



**FARKLI KÖMÜRLERİN TERMAL ANALİZ
YÖNTEMLERİ İLE PİROLİZ
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

Murat FİDAN

**Yüksek Lisans Tezi
Dr. Öğr. Üyesi Jale NAKTİYOK
Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı
2020**

(Her hakkı saklıdır).

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

FARKLI KÖMÜRLERİN TERMAL ANALİZ YÖNTEMLER İLE PİROLİZ
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

(Investigation of Pyrolysis Behavior of Different Coals With Thermal Analysis Methods)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Murat FİDAN

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Jale NAKTİYOK

Erzurum
Aralık, 2020

KABUL VE ONAY TUTANAĞI

Tez yazarının adını girmek için tıklayın tarafından hazırlanan “Tezin başlığını girmek için tıklayın” başlıklı çalışması .. / .. / 20.. tarihinde yapılan tez savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak jürimiz tarafından Ana Bilim Dalı adını girmek için tıklayın Ana Bilim Dalı, Bilim Dalı adını girmek için tıklayın Bilim Dalında Tez türünü giriniz. Ör. yüksek lisans veya doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı: Unvan Ad SOYAD
Üniversite Adı

Danışman: Unvan Ad SOYAD
Üniversite Adı

Jüri Üyesi: Unvan Ad SOYAD
Üniversite Adı

Jüri Üyesi: Unvan Ad SOYAD
Üniversite Adı

Jüri Üyesi: Unvan Ad SOYAD
Üniversite Adı

İkinci Tez Danışmanı: Unvan Ad SOYAD
Üniversite Adı

Enstitü Yönetim Kurulunun
.../.../.... tarih ve sayılı
kararı.

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

Unvan Ad SOYAD

Enstitü Müdürü

Bu çalışma (örn. BAP, DPT, TÜBİTAK 1001, v.s.) projeleri kapsamında desteklenmiştir.

Proje No:

(Bir projeye desteklenmeyen tezlerde bu bölüm silinecektir)

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

ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

Tez türünü giriniz. Ör. Yüksek Lisans veya Doktora Tezi olarak danışmanlığında sunulan “Tezin başlığını girmek için tıklayın” başlıklı çalışmanın tarafımızdan bilimsel etik ilkelere uyularak yazıldığını, yararlanılan eserlerin kaynakçada gösterildiğini, Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından belirlenmiş olan Turnitin Programı benzerlik oranlarının aşılmadığını ve aşağıdaki oranlarda olduğunu beyan ederiz.

Tez Bölümleri	Tezin Benzerlik Oranı (%)	Maksimum Oran (%)
Giriş	5	30
Kuramsal Temeller	27	30
Materyal ve Yöntem	26	35
Bulgular	4	20
Tartışma	0	20
Tezin Geneli	11	25

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

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

Tez Yazarı (Öğrenci)	Tez Danışmanı
Öğrenci Adını ve Soyadını yazmak için tıklayınız	Danışmanın Unvanını Adını ve Soyadını yazmak için tıklayınız
Tarih girmek için burayı tıklayınız	Tarih girmek için burayı tıklayınız
İmza:	İmza:

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

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

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

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmamın oluşum süresinde bana bilgisini, desteğini ve tecrübesini en güzel şekilde aktaran çok değerli danışmanım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Jale NAKTİYOK'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, deneysel çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan Atatürk Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümüne ve çalışanlarına, Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (DAYTAM) ve çalışanlarına, Bayburt Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvar (BUMER) çalışanlarına teşekkür ederim. Tez dönemi boyunca sürekli yanımda olan ve yardım eden arkadaşlarıma ayrıca teşekkür ederim. Bugünlere gelmemde hem maddi hem manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen başta babam ve annem olmak üzere ablalarıma ve kardeşime teşekkür ederim. Ayrıca bu süreçte her zaman yanımda olup bana destek olan sevgili eşime de teşekkür ederim.

Murat FİDAN

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ FARKLI KÖMÜRLERİN TERMAL ANALİZ YÖNTEMLER İLE PİROLİZ DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Murat FİDAN

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Jale NAKTİYOK

Amaç: Kömür endüstrisinin geleceği olan gazlaştırma ve karbon tutma/depolama prosesleri için kömür özelliklerinin belirlenmesi son derece önemlidir. Bu çalışmada mevcut kömürlerin artan sıcaklığa karşılık piroliz davranışlarının ve karakterizasyonlarının belirlenmesi amaçlanmaktadır. Farklı özelliklere sahip olan yüksek kül içerikli-linyit ve bitümlü kömürler kullanılmış, elde edilen gaz ürünler tespit edilmiş ve karbonlaşmış katının yapısal özellikleri karşılaştırılmıştır.

Yöntem: TG-DTG/DSC cihazında 10°C/dak'lık ısıtma hızında kömür örnekleri piroliz edildi. Bununla beraber piroliz esnasında açığa çıkan gazların analizleri TG-FTIR cihazında yapıldı. Piroliz boyunca elde edilen karbonlaşmış katının analizleri ise FTIR, SEM ve BET analizleri ile beraber gerçekleştirildi.

Bulgular: Farklı yapıya sahip olan kömürlerin piroliz sonucunda özellikle linyit kömüründe birim kütle başına kül miktarında önemli ölçüde artış olduğu ve bu yüzden sabit karbon oranının ihmal edilecek kadar az olduğu belirlendi. Bitümlü kömürde ise özellikle 600°C'de gözenekliliği 100 kat artan ve aromatik yapıların yoğunlaştığı karbonlaşmış bir katı elde edildi. Linyitte düşük sıcaklıklarda gaz ürün CO ve CH₄ gazı miktarının önemli olduğu anlaşıldı. Farklı piroliz bölgelerine sahip olan bu iki kömür örneğinin bozunma basamakları için gerekli aktivasyon enerjileri TG-DTG verilerinden faydalanarak Coast-Redfern metoduna göre hesaplandı. Bitümlü kömürün piroliz işlemi boyunca iki bozunma adımı sergilediği, birinci adımın 115.18 kJ/mol ve ikinci adımın ise 222.13 kJ/mol aktivasyon enerjisine sahip olduğu gözlemlendi. Linyit kömürün piroliz bölgesinde aktivasyon enerjileri sırasıyla 29.34 kJ/mol, 45.51 ve 201.55 kJ/mol olarak hesaplandı.

Sonuç: Piroliz işlemi boyunca linyit kömürün gaz ürün eldesinde bitümlü kömürün ise karbonlaşmış katı ürün eldesinde daha verimli bir şekilde kullanılabileceği düşünülmektedir. Termal analiz ve yapısal analizler sonuçlarıyla elde edilen kinetik analiz ile her iki kömürün piroliz reaksiyonları için gereken aktivasyon enerjileri hesaplandı. Bitümlü kömürün linyit kömürüne göre daha yüksek sıcaklıklarda pirolize uğradığı ve daha yüksek aktivasyon enerjisi gerektirdiği anlaşıldı.

Anahtar Kelimeler: Linyit, Bitümlü kömür, Piroliz, TG-DTG/DSC, TG-FTIR, Kinetik Analiz

Aralık 2020, 86 sayfa

ABSTRACT

MASTER'S THESIS

INVESTIGATION OF PYROLYSIS BEHAVIORS OF DIFFERENT COALS WITH THERMAL ANALYSIS METHODS

Murat FİDAN

Supervisor: Asist. Prof. Dr. Jale NAKTİYOK

Purpose: It is extremely important to determine coal properties for gasification and carbon capture/storage processes, which are the future of the coal industry. In this study, it is aimed to determine the pyrolysis behaviors and characterizations of the existing coals against the increasing temperature. Lignite-high ash content and bituminous coals with different properties were used, the gas products obtained were determined and the structural properties of the carbonized solid were compared.

Method: Coal samples were pyrolyzed in TG-DTG/DSC device at a heating rate of 10°C/min. In addition, the analysis of the gases released during pyrolysis was done in TG-FTIR device. Analyzes of the carbonized solid obtained during pyrolysis were carried out together with FTIR, SEM and BET analyzes.

Findings: It was determined that as a result of the pyrolysis of coals with different structures, there was a significant increase in the amount of ash per unit mass, especially in lignite coal, and therefore the fixed carbon ratio was negligible. In bituminous coal, a carbonized solid with increased porosity 100 times and aromatic structures were obtained, especially at 600°C. It was understood that the amount of gas product CO and CH₄ gas at low temperatures in lignite was important. The necessary activation energies for the degradation steps of these two coal samples with different pyrolysis zones were calculated according to the Coast-Redfern method using TG-DTG data. It was observed that bituminous coal exhibited two degradation steps during the pyrolysis process, the first step had the activation energy of 115.18 kJ/mol and the second step had the activation energy of 222.13 kJ/mol. Activation energies of lignite coal in the pyrolysis zone were calculated as 29.34 kJ/mol, 45.51, and 201.55 kJ/mol, respectively.

Results: During the pyrolysis process, it is thought that low-rank coal can be used more efficiently in obtaining gas products and bituminous coal in obtaining carbonized solid products. The activation energies required for the pyrolysis reactions of both coals were calculated with the kinetic analysis obtained from the thermal analysis and structural analysis results. It was understood that bituminous coal undergoes pyrolysis at higher temperatures according to lignite coal and requires higher activation energy.

Keywords: Lignite, Bituminous coal, Pyrolysis, TG-DTG / DSC, TG-FTIR, Kinetic Analysis

December 2020, 86 pages

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI.....	i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
GİRİŞ.....	1
KURAMSAL TEMELLER.....	4
Kömürün Yapısı ve Oluşumu	4
Kömürlerin Kullanımını Belirleyen Önemli Özellikleri	7
Nem.....	7
Kül.....	7
Sabit karbon	7
Uçucu madde.....	7
Kömür Enerjisi ve Kullanımı Alanları.....	8
Dünya Kömür Üretimi	10
Türkiye Kömür Kaynak Rezervlerinin Dağılımı	10
Piroliz	11
Piroliz Teknolojileri	15
Pirolizden Elde Edilen Ürünler	17
Katı ürün (Char)	17
Sıvı ürün.....	17
Gaz ürün	18
Termogravimetrik Analiz Ölçüm Metotları	23
Katı-Hal Bozunma Kinetiği	23
Kissinger–Akahira–Sunose (KAS) metodu	25
Flynn–Wall–Ozawa (FWO) metodu	25
$g(\alpha)$ reaksiyon mekanizmasının tahmini	26
MATERYAL ve YÖNTEM	28

Materyallerin Temini ve Hazırlanması	28
Materyallerin Temini ve Hazırlanması	28
Örneklerin Hazırlanması	29
Çalışmada Kullanılan Cihazlar	29
Yüksek sıcaklık fırını	29
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	30
Fourier Transform İnfrared Spektrometresi (FT-IR)	30
Termal analiz cihazı	31
TG-FTIR (EGA) analizi	33
BET (Yüzey alanı ölçüm cihazı)	34
ARAŞTIRMA BULGULARI	37
TG-DTG/DSC Analizleri	37
Kömürlerin Yanma Davranışları	37
Linyit kömürünün oksidasyonu	38
TG-FTIR Analizleri	45
Piroliz işlemi boyunca yayılan gazların analizi	45
Katı Örneklerin FTIR Analizi	50
BET Yüzey Alanı Analizi	54
SEM analizleri	59
Kinetik Analiz	61
SONUÇLAR ve ÖNERİLER	65
KAYNAKLAR	69

TABLULAR DİZİNİ

Tablo 1. Bazı doğal yakıtların elementer bileşimi (saf kömür bazında).....	5
Tablo 2. 2017-2040 döneminde enerji kaynakları için artış oranları.....	10
Tablo 3. Piroliz teknolojileri ve değişkenleri.....	12
Tablo 4. Bazı piroliz teknolojilerinde hammadde ve ürün özellikleri.....	13
Tablo 5. Piroliz teknolojilerinin karşılaştırılması.....	15
Tablo 6. Piroliz çeşitleri.....	16
Tablo 7. Katı-hal bozunma reaksiyonları için mekanizmalar.....	27
Tablo 8. Kömürlerin kimyasal ve elementel analizleri (kuru temel).....	28
Tablo 9. Kömürün pirolizi ile oluşan gazlar ve oluşum sıcaklıkları.....	48
Tablo 10. Farklı sıcaklıklarda piroliz olan kömürlerin yüzey alanları ve por hacimleri.....	56
Tablo 11. Linyit kömürün 10°C/dak'lık ısıtma hızında azot ortamında elde edilen bozunma eğrisi için farklı katı hal mekanizmaları için elde edilen aktivasyon enerjileri.....	63
Tablo 12. Bitümlü kömürün 10°C/dak'lık ısıtma hızında azot ortamında elde edilen bozunma eğrisi için farklı katı hal mekanizmaları için elde edilen aktivasyon enerjileri.....	64

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Kömür çeşitleri ve Dünya'daki keşfedilmiş rezerv miktarları.....	5
Şekil 2. Taş kömürü (Anonim 2018).....	6
Şekil 3. 1973-2017 yılları arasında Dünya'da kullanılan enerji kaynaklar.....	8
Şekil 4. Kömürün mevcut kullanım alanları	9
Şekil 5. Türkiye'nin önemli linyit sahaları ve kaynak rezerv miktarları.....	11
Şekil 6. Yüksek sıcaklık fırını	29
Şekil 7. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	30
Şekil 8. Termogravimetrik analiz sisteminin şematik gösterimi.....	32
Şekil 9. Perkin Elmer STA 8000 eş zamanlı termal analizör.....	33
Şekil 10. TG-FTIR cihazı.....	34
Şekil 11. BET Yüzey alanı ölçüm cihazı	35
Şekil 12. Linyit kömürünün 10°C/dak'lık ısıtma hızında hava ortamında elde edilen TG-DTG/DSC profilleri.....	38
Şekil 13. Bitümlü kömürün 10°C/dak'lık ısıtma hızında hava ortamında elde edilen TG-DTG/DSC profilleri.....	39
Şekil 14. Linyit kömürün 10°C/dak ısıtma hızında azot ortamında TG-DTG/DSC eğrisi	40
Şekil 15. Linyit kömürün 10°C/dak ısıtma hızında azot ortamında TG-DTG/DSC eğrisi	41
Şekil 16. Linyit kömürün 10°C/dak ısıtma hızında azot ortamında TG-DTG/DSC eğrisi	41
Şekil 17. Bitümlü kömürün 10°C/dak ısıtma hızında azot ortamında TG-DTG/DSC eğrisi....	43
Şekil 18. Bitümlü kömürün 10°C/dak ısıtma hızında azot ortamında TG-DTG/DSC eğrisi... 43	
Şekil 19. Bitümlü kömürün 10°C/dak ısıtma hızında azot ortamında TG-DTG/DSC eğrisi.... 44	
Şekil 20. Farklı sıcaklıklarda linyit kömürden yayılan gazların FTIR spektrumu	45
Şekil 21. Farklı sıcaklıklarda bitümlü kömürden yayılan gazların FTIR spektrumu.....	45
Şekil 22. Kömür örneklerinin pirolizi boyunca açığa çıkan H ₂ O, CH ₄ , CO, CO ₂ , HCl ve SO ₂ gazlarının oluşum profilleri.....	49
Şekil 23. Orijinal kömürlerin FTIR spektrumları.....	51
Şekil 24. Farklı sıcaklıklarda piroliz edilen linyit kömürün FTIR spektrumları.....	54
Şekil 25. Farklı sıcaklıklarda piroliz edilen bitümlü kömürün FTIR spektrumları.....	53
Şekil 26. Orijinal, 200, 400, 600, 800 ve 1000°C'de piroliz olan linyit kömürün por boyut dağılımları.....	57

Şekil 27. Orijinal, 200, 400, 600, 800 ve 1000°C’de piroliz olan bitümlü kömürün por boyut dağılımları	58
Şekil 28. Linyit kömürün orijinal hali ve 200, 400, 600, 800, 1000°C gibi sıcaklıklarda piroliz olmuş hallerinin SEM görüntüleri.....	59
Şekil 29. Bitümlü kömürün orijinal hali ve 200, 400, 600, 800, 1000°C gibi sıcaklıklarda piroliz olmuş hallerinin SEM görüntüleri.....	60



GİRİŞ

Enerji medeniyetin, var olmanın vazgeçilmez unsurudur. Günümüzde nüfus artışına ve yeni yaşam şekillerine bağlı olarak enerjiye olan ihtiyaç katlanarak artmaktadır. Toplumsal gelişimde anahtar olan enerji özellikle aydınlanma, ısınma, barınma, beslenme, ulaşım ve iletişim gibi temel ihtiyaçlarının karşılanmasında yaşamsal bir öneme sahiptir.

Elektrik enerjisi üretiminde kömür, dünya çapında bol ve geniş rezervlere sahip olması nedeniyle en büyük payı sağlamaktadır. Dünyada ve ülkemizde kömür birincil enerji kaynağıdır ve enerjinin % 90' ından fazlası kömürle çalışan elektrik santrallerinde gerçekleşir. Yaklaşık olarak 826 milyar ton kanıtlanmış rezervi ile kömür önümüzdeki elli yıl boyunca enerji üretimine hakim olması bekleniyor (Linyit sektör raporu, 2015). Daha yüksek fiyatları ve daha düşük petrol/doğal gaz rezervlerinden dolayı, kömür zengini ülkeler için kömüre dayalı elektrik enerjisi üretimi ekonomik olarak daha caziptir. Ancak bu tür kömürle çalışan termik santraller, büyük bir çevresel etkiye sahiptir. En büyük endişelerden birisi karbondioksit salınımıdır. Kömürdeki sülfür ve azot gibi safsızlıklar atmosfere salınır, asit yağmuru ve duman gibi sorunlara neden olur. Yanmayan mineral maddeler de partikül madde olarak havaya salınabilir ve kül olarak atıl konumdadır.

Kömür; enerjiye, karbonlu maddelere ve kimyasallara dönüştürülebilen bir hammaddedir. Karbonca zengin olan kömür, dönüştürme prosesleri sayesinde daha değerli maddeler için potansiyel bir başlangıç malzemesidir. Kömürlerden çeşitli yararlı karbon esaslı malzemeler elde edilebilmektedir.

Piroliz, farklı basınçlarda ve kalma sürelerinde genellikle inert, indirgeyici veya oksidatif atmosferler altında kapalı sistemlerde çalıştırılan karbonizasyon, gazlaştırma, yanma, sıvılaştırma gibi birçok kömür kullanım sürecinin ortak bir aşamasıdır. Ayrıca piroliz, 200°C ve üzerindeki yüksek sıcaklıklarda, oksijen yokluğunda biyokütle, plastik, lastik, kömür, vb. gibi karbonlu malzemelerin termokimyasal bozunması olarak da ifade edilebilir. Maddenin kimyasal bileşimi ile beraber fiziksel fazının da aynı anda değiştiği, geri dönüşü olmayan bir kimyasal reaksiyondur. Bu reaksiyon, ısının varlığında daha büyük moleküllerin (polimer) daha küçük moleküllere moleküler olarak parçalanmasını içerir. Piroliz işlemine termal kraking, termoliz, depolimerizasyon denilebilir. Kömür pirolizinin ürünleri kok (veya kömür), değerli sıvı ve gaz ürünler ya da yakıtlardır (Odeh, 2017).

Kömür pirolizi, kok yapımının temel prosesidir ve hidrojenasyon, yanma ve gazlaştırma gibi birçok önemli kömür dönüştürme proseslerinin temelidir. Ayrıca piroliz, kömür yapısının aydınlatılması ve moleküler reaktivitesinin değerlendirilmesi için yararlı bir araçtır. Özellikle, sabit bir ısıtma hızında izotermal olmayan piroliz, kömürün ayrışması hakkında mekanik ve kinetik veriler sağlayabilir. Bununla birlikte, piroliz süreci, aynı anda oluşan çok sayıda reaksiyondan içerir ve deneysel sonuçlar, tüm bu reaksiyonların etkilerinin toplamını temsil eder (Arenillas et al. 2004).

Çevresel endişelerden dolayı oluşan gazları, katranı ve koku kontrol altına aldığı için de piroliz prosesi önemini korumaktadır.

Ortamdaki sıcaklığa bağlı olarak 500°C-600°C düşük sıcaklık pirolizi veya semi-karbonizasyon, 900°C-1100°C ise yüksek sıcaklık pirolizi veya koklaşma olarak bilinmektedir. Kok üretiminde genel olarak yüksek sıcaklık karbonizasyonu kullanılmaktadır. Düşük sıcaklık karbonizasyonu ise kimya sanayinde hammadde ya da dumansız yakıt olarak kullanılmaktadır (Sychkov 2009; Miller 2005).

Kömür, heteroatom gruplar ve alifatik yan zincir, hidrojen bağları, oksijen fonksiyonel grupları olan heterojen, makro moleküler ve poliaromatik bir yapıdır (Mishra et al. 2016). Bu nedenle, kömürün oksidasyon ve piroliz işlemlerinin açıklanması oldukça güçtür (Krishnaswamy, et al. 1996; Li et al. 2014; Wang, Dlugogorski, and Kennedy 2002, 2003).

Türkiye’de büyük miktarda düşük ranklı linyit rezervleri bulunmaktadır. Düşük ranklı kömürler, düşük kalorifik değere ve yüksek kül içeriğine sahip oldukları için uygun şekilde kullanılamazlar (Jayaraman et al. 2105). Genellikle düşük ranklı kömürler, termik santrallerde elektrik enerjisi üretimi için kullanılırlar ve büyük ölçekli çevre kirliliğe sebep olurlar. Bu nedenle, kömürü olabildiğince verimli kullanmak için çevreye verdiği problemleri azaltmak gerekir. Piroliz işlemi, düşük ranklı kömürlerin faydalı bir şekilde kullanımında en çok tercih edilen işlemdir.

TGA, reaksiyon hızını ve kütle değişimini sıcaklığın ve zamanın fonksiyonu olarak hesaplamak için basit ve doğru bir yöntemdir. Temel olarak bu yöntem, kömürlerin reaktivitelerini belirlemek için kullanılmaktadır. Termogravimetrik analiz, yakma fırınlarının doğru tasarımı için gerekli olan yakıt reaktivitesinin ve başlangıç/bitiş sıcaklığı gibi önemli parametrelerin hesaplanmasında; kalma süresi, yanma verimliliği gibi tasarım faktörlerinin tahmin edilmesinde yardımcı olan bir tekniktir (Geng et al. 2015; Gao et al 2015).

Termogravimetrik analizi (TGA), hem yanma hem de piroliz proseslerinin kinetik özelliklerini belirlemek için kullanılan kolay, güvenilir ve tekrar edilebilir bir tekniktir.

Yukarıda da bahsedildiği gibi TGA ile elde edilen kinetik parametreler, kazan verimi ve bakım için gereklidir.

Literatürde TGA ile birlikte kömürlerin pirolizi hakkında çok sayıda önemli çalışma bulunmaktadır, ancak düşük ranklı ve bitümlü kömürler için piroliz davranışı ve kinetiği ile beraber yapısal değişimler incelenmesine yönelik detaylı bir çalışma bulunmamaktadır.

Bu çalışmadaki amacımız, Türkiye’de bol miktarda bulunan düşük ranklı bir kömür ile yine bitümlü bir kömürün piroliz davranışlarını ve kinetikleri TGA-DTG/DSC ve TG-FTIR analizlerinden faydalanarak karşılaştırmalı olarak incelenmektir. Böylelikle farklı karakterlere sahip olan bu kömürlerin doğru yerde ve faydalı bir şekilde kullanımlarını sağlamak ve israfları en aza indirmeye çalışmak için gerekli bilgi elde etmek amaçlanmaktadır.

Yine bu çalışmamızda, FTIR, SEM ve BET analizlerinden faydalanarak farklı sıcaklıklarda piroliz olan kömürlerin yapısal değişimlerini belirlenecektir. Ayrıca, piroliz sırasında oluşan gaz emisyonları da (H_2O , CH_4 , CO_2 , CO , HCl) belirli sıcaklık aralıklarında elde edilmiştir.

KURAMSAL TEMELLER

Kömürün Yapısı ve Oluşumu

Kömür, farklı fiziksel ve kimyasal özellikleri yapısında bulunduran, biyolojik ve jeolojik süreçlerden geçen, lignoselülozik yapıya ve temel yapısında organik ve inorganik bileşenler bulunduran tortul bir kayadır (Uzun 2002). Kömürü oluşturan elementler hidrojen, karbon, oksijen ve miktarı az olmasına rağmen kükürt ve azottur. Bununla beraber ana element karbondur. İnorganik yapısında ise nem ve çok sayıda minerallere rastlanmaktadır (Çit 2007).

Tortul bir kayaç olan kömür, fosil kaynaklı yakıtların en önemlilerinden birisini oluşturur.

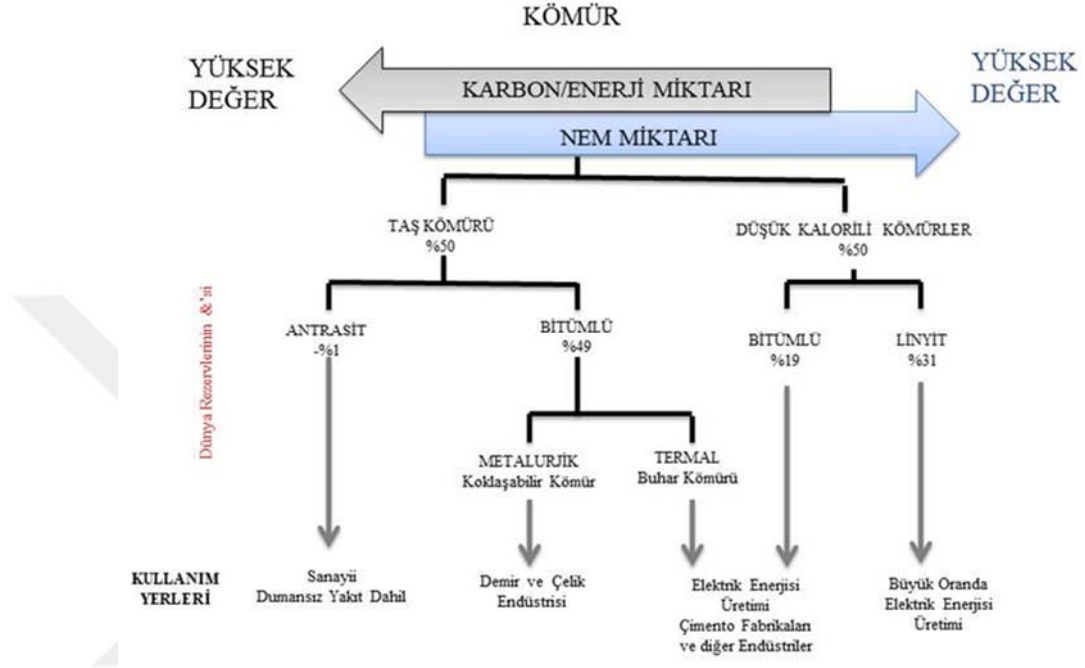
Kömür; hayvanların, ağaçların ve toprağın birikimi ve sıkışması yoluyla insanlık tarihinden önce dünyanın birincil çağında oluşan taşlaşmış karbon matristir. Bu zaman dilimi içerisinde yüksek basınç ve sıcaklığın da etkisiyle kimyasal yapısında önemli değişikliklere neden olan birtakım olaylara maruz kalmıştır (Avila 2012). Bitkisel yapıların kömürleşmesi sonucunda organik kısım meydana gelirken, nem ve mineral maddeler ise inorganik kısım meydana getirirler. Kömür; açık kahverengiden siyaha kadar farklılık gösteren renk skalasına, içerdiği C yoğunluk miktarına göre farklılık gösteren sertliğe, ayrıca oksidasyonu kolay hale getiren gözenekli bir yapıya sahiptir (Pişkin 1990).

Kömürün linyitten antrasite kadar meydana gelen olgunlaşma sürecine kömürleşme denir. Kömürleşmenin kömürün fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerinde çok önemli bir rolü vardır. Bu olay kömür rankı olarak karşımıza çıkmaktadır. Kömürler karbon sayısına göre en az karbonlu olanlardan en çok karbonlu olanlara kadar olan linyit, alt bitümlü, bitümlü ve antrasit olarak sıralanırlar (Raymond 2015; Nie et al. 2017).

Kömür zamanla olgunlaştıkça yani kömürleşme derecesi arttıkça, kömürün nem, uçucu madde, oksijen, hidrojen, azot ve kükürt içeriği azalmakta karbon içeriği ve ısı değeri de artmaktadır (Yıldız 2017). Meydana gelen değişiklikler aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- Karbon miktarı artar,
- Hidrojen miktarının karbon miktarına oranı %89'a ulaştığı anda kademeli olarak karbon miktarı azalmakta,
- Isıl değerinin hidrojen miktarı yaklaşık %4,5 değerine düşünceye kadar artmakta

- Antrasit oluşuncaya kadar nem içeriği azalmakta
- Özgül ağırlığının artmakta,
- Koklaşma özelliği gelişmekte,
- Alkali kömürlerde erime derecesi azalmakta,
- Yükseltgenme reaksiyonlarına ve indirgenme reaksiyonlarına karşı olan hassasiyet değeri azalmaktadır (Kopuz 2011).



Şekil 1. Kömür çeşitleri ve Dünya'daki keşfedilmiş rezerv miktarları

Kömür Türleri

Kömürleşme derecesine bağlı olarak C, H, O, N ve S oranları ve üst ısıl değerleri Tablo 1'de gösterilmektedir (Özgen 2014).

Tablo 1. Bazı doğal yakıtların elementer bileşimi (saf kömür bazında) (Özgen 2014)

	S(%)	C(%)	H(%)	O(%)	N(%)	ÜİD (kcal/kg)
Selüloz	-	44.4	6.2	49.4	-	3855
Odun	Eser	48-50	5.9-6.3	43-55	0.03-0.3	4620-5055
Turba	0.1-0.3	58-60	5.5-6.0	34-35	0.7-3.4	5065- 5820
Linyit	2.7-2.4	63-69	4.2-6.5	29-27	0.3-3.4	5975-7000
Taşkömürü	0.8-1.2	83-87	5.8-5.2	10-5	1.0-1.8	8260
Antrasit	0.7-1.1	95-97	2-3	3-2	1.0-1.5	8460
Linyin	-	63	5.5	31.5	-	-

Bu sınıflandırmada basıncın ve sıcaklığın etkisi çok fazladır. Sıcaklık ve basınç arttığı zaman karbon, kalori, sertlik miktarı da artmaktadır ve dolayısı ile kömürleşme derecesini pozitif yönde etkilemektedir. Kömürleşme dercesine göre sırasıyla; turba, linyit, alt bitümlü kömür, bitümlü kömür (taşkömürü), antrasit, grafit kömür olarak sınıflandırılabilir (Özgen 2014).



Şekil 2. Taş kömürü (Anonim 2018)

Turba: Kömürleşme sürecinin ilk basamağı olarak bilinmektedir. Genellikle bataklık bölgelerde görüldüğünden yapısındaki su miktarı oldukça yüksektir. Karbon miktarı ise % 60'ın altında olduğundan karbonlaşma evresini tam olarak tamamlamamış genç kömür türü olarak ifade edilmektedir.

