

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

LİNYİT – BİTÜMLÜ ŞİST KARIŞIMLARININ PİROLİZİ

Uğur HAYTA

KİMYA ANABİLİM DALI

ANKARA

2010

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Uğur HAYTA tarafından hazırlanan “**Linyit – Bitümlü Şist Karışımlarının Pirolizi**” adlı tez çalışması 17/02/2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Muammer CANEL

Jüri Üyeleri:

Başkan: Prof. Dr. Muammer CANEL
Ankara Üniversitesi Kimya A.B.D.

Üye : Doç. Dr. Ali SINAĞ
Ankara Üniversitesi Kimya A.B.D.

Üye : Doç. Dr. Ali KARADUMAN
Ankara Üniversitesi Kimya Mühendisliği A.B.D.

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof.Dr.Orhan ATAKOL

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

LİNYİT – BİTÜMLÜ ŞİST KARIŞIMLARININ PİROLİZİ

Uğur HAYTA

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Muammer CANEL

Petrol, doğal gaz gibi fosil enerji kaynaklarının gün geçtikçe tükenmekte olması bunların yerini alabilecek alternatif kaynakların araştırılması yönündeki çalışmaları hızlandırmıştır. Sentetik sıvı yakıtlara ve organik kimyasal maddelere kaynak oluşturan petrol türevi hammaddelere gereksinim giderek artmaktadır. Bu gereksinimleri karşılayacak alternatif enerji kaynaklarından olan linyit ve bitümlü şistler, ülkemizde en büyük katı fosil yakıt rezervlerimizi oluşturmaktadır.

Bu çalışmada fosil enerji kaynaklarından olan Balıkesir Dursunbey linyiti ve Seyitömer bitümlü şistin sabit yataklı bir reaktörde ayrı ayrı pirolizi ve birlikte pirolizi gerçekleştirilmiştir.

Piroliz işlemlerinin ilk aşamasında Balıkesir Dursunbey linyiti ve Seyitömer bitümlü şistin ayrı ayrı 400 °C, 500 °C, 600 °C ve 700 °C’ deki sıcaklıklarda pirolizi gerçekleştirilmiştir.

Piroliz işlemlerinin ikinci aşamasında ise, 1/1, 1/2, 2/1 ağırlık oranlarındaki linyit / bitümlü şist karışımlarının 400°C, 500°C, 600°C ve 700°C sıcaklıklarında birlikte pirolizi gerçekleştirilmiştir. Deneylerde ısıtma hızı, parçacık boyutu ve inert gaz akışı sabit tutulmuştur. Deneysel çalışmalar sonucunda sıvı, katı, gaz ürün verimleri hesaplanmış, verimler üzerine piroliz sıcaklığı ve linyit bitümlü şist oranının etkileri incelenmiştir.

Çalışmalarda elde edilen sıvı ürününün GCMS ve FT-IR spektrumları alınmış artık kokun elemental analizleri gerçekleştirilmiştir. Balıkesir Dursunbey linyiti Seyitömer bitümü şistin 2:1 oranında 600 °C’de birlikte pirolizinde en yüksek sıvı ve gaz verimine ulaşılmıştır.

Genel olarak linyit ve bitümlü şistlerin birlikte pirolizinin, linyit ve bitümlü şistin ayrı ayrı pirolizine göre daha olumlu etki yaptığı ve dönüşüm oranını artırdığı ortaya konulmuştur.

Şubat 2010, 77 sayfa

Anahtar Kelimeler: Piroliz, linyit, bitümlü şist, birlikte piroliz, fosil yakıt

ABSTRACT

Master Thesis

COPYROLYSIS OF LIGNITE – OIL SHALE MIXTURES

Uğur HAYTA

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof.Dr. Muammer CANEL

The decrease in the source of energy like petroleum, natural gases etc, fastened the researches to find alternative sources that can replace these energy sources. The need for raw materials denved from petroleum that is used for synthetic liquid fuels and organic chemical substances is increasing. In our country, there are many alternative fuel reserves that can be used for this purpose. There are lignite and oil shale.

In this study, the pyrolysis with lignite of Balıkesir Dursunbey and oil shale of Seyitömer were studied.

In the first step of pyrolysis experiment, pyrolysis of the lignite of Balıkesir Dursunbey and oil shale of Seyitömer were carried out separately at temperatures 400 °C, 500 °C, 600 °C and 700°C.

In the second step of copyrolysis, 1/1, 1/2, 2/1 proportions of weight mixture of lignite and oil shale were carried out at temperatures of 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C. With the experimental studies, liquid, solid and gas products were calculated and the effects of pyrolysis heat and the ratio of lignite and oil shale on efficiency were investigated.

By the studies, the characterizations of oils were done by GC-MS spectroscopy, FT-IR analysis. At 600 °C with the copyrolysis of Balıkesir Dursunbey lignite and Seyitömer oil shale, the highest liquid and gas efficiency achieved.

Generally it was shown that the oils produced by the copyrolysis of oil shale and lignite could be used as synthetic fuels.

February 2010, 77 pages

Key Words: Pyrolysis, lignite, oil shale, copyrolysis, fossil fuel

TEŞEKKÜR

Danışmanlığımı üstlenen, tezimin her aşamasında destek ve yardımını esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Muammer CANEL'e;

Çalışmalarımı süresince beni yönlendiren, tezimin gerçekleşmesi için çalışma ortamının hazırlanmasında büyük emekleri olan ve zaman açısından her türlü fedakarlığı gösteren Doç. Dr. Ali SINAG'a;

Tez çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan, çalışmalarımın en küçük ayrıntısına kadar titizlikle ilgilenen, her aşamada yardımlarını gördüğüm Araş. Gör. Pınar BOZKURT'a;

Tez çalışmalarımında grafiklerin tasarım ve yazım aşamasında yardımcı olan değerli arkadaşım Endüstri Yüksek Mühendisi Kerem Murat KILIÇ'a;

Deneysel çalışmalarım ve analizlerin yapılması aşamasında ilgi ve yardımlarını gördüğüm Kimya Bölümü Öğretim Üyesi ve elemanlarına teşekkür ederim. Ayrıca bana her konuda destek olan aileme teşekkürlerimi sunarım.

Uğur HAYTA

Ankara, Şubat 2010

İÇİNDEKİLER

| | |
|---|------|
| ÖZET | i |
| ABSTRACT | ii |
| TEŞEKKÜR | iii |
| SİMGELER DİZİNİ | vi |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | vii |
| ÇİZELGELER DİZİNİ | viii |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. KURAMSAL TEMELLER | 6 |
| 2.1 Kömürün Tanımı | 6 |
| 2.2 Kömürün Oluşumu ve Sınıflandırılması | 6 |
| 2.3 Dünya'daki Durum ve Diğer Ülkelerle Kıyaslama | 11 |
| 2.3.1 Linyit | 11 |
| 2.4 Kömürün Yapısı ve Özellikleri | 14 |
| 2.4.1 Kömürün petrografik özellikleri | 14 |
| 2.4.2 Kömürün kimyasal özellikleri | 21 |
| 2.4.3 Kömürün fiziksel özellikleri | 21 |
| 2.5 Linyitlerin Genel özellikleri | 23 |
| 2.5.1 Dünya ve Türkiye'deki Taşkömürü ve Linyit Durumu | 25 |
| 2.5.2 Linyit tüketimi | 29 |
| 2.6 Bitümlü Şistlerin Tanımı ve Sınıflandırılması | 31 |
| 2.6.1 Bitümlü şistlerin özellikleri | 33 |
| 2.7 Türk Bitümlü Şistlerinin Özellikleri | 34 |
| 2.7.1 Seyitömer bölgesi bitümlü şistlerinin özellikleri | 34 |
| 2.7.2 Göynük bölgesi bitümlü şistlerin özellikleri | 34 |
| 2.8 Dünya'da ve Türkiye'deki Bitümlü Şist Rezervleri | 37 |
| 2.9 Bitümlü Şist ve Linyitlere Uygulanan Dönüşüm Süreçleri | 39 |
| 2.9.1 Fiziksel süreçler | 40 |
| 2.9.2 Isıl süreçler | 41 |
| 2.10 Piroliz ve Birlikte Piroliz | 41 |
| 2.10.1 Birlikte piroliz | 43 |

| | |
|--|-----------|
| 2.10.2 Pirolizi etkileyen faktörler..... | 44 |
| 2.10.3 Pirolizden elde edilen ürünler..... | 46 |
| 3. MATERYAL VE YÖNTEM..... | 47 |
| 3.1 Genel..... | 47 |
| 3.2 Piroliz İşlemi..... | 47 |
| 3.3 Deneyleerde Kullanılan Linyit ve Bitümlü Şist Örnekleri..... | 49 |
| 3.4 Piroliz Deneyleri..... | 49 |
| 3.5 Sinerjik Etki..... | 51 |
| 3.6 Piroliz Katranının İncelenmesi | 51 |
| 3.6.1 Piroliz Katranının FT-IR analizi..... | 51 |
| 3.6.2 Piroliz Katranının GC-MS analizi | 52 |
| 3.7 Artık Kokun Elementel Analizi..... | 52 |
| 4. BULGULAR VE TARTIŞMA..... | 53 |
| 4.1 Piroliz Sonuçları | 53 |
| 4.1.1 Balıkesir-Dursunbey linyiti piroliz sonuçları..... | 53 |
| 4.1.2 Seyitömer bitümlü şist piroliz sonuçları..... | 54 |
| 4.1.3 Balıkesir-Dursunbey linyiti ve Seyitömer bitümlü şistinin birlikte piroliz sonuçları..... | 55 |
| 4.2 Sinerjitik Etki..... | 57 |
| 4.3 Piroliz Katranının İncelenmesi..... | 59 |
| 4.3.1 Piroliz katranının FT-IR analizi | 59 |
| 4.3.2 Piroliz katranının GC-MS analizi | 61 |
| 4.4 Artık Kokun Elemental Analizi | 62 |
| 5. SONUÇ..... | 64 |
| KAYNAKLAR | 67 |
| EK 1 600°C’de pirolizden elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS sonuçları..... | 73 |
| ÖZGEÇMİŞ..... | 77 |

