirme İmkanları.

MADEN TETKİK ARAMA ENSTİTÜSÜ (M.T.A.), 1990, Asfaltitler ve Türkiye'deki Asfaltit Yatakları.

NAKOMAN, E.,1977, Güneydoğu Anadolu Asfaltik Madde Zuhurları, Madencilik Dergisi.

NAZZAL, J.M., 2001, Gas evolution from the pyrolysis of Jordan oil shale in a fixed-bed reactor, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 65, pp. 847-857.

OLUKÇU, N., YANIK, J., SAĞLAM, M., YÜKSEL, M., KARADUMAN, M., 1999, Solvent effect on the extraction of Beypazarı oil shale, Energy & Fuels, Vol. 13, pp. 895-902.

ORHUN, F., 1969, Güneydoğu Türkiye'deki Asfaltik Maddelerin, Özellikleri Metamorfoz Dereceleri ve Klasifikasyon Problemleri, M.T.A. Dergisi, sayı: 72.

OTHMAN, N. F., SHAMSUDDİN, A.H., 2003, Coal combustion studies using thermogravimetric analysis, Jurnal Mekanikal , Vol. 15, pp. 97-107.

ÖZBAŞ, K.E., HİÇYILMAZ, C., KÖK, M.V., BİLGİN, S., 2000, Effect of cleaning process on combustion characteristics of lignite, Fuel Processing Technology, Vol. 64, pp. 211-220.

ÖZDOĞAN, S., KARAOSMANOĞLI, F., 1998, Kömürün Pirolizi, Kömür Özellikleri Teknolojisi ve Çevre İlişkileri'', İ.T.Ü.Maden Fak. Maden Müh. Böl., O. Kural (ed.), İstanbul.

SEEBAUER, V., PETEK, J., STAUDINGER, G., 1997, Effect of particle size, heating rate and pressure on measurement of pyrolysis kinetics by thermogravimetric analysis, *Fuel*, Vol. 76, pp. 1277-1282.

SEMERKANT, O., ARSLAN, V., KEMAL, M., ÇOĞUPLUGİL, N., 1992, Tunçbilek Kömürü Kükürt İçeriğinin Mevcut Yıkama Sisteminde İncelenmesi, Türkiye 8. Kömür Kongresi.

SERT, M., 2002, Pyrolysis of Şırnak asphaltite and Soma lignite at different type of reactors and product characterization, Master of Science Thesis, Ege University Graduate School of Applied and Natural Science, İzmir.

SHINN, J.H., 1984, From coal to single stage and two stage products: A Reactive model of coal structure, *Fuel*, Vol. 63, pp. 118-1196.

ŞENSÖZ, S, PÜTÜN, E., KOÇKAR, Ö. M., 2000, Liquid products from pyrolysis of synthetic blends of Turkish Oil Shales and Lignites, *Energy Sources*, Vol. 22(8), pp. 751-762.

TOĞRUL, T., 1995, Instrümental Analiz, A.Ü.F.F. Döner Sermaye İşletmesi, Yayın No:28, Ankara.

TORREGROSA-RODRIGUEZ, P., MARTINEZ-ESCANDELL, M., RODRIGUEZ-REINOSO, F., MARSH, H., GOMEZ DE SALAZAR, C., AND ROMERO PALAZON, E., 2000, Pyrolysis of petroleum residues: II. Chemistry of pyrolysis, *Carbon*, Vol. 38, pp. 535-546

UZUN, D., ÖZDOĞAN, S., 2004, The behavior of sulfur forms of three lignites exposed to pyrolysis temperatures between 350 and 950°C, *Fuel*, Vol. 83, pp. 1063-1070.

VAN HEEK, K.H., 2000, Progress of coal science in the 20th century, *Fuel*, Vol.79, Is.1, pp.1-26.

YAMAN, S., ÇELİK, M.S., KÜÇÜKBAYRAK, S., 1998, Kömürün Kükürdünün Giderilmesi, Kömür Özellikleri Teknolojisi ve Çevre İlişkileri., O.Kural (ed.), İ.T.Ü.Maden Fak. Maden Müh. Böl., İstanbul.