Linyit: Bu kömür türü de oluşumunu henüz tamamlamamış kömür olarak bilinmektedir. Linyitin oluşması için yaklaşık olarak 60 milyonluk bir sürenin geçmesi gerekmektedir. Bu zaman sonunda oluşan linyitin bileşiminde su ve başka birçok maddeye rastlanılır. Karbon içeriği ise % 65-70 arasında yer almaktadır.

Antrasit: Kömür türleri içerisinde karbon miktarınca en zengin ve en eski kömür olarak bilinmektedir. Antrasitin oluşması için yaklaşık olarak 300 milyonu aşkın bir sürenin geçmesi gerekmektedir. Karbon içeriği ise oldukça fazla olan antrasitin %90-95 arasındadır (Özgen 2014).

Taşkömürü: Taş kömürünün oluşması için yaklaşık olarak 200-250 milyon kadar bir sürenin geçmesi gerekmektedir. Yani antrasit kömürü kadar bir geçmişinin olmasına gerek yoktur. Karbon içeriği ise %80-90 arasında yer almaktadır (Özgen 2014).

Kömürlerin Kullanımını Belirleyen Önemli Özellikleri

Kömürlerin Fiziksel Özellikleri: Kömürün içerisinde bulunan inorganik madde ve nem oranına bağlı olarak yoğunlukları 1,1–2,2 gr/cm³ arasındadır. Porozite (gözeneklilik) değeri %3-25 arasındadır ve kömürün kömürleşme derecesine bağlı olarak değişmektedir (www.tki.gov.tr 2009).

Kömürlerin Kimyasal Özellikleri: Elementel analizler, kaba ve kalori kömürlerin kalitesini belirlemede önemli rol oynar. Nem, uçucu madde, kül ve sabit (fixed) karbon kaba analizler olarak adlandırılır. Elementel analizler ise kömürde bulunan C, H, N, S ve O elementlerinin belirlenmesinden oluşur (www.tki.gov.tr 2009).

Nem

Kömürün içerisinde bulunan nem miktarı oldukça önemli bir parametredir. Karbonizasyon oranı arttıkça maden ocaklarındaki kömürlere ait nem miktarı azalır (Çekiç 2015).

Kül

Mineral maddeler kömürün yanması ile küle dönüşür. Kömür yandığı zaman mineral madde içindeki hidrat suyu yok olur, karbonatlar ise parçalanıp küçük kısımlara ayrılır. Ayrıca içerisindeki sülfürler de parçalanarak alkali metal klorürler uçucu pozisyona gelirler. Kömürün yanmasıyla meydana gelen metal oksitler, organik ve piridik kükürdün belli bir miktarını kükürt trioksit olarak tutar, ancak sıcaklık değeri yüksek olursa içerisindeki oksitler, silikatlar ve serbest silika tepkimeye girer ve ortaya yeni bileşiklerin çıkması beklenir (Çekiç 2015).

Sabit karbon

Kömürün içerisindeki uçucu bileşenler ayrıldıktan sonra geriye karbonlu kısım kalır. Bu karbonlu kısım, kömürün organik bileşiklerinin bozunma kalıntıları ve az miktarda N, S, H ve O bulundurur. Sabit karbon koklaşma özelliğinin en önemli göstergesidir ancak bu değere hemen ulaşılamaz, direkt olarak bulunamaz (Ocakoğlu 2015).

Uçucu madde

Uçucu madde; nem hariç yüksek sıcaklıkta çıkan organik veya inorganik maddeler olarak tanımlanır.

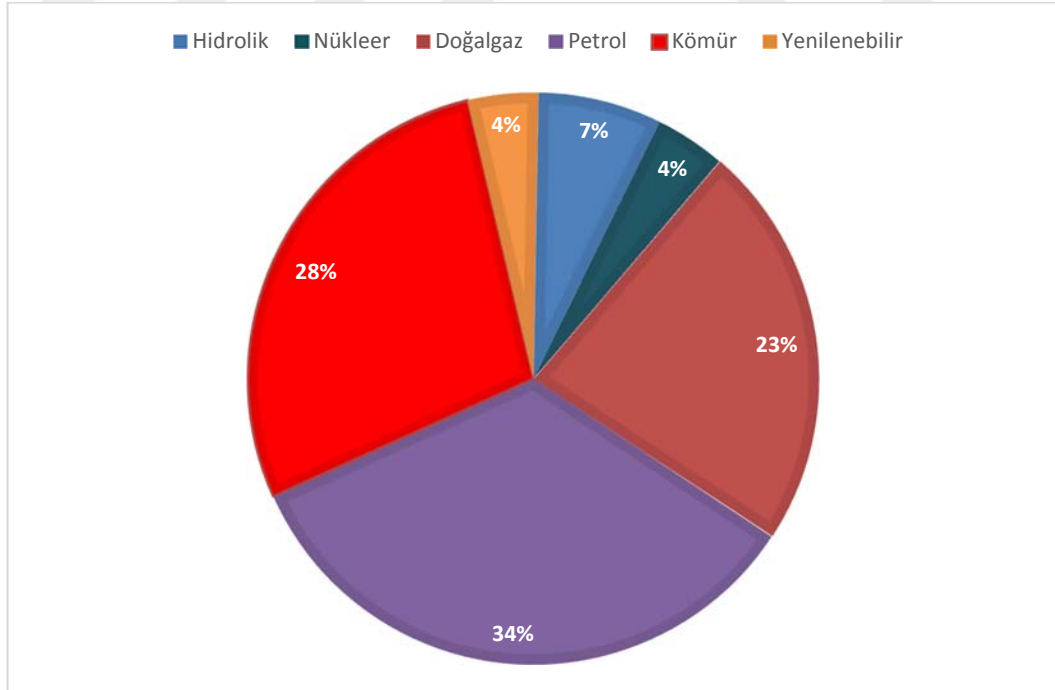
Kömür Enerjisi ve Kullanımı Alanları

Günümüzde dünya çapında elektrik üretimi için kullanılan en önemli enerji kaynağı, kömürdür. Bunun yanı sıra toplam küresel enerji üretim kapasitesinin yaklaşık olarak % 40'ını da sağlamaktadır (Mohalik 2016).

Her toplumda önemli bir yere sahip olan kömürün kullanımı çok çeşitlidir. Günümüzde ise çoğunlukla enerji kaynağı kömür, gelişmiş ülkelerde kimya, boya, ilaç, gübre, plastik gibi önemli endüstriyel alanlarda kullanımı ön plana çıkmaktadır. Kömür, termik santralde elektrik enerjisi üretiminde kullanılırken konutlarda, sanayide, ulaşımda da kullanılmaktadır. Bu kullanımlarının yanı sıra, birçok ürün kömürün alt ürünleri ve teknolojik metotlarla elde edilebilir. Bu metotlar ise; koklaştırma, sıvılaştırma ve gazlaştırma işlemidir.

Kömür, dünyadaki enerji ihtiyacının yaklaşık olarak %28'sini sağlar. Ülkemiz elektrik üretiminde ise doğal gaz, kömür ve yenilenebilir enerji kaynaklarını kullanmaktadır. Türkiye'deki linyit kaynakları düşük kaliteli linyit yapısına sahip olduğundan bu kömürlerin de ekonomik anlamda kullanılması planlanmaktadır (Kök *et al.* 2007; Tahmesabi 2013; www.tbmm.gov.tr/dokumanlar/2014).

Dünya'da 1973-2017 yılları arasında kullanılan enerji kaynaklarının oranları önemli ölçüde azalırken kömürün oranı % 28'e yükselmiştir (Şekil 3).



Şekil 3. 1973-2017 yılları arasında Dünya kullanılan enerji kaynakları

Uluslararası Enerji Ajansı, şu an ki enerji politikalarının gelecekte de fazla değişmeyeceği ve kömürün, dünya enerji arzının belirleyici konumunu sürdüreceğini tahmin etmektedir. Uluslararası Enerji Ajansı'nın tahminlerine göre 2017-2040 yılları arasında enerji kaynaklarında; kömürde % 42,8, doğalgazda % 49,5, petrolde % 16,9, nükleer enerjide % 73 ve yenilenebilir/diğer enerji kaynaklarında % 124,7 oranlarında artış olacaktır (Tablo 2).



Şekil 4. Kömürün mevcut kullanım alanları

Tablo 2. 2017-2040 döneminde enerji kaynakları için artış oranları

Dönem	Petrol	Kömür	Doğalgaz	Nükleer	Yenilenebilir ve Diğer Enerji Kaynakları
2017-2025	2,8	16,9	11,2	45	74,5
2025-2040	13,7	22,2	34,5	19,3	28,7
2017-2040	16,9	42,8	49,5	73	124,7

Dünya Kömür Üretimi

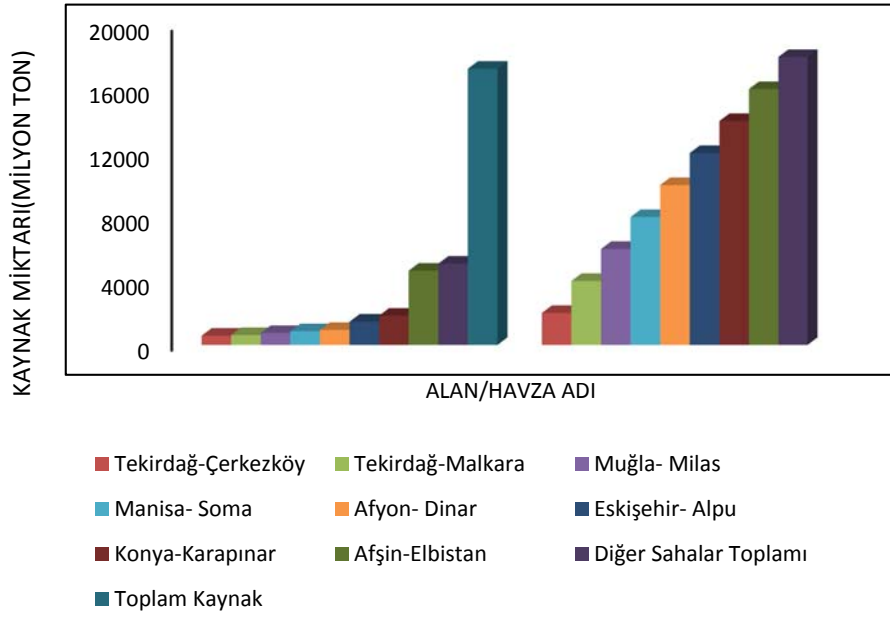
Son yıllara bakıldığında dünya kömür üretimi yaklaşık iki kat kadar artmıştır. Bu artışın en önemli sebeplerinden biri, öncelikle Çin olmak üzere Asya kıtasındaki elektrik enerjisi talebinden kaynaklanmaktadır. Asya-Pasifik Bölgesi'nin son on yılındaki toplam elektrik enerjisi üretim artışı yaklaşık 2 kat olup, bu ihtiyacı karşılamak için diğer kaynaklara rağmen en yoğun olarak kullanılan kaynak kömür olmuştur.

2017 yılındaki dünya kömür üretiminin ilk sırasında %44,7 ile (3.376 milyon ton) Çin bulunmaktadır. İkinci sıradaki Hindistan'ın payı % 9,7 (729,8 milyon ton) iken; ABD'nin payı % 9,3 (702,3 milyon ton) ve Avustralya'nın payı ise %6,6 (501,1 milyon ton) oranındadır. Bu ülkelerin dışında; Endonezya (487,6 milyon ton), Rusya (387,2 milyon ton), Güney Afrika Cumhuriyeti (257,1 milyon ton) ve Almanya (175,1 milyon ton) izlemektedir.

Türkiye Kömür Kaynak Rezervlerinin Dağılımı

Türkiye'ye rezerv ve üretim miktarları açısından linyitte dünya ölçeğinde orta seviyede, taşkömüründe (antrasit) ise alt seviyede bulunmaktadır. Ülkemizde toplam dünya linyit rezervlerinin %8,7'si, alt bitümlü kömür rezervlerinin %3,6'sı ve antrasit dahil dünya kömür rezervlerinin yaklaşık olarak % 2,1'i bulunmaktadır. Son yıllardaki artışla linyit kaynakları yaklaşık olarak % 29,5'i Afşin-Elbistan havzasında % 10,5 Konya-Karapınar, % 8,3 Eskişehir-Alpu, % 5,4 Afyon-Dinar, % 4,9 Manisa-Soma ve % 4,3 Muğla-Milas'ta bulunmaktadır.

Ülkemizde en önemli taşkömürü kaynağı Zonguldak ve çevresindedir. MTA'nın raporlarında taş kömürü kaynağı 1,5 milyar ton'dur. Linyit, asfaltit ve taş kömürü içeren toplam kömür miktarı 18,77 milyar ton'dur (MTA 2018). Ülkemizdeki kömür kaynaklarının yaklaşık olarak üçte birinin etüt ve fizibilite çalışmaları tamamlandığı için çok az bir kısmı rezerv olarak toplanmaktadır.



Şekil 5. Türkiye'nin önemli linyit sahaları ve kaynak rezerv miktarları

Ülkemizde linyit/alt bitümlü kömür alanları ve bu alanlardaki linyit/alt bitümlü kömürün ısı değerleri 1000-5000 kcal/kg arasında değişkenlik göstermektedir. Ülkemizdeki toplam linyit/alt bitümlü kömür rezervinin yaklaşık olarak % 68'i düşük kalorilidir ve %23,5'i 2000-3000 kcal/kg, %5,1'i 3000-4000 kcal/kg, %3,4'ü 4000 kcal/kg üzerinde ısı değerine sahiptir. Ayrıca linyit kaynaklarımızın önemli bir kısmının ısı değeri düşük olduğundan dolayı termik santrallerde kullanılmaktadır.

Piroliz

Piroliz, sözcük anlamı Yunanca'da ortamda gaz (inert gaz, indirgen gaz veya yükseltgen gaz) olmadan gerçekleştirilen ısı bozunma anlamına gelmektedir. Ayrıca biyokütlenin oksijensiz bir ortamda ısıtılarak sıvı, katı ve gaz ürünlere dönüşümü işlemine de denilmektedir. Oluşan ürünlerden her birinin özellikleri, reaksiyonun meydana geldiği reaktör sıcaklığına, ısıtma hızına, alıkonma süresi gibi birçok parametrelere bağlıdır. Düşük proses sıcaklığında ve uzun bekleme sürelerinde odun kömürü üretimi gerçekleşirken yüksek sıcaklık ve daha uzun bekleme süresinde biyokütlenin gaz ürüne dönüşümü artar. Orta sıcaklık ve kısa bekleme sürelerinde ise maksimum sıvı üretimi gerçekleşir (Veringa 2005; Bridgwater 2003).

Piroliz işlemi oldukça karmaşıktır. Piroliz sırasında öncelikle birincil uçucular oluşmaktadır. Bu buharların özellikleri ısıtma hızına göre çeşitlilik göstermektedir. Daha sonra bu birincil buharlar yüksek sıcaklıkta ikincil reaksiyonların gerçekleşebilmesi için azami sürede bekletildiği zaman katrana ve gaz ürünlere dönüşümü sağlanır. Katran ve gaz

ürünlerin özellikleri hem sıcaklığın hem de zamanın bir fonksiyonudur. Örneğin, biyokütle veya diğer atık maddelere 500°C’de piroliz işlemi uygulandığı zaman, bu sıcaklıkta atomlar arasındaki bağlar titreşerek yüzeylere belli bir düzen olmadan yerleşirler. Bu titreşmeden kaynaklı oluşan ürünler oda sıcaklığına veya daha düşük sıcaklıklara soğutulduğunda üç ana ürün ortaya çıkmaktadır. Bunlar gaz ürün, sıvı ürün ve katı ürün şeklinde sıralanabilir.

Piroliz işlemi sonucunda katı, sıvı ve gaz ürünlerin dışında ayrıca bazı kimyasallar ve su da oluşmaktadır. Piroliz ürünleri; güç santrallerinde, rafinerilerde, gaz türbinlerinde ve dizel motorlarında yapay yakıt olarak, güç istasyonlarında ve buhar kazanlarında katı-sıvı karışımı halinde yakıt olarak, demir çelik endüstrisinde kok kömürü olarak kullanılabilirler (Apaydın 2007).

Sıcaklık ve işlem koşullarına bağlı olarak piroliz prosesleri; geleneksel piroliz, yavaş piroliz, hızlı ve flash piroliz olmak üzere dört alt sınıfa ayrılır. Ayrıca vakum, ablative, ultra ve hidropiroliz gibi ileri piroliz teknolojileri de mevcuttur. Piroliz teknolojileri ve değişkenleri, bu teknolojilerden bazıları için hammadde ve ürünlerinin özellikleri ise Tablo 3’de verilmiştir (Bridgwater 1990).

Tablo 3. Piroliz teknolojileri ve değişkenleri (Bridgwater 1990).

Teknoloji	Alınma	Isıtma hızı	Sıcaklık	Ürünler
Karbonizasyon	Günlerce	Çok düşük	400	Katı
Geleneksel	5-30 dk	Düşük	600	Katı, sıvı, gaz
Hızlı	0,5-5 sn	Çok yüksek	650	Biyoyakıt
Flash (sıvı)	< 1 sn	Yüksek	< 650	Biyoyakıt
Flash (gaz)	< 1 sn	Yüksek	< 650	Kimyasallar
Ultra	< 0,5 sn	Çok yüksek	1000	Kimyasallar
Vakum	2-30 sn	Orta	400	Biyoyakıt
Hidropiroliz	< 10 sn	Yüksek	< 500	Biyoyakıt
Metanoliz	< 10 sn	Yüksek	< 700	Kimyasallar

Tablo 4. Bazı piroliz teknolojilerinde hammadde ve ürün özellikleri (Bridgwater, 1990).

Piroliz	Flash	Flash	Yavaş	Karbonizasyon
HAMMADDE				
Partikül boyutu	Küçük	Küçük	Orta	Büyük
Nem	Çok düşük	Çok düşük	Düşük	Düşük
PARAMETRELER				
Sıcaklık	450-600	650-900	500-600	450-600
Basınç (Bar)	1	0,1-1	1	1
Beslenme hızı	0,05	0,02	5	10
ÜRÜNLER (Kuru temel, % ağırlıkça)				
GAZ	< 30	< 70	< 40	< 40
Isıl değeri	10-20	10-20	5-10	2-3
SIVI	< 80	< 20	< 30	< 20
Isıl değeri (MJ/kg)	23	23	23	10-20
KATI	< 15	< 20	< 30	< 35
Isıl değeri (MJ/kg)	30	30	30	30

Şimdiye kadar kullanılan piroliz süreçleri, verimi yüksek, maliyeti ucuz, sürekli sistemler olup oluşan piroliz ürünleri ise yine gaz, katı ve sıvı ürünlerden oluşmaktadır. Sıvı ürün sıcaklıkları için genelde düşük sıcaklıklar tercih edilirken, gaz ürün için sıcaklık değeri 650°C'nin üzerindeki sıcaklıklar kullanılır (Bridgwater and Cottom, 1992; Bridgwater 1990). Yüksek katı verimi elde etmek için geleneksel piroliz kullanılabilir (Encinar et al. 1998). Alıkonma süresi 5-30 dakika arasında farklılıklar göstermektedir. Piroliz olayı sırasında açığa çıkan uçucular, ortamdaki hızlı bir şekilde uzaklaştırılmaz. Geleneksel piroliz ile hızlı piroliz arasındaki ısıtma hızına bakılırsa geleneksel pirolizde ısıtma hızı daha düşüktür.

Flash piroliz genelde 500°C sıcaklıkta çok hızlı ısıtma hızlarında olmasına rağmen çok kısa alıkonma sürelerinde (1s ya da 100 ms) gerçekleşmektedir. Ürün verimine bakıldığında ıslak haldeki sıvı ürün verimi yaklaşık olarak %85 civarında, kuru ürün verimi ise temelde %70'dir. Flash piroliz işlemleri gerçekleştirildiğinde elde edilen sıvı ürün, biyokütlenin elementel bileşimine göre, oksijenlenmiş hidrokarbonların çok çeşitli bir karışımdır. Yapısında bulunan Lignin, selüloz ve hemiselülozların bozunumu ile bu karışıklık giderek artmaktadır. Ürün bileşimi, sıcaklık, reaksiyon hızı, buharın reaktör içerisindeki kalma süresi, soğutma sıcaklığı ile ikincil reaksiyonları kontrol eden prosese son verme süresi ve sıcaklığına bağlı olarak değişim göstermektedir. Piroliz işlemlerinde sıvı ürün genelde katran veya biyoyakıt olarak isimlendirilirken sonrasında hidrokarbon yakıtlara dönüştürülebilir. Dönüşen bu sıvı ürünler ocaklarda ve motorlarda yakıt olarak değerlendirilebilir (Bridgwater 1994).

Yüksek sıcaklıklarda çok kısa zaman içerisinde sıvı ürün veriminin yüksek olmasını amaçlandığında kullanılan yöntem hızlı piroliz yöntemidir. Biyokütlenin ortalama bir sıcaklıkta, hızlı bir şekilde ısıtılması (100°C/s'den daha yüksek) gerekir. İkincil reaksiyonların minimuma indirilebilmesi için piroliz buharlarının çok hızlı bir şekilde bulunduğu yerden uzaklaştırılması ve soğutulması gerekmektedir. Sıvı ürün verimi ile kuru biyokütle arasında ağırlaşıkça %75'lik ürün verimi elde edilir. Kullanılan yöntem ile elde edilen sıvı ürünler yüksek oranlarda oksijenli bileşikler ve poli yapıda hidrokarbonlar içerirler. Bu sebepten dolayı sıvı ürünler yakıt olarak kullanılmalarından önce kalitelerinin artırılması için karakterize edilmeleri gerekmektedir.

Gaz ürün orta sıcaklık değerlidir. Gaz ürünlerden, hem proses ısısı elde etmek için hem de taşıyıcı gaz olarak da kullanılabilir. Bunların yanı sıra beslemeyi kurutmak içinde dışarıdan tekrar sisteme verilebilir. Sıvı ürün organik bileşiklerin homojen bir karışımıdır. Hızlı piroliz, piroliz sıcaklığına bağlı olarak (650-1000°C) flash veya ultra piroliz olarak da adlandırılabilir (Bridgwater, et. al. 2002).

Hidrojen ortamında gerçekleştiği için bu pirolize hidropiroliz denir. Biyokütlenin hidrokarbonlarca zenginleştirilmiş olarak sıvılara dönüştürülmesinde yüksek bir uygulama potansiyeline sahiptir (Barth 1999).

Günümüzde en yaygın olarak kullanılan piroliz teknolojilerinin karşılaştırılması, elde edilen ürün dağılımı ve sıvı ürünün özellikleri Tablo 4'de verilmiştir (Bridgwater 1990).

Kömürün sıvılaştırılmasıyla petrol ve doğalgazdan elde edilen değişik yakıt ve kimyasal maddelerin üretimi olası dâhilindedir. Petrolden üretilen kimyasalların H/C oranları kömür ürünlerine kıyasla daha yüksek içerikli olmaktadır. Bu sebepten dolayı kömürün sıvı yakıt ve kimyasal maddeleri meydana getirmesinde ortama hidrojen katılması veya karbon atomlarının ortamdaki uzaklaştırılmasıyla H/C oranı artırılabilir.

H/C oranına bakıldığında kömürleşme derecesi düşük olan kömürlerin sıvılaştırılması daha kolay olmaktadır. Karbonizasyon, piroliz, hidrokarbonizasyon (katalitik hidrojenasyon), Fischer-Tropsch yöntemi, süperkritik ekstraksiyonu, bulamaç halinde katalizörlü ve katalizörsüz hidrojenleme olmak üzere, sıvılaştırma amacıyla uygulanan yöntemlerdir. Kömür kaynağının sıvılaştırma proseslerinde, en pahalı yöntemlerden biride ortama hidrojen ilavesi yöntemidir. Ancak hidrojenin farklı kaynaklardan sağlanması prosesleri daha ekonomik hale getirmektedir; atık plastik veya karışımlarının, lignoselülozik ve biyokütlesel maddelerin, atık yağlama yağlarının eklenmesi gibi (Anderson et al. 1995, Mastral et al. 1995, Sınağ et al. 2006a,b).

Tablo 5. Piroliz teknolojilerinin karşılaştırılması (Bridgwater 1990).

PİROLİZ	Klasik piroliz	Hızlı piroliz	Flash piroliz
Sıcaklık	500	480	510
ÜRÜNLER (Ağırlıkça %, kkt)			
Gaz	32	-	10
Katran	21	59	66
Su	26	26	10
Katı	21	15	14
SIVI ÜRÜN ÖZELİKLERİ			
Oksijen (Ağırlıkça)	31,0	41,5	38,9
Su içeriği (Ağırlıkça)	14,6	17	18
Char içeriği	9,2	-	-
Kül içeriği	1	-	-
Viskozite (Cp, 40	,5300	220	40
Akma noktası	27	-23	-
Yoğunluk (gr/cm ³)	1,195	1,26	1,19
Asitlik (pH)	2	-	2,4
Üst ısı değeri	26,3	18,3	16,3
Üst ısı değeri	-	22,1	-
ELEMENTEL ANALİZ (% ağırlıkça, kuru ürün)			
C	61,9	52,2	54,7
H	6,0	6,3	6,4
O	31,02	41,5	38,9
N	1,05	-	-
S	0,03	-	-
H/C oranı	1,16	1,45	1,40
O/C oranı	0,38	0,60	0,53

Piroliz Teknolojileri

Günümüz koşullarında kullanılan piroliz proseslerinin gelişmesinde, kinetik çalışmalar önemli bir faktör olmanın yanı sıra, ısı ve kütle aktarımı teknolojileri işletmek, piroliz ürünlerinin dağılımında amaçlanan gayelere uygun teknolojiler geliştirilmektedir (Gürleyik 2006).

Yukarıda da ifade ettiğimiz gibi piroliz teknolojilerini özelliklerine göre gruplara ayırırsak, geleneksel piroliz teknolojileri (yavaş piroliz) ve ileri piroliz teknolojileri şeklinde sıralayabiliriz. Özellikle, son zamanlarda, elde edildiği biyokütle materyaline oranla daha yüksek enerji yoğunluklu, kolay taşınabilme, depolanabilme ve mevcut fosil kökenli sıvı

yakıtlara alternatif olabilme gibi olumlu yönleri sahip olan sıvı biyoyakıtlara olan ilginin artması, ileri piroliz teknolojileri ile ilgili iyileştirme ve geliştirmeye yönelik çalışmalara hız kazandırmıştır.

İleri düzey piroliz teknolojileri ise; hızlı (ablative piroliz, screw piroliz, akışkan yatak ve sirkülasyonlu akışkan yatak pirolizi), flash (flash hidropiroliz, hızlı ısıl proses, solar flash piroliz, vakum flash piroliz) olmak üzere iki grup altında toplanabilir (Goyal et al. 2006; Bridgwater 2004).

Piroliz teknolojilerinden istenilen ürün çalışma şartlarına göre farklılık gösterir. Günümüzde yaygın olarak kullanılan biyokütle piroliz teknolojileri ve bu teknolojilere ait değişkenlerin değerleri Tablo 6'da verilmiştir (Bridgwater 1990; Mohan et al. 2006).

Tablo 6. Piroliz çeşitleri (Kambo and Dutta 2015)

Piroliz türü	Zaman	Isıtma hızı	Sıcaklık/ °C	Sıvı Ürün %	Katı ürün %	Gaz ürün %
Yavaş piroliz	Saat-gün	Çok düşük	200-600	30	35	35
Orta piroliz	5-30 dk	Orta	500	40	30	30
Hızlı piroliz	< 2 s	Yüksek	500-950	75	12	13
Flash piroliz	ms	Çok yüksek	1050-1300	85	5	10

Günümüzde en yaygın piroliz prosesi yavaş piroliz ile odun kömürü üretimidir, bu prosesden elde edilmek istenilen ürün katı ürünler olmaktadır. Bu işlemde şöyle bir yol takip edilmektedir. Genel anlamda bakılınca, üst üste yığılmış odun parçalarının üzeri toprakla örtülür ve minimum hava ortamında yakma ile odun parçalarının karbonlaşması sağlanır. Bu işlem yapılırken ortaya çıkan gazlar atmosfer ortamına salınır. Fakat yoğunlaştırılarak toplanılmak istenirse odundan daha düşük ortalama moleküler ağırlığa sahip organik kimyasallar ile suyun karışımından oluşan bir sıvı ürün elde edilir. Aynı zamanda ortamda yoğunlaşmayan gaz ürünlerde oluşmaktadır. CO₂, CH₄, CO, H₂, N₂ gibi gazları içerir (Norgate et al. 2012). 'Torrefaction' ise ılımlı diğer bir ifadeyle düşük sıcak pirolizdir. Daha farklı organik ürünlerin üretilmesinde de düşük sıcaklık pirolizi kullanılmaktadır. (Chen et al. 2015). Bu proses genellikle biyokütle numunelerinden piroliz işlemi yapılmadan önce ortamdaki gazların salınması ve hazırlık amacıyla yapılmaktadır. Orta hız pirolizi de neredeyse aynı oranlarda katı-sıvı ve gaz ürünler elde edilmektedir (Yang et al. 2016). Daha fazla sıvı ürünler elde etmek için hızlı piroliz prosesi tercih edilmektedir. Sıvı ürün, fenol ve furfural türevlerince zengindir (Zellagui et al. 2016). Son olarak flash pirolizde, 1000°C'nin üzerinde sıcaklıklarda ve milisaniye gibi sürelerde gelişen bir piroliz çeşididir ve teknolojik olarak yeni yeni gelişen bir piroliz teknolojisidir. Yüksek ısıtma hızında olup, reaksiyon

gerçekleşirken zaman, saniyeler kadar kısa olunca kömür oluşumu da buna bağlı olarak engellenmektedir (Kan ve ark. 2016).

Pirolizden Elde Edilen Ürünler

Piroliz işleminde 3 ana ürün oluşmaktadır. Bunlar katı, sıvı ve gaz üründür.

Katı ürün (Char)

Katı ürün, organik maddelerin, oksijensiz ortamda pirolizi veya az miktarda oksijen varlığında gazlaştırma işlemi sonucunda elde edilen yüksek karbon içerikli ve mineralli ürün olarak isimlendirilir. Piroliz sonucu oluşan katı ürün 3 ana gruba ayrılır. Bunlar; katı ürün (char), kül ve dönüşmeyen biyokütle maddeleridir. Genel olarak pirolizden elde edilen katı ürün verimini piroliz sıcaklığı, alıkonma süresi, ısıtma hızı ve parçacık boyutu verimi etkilemektedir. Katı ürünün reaktifliği piroliz koşullarına göre değişmektedir. Yüksek sıcaklıkta ve ısıtma hızlarında katı ürün verimi azalır. Külün büyük bir kısmı katı üründedir. Katı ürün ne kadar iyi şekilde ayrıştırılabilirse içerisindeki kül miktarı da o derece az olur. (Yaman 2004). Katı ürünler; odun kömürü, biyokömür, gibi çeşitli isimlerle adlandırılabilir.