SİMGELER DİZİNİ

| | |
|-------|-------------------------------|
| BDL | Balıkesir – Dursunbey linyiti |
| SBŞ | Seyitömer bitümlü şisti |
| TKİ | Türkiye kömür işletmeleri |
| TEP | Ton eşdeğer petrol |
| FT-IR | Fourier transform infrared |
| T,t | Sıcaklık |
| GC | Gaz kromatografisi |
| MS | Kütle spektroskopisi |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | |
|---|----|
| Şekil 2.1 Kömür için önerilen temsili yapılar..... | 17 |
| Şekil 2.2 Linyitin muhtemel yapı modeli..... | 18 |
| Şekil 2.3 Bitümlü şist kerogeninin yapısı | 32 |
| Şekil 3.1 Piroliz deneylerinde kullanılan deney düzeneği..... | 48 |
| Şekil 4.1 Farklı sıcaklıklarda elde edilen sıvı faz için sinerjistik etkinin karışımın linyit içeriği ile değişimi..... | 58 |
| Şekil 4.2 BDL/SBŞ (1/1) karışımının pirolizinden elde edilen sıvı ürünün FTIR sonucu | 59 |
| Şekil 4.3 BDL/SBŞ (2/1) karışımının pirolizinden elde edilen sıvı ürünün FTIR sonucu | 60 |
| Şekil 4.4 BDL/SBŞ (1/2) karışımının pirolizinden elde edilen sıvı ürünün FTIR sonucu | 60 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| | |
|--|----|
| Çizelge 1.1 Dünya bitümlü şist, kömür, petrol ve doğalgaz rezervleri..... | 3 |
| Çizelge 2.1 Uluslararası Genel Kömür Sınıflandırılması..... | 9 |
| Çizelge 2.2 Çeşitli Ranklarda (Kömürleşme Derecelerinde) Kömür Özellikleri. | 10 |
| Çizelge 2.3 Dünya’da kahverengi kömür üretimi..... | 11 |
| Çizelge 2.4 Değişik yakıtların C, H, O, miktarları..... | 15 |
| Çizelge 2.5 Türkiye’de linyit rezervlerinin bölgesel dağılımı ve ortalama kimyasal özellikleri..... | 24 |
| Çizelge 2.6 Dünya birincil enerji tüketimleri..... | 25 |
| Çizelge 2.7 Dünya fosil yakıt rezervleri..... | 26 |
| Çizelge 2.8 2004 Yılı itibariyle Dünya kömür rezervleri..... | 27 |
| Çizelge 2.9 Fosil yakıtların tükenme ömürleri..... | 28 |
| Çizelge 2.10 Bölgeler ve ülkeler itibari ile kömür üretimleri..... | 29 |
| Çizelge 2.11 Kullanım alanlarına göre OECD ülkelerinde linyit tüketimi..... | 30 |
| Çizelge 2.12 Bazı OECD ülkelerinde elektrik üretimi ve ısınma amaçlı linyit tüketimi..... | 30 |
| Çizelge 2.13 Yıllar itibariyle Türkiye linyit tüketim miktarları..... | 31 |
| Çizelge 2.14 Dünya bitümlü şist rezervleri..... | 38 |
| Çizelge 2.15 Türkiye’de bulunan bitümlü şist yatakları ve rezerv durumları.... | 38 |
| Çizelge 2.16 2000 Yılı Dünya kömür üretimi..... | 39 |
| Çizelge 4.1 Linyit piroliz sonuçları..... | 53 |
| Çizelge 4.2 Bitümlü şist piroliz sonuçları..... | 54 |
| Çizelge 4.3 Linyit – Bitümlü Şist karışımlarının piroliz sonuçları (400 ° C)..... | 55 |
| Çizelge 4.4 Linyit – Bitümlü Şist karışımlarının piroliz sonuçları (500 ° C)..... | 56 |
| Çizelge 4.5 Linyit – Bitümlü Şist karışımlarının piroliz sonuçları (600 ° C)..... | 56 |
| Çizelge 4.6 Linyit – Bitümlü Şist karışımlarının piroliz sonuçları (700 ° C)..... | 56 |
| Çizelge 4.7 Balıkesir-Dursunbey linyitinin 600 °C’de pirolizinden elde edilen artık kokun elementel analiz sonucu..... | 62 |
| Çizelge 4.8 Seyitömer bitümlü şistin 600 °C’de pirolizinden elde edilen artık kokun elementel analiz sonucu..... | 63 |
| Çizelge 4.9 BDL/SBŞ, 2/1 karışımının 600 °C’de pirolizinden elde edilen artık kokun elementel analiz sonucu..... | 63 |

1. GİRİŞ

Enerji, teknolojik gelişmelerin sürekliliğinin sağlanması ve insanların ihtiyaçlarının karşılanmasında gerekli olan temel gereksinimlerimizdendir. Ülkemizde ve dünyada hızla artan nüfus ve sanayi sektöründeki gelişmeler enerji tüketimini hızla arttırmaktadır. Günümüzde kullanılan çeşitli enerji kaynaklarının, gereksinimi karşılamaması, rezervlerin tükenmeye başlaması ve teknolojinin gelişmesi ile alternatif enerji kaynakları araştırılmaya ve enerji kaynaklarından ekonomik biçimde yararlanılmaya başlanmıştır.

Günümüzde enerji ihtiyacını karşılayan en önemli kaynak fosil yakıtlardır. Fosil yakıt sınıfında yer alan kömür, günümüzde petrol ve doğalgazla beraber güç üretimi, ısınma ve sanayide kullanılan bir yakıttır. Fosil yakıtlar sonludur, ancak mevcut kömür kaynaklarının ömrü petrol ve doğalgaza göre daha uzundur (Eken 2007).

BP'nin 2005 yılı dünya enerji istatistiklerinde 2004 yılı verilerine göre, kömür için toplam rezerv /üretim oranı 164 olup, bu oran petrol için oranın (40.5) yaklaşık 5 katı ve doğalgaz için oranın (66.7) yaklaşık üç katıdır (Zhang vd. 2007).

Ayrıca, petrol ve doğalgaz kaynaklarının aksine, kömür kaynaklarının yeryüzünde dağılımı daha homojendir. Türkiye'de petrol ve doğalgaz kaynakları az olmasına rağmen özellikle linyit olmak üzere önemli sayılabilecek kömür kaynaklarına sahiptir. Türkiye'de linyit rezervleri 8.375 milyar tondur (Özdoğan vd. 1998).

Bugün dünyada mevcut enerjiyi fazla üretimle artırmak yerine zaten sınırlı olan enerji kaynaklarının rasyonel kullanılmasını sağlayarak enerji tasarrufu sağlanmakta ve mevcut enerjiyi daha verimli hale getirmek düşüncesi hakim olmaktadır. Bütün dünyada bu düşünce hakimken Türkiye'de kullanılmayan enerji miktarı ise bir hayli büyük boyutlardadır (Şensöz 1994).

Ülkemiz enerji yönünden önemli ölçüde dışa bağımlı ülkeler arasında yer almaktadır. Fosil yakıtların ülke tüketimini karşılayamaması nedeniyle, ham petrol 1961 yılından itibaren, taş kömürü 1973 yılından itibaren, doğalgaz da 1987 yılından itibaren ithal edilmektedir. Kullanılan enerjinin %62'sini, petrolün %90'ını ithal eden ülkemizin dışa bağımlılığını azaltmak için sahip olduğumuz katı fosil yakıt kaynaklarını, doğalgaz ve petrol eksikliğini giderecek bir şekilde değerlendirmek durumundayız.

Fosil yakıtların kullanım ömrüne bakıldığı zaman, petrolün 30-40 yıl, doğalgazın 50-60 yıl, kömürün 200 yılın üzerinde yetebileceği tahmin edilmektedir (Taflan 2003). Bu bilgiden yola çıkarak en çok ve en uzun süre kullanılacak kaynağın kömür olduğunu söyleyebiliriz. 2000 yılı verilerine göre yaklaşık 8.3 milyar ton linyit, 1.3 milyar ton bitümlü kömür rezervi bulunmaktadır. Türkiye'nin hemen hemen her bölgesinde linyit oluşumlarına rastlanmaktadır. En büyük rezerv 3.5 milyar ton ile Elbistan'da bulunmaktadır. Diğer büyük rezervler Orta ve Kuzey Batı Anadolu ve Ege bölgesindedir. Linyit rezervi açısından zengin bir ülke olmamıza karşın yüksek değerli linyitlerimizin miktarı azdır. Nem ve kül içeriği yüksek olan, düşük ısı değerli linyitlerin miktarı ise toplam rezervlerin büyük bir kısmını oluşturmaktadır. Yüksek kalitede linyitler ev ısıtmasında ve endüstride kullanılmaktadır. Düşük kalitedeki linyitler ise daha çok termik santrallerde kullanılmaktadır (Çit 2007). Türkiye'de toplam linyit rezervleri içinde %17.3 oranında bulunan alt ısı değeri 3000 kcal / kg'ın üzerindeki iyi kalitede olan linyitlerin bir süre sonra artan ihtiyacı karşılayamayacağını anlaşılması üzerine, kül ve nem oranı yüksek düşük ısı değerli linyitlerimizi yüksek verimle elektrik enerjisine dönüştürme çalışmalarının yanı sıra, kimyasal hammadde sektörü için de çalışmalar hızlandırılmaktadır. Ham petrol girdisine dayalı şekilde çalışan prosesler için hammadde olarak "sentetik ham petrol" denilen kömür katranı üretimi çalışmaları yapılmaktadır.

Kömürün gerek sıvı yakıt, gerekse kimyasal hammadde gereksinimlerini karşılamak üzere, yüksek enerji yoğunluğu olan, kolayca depolanıp taşınabilecek ve çevre kirliliğini azaltacak sıvılara dönüştürülmesi olan "kömür sıvılaştırma" işleminde, kömürün, hidroaromatik yapısı parçalanarak, oluşan kararsız parçacıklar kararlı hale getirilmektedir. Isıl parçalanmaya dayanan en basit sıvılaştırma yöntemi pirolizdir

(Arabacıoğlu 1991).

Öte yandan “ısıtıldıklarında petrol veren kayaçlar” olarak tanımlanan bitümlü şistler kömürden sonra en önemli alternatif kaynak olarak görülmektedir. Bitümlü şistler, petrol, kömür, doğalgaz gibi diğer kaynaklarla karşılaştırıldığında rezerv bakımından ikinci sırayı almaktadır. Çizelge 1.1’de bu konuda karşılaştırmalı bazı bilgiler verilmiştir.

Çizelge 1.1 Dünya bitümlü şist, kömür, petrol ve doğalgaz rezervleri (Anonymous 2002)

| Kaynak | Ton (x 10⁹) | Varil (x 10⁹) |
|---------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| Bitümlü şist | 3.100 | 22.700 |
| Kömür | 11.100 | - |
| Petrol | 400 | 3.000 |
| Doğalgaz | 200 | - |

Görüldüğü gibi, mevcut bitümlü şist kaynaklarının işlenmesi ile 22 x 10⁹ varil şist petrolü üretilebilecektir.

Son yıllarda ABD, Kanada, Avustralya, Çin Halk Cumhuriyeti gibi bitümlü şist rezervi bulunan birçok ülkede çalışmalar tekrar yoğunlaştırılmıştır. 5 milyar ton gibi oldukça önemli bitümlü şist rezervlerine sahip olan ülkemizde de bu alanda çalışmaların hızlandırılması büyük önem taşımaktadır. Bitümlü şistlerin sıvılaştırma potansiyellerinin, kömür ve linyite kıyasla daha yüksek olması yapay petrol üretiminde kullanılabilirliğini kolaylaştırmaktadır (Şensöz 1994).

Enerji kaynaklarımızın önemli bir kısmını oluşturan linyit ve bitümlü şistlerin kullanımı için yeni teknolojilerin incelenmesi ve geliştirilmesi gerekmektedir.

Türkiye’deki bitümlü şist rezervleri dikkate alındığında, ülkemiz ekonomisi için önemli bir değere sahip olduğu kolayca görülebilir. Ancak bu kaynakların kömürde olduğu gibi

yakılarak değerlendirilmesi evre kirliliği açısından uygun görülmemektedir. Bu doğrultudan yola çıkararak kömürden sonra düşünülebilecek fosil kaynakların başında gelen bitümlü şistlerin piroliz yöntemleri ile sıvılaştırma çalışmalarının yapılarak değerlendirilmesi büyük önem taşımaktadır. Piroliz işlemi, katı yakıtların inert ortamda ısıl parçalanmaya uğratılarak sıvı ve gaz ürünlere dnştrlme işlemi olarak tanımlanabilir. Düşük nitelikli yakıtlardan petrol üretimi konusunda ham petrolün yerini almaya en kuvvetli aday katı yakıtların pirolizidir.

Piroliz teknolojisinin basit oluşu ve ucuzluğu sıvılaştırma ve Fischer – Tropsch gibi alternatif teknolojilere üstünlük sağlamaktadır (şensöz 1994).

Linyit – bitümlü şist ile yapılan karışımların pirolizi sonucu (copyrolysis) bu iki grup arasında birbirlerini kuvvetlendirici etkenler olduğu görülmüştür (şensöz 1994).

Bu çalışmada lkemizdeki Balıkesir Dursunbey linyiti ve Seyitömer bitümlü şistlerin çeşitli proses şartlarında birlikte pirolizi gerçekleştirilerek sıvı ve gaz ürün verimleri yükseltilmeye çalışılmış ve elde edilen ürünlerin yapısı araştırılmıştır.