YILMAZ, B., 1994, “ Seyitömer Bitümlü Şist ve Linyit Karışımlarından Piroliz Yöntemi ile Sentetik Yakıt Üretimi’’, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üni.Fen. Bil. Ens., Eskişehir.

YONGKANG, L.; LIPING, C., KECHANG, X., 2001, Effects of Coal Structure on Its Pyrolysis Characteristics Under N₂ and Ar Atmosphere, Energy Sources, Vol.23, pp. 717-725.



TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1. Filonlar itibariyle Türkiye asfaltit rezervleri (1000 ton)	5
Tablo 2.2. Yıllar itibariyle Türkiye’de asfaltit tüketim miktarları (1000 ton)	6
Tablo 2.3. Asfaltit ve külündeki metaller ve diğer inorganik bileşikler	7
Tablo 3.1. Kömürün karbonizasyonunda oluşan değişmeler	11
Tablo 4.1. Kesikli piroliz deney düzeneklerinde yapılan çalışmalar	26
Tablo 4.2. Sürekli piroliz deney düzeneklerinde yapılan çalışmalar	27
Tablo 4.3. Türkiye linyitleri üzerine yapılan piroliz çalışmaları	28
Tablo 5.1. Piroliz deneylerinde fırının ısıtma hız profili	44
Tablo 6.1. Harbul, Avgamasya, Segürük asfaltiti ve Hazro kömürünün tane sınıfına göre elek analizlerin değerlendirilmesi	47
Tablo 6.2. Harbul, Avgamasya, Segürük asfaltitleri ve Hazro kömürünün kimyasal analiz sonuçları	48
Tablo 6.3. Harbul asfaltitinin tane boyutuna göre pik sıcaklığı ve yüzde bozunma miktarları	52
Tablo 6.4. Avgamasya asfaltitinin tane boyutuna göre pik sıcaklığı ve yüzde bozunma miktarları	55
Tablo 6.5. Segürük asfaltitinin tane boyutuna göre pik sıcaklığı ve yüzde bozunma miktarları	58
Tablo 6.6. Hazro kömürünün tane boyutuna göre pik sıcaklığı ve yüzde bozunma miktarları	61
Tablo 6.7. Harbul asfaltitinin sıcaklığa göre piroliz deney sonuçları	62
Tablo 6.8. Avgamasya asfaltitinin sıcaklığa göre piroliz deney sonuçları	64
Tablo.6.9. Segürük asfaltitinin sıcaklığa göre piroliz deney sonuçları	65
Tablo.6.10. Hazro kömürünün sıcaklığa göre piroliz deney sonuçları	67
Tablo 6.11. Harbul asfaltitinin tane boyutuna göre piroliz deney sonuçları	69
Tablo 6.12. Avgamasya asfaltitinin tane boyutuna göre piroliz deney sonuçları	70
Tablo 6.13. Segürük asfaltitinin tane boyutuna göre piroliz deney sonuçları	71
Tablo 6.14. Hazro kömürünün tane boyutuna göre piroliz deney sonuçları	72
Tablo 6.15. Kömürün türüne göre piroliz deney sonuçları	74
Tablo 6.16. Piroliz deneylerinde elde edilen sıvı ürünün fraksiyon sonuçları	75
Tablo 6.17. Piroliz deneylerinde elde edilen sıvı ürün ve fraksiyonların element analiz sonuçları	77