Sıvı ürün

Biyokütlenin pirolizinden elde edilen sıvı ürün için çok çeşitli isimler kullanılmaktadır. Bunlardan bazılarını şu şekilde sıralayabiliriz; biyokütle piroliz sıvısı, biyoyakıt, piroliz sıvısı, ham biyoyakıt, piroliz yağı, odun sıvısı, odun yağı, sıvı duman, odun destilatı, pirolignoz asidi, sıvı odun, katran ve pirolitik katran. Ham piroliz sıvısı veya biyoyakıt koyu kahve renkte olup ve elementel bileşimi hemen hemen biyokütlenin bileşimine en yakın olan üründür. Hem orijinal nemden gelen hem de ürünlerden açığa çıkan suyu ihtiva eden oksijenlenmiş hidrokarbonları içeren oldukça karmaşık bir karışımdır. Ayrıca biyoyakıtın içerisinde katı odun kömürüne de rastlanabilmektedir. Hızlı piroliz sıvısının neredeyse %25'ine yakın kısmı sudan oluşmaktadır. Oluşan bu su kolayca piroliz sıvısından ayrılmamaktadır. Bu sıvının ısı değeri çok yüksektir ve tahminen 16–17 MJ/kg'dır. Piroliz sıvısında birçok miktarda oksijenlenmiş türler olduğundan kullanımı esnasında kısmi zorluklar yaşanmaktadır. Biyokütleden elde edilen piroliz sıvısı başka bir hidrokarbon yakıtla karışmamaktadır (Bridgwater, 2006).

Piroliz sıvısının %99,7'si karbon, hidrojen ve oksijen atomlarından oluşan bileşiklerin kompleks karışımlarından oluşur, bu bileşikler; asitler, alkoller, aldehitler, 30 esterler, ketonlar, şekerler, fenoller, guaikoller, syringoller, furanlar, lignin türevi fenoller ve çoklu

fonksiyonel gruplara sahip ekstrakte edilebilen terpenleri de yapısında bulundurmaktadır (Mohan, 2007).

Gaz ürün

Pirolizden meydana gelen gaz ürün orta ısıl değerinde bir yakıt gazı olup, güç santrallerinde, ısıtma işlemlerinde ve beslemenin kurutulmasında kullanılır. Düşük sıcaklıklarda CO, CO₂, H₂O gibi gazlar çıkarken, daha yüksek sıcaklıklarda ise CO, CO₂, H₂O, H₂, CH₄, C₂H₆, C₃H₈ gibi gazlar açığa çıkmaktadır (Williams and Chishti, 2000). Gaz ürünler; biyohidrojen, biyogaz, syngaz denilen sentetik gazlar olarak adlandırılmaktadır.

Organik maddelerin atmosferde bozunmasından sonra ortamda katı, sıvı ve gaz ürünler oluşmaktadır. Üretilen madde miktarı ve bileşimi kullanılan piroliz teknolojileri ve reaksiyon değişkenlerine göre farklılık gösterir. Fakat genelde üretilen gaz karışımında karbon oksitler, hafif alifatik hidrokarbonlar, hidrojen ve kükürtlü bileşikler de ortamda bulunmaktadır. Katı ürünler karbonca zengin olup, kükürt miktarı azalırken azot miktarının arttığı sonuçlara göre söylenmektedir (Uzun 2002).

Sıvı ürün ise daha çok farklı hidrokarbonları yapısında barındırır. Kömürleşme derecesi fazla olan kömürlerin pirolizinde sıvı ürün verimi genel anlamda yüksektir (Uzun 2002). Bununla beraber karbon oksitler, su ve hidrokarbonların seviyesinde ise azalma görülmektedir. Sıcaklık derecesi en fazla 700°C sıcaklığa kadar olan proseslerin düşük sıcaklık pirolizi, 700-900°C arası olan proseslere orta sıcaklık pirolizi ve 900°C'den daha fazla sıcaklıkta yapılan proseslere de yüksek sıcaklık pirolizi denilmektedir. Yüksek sıcaklık pirolizi metalurjik kok üretimi için, katran oranı daha yüksek orta sıcaklık pirolizi ise dumansız yakıt eldesinde kullanılır (Pişkin 1990).

Kömür pirolizi kısmında başlangıçta uçucu maddeler ve adsorplanmış su reaktör kısmından ayrılmaktadır. 150-300°C arasında meydana gelen adsorplanmış gazlar ise şu şekildedir; CO, CO₂ ve fiziksel su olarak ilk ürünler elde edilmektedir (Ayla 2000). 200-300°C arasında kükürtlü organik bileşiklerin yapısı bozularak piritlerden ve organik maddeden H₂S oluşmaktadır. 250 ile 300°C arasında su ve doymamış olarak bulunan gazlar açığa çıkmaktadır. Burada çıkan gaz karışımlarının ölçüsü genelde kömürün yaşına ve yorganik yapısına bağlıdır. 330- 350°C'de ise uzun dallı yapı olan kompleks ve karmaşık moleküllerden olan pirobitüm oluşur (Yılmaz 1994).

350- 450°C arasında H₂ gazı açığa çıkar ve bütün bu uçucu bileşenler kömür yüzeyinden ayrılırken, pirobitüm ise sıvı ürünler oluşturmak için buharlaşır veya parçalanmaya başlar. Bunun yanı sıra yapısında şişme ve plastikleşme görülmektedir.

360°C’de aromatik kısımlar arasındaki metilen, oksijen, sülfür bağlarının bozunmasıyla kendine özgü özellikler meydana gelir. Radikallerin kararlı bir yapıya geçmesiyle katran belirgin bir biçimde meydana çıkmaya başlar. Birinci sıcaklık olarak isimlendirilen sıcaklık ve parafinler, olefinler ve naftenler ayrılır. Kararlı olmayan yapıdaki birincil uçucu bileşikler ise ikincil tepkimeler olan ve polimerizasyon tepkimelerine girer ve bu tepkime sonunda yapıları büyüyerek ve orijinal kömürden daha az uçuculu olan katı bileşikler oluşturur. Bu istenmeyen olayın önüne geçilmesi için ortamda bulunan hidrojen miktarı artırılabilir (Snape, 1991). Çünkü kömür içerisindeki hidro aromatik gruplardan oluşturulan hidrojen miktarı yeterli gelmemektedir (Arabacıoğlu 1991).

430°C’de kömür külü çok yumuşak bir yapıya sahip olur ve şişmeye başlar. Bu sıcaklıkta kömür hızla bozunurken doymamış yağların çıkışı en yüksek seviyelere gelir. 500°C’nin üzerinde uçucu hidrokarbonların yapısı artık bozunur ve ortamda katılaşma gözükmemektedir. 600°C’deki yağ ile katran çıkışı son noktasına gelir ve sert yapıdaki semi kok büzüşme olayı görülür (Pişkin 1990). 700°C’nin üzerinde olefinler ve parafinler, naftenler gibi daha makro yapıya sahip moleküller oluşturmak üzere kondenzasyon reaksiyonu oluşturarak bozunma işlemine uğrarlar. Naftenler ise aromatik bileşenleri oluşturmak için dehidrojenasyonla işlemi yapılır. 800°C kritik sıcaklıkların bir diğeridir ve H₂ çıkışı fazlaşmaktadır. Aromatik yapıda olanalar yan zincirlerini yitirerek ksilen, benzen ve toluene dönüşür. Yapısındaki hidrojeni yitiren benzen ise difenilleri oluşturmaktadır. Bunların yanı sıra antrasen, fenantren gibi makro yapılar da görülür. Bu bileşikler 700°C’nin altındaki sıcaklıklarda oluşan katranlarda daha az miktarda bulunmaktadır (Ayla 2000).

Piroliz işleminden sonra elde edilen kömürün kalitesi genelde kömürün cinsine, rankına, organik ve yapısındaki inorganik kısma bağlıdır. Bunun yanı sıra tanecik boyutuna, piroliz sıcaklığına ve süresine, ısıtma hızına ve reaktör geometrisi gibi çeşitli etkenlerde piroliz işlemi etkilemektedir (Taşçı 1998).

Piroliz sıcaklığı önemli bir parametredir. İstenilen sıcaklık kömürün türüyle ve katran verimiyle farklılıklar göstermektedir. Katran çıkışı 300-600°C lik kısımda gerçekleşirken gaz çıkışı 900-1000°C’lik kısma kadar sürmektedir (Taşçı 1998). Austin yapmış olduğu çalışmada; düşük sıcaklık pirolizinde (karbonizasyonunda) daha düşük seviyedeki gaz verimi ve daha yüksek katran verimi olduğunu gözlemlerken, yüksek sıcaklık pirolizinde ise gaz ürün veriminin sıvı ürüne göre daha fazla olduğunu dile getirmiştir (Austin 1985).

Piroliz işleminde yüksek kaliteli katı ürün veya belirli gaz ürünleri ve sıvı ürünler elde edebilmek amacıyla yapılan en önemli termal dönüşüm proseslerinden biridir. Karbonizasyon işlemi ile üretilmesi amaçlanan sıvı ve gaz yakıt, içten yanmalı motorlar için sentetik yakıt

meydana getirmekte, katı yakıtlardaki kükürdün sebep olduğu çevre kirliliğinin de bu durumla beraber önüne geçilebilir. Karbonizasyon işlemi bunların yanı sıra kok üretimi ve briketleme için de kullanılmaktadır (Ballice 2002).

Sıcaklık piroliz işleminde kullanılan en önemli proses değişkenidir. Yüksek seviyede katran veriminin elde edildiği sıcaklığa etki eden parametreler kömürün rankına ve oluşan katranın kararlılığına bağlıdır. Bu sıcaklıktan daha maksimum seviyedeki sıcaklıklarda da, gaz tepkimeye girmeyi sürdürecektir ve bileşiklerdeki toplam uçucu verim de sıcaklıkla beraber doğru orantılı bir şekilde artacaktır. Piroliz sıcaklığı, uçucu maddenin miktar ve bileşimini değiştiren bir parametredir. Sıvı, gaz ve katı miktarları piroliz sıcaklığıyla beraber değişmekte olup ayrıca bunların kimyasal bileşimleri de oldukça farklılık göstermektedir (Özdoğan 1998).

Piroliz verimini artırmak için diğer parametrelerin sıcaklık kadar etkisi olmasada bunların uygun durumlarda tutulması piroliz işlemi daha da kolay hale getirecek ve verimi olumlu yönde etkileyecektir. Piroliz işlemi devam ederken gözeneklerin tekrar kapanması durumu olduğu için piroliz süresinde piroliz işlemi için önemli parametrelerden biridir. Reaktörünün özellikleri, gaz akışı sırasında değişime neden olur, bu işlemde direkt verimle ilişkilendirilir (Bayrak 2002). Tanecik boyutunun artmasından kaynaklanan kömür içerisinde oluşan uçucu gazların atmosfere geçiş güzergâhı ve süresi bununla birlikte uzamaktadır. Uçucu gazların daha fazla sürede piroliz ortamında kalması temas ettikleri yüzeylerden dolayı ikincil tepkimelerin oluşumunu da etkilemektedir.

Piroliz işlemleri uygulanırken ısıtma hızına bağlı olarak hızlı ve yavaş olarak iki şekilde gerçekleşmektedir. Kömürden daha yüksek verimde hidrokarbon elde etmek için hızlı piroliz yöntemi genellikle ön plandadır. Hızlı pirolizde, elde edilen ürünlerinin kömür kısmında alıkonma vakti kısaldığı için ikincil tepkimelerin oluşumu azalacağından uçucu ürün ve katran verimi yavaş pirolize göre çok daha fazla sonuç alınmaktadır. Kok üretiminde ise yavaş piroliz tercih edilmektedir. Bunun sebebi ise oluşan ürünlerin piroliz ortamında kalma süresinin daha fazla olması ve bu birincil ürünler ortamdaki ayrılmadan ikincil kreaking ve polimerizasyon tepkimelerine girmektedirler. Bu işlemlerin sonucu ise katran verimini azaltıp kok verimi artırmaktadır.

Kömür türlerinin pirolize etkileri kömürün yapısındaki maseral grupların, aynı zamanda hidrojen ve oksijen miktarından etkilenmektedir. Maseral gruplarından eksinitlerin katran verimine etkisi vitrinit ve inertinitlere göre oldukça yüksektir. Eksinitlerin katran verimine etkisi %40-50 civarında iken vitrinitlerin %11-14, inertinitlerin ise %0-4 aralığında

değişim göstermektedir. Sıvı ürün oluşmasında ise hidrojen ve oksijen içerikleri daha da önem arz etmektedir (Taşçı 1998).

Kömürün pirolizi benzen, toluen, ksilen ve hafif olefinler gibi kimyasal maddelerin üretilmesinde kullanılan bir yöntemdir. Ancak bu kimyasal maddelerin verimi kömür içindeki düşük karbon oranı sebebiyle sınırlandırılır. Kömür pirolizinden sıvı ürün oluşturmak ve oluşan sıvı ürünleri daha da fazlalaştırmak için kırılma reaksiyonları esnasında kendine özgü üretiminin savunması artırılmalıdır ve kok oluşumunu artıran diğer reaksiyonlar ise azaltılmalıdır. Bu sebepten dolayı kömüre hidrojen desteği takviye yapılması gerekmektedir. Bunlara ilave olarak hidrokarbonlardan, özellikle atık hidrokarbonlardanda aynı işlem yapılabilmektedir (Suelves *et al.* 2002).

Kömür ve hidrokarbon oluşan atık ürünlerinin beraber işlenmesi esnasında hidrojen transfer tepkimeleri için büyük çapta araştırmalar yapılmıştır. Bu çalışmaların ortak bir noktası şöyledir: Kömür ve atıklar, reaksiyonun başlaması için ve inhibitörü olarak görev alan hidrojen ve diğer radikalleri verme ve alma işlemini yapmaktadır (Suelves *et al.* 2002).

Pirolizi Etkileyen Faktörler

Piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, partikül boyutu, piroliz atmosferi, basınç, reaktör tipi ve katalizördür.

Piroliz sıcaklığı; uçucu madde miktar ve bileşimini etkileyen en önemli kısıttır. Katı, sıvı ve gaz miktarları piroliz sıcaklığı ile değişmekte olup ve bunların kimyasal bileşimlerinde de farklılıklar meydana gelmektedir. Sıcaklığın artmasıyla, sıvı ve katı ürünün H/C ve O/C oranlarının azaldığı belirlenmiştir (Zansi *et al.* 1996; Li *et al.* 1999).

Isıtma hızı; biyokütle pirolizinde, piroliz malzemelerinin dağılımını ve kimyasal bileşimini etkileyen önemli değişkenlerden başında gelir. Ancak ısıtma hızının kendi başına piroliz ürünlerine tesiri oldukça az miktarlardadır. Bu nedenle değerlendirilirken alıkonma süresi ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ele alınmalıdır. Buna göre, yüksek ısıtma hızlarında, kısa ve orta bekletme sürelerinde; yüksek sıcaklıklarda maksimum gaz ürün verimi elde edilirken; düşük sıcaklıklarda maksimum sıvı ürün elde edilmektedir. Düşük ısıtma hızlarında ve uzun bekletme sürelerinde; düşük sıcaklıklarda sıvı ve katı ürün verimleri birbirine benzer, gaz ürün verimi ise düşüktür; yüksek sıcaklıklarında ise gaz ürün verimi, katı ve sıvı ürüne göre biraz daha fazladır (Bridgwater *et al.* 2002).

Parçacık boyutu: parçacık boyutunun artması ile uçucu gazların gaz atmosferine geçiş güzergahı artmaktadır. Başka ifade ile kütle iletimi sınırlandırılması söz konusudur. Bu durumda gazlar yüzeyle daha fazla sürede temas etmekte ve ikincil tepkimelerin oluşumuna

neden olmaktadır. Bu tepkimelerin başlıcaları, gazların farklı yüzey etkileşimi sonucu koklaşma tepkimelerine girip yeniden polimerize olmaları veya sıcak katı yüzeylerde farklı parçalanma tepkimelerine uğramalarıdır. Bu nedenle, pirolizde ham maddenin parçacık boyutunun, kütle ve ısı iletim sınırlamalarına neden olmayacak boyutta seçilmesi önem kazanmaktadır (Bridgwater et.al., 2002). Parçacık boyutundaki artış parçacık içinde sıcaklık değişimine sebep olur, bu yüzden çalışılan sıcaklıkta iç sıcaklık yüzeylerinin sıcaklığı düşüktür bu da katı ürün veriminde artış, sıvı ve gaz ürün veriminde azalmaya neden olur. (Encinar et al. 1996).

Piroliz ortamı; biyokütlenin pirolizi normal (statik), sürükleyici gaz (N₂, He, Ar, gibi), hidrojen (hidropiroliz) ve su buharı ortamlarında gerçekleşebilir. Farklı ortamların kullanılması ürünlerin miktar ve kalitesini etkilemektedir (Minkova et al. 1990).

Hidrojen ortamında gerçekleştirilen hidropiroliz sonucunda uçucu madde miktarı ve düşük molekül ağırlıklı hidrokarbonların miktarı artar. Isıl bozundurmada ortama katılan hidrojen, birincil ürünler ve bozulan organik madde ile arta kalan katı üründen daha hızlı reaksiyona girerek uçucu madde miktarını arttırmakta ve ortamdaki serbest radikalleri kararlı hale getirerek, ikincil reaksiyonların oluşumunu engellemektedir (Barth 1999).

Basınç; uçucu madde verimini etkiler ve yüksek basınç ile tepkimede kalma süresi azalır. Orta sıcaklıklarda düşük basınç ile sıvı ürün miktarı artmaktadır. Bununla beraber yüksek basınç, parçalanma reaksiyonlarını artırır ve hafif hidrokarbon gazların artmasına neden olur. Yüksek basınçta gerçekleşen piroliz işlemlerinde katı ürün verimi; düşük basınçlarda ise sıvı ürün verimi artmaktadır (Bridgwater 1994).

Katalizör; reaksiyonun hızını etkileyip, reaksiyondan kimyasal değişime uğramadan çıkan maddedir. Kimyasal olarak reaksiyon mekanizmasını değiştirir.

Katalizörlerin kullanımı ve gelişimi, ürün verimi ve seçiciliği açısından önem taşır. Verim, harcanan reaktant başına elde edilen spesifik ürün miktarıdır. Katalizörler, bazı ürünlerin oluşumunu hızlandırırken, bazı ürünlerin oluşumunu yavaşlatabilmektedir. Katalitik reaksiyonlar, akışkan katı ara yüzeyinde olmasından dolayı, bunu ancak geniş bir ara yüzey karşılayabilir. Pek çok katalizör, bu yüzden gözenekli bir yapıya sahiptir. Katı yüzeyin çok sayıda ince gözenekleri bulunur ve bu alan yüksek reaksiyon hızlarını gerektirir. Örneğin, silika-alumina parçalama katalizörünün yüzey alanı 300 m²/g dır. Bazen bu gözenekler o kadar küçük olur ki, yalnız küçük moleküllerin geçişine izin verirken, büyük moleküllerin geçişine izin vermezler. Bu tip gözenekli maddelere “moleküler elek” adı verilir. Bunlar genelde kil, zeolit gibi doğal maddelerden türetildikleri gibi, yapay olarak kristal alumina silikatları gibi sentetik zeolitlerde de bulunmaktadır. Bunlar oldukça seçici katalizörlerdir.

Gözenekleri değişik moleküllerin, aktif yüzeylerde bir dereceye kadar alıkonma sürelerini kontrol ederek, istenen moleküllerin reaksiyona girmelerini sağlar (Fogler 1996).

Termogravimetrik Analiz Ölçüm Metotları

Termogravimetrik Analiz, kontrollü bir atmosferde ve kontrollü bir sıcaklık programında herhangi bir numune kütlesinde meydana gelen değişimlerin sıcaklık veya zamanın fonksiyonu olarak izlendiği bir tekniktir. Üç farklı sıcaklık programını esas alan termogravimetrik yöntemler şu şekilde sıralanabilir.

- **İzotermal termogravimetri** yöntemi sabit sıcaklıkta, kütle kaybının zamanın fonksiyonu olarak kaydedilmesini temel alır.
 - **Quasi izotermal termogravimetri** olarak adlandırılan termogravimetri yönteminde madde, sabit kütleye ulaşınca kadar bir dizi farklı ısıtma programına tâbi tutulur.
 - **Dinamik termogravimetri ya da izotermal olmayan termogravimetri** yönteminde ise maddeye, birim zamanda sabit bir sıcaklık artışı sağlayan ısıtma programı uygulanır ve madde kütlesinde meydana gelen değişimler sıcaklığın fonksiyonu olarak kaydedilir (Wednlant 1964).

Katı-Hal Bozunma Kinetiği

İzotermal olmayan termogravimetri, ısıl bozunma reaksiyonlarının kinetiğini incelemek için geniş ölçüde uygulanan bir yöntemdir. Bu amaçla geliştirilmiş olan çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Bunlar şu şekilde sıralanabilir:

1. Ağırlığın sıcaklıkla değişiminin doğrudan kullanıldığı integral yöntemler,
2. Ağırlık değişim hızının kullanıldığı diferansiyel yöntemler,
3. Ağırlık değişim hızındaki ikinci farkların göz önünde bulundurulduğu fark diferansiyel yöntemler,
4. İlk hızlara uygulanabilen özel yöntemler,
5. Lineer olmayan ısıtma hızının kullanıldığı yöntemler

Bunlar içinde en çok tercih edilen yöntemler integral ve diferansiyel yöntemlerdir.

Kinetic sonuçların değerlendirilmesinde en önemli noktalardan birisi ICTAC-2000 (11th International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry) protokolü temel alınarak en basit ve en yaygın metotların kullanılmasına yöneliktir. Protokol gereğince herhangi bir modele dayanmayan (model-free) ve modele dayanan (model-fitting) ifadeleri kullanarak, termogravimetri (TGA), diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) gibi termal analiz yöntemleri

aracılığıyla elde edilen verilerden kinetik parametrelerin (aktivasyon enerjisi, ön-üstel faktör ve reaksiyon modeli) güvenilir bir şekilde değerlendirilmesi için rehberlik sunmaktadır (Brown et al. 2000; Maciejewski 2000; Vyazovkin 2000; Vyazovkin et al. 2011).

Herhangi bir modele dayanmayan (model-free) metotlar, reaksiyon modeli seçmeden Arrhenius parametrelerini belirleyebilmektedir. Kinetik analizde elde edilen en önemli bilgi, dönüşüm oranına(α) karşılık aktivasyon enerjisinin (E_a) değişimini belirlemektir. Böylelikle çok basamaklı reaksiyonlar tanımlanabilmekte ve reaksiyon mekanizması hakkında bilgi elde edilebilmektedir.

Termogravimetrik analizde dönüşüm oranı aşağıdaki gibi belirlenir:

$$\alpha = \frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_\infty} \quad (2.1)$$

Reaksiyon hızı ise,

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (2.2)$$

şeklinde belirtilir ve α , t sürede reaksiyona girmiş maddenin dönüşüm oranıdır. $f(\alpha)$ reaksiyon mekanizmasını gösteren bir fonksiyon, k ise Arrhenius ifadesindeki spesifik hız sabitidir. Buna göre Arrhenius hız eşitliği aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2.3)$$

İzotermal olmayan bir sistemde ısıtma hızı (β);

$$\frac{dT}{dt} = \beta \quad (2.4)$$

şeklinde verilir ve β sabit bir değerdir.

Eş. 2 aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left(\frac{d\alpha}{dT}\right) \cdot \left(\frac{dT}{dt}\right) = kf(\alpha) \quad (2.5)$$

Eş. 4'teki dT/dt ve Eş. 3'teki k değeri, Eş. 5'te yerine yazılarak düzenlendiğinde,

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot dT \quad (2.6)$$

bulunur. Özellikle çok düşük sıcaklıklarda reaksiyon hızının ihmal edilebilecek kadar düşük olması durumunda, Eş. 6'nın sol ve sağ tarafları 0'dan α 'ya ve 0'dan T'ye kadar integre edilirse:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \left(\frac{A}{\beta}\right) \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (2.7)$$

$g(\alpha)$ yeni bir fonksiyondur ve Eş. 7'deki $\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT$ ifadesinden dolayı sıcaklık integrali de denilmektedir. $g(\alpha)$ 'nın analitik bir çözümü de bulunmamaktadır.

$x = E/RT$ yazılarak $\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT$ değeri $\frac{E}{R} \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x^2} dx = \left(\frac{E}{R}\right) P(x)$ 'ye dönüştürülür. $P(x)$, x 'in sonsuz bir fonksiyonudur. Eş. 7'deki yerine yazılarak aşağıdaki eşitlik bulunur:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{EAP(x)}{R\beta} \quad (2.8)$$

E/R ifadesi sabit olduğundan dolayı $\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$ değeri, $P(x)$ fonksiyonunun değerine bağlıdır. Bir çalışmada $P(x)$ fonksiyonunu değerlendirilmiş x 'in $20 \leq x \leq 60$ aralığında $P(x)$ 'in $\log(P(x)) = -2,315 - 0,4567x$ olabileceğini ifade edilmiştir (Doyle 1962).

Kissinger–Akahira–Sunose (KAS) metodu

KAS metodu reaksiyon mekanizması bilinmeden dönüşümün (α) oranları için aktivasyon enerjisinin hesaplanabileceği integral metottur (Kissinger 1956; Akahira and Sunose 1965). KAS metodu bu metot Eş. 6'nın diferansiyelinin alınmasına dayanır. Buna göre,

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \left[\frac{AR}{E} \right] - \frac{E}{RT} + \ln \cdot \frac{df(\alpha)}{d\alpha} \quad (2.9)$$

elde edilir. Herbir ısıtma hızında α için aktivasyon enerjisi, $\ln \beta/T^2$ ye karşı $1/T$ grafiğinin eğiminden bulunmaktadır.

Flynn–Wall–Ozawa (FWO) metodu

FWO metodu ise izotermal olmayan verileri değerlendirmek için kullanılan integral metotlardan birisidir (Flynn and Wall 1966; Ortega 1996). Doyle yaklaşımı ve Eş.7'nin logaritmik formu kullanılarak, FWO metodunun lineer eşitliği elde edilir:

$$\log(\beta) = \log\left(\frac{AE}{g(\alpha)R}\right) - 2,315 - 0,457\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (2.10)$$

Eş. 10'da her iki tarafın \ln değeri hesaplanırsa Eş. 11 elde edilir.

$$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{AE}{g(\alpha)R}\right) - 5,331 - 1,052\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (2.11)$$

Herbir ısıtma hızı için reaksiyonun dönüşüm oranı (α) ele alındığında, $\ln\beta$ 'ya karşı $1/T$ grafiklerinin eğimlerinden aktivasyon enerjileri hesaplanmaktadır.

g(α) reaksiyon mekanizmasının tahmini

Katı-hal bozunma reaksiyonlarının mekanizmaları Ortega (1996) tarafından önerilen metotlardan tahmin edilmektedir. Herhangi bir metotla elde edilen aktivasyon enerjisi değeri alınarak reaksiyon mekanizmasını bulunabilir. Eş. 11 yeniden düzenlenirse Eş. 12 elde edilir.

$$\ln(g(\alpha)) = \ln\left(\frac{AE}{\beta R}\right) - 5,331 - 1,052\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (2.12)$$

Katı hal bozunma reaksiyonları için farklı mekanizmalar denenerek elde edilen aktivasyon enerjileri, başka metotlarla elde edilen (KAS ya da FWO gibi) aktivasyon enerjisi ile karşılaştırılır. Çizelge 2.2'de katı hal bozunma reaksiyonları için mekanizmalar gösterilmektedir. Ortega metodunda $\ln(g(\alpha))$ 'ya karşılık $1/T*1000$ 'nin grafiğinde eğim bize $-1.052*E/R$ değerini verecektir. Bu grafiklerde R^2 değeri (korelasyon katsayısı) en yüksek olan mekanizma (lineer regresyon analizi ile düz bir çizgi vermelidir) reaksiyon için yürütücü ya da kontrol edici mekanizma olarak kabul edilmektedir. Yürütücü mekanizma belirlenip aktivasyon enerji değeri Eş. 12'de yerine konularak $\ln(A)$ değeri hesaplanabilmektedir (Yorulmaz ve Atımtay 2009).

Katı hal bozunma tepkimelerinde yürütücü mekanizmalar; kimyasal reaksiyon, difüzyon, faz sınırı, ayrıca rastgele çekirdeklenme şeklinde sıralanabilirler (Ortega 1996).

Çekirdeklenme (A_n), katı bir reaktantın içinde yeni ve farklı bir ürünün oluşumu olarak tanımlanabilir. Reaktantın, ürün bileşenlerine dönüşümü ve ürün fazının kafes yapısındaki reaksiyona girmiş maddenin tekrardan kristallenmesi şeklinde gerçekleşebilir. Belki de birkaç adım gerektiren çekirdeklenme olayı, çekirdek büyüdükçe; reaksiyonun, reaktantın içine doğru ilerlemesiyle meydana geldiği aktif reaktant-ürün ara yüzeyinde oluşmaktadır (Rey 1989).

Faz sınırı kontrollü reaksiyonlarda ise (R_n), reaksiyonun sabit bir hızdaki ara yüzün hareketi ile kontrol edildiği ve reaksiyonun neredeyse anında gerçekleştiği, böylece her partikülün yüzeyinin bir ürün tabakası ile kaplandığı varsayılır. Bu modele göre, reaksiyona girmemiş katı yüzey ile tamamen dönüştürülmüş bir kül tabakası arasındaki sınırdaki heterojen reaksiyonlar gözlenmektedir.

Katı hal reaksiyonu kimyasal reaksiyon kontrollü ise bu F_n şeklinde gösterilir ve her aktif bölgede eşit bir çekirdeklenme olasılığı vardır (Rey 1989).

Tablo 7. Katı-hal bozunma reaksiyonları için mekanizmalar

Modeller	Sembol	$g(\alpha)$
<i>Kimyasal kinetik</i>		
1.Mertebe	F_1	$-\ln(1-\alpha)$
2.Mertebe	F_2	$(1-\alpha)^{-1}-1$
3.Mertebe	F_3	$((1-\alpha)^{-2}-1)/2$
<i>Difüzyon</i>		
Bir boyutlu difüzyon	D_1	α^2
İki boyutlu difüzyon	D_2	$\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$
Ginstling-Brounshtein eşitliği	D_4	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$
<i>Etkileşim Geometrisi Fazlar arası sınırlayıcı yüzey reaksiyonu</i>		
Tek boyutlu	R_1	α
İki boyutlu	R_2	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
Üç boyutlu	R_3	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
<i>Rastgele çekirdeklenme ve çekirdek büyümesi</i>		
İki boyutlu	A_2	$(-\ln(1-\alpha))^{1/2}$
Üç boyutlu	A_3	$(-\ln(1-\alpha))^{1/3}$
<i>Üssel çekirdeklenme</i>		
n=2	P_2	$\alpha^{1/2}$
n=3	P_3	$\alpha^{1/3}$
n=4	P_4	$\alpha^{1/4}$

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

MATERYAL ve YÖNTEM

Materyallerin Temini ve Hazırlanması

Bu çalışma Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Araştırma Laboratuvarında, kimyasal analizler ise DAYTAM' da (Atatürk Üniversitesi Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi) ve Termal analiz deneyleri ise Bayburt Üniversitesi BUMER'de (Bayburt Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı) gerçekleştirilmiştir.