Deneysel alışmalarda Balıkesir Dursunbey linyiti ve Seyitömer bitümlü şisti hammadde olarak seçilmiş, bunların 400 C, 500 C, 600 C ve 700 C’da ayrı ayrı olarak pirolize ve aynı sıcaklıklarda Balıkesir Dursunbey linyit / Seyitömer bitümlü şist (BDL /SBş) ağırlıkça 1/2, 1/1 ve 2/1 olan karışımları birlikte pirolize tabi tutulmuştur. Bu sayede ısıl değeri düşük olan linyit ve bitümlü şistler birlikte değerlendirilerek sıvı ürün verimleri artırılmaya çalışılmıştır.

Deneysel inert atmosferde, sabit piroliz sisteminde gerçekleştirilmiştir. Linyit ve bitümlü şist numuneleri tanecik boyutu 1 mm den küçük olacak şekilde hazırlanmıştır. Sıcaklık ve linyit – bitümlü şist oranları değiştirilerek bunların ürün verimlerine etkisi ve sinerjistik etkisi incelenmiştir.

Böylece Balıkesir Dursunbey linyiti ve Seyitömer bitümlü şistleri için en uygun piroliz koşulları araştırılmıştır.

Deneyisel çalışmalarda elde edilen artık kokun elemental analizi yapılmış, sıvı ürünlerin IR spektrumları ve GC-MS analizleri gerçekleştirilerek yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Kömürün Tanımı

Kömür, çoğunlukla lignoselülozik esaslı, değişik oranlarda organik ve inorganik bileşenler içeren, farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip, biyolojik ve jeolojik süreçler sonucu meydana gelen tortul bir kayadır. Temel yapısı organik ve inorganik olmak üzere iki ana kısımdan oluşur (Uzun 2002). Organik yapısı C, H, O ve az miktarda da kükürt ve azottan oluşmakta iken inorganik yapısı, nem ve mineraller ihtiva etmektedir (Çit 2007).

Kömür, petrol gibi yoğun olarak karbon ve hidrojenen oluşmasına karşın petrole kıyasla daha düşük hidrojen ve daha yüksek karbon içeriğinden dolayı katı halde bulunmaktadır (Anderson 1995). Kömürler yakıt hammaddesi olarak kullanılabilirler gibi çeşitli kimyasalların üretiminde ve kok yapımında da kullanılabilirler (Çit 2007).

2.2 Kömürün Oluşumu ve Sınıflandırılması

Kömürleşme süreci, nem içeriği, kül ve uçucu madde içeriği, sabit karbon miktarı, kükürt ve mineral madde içeriklerinin yanısıra bitki kalıntılarının doğası, yer altında gömülme, jeolojik ve petrografik şartlara bağlı olarak çok farklılık gösterirler. Doğada köken, yapı, doku ve bileşenleri açısından birbirinin tamamen aynı iki kömüre rastlamak hemen hemen olanaksızdır. Bu durum bir çok ülkede kömürlerin birbirine benzer özellikler ve yakın değerler temelinde sınıflandırılmasını zorunlu kılmıştır. Kömür üretimi, kullanımı ve teknolojisinde ileri ülkeler öncelikle kendi kömürlerinin özelliklerine göre bir sınıflama yaptıkları gibi uluslararası genel bir sınıflama için ortak standartlar da geliştirmişlerdir (Tekeş 2007).

Kömürün oluşması için her şeyden önce büyük miktarlarda bitkiye ihtiyaç vardır. Çok sayıda ve farklı türlerdeki bitkilerden meydana gelen kömür, böylece heterojen bir yapı

oluşturur. Kömürün oluşmasında rol oynayan önemli bir etken de iklim şartlarıdır. Bu gün yeryüzünde kilometrelerce alana yayılmış kömür kaynaklarının bulunuyor olmasına neden olarak bu geniş alanlar boyunca iklimin değişmemiş olması gösterilmektedir (Schapiro ve Gray 1970).

Kömür daha çok rutubetli, tropikal iklime sahip, su ile büyüyen bitkilerin bulunduğu ortamlarda oluşmaktadır. Aynı şekilde kömürün oluşması için geçirgenliği zayıf havza ve bataklıklara da ihtiyaç vardır. Bitkilerin hava ile teması sonucunda bozunmalarını önlemek için üzerlerinin yeterli miktarlarda su ile örtülmesi gereklidir. Bitkiler üst üste yığılarak gittikçe kalınlaşan tabakaları oluşturmuşlardır (Tekeş 2007).

Bitkilerin kömürlere dönüşümü sırasında meydana gelen olayları

- turbaların oluşumu
- turbaların kömüre dönüşümü

şeklinde iki başlık altında toplayabiliriz.

Turbaların Oluşumu

Turba oluşumu, bataklıklarda yetişen bitkilerin öldükten sonra yıkılıp aynı yerde birikmeleri ile gerçekleşir. Bitki artıklarının bataklık ortamında bakteriler tarafından biyokimyasal bozunmaya uğraması sonucu, hümik asit ve türevleri oluşur ve organik kütlelerin aromatikliği artar. Bozunma durduğunda karbon içeriği genellikle %40-50'den % 60'ın üzerine çıkarken oksijen içeriği de azalır. Ayrıca bu aşamada, bataklık suyunda bulunan inorganik maddeler bitki artıklarının arasına girer. Böylece turba yapısına benzer yapıya dönüşen bitki artıkları zamanla yer kabuğunun derinliklerine çöker.

Turbaların Kömüre Dönüşümü

Turbanın kimyasal olarak kömüre dönüşmesi çok karmaşık bir süreçtir. İlk kademede oluşan turbanın su ve çamurla tamamen kaplanmasıyla ikinci kademe başlar ve bundan

sonraki kademede tamamen abiyotik bir değişim olan kütlenin kompaktlaşması, dehidrojenasyonu, bir seri uçucu madde uzaklaşması ve kondenzasyon tepkimeleri gerçekleşir. Bu tepkimeler ile -OH, -COOH, -OCH₃ ve -CH₃ grupları ayrılır. Kondenzasyon tepkimeleri sonunda mol kütlesi gittikçe artan ürünler oluşur. Bu tepkimeler kömür yataktan çıkarılincaya kadar devam eder ve uygun koşulların bulunduğu hallerde de antrasit oluşur (Tekeş 2007).

Turbalarda meydana gelen kimyasal değişiklikler esnasında rutubet azalmakta, karbondioksit ve metan gazları çıkarak karbonca zenginleşme olmaktadır. Kimyasal tepkimelerin meydana geldiği zaman aralığının uzunluğu ile organik moleküllerin maruz kaldığı basınç ve sıcaklık, kömürleşmenin derecesini, diğer bir deyişle kömürün olgunluk derecesini belirler. Prosesin bu safhalardan herhangi birinde durması sonucunda; en azdan en çok olgunluğa doğru sırası ile linyit, alt bitümlü kömür, bitümlü kömür ve antrasitler meydana gelir (Tekeş 2007).

Bu kimyasal dönüşümün başlıca ısı etkisiyle olduğu kabul edilmektedir. Basınç fiziksel özelliklerin değişiminde etkilidir ve bazı hallerde de kütleyi sıkıştırarak kimyasal tepkimelerin daha kolay yürümesini sağlar. Isı, metamorfik aşamanın hızı üzerinde farklı etki gösterir. En çok karşılaşılan ve normal metamorfizm olarak nitelendirilen kömür oluşumunda gerekli olan ısı, yeryüzünün kendi içinden sağlanır ve farklı bölgelerde farklı değerler verir. Bu nedenle coğrafi olarak birbirinden ayrı bölgelerde bulunan birbirlerine benzeyen kömür yatakları değişik olgunluk derecesine erişmişlerdir. Jeolojik araştırmalar kömür yatağı üzerindeki katman kalınlığının 1000-2000 m arasında olmasının, karbon içeriğinin % 60'tan % 80-85'e çıkmasına neden olabileceğini göstermiştir. Nadiren görülmekle beraber yerel ısı kaynaklarının etkisi ile normal metamorfizm hızlanmıştır. Bu şekilde bölgesel metamorfizme, özellikle erimiş magmanın kömür yataklarının bulunduğu katmanlara sızdığı ve kuvvetli tektonik değişimler sonucunda dağların oluştuğu bölgelerde rastlanmaktadır (Berkowitz 1979). Basıncın kömür oluşumuna katkısı, kömür yataklarında katmanları etkileme derecesine bağlı olarak değişir. Basıncın etkisiyle katmanların daha az geçirgen olduğu durumlarda olgunlaşma sırasında oluşan gaz ürünler uzaklaşamayacağından, metamorfik değişim gecikir. Diğer taraftan tektonik değişimler sonucunda katmanlarda oluşabilecek

çatlaklardan gaz ürünlerin uzaklaşması kolaylaşacağından metamorfik değişim hızlanır. Sonuç olarak kömürleşme derecesi ve kömürleşme farklılıkları; kömürü oluşturan bitkilerin türü, biyokimyasal olarak bozunma dereceleri, metamorfik aşama, sıcaklık ve basıncın büyüklüğü ve etkime süresi ve jeolojik yapının özelliği gibi çeşitli etmenlere bağlıdır (Tekeş 2007).

Değişik tipte kömürlerin kullanım amaçlarına göre uluslararası sınıflandırılmasında: ilk olarak 1957 yılında çeşitli ülkelerden üyelerin oluşturduğu Uluslararası Kömür Kurulu'nca bir çok ülkeden temin edilen numuneler üzerinde yapılan çalışmalar, Uluslararası Standartlar Örgütü (ISO) tarafından da desteklenerek genel bir sınıflama yapılmıştır. Bu sınıflamada; ısı değer, uçucu madde içeriği, sabit karbon miktarı, koklaşma ve kekleşme özellikleri temel alınarak sert ve kahverengi kömürler iki farklı sınıfa ayrılmıştır. Çizelge 2.1'de uluslararası genel kömür sınıflandırılması verilmiştir.

- a) Sert kömürler; ıslak ve külsüz bazda 5.700 kcal/kg'ın üzerinde ısı değerindedir. Uçucu madde içeriği, ısı değer ve koklaşma özelliklerine göre alt sınıflara ayrılır.
- b) Kahverengi kömürler; ıslak ve külsüz bazda 5.700 kcal/kg'ın altında ısı değerine sahiptir. Toplam nem içeriği ve ısı değerlerine göre alt sınıflara ayrılır.

Çizelge 2.1 Uluslararası Genel Kömür Sınıflandırılması (Anonymous 1983)

| A. SERT KÖMÜRLER | B. KAHVERENGİ KÖMÜRLER |
|--|--|
| 1. KOKLAŞABİLİR KÖMÜRLER (Yüksek fırınlarda kullanım için kok üretimine uygun kalitede) | 1. ALT BİTÜMLÜ KÖMÜRLER (4.165 - 5.700 kcal/kg arasında ısı değerinde olup topaklaşma özelliği göstermez) |
| 2. KOKLAŞMAYAN KÖMÜRLER a) Bitümlü Kömürler b) Antrasit | 2. LİNYİT (4.165 kcal/kg'ın altında ısı değerinde olup topaklaşma özelliği göstermez) |

Uluslararası kömür sınıflamasında kabul edilen diğer bir sınıflandırma işlemi ise Kömürün Rank Sınıflandırmasıdır (Kömürleşme Derecesi Sınıflandırması). Bu sınıflandırmada karbon içeriği temel değişkendir. Yüksek ranklı (kömürleşme derecesi yüksek) kömürlerde uçucu madde içeriği, düşük ranklı (kömürleşme derecesi düşük) kömürlerde ise ısı değer baz alınarak sınıflandırılmıştır. Çizelge 2.2’de kömür rank sınıflaması ve özellikleri gösterilmiştir.