Tablo 6.18.	Piroliz deneylerinde elde edilen kokun analiz sonuçları	77
Tablo 6.19.	Harbul asfaltiti deneylerinde elde edilen polar fraksiyonun FTIR spektrumundaki bandlar	78
Tablo 6.20.	Avgamasya asfaltiti deneylerinde elde edilen polar fraksiyonun FTIR spektrumundaki bandlar	79
Tablo 6.21.	Segürük asfaltiti deneylerinde elde edilen polar fraksiyonun FTIR spektrumundaki bandlar	80
Tablo 6.22.	Hazro kömürü deneylerinde elde edilen polar fraksiyonun FTIR spektrumundaki bandlar	81
Tablo 6.23.	Harbul asfaltiti deneylerinde elde edilen aromatik fraksiyonun FTIR spektrumundaki bandlar	82
Tablo 6.24.	Avgamasya asfaltiti deneylerinde elde edilen aromatik fraksiyonun FTIR spektrumundaki bandlar	83
Tablo 6.25.	Segürük asfaltiti deneylerinde elde edilen aromatik fraksiyonun FTIR spektrumundaki bandlar	84
Tablo 6.26.	Hazro kömürü deneylerinde elde edilen aromatik fraksiyonun FTIR spektrumundaki bandlar	85
Tablo 6.27.	Harbul asfaltiti deneylerinde elde edilen alifatik fraksiyonun FTIR spektrumundaki bandlar	86
Tablo 6.28.	Avgamasya asfaltiti deneylerinde elde edilen alifatik fraksiyonun FTIR spektrumundaki bandlar	87
Tablo 6.29.	Segürük asfaltiti deneylerinde elde edilen alifatik fraksiyonun FTIR spektrumundaki bandlar	88
Tablo 6.30.	Hazro kömürü deneylerinde elde edilen alifatik fraksiyonun FTIR spektrumundaki bandlar	89
Tablo 6.31.	Harbul asfaltiti deneylerinde elde edilen kokun FTIR spektrumundaki bandlar	90
Tablo 6.32.	Avgamasya asfaltiti deneylerinde elde edilen kokun FTIR spektrumundaki bandlar	91
Tablo 6.33.	Segürük asfaltiti deneylerinde elde edilen kokun FTIR spektrumundaki bandlar	92
Tablo 6.34.	Hazro kömürü deneylerinde elde edilen kokun FTIR spektrumundaki bandlar	93

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>		<u>Sayfa</u>
Şekil 3.1.	Hipotetik kömür molekülü	13
Şekil 3.2.	Kömür pirolizinde oluşan aromatik halka birimleri ve diğer küçük moleküller	13
Şekil 3.3.	Bitümlü kömürler için önerilen yapı modeli	14
Şekil 3.4.	Farklı yaşlardaki kömürlerde bulunabilecek yapı parçaları	14
Şekil 3.5.	Kömürün pirolizindeki birincil ve ikincil tepkimeler	15
Şekil 3.6.	Bitümlü kömürün yanma profili / TG-DTG eğrisi	22
Şekil 5.1.	Kömür / Kok deki kükürt türlerini sistematik olarak belirlenmesi	41
Şekil 5.2.	Piroliz ürünlerin fraksiyonlara ayrılması	45
Şekil 6.1.	Harbul, Avgamasya, Segürük asfaltiti ve Hazro kömürünün tane sınıfına göre elek altı(E.A) ve elek üstü (E.Ü.) değerlendirme grafiği	46
Şekil 6.2.	-3.36 + 0.60 mm tane boyut aralığındaki Harbul asfaltitinin pirolizinde elde edilen TG-DTG diyagramı	49
Şekil 6.3.	-0.60 + 0.25 mm tane boyut aralığındaki Harbul asfaltitinin pirolizinde elde edilen TG-DTG diyagramı	50
Şekil 6.4.	-0.25 + 0.125 mm tane boyut aralığındaki Harbul asfaltitinin pirolizinde elde edilen TG-DTG diyagramı	50
Şekil 6.5.	-0.125 + 0.071 mm tane boyut aralığındaki Harbul asfaltitinin pirolizinde elde edilen TG-DTG diyagramı	51
Şekil 6.6.	-0.071 + 0.053 mm tane boyut aralığındaki Harbul asfaltitinin pirolizinde elde edilen TG-DTG diyagramı	51
Şekil 6.7.	-3.36 + 0.60 mm tane boyut aralığındaki Avgamasya asfaltitinin pirolizinde elde edilen TG-DTG diyagramı	52
Şekil 6.8.	-0.60 + 0.25 mm tane boyut aralığındaki Avgamasya asfaltitinin pirolizinde elde edilen TG-DTG diyagramı	53
Şekil 6.9.	-0.25 + 0.125 mm tane boyut aralığındaki Avgamasya asfaltitinin pirolizinde elde edilen TG-DTG diyagramı	53
Şekil 6.10.	-0.125 + 0.071 mm tane boyut aralığındaki Avgamasya asfaltitinin pirolizinde elde edilen TG-DTG diyagramı	54
Şekil 6.11.	-0.071 + 0.053 mm tane boyut aralığındaki Avgamasya asfaltitinin pirolizinde elde edilen TG-DTG diyagramı	54