Materyallerin Temini ve Hazırlanması

Çalışmada kullanılan kömürler Türkiye menşeli olup düşük ranklı Elbistan linyit kömürü ve Yusufeli bitümlü kömürleri kullanılmıştır.

İri taneli kömürler laboratuvar tipi çeneli kırıcıda kırılmış ve ASTM standart elekleri ile farklı tane boyutlarına göre sınıflandırılmıştır. Numunelerin hava oksidasyonundan etkilenmemesi için hava geçirmez torbalarda ve vakumlu desikatörde saklanmışlardır. ASTM standartlarına (ASTM 5142-04) uygun olarak elementel ve kimyasal analizleri yapılmıştır. Elementel analiz için LECO CHNS 932 marka cihaz kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan 125-250 µm tane boyutuna ait kömürlerin elementel ve kimyasal analiz verileri Tablo 8'de gösterilmiştir.

Tablo 8. Kömürlerin kimyasal ve elementel analizleri (kuru temel)

Kömür	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)	Nem (%)	Kül (%)	Uçucu Madde (%)	Sabit Karbon (%)	Kalori (kcal/kg)
Linyit	28.45	3.06	1.09	1.36	27.4	8.92	38.64	38.44	14.00	2000
Bitümlü	40.0	2.35	0.35	3.96	32.02	0.62	21.32	31.19	46.87	6400

Elementel ve kaba analiz, kömürlerin karakterizasyonunda önemli bilgiler sağlayan kullanışlı ve etkin tekniklerdir. Kaba analiz sonucunda, kömürlerin oluşumu hakkında yakın bir tahminde bulunulur. Elementel analiz ise kömür içerisindeki karbon, hidrojen, azot, kükürt ve oksijen gibi elementlerin bulunmasının yanında zararlı gazlar olarak bilinen kükürt ve azot oksitlerin belirlenmesine katkı sağlar. Buna göre linyit kömürünün kül oranının oldukça fazla olduğu bununla beraber sabit karbon miktarının ve kalori değerinin ise düşük olduğu görülmektedir. Bitümlü kömürün kül oranı fazla olmasına karşın sabit karbon miktarı ve

kalori değeri fazladır. Bitümlü kömürün S oranı linyit kömüründen yaklaşık 2,4 kat daha fazladır.

Örneklerin Hazırlanması

Çalışmada kullanılan bitümlü kömür, laboratuvar kırıcılar yardımı ile istenilen tanecik boyutuna getirildi. Tanecik boyutlarını daha da küçültmek için demir havan kullanıldı. Buradan alınan kömürler ASTM standart elekleri ile çeşitli tane boyutlarına göre sınıflandırıldı.

Değişik boyutlardaki numuneler eleklerden alınarak ayrı ayrı hava ile teması kesmek için hava geçirmez torbalara konularak işlem görene kadar bekletilmiştir.

Bununla beraber piroliz olayını daha iyi anlayabilmek ve her iki kömür örneklerinde meydana gelen yapısal ve kimyasal değişimleri karşılaştırabilmek için örneklerden belirli miktarlarda alınarak kül fırınında sırasıyla orijinal, 200, 400, 600, 800 ve 1000°C'lik sıcaklıklarda azot ortamında 2 saat boyunca bekletilmiştir. Daha sonra fırın, oda sıcaklığına gelinceye kadar yine azot gazı fırına gönderilmeye devam etmiştir. Elde edilen örneklerin FTIR, SEM ve BET analizleri gerçekleştirilmiştir.

Çalışmada Kullanılan Cihazlar

Yüksek sıcaklık fırını

Bu tip laboratuvar tipi fırınlar 1000°C'ye kadar sıcaklık elde edilebilmektedir. SiC-tipi ısıtma çubuklarının periyodik işletimde yüksek ısınma hızları ile uyumlu olmaları sonucu olarak bu yüksek sıcaklıklı fırınlar, laboratuvar ortamları için geniş amaçlı uygulama alanları için kullanılmaktadır. 1000°C dereceye kadar 60 dakikalık ısıtma sürelerine, fırın modeli ve uygulama şartlarına bağlı olarak ulaşılabilir.



Şekil 6. Yüksek sıcaklık fırını

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Temel anlamda Taramalı elektron Mikroskobu, tungsten, Lantan hekza borit katottan ya da alanda emisyonlu (FEG)'den ortaya çıkan elektronların, incelenecek malzeme yüzeyine gönderilmesi sonucu oluşan etkileşmelerden yararlanılması esasına dayanır. Genel hatlarıyla bu elektron enerjisi 200-300 eV dan 100 keV a kadar değişebilir. Bu odada, yoğunlaştırıcı elektromanyetik merceklerle (yoğunlaştırıcı lens) toplanan, objektif merceklerle odaklanan elektron demeti, yine elektromanyetik saptırıcı bobinlerle örnek yüzeyinde tarama işlemi gerçekleştirir. Taramalı elektron mikroskobunda imaj oluşumu temel olarak; elektron demetinin incelenen örneğin yüzeyi ile yaptığı fizyolojik etkileşmelerin sonunda meydana gelen sinyallerin toplanması prensibine dayanır. Numunelerin morfolojik ve topografik yapılarının tespit edilmesinde Zeiss Sigma 300 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır.



Şekil 7. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Fourier Transform İnfrared Spektrometresi (FT-IR)

Modern infrared spektrometri, günümüz bilim adamları tarafından her tip moleküler türün kalitatif ve kantitatif tayinlerinde kullanılabilen çok yönlü bir yöntemdir. Özellikle organik ve biyokimyasal maddelerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılmaktadır. Bu analiz ile sıvılar, çözeltiler, macunlar, tozlar, filmler, lifler, gazlar ve yüzeyler makul bir numune alma tekniği ile incelenebilir.

Infrared spektroskopisi, bir molekülün atomlarının titreşimlerine dayanan bir tekniktir. İnfrared spektrum, genellikle numuneden infrared radyasyon geçirilir ve bu radyasyonun belirli fraksiyonunun belirli bir enerji seviyesinde absorplandığının belirlenmesiyle elde edilir. Absorpsiyon spektrumundaki herhangi bir pikin sahip olduğu enerji, örnek molekülün titreşim frekansına karşılık gelir.

IR spektroskopisi görünür bölge ile mikrodalga bölgesi arasında kalan enerjinin moleküller veya kimyasal gruplar tarafından soğurulmasının ölçümünü esas alır. Bu analizde en yaygın kullanılan bölge dalga boyu 2.5-25 μm yani dalga sayısı 4000-400 cm^{-1} arasındaki kırmızı ötesi bölgesindeki spektrumlardır. 0.8-2.5 μm (12500-4000 cm^{-1}) yakın kırmızı ötesi, uzak kırmızı ötesi ışmanın sınırı 2.5-15 μm (4000-666 cm^{-1}) olarak verilir. Yakın kırmızı ötesi ve uzak kırmızı ötesi bölgelerde spektrum gözlemek zordur. Bu yüzden de 2.5-25 μm arasında kırmızı ötesi bölgesindeki spektrumlar incelenir.

Atomların titreşim hareketlerinden dolayı elektriksel bir alan meydana gelir. Bundan dolayı analizi yapılan malzemedeki atom titreşimlerinden kaynaklanan elektriksel alan, IR ışınının titreşiminin elektriksel alanına uyarsa ışın soğurur. Böylece malzemenin IR spektrumları elde edilir. IR spektroskopisi ile malzemenin yapısı hakkında bilgi edinileceği gibi malzemenin miktarı ve farklı malzemelerin karşılaştırmaları da yapılabilir (Hasançebi 2006, Stuart 2004).

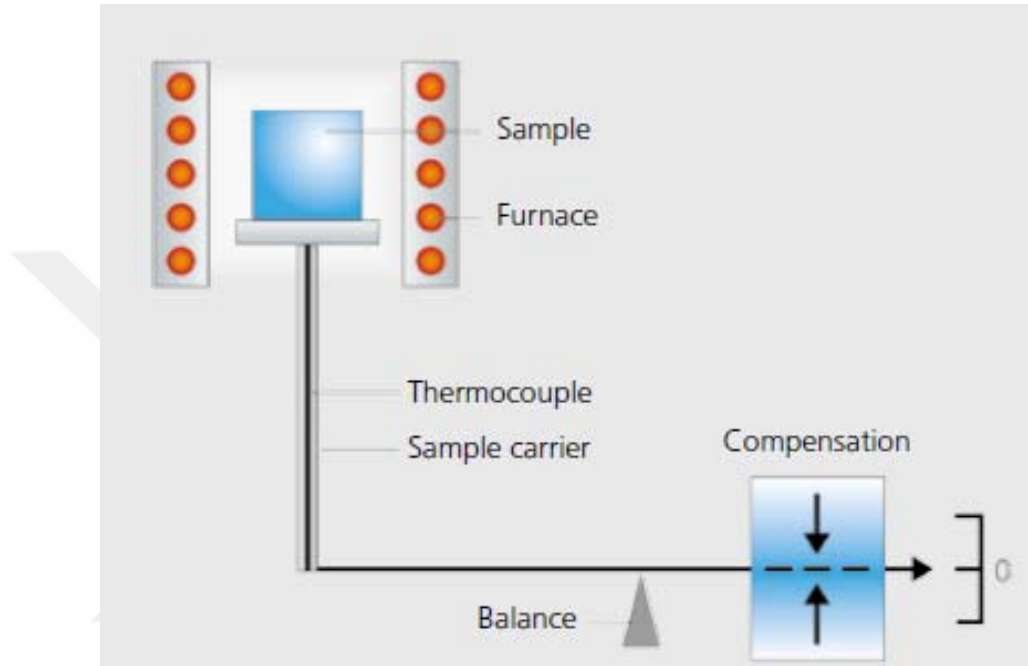
Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi yardımı ile örneklerin yapıları karakterize edilmiştir. Spektrumlar 400-4000 cm^{-1} aralığında Bruker VERTEX 70v marka cihazla alınmıştır.

Termal analiz cihazı

Termogravimetrik analiz, belirli bir sıcaklık programında (izotermal ya da izotermal olmayan ısıtma programında) sıcaklık ve zamanın bir fonksiyonu olarak herhangi bir maddenin ağırlığında meydana gelen değişimlerin ölçülmesine dayanan bir tekniktir. Bu analizde, numunenin sıcaklığı artırılarak termogravimetrik analizin kalbi olan termobalans (terazi) yardımıyla numunenin ağırlığındaki değişim ölçülür. Bu değişim sıcaklığa ya da zamana karşı kaydedilir. Elde edilen eğrilere termogravimetrik eğriler ya da termogram denilmektedir. Analizde, fırın ortamı belli bir atmosfer altında tutulmaktadır. Atmosfer ya oksitlenme özelliğini tayin etmek için oksijen ya da hava gibi etkin bir gaz ya da deney koşulları altında maddeyi etkilemeyen inert bir gaz (örneğin azot) olabilir.

Ağırlık kaybı eğrileri; ağırlık ordinatta (ordinat boyunca ağırlık azalırken), sıcaklık (T) veya zaman (t) apsiste (soldan sağa artarak) olmak üzere kaydedilir. Bunlar tek bir ısıtma

hızında kaydedilebildikleri gibi, birden fazla ısıtma hızında da kaydetmek mümkündür. Ağırlık kaybı eğrilerinin geometrik şekillerinden yararlanılarak incelenen madde hakkında birçok bilgi elde edilebilir. Bozunan maddenin, ara ve son ürünlerinin termal stabilitesi ve bozunma kompozisyonunda bazı fizikokimyasal verilerin elde edilmesi mümkündür. Eğer ölçülen özelliklerde anlamlı bir değişiklik söz konusuysa ancak kimyasal sistemi önemli ölçüde ilgilendiren yararlı bilgiler elde edilir (Earnest 1984). Termogravimetrik analiz sisteminin şematik gösterimi Şekil 8’de verilmiştir.



Şekil 8. Termogravimetrik analiz sisteminin şematik gösterimi

Termogravimetrik analiz, aşağıda sıralanan temel bileşenlerden oluşmaktadır:

- Mikro-balans (terazi)
- Isıtma cihazı (fırın)
- Sıcaklık ölçümü ve kontrolü için bir ünite
- Kütle ve sıcaklık değişimlerini belirleyen ısıtma programı
- Numune etrafındaki atmosferi kontrol eden bir sistem

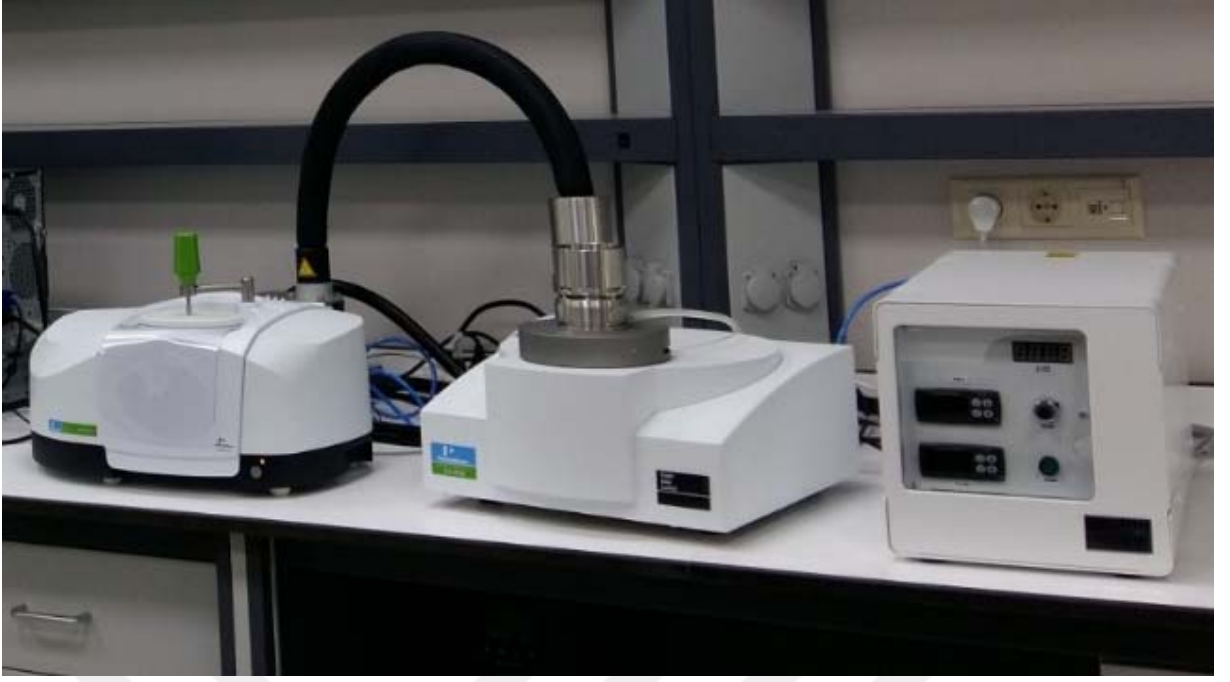
Termogravimetrik ölçümler Perkin Elmer STA 8000 marka cihazda yapılmıştır. Cihazın denge ve sıcaklık kontrol sistemi 0,001 mg ağırlık kaybını ve 0,1 K sıcaklık farkını genel anlamda ölçebilmektedir. Kömür örnekleri, (yaklaşık 20 mg) pan içerisine yerleştirilerek azot atmosferinde 25°C’den 1000°C’ye kadar 10°C/dak tek ısıtma hızında non-izotermal şartlar altında ısıtılarak termogravimetrik analiz deneyleri yapılmıştır. TG-DTG/DSC profillerinden kömür örneklerinin azot ortamında bozunma prosesi için ağırlık kayıpları ve önemli sıcaklıklar (karbonizasyon başlama sıcaklığı, maksimum pik sıcaklığı, karbonizasyon bitiş sıcaklığı) elde edilmiştir.



Şekil 9. Perkin Elmer STA 8000 eş zamanlı termal analizör

TG-FTIR (EGA) analizi

Termogravimetrik analiz, her türlü organik/inorganik katı veya sıvıların karakterizasyonu için ideal bir yöntemdir. Termodinamik geçişler, termal kararlılık, bozunma ve kimyasal reaksiyonlar geniş bir sıcaklık aralığında yüksek hassasiyetle tespit edilebilir ve ölçülebilir. Bununla birlikte, sıcaklığa maruz bırakılan örneklerin yapısal bileşimi hakkında ayrıntılı bir bilgi elde etmek için proses boyunca oluşan gazların analizi çok önemlidir. Termogravimetrik Analiz (TGA), sıcaklığın fonksiyonu olarak numunenin ağırlık kaybı yüzdesini ölçer, ancak oluşan gazların kimyasal bileşimi hakkında herhangi bir bilgi sağlamaz. Termal analizde gaz analizi için FTIR gibi bir spektroskopinin kombinasyonu bu analitik boşluğu doldurur. FTIR analizi, malzemenin davranışı hakkında daha derin bir bilgiler sağlar ve analiz edilen malzemenin parmak izini ortaya çıkarır.



Şekil 10. TG-FTIR cihazı

BET (Yüzey alanı ölçüm cihazı)

BET Micrometrics 3 Flex yüzey karakterizasyon işlemi çok hızlı, doğruluğu kesin ve hassas şekilde büyük boyutlarda gözenek içeren toz veya katı numunelerin fiziksel absorpsiyon yöntemiyle absorblayıcı azot gazı kullanılarak numunenin yüzey alanını hesaplaması ve aynı zamanda numune içerisindeki gözenekli malzemenin boyutlarını ve dağılımlarını, alçak ve yüksek basınçlarda belirlenmesinde kullanılmaktadır. Brunaer Emmett ve Teller teorisini kullanarak analiz yapılan BET cihazı ile ölçüm, numunenin yüzeyinin tek bir molekül tabaka ile kaplanması için gerekli olan gaz miktarının hesaplanması esasına dayanır.

BET analizi, temel bilimler ve mühendislik alanında ve birçok alanda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Özellikle farmosötik ve medikal implant, elektronik, jeoloji, maden, seramik, plastik ve polimerler, yapı malzemeleri, boya ve kaplamalar, filtreleme teknolojileri, yakıt hücreleri, nanotüpler gibi araştırma ve uygulama alanlarında yüzey karakterizasyonu için kullanılmaktadır.



Şekil 11. BET Yüzey alanı ölçüm cihazı

Yüzey alanı ölçülecek katı tartılıp örnek hücresine konulduktan sonra gaz giderme işlemine tabi tutularak hücre içi ve katı yüzeyi temizlenir. Bu hücre sıvı azot içine daldırılarak hücre içinden geçen azot gazının katı yüzeyine adsorplanması sağlanır ve bir gaz kromatografi sisteminde adsorpsiyon piki elde edilir. Daha sonra hücre, sıvı azot içinden çıkarıldığında azotun kaynama noktası çok düşük olduğu için adsorplanan gaz desorbe olur ve desorpsiyon piki elde edilir. Bu piklere karşılık gelen azot hacimleri kalibrasyon yapılarak bulunur. Ayrıca ortam sıcaklığı ve basıncı, azotun kısmi basıncı ve doyumluk basıncı da tespit edildikten sonra,

$$S = \left(1 - \frac{P_a}{P_o}\right) \frac{A}{A_c} \frac{N \cdot A_{cs} \cdot P}{R \cdot T \cdot W} V_c \quad (13)$$

bağıntısından örneğin spesifik yüzey alanı hesaplanır. Bu bağıntıda:

- P_a = Azotun kısmi basıncı (atm)
- R = İdeal gaz sabiti (82.1 ml.atm/K.mol)
- P_o = Azotun doyumluk basıncı (atm)
- N = Avagadro sayısı ($6,02 \cdot 10^{23}$)
- P = Ortam basıncı (atm)
- V_c = Kalibrasyon hacmi (mL)
- A = Desorpsiyon pikinden elde edilen count sayısı
- T = Ortam sıcaklığı (K)
- A_c = Kalibrasyon pikinden elde edilen count sayısı
- W = Örnek ağırlığı (g)

Acs = Bir moleköl azotun kesit alanı ($16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$)

S = Spesifik yüzey alanı (m^2/g)

Numunelerin yüzey alanı, por çapları, por boyut dağılımı gibi tayinleri Brunauer, Emmett ve Teller (BET) metodu ve BJH metotları ile elde edilmiştir. Analizler Micromeritics 3 Flex marka cihazla gerçekleştirilmiştir.



ARAŞTIRMA BULGULARI

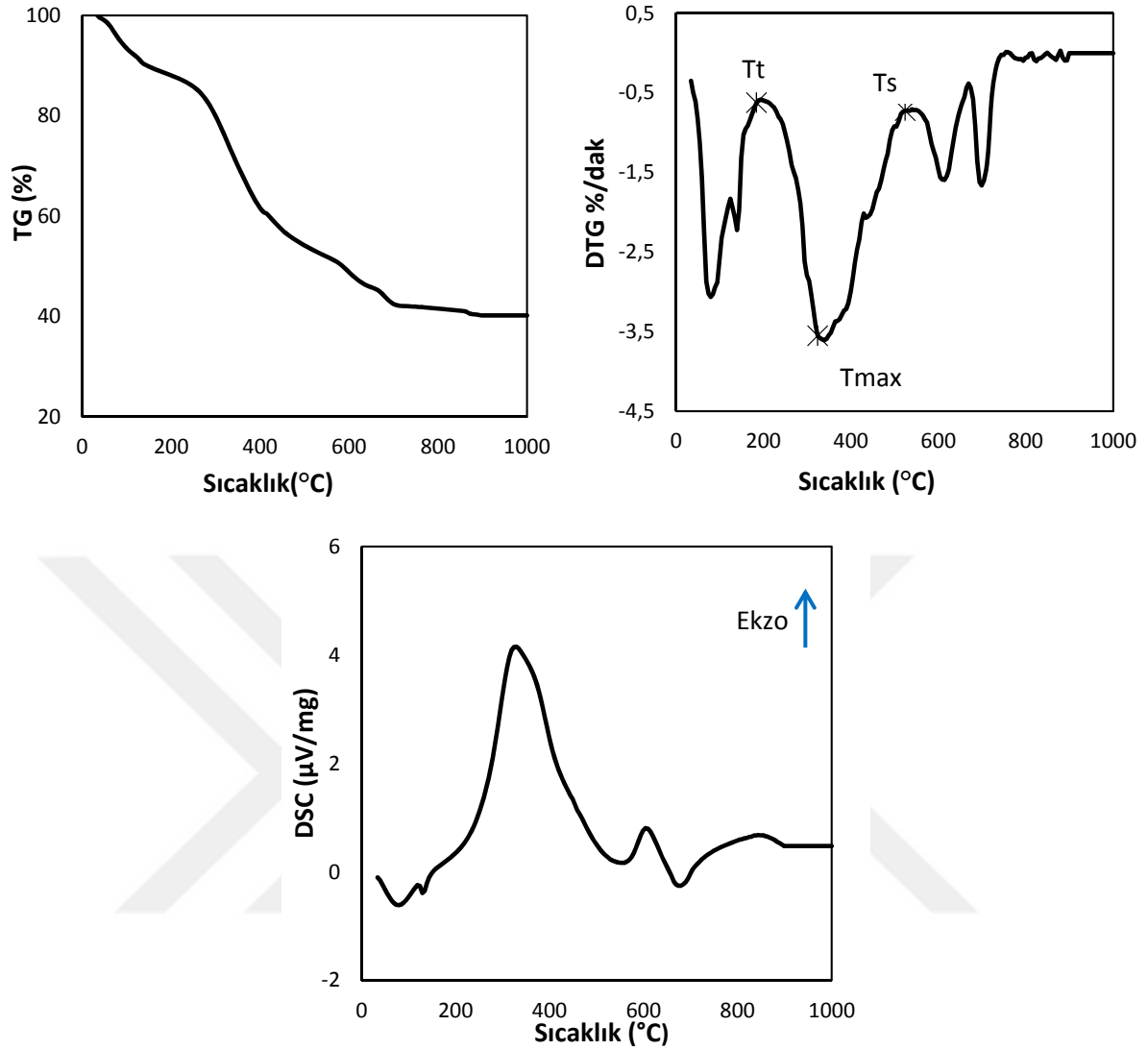
TG-DTG/DSC Analizleri

Kömürlerin Yanma Davranışları

Piroliz olayını daha iyi açıklamak, farklı reaksiyonları ayırt edebilmek ve kömürlerin yapılarını daha iyi anlayabilmek için her iki kömür örneği de hava ortamında 10°C/dak'lık ısıtma hızında oda sıcaklığından 1000°C'ye kadar termal analiz cihazında yakılmıştır.

Literatürde de belirtildiği gibi, kömürün yanması sırasıyla iki prosesten meydana gelir. İlk olarak sıcaklık artışıyla kömürün pirolizi veya hafif uçucuların kömürü terk etmesi daha sonra da, kalan kömürün (char) oksijen-karbon reaksiyonlarına göre heterojen yanması gerçekleşir. Kömürün yanması esnasında kömürün tutuşma hızı çok önemlidir. Yüksek ısıtma hızları, uçucuların aynı anda oluşmasına ve beraberinde tutuşmasına neden olurken, düşük ısıtma hızlarında, tutuşmadan ve yanmadan önce buharlaşmanın meydana gelmesine neden olur. Kömürün yanma ve piroliz profilleri, farklı kömürleri ayırt etmek için kullanılan enstrümantal bir analiz olabilir. TG-DTG eğrilerinden yanma ve piroliz profilleri analiz edilirken kömürün reaktivitesini belirleyen başlıca sıcaklıklar elde edilebilmektedir. Bu çalışmada pirolizin ya da bozunmanın başladığı sıcaklık (T_p), sabit karbonun yanmaya başladığı sıcaklık ya da tutuşma sıcaklığı (T_t), maksimum ağırlık kaybının meydana geldiği sıcaklık (DTG eğrisinin tepe noktasındaki sıcaklık T_{max}) ve kömürün oksidasyonun durduğu sıcaklık ($T_{sönme}$), pirolizin bittiği sıcaklık ise (T_b) olarak gösterilmiştir. Bazı durumlarda T_p ve T_t sıcaklıkları birbirleriyle örtüşebilir. Bu durumda kömür numunesinden açığa çıkan uçucu maddeler salınması yanmayı teşvik eden koşullar yaratabilir.

Linyit kömürünün oksidasyonu



Şekil 12. Linyit kömürünün 10°C/dak'lık ısıtma hızında hava ortamında elde edilen TG-DTG/DSC profilleri

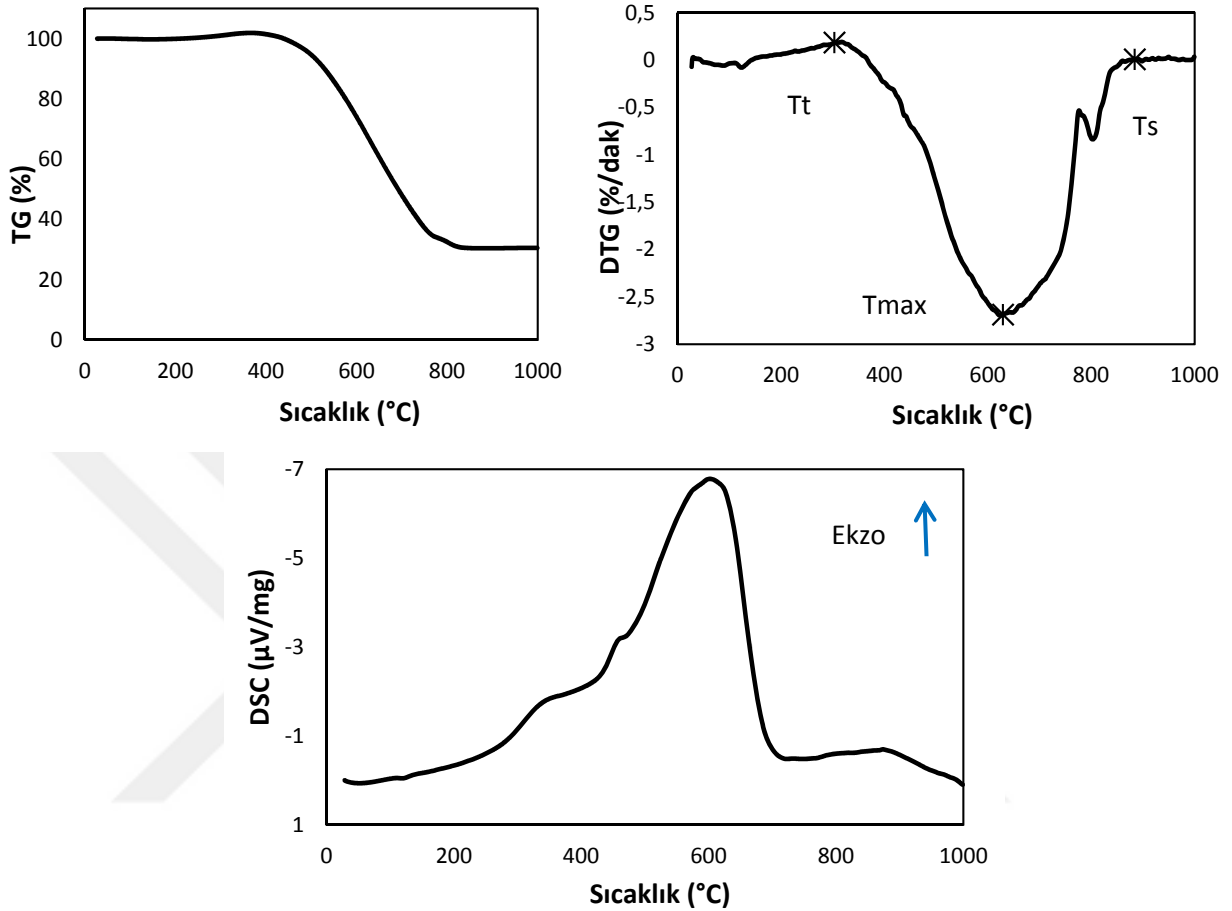
Linyit kömüre ait olan TG-DTG/DSC grafikleri Şekil 12'de incelendiği zaman yanma prosesine ait olan üç reaksiyon bölgesi görülmektedir. Bunlar;

- **I. Bölge:** 25-200°C arası
- **II. Bölge:** (Ana yanma bölgesi) 200~650°C arası
- **III. Bölge:** 650~770°C arası.

Kütle kayıpları (%), TG eğrilerinden elde edilebilir. I. bölgede kütle kaybı yaklaşık olarak % 13'tür. Bu bölgedeki kütle kaybı kömürdeki suyun uzaklaştığını gösterir. DSC eğrisinde endotermik pik olarak karşımıza çıkmaktadır. % 35'lik büyük kütle kaybı II. bölgede meydana gelmiştir. Bu bölgede kömür yanmaktadır. DSC eğrisinde ekzotermik bir pik karşılık gelir. Kömürde var olan mineral maddelerin bozunması ise III. bölgede gerçekleşmiştir ve yaklaşık olarak % 10'luk bir kütle kaybına yol açmıştır (Sis 2009, Kok vd.