Çizelge 2.2 Çeşitli Ranklarda (Kömürleşme Derecelerinde) Kömür Özellikleri (Tsai 1982)

| Rank (Kömürleşme Derecesi) | UÇUCU MADDE İÇERİĞİ % Kütle (Islak - Külsüz) | KARBON İÇERİĞİ % Kütle (Islak - Külsüz) | ISIL DEĞER kcal/kg (Külsüz) | NEM İÇERİĞİ % Kütle |
|-----------------------------------|---|--|--|--------------------------------|
| 1. LİNYİT | 69-44 | 76-62 | 4611-3500 | 52-30 |
| 2. ALT BİTÜMLÜ | 52-40 | 80-71 | 6390-4611 | 30-12 |
| 3. BİTÜMLÜ | | | | |
| a) Yüksek Uçuculu-B | 50-29 | 86-76 | 7222-5833 | 15-2 |
| b) Yüksek Uçuculu-C | - | - | - | - |
| c) Yüksek Uçuculu-A | 49-31 | 88-78 | 7778 | 5-1 |
| d) Orta Uçuculu | 31-22 | 91-86 | 7778 | 5-1 |
| e) Düşük Uçuculu | 22-14 | 91-86 | 7778 | 5-1 |
| 4. ANTRASİT | 14-2 | - | 7778 | 5-1 |

2.3 Dünyadaki Durum ve Diğer Ülkelerle Kıyaslama

2.3.1 Linyit

Dokuzuncu 5 Yıllık Kalkınma Planı Dönemini temsilen 2002 ve 2003 yılları, Dünya’da "kahverengi kömür (brown coal)" üretimi, çeşitli ülke ve ülke grupları itibariyle çizelge 2.3’de verilmiştir.

Çizelge 2.3 Dünya’da kahverengi kömür üretimi (Milyon Ton) (Anonymous 2004)

| ÜLKELER | 2002 | 2003 |
|---------------------------|-------|-------|
| Dünya Toplamı | 882,0 | 886,4 |
| OECD Ülkeleri Toplamı | 621,3 | 612,2 |
| Avustralya | 68,6 | 64,6 |
| Kanada | 37,0 | 35,6 |
| Almanya | 181,8 | 179,1 |
| Polonya | 58,2 | 60,9 |
| Yunanistan | 70,5 | 68,3 |
| İspanya | 12,3 | 11,2 |
| Türkiye | 51,1 | 46,3 |
| A.B.D. | 74,8 | 78,4 |
| Diğer OECD Ülkeleri | 67,0 | 67,8 |
| OECD Dışı Ülkeler Toplamı | 260,7 | 274,2 |

NOT: Kahverengi tanımına linyit ve tüm düşük dereceli kömürler girmektedir

2003 yılında Dünya linyit üretimi 886,4 milyon ton olarak gerçekleşmiştir. En yüksek üretim 179,1 milyon ton ile Almanya’da yapılmıştır. Almanya’yı, 78,4 milyon ton ile ABD ve Rusya, 68,3 milyon ton ile Yunanistan, 64,6 milyon ton ile Avustralya ve 60,9 milyon ton ile Polonya izlemektedir. 2003 yılı ile kıyaslandığında 2004 yılında Dünya toplam kömür üretimi % 7,2 oranında artış göstermiştir.

Linyit arzı 2002 yılında % 0,3 düşüş ile 882 milyon tona gerilemiş, 2003 yılında ise %0,5 artış ile 886,4 milyon ton olarak gerçekleşmiştir. Rusya, ABD, Polonya,Çek Cumhuriyeti, Orta ve doğu Avrupa ülkelerinde artış gözlenirken, Almanya, Yunanistan, Avustralya, Türkiye Kanada ve Hindistan'da üretim düşüşü olmuştur. Kabaca üretimin % 49'luk kısmı OECD-Avrupa bölgesinde, % 13'ü OECD-Kuzey Amerika ve % 7'si OECD-Pasifik bölgelerinde gerçekleşmiştir.

Linyit üretiminin hemen hemen tamamı açık ocaklardan üretilmektedir. Linyit büyük oranda elektrik üretiminde kullanılırken, bazı ülkelerde endüstride ve ev ısınmasında briketlenerek kullanılmaktadır. Bazı ülkelerde elektrik üretiminin yarısından fazlası linyit kömürü ile gerçekleştirilmektedir (Çek Cumhuriyeti, bazı Eski Yugoslavya Ülkeleri ve Yunanistan). Almanya, Avustralya, Macaristan ve Polonya gibi ülkelerde ise elektriğin önemli bir kısmı linyit kömüründen üretilmektedir.

OECD Üretimi: OECD ülkeleri toplam linyit üretiminin % 69'unu gerçekleştirmiştir. OECD-Pasifik bölgesinde bir miktar linyit kömürü olmasına karşın, OECD arzının büyük bölümü OECD-Avrupa ve OECD-Kuzey Amerika kaynaklıdır.

OECD-Pasifik bölgesinde linyit üretimi Avustralya ve Yeni Zelanda'dadır. Avustralya'da 2003 yılında linyit üretimi % 5,8 düşüş ile 64,6 milyon ton olmuştur. Yeni Zelanda'da 200.000 tonun üzerinde yıllık üretim gerçekleşmektedir. 2003 yılında % 15,6 artış ile 252.000 ton üretim yapılmıştır.

OECD-Kuzey Amerika bölgesinde linyit üretimi ABD ve Kanada'da yapılmaktadır. 2003 yılında bölge üretimi 113,9 milyon tona ulaşmış ve bunun % 69'luk kısmı ABD'de gerçekleşmiştir. ABD'de 2003 yılında % 4,7 artış ile 78,4 milyon ton üretim yapılmıştır. Kanada linyit üretimi 2003 yılında % 3,7 azalma ile 35,6 milyon ton olmuştur.

OECD-Avrupa bölgesi coğrafya olarak en fazla üretimin yapıldığı bölgedir. Üretim, 2003 yılında % 1,6 azalma ile 433,4 milyon ton olarak gerçekleşmiştir. Bölgede 10 ülkede linyit üretimi yapılmaktadır. En büyük linyit üretici ülke Almanya olup, 2003 yılı üretimi 179,1 milyon tondur. 2003 yılında Yunanistan linyit üretimi % 3,1 azalma ile 68,3 milyon ton, Polonya'da % 4,6 artış ile 60,9 milyon ton ve Çek Cumhuriyeti'nde % 2,8 artış ile 50,3 milyon ton olmuştur. Türkiye üretimi ise % 9,4 azalma ile 46,3 milyon ton olarak gerçekleşmiştir. Türkiye'de linyit kömürü üretimindeki azalma eğilimi 1999 yılından beri devam etmektedir. Bölgedeki diğer önemli linyit üreticisi ülkeler olan Macaristan, İspanya, Slovak Cumhuriyeti ve Avusturya'da 2003 yılında üretim düşüşü yaşanmıştır. Fransa üretimi ise 9.000 ton ile oldukça düşük gerçekleşmiştir.

OECD üyesi olmayan bölgelerde 2003 yılı linyit üretimi % 5,1 artış ile 274,2 milyon ton olmuştur. Üretim büyük kısmı geçiş ekonomilerinde olurken, bunları Doğu Asya ve Güney Asya ülkeleri takip etmektedir.

Geçiş ekonomileri coğrafik bölgesinde 13 ülkede 2003 yılında linyit üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu bölgedeki toplam üretim % 7,1 artış ile 217,4 milyon ton olmuştur. Rusya bölgedeki en büyük üreticidir ve 2003 yılı üretimi 78,4 milyon tondur. Romanya ve Bulgaristan'da 2003 yılında üretim artışı yaşanmış, sırasıyla 32,6 milyon ton ve 27,1 milyon ton linyit üretimi gerçekleşmiştir. Estonya'daki bitümlü şist üretimi İEA istatistiklerinde kahverengi kömür olarak nitelendirilmektedir ve üretim 2003 yılında % 18,6 artışla 14,7 milyon ton olmuştur.

Eski Yugoslavya'nın bir parçası olan Makedonya'da 7,5 milyon ton, Bosna'da 4,9 milyon ton ve Slovenya'da 4,9 milyon ton linyit üretimi gerçekleşmiştir.

Daha önce Sovyetler Birliğinin parçası olan Orta Asya Ülkeleri Kazakistan ve Özbekistan'da önemli miktarda linyit üretimi yapılmaktadır. Kazakistan'da linyit üretimi % 21,6 artışla 3,6 milyon tona yükselmiş, Özbekistan'da ise üretim 2,5 milyon tona gerilemiştir.

Ayrıca, Ukrayna, Kırgızistan, Arnavutluk ve Tacikistan'da küçük miktarlarda linyit üretimi yapılmaktadır.

Doğu Asya bölgesinde linyit üretimi 5 ülkede yapılmaktadır. Toplam bölge üretimi 2003 yılında 31 milyon ton olarak gerçekleşmiştir. Bölgedeki en büyük üretici ülke Tayland olup, linyit üretimi 18,8 milyon ton olarak gerçekleşmiştir. Resmi olmamakla birlikte Kore üretimi 7,4 milyon ton olarak tahmin edilmektedir. Malezya, Burma ve Filipinler'de küçük miktarlarda linyit üretimi yapılarak lokal ısınma ve ticari amaçlı kullanılmaktadır.

Güney Asya'da linyit üretimi sadece Hindistan ile sınırlıdır. 2003 yılında linyit üretimi 25,3 milyon ton olarak gerçekleşmiştir.

Ortadoğu'da ise İsrail'de bitümlü şist üretimi yapılmaktadır. 2003 yılı üretimi % 2,2 artışla 458.000 ton olarak gerçekleşmiştir.

2.4 Kömürün Yapısı ve Özellikleri

Kömür karmaşık bir maddedir. Kömür yapısının belirlenmesi için çok sayıda çalışma yapılmış olmasına rağmen, henüz tam olarak bir sonuca ulaşamamıştır. Kimyasal olarak kömür; karbon, hidrojen ve değişik miktarlarda 60 kadar element içeren, kristallenmeyen ve tam olarak çözünmeyen katı fosil bir hidrokarbondur. Kömür, yapısında organik ve inorganik bileşenleri bir arada bulundurmaktadır (Hessley vd. 1986). Davidson (1980), kömürün kompleks organik yapısının polimerik bir karakterinin olduğunu ve makromoleküllerden oluştuğunu ileri sürmüştür. Lynch et al. (1985, 1987)'a göre kömürün organik kimyasal yapısı, aromatik ve hidro aromatik yığınların çapraz bağlanmasından oluşmuş makromoleküller içermektedir. Yoğun aromatik ve hidroaromatik yığınların oluşturduğu makromoleküller, bünyesinde bu yapılara göre daha küçük olan molekülleri ve bunları çapraz bağlarla birbirine bağlayan eterik, metilenik grupları ve sülfür gruplarını bulundurmaktadır. Çapraz bağlarla kömür üç boyutlu örgü oluşturur. Buna göre kömür örgüsündeki moleküller hareketli faz,

makromoleküller ise hareketsiz faz olarak kabul edilmektedir. Makromoleküller ve moleküller birbirine kovalent bağlar, Van der Waals kuvvetleri ve hidrojen bağları olarak bilinen kovalent olmayan etkileşimlere bağlıdır (Liotta 1981, Larsen vd. 1984).

2.4.1 Kömürün petrografik özellikleri

Kömürün makromoleküler yapısının iskeletini karbon oluşturur. Bu karbonlara doğrudan veya dolaylı olarak hidrojen, oksijen, azot ve kükürt atomları bağlıdır. Kömürün yapısında bulunan temel elementlerden karbon, hidrojen ve oksijenin kömürleşme derecesine göre değişimi çizelge 2.4'de verilmiştir (Gibson 1979). Kömürleşme derecesi arttıkça karbon yüzdesinin arttığı, oksijen yüzdesinin ise azaldığı saptanmıştır (Tekeş 2007).