Şekil 6.12.	-3.36 + 0.60 mm tane boyut aralığındaki Segürük asfaltitinin pirolizinde elde edilen TG-DTG diyagramı	55
Şekil 6.13.	-0.60 + 0.25 mm tane boyut aralığındaki Segürük asfaltitinin pirolizinde elde edilen TG-DTG diyagramı	56
Şekil 6.14.	-0.25 + 0.125 mm tane boyut aralığındaki Segürük asfaltitinin pirolizinde elde edilen TG-DTG diyagramı	56
Şekil 6.15.	-0.125 + 0.071 mm tane boyut aralığındaki Segürük asfaltitinin pirolizinde elde edilen TG-DTG diyagramı	57
Şekil 6.16.	-0.071 + 0.053 mm tane boyut aralığındaki Segürük asfaltitinin pirolizinde elde edilen TG-DTG diyagramı	57
Şekil 6.17.	-3.36 + 0.60 mm tane boyut aralığındaki Hazro kömürünün pirolizinde elde edilen TG-DTG diyagramı	58
Şekil 6.18.	-0.60 + 0.25 mm tane boyut aralığındaki Hazro kömürünün pirolizinde elde edilen TG-DTG diyagramı	59
Şekil 6.19.	-0.25 + 0.125 mm tane boyut aralığındaki Hazro kömürünün pirolizinde elde edilen TG-DTG diyagramı	59
Şekil 6.20.	-0.125 + 0.071 mm tane boyut aralığındaki Hazro kömürünün pirolizinde elde edilen TG-DTG diyagramı	60
Şekil 6.21.	-0.071 + 0.053 mm tane boyut aralığındaki Hazro kömürünün pirolizinde elde edilen TG-DTG diyagramı	60
Şekil 6.22.	Harbul asfaltitinin sıcaklığa göre kok veriminin değişimi	63
Şekil 6.23.	Harbul asfaltitinin sıcaklığa göre sıvı ürün, katran ve su veriminin değişimi	63
Şekil 6.24.	Avgamasya asfaltitinin sıcaklığa göre kok veriminin değişimi	64
Şekil 6.25.	Avgamasya asfaltitinin sıcaklığa göre sıvı ürün, katran ve su veriminin değişimi	65
Şekil 6.26.	Segürük asfaltitinin sıcaklığa göre kok veriminin değişimi	66
Şekil 6.27.	Segürük asfaltitinin sıcaklığa göre sıvı ürün, katran ve su veriminin değişimi	66
Şekil 6.28.	Hazro kömürünün sıcaklığa göre kok veriminin değişimi	67
Şekil 6.29.	Hazro kömürünün sıcaklığa göre sıvı ürün, katran ve su veriminin değişimi	68
Şekil 6.30.	Harbul asfaltitinin tane boyutuna göre kok veriminin değişimi	69