2004, Sis 2006, Elbeyli ve Pişkin, 2006). DSC eğrisinde bu bölgeye karşılık gelen endotermik bir pik bulunmaktadır.

Bitümlü kömürün oksidasyonu



Şekil 13. Bitümlü kömürün 10°C/dak'lık ısıtma hızında hava ortamında elde edilen TG-DTG/DSC profilleri

Bitümlü kömüre ait olan Şekil 13 incelendiği zaman ise yanma prosesine ait olan iki reaksiyon bölgesi görülmektedir. Bunlar;

- **I. Bölge:** 25-300°C arası
- **II. Bölge:** (Ana yanma bölgesi) 300~890°C arası

I. Bölgeye ait olan kütle kaybı yaklaşık olarak %1 civarındadır. Kömür 300°C'ye kadar belirgin bir kütle kaybına uğramamıştır. Fakat bu sıcaklıktan sonra ana yanma bölgesine geçilmiş ve 890°C'ye kadar geniş bir sıcaklık aralığında yanmıştır.

Linyit kömür 200°C'de yanmaya başlamış ve 520°C'de sönmüştür. Fakat bitümlü kömür ise 300°C'de yanmaya başlamış ve yanma işlemi 890°C gibi çok yüksek sıcaklıklara kadar devam etmiştir. Termal analiz sonuçlarına göre çalışmada kullanılan kömürlerin yanma davranışlarının birbirlerinden çok farklı oldukları görülmektedir. Linyit kömürü erken

sıcaklıklarda tutuşup sönerken bitümlü kömür ise daha yüksek sıcaklıklarda tutuşup sönmüştür.

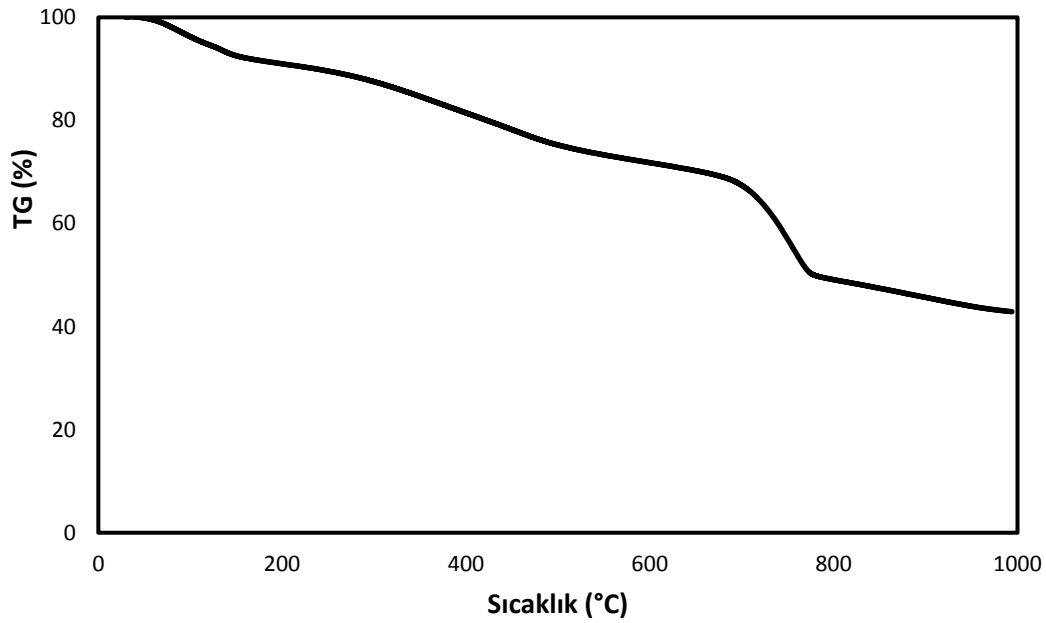
Kömürlerin Piroliz Davranışları

Kömürün yanmasında başlangıçta gerçekleşen piroliz, alev kararlılığının, tutuşmanın ve ürün dağılımlarının belirlenmesinde çok önemli bir rol oynar (Yu et al. 2007).

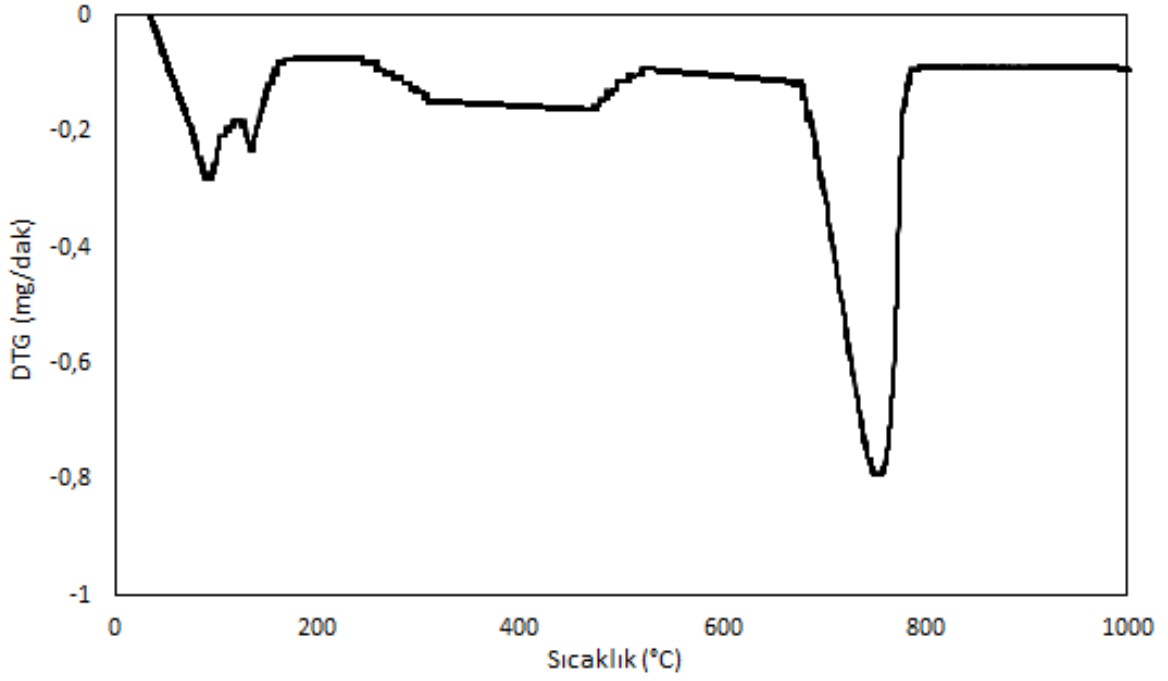
Termal analiz cihazında kömür örnekleri oda sıcaklığından 1000°C'ye kadar 10°C/dak ısıtma hızında azot ortamında ısıtılarak piroliz prosesine ait olan termogravimetrik eğriler elde edilmiştir. Linyit kömür için TG, DTG ve DSC eğrileri sırasıyla Şekil 14, Şekil 15, ve Şekil 16'de gösterilmektedir. Bitümlü kömür için ise TG, DTG ve DSC eğrileri ise sırasıyla Şekil 17, Şekil 18 ve Şekil 19'de gösterilmektedir.

Linyit kömürün pirolizi

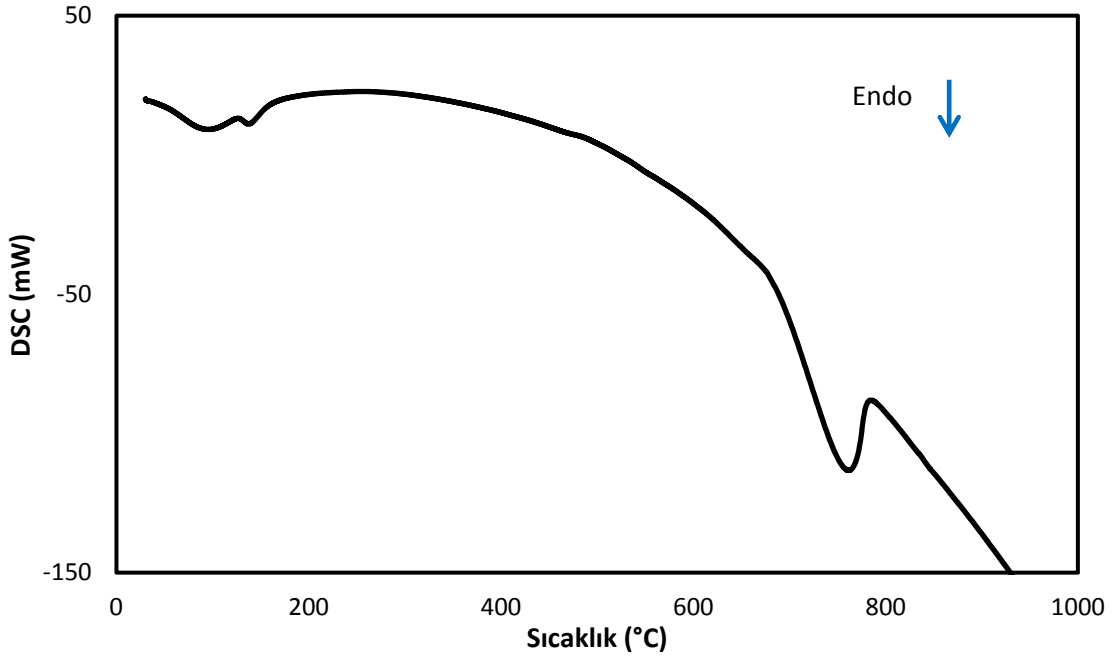
Linyit kömürün azot ortamında elde edilen ve Şekil 14, 15 ve 16'da elde edilen eğriler incelendiği zaman piroliz prosesinin üç adımda gerçekleştiği görülmektedir.



Şekil 14. Linyit kömürün 10°C/dak ısıtma hızında azot ortamında TG-DTG/DSC eğrisi



Şekil 15. Linyit kömürün 10°C/dak ısıtma hızında azot ortamında TG-DTG/DSC eğrisi



Şekil 16. Linyit kömürün 10°C/dak ısıtma hızında azot ortamında TG-DTG/DSC eğrisi

➤ **1. Bölge:** 25-200°C arasındaki bölgede ağırlık kaybı yaklaşık olarak % 9.3 civarındadır. Yaklaşık olarak 94°C'ye karşılık gelen keskin bir pik (Kömürde adsorplanmış olarak bulunan suyun dehidrasyonunu gösterir.) yanında 136°C'de yeni bir pik elde edilmiştir. Bu sıcaklık aralığı, DSC eğrisinde peş peşe gelen iki endotermik pik olarak karşımıza çıkmaktadır. Öte yandan, kömürün azot atmosferinde 200°C'ye kadar gerçekleşen kütle kaybı,

sadece nemin değil aynı zamanda serbest radikalleri ve düşük moleküler yapılu bileşikleri içeren uçucu türlerin de açığa çıktığını gösterir.

➤ **2. Bölge:** 200-600°C'ye karşılık gelen bu bölgede ağırlık kaybı yaklaşık olarak % 21' dir. Bu bölge aktif piroliz bölgesidir. Bu sıcaklık aralığında karmaşık kimyasal reaksiyonlar meydana geldiğinden incelenmesi gereken en önemli bölgedir. Linyitin karbonlaşması (char oluşumu) ağırlıklı olarak bu bölgede meydana gelmektedir. Şekil 14'deki DTG grafiğine göre tek bir sıcaklık pikinden bahsetmek yanlış olur. Bunun yerine sıcaklık aralığı şeklinde söylemek gerekir. Yani maksimum ağırlık kaybının meydana geldiği tek bir sıcaklık değeri yoktur, sıcaklık aralığı vardır. Bu ise 335-475°C aralığıdır. Bu aralıkta meydana gelen reaksiyonlar arda arda oluşmaktadır ve bu reaksiyonların ağırlık kaybı hızları birbirlerine eşit olduğu için düz bir eğri elde edilmiştir. Bu reaksiyonlara karşılık gelen ağırlık kaybı hızları ise birbirlerine eşittir. Aynı zamanda DSC eğrisinde ise düzleştirilmiş bir etki görülmektedir. Literatürde bu etkinin piroliz işlemi boyunca bu bölgede meydana gelen polikondensasyon reaksiyonları olduğu yönündedir. Bu bölgede fenol gruplarının ayrılması, C-C bağlarının bölünmesi ve kömür maddesinin plastik duruma kısmi geçiş süreçleriyle ilişkili olabileceği varsayılmaktadır (Iordanidis et al. 2001).

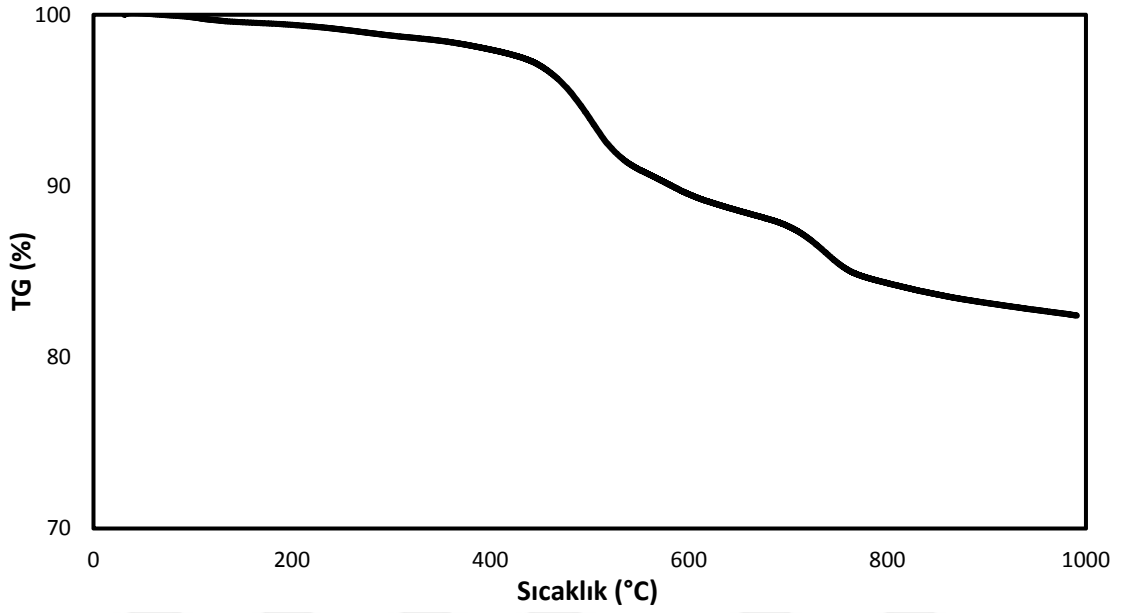
➤ **3. Bölge:** 650-780°C aralığına karşılık gelen üçüncü piroliz bölgesidir. Bu bölgede kömür yine piroliz olmaya devam etmektedir. Ayrıca kuvars, kaolinit, montmorillonit ve kalsit gibi kömür içinde bulunan bazı mineral maddelerin bozunması da gerçekleşir. Bu sıcaklık aralığında % 24.5 oranında kütle kaybı meydana gelmiştir. DTG eğrisi üzerinde okunan maksimum pik sıcaklığı ise 750°C'dir. DSC grafiğinde ise bu bozunmaya karşılık gelen endotermik bir pik bulunmaktadır. Yanma profilini incelediğimiz zaman bu bölgeye karşılık gelen mineral maddenin bozunmasında yaklaşık olarak %10'luk bir ağırlık kaybı vardır. Piroliz profilinde ise bu aralıkta %24.5'lik bir ağırlık kaybı tespit edilmiştir. Öyleyse yukarıda da belirttiğimiz gibi bu bölgede hem mineral madde bozunmakta hem de kömürün pirolizi devam etmektedir.

Bitümlü kömürün pirolizi

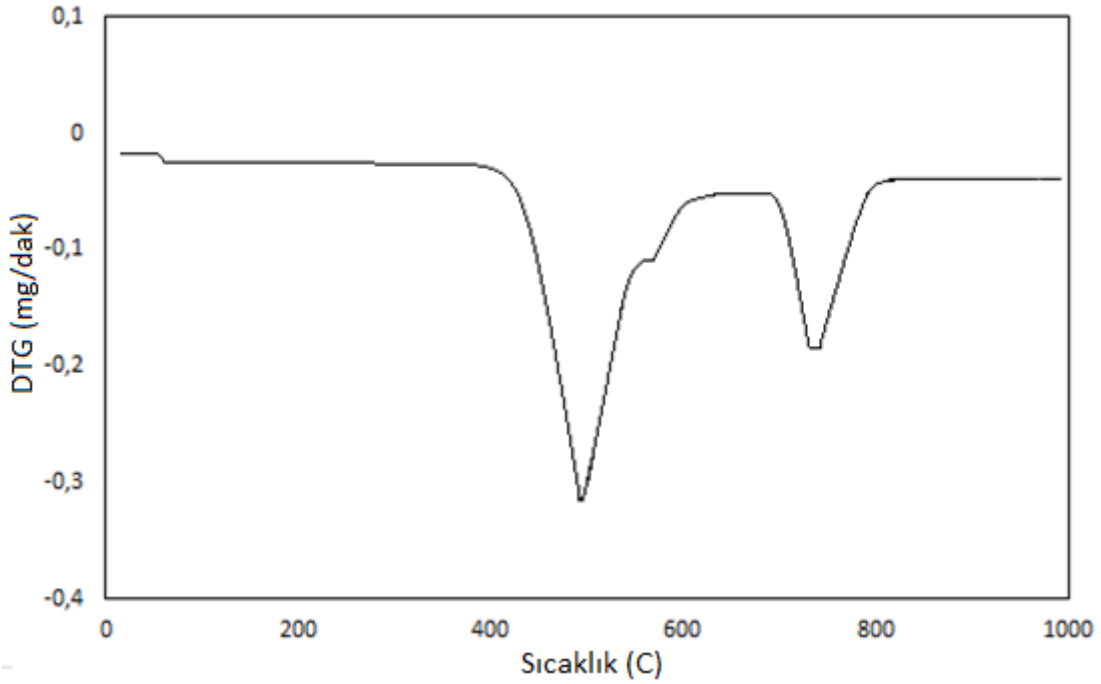
Bitümlü kömürün azot ortamında elde edilen Şekil 17, 18 ve 19'da sırasıyla TG-DTG/DSC grafikleri incelendiği zaman piroliz prosesinin iki adımda gerçekleştiği görülmektedir.

➤ **1. Bölge:** 380-660°C arasındaki bölgede ağırlık kaybı yaklaşık olarak %12.2 civarındadır. DTG grafiği incelendiği zaman özellikle 200°C'ye kadar çok küçük bir pik göze çarpar, bu pik kömürdeki nemin uzaklaştığını gösterir. Bu bölgeye ait olan maksimum pik sıcaklığı yaklaşık olarak 500°C'dir. Linyit

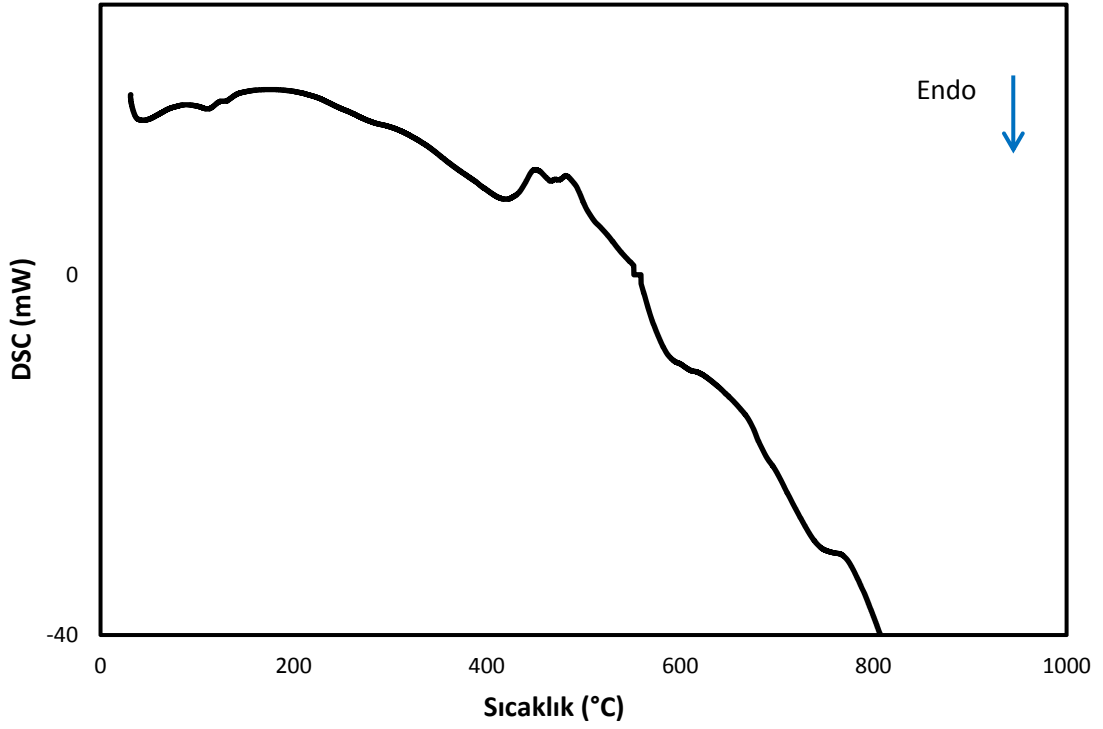
kömüre göre bitümlü kömürün piroliz bölgeleri farklılık göstermektedir. Literatürde kömür rankı arttıkça yapı içindeki güçlü bağlardan dolayı pirolitik bozunma bölgelerinin daha yüksek sıcaklıklara doğru kaydığı belirtilmektedir (Açma ve Yaman, 2010). DSC eğrisinde bu bölgeler arasında endotermik küçük bir pik görülmektedir. Bu pikin birincil gaz salınımı ile ilgili olduğu söylenebilir (Iordanidis et al., 2001).



Şekil 17. Bitümlü kömürün 10°C/dak ısıtma hızında azot ortamında TG-DTG/DSC eğrisi



Şekil 18. Bitümlü kömürün 10°C/dak ısıtma hızında azot ortamında TG-DTG/DSC eğrisi

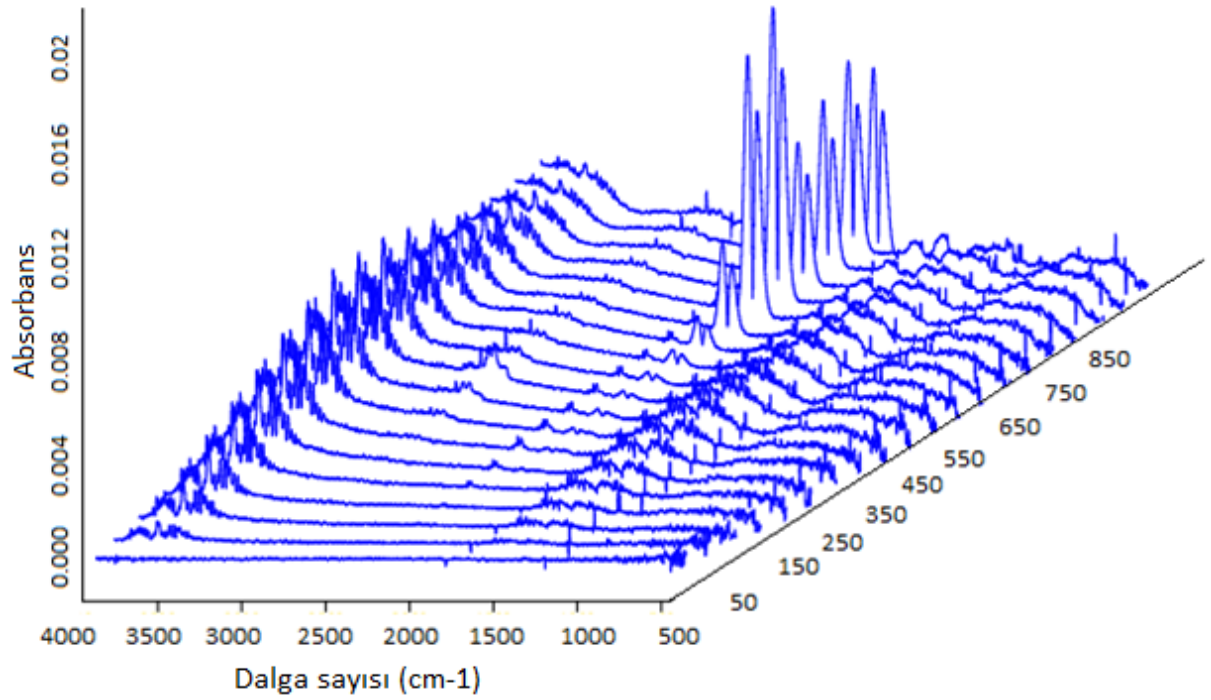


Şekil 19. Bitümlü kömürün 10°C/dak ısıtma hızında azot ortamında TG-DTG/DSC eğrisi

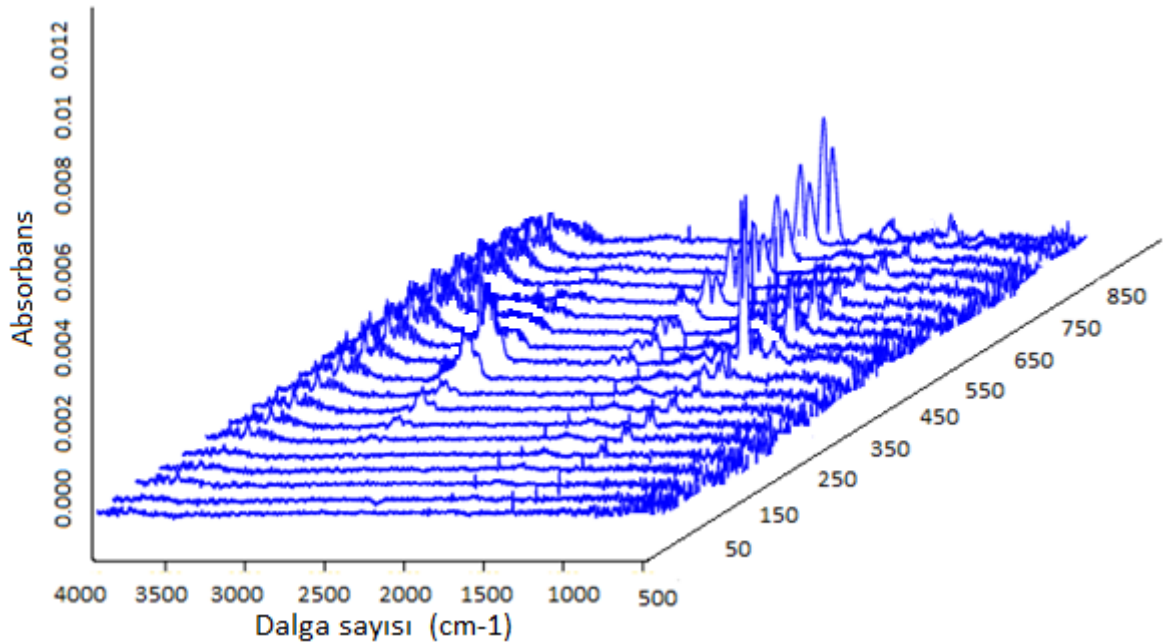
- **2. Bölge:** 660-920°C'ye karşılık gelen bu bölgede ağırlık kaybı yaklaşık olarak % 5.4' tür. Bu bölge aktif piroliz bölgesidir. Kömürün karbonlaşması bu bölgede devam etmektedir.

TG-FTIR Analizleri

Piroliz işlemi boyunca yayılan gazların analizi



Şekil 20. Farklı sıcaklıklarda linyit kömürden yayılan gazların FTIR spektrumu



Şekil 21. Farklı sıcaklıklarda bitümlü kömürden yayılan gazların FTIR spektrumu

Kömür örnekleri, azot ortamında oda sıcaklığından 1000°C'ye kadar 10°C/dak'lık ısıtma hızında EGA olarak bilinen TG-FTIR analizi gerçekleştirilmiş ve çıkan gazların FTIR spektrumları 4000-500 cm⁻¹ aralığında Şekil 20 ve Şekil 21'de gösterilmiştir. TG-FTIR

analizi, 10°C/dak ısıtma hızında kömürlerin bozunması ile açığa çıkan gazlar bozunma sırasında oluşan kimyasal reaksiyonların belirlenmesine yardımcı olmaktadır (Yang *et al.* 2016; Scaccia 2013; Wang *et al.* 2018, Stuart 2004, Meng *et al.* 2013, Cheng *et al.* 2013).

Linyit kömür

Şekil 20’de FTIR spektrumları incelendiği zaman 4000-3600 cm⁻¹ aralığında O-H spektrumu, 3000-2900 cm⁻¹’de CH₄, 2400-2220 cm⁻¹ aralığında CO₂’in spektrumu, 2220-2050 cm⁻¹ CO spektrumu, 1400-1300 cm⁻¹’de SO₂ spektrumu, 2900-2700 cm⁻¹ aralığında ise HCl spektrumu kendini göstermektedir. Özellikle 4000-3600 cm⁻¹’de yer alan 50°C’den itibaren O-H spektrumu görülür ve en yüksek değerine 450°C’de ulaşır. Bu değer 550°C’ye kadar aynı seviyede ilerler. 550°C’den sonra miktarı azalmaya başlar ama 950°C’de bile yayılan su miktarı 350°C’de sahip olduğu miktara eşittir. Piroliz prosesi boyunca suyun oluşumu farklı reaksiyonlardan dolayıdır. 200°C’den daha düşük sıcaklıklarda açığa çıkan su, kömürün yapısında adsorplanmış suyun uzaklaşmasıdır. 200°C’den sonra kömür yapısının bozunması ‘pirolitik su’ olarak adlandırılan suyun oluşumuna sebep olur (Arenillas *et al.* 2003). Buradaki suyun sebebi Şekil 20’de de gösterildiği gibi kömürün yüksek orandaki oksijen içeriğine sahip olmasıdır. Ayrıca su, fenolik grupların bozunması ile oluşur.

FTIR spektrumunda 250°C’de CH₄ gazının oluşmaya başladığı görülmektedir. Piroliz prosesi boyunca öncül gazların CH₄ ve CO gazları olduğunu belirtmek gerekir (Arenillas *et al.* 2003). 450°C’den sonra 950°C’ye kadar hemen hemen aynı oranda yayılmaktadır. En yüksek orana 950°C’de sahiptir. Deneylerimizde son sıcaklık 1000°C olarak belirlenmesine rağmen CH₄ oluşumunun sona ermediği FTIR spektrumundan anlaşılmaktadır.