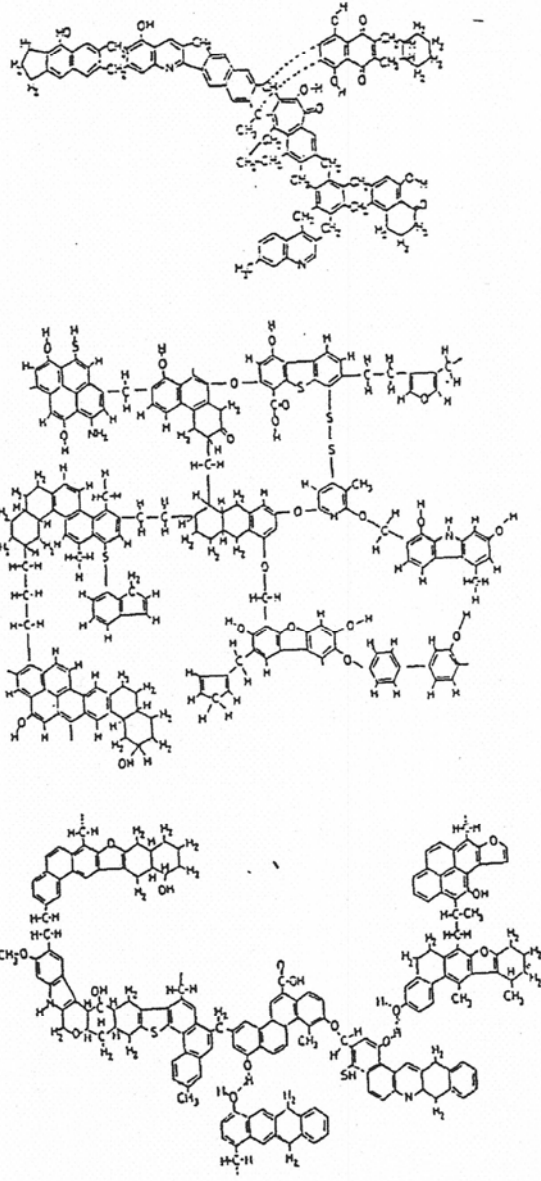
Çizelge 2.4 Değişik yakıtların C, H, O, miktarları (% kuru temel)

| Yakıt Cinsi % Kuru Temel | C | H | O | H/C (Aromatik) |
|-----------------------------|----|-----|------|----------------|
| Odun | 50 | 6,3 | 42,7 | 1,5 |
| Turba | 57 | 5,2 | 36,8 | 1,1 |
| Linyit | 65 | 4,0 | 30,0 | 0,7 |
| Altbitümlü | 79 | 5,5 | 14,0 | 0,8 |
| Bitümlü | 88 | 5,3 | 5,0 | 0,7 |
| Antrasit | 94 | 2,9 | 1,9 | 0,4 |

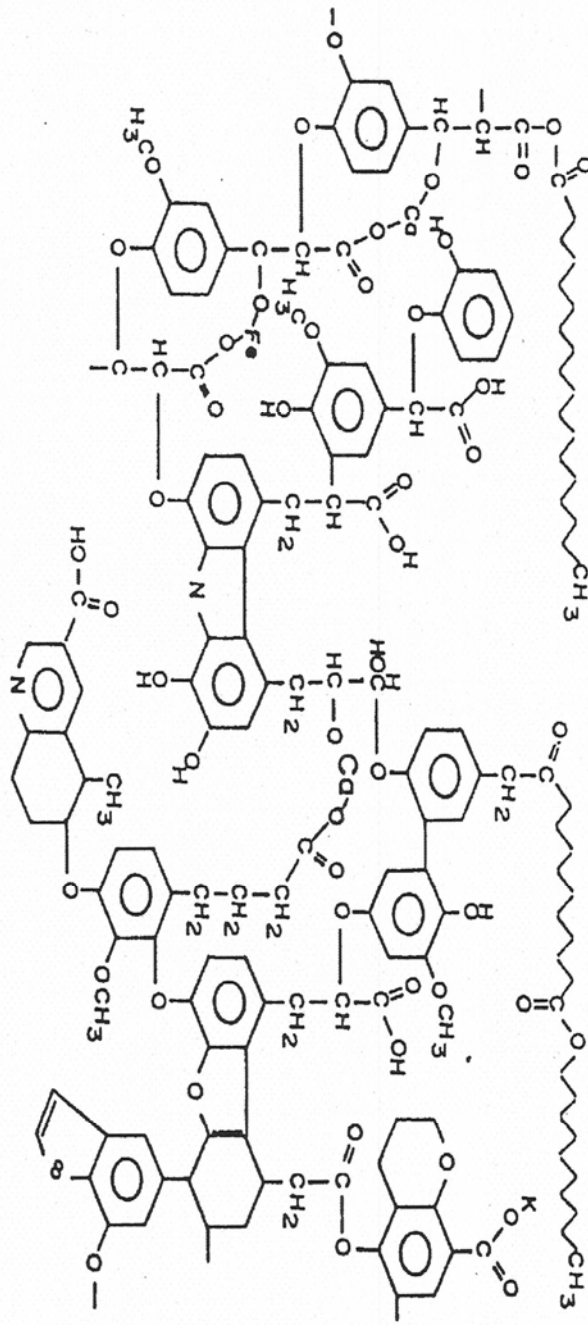
Kömür yapısında karbon hem alifatik, hem de aromatik yapılarda olabilmekle birlikte daha çok aromatik yapıdadır. Oksijen ise hem organik fonksiyonel gruplarda, hem de inorganik yapıda bulunabilir. Diğer bir element olan kükürt ise yine hem organik fonksiyonel gruplarda hem de inorganik yapıda bulunabilir. İnorganik kükürt çoğunlukla pirit (FeS_2) yapısındadır. Organik kükürt daha çok tiyofen, benzotiyofen ve bunların türevleri şeklinde bulunur (Calkins 1993).

Kömür yapısında oldukça düşük bir kütle yüzdesine sahip azotun miktarı az olduğundan, analizi de oldukça güç olmaktadır. Ancak kömür ekstraktlarının analizine bakıldığında, kömürleşme derecesinin artmasıyla azot miktarının azaldığı görülmektedir. Buna sebep olarak da amino (-NH₂) formundaki azotun halkalı yapılarda heterosiklik hale dönüşmesi gösterilmektedir. Azotlu bileşiklerin, asfalten davranışında anahtar rol oynadığı ve kömürün dönüşüm kimyasında önemli olduğu düşünülmektedir. (Stenberg ve Raymond 1975).

Fakat bu çalışmalar kömürün yapısını tamamen açıklayan bir model geliştirilmesinde yeterli olmamıştır. Homojen bir yapıya sahip olmadığı halde, kömürdeki organik materyali temsil etmek amacıyla, bozunma ürünlerinin analizine ve diğer çeşitli analizlere (spektroskopik analizler, element analizi, kömürün reaksiyon ürünlerinin analizi, vb) dayanarak pek çok molekül yapısı önerilmiştir. (Şekil 2.1). Bu modellerin en önemli özelliği kömürde varlığı belirlenen metilen köprülerini, çapraz bağları tekrarlanan birimleri ve heteroatomik yapıları göstermesidir. Şekil 2.2'de ise linyitlerin Tromp ve Moulijn (1987) tarafından önerilen yapı modeli verilmiştir. Bu yapı modeli, linyitlerin elementel bileşimi kullanılarak geliştirilmiştir. Mikroskobik analizler kömürdeki organik yapı içinde optik olarak homojen, kesin bir kimyasal yapısı olmayan türlerin varlığını göstermiştir. Maseral olarak bilinen bu türler, biçim ve yapı itibarıyla kömürleşme süresinde korunmuş olan kömürleşmiş bitki kalıntılarıdır. Kömürlerin özelliklerini belirleyen maseral grupları genelde kristalize olmayıp ancak mikroskop ile ayırt edilebilir. Maserallar fiziksel ve kimyasal yapılarına göre vitrinit, eksinit (liptinit) ve inertinit olmak üzere üç ana kümede toplanmaktadır. Üç maseral kümesi farklı bileşimde olduklarından ışığı yansıtma güçleriyle ayrılmakta olup, biçimlerine göre bölümlenmiş basit maseraller içerirler (Tekeş 2007).



Şekil 2.1 Kömür için önerilen temsili yapılar (Gibson 1979)



Şekil 2.2 Linyitin muhtemel yapı modeli (Tromp ve Moulijin 1987)

Vitrinitler: Linyitlerde hüminit olarak adlandırılan bu maseraller, taşkömürlerinin en önemli maseral grubu olup, hümik maddelerin kömürleşme ürünüdürler. Özellikleri kömürleşme derecesiyle değişim gösterir. Kömürleşme derecesi arttıkça, yansıyan ışıkta rengi siyahımsı griden beyaza kadar değişir. Bitki hücre duvarlarının lignin, tanin ve selülozlarından hümik asit etkisi ile çekirdekteki -OH, -COOH, -OCH₃ gibi kümelerin ayrılması ile oluşurlar. Vitrinitler % 77 - 96 karbon, %1 - 6 hidrojen, % 1 - 15 oksijen içerir. Uçucu madde oranları % 2 – 45'tir. Bu grup içinde kollinit, telinit, vitrodetrinit ve pseudovitrinit maseralleri bulunmaktadır.

İnertinitler: Bu grubun maseralleri hidrojen açısından fakir, karbon açısından zengin olduklarından koklaşma sürecinde reaksiyon göstermezler. Yansıyan ışıkta beyaz renkte olup üç maseral grubu arasında en yüksek yansıtma sahiptirler. Vitrinit gibi bitki hücre duvarlarının lignin ve selülozlarından, mantarlardan türetilirler. Erken kömürleştiklerinde esas kömürleşme sürecinde oksijen ve hidrojen kaybederek karbon açısından zenginleşirler ve yansıtma dereceleri yükselir. Mikrinit, makrinit, semifüsinit, sklerotinit ve inertodetrinit maseralleri inertinitleri oluşturmaktadır.

Eksinitler: Protein, selüloz ve diğer hidrokarbonların bakterilerle bozunması sonucu oluşan, yansıtma derecesi en düşük olan gruptur. Hidrojen içerikleri vitrinitten daha yüksektir. Yansıyan ışıkta kömürleşme derecesi artışına göre sarı kahverengi - siyah renkler göstermektedirler. Kütinit, resinit, eksudatinit, sporinit, alginit, suberinit ve liptodetrinit maseralleri bu gruba dahildir.

Kömürler makroskopik olarak incelendiğinde dik kesitlerde parlak, yarı parlak, mat ve ince bantlar görülür. Çıplak gözle görülebilen bu bantlı bileşenlere " litotip" denir. Uluslararası Kömür Petrolojisi Komitesi tarafından kabul edilen Stopes - Heerlen sistemine göre kömürler vitren, klaren, duren ve fusen olmak üzere dört ayrı litotip içerir.

Vitren: Kömürün en parlak bandıdır. Homojen bir yapıya sahiptir. Yüzeyi konkav küpler şeklinde kırılır, eli boyamaz.

Klaren: Parlak olup, donuk şeritler içerir. Bantlaşma yüzeyine dik, çok sayıda çatlakları olan kömür bandıdır.

Duren: Kömürün donuk bandıdır. Mat ve siyah kahverengimsi renktedir. Çok serttir, kırıldığında düzgün yüzeyler vermez.

Füsen : Odun kömürüne benzer. Siyah ve grimsi siyah renkte, kırıldığında eli boyayan, çok kırılğan ve toz haline gelebilen bir banttır (Ateşok 1986).

Kömürlerin inorganik yapısının bilinmesi hem kömür teknolojisi hem de kömür sıvılaştırma işlemlerinde bir takım minerallerin katalitik etkisinin belirlenmesi açısından önemlidir. Kömürlerin içinde 50-60 tür mineral gözlenmiştir. Bunların en önemlileri killer, karbonatlar ve demir mineralleridir. Diğerlerinin büyük çoğunluğunun % 1'in altında gözlenir. Aşağıda kömür içinde bulunan mineral grupları kısaca tanımlanmıştır.