Şekil 6.31.	Harbul asfaltitinin tane boyutuna göre sıvı ürün, katran ve su veriminin değişimi	70
Şekil 6.32.	Avgamasya asfaltitinin tane boyutuna göre kok veriminin değişimi	70
Şekil 6.33.	Avgamasya asfaltitinin tane boyutuna göre sıvı ürün, katran ve su veriminin değişimi	71
Şekil 6.34.	Segürük asfaltitinin tane boyutuna göre kok veriminin değişimi	71
Şekil 6.35.	Segürük asfaltitinin tane boyutuna göre sıvı ürün, katran ve su veriminin değişimi	72
Şekil 6.36.	Hazro kömürünün tane boyutuna göre kok veriminin değişimi	72
Şekil 6.37.	Hazro kömürünün tane boyutuna göre sıvı ürün, katran ve su veriminin değişimi	73
Şekil 6.38.	Kömür türüne göre kok, sıvı ürün, katran ve su veriminin değişimi	74
Şekil 6.39.	Piroliz deneylerinde elde edilen sıvı ürün fraksiyonları	76
Şekil 6.40.	Harbul asfaltiti deneylerinde elde edilen polar fraksiyonun FTIR spektrumu	78
Şekil 6.41.	Avgamasya asfaltiti deneylerinde elde edilen polar fraksiyonun FTIR spektrumu	79
Şekil 6.42.	Segürük asfaltiti deneylerinde elde edilen polar fraksiyonun FTIR spektrumu	80
Şekil 6.43.	Hazro kömürü deneylerinde elde edilen polar fraksiyonun FTIR spektrumu	81
Şekil 6.44.	Harbul asfaltiti deneylerinde elde edilen aromatik fraksiyonun FTIR spektrumu	82
Şekil 6.45.	Avgamasya asfaltiti deneylerinde elde edilen aromatik fraksiyonun FTIR spektrumu	83
Şekil 6.46.	Segürük asfaltiti deneylerinde elde edilen aromatik fraksiyonun FTIR spektrumu	84
Şekil 6.47.	Hazro kömürü deneylerinde elde edilen aromatik fraksiyonun FTIR spektrumu	85
Şekil 6.48.	Harbul asfaltiti deneylerinde elde edilen alifatik fraksiyonun FTIR spektrumu	86
Şekil 6.49.	Avgamasya asfaltiti deneylerinde elde edilen alifatik fraksiyonun FTIR spektrumu	87

Şekil 6.50.	Segürük asfaltiti deneylerinde elde edilen alifatik fraksiyonun FTIR spektrumu	88
Şekil 6.51.	Hazro kömürü deneylerinde elde edilen alifatik fraksiyonun FTIR spektrumu	89
Şekil 6.52.	Harbul asfaltiti deneylerinde elde edilen kokun FTIR spektrumu	90
Şekil 6.53.	Avgamasya asfaltiti deneylerinde elde edilen kokun FTIR spektrumu	91
Şekil 6.54.	Segürük asfaltiti deneylerinde elde edilen kokun FTIR spektrumu	92
Şekil 6.55.	Hazro kömürü deneylerinde elde edilen kokun FTIR spektrumu	93



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Abdurrahman SAYDUT
Doğum Yeri : Mardin
Doğum Yılı : 25.03.1970

Eğitim ve Akademik Durumu:

İlk ve Ortaokul : 1979-1987, Mazıdağı Y.İ.B.O., MARDİN
Lise : 1987-1990, Diyarbakır Lisesi, DİYARBAKIR
Lisans : 1992-1996, Dicle Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, DİYARBAKIR
Yüksek Lisans : 1996-1999, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, DİYARBAKIR
Yabancı Dil : İngilizce

Çalıştığı Kurumlar / İş Tecrübesi :

1996-1997 :Öğretmen, Milli Eğitim, Kozluk, BATMAN
 1997-1998 :Öğretmen, Milli Eğitim, DİYARBAKIR
 1998- :Uzman, Dicle Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, DİYARBAKIR

Yayımlar:

Makaleler:

1. Hamamcı, C., Düz, M.Z., Saydut, A., Merdivan, M., “ Elemental Composition of Southeastern Anatolia Asphaltites(Turkey) as a Function of Particle Size”, *Oil Shale*, 2003 20(2) 161-166.
2. Düz. M.Z., Tonbul, Y., Baysal, A., Akba, O., Saydut, A., Hamamcı, C., 2005, Pyrolysis kinetics and chemical composition of Hazro (SE Anatolia, Turkey) according to the particle size, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 80.

Uluslararası Bildiriler:

1. M.Zahir Düz, Yalçın Tonbul, Abdurrahman Saydut, Candan Hamamcı, “ Effect of Particle Size on Pyrolysis of Hazro (Southeast Anatolia, Turkey) Coal”, 2nd. *Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry*, September 14-17, 2003, Şile, İstanbul, Turkey.
2. Abdurrahman SAYDUT, M.Zahir DÜZ, Yalçın TONBUL, Candan HAMAMCI, “Separation And Investigation Of Pyrolysis Products From Asphaltites”, 4th Aegean Analytical Chemistry Days, 29 September-3 October 2004, Kuşadası/Aydın, Turkey.
3. Y. Tonbul, A. Saydut, C. Hamamcı, M.Z. Düz, Thermal decomposition and kinetic study of asphaltite (SE Anatolia, Turkey), 1 st International Conference on Air Pollution and Combustion, 22-25 June, 2005, METU, Ankara, Turkey.