CO piki yaklaşık 350°C’de kendini göstermeye başlamaktadır. 400°C ile 600°C arasında açığa çıkan CO miktarı aynı seviyededir. 600°C’den sonra CO miktarı hızla artmakta, 800°C’de ise en yüksek değerine ulaşmaktadır. 900°C’de ise değeri düşmektedir. Ama yine de 750°C’de açığa çıkan CO miktarına eşit bir değere sahip olmaktadır. 1000°C’den sonra deneylerimiz takip edilmemesine rağmen bu sıcaklıkta bile CO gazının varlığı görülmektedir. Yüksek sıcaklıkta özellikle 750°C’den sonra elde edilen CO gazı miktarı oldukça fazladır. Hatta elde edilen gaz miktarları içerisinde CO oranı en fazla olarak tespit edilmiştir.

Linyit kömürün pirolizi esnasında 200°C’de CO₂ salınımını başlamıştır. CO₂ yayılımı, grafikten de görüleceği üzere 2 bölgeye ayrılmaktadır. 250-400°C arasında 1. maksimum değerine ulaşır. Bu bölgede CO₂’in oluşmasının sebebi kömürün yapısında bulunan –COOH yapılarının bozunmasıdır. 500°C’de değeri azalırken en fazla salınım, 2. Bölge yani 650-

750°C arasında görülmektedir. CO₂ gazının en fazla 650-750°C arasında görülmesinin ana sebeplerinden birisi kömür içinde mevcut bulunan karbonatlı minerallerin bu sıcaklık aralığında endotermik olarak bozunmasıdır. Ama bu sıcaklık aralığında karbonlaşmış yapıdan açığa çıkan CO₂ gazını da unutmamak gerekir. Düşük sıcaklıklarda açığa çıkan CO₂'i aromatik asitlerden ziyade alifatik karboksilik asitler üretir. Ayrıca literatürde yüksek sıcaklıklarda CO₂'in eter ve oksijen içeren heterosiklik grupların bölünmesiyle oluştuğu belirtilmektedir (Prabhakar vd. 2020). Zhang ve ark. (2016) CO ve CO₂'in oksijen içeren fonksiyonel grupların ve yapıların bozunmasından dolayı olduğunu belirtmiştir.

SO₂ gazı ise 200°C'den sonra oluşmaya başlıyor. 400-550°C sıcaklıkları arasında maksimum değerine ulaşır. 600°C'den sonra miktarı düşmeye başlamıştır. Linyit kömüründen en az miktarda yayılan gazın SO₂ gazı olduğu FTIR spektrumundan anlaşılmaktadır.

Bitümlü kömür

Linyit kömürden çok farklı olarak bitümlü kömürde -OH spektrumu 400°C'de görülmeye başlıyor. 500-950°C arasında açığa çıkan -OH miktarı hemen hemen aynı seviyededir. Fakat yayılma oranı linyit kömürden oldukça düşüktür. Linyit kömürden açığa çıkan H₂O miktarı bitümlü kömüre göre yaklaşık olarak 5 kat daha fazladır. Linyit kömürde düşük sıcaklıkta özellikle 100-150°C civarında açığa çıkan su kaba nem olarak adlandırdığımız yüzey porlarında tutunmuş olan sudur. Fakat zaman ve sıcaklık ilerledikçe açığa çıkan su miktarı artmaktadır. Bu su piroliz suyudur ve condensation adı verilen katılma reaksiyonu ile oluşmaktadır. Bitümlü kömürde kaba nem yaklaşık olarak % 0.62 civarındadır. Bu yüzden düşük sıcaklıklarda hiç su pikine rastlanmamıştır. Özellikle 400°C'den sonra su oluşumu gözlenmeye başlamıştır.

Dikkati çeken diğer bir nokta ise CH₄ gazı yine H₂O ile beraber 400°C'den sonra oluşmaya başlamıştır. 500°C'de en yüksek yayılım miktarına sahiptir. 750°C'den sonra ise artık CH₄ gazı görülmemektedir. FTIR spektrumlarından açığa çıkan CH₄ gazı oranlarına bakıldığında zaman bitümlü kömürden açığa çıkan CH₄ gazı miktarı linyit kömüre göre oldukça fazladır.

Bitümlü kömürde CO gazı 650°C'den sonra oluşmaya başlar. Linyit kömürde ise 700°C'den 1000°C'ye kadar sabit bir hızla artmaya devam etmektedir. Fakat CO oluşumu linyit kömüre göre oldukça düşüktür.

CO₂ gazı ise yine bitümlü kömürde dikkati çeken diğer önemli bir husustur. Çalışma aralığı içinde yani oda sıcaklığından 1000°C'ye kadar elde edilen gaz spektrumlarının içinde CO₂ gazı tespit edilmemiştir.

HCl gazı 500°C'den sonra oluşmaya başlamaktadır. En yüksek değerine 550°C'de ulaşmaktadır. Bu sıcaklıktan sonra HCl' in yayılma oranı giderek azalmakta ve 700°C'den sonra ise oran sıfıra ulaşmaktadır.

SO₂ gazı 250°C'den sonra oluşmaya başlamaktadır. 300-400°C arasında sabit bir oranda açığa çıkmaktadır. En yüksek değerine ise 550°C sıcaklıkta ulaşmaktadır. 850°C'den sonra ise artık SO₂ pikine rastlanmamaktadır. Linyit kömüre göre bitümlü kömürden açığa çıkan SO₂ gazı oranı yaklaşık 7 kat daha fazladır. Korozyif ve zehirleyici bir gaz olma özelliğine sahip olan SO₂ gazı için bu değer oldukça fazladır.

Tablo 9'da kömür örneklerinden yayılan gazlar ve başlangıç sıcaklıkları gösterilmektedir.

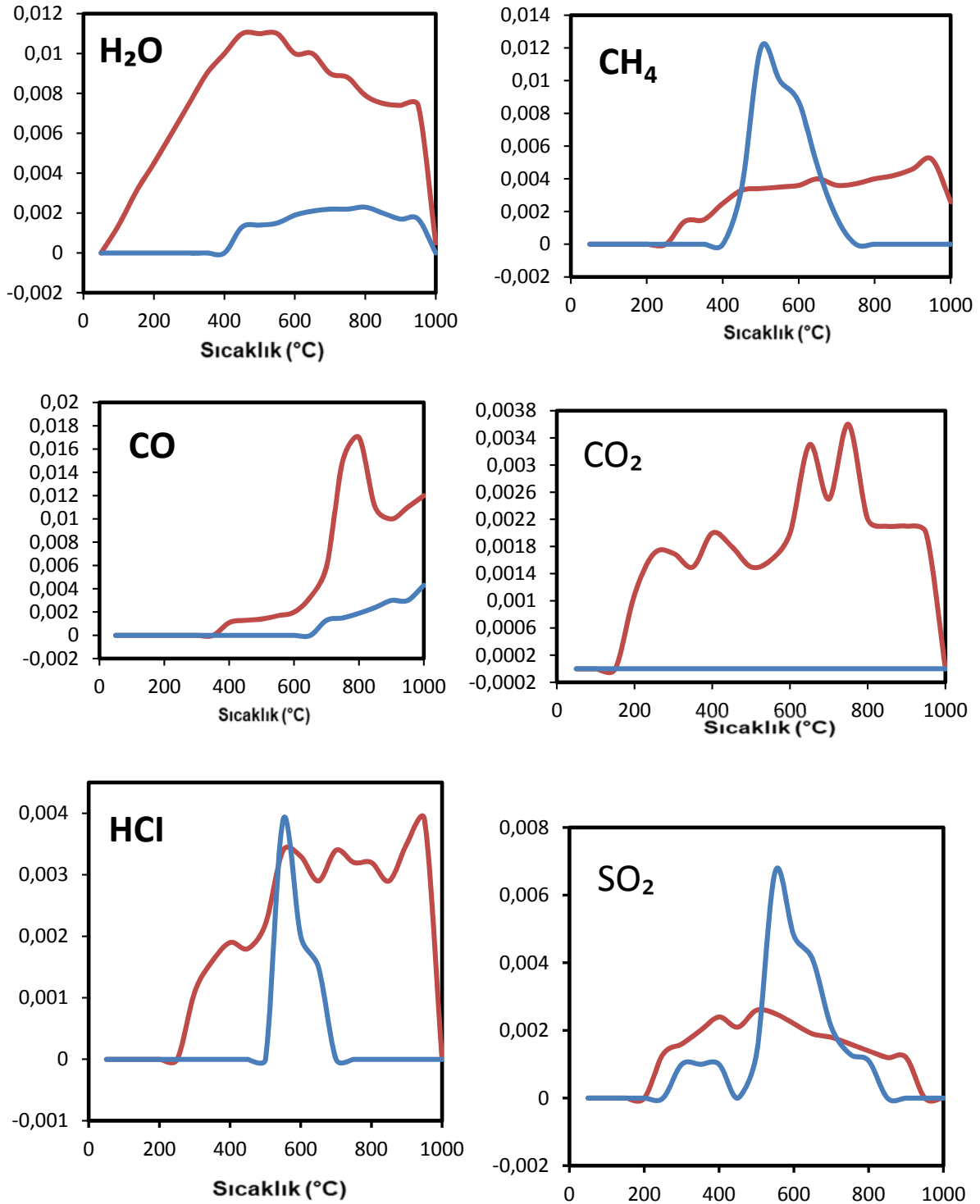
Tablo 9. Kömürün pirolizi ile oluşan gazlar ve oluşum sıcaklıkları

Gazların oluşum sıcaklıkları	Linyit kömür (°C)	Bitümlü kömür (°C)
H ₂ O	100	400
CO ₂	200	Gözlenmedi
CO	350	650
CH ₄	250	400
SO ₂	200	250
HCl	300	500

Dong ve ark. (2019) 6 adet farklı kömür örneğinin TG cihazında pirolizi üzerine çalışmış ve piroliz sırasında artan sıcaklıklara göre açığa çıkan gazların analizlerini TG-FTIR cihazı ile gerçekleştirmişlerdir. Çalışma da kullanılan ısıtma hızı azot atmosferinde 20°C/dak'dır. Bu çalışmaya göre CH₄ gazının 600°C civarında, CO₂ gazı 700°C'den sonra oluşmaya başlamıştır. 800°C'de ise bütün piklerin kaybolduğu görülmüştür. Bu gazların oluşum sıcaklıklarında ısıtma hızınının 20°C/dak olmasının büyük bir etkisi vardır. Fakat bizim bu çalışmamızda CH₄ gazı linyit kömürde 250°C'de bitümlü kömürde ise 400°C'de oluşmaya başlamış; CO₂ linyit kömürde 200°C'de oluşmaya başlarken bitümlü kömürde hiç gözlenmemiştir. Bununla beraber Dong ve ark. (2019) tarafından yapılan bu çalışmada CO gazı bazı kömürlerde hiç gözlenmezken bazı kömürlerde ise 600°C'den sonra çok az bir miktarda gözlenmiştir. Bizim örneklerimizde ise elde edilen CO miktarı özellikle linyit kömür için oldukça fazladır. Bitümlü kömürde ise 650°C civarında CO oluşmaya başlamıştır.

Literatürde CH₄ gazı oluşumun kömür yapısında bulunan metoksil, uzun alifatik zincirlerin, aril metil, metilen ve aromatik heterosiklik gibi çeşitli fonksiyonel grupların bozunmasından kaynaklandığı belirtilmektedir (Prabhakar vd 2020). Bu nedenle, ana kömür

yapısındaki çeşitli fonksiyonel grupların tespiti, kömür pirolizi sırasında gelişen uçucu madde içindeki gaz halindeki türlerin tespit edilmesinde önemlidir.



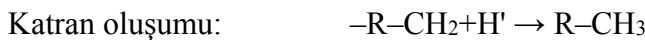
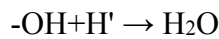
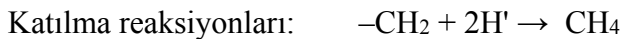
Şekil 22. Kömür örneklerinin pirolizi boyunca açığa çıkan H₂O, CH₄, CO, CO₂, HCl ve SO₂ gazlarının oluşum profilleri. Linyit kömür — Bitümlü kömür —

Katı Örneklerin FTIR Analizi

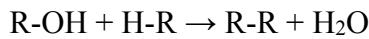
Piroliz prosesini daha iyi anlayabilmek, kömürün ana yapısından kopan, bozulan ve ayrılan grupları tespit edebilmek ve belirli sıcaklıklarda elde edilen karbonlaşmış kömürün yapısında hangi grupların çoğunlukta olduğunu belirlemek için katı örneklerin FTIR analizleri yapıldı (Şekil 23). Bu amaçla hem linyit kömürden hem de bitümlü kömürden alınan örnekler sırasıyla orijinal, 200, 400, 600, 800 ve 1000°C sıcaklıklarda azot ortamında kül fırını içinde 2 saat bekletilerek piroliz edilmiştir. Her bir örnek için farklı sıcaklıklardaki FTIR spektrumları Şekil 24 ve 25’de görülmektedir.

FTIR spektrumlarında ana hatlarıyla gözlenen türler arasında O-H, C-H, aromatik C=C, C-O, ve C=O, Me-O (metal oksit) içerikli yapılar bulunduğu dikkati çekmektedir. Tablo 9’da ise FTIR spektrumlarına karşılık gelen fonksiyonel grupları ve bağları göstermektedir.

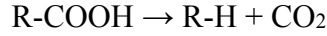
Piroliz prosesi boyunca karmaşık reaksiyonlar meydana gelmektedir. Bu reaksiyonlar alifatik ve aromatik grupların değişimi, bağların kırılması, uçuculaşma ve yoğunlaşma veya çapraz bağlanmadan oluşur. Aslında piroliz reaksiyonları zayıf bağların kopmasıyla başlar. Literatürde C-C bağ enerjisini yenebilmek için minimum miktarda enerji gerektiğinden, piroliz reaksiyonları yaklaşık olarak 400°C’den sonra başladığı belirtilse de kömürün yapısına bağlı olarak bu sıcaklık değişebilmektedir (Yu vd 2007). Halkalı yani aromatik yapılar arasındaki düz köprüde bulunan C-C bağları diğer C-C bağlarından (özellikle aromatik halka yapılarındakiler) çok daha zayıftır. Bu nedenle, piroliz öncelikle halka sistemleri arasındaki düz köprülerin kopmasıyla başlar ve -CH₂, -O-, vb. gibi serbest radikal grupların oluşmasına neden olur. Bu serbest radikaller oldukça reaktiftir ve gaz fazında kolayca birleşerek başta metan olmak üzere alifatikleri ve suyu oluştururlar. Ayrıca, yüksek sıcaklıkta, heterosiklik oksijen gruplarının parçalanmasıyla da CO üretilir. Bütün bu reaksiyonların sonucunda oluşan nihai ürün kok/kömürdür. Aşağıdaki belirli reaksiyonlar, sıcaklık arttıkça piroliz prosesi boyunca aşamalar halinde gerçekleşir (Yu vd 2007).



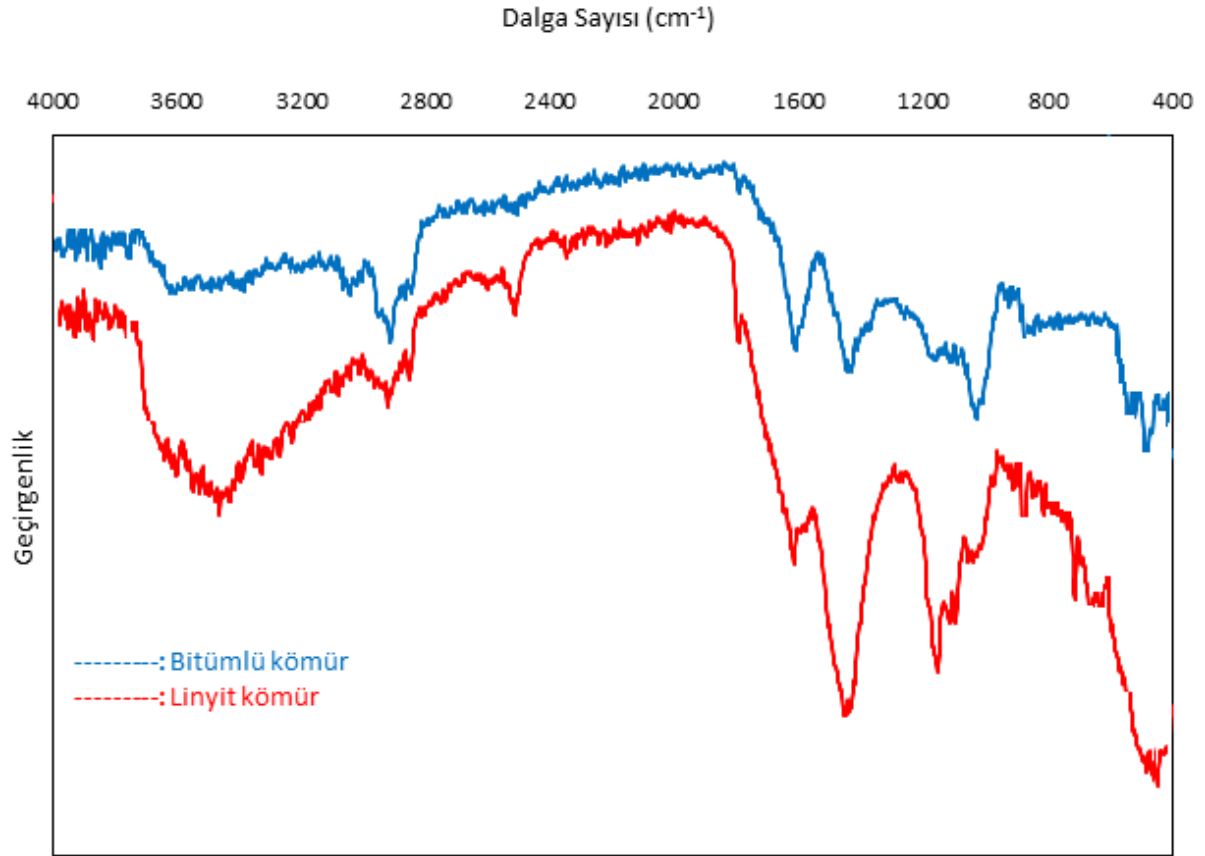
Çapraz bağlanma reaksiyonları:



R radikali benzen, naftalin veya fenantrenden elde edilir. Karbon oksitler aşağıdaki reaksiyonla üretilir.



Piroliz sırasında fonksiyonel gruplar bozunarak CO₂, hafif alifatik gazlar, CH₄ ve H₂O meydana gelir. Büyük bir molekülün yapısında bulunan metil grubu serbest bıraktığında katılma reaksiyonu ile CH₄, karboksil grubu içeren bir yapının bozunmasıyla CO₂ ve iki -OH grubunun veya bir -OH grubunun H⁺ radikaliyle reaksiyonu sonucunda H₂O oluşmaktadır.



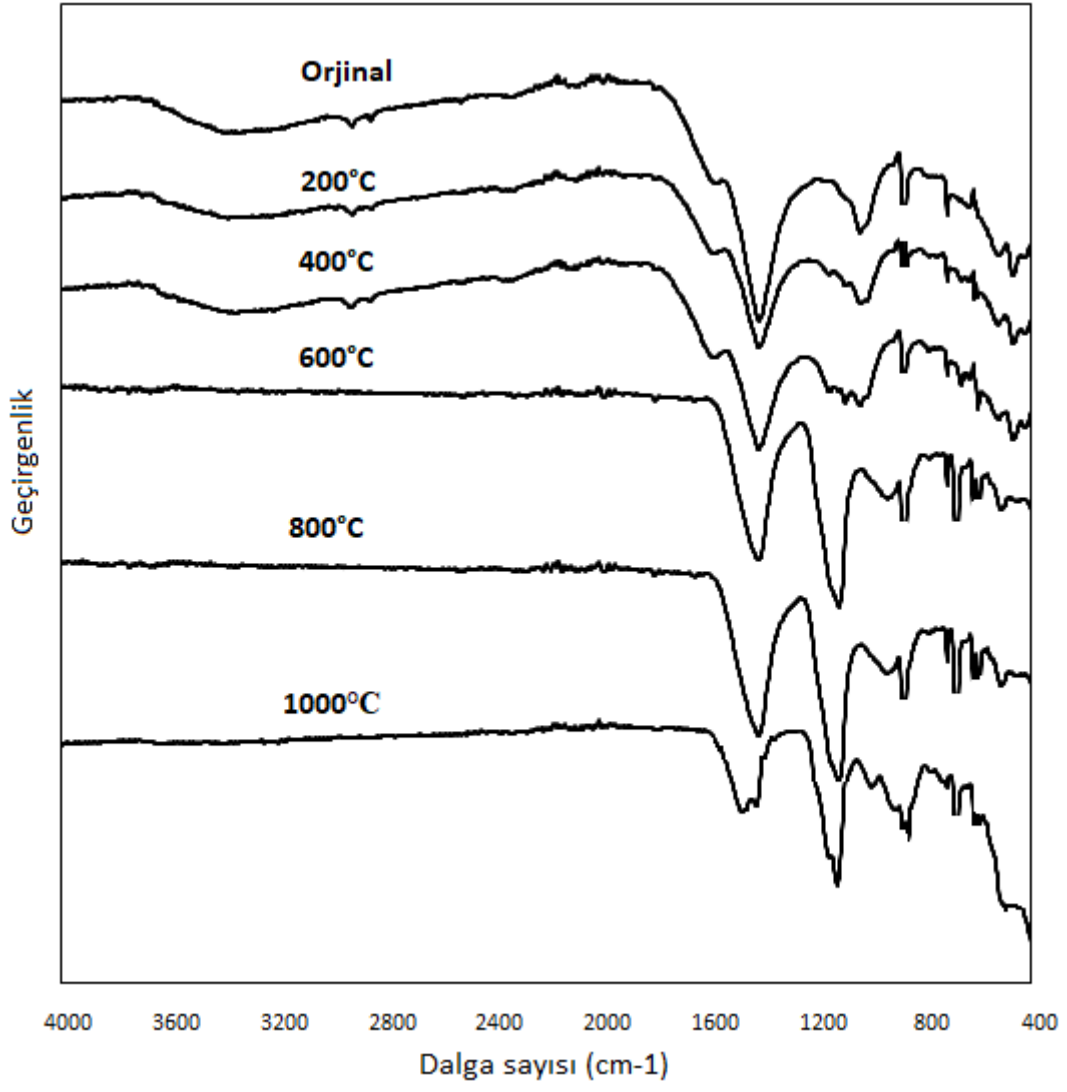
Şekil 23. Orijinal kömürlerin FTIR spektrumları

Şekil 23 orijinal kömürlerin piroliz işlemlerinden önceki yani orijinal hallerinin FTIR spektrumlarını göstermektedir. Böylelikle her iki kömüre ait olan yapılarının daha net bir şekilde karşılaştırılması sağlanmaktadır. Yukarıda belirtilen FTIR sonuçlarındaki bütün yapılar mevcut kömür örneklerinde yer almaktadır. Ama bu yapıların bazıları bir kömürde baskın iken diğer kömürde az oranda bulunmaktadır. Örneğin O-H grubu 3700-3200 cm⁻¹ aralığında linyit kömür için oldukça fazladır. 3200-3000 cm⁻¹ aralığında =C-H grubu aromatik halkaya bağlı metil grubunu ve 1800-1450 cm⁻¹ ise C=C aromatik halkalı yapıların iskelet gerilme titreşiminin gösterir. Bu iki spektrum aralığı aromatik yapıların en belirgin parmak izleridir. Özellikle bu grupların yani aromatik halkaların bitümlü kömürde çok daha fazla

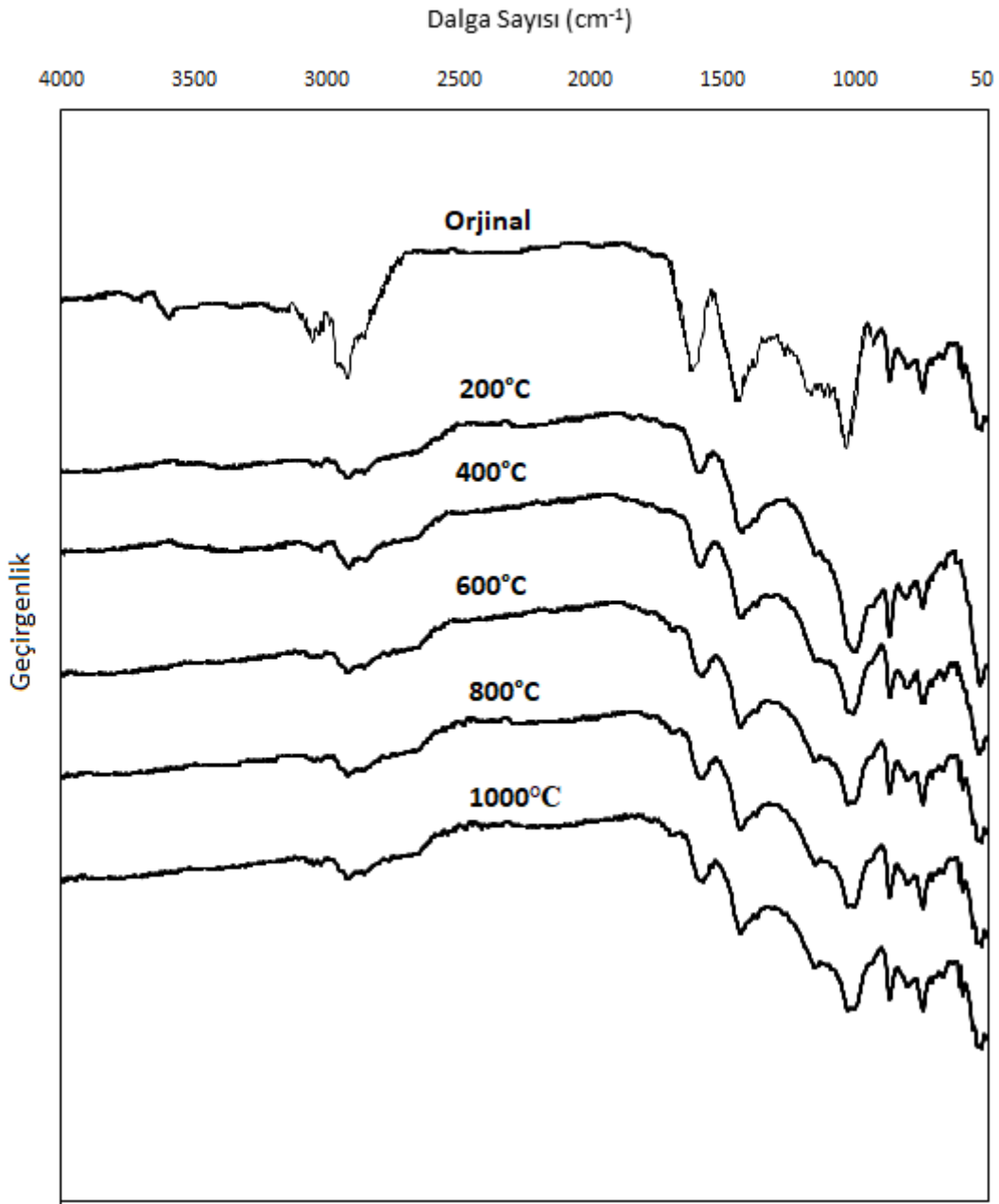
olduğu Şekil 23'den anlaşılmaktadır. Literatürde de bitümlü kömürlerde aromatik halkaların linyit kömürlerde ise düz zincirli yapıların daha fazla olduğu belirtilmektedir (Yang vd, 2016, Nie vd. 2017, Scaccia 2013). 3000-2800 cm^{-1} aralığında görülen pik alifatik yapıya bağlı $-\text{CH}_3$ gruplarının gerilimine aittir. 2000-1500 cm^{-1} aralığında aromatik yapılarda bulunan $\text{C}=\text{C}$ ve $\text{C}=\text{O}$ bağlarının gerilimleri yer alır. Aromatik karbonil/karboksil $\text{C}=\text{O}$ grupların gerilimleri 1830-1600 cm^{-1} 'de yer alırken 1600-1500 cm^{-1} aralığında aromatik $\text{C}=\text{C}$ halka gerilimleri bulunur. 1450 cm^{-1} 'de yer alan pik alifatik CH deformasyonuna aittir. 1300-1000 cm^{-1} aralığı alifatik CH_3 ve alifatik CH_2 deformasyonunu; ayrıca alifatik eter C-O- ve alkol C-O, C-C gerilimlerini gösterir (Arenillas, 2003). Şekil 23'de her iki kömürde de bu grupların piklerini rahatlıkla görebiliriz. Fakat bitümlü kömürde aromatik yapıların, linyit kömürde ise alifatik piklerin yani yapıların daha baskın oldukları anlaşılmaktadır.

1300-1000 cm^{-1} aralığına ait olan alifatik yapılar linyit kömürde daha geniş ve yoğun miktardadır. 1800-1450 cm^{-1} aralığında bitümlü kömürde çok belirgin olan ise $\text{C}=\text{C}$ aromatik halkalı yapı linyit kömürde çok az yoğundur. Ayrıca 1450 cm^{-1} de görülen alifatik CH piki yine linyit kömürde çok daha fazla belirgindir. Genellikle atomlar arası titreşimlerin neden olduğu metal oksit bantları ise Me-O 1000 cm^{-1} 'in altında görülür, özellikle pirit 690-470 cm^{-1} aralığındadır (Stuart, 2004; Elbeyli ve Pişkin, 2006; Kliche ve Popovic, 1990). Her iki kömürde de Me-O bağlarının çok yoğun olduğu FTIR spektrumlarından anlaşılmaktadır. 1100-960 cm^{-1} 'de Si-O-C gruplarının titreşimlerini belirtir. Bu grup bitümlü kömürde oldukça baskındır.

Sıcaklık artışıyla oksijen içeren yapılar gaz ve katrana bozunmaktadır. Bu yüzden sıcaklık artışıyla O/C oranı ve H/C oranları önemli ölçüde azalmaktadır. Kömürün makromoleküler yapısındaki yan zincirlerin kırılması alifatik hidrokarbonlu yapının, karbonil, hidroksil ve karboksil yapılarının kaybına yol açar (Zhang 2016). Böylelikle piroliz sıcaklığındaki artış kömür yapısındaki oksijen içeren yapıların bozunmasındaki artışa ve O/C ve H/C oranlarında düşüşe neden olur.



Şekil 24. Farklı sıcaklıklarda piroliz edilen linyit kömürün FTIR spektrumları



Şekil 25. Farklı sıcaklıklarda piroliz edilen bitümlü kömürün FTIR spektrumları

BET Yüzey Alanı Analizi

Kömürün yanması ve gazlaştırılmasında ve bu proseslere ait aktivasyon enerjisinin belirlenmesinde kömürün gözenek yapısı önemli roller üstlenir. Bu yüzden kömürün gözenek yapısının belirlenmesi gerekir. Özellikle piroliz prosesi boyunca uçucu maddenin uzaklaşması ile elde edilen karbonlaşmış kalıntının (Char) içyapısını belirlemek, kömürün önemli proseslerinde rol oynayan bu karbonlaşmış yapının aktivitesini etkilediği için son derece önemlidir. Piroliz işleminde porların yapısını açıklamak için;

- Mevcut yapıda var olan porların durumu
- Sıcaklıkla yeni oluşan ya da kaybolan porların durumu

dikkate alınmıştır. Ayrıca toplam por hacmi hem mikro por bölgesi hem de mezo-makro por bölgeleri için iki gruba ayrılarak incelenmiştir. Karbonlaşmış kömür yapısının aktivitesinde mikroporlu yapı önemli bir rol oynar. Mezo ve makro porlar ise gazlaştırma reaksiyonlarının meydana geldiği mikroporlara reaktant gazların geçişini sağlarlar.