Kil mineralleri: En sık gözlenen mineral grubudur. Bulunma oranı % 60 – 80'dir. Kömürle ara katmanlıdır.

Karbonatlar: Kömürde dağınık veya biçimli kristaller halinde bulunur. Bu gruba dahil mineral türleri dolomit ve siderit olarak adlandırılır.

Demir mineraller ve sülfürler: Bunların arasında en yaygın olanı pirittir. Su altında oluşan kömürlerde daha yoğun gözlenir. Bu grup içinde limonit, galen sfalerit ve kalkopirit gibi mineraller de sayılabilir.

Silikatler ve diğer mineraller: Silikatlar arasında en önemli mineral kuvarstır. Kimi zaman kenarları yuvarlanmış kristaller, kimi zamansa küçük kalsedon biçiminde kristaller halinde gözlenir. Diğer silikat ve mineraller önemsiz oranlarda izlenir.

Tuzlar: Birçok kömürde klorür, sülfat ve nitrat tuzlarının izlerine rastlanır.

2.4.2 Kömürün kimyasal özellikleri

Kömürün sınıflandırılmasında da esas alınan sabit karbon miktarı, ısı değeri, nem, uçucu madde, hidrojen ve oksijen miktarları kömür türlerine göre farklılıklar gösterir. Kömürün oksitlenmeye ve indirgenmeye olan tepkileri, piroliz esnasındaki davranışları ve organik çözücüler içindeki çözünürlüğü kimyasal açıdan en belirleyici özellikleridir.

2.4.3 Kömürün fiziksel özellikleri

Gözeneklilik (Porozite): Kömürlerin tümü boyutları birkaç mikron ile birkaç milimikron arasında değişen boşluklara sahiptirler. Kömürün fazla gözenekli olması çabuk yanmasına ve okside olmasına neden olur. Ayrıca kömürün gaz ve sıvılarda şişme özelliği, koklaşma için iyi bir ölçüdür. Nem miktarları yüksek olan kömürler, yüksek gözenekliliğe sahiptir. Yani, genç kömürlerin gözenekliliği yüksektir. Linyitlerin gözenekliliği % 27 - 37 arasında ölçülmüştür. Gözeneklilik koklaşan kömürlerde minimumdan geçtikten sonra antrasitlere doğru az da olsa bir artış göstermektedir. Karbon yüzdesi 95'ten 89'a düşerken, gözeneklilik yüzdesi de 10'dan 1'e inmektedir. En az gözenekli kömürler karbon miktarı % 85 dolayında olanlardır (Pişkin 1988).

Yoğunluk: Bir kömürün yoğunluğu sabit karbon, uçucu madde, nem ve içerdiği kül miktarına bağlıdır. Kömürün külü arttıkça yoğunluğu da artar. Ancak bu artışlar birbiriyle doğru orantılı değildir (Kural 1988). Bazı kömürlerin yoğunlukları şu şekildedir. Linyit, 0,50-1,30 g/cm³, Bitümlü kömürler 1,15-1,50 g/cm³, Antrasit 1,40 - 1,70 g/cm³

Adsorpsiyon: Kömür oda sıcaklığında su buharı, etil alkol ve benzen buharlarını emebilir. Linyit kömürleri kimyasal yapı bakımından gaz ve buhar adsorpsiyonuna elverişli kömürlerdir. Ocaktan çıkan linyit kömürü hacminin 1,5 katı hava ve CO₂ adsorbe edebilir (Pişkin 1988).

Rutubet: Kömürler kömürleşme derecelerine göre farklı oranlarda rutubet içerirler. Ocak çıkışı taşkömürü % 1 - 3, sert linyitler % 20-30, yumuşak linyitler % 40 - 50 ve turbalar ise % 60'ın üzerinde rutubet içerirler (Pişkin 1988). Kömürlerde bünye ve yüzey rutubeti olmak üzere iki çeşit rutubet vardır. Bünye rutubeti kömürün yapısında yer alır ve kömür tarafından adsorbe edilmiş, inorganik maddelere bağlı bulunan sudan meydana gelir. Yüzey rutubeti ise kömürde serbest halde bulunan sudan, rutubetli hava koşullarından ve kömürün sulu bir ortamla temas etmesinden oluşur. Kömürdeki rutubet oranının genellikle en düşük seviyede olması istenir. Rutubet, kömürün birim kütledeki enerjiyi azaltır. Ayrıca kömür yandığı zaman açığa çıkan enerjinin bir kısmı rutubetin buharlaştırılması için harcanır (Tekeş 2007).

Renk ve çizgi rengi: Linyitler açık kahverengi ile koyu kahverengi arasındadır. Üst sınıftaki kömürlerde ise, siyahın açıktan koyuya kadar değişen çeşitli tonlarına rastlanır. Çizgi rengi, bitümlü kömürlerden daha düşük dereceli kömürlerde kahverengi tonlarındadır. Bitümlü ve daha yüksek dereceli kömürlerin çizgi rengi ise, kahverengi ve siyah arasında değişir (Pişkin 1988).

Parlaklık: Kömürler arasında en parlak olanı antrasittir. Linyitlerin genellikle mat ve toprağımsı bir görünümüleri vardır. Kömürün kalitesini parlaklığa göre karşılaştırmak hatalı sonuçlar verebilir. Mat olan bir kömür, parlak olan bir kömürden daha iyi yanma özelliğine ve daha yüksek ısı değere sahip olabilir (Pişkin 1988).

Sertlik: Kömürün sertliği karbon uçucu madde oranlarına göre değişir. Kömürler arasında en yumuşak olanı linyit, en sert olanı antrasittir (Ateşok 1989).

Ufalanabilirlik: Ufalanabilirlik, herhangi bir parçanın kendinden küçük parçalara kırılabilme eğilimidir. Kolay ufalanabilen kömürlerde yüzey alanı büyüktür. Yüzey alanının büyük olması oksitlenmeyi hızlandırır ve ani yanmalara neden olur. Ufalanabilirliğe karşı en dirençli olan kömür linyittir. En fazla ufalanma ise yarı bitümlü kömürlerde görülür.

Elektriksel özellikler: Genellikle yalıtkan olarak bilinmelerine karşılık, özellikle yüksek sınıflı kömürler yarı iletken özellik gösterirler. Yapılan araştırmalar, bu özelliğin kömürdeki aromatik tabakalar arasındaki yük aktarımının bir sonucu olduğunu göstermiştir. Kömürleşme derecesi arttıkça yani uçucu madde azaldıkça, özellikle % 87 karbon oranında sonra iletkenliğin arttığını söylemek mümkündür (Pişkin 1988).

Plastikleşme: Kömürün ısıtılması sırasında oluşan yumuşama, ergime, hacmin azalması ile artması ve katılaşma olaylarının tümüne "kömürün plastikleşme özellikleri" denir. Kömürün plastikleşme derecesi, kömürleşme derecesi ile yakından ilgilidir. Kömürün ısıtılma hızı yükseldikçe kömür plastik derecesi artmaktadır.

2.5 Linyitlerin Genel Özellikleri

Genellikle taş kömüründen daha genç organik çökeller olan linyitler kahverengi veya siyah-kahverengi renklidirler. Linyitlerin kuru ve külsüz baza göre elementer analiz aralıkları şöyle saptanmıştır:

C: %65-70, H: %5-8, O: %25

Genel olarak %77'lik bir karbon içeriği, linyitlerle taş kömürleri arasında sınır olarak kabul edilmektedir. Linyit kömürlerinin içerdiği azotun miktarı çok değişebilmekle beraber, genellikle %0,8-1,0 arasındadır. Nem miktarı ise genellikle %8-65 arasında değişmektedir. Linyitlerin kuru ve külsüz bazda ısı değerlerinin 4000-6000 kcal/kg arasında değiştiği kabul edilmektedir (Arabacıoğlu 1991).

Türkiye'de linyit yatakları Alp Orojenezinin etkisiyle oluşmuş dağ silsilesinin arasında sıkışan çöküntü havzalarında gelişmiştir. Linyitlerimizin çökelim yaşları genellikle Miosen ve Pliosen'dir. Ancak Eosen ve Oligosen de çökelmiş linyit yataklarında bulunmaktadır.

Linyit sahaları ülkemizde bütün bölgelere yayılmış olup ısıl değerleri 1000-5000 kcal/kg arasında değişmektedir. Toplam linyit rezervlerimizin yaklaşık %8'i 3000 kcal/kg'ın üzerinde, %17'si 2500-3000 kcal/kg arasında, %75'i ise 2500 kcal/kg'ın altında ısıl değerdedir.

Bölgeler bazında linyit rezervleri ve ortalama kimyasal özellikleri çizelge 2.5'de gösterilmektedir.

Çizelge 2.5 Türkiye'de linyit rezervlerinin bölgesel dağılımı ve ortalama kimyasal özellikleri (Anonim)

| BÖLGELER | REZERV (10 ⁹ Ton) | NEM (%) | KÜKÜRT (%) | KÜL (%) | ISIL DEĞER (kcal/kg) |
|--|---------------------------------|------------|---------------|------------|--------------------------------|
| KUZEY-BATI ANADOLU BÖLGESİ (Kütahya-Balıkesir-Bursa- Manisa-Çanakkale) | 1,8 | 20 | 1,7 | 20 | 3500 |
| GÜNEY-ORTA ANADOLU BÖLGESİ (Adana-K.Maraş) | 3,7 | 50 | 2,0 | 20 | 1200 |
| İÇ ANADOLU BÖLGESİ (Ankara-Konya-Çankırı- Çorum-Yozgat-Sivas) | 1,4 | 30 | 3,2 | 25 | 3000 |
| GÜNEY BATI ANADOLU BÖLGESİ (Aydın-Muğla-Denizli-Isparta- Burdur- Afyon) | 0,9 | 30 | 2,0 | 20 | 2500 |
| TRAKYA BÖLGESİ (Tekirdağ-Edirne-Kırklareli- İstanbul) | 0,35 | 30 | 3,0 | 20 | 2500 |
| DOĞU ANADOLU BÖLGESİ (Bingöl-Erzincan-Erzurum- Van) | 0,15 | 20 | 1,2 | 20 | 3000 |
| TOPLAM | 8,3 | 36,5 | 2,1 | 21 | 2240 |

2.5.1 Dünya ve Türkiye taşkömürü ve linyit durumu

Dünya toplam birincil enerji tüketimi, 2004 yılında 10.224,4 milyon ton petrol eşdeğeri olarak gerçekleşmiştir. Toplam tüketimin kaynaklara göre dağılımında % 36,78 ile petrol ilk sırada yer almaktadır. Daha sonra % 27,17 ile kömür ve % 23,67 ile doğalgaz sıralanmaktadır. Çizelge 2.6'da Dünya birincil enerji tüketimleri verilmektedir.

Dünya fosil yakıt rezervlerinin bölgeler ve çeşitler itibari ile dağılımı ise çizelge 2.7'de verilmiştir. Dünya petrol rezervleri toplamının 161,9 milyar ton, doğal gaz rezervlerinin ise 179,53 trilyon m³ olduğu belirtilmektedir.