Ulusal Sempozyumlarda Sunulan Bildiriler:

1. M. Zahir Düz, Abdurrahman Saydut, Candan Hamamcı, “Güneydoğu Anadolu Bölgesindeki Katı Fosil Yakıtların Zenginleştirilmesi”, XIII Ulusal Kimya Kongresi, sayfa 312, 31 Ağustos-4 Eylül 1999, Samsun.
2. Abdurrahman Saydut, M. Zahir Düz, Fikri KAHRAMAN, Candan Hamamcı, “Diyarbakır Hazro Kömürünün Flotasyonla İyileştirilmesi”, XIV Ulusal Kimya Kongresi, sayfa 366, 10-15 Eylül 2000, Diyarbakır.
3. Abdurrahman Saydut, M. Zahir Düz, Sait Erdoğan, Candan Hamamcı, “Bitümlü Şistlerden Flotasyonla Piridik Kükürdün ve Külün Giderilmesi”, XV Ulusal Kimya Kongresi, AK-P43, 4-7 Eylül 2001, İstanbul.
4. M. Zahir Düz, Melek Merdivan, Sait Erdoğan, Abdurrahman Saydut, Candan Hamamcı, “NaOH Eritişi İle Asfaltitlerden Kül ve Kükürdün Giderilmesi” XVII Ulusal Kimya Kongresi, 8-11 Eylül 2003, İstanbul.
5. Abdurrahman Saydut, M. Zahir Düz, S. Erdoğan, C. Hamamcı, “Diyarbakır-Hazro Kömüründen Kostik Ekstraksiyon (NaOH) İle Kül ve Kükürdün Giderilmesi”, XVII Ulusal Kimya Kongresi, 8-11 Eylül 2003, İstanbul.
6. M. Zahir DÜZ, Abdurrahman SAYDUT, Sait ERDOĞAN, Candan HAMAMCI, “Fiziksel ve Kimyasal Yöntemlerle Asfaltitlerden Temiz Yakıt Üretilmesine Yönelik Çalışmalar”, XVIII Ulusal Kimya Kongresi, 5-9 Temmuz, 2004, Kars.

7. Yalçın TONBUL, M. Zahir DÜZ, Abdurrahman SAYDUT, Candan HAMAMCI, “Kömür Ve Petrol Orijinli Katı Fosil Yakıtların Piroliz Kinetiklerinin Değerlendirilmesi”, XVIII Ulusal Kimya Kongresi, 5-9 Temmuz, 2004, Kars.
8. Yalçın TONBUL, Abdurrahman SAYDUT, M. Zahir DÜZ, Candan HAMAMCI, “Harbul Asfaltitlerinin Piroliz Kinetiklerinin TGA Yöntemiyle İncelenmesi”, XVIII Ulusal Kimya Kongresi, 5-9 Temmuz, 2004, Kars.
9. Abdurrahman SAYDUT, M. Zahir DÜZ, Candan HAMAMCI, Osman AKBA, “Diyarbakır-Hazro Kömürü Külündeki Metallerin Atomik Spektroskopik Yöntemle Tayini”, II Ulusal Analitik Kimya Kongresi, 2-3-4 Eylül, 2004, Malatya.
10. A. Saydut, M.Z. Düz, Y. Tonbul, C. Hamamcı, Asfaltitlerin pirolizi ile elde edilen sıvı yakıt ürünlerinin kolon kromatografisi ile karakterizasyonu, XIX Ulusal Kimya Kongresi, 30 Eylül-4 Ekim, 2005, Ege Üni., İzmir.
11. Y. Tonbul, A. Saydut, M.Z. Düz, S. Erdoğan, C. Hamamcı, Hava oksidasyonunda sonra kimyasal yöntemlerle bitümlü şistlerden temiz yakıt eldesi, XIX Ulusal Kimya Kongresi, 30 Eylül-4 Ekim, 2005, Ege Üni., İzmir.