Literatürde düşük karbonizasyon bölgesinde, porların kabarmasının baskın olduğu ve bu durumun yüzey alanının artmasına neden olduğunu ancak reaksiyon ilerledikçe yüzey alanının da azalmalara neden olduğunu belirtmektedir (Mishra, 2018). Aksine çalışmamızda ise kullanılan linyit kömürün sıcaklık artışıyla por yapısında ve BET yüzey alanında herhangi bir değişiklik gözlenmedi. Ancak 400°C'de toplam por hacmi, mikropor hacmi ve yüzey alanında artış gözlemlendi. Bu durumun linyit kömürde bu sıcaklıkta yoğun miktarda uçucu bileşenlerin kömürden ayrılması ile gözenekli bir yapının oluştuğu şeklinde söylenebilir. TG-FTIR sonuçlarına baktığımız zaman özellikle 600-900°C arasında çok daha fazla gaz çıkışı gözlenmektedir. Fakat elde edilen karbonlaşmış kömürün gözenekli yapısında 400°C'de değerlerin düştüğü ve sabitlendiği görülmektedir. Linyit kömürde var olan kül yapıcı maddelerin bu sıcaklıklarda bozularak oksitli bileşenlerinin sinterleşme etkisi ile gözenekli yapıyı azalttığı söylenebilir.

Yüksek ranklı kömürde ise piroliz sıcaklığının artışıyla toplam por hacmi, mikro por hacmi ve yüzey alanında belirgin değişiklikler olmaktadır. Başlangıçta 1.7 m²/g yüzey alanına sahip iken 600°C'de 103.7 m²/g, 800°C'de ise 43.17 m²/g ulaşmaktadır. Mikro por hacmi başlangıçta 0.0007 cm³/g iken 600°C'de 0.047 cm³/g, 800°C'de 0.017 cm³/g'a ulaşmıştır. 600°C den sonra mikro yapıda gözlenen bu önemli artışın kömürün karbonlu yapısının bozunduğu sıcaklık aralığına düştüğü gözlenmiştir. Yani her iki kömür içinde kendi aktif piroliz bölgelerine karşılık gelen sıcaklık aralıklarında por yapılarında değişiklikler gözlenmiştir. 600-800°C arasında bitümlü kömürdeki yoğun gaz çıkışı elde edilen char'ın yüksek yüzey alanı ve mikropor hacmine sahip olmasına neden olmuştur. Linyit kömür için bu değişiklik orjinal halinden 5 kat daha fazla bir artışa sahip iken yüksek ranklı kömürde orijinal halinden 100 kat daha fazla bir artışa sahiptir. Sıcaklık artışıyla toplam por hacminin artışı makro ve mikro por hacimlerinin beraber artmasından dolayıdır.

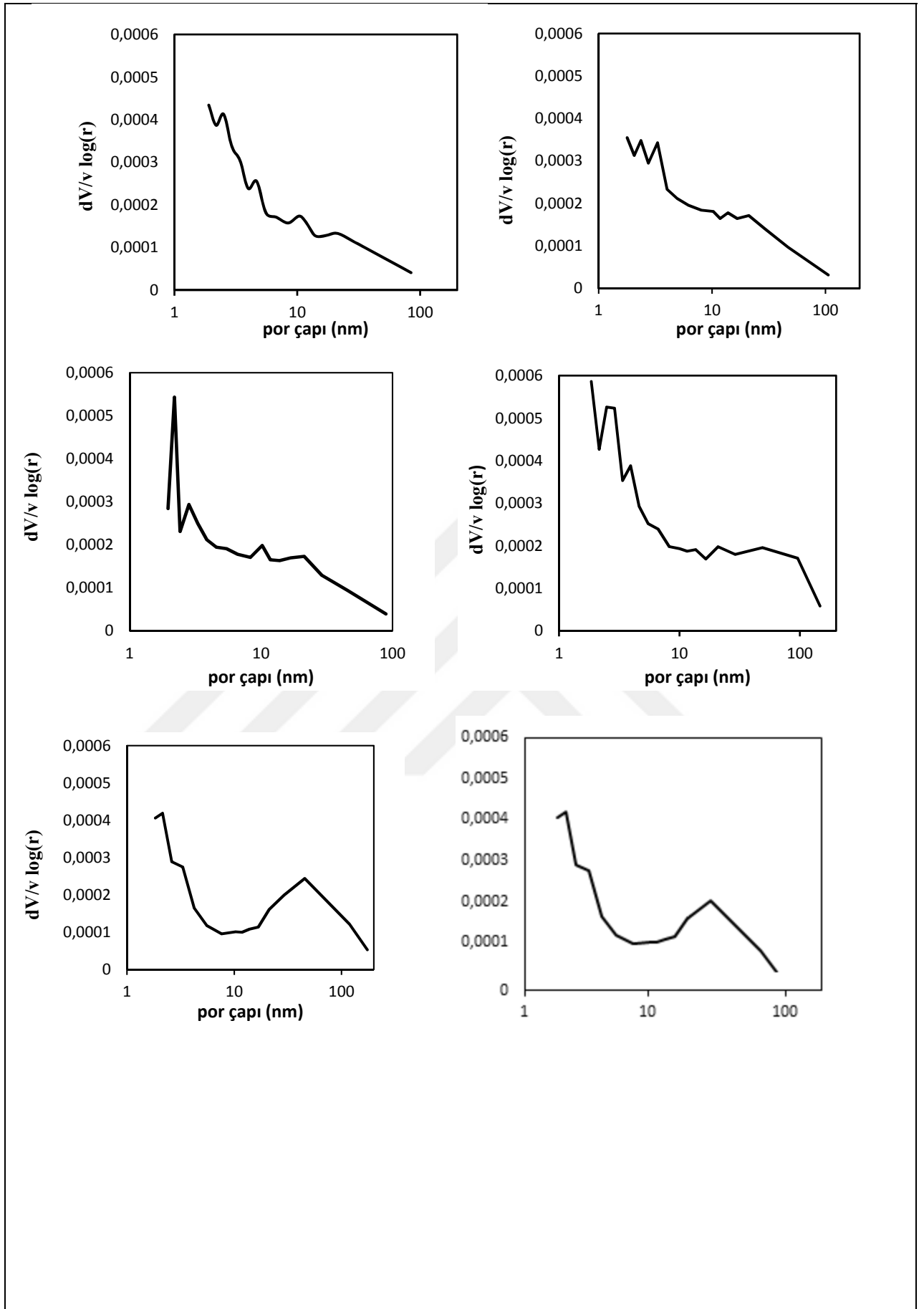
Tablo 10. Farklı sıcaklıklarda piroliz olan kömürlerin yüzey alanları ve por hacimleri

	Linyit kömür			Bitümlü Kömür		
	S_{BET} (m^2/g)	Toplam Por Hacmi (cm^3/g)	Mikropor hacmi (cm^3/g)	S_{BET} (m^2/g)	Toplam Por Hacmi (cm^3/g)	Mikropor hacmi (cm^3/g)
Orijinal	2.28	0.005	0.0006	1.70	0.004	0.0007
200°C	2.06	0.007	0.0008	1.70	0.003	0.0008
400°C	10.03	0.033	0.0056	2.4	0.008	0.004
600°C	2.87	0.009	0.0009	103.68	0.07	0.047
800°C	2.71	0.008	0.0004	43.17	0.03	0.017
1000°C	2.20	0.007	0.0003	11.13	0.01	0.002

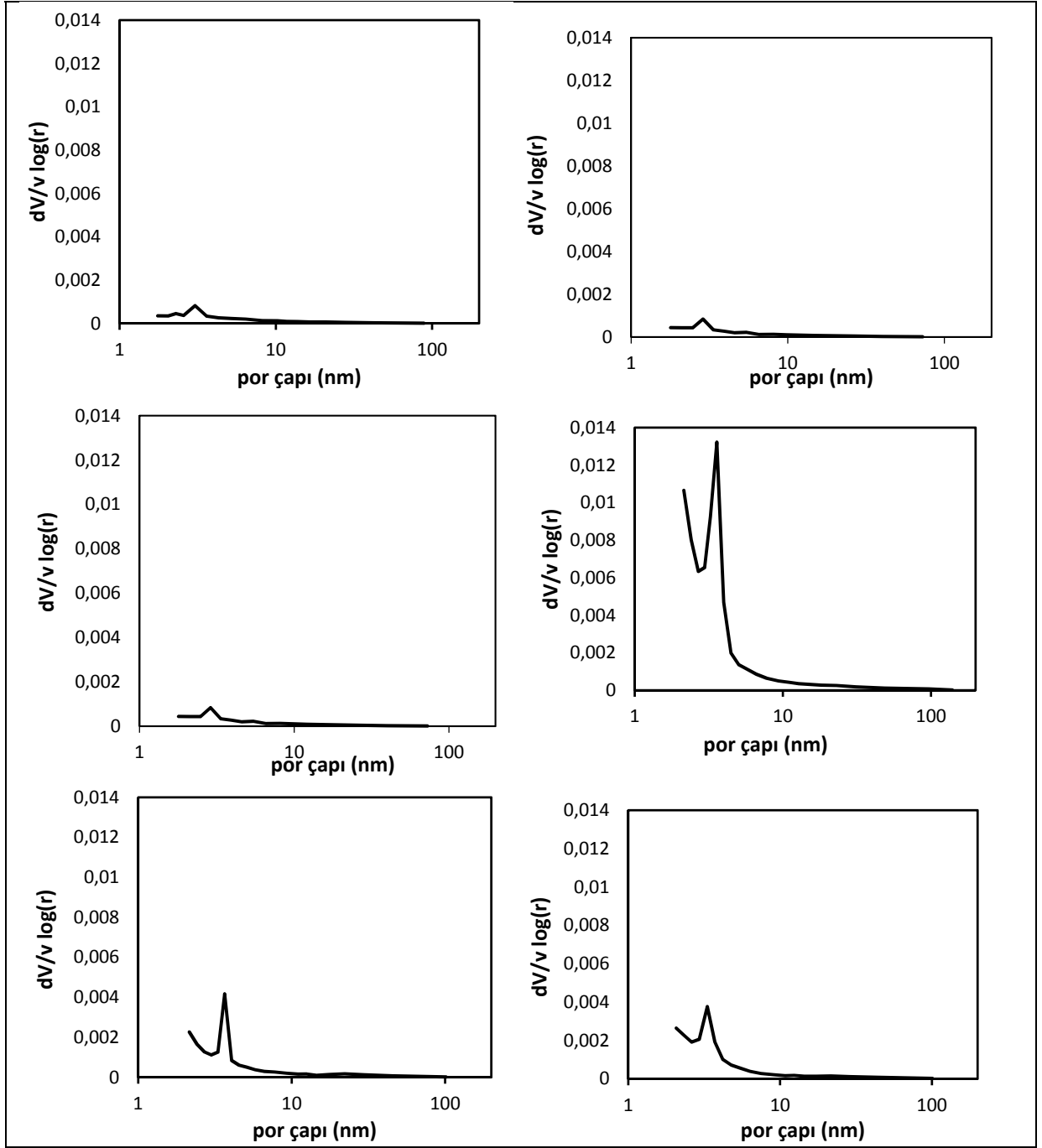
Bununla beraber başlangıçta ve 200°C'lik piroliz işleminden sonra linyit kömürün por yapısının % 11-12'lik kısmını mikro porlar oluşturmaktadır. 400°C'de piroliz işleminden sonra mikro por hacmi %17'ye çıkmıştır. Daha sonra mikro por hacmi 600°C'de %10, 800°C'de %5 ve 1000°C'de ise %4'e düşmüştür. Sıcaklık artışıyla yüzey alanı değerini ne kadar korusa da kömürün mikropor hacmi %12'den %4'e düşmüştür.

Bitümlü kömür başlangıçta % 17.5' lik bir mikro yapıya sahiptir. Sıcaklık arttıkça mikropor hacminde artışlar gözlenmiştir. Mikro por hacmi toplam por hacminin 200°C'de %26, 400°C'de %50, 600°C'de %67, 800°C'de %56 ve 1000°C'de ise %20'sini oluşturmaktadır. 600°C'de piroliz olan kömür en yüksek yüzey alanına ve en yüksek mikropor hacmine sahiptir. 1000°C'de var olan yüksek yüzey alanı ve mikropor yapı hacmi ani bir düşüş göstermiştir.

Literatürde farklı sıcaklıklarda elde edilen kömür charlarının BET yüzey alanları incelenmiş belirli bir sıcaklığa kadar yüzey alanı artarken son sıcaklıkta yani 900°C'de yüzey alanının da ani bir düşüş gözlenmiştir (Vyas vd.2017). Bitümlü kömür 600°C'de sahip olduğu yüksek yüzey alanı 1000°C'de yerini çok düşük yüzey alanına bırakmıştır.



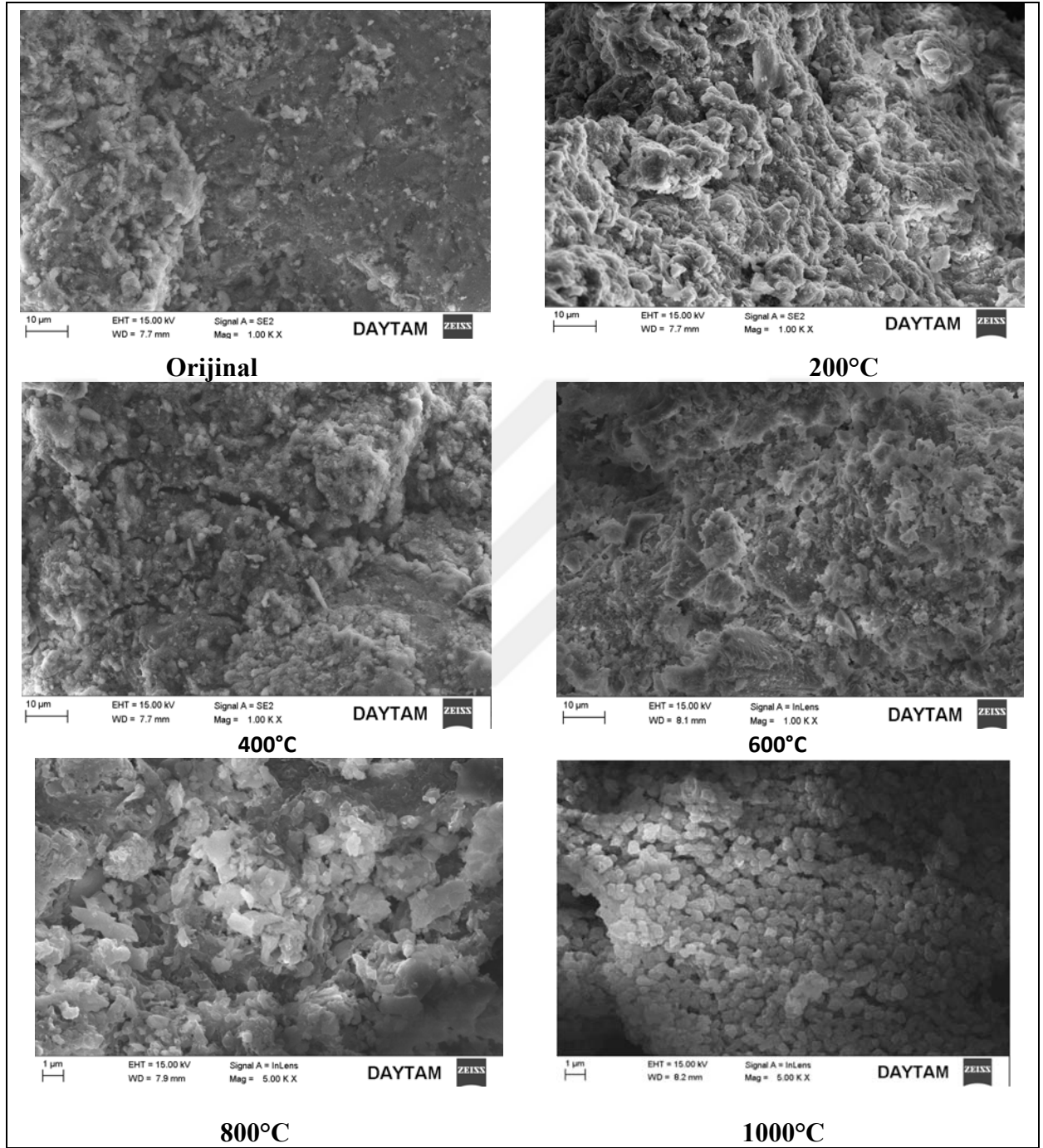
Şekil 24. Orijinal, 200, 400, 600, 800 ve 1000°C'de piroliz olan linyit kömürün por boyut dağılımları



Şekil 25. Orijinal, 200, 400, 600, 800 ve 1000°C’de piroliz olan bitümlü kömürün por boyut dağılımları

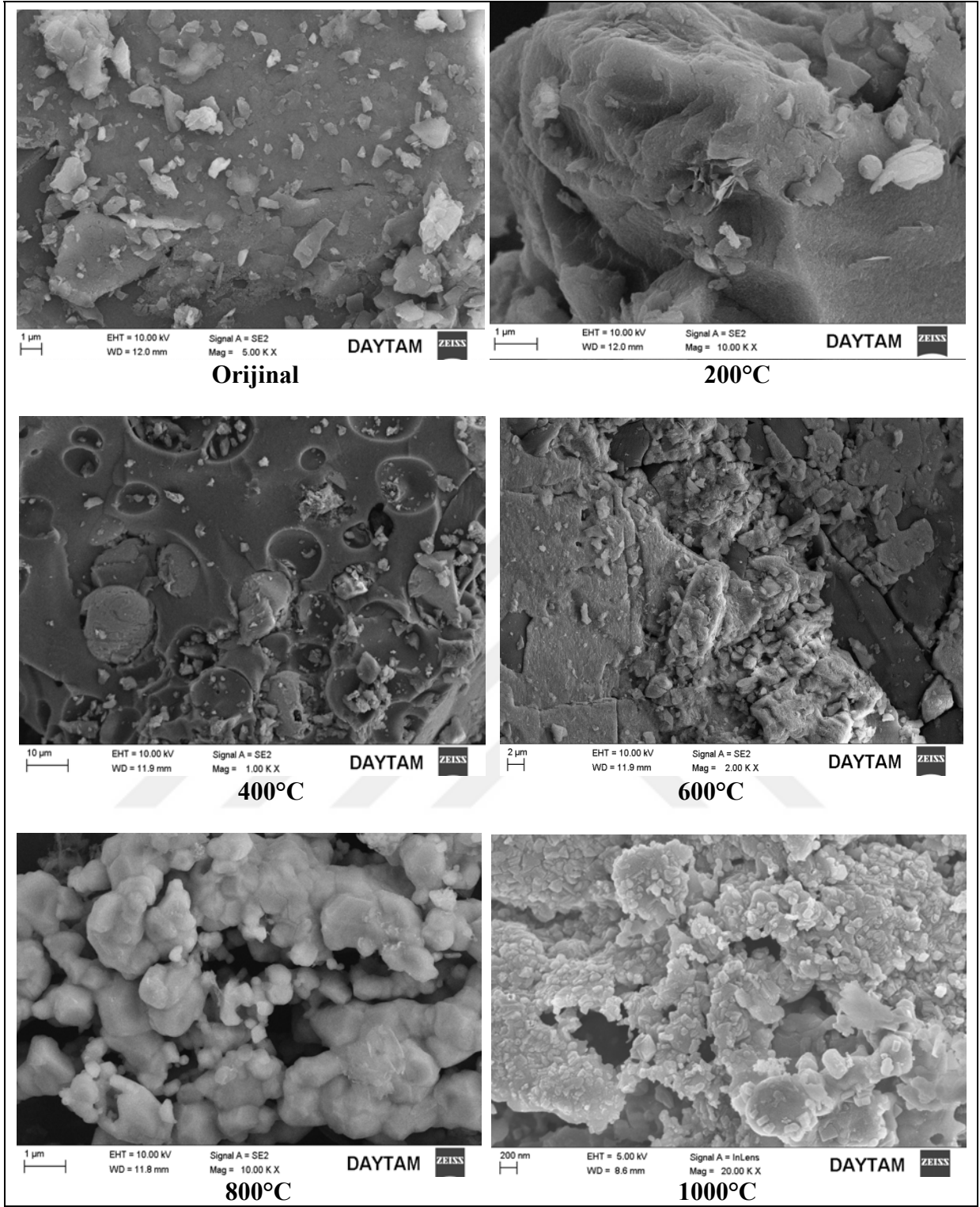
SEM analizleri

Linyit kömürün orijinal hali ve 200, 400, 600, 800, 1000°C gibi sıcaklıklarda piroliz olmuş hallerinin SEM görüntüleri Şekil 28’de verilmiştir.



Şekil 26. Linyit kömürün orijinal hali ve 200, 400, 600, 800, 1000°C gibi sıcaklıklarda piroliz olmuş hallerinin SEM görüntüleri

Bitümlü kömürün orijinal hali ve 200, 400, 600, 800, 1000°C gibi sıcaklıklarda piroliz olmuş hallerinin SEM görüntüleri Şekil 29’da verilmiştir.



Şekil 27. Bitümlü kömürün orijinal hali ve 200, 400, 600, 800, 1000°C gibi sıcaklıklarda piroliz olmuş hallerinin SEM görüntüleri

Linyit kömürün SEM resimleri (Şekil 28) incelendiği zaman karbonlu yapı üzerinde halkalar şeklinde dağılmış inorganik yapılar görülmektedir. Bu kömür başlangıçta olduğu gibi piroliz işlemi boyunca da gözeneksiz bir yapıya sahiptir. 400°C’de piroliz olan örneğe ait SEM resminde bazı çatlaklar ve gözenekler bulunmaktadır. Zaten bu örneğin BET analizinde sonuç 10.03 m²/g olarak hesaplanmıştır. Sıcaklık artışıyla da yapının gözenekliliğin de düşüş yaşanmıştır. Yani elde edilen kalıntı artık karbonlaşmış ana kütlede çıkmış bir kül yığını

haline gelmiştir. Bu sonuçlardan hareketle 1000°C’de piroliz olan yapıya ait SEM görüntüsü karbonlu yapıdan ziyade bozunmuş inorganik yapının görüntüsü şeklindedir.

Şekil 29’da bitümlü kömürün piroliz işlemi boyunca sahip olduğu morfolojik yapı SEM resimlerinde görülmektedir. Başlangıçta oldukça gözeneksiz bir yapı sergilemektedir. Orijinal halinin SEM görüntüsünde karbonlu yapı üzerinde yerleşmiş olan inorganik bileşenler görülür bunlardan bazıları kübik bazıları küresel ve bazıları da iğne şeklindedir. 400°C’ye ait SEM görüntüsünde yapı üzerinde patlayarak çıkan gazlardan sonra elde edilen iri çukurlar görülmektedir (Li et al. 2015). 600°C’de piroliz olan yapıda girintiler, çukurlar, kırıklar görülmektedir. Kömür yüzeyi artık sahip olduğu pürüzsüz olan yapısını tamamen yitirmiştir. Kömür irili, ufaklı çok sayıda gözeneklerden oluşmaktadır. SEM resimlerine bakarak bitümlü kömürün 600°C’de elde ettiği gözenekli yapıyı 1000°C’ de neden kaybettiği anlaşılabilir. Bu sıcaklıkta kömür içinde bulunan inorganik maddeler eriyerek gözeneklerin kapanmasına neden olmuştur. Bunlardan en önemlilerinden birisi de gözenekli yapıyı değiştirmeleri şeklindedir. Kömür yapısında bulunan inorganik bileşenler kömür dönüşüm proseslerinde istenmeyen durumlara neden olabilirler. İnorganik maddelerin yüksek sıcaklıklarda eriyerek karbonlaşmış yapının gözeneklerini yani aktif bölgeleri kapatarak kömürün reaktivitesini düşürdüğü literatürde belirtilmektedir (Odeh 2017).

Bununla beraber yapılan analizler sonucunda piroliz işleminde bitümlü kömürün en fazla gözenekli yapıya en fazla gaz salınımının gerçekleştiği sıcaklıklarda sahip olduğu da görülmektedir. Bitümlü kömür için özellikle CH₄ gazının oluşumu ve kömürü terk etmesi kömür yüzeyinin artışına sebep olabilir. Linyit kömürde ana piroliz bölgesinde yani 400°C’de elde edilen gözenekli yapı ve yüzey alanı en yüksek değere sahiptir. Buna karşın linyit kömürün pirolizi boyunca gaz salınımı en fazla 2. bölgede 660-900°C sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir. Aslında yapının bu sıcaklık aralığında daha fazla gözenekli olması beklenebilir. Ama karbonlu yapı içindeki inorganik bileşenlerin kütle başına (% miktar olarak) artışı ve sıcaklık artışıyla beraber bu maddelerin eriyerek gözenekleri kapatması bu özelliği ortadan kaldırmaktadır.

Kinetik Analiz

Kömürlerin piroliz işleminde reaksiyonların meydana gelmesi için gereken aktivasyon enerjilerini hesaplamak amacıyla kinetik analize başvuruldu. Kinetik analiz sayesinde hem linyit kömürün hem de bitümlü kömürün piroliz işlemi için gerekli aktivasyon enerjileri için kıyaslama yapılmıştır. Kinetik analiz için kömürlerin TG eğrilerinde 25-1000°C sıcaklık aralığı dikkate alınmıştır.

Linyit kömürün piroliz prosesine ait TG ve DTG bozunma eğrileri üç sıcaklık bölgesine ayrılmıştır. Bu sıcaklık bölgelerinin her biri için Coast-Redfern kinetik modeli kullanılarak aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Kinetik parametreleri hesaplamak için kullanılan yöntemlerde $g(\alpha)$ fonksiyonlarına ait olan katı hal bozunma tepkimeleri için Çizelge 2.2’de verilen 13 teorik model kullanılmıştır. TG analiz sonucu elde edilen verilerin kinetik analizinde Excel programı kullanılmıştır. Excel programında, 10°C/dak’lık ısıtma hızı için TG eğrilerinden hesaplanan dönüşüm (α) değerleri ile bu dönüşüm değerlerine karşılık gelen sıcaklık (T) değerleri girilmiştir. Reaksiyonlarda yürütücü modelin seçilmesi için öncelikle Çizelge 2.2’de görülen 13 farklı $g(\alpha)$ fonksiyonu için korelasyon katsayıları hesaplanmış ve en yüksek katsayıyı veren fonksiyon, tepkime kinetik modeli olarak seçilmiştir. Tepkime için uygun kinetik model belirlendikten sonra lineerleştirilmiş eşitliklerdeki katsayılardan yararlanarak tepkime aktivasyon enerjisi ‘Ea’ ve frekans çarpanı ‘lnA’ değerleri hesaplanmıştır.

Buna göre linyit kömürün TG-DTG eğrileri üç ana bölgeye ayrılmıştır. Her bir bölge için farklı $g(\alpha)$ ’lara karşılık gelen aktivasyon enerjileri Şekil 14,15 ve 16’ da gösterilmektedir. En yüksek korelasyon katsayısına sahip olan kinetik model yürütücü kuvvet olarak belirlenmiştir. Buna göre 1. Bölgenin aktivasyon enerjisi 45.51 kJ/mol ve bu bölgeye ait olan yürütücü kuvvet F2: $(1-\alpha)^{-1}-1$; ikinci bölgenin aktivasyon enerjisi 29.34 kJ/mol ve yürütücü kuvvet F1: $-\ln(1-\alpha)$; üçüncü bölgenin aktivasyon enerjisi 201.55 kJ/mol ve yürütücü kuvvet ise R3: $1-(1-\alpha)^{1/3}$.

Bitümlü kömürün piroliz işlemi iki ana bölgeye ayrılmıştır. Şekil 17,18 ve 19’da bitümlü kömüre ait olan iki bölge için elde edilen aktivasyon enerjileri gösterilmektedir. Birinci bölge için aktivasyon enerjisi 115.18 kJ/mol ve yürütücü kuvvet F1: $-\ln(1-\alpha)$; ikinci bölgenin aktivasyon enerjisi ise 222.13 kJ/mol ve bu bölgeye ait yürütücü kuvvet ise F3: $((1-\alpha)^2 - 1)/2$ olarak tespit edilmiştir.

Xu ve ark. (2013) tarafından yapılan çalışmada linyitin farklı ısıtma hızlarında azot atmosferinde pirolizi ve bu prosese ait olan aktivasyon enerjileri Coast-Redfern metodu ile incelenmiştir. 10°C/dak ısıtma hızı için elde edilen TG grafiğinde 150-350°C aralığında 7.30 kJ/mol, 350-570°C aralığında 44.15 kJ/mol ve 570-850°C aralığında ise 71.52 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Özbaş (2008) tarafından yapılan bir çalışmada farklı tane boyutlarına göre kömürün piroliz davranışında Coast-Redfern metodunu kullanarak aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. 106-150 μm tane boyutu için 25-200°C sıcaklık aralığında 36.62 kJ/mol, 200-600°C sıcaklık

aralığında 29.42 kJ/mol ve 600-900°C sıcaklık aralığında ise 137.97 kJ/mol olarak bulunmuştur.

İki linyit kömür üzerine yapılan başka bir çalışmada Coast-Redfern metodu ile kinetik analiz yapılmıştır. Buna göre 300-350°C arasında 76.9 kJ/mol, 350-500°C arasında 101.01 kJ/mol, 500-710°C arasında 278.9 ve 710-850°C’de ise 103.7 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Xu vd. 2015).