Çizelge 2.6 Dünya birincil enerji tüketimleri (Milyon tep) (Anonymous 2005)

| Birincil Enerji Kaynağı | 2003 Yılı Tüketimi | 2004 Yılı Tüketimi |
|--------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Petrol | 3.641,8 | 3.767,1 |
| Doğalgaz | 2.343,2 | 2.420,4 |
| Kömür | 2.613,5 | 2.778,2 |
| Nükleer Enerji | 598,2 | 624,3 |
| Hidro-elektrik | 604,1 | 634,4 |
| Toplam | 9.800,3 | 10.224,4 |

Çizelge 2.7 Dünya fosil yakıt rezervleri (2004). (Anonymous 2005)

| Bölge | Petrol Milyar Ton | Doğalgaz, Trilyon m ³ | Kömür Milyar Ton | |
|-----------------------|----------------------|-------------------------------------|---------------------|---------------|
| | | | Taşkömürü | Linyit |
| Kuzey Amerika | 8,0 | 7,32 | 115,67 | 138,76 |
| Orta ve Güney Amerika | 14,4 | 7,10 | 7,70 | 12,19 |
| Avrupa ve Avrasya | 19,0 | 64,00 | 112,25 | 174,84 |
| Eski SSCB Ülkeleri | 16,5 | 58,51 | 94,51 | 132,74 |
| Ortadoğu | 100 | 72,83 | 0,42 | 0 |
| Afrika | 14,9 | 14,06 | 50,16 | 0,17 |
| Asya ve Pasifik | 5,5 | 14,21 | 192,56 | 104,32 |
| TOPLAM DÜNYA | 161,9 | 179,53 | 478,77 | 430,29 |

Dünya kömür rezervlerinin ülkeler ve kömür türleri itibariyle dağılımları 2004 yılı değerleriyle çizelge 2.8’de verilmiştir. Çizelgeden görüleceği gibi 909.064 milyon ton kömür rezervinin % 55,66’sı antrasit ve bitümlü kömürler, % 47,34’ü linyit ve alt bitümlü kömürlerdir.

Çizelge 2.8 2004 Yılı itibariyle Dünya kömür rezervleri (Milyon Ton) (Anonymous 2005)

| Bölgeler | Antrasit ve Bitümlü | Alt Bitümlü ve linyit | Toplam | Toplamdaki Pay (%) |
|------------------------------|----------------------------|------------------------------|---------------|---------------------------|
| Toplam Kuzey Amerika | 115669 | 138763 | 254432 | 28,0 |
| Toplam Güney ve Orta Amerika | 7701 | 12192 | 19893 | 2,2 |
| Toplam Avrupa ve Avrasya | 112256 | 174839 | 287095 | 31,6 |
| Toplam Afrika ve Orta Doğu | 50581 | 174 | 50755 | 5,6 |
| Toplam Asya - Pasifik | 192564 | 104325 | 296889 | 32,7 |
| Dünya Toplamı | 478771 | 430293 | 909064 | 100 |

Rezerv miktarının çokluğu, kömürün uzun vadeli yeterliliğini beraberinde getirmektedir. Mevcut üretim seviyeleri ile, dünya görünür kömür rezervlerinin 200 yılı aşkın bir sürede tüketileceği tahmin edilmektedir. Buna karşılık görünür petrol ve doğal gaz rezervlerinin tükenme ömürlerinin mevcut üretim seviyeleri ile sırasıyla 40 ve 60 yıl süreceği tahmin edilmektedir. Bölgeler itibari ile fosil yakıtların tükenme ömürleri çizelge 2.9’de verilmiştir.

Çizelge 2.9 Fosil yakıtların tükenme ömürleri (Yıl) (Anonymous 2003)

| Bölge | Petrol | D. Gaz | Kömür |
|-----------------------|---------------|---------------|--------------|
| Kuzey Amerika | 10,3 | 9,4 | 240 |
| Orta ve Güney Amerika | 42 | 68,8 | 404 |
| Avrupa | 8 | 16 | 167 |
| Eski SSCB Ülkeleri | 22,9 | 75,5 | >500 |
| Ortadoğu | 92 | >100 | >500 |
| Afrika | 27,3 | 89 | 247 |
| Asya ve Okyanusya | 13,7 | 42 | 126 |
| TOPLAM DÜNYA | 40,6 | 60,7 | 204 |

2002-2004 yılları bölgeler ve ülkeler bazında kömür (antrasit, bitümlü, alt-bitümlü ve linyit gibi ticari katı yakıtlar toplamı) üretimleri Mtep (Milyon Ton Eşdeğer Petrol) olarak çizelge 2.10'de verilmektedir. 2004 yılında yaklaşık 2,7 milyar tep olan Dünya toplam kömür üretiminin % 36,2'si Çin, % 20,8'i ABD, % 7,3'ü Avustralya, % 6,9'u Hindistan, % 5'i ise Güney Afrika tarafından gerçekleştirilmiştir. Ülkemizin Dünya toplam kömür üretimi içindeki payı ise, 10,2 milyon tep üretim miktarı ile % 0,4'tür. 2003 yılı ile kıyaslandığında 2004 yılında Dünya toplam kömür üretimi % 7,2 oranında artış göstermiştir.

Uluslararası Enerji Ajansı verilerine göre 2003 yılında Dünya toplam kömür üretimi 4.923,9 milyon ton olarak gerçekleşmiştir. Bu üretimin 4.037,5 milyon tonu taşkömürü, 886,4 milyon tonu kahverengi kömürlerdir (alt bitümlü-lyinyit).

Çizelge 2.10 Bölgeler ve ülkeler itibari ile kömür üretimleri (2002-2004)(Milyon tep)

(Anonymous 2005)

| Kömür üretimi | 2002 | 2003 | 2004 | 2003/2004 |
|---------------------------|-------------|-------------|-------------|------------------|
| Toplam Kuzey Amerika | 605,7 | 586,0 | 606,3 | 3,5 |
| Toplam G. ve Orta Amerika | 33,7 | 39,6 | 44,1 | 11,5 |
| Toplam Avrupa ve Avrasya | 422,4 | 435,0 | 434,4 | -0,1 |
| Toplam Orta Doğu | 0,4 | 0,6 | 0,6 | 1,0 |
| Toplam Afrika | 128,1 | 137,1 | 140,3 | 2,3 |
| Toplam Asya - Pasifik | 1169,0 | 1350,4 | 1506,3 | 11,5 |
| Dünya Toplamı | 2359,2 | 2548,7 | 2732,1 | 7,2 |

2.5.2 Linyit tüketimi

Dünyada linyit kömürü ağırlıklı olarak elektrik enerjisi ve ısı üretimi amaçlı olarak tüketilmektedir. Ayrıca bazı sanayi sektörlerinde, konut, ticari ve kamu hizmetlerinde kullanılmaktadır.

Çizelge 2.11’de OECD ülkelerinde sektörler bazında linyit tüketimleri ve çizelge 2.12’de bazı ülkelerde elektrik ve ısı amaçlı linyit kömürü tüketim miktarları verilmiştir.

Çizelge 2.11 Kullanım alanlarına göre OECD ülkelerinde linyit tüketimi (Milyon Ton)
(Anonymous 2004)

| Kullanım Alanı | 1978 | 1980 | 1985 | 1990 | 1995 | 2000 | 2001 | 2002 |
|----------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Elektrik ve Isı | 427,96 | 454,32 | 569,77 | 602,63 | 565,42 | 582,17 | 588,04 | 588,95 |
| Patent Yakıt | 136,09 | 141,72 | 144,66 | 110,57 | 24,43 | 13,13 | 12,85 | 12,55 |
| Sanayi | 53,84 | 53,44 | 63,74 | 48,92 | 14,84 | 15,16 | 11,47 | 10,63 |
| Konut, Ticari ve Kamu Hiz. | 31,80 | 33,22 | 46,46 | 38,06 | 14,59 | 8,09 | 5,41 | 6,75 |
| Enerji Dışı Kullanım | 0,83 | 0,82 | 0,88 | 0,67 | 0,14 | 0,16 | 0,17 | 0,15 |
| Toplam | 666,47 | 697,41 | 843,22 | 815,50 | 629,74 | 627,58 | 626,05 | 626,45 |

Çizelge 2.12 Bazı OECD ülkelerinde elektrik üretimi ve ısınma amaçlı linyit tüketimi (Milyon Ton) (Anonymous 2004)

| Ülkeler | 2001 | 2002 |
|-------------------------|--------------|--------------|
| Almanya | 165,2 | 170,8 |
| ABD | 66,3 | 70,3 |
| Yunanistan | 66,7 | 68,2 |
| Avustralya | 64,2 | 67,8 |
| Polonya | 59,2 | 57,7 |
| Türkiye | 52,8 | 41,9 |
| Kanada | 41,0 | 41,6 |
| Çek Cum. | 41,9 | 40,7 |
| İspanya | 12,1 | 13,0 |
| Macaristan | 13,4 | 12,7 |
| Slovak Cum. | 3,6 | 2,7 |
| Avusturya | 1,5 | 1,4 |
| Fransa | 0,3 | 0,2 |
| OECD (30) Toplam | 588,0 | 588,9 |

Türkiye'de yıllar itibariyle linyit tüketim miktarları çizelge 2.13'de verilmiştir. TKİ tarafından üretilen linyit kömürünün büyük kısmı ve EÜAŞ tarafından üretilen kömürlerin tamamı termal santrallerde tüketilmektedir.

Çizelge 2.13 Yıllar itibariyle Türkiye linyit tüketim miktarları (1000 Ton) (Anonim)

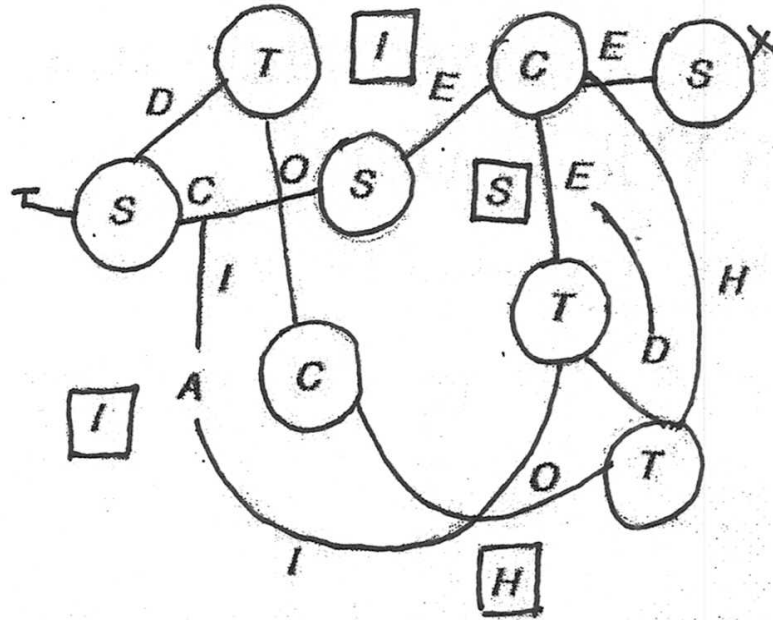
| Yıllar | Linyit Tüketimi (BinTon) |
|---------------|-------------------------------------|
| 1990 | 45891 |
| 1991 | 48851 |
| 1992 | 50659 |
| 1993 | 46086 |
| 1994 | 51178 |
| 1995 | 52405 |
| 1996 | 54961 |
| 1997 | 59474 |
| 1998 | 64504 |
| 1999 | 64049 |
| 2000 | 64384 |
| 2001 | 61010 |
| 2002 | 52039 |
| 2003 | 46051 |
| 2004 | 46226 |

2.6 Bitümlü Şistlerin Tanımı ve Sınıflandırılması

Bitümlü şistler, organik ve mineral yapıyı beraberce içeren, değişik jeolojik evreler sonucu oluşmuş sedimenter kayalardır. Bitki ve hayvan kalıntılarının kara, deniz ve göllerde birikimi, bu kalıntıların farklı jeolojik periyotlar ve kimyasal süreçler geçirmesi sonucu oluşan bu maddelerin çok az bir kısmı organik çözünenlerde çözünebilmektedir. Şist petrolü ise bu kayalardan ancak termal ve kimyasal işlemler sonucu elde edilebilmektedir. Bitümlü şist oluşumunu sağlayacak başlangıç maddelerinin türü ve bu maddelerin geçirdiği evreler, meydana gelecek şistin renk, şist petrolü verimi gibi

özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Organik yapıda büyük oranda liptinit maseralleri bulunmakta, bu durum ise bitümlü şist oluşumunu sağlayan karasal bitkiler, deniz ve göllerde yaşayan organizmaların lipit bakımından zengin olmalarından kaynaklanmaktadır. Kömürün yapısında bulunan vitrinit ve inertinit türü maseraller ise yapıda bitümlü şistlerin tipine bağlı olarak farklı oranlarda bulunabilmektedir. Bitümlü şist kerogeninin yapısının aydınlatılması yönünde çok farklı çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmaların sonucunda organik yapıyı oluşturan kerogenin, izoprenoid, steroid, terpenoid ve karotenoid gibi bazı temel grupların disülfid, eter, ester, alkadien ve heterosiklik köprülerle bağlanması sonucu oluştuğu belirlenmiştir (Ballice vd. 1995).