Bitümlü 5 adet kömür için 350-600°C arasında piroliz prosesine ait aktivasyon enerjileri arrhenius metodu ile hesaplanmış 97.3, 88.9, 74.2, 65.3, ve 87.5 kJ/mol olarak hesaplanmıştır (Elbeyli vd. 2004)

Tablo 11. Linyit kömürün 10°C/dak’lık ısıtma hızında azot ortamında elde edilen bozunma eğrisi için farklı katı hal mekanizmaları için elde edilen aktivasyon enerjileri

Modeller	g(α)		I.Bölge	II.Bölge	III.Bölge
	Isıtma hızı (10°C/dak)				
1.Mertebe kimyasal reaksiyon	F ₁	$-\ln(1-\alpha)$	30.24	29.34	221.53
2.Mertebe kimyasal reaksiyon	F ₂	$(1-\alpha)^{-1}-1$	45.51	45.09	313.39
3.Mertebe kimyasal reaksiyon	F ₃	$((1-\alpha)^{-2}-1)/2$	64.55	64.64	427.36
Bir boyutlu difüzyon	D ₁	α^2	45.35	47.08	332.14
İki boyutlu difüzyon	D ₂	$\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$	51.19	54.24	364.63
Ginstling-Brounshtein eşitliği	D ₄	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$	53.66	55.82	379.63
Büzülen geometri (silindirik)	R ₂	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	24.31	23.17	185.59
Büzülen geometri (küresel)	R ₃	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	26.16	25.09	201.55
Çekirdeklenme ve büyüme (n=2)	A ₂	$-\ln(1-\alpha)^{1/2}$	11.92	9.22	102.45
Çekirdeklenme ve büyüme (n=3)	A ₃	$-\ln(1-\alpha)^{1/3}$	5.81	2.51	62.75
Üssel çekirdeklenme (n=2)	P ₂	$\alpha^{1/2}$	6.55	3.59	69.49
Üssel çekirdeklenme (n=3)	P ₃	$\alpha^{1/3}$	2.22	1.23	40.93
Üssel çekirdeklenme (n=4)	P ₄	$\alpha^{1/4}$	0.07	3.64	26.54

Tablo 12. Bitümlü kömürün 10°C/dak'lık ısıtma hızında azot ortamında elde edilen bozunma eğrisi için farklı katı hal mekanizmaları için elde edilen aktivasyon enerjileri

Modeller	g(α)		I.Bölge	II.Bölge
Isıtma hızı (10°C/dak)				
1.Mertebe kimyasal reaksiyon	F ₁	$-\ln(1-\alpha)$	78.45	100.84
2.Mertebe kimyasal reaksiyon	F ₂	$(1-\alpha)^{-1}-1$	115.18	154.59
3.Mertebe kimyasal reaksiyon	F ₃	$((1-\alpha)^{-2}-1)/2$	160.93	222.13
Bir boyutlu difüzyon	D ₁	α^2	117.88	145.09
İki boyutlu difüzyon	D ₂	$\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$	131.96	164.94
Ginstling-Brounshtein eşitliği	D ₄	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$	137.90	173.46
Büzülen geometri (silindirik)	R ₂	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	64.18	80.26
Büzülen geometri (küresel)	R ₃	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	68.63	86.65
Çekirdeklenme ve büyüme (n=2)	A ₂	$-\ln(1-\alpha)^{1/2}$	32.83	41.60
Çekirdeklenme ve büyüme (n=3)	A ₃	$-\ln(1-\alpha)^{1/3}$	17.61	21.86
Üssel çekirdeklenme (n=2)	P ₂	$\alpha^{1/2}$	19.87	23.05
Üssel çekirdeklenme (n=3)	P ₃	$\alpha^{1/3}$	8.98	9.49
Üssel çekirdeklenme (n=4)	P ₄	$\alpha^{1/4}$	3.54	2.69

Bitümlü kömürün aktivasyon enerjisinin fazla olması, bu kömürün yüksek karbon içeriğinden dolayı reaksiyonları yavaşlatmasıdır (Frau et al. 2015)

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Çalışmamızda, farklı özelliklere sahip kömür örnekleri, (kül içeriği yüksek linyit ve bitümlü kömür) N₂ atmosferinde TG-DTG/DSC cihazında 25°C'den 1000°C'ye kadar piroliz işlemine tabi tutulmuşlardır. Piroliz boyunca kömürlerde meydana gelen yapısal değişiklikleri belirlemek için FTIR, SEM, BET, TG-FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir.

Kömürlerin 10°C/dak ısıtma hızında, azot ortamında 25°C'den 1000°C'ye kadar TG-DTG/DSC cihazında piroliz deneyleri gerçekleştirildi. Linyit kömürün azot ortamında bozunma prosesi üç adımda gerçekleşmektedir. 1. adımda (25-200°C) kömürden nem uzaklaşmaktadır. 2. Adımda (200-600°C) ise % 21 oranında kütle kaybı görülür. Bu adımda kömürün pirolizi gerçekleşir. Ana yapıdan önemli miktarda karbonlu, oksijenli yapılar ve pirolitik su bu bölgede uzaklaşır. Özellikle CO₂ gazı 200°C'de CH₄ gazı ise 250°C'de oluşmaya başlar. 3. Adımda ise (650-780°C) arasında % 24.5 oranında kütle kaybı gerçekleşir. Bu bölgede açığa çıkan CO₂ miktarı maksimum değerdedir. Linyit kömürün kül analizi yaklaşık olarak % 38.64 olarak hesaplanmıştır. Bu sıcaklık bölgesine karşılık gelen ağırlık azalması özellikle kömürün yapısında bulunan karbonatlı minerallerin DSC grafiğinde de görülen endotermik bozunmasından kaynaklanmaktadır. TG-FTIR ve FTIR analizleri ile değerlendirdiğimizde sadece karbonatlı yapının değil aynı zamanda karbonlu yapının da bozunduğunu anlıyoruz. Çünkü bu sıcaklık aralığında pirolitik su, CH₄ ve CO gazları oluşmuştur. Piroliz işlemi sonucunda elde edilen katı örnek ise yaklaşık olarak % 43.63 civarındadır. Kül miktarını bu orandan çıkarırsak geride % 4.99 oranında karbonlaşmış bir yapı elde edilmiştir.

Bitümlü kömürün 25-1000°C arasında pirolitik bozunması iki adımda gerçekleşmektedir. Birinci adım 380-660°C arasındadır. Bu bölgeye karşılık gelen ağırlık kaybı % 12.2' dir ve çok yoğun miktarda gaz salınımı gerçekleşmiştir. İkinci adımda (660-920°C) ise % 5.4' lük ağırlık kaybı vardır ve kömürün karbonlaşması devam etmektedir. Fakat gaz salınımı birinci bölgeye göre oldukça düşük değerlerdedir. Bitümlü kömür yaklaşık olarak % 21.32 oranında kül ihtiva etmektedir. Piroliz prosesinde 1000°C'nin sonunda elde edilen karbonlaşmış katı yaklaşık olarak % 82.67 oranındadır. Bu oranın % 21.32'si kül içerdiğine göre geride % 61.35'lik oranda karbonlaşmış bir yapı elde edilmiştir.

Termal analiz sonuçlarını incelediğimiz zaman düşük ranklı ve bitümlü kömürlerin karakteristik ve birbirlerine hiç benzemeyen yanma ve piroliz davranışlarıyla karşı karşıya

olduğumuzu anlıyoruz. Hem TG-DTG/DSC sonuçları hem de TG-FTIR sonuçları bu iki ayrı kömürün kullanım alanına göre bazı özelliklerinin avantaj bazılarının dezavantaj olduğunu söyleyebiliriz. Bu kömürlerin farklı özellikleri beraberinde o kömürün doğru yerde doğru kullanımı fikrini getirir.

Kömürün ve piroliz sonucu elde edilen karbonlaşmış katının (char) yapısında bulunan organik ve inorganik bileşenlerin modifikasyonundan dolayı karbonlu yapının değişimi, kömür dönüşüm proseslerinde (gazlaştırma, sıvılaştırma, koklaştırma) kömür/char reaktivitesini etkileyen ana faktörlerden birisidir. Bu değişimler kömürün yapısındaki kimyasal ve fiziksel değişimlerdir. Kimyasal değişimler karbonlu yapının bileşimi ile ilgilidir. Fiziksel değişimler ise charın gözenek yapısındaki değişimler ile ilgilidir.

Linyit kömürün kül oranı oldukça fazladır. Bu kömürün yakılması ile oluşacak olan hem CO₂ gaz salınımı hem de atık kül birikimi dikkatlice ele alınmalıdır. Fakat bu kömürün azot atmosferinde 350°C’de oluşmaya başlayan 750-850°C civarında çok yüksek değerlere ulaşan CO gazı miktarı ise oldukça fazladır.

Bitümlü kömürün kül oranı linyit kömüre göre yaklaşık iki kat daha düşüktür. Buna karşılık bitümlü kömürün yanma isteği yani reaktivitesi yine linyit kömüre oranla düşüktür. Bitümlü kömürün piroliz prosesi boyunca salıverdiği gaz miktarı, yani CH₄ gazı bakımından bakılacak olursa bir avantajdır. Ama CO miktarı linyit kömürden 9 kat daha düşüktür. Bununla beraber bitümlü kömürden açığa çıkan SO₂ gazı miktarı oldukça fazladır. Ayrıca TG sonuçlarına göre oda sıcaklığından 1000°C’ye kadar toplam %16.4’lük bir ağırlık kaybına uğramıştır. Bu yüzdelik oran bitümlü kömürün yanmaya ve pirolize karşı pasifliği ve piroliz sonrası elde edilecek gaz ürün bakımından (CO miktarına göre) fakirliği bitümlü kömürün char olarak kullanılabilmesini göstermektedir. BET ve FTIR sonuçları bu fikri doğrular niteliktedir. Bu çok düşük ağırlık kaybı kömürün yüksek orandaki C içeriğine bağlıdır. Linyit kömürün char olarak kullanılabilmesi TG analizi ve BET sonuçlarına göre oldukça düşük bir ihtimaldir. Çünkü linyit kömüre ait yüksek oranda kül içeriği bir problem olarak karşımıza çıkmaktadır. Bitümlü kömürün linyit kömüre göre pasif ama bir o kadar kararlı uzun oksidasyonu bu kömürü uzun süreli ve kararlı yanma işlemlerinde öne çıkarabilir. Ama yanma esnasında yayılan SO₂ miktarı dikkate alınmalıdır.

TGA verilerinden faydalanarak Coast-Redfern metodu ile yapılan kinetik analiz sonucunda her iki kömür için çok farklı sayısal değerler elde edilmiştir. Linyit kömürün 1., 2. ve 3. bölgeye ait olan aktivasyon enerjileri sırasıyla 29.34, 45.51 ve 201.55 kJ/mol olarak hesaplanırken bitümlü kömürün birinci ve ikinci bölgeye ait olan aktivasyon enerjileri

sırasıyla 115.18 ve 222.13 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Linyit kömürün pirolizi boyunca gerekli olan enerji miktarı bitümlü kömüre göre oldukça düşüktür.

Kömürlerden elde edilen karbonlaşmış katının yani charların özellikleri için FTIR analizine başvurulmuştur. Bu analize göre linyit kömürde özellikle alifatik yapılı yani düz zincir yapılı bileşiklerin, bitümlü kömürde ise aromatik yani halkalı yapıdaki bileşiklerin daha baskın olduğu gözlemlendi. 200-400°C sıcaklıklarda her iki kömüründe yapısında bulunan –OH grubunun koptuğu ve H₂O olarak yapıyı terk ettiği görülmektedir. Bu sıcaklık aralığında Aromatik/alifatik halkaya bağlı olan –CH₃ grubunun ise linyit kömürde hemen bozunarak yapıyı 250°C’de terk ettiği fakat bitümlü kömürde ise 400°C’de yani birinci pirolitik bozunma bölgesinde CH₄ gazı olarak yapıyı terk ettiği görüldü. Linyit kömürde ilk başta karboksil, karbonil gibi oksijen içeren yapılar bozunarak CO₂ ve CO gibi gazlar şeklinde yapıyı terk etmektedir. Bitümlü kömürde ise CO₂ gazının oluşumuna hiç rastlanmadı. CO gazı ise bitümlü kömürün ikinci pirolitik bozunma bölgesi olan 650°C ve üzerindeki sıcaklıklarda oluşmaya başladı.

Sıcaklık artışıyla bitümlü kömür hem oksijen içeren yapılarını ve aromatik/alifatik gruplara bağlı olan zayıf fonksiyonel gruplarını kaybetmiş ve sonuçta aromatik yapıların baskın olduğu karbonlaşmış bir yapıya dönüşmüştür. Linyit kömürde ise yine bitümlü kömüre benzer şekilde bu yapıları kaybetmiş fakat daha düşük sıcaklıklarda yani kendi pirolitik bozunma bölgesinde bu olaylar gerçekleşmiştir.

Linyit kömür 650°C’den sonra yapı içindeki mineral maddelerin bozunmasıyla beraber yaklaşık % 4.99 oranında karbonlu bir kalıntı elde edilmiştir. Öyleyse linyit kömürü piroliz işleminde 1000°C’ye kadar çıkarmak eğer karbonlaşmış bir katı elde etmek amaçlanıyor ise bu düşünce yanlış olacaktır. Ama gaz ürün amaçlı bir işlem düşünülüyorsa o zaman bu düşünce faydalıdır. Çünkü CO gazının oluşumu bu sıcaklık aralığında başlamış oldukça yüksek seviyelere çıkmıştır. Bununla beraber CH₄ gazı ise bu sıcaklık aralığında oluşmaya devam etmiştir. Aslında linyit kömür içinde var olan mineral yapının bozunmasının ürün CO oluşumu yönüne katalitik bir etkiye sahip olması da akla gelebilir.

Kömürlerdeki gözenekli yapının değişimi BET analiziyle gerçekleştirilmiştir. Linyit kömürün başlangıçta yüzey alanı $S_{BET} = 2.28 \text{ m}^2/\text{g}$ iken bitümlü kömürün ise $S_{BET} = 1.70 \text{ m}^2/\text{g}$ ’dır. Sıcaklık artışıyla linyit kömürün yüzey alanı 400°C’de en yüksek değer olan $10.03 \text{ m}^2/\text{g}$ ’a ulaşmıştır. Bu sıcaklıktan sonra ise değeri giderek azalmıştır. Linyit kömürün yüzey alanının fazla artmaması ve yüksek sıcaklıklarda gaz çıkışının yoğun olmasına karşın gözenekliliğinin azalmasının sebebi mineral maddelerin özellikle karbonatlı yapıların bozunması ile oluşan oksitli yapıların eriyerek gözenekleri kapatmasından dolayıdır.

Bitümlü kömür ise sıcaklık artışıyla gözenekliliği giderek artmış 600°C’de en yüksek değer olan 103. 68 m²/g’a ulaşmıştır. Her iki kömür içinde yüzey alanının artışı çıkan gaz ürünler ile ilişkilendirilebilir. Bitümlü kömürde 600°C’de SO₂, CH₄ ve HCl gazları en yüksek yayınma oranında kömürü terk etmişlerdir. 800°C’den sonra yayılan bu bileşenlerin giderek azalması kömürün yüzey alanını ve beraberinde mikropor hacmini de düşürmüştür.

Yüksek ranklı kömürde özellikle karbonlaşmış yapıda hangi sıcaklıkta çalışılması gerekli sorusunda en çok mikro yapılı ve yüzey alanı yüksek bir kömür seçilecek olursa 600-800°C sıcaklık aralığı tavsiye edilebilir. Zaten gazlaştırma reaksiyonları için de kömürlerin mikro yapısı çok önemli bir fonksiyondur.

Bir sonraki çalışmada bu iki kömürün değişik oranlarda karıştırılarak karışımların oksidasyonu ve pirolitik bozunmasını incelenecektir. Ayrıca özellikle linyit kömürün mineralli yapısı uzaklaştırıldıktan sonra bu kömürde mineral yapısının hem oksidasyona hem de pirolitik bozunmaya etkisi araştırılacaktır.

Sonuç olarak diyebiliriz ki, elimizdeki var olan maddenin (kömürün) fiziksel ve kimyasal tüm özelliklerini belirlemek, o maddeyi iyice tanımak, belirlenen özelliklerine göre uygun yerde ve alanda kullanmak gereklidir. Kömürlerin davranışlarının belirlenmesinde adım adım bizlere yardımcı olan ve başrolü üstlenen TG-DTG/DSC ve TG-FTIR analizleridir.

KAYNAKLAR

- Altun, N.E, Hiçyılmaz C, Kök M.V., 2003. Effect of particle size and heating rate on the pyrolysis of Silopi asphaltite. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 67: 369-379.
- Anderson, L.L., Tuntawiroon, W. and Ding, W.B. 1995. Coliquefaction of coal and waste polymers, In: *Coal Science: Proceedings of the Eighth International Conference on Coal Science*. Pajares, J.A. and Tascon, J.M.D. (eds), Elsevier, vol. 11, Amsterdam.
- Apaydın Varol, E., 2007. Farklı Biyokütlelere Değişik Isıl İşlemler Uygulanması Ve Elde Edilen Ürün Özelliklerinin Belirlenmesi, Anadolu Üniversitesi Doktora Tezi, Eskişehir, 14-25.
- Arabacıoğlu, B., 1991. Linyit ve asfaltit karışımlarının düşük sıcaklık pirolizi. Yüksek lisans tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Arenillas A., Rubiera F, Pis J, Cuesta M, Iglesias M, Jiménez A, I. Sua´rez-Ruiz, Thermal behaviour during the pyrolysis of low rank perhydrous coals. *J Anal Appl Pyrol* 2003;68:371–85.
- Austin, T., 1985. Shreve’s Chemical Process Industries. Chapter 5, Fifth edition.
- Ayla, H. S., 2000. Zonguldak kömürlerinin yüksek sıcaklık karbonizasyon ürünlerinin incelenmesi. Doktora Tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Ballice L., 2002. Classification of volatile products evolved from temperature-programmed pyrolysis of Soma-lignite and Şırnak-asphaltite from Turkey. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 63: 267-281.
- Barth, T., 1999. Similarities and differences in hydrolysis and source rocks, *Organic Geochemistry*, 30, 1495-1507.
- Bayrak, R., 2002. Pirolizle linyitlerin yüzey özelliklerinin ve adsorpsiyon kapasitelerinin değiştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi. Atatürk Üniversitesi, Erzurum
- Bridgwater, A.V. and Cottom, L.M., 1992. Opportunities for biomass pyrolysis liquids production and upgrading, *Energy & Fuels*, 6, 113-120.
- Bridgwater, A.V., 1990. Biomass pyrolysis technology. *Biomass for Energy and Industry*, 5th E.C. Conference, G. Grassi, G. Gosse and G. Dos Santos (eds), Elsevier Applied Sci., London and New York, 2: 489-496.
- Bridgwater, A.V., 1994. Catalysis in thermal biomass conversion, *Applied Catalysis, A General*, 116, 5-47.
- Bridgwater, A.V., 2003. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass, *Chemical Engineering Journal*, 91, 87-102.
- Bridgwater, A.V., Toft, A.J. and Brammer, J.G., 2002. A Techno-Economic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6, 181-248.
- Bridgwater, T., 2006. “Review Biomass for Energy”, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86:1755-1768.
- Chen, D., Zheng, Z., Fu, K., Zeng, Z., Wang, J., Lu, M., 2015. "Torrefaction of Biomass Stalk and Its Effect on the Yield and Quality of Pyrolysis Products", *Fuel*, Vol. 159, pp. 27–32.
- Cheng, Q., Brian Via, Jingxin Wang, John Zondlo, Primary Study of Woody Biomass and Coal for Energy Production Investigated by TGA-FTIR Analysis, *BioResources*, 2014, 9(2), 2899-2906.
- Çit, İ., 2007. Polimerlerin kömür pirolizine etkisinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.

- Dandik, L., 1996. Kullanılmış yağların pirolizi ile organik kimyasallar ve yakıt üretimi. Doktora Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Ekinci E, Okutan H., 1991. Piroliz-düşük sıcaklık karbonizasyonu, Kömür. Kural O. İstanbul: Özgün Ofset Matbaacılık A.Ş., 632.
- Elbeyli, I.Y., Pişkin, S., Sütçü, H., 2004, Pyrolysis Kinetics of Turkish Bituminous Coals by Thermal Analysis, Turkish J. Eng. Env. Sci. 28, 233-239.
- Encinar, J.M., Beltran, F.J., Ramiro, A. and Gonzales, J.F., 1998. Pyrolysis/Gasification of agricultural residues by carbon dioxide in the presence of different additives: Influence of variables, Fuel Processing Technology, 55, 219-233.
- Encinar, J.M., Beltran, F.J., Ramiro, A., Gonzales, J.F., 1995. Combustion kinetics of agricultural wastes. J. Chem. Tech. Biotech. 64: 181-187.
- F. Saloojee, Kinetics of pyrolysis and combustion of a south african coal using the distributed activation energy model, 2011, Master of Science, University of the Witwatersrand, Johannesburg.
- Fogler, H.S., 1996. Elements of Chemical Reaction Engineering, John Wiley and Sons Inc., London, 241-249.
- Goyal, H.B., Seal, D., Saxena, R.C., 2006. Bio-fuels from thermochemical onversion of renewable resources: a review. Renewable and Sustainable Energy Reviews. doi:10.1016/j.rser.2006.07.014.
- Gürleyik, E., 2006. Fosil kaynakların yağlı tohumlar ile birlikte pirolizi ve ürünlerin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Haykiri-Acma, H. Yaman, S. 2010. Interaction between biomass and different rank coals during co-pyrolysis Renewable Energy 35, 288-292.
- Kambo, H. S., Dutta, A., 2015. "A Comparative Review of Biochar and Hydrochar in Terms of Production , Physico-Chemical Properties and Applications", Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 45, pp. 359–378.
- Kan, T., Strezov, V., Evans, T. J., 2016. "Lignocellulosic Biomass Pyrolysis: A Review of Product Properties and Effects of Pyrolysis Parameters", Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 57, pp. 126–1140.
- Karaca, F., 2000. Soma linyitinin biyokütlesel bir atıkla ortak işlenmesi ve sıvılaştırma verimlerinin incelenmesi. Doktora Tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Kopuz, D., 2011. Kömür-biyokütle karışımlarının yanma davranımlarının İncelenmesi. Journal of Strategic Studies, 34(2), 5. <https://doi.org/10.1080/01402390.2011.569130> (Ziyaret Tarihi: 22 Ekim 2018).
- Krishnaswamy, S., R.D. Gunn, and P. K. Agarwal., 1996. Low-temperature oxidation of coal 2. An experimental and modelling investigation using a fixed-bed isothermal flow reactor. Fuel 75 (3):344–52. doi:10.1016/0016-2361(95)00177-8.
- Kural, O., 1990. Kömür kimyası ve teknolojisi. Kurtiş Matbaası, İstanbul.
- Kuzuluk, E., 2014. Farklı miktar ve özellikteki kömür yığınlarının kendiliğinden Yanma davranışları, önlenmesi ve önceden tespit edilmesine bir örnek; Çayırhan kömür stokları. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 3–4.
- Li, B., G. Chen, H. Zhang, and C. Sheng. 2014. Development of non-isothermal TGA-DSC for kinetics analysis of low temperature coal oxidation prior to ignition. Fuel 118:385–91. doi:10.1016/j.fuel.2013.11.011.
- Li, Z., Dameng Liu, Yidong Cai, Yanbin Yao and Hui Wang Pore structure and compressibility of coal matrix with elevated temperatures by mercury intrusion porosimetry, Dong, L., Ziming Wang,1 Yadong Zhang,1 Junyu Lu,1 Enhui Zhou , 1 Chenlong Duan, and Xiaoqiang Cao, Study on Pyrolysis Characteristics of Coal and Combustion Gas Release in Inert Environment Energy Exploration & Exploitation, 33(6), 2015, 809–826.

- Meng, A., Zhou Hui, Qin Lin, Zhang Yanguo, Li Qinghai, Quantitative and kinetic TG-FTIR investigation on three kinds of biomass pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 104 (2013) 28–37.
- Miller B.G., 2005. *Coal Energy Systems*. San Diego, USA: Elsevier Academic Press.
- Minkova, V., Razvigorova, M., Goranova, M., Ljutzkanov, L., Angelova, G., 1990. Effect of water vapour on the pyrolysis of fuels. *Fuel* 70: 713-719.
- Mishra, V., M. Sharma, S. Chakravarty, and A. Banerjee., 2016. Changes in organic structure and mineral phases transformation of coal during heat treatment on laboratory scale. *International Journal of Coal Science & Technology* 3 (4):418–28. doi:10.1007/s40789-016-0153-y.
- Mohan, D., Pittman, C.U., Steele, P.H., 2006. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *Energy & Fuels* 20: 848-889.
- Mohan, M., Bartkuhn, M., Herold, M., Philippen, A., Heinel, N., Bardenhagen, I., Leers, J., White, R.A.H., Renkawitz-Pohl, R., Saumweber, H., Renkawitz, R., 2007. “The Drosophila insulator proteins CTCF and CP190 link enhancer blocking to body patterning,” <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17805343>.
- Nie, F., Tao Meng and Qiumin Zhang, *Pyrolysis of Low-Rank Coal: From Research to Practice*, Intech, 2017, 319-339. <http://www.intechopen.com/books/pyrolysis>
- Norgate, T., Haque, N., Somerville, M., Jahanshahi, S., 2012. "Biomass as a Source of Renewable Carbon for Iron and Steelmaking", *ISIJ International*, Vol. 52(8), pp. 1472–1481.
- Odeh A.O., *Pyrolysis: Pathway to Coal Clean Technologies*, Pyrolysis, 2017, Chapter 13, Intech Open. <http://dx.doi.org/10.5772/67287>.
- Odeh A.O., *Pyrolysis: Pathway to Coal Clean Technologies*, *Pyrolysis: Pathway to Coal Clean Technologies*. <http://dx.doi.org/10.5772/67287>.
- Ozbas, K.E. 2008. Effect of particle size on pyrolysis characteristics of Elbistan lignite, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 93, 2, 641–649
- Özdoğan S, Karaosmanoğlu F., 1998. Kömürün pirolizi, Kömür Özellikleri, Teknolojisi ve Çevre İlişkileri. Kural O. İstanbul: Özgün Ofset Matbaacılık A.Ş, 1998; 497-509.
- Özgen, S., 2014. Linyit kömürlerinden organik kükürdün uzaklaştırılabilirliğinin Araştırılması. *British Journal of Psychiatry*, 205(01), 76–77. <https://doi.org/10.1192/bjp.205.1.76a> (Ziyaret Tarihi: 22 Ekim 2018).
- Prabhakar, A., Sadhukhan Anup Kumar, Mallick Roni, and Parthapratim Gupta, Study of pyrolysis kinetics and characterization using TG-FTIR, GC, and BET using high ash Indian sub-bituminous coal, in press, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, And Environmental Effects*. <https://doi.org/10.1080/15567036.2019.1704311>
- Pişkin, S., 1990. Kömürün fiziksel ve kimyasal özellikleri, kömür kimyası ve teknolojisi, Kural, O. (ed.), İstanbul.
- Raymond, C.J., 2015, Investigation of Spontaneous Combustion Inhibition of Coal Fires Utilizing Differential Scanning Calorimetry and Thermogravimetric Analysis, Kennesaw State University, Master of Science in Chemical Sciences. Paper 2.
- Snape, C.E., 1991. Similarities and differences of coal reactivity in liquefaction and pyrolysis. *Fuel*, 70, 285-288.
- Solomon P.R., Serio M.A., Suuberg E.M. Coal pyrolysis: experiments, kinetic rates and mechanisms. *Prog Energy Combust Sci* 1992;18(2):133–220.
- Suelves, I., La'zaro, M.J. and Moliner, R., 2002. Synergetic effects in the co-pyrolysis of samca coal and a model aliphatic compound studied by analytical pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 65, 197-206.

- Sychkov P.A, Jirnov B.S, Khajbullin A.A., 2009. Not fuel using of brown coal. *Oil and Gas Business*, 1-10.
- Taşçı, S., 1998. Linyit ve ayçiçeği yağının birlikte pirolizi. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Uzun, B.B., Pütün, A.E., Pütün, E., 2002. Pamuk çiğidi pres küspesinin doğal zeolit katalizörüyle pirolizine su buharı etkisinin incelenmesi. IV. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu. 16-18 Ekim, pp. 879-887.
- Uzun, D., 2002. "Linyit özellikleri, piroliz ve yakma koşullarının kükürtlü bileşiklerin davranışına etkisi", Doktora tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Veringa, H.J., 2005. Advanced techniques for generation of energy from biomass and waste, *ECN Biomass*, 1-7.
- Vyas, A., Chellappa T., Goldfarb J.L., Porosity development and reactivity changes of coal-biomass blends during co-pyrolysis at various temperatures, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 124 (2017) 79–88.
- Wang, H., B. Z. Dlugogorski, and E. M. Kennedy., 2002a. Kinetic Modeling of Low-Temperature Oxidation of Coal. *Combustion and Flame* 131:452–69. doi:10.1016/S0010-2180(02)00416-9.
- Wang, H., Z. Dlugogorski, and E. M. Kennedy., 2003a. Coal oxidation at low temperatures: Oxygen consumption, oxidation products, reaction mechanism and kinetic modelling. *Progress in Energy and Combustion Science* 29:487–513. doi:10.1016/S0360-1285(03)00042-X.
- Williams P.T. ve chishti, H.M., 2000. "Two stage pyrolysis of oil shale using a zeolite catalyst", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 55:217-234.
- Xu, Y., Yongfa Zhang, Yong Wang, Guojie Zhang, Lei Chen, Thermogravimetric study of the kinetics and characteristics of the pyrolysis of lignite, *Reac Kinet Mech Cat* (2013) 110, 225-235.
- Xu, Y., Zhang, Y., Zhang, G., Guo, F., Zhang, J., Li, G., Pyrolysis characteristics and kinetics of two Chinese low-rank coals, *J Therm Anal Calorim* (2015) 122:975–984.
- Yaman. S., 2004. "Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks", *Energy Convers. Manage*, 45:651-671.
- Yang J., Haixiang Chen, Weitao Zhao, Jianjun Zhou, TG-FTIR-MS study of pyrolysis products evolving from peat, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 117 (2016)296–309.
- Yıldız, Ö., 2017. Çözücü ekstraksiyonu ile Zonguldak kömüründen kül içeriği azaltılmış katı ekstraktların hazırlanması. Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 2–3.
- Yılmaz, B., 1994. Seyitömer bitümlü şist ve linyit karışımlarından piroliz yöntemi ile sentetik yakıt üretimi. Yüksek lisans tezi. Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir.
- Yu, J., John A. Lucas, Terry Wall, F., 2007. Formation of the structure of chars during devolatilization of pulverized coal and its thermoproperties: A review, *Progress in Energy and Combustion Science* 33, 135–170.
- Zansi, R., Sjöström, K., Björnbom, E., 1996. Rapid high temperature pyrolysis of biomass in a free-fall reactor, *Fuel*, 75, 545-550.
- Zellagui, S., Schönnenbeck, C., Zouaoui-Mahzoul, N., Leysens, G., Authier, O., Thunin, E., Brilhac, J. F., 2016. "Pyrolysis of Coal and Woody Biomass under N₂ and CO₂ Atmospheres using a Drop Tube Furnace - Experimental Study and Kinetic Modeling", *Fuel Processing Technology*, Vol. 148, pp. 99–109.
- Zhang D., 2005. Thermal decomposition of coal. *Encyclopedia of Life Supp. Systems (EOLSS)*, 261-267.

Zhang, K., Yan Li, Zihua Wang, Qian Li, Ronald Whiddon, Yong H, Kefa Cen, Pyrolysis behavior of a typical Chinese sub-bituminous Zhundong coal from moderate to high temperatures, Fuel 185 (2016) 701–708



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı:	Murat FİDAN
Doğum tarihi:	17.10.1992
Doğum Yeri:	Erzurum
Uyruğu:	Evli
Adres:	
Tel:	
E-mail:	
Eğitim	
Lise:	Özel Final Lisesi(2010)
Lisans:	Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği (2011-2017)
Yüksek lisans:	Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Proses ve Reaktörler Anabilim Dalı (2017-2020)
Doktora:	
Yabancı Dil Bilgisi	
İngilizce:	İyi
Almanca:	-
Rusça:	-
Diğer	
Üye Olunan Mesleki Kuruluşlar	
Tezden Üretilmiş Yayınlar	