Bitümlü şistlerin petrografik sınıflandırılması, yapıdaki liptinit yoğunluğu ve tipine bağlı olarak yapılmaktadır. Liptinit yoğunluğuna bağlı olarak iki grup bitümlü şistin varlığından söz edilir. Birinci grup bitümlü şistlerde büyük oranda liptinit maserali bulunmaktadır. Türkiye'de bulunan ve oldukça büyük rezerve sahip olan Göynük, Beypazarı bitümlü şistleri bu gruptandır (Ballice vd. 1995).



Daireler : Kerogenin temel bileşenleri
Kareler : Kerogen yapısı içinde bulunan moleküller
I : İzoprenoid, **S :** Steroid, **T :** Terpenoid, **C :** Karotenoid
Köprüler
D : Disülfid, **O :** Eter, **E :** Ester, **H :** Heterosiklik, **A :** Alkadien

Şekil 2.3 Bitümlü şist kerogeninin yapısı

Liptinit tipine bağlı olarak sınıflandırmaya Channel kömürü ve lamosit örnek olarak verilebilir. Channel kömürü kahverengiden siyaha değişen renktedir. Yapısında resinit, cutinite, sporinit ve suberinit türü liptinit esaslı maseraller içermektedir. Karasal kalın damarlı bitkiler bu şist tipinin temel yapısını oluşturmaktadır. Lamosit ise açık kahverengiden koyu kahverengiye değişen renklerde olup İamalğinit türü liptinit maserali içerirler. Deniz ve göl yosunları, planktonlar bu tipin temel kaynağı olarak belirtilmektedir (Ballice vd. 1995).

2.6.1 Bitümlü şistlerin özellikleri

Bitümlü şistler, kömür sınıfına girmeyen ve petrol esaslı çözücülerde çözünmeyen, ancak oksijensiz ortamda petrokimyasal sıvı veren katı yakıtlar olarak tanımlanır (Kural, 1991).

Bitümlü şist, “kerojen içeren ince taneli kayaç” (Çıtıroğlu, 1989) olarak da tanımlanabilmektedir.

Bitümlü şistler önemli oranda kerojen içerir, yakıldıklarında en az %33 oranında kül bırakan tortul kayaçlardır. Kayacı oluşturan başlıca mineral bileşenler şunlardır: Kuars, feldspat, kil (illit ve klorit), karbonat (kalsit ve dolomit) ve pirit. Kerojen bu bileşenler arasında, daha çok kil minerallerine bağlı olarak bulunur (Şensöz 1994).

Bu kayaçlar içinde mineral bileşenler ve kerojenden başka, az miktarda, karbondioksit ve kloroform gibi çözücülerde çözünen bitüm bulunabilir.

Türk standartlarında bitümün tanımı şu şekilde yapılmıştır; “Genellikle hidrokarbonlar ve bunların türevlerinden oluşan karbon sülfürde çözünen az akışkan, yarı katı veya katı bir petrol ürünüdür”. Bitüm, uygun ham petrolerin damıtma artıklarına veya bazı durumlarda en ağır fraksiyonlarına gerekli işlem uygulanarak elde edilir (Şensöz 1994). Kerojen, yukarıda belirtilen çözücüler içinde çözünmeyen ve floresan ışık altında portakal rengini alan bir çeşit organik maddedir. Karbon, hidrojen, oksijen, azot ve

kükürt elementlerinden oluşur. Bu elementlerin kerojen içindeki yüzdeleri değişiktir. Kerojen içindeki C/H kütle oranı 7,5 ile 10 arasında değişir. Kömürün C/H oranı 15, petrolün ise 6-7 arasındadır. Bu yönüyle kerojen, kömür ile petrol arasında yer alır (Güneyman,1986). Bir enerji hammaddesi olan kerojenin ısı değeri 10000 kcal/kg'dır. Bitümlü şistlerin değerlendirilmeleri, ton başına üretilebilen petrol miktarı ya da ısı değerine göre olmaktadır. Petrol üretiminde, bitümlü şistin ton başına en az 8-10 galon (30-38 litre) petrol üretilmesi gerekir, katı yakıt olarak kullanımında ise ısı değeri yaklaşık 900 kcal/kg ya da daha yüksek olmalıdır (Ünalın 1978).

Yukarıda belirtilen kullanım alanları dışında söz konusu kayaçların uranyum, altın, demir, vanadyum, nikel, molibden, alüminyum vb. metalleri içerdikleri bilinmektedir (Şensöz 1994).

Amerika Birleşik Devletleri'nde ton başına 0,042 m³ veya daha fazla şist petrolünü veren bitümlü şistlere "Oil Shale" denir. Bu rakam ağırlık yüzdesi olarak yaklaşık %10 organik madde içeren şistlere karşılık gelir (Şensöz 1994).

Bitümlü şistlerin özgül ağırlığı 1,6-2,5 g/cm³ arasında değişir. Organik maddenin özgül ağırlığı 1 g/cm³ dolayında olduğundan düşük özgül ağırlığı olan bitümlü şistler organik madde yönünden zengin olan şistlerdir (Willams 1983).

2.7 Türk Bitümlü Şistlerinin Özellikleri

Bu bölümde Türkiye bitümlü şistleri içinde önemli bir yer tutan Seyitömer – Kütahya ve Göynük – Bolu bitümlü şistlerinin özellikleri verilmiştir (Şensöz 1994).

2.7.1 Seyitömer bölgesi bitümlü şistlerinin özellikleri

Seyitömer bitümlü şistleri T.K.İ.'nin bölgede daha önce yapmış oldukları sondajların değerlendirilmeleri sonucu buradaki bitümlü şistlerin gerek kalite gerekse kalınlık

yönünden yatay ve düşey değişkenlik gösterdiği belirlenmiştir (Şensöz 1994). Seyitömer bölgesinde önceki çalışmalara göre 1 milyar tonluk bitümlü şist rezervi hesaplanmıştır (MTA, 1993). Bu çalışmada yüzey verilerinin yanı sıra bölgede yapılan çok sayıda sondajlardan da yararlanılacak kantitatif bir değerlendirmeye gidilmiştir. Seyitömer neojen çökelti havzasının ülkemiz ekonomisinde önemli bir yeri vardır. Bu sahada linyit ve bitümlü şistler birlikte bulunmaktadır. Her iki cevher de birer enerji kaynağı olduğundan burada gerekli yatırımlar yapılarak bunları değerlendirme yoluna gidilmelidir (Şensöz 1994).

Sahada bulunan bitümlü tabakalar şist özelliğinden çok marn özelliği de göstermektedirler. Litolojik olarak bölgede bitümlü şist yapısı gösteren numuneler en yüksek ısı değeri ve bitüm yüzdesine sahip (petrol tenörü) olmaktadır. Bölgedeki bitümlü marn örnekleri daha düşük değerler vermektedir. Kalker ve ardından silislenmiş kalker numunelerinde değerler iyice düşmekte ve bu numuneler çoğu zaman yakılamamaktadır (Şensöz 1994).

Kırılan taze kayadan çıkan, hidrokarbonların neden olduğu, mazot kokusunu andıran özel koku Seyitömer bitümlü sahalarında çok belirgin değildir. Bu özel koku, kayacın içinde bazen bitüm bulunduğunu belirtmekten öteye bir bilgi vermez. Yani çıkan bu koku ile ısı değeri ve bitüm yüzdeleri arasında doğru bir orantı yoktur (Şensöz 1994).

Genellikle bitümlü kayalara koyu rengi veren siyah kerabitümdür. Renk koyulaştıkça bitüm yüzdesi ve ısı değeri de artar. Ülkemizdeki diğer bitümlü şist sahalarında gözlenen kendine has bu koyu rengi burada görmek hemen hemen olanaksızdır. Sahada koyu renkli seviyelerinde bulunmasına karşın, çok açık renkli bitümlü çökeller çoğunluktadır. Renk, bitüm yüzdesi ve ısı değeri için geçerli olan bu doğru orantının, Seyitömer sahası için kesin olarak doğru olduğu söylenemez (Şensöz 1994).

MTA tarafından incelenen ve kimyasal analizleri yapılan çeşitli açık renkli bitümlü şistlerin de yüksek ısı değerine sahip oldukları görülmüş fakat buna paralel bitüm yüzdesi fazla artmamıştır. Buna göre, bitümlü çökelleri oluşturan organizmanın cinsinin

ve bitümlü normların oluşumunu denetleyen faktörlerin etkili olduğu anlaşılmıştır (Şensöz 1994).

Seyitömer bitümlü şist sahasından MTA tarafından alınan örneklerde bitüm yüzdeleri (petrol tenörü) Fischer distilasyonu ile tayin edilmiş olup, ortalama %7'dir. Değişiklik göstermekle beraber ortalama %3 su, %70 kül içerirler. Isıl değerleri orijinal numunede 3887 kcal/kg'a kadar yükselmekle birlikte, ortalama 1000 kcal/kg dolayındadır. Kloroform gibi alışılmış çözücülerde çözünmeyen ağır yağ kokulu koyu kahverengi renge olan kerojenin ısı değeri ise 10000 kcal/kg'dır (Şensöz 1994).

Bitümlü şistin özgül ağırlığı $1,90 \text{ g/cm}^3$ 'tür (Bessemé, 1968). Seyitömer bölgesi bitümlü şistlerinin değişik numuneleri üzerinde yapılan analizler sonucu ise $1,42 - 2,29 \text{ g/cm}^3$ arasında değişen değerler elde edilmiştir (MTA, 1993).

2.7.2 Göynük bölgesi bitümlü şistlerinin özellikleri

Göynük bölgesi bitümlü şistleri Himmetoğlu, Kuyupınar ve Kayabaşı köyleri bitümlü şistleri olarak ayrı ayrı değerlendirilmeye alındığında; bunlardan Kayabaşı sahasındaki bitümlü şistlerin gölsel bir ortamda çökdikleri bazı delillerle anlaşılmaktadır. Kayabaşı bitümlü çökellerinde bitümleşmiş bitkisel kalıntıların bulunması Kayabaşı Miyosen'inde Ostracadların varlığı bir göl ortamına kuvvetli bir şekilde işaret eder. Bu sahaya yakın Kuyupınar ve Himmetoğlu Köylerine ait Miyosen oluşumları içinde linyitleşmiş durumda bitki kalıntılarının görülmesi ortam için tahmin edilen bu düşünceyi doğrulamaktadır (Şensöz 1994).

Kayabaşı köyüne ait bitümlü şistlerin yer aldığı gölsel alanların, bitüm oluşumuyla yakın ilişkide olabilecek tarzda zaman zaman acı su özelliği kazandığı görülmektedir. Sahadaki bitümlü marn ve bitümlü silt taşları arasında ince bantlar şeklinde ortaya çıkan jipsler de bu görüşü desteklemektedir (Şensöz 1994).

Göynük bitümlü şistlerin rengi gri-morumsu, kırıldığında ise daha koyu gri renklidir. Kırıldığında hidrojen sülfür, yakıldığında yanık lastik kokusu verir. (Şensöz 1994).

Bitümlü şistlerin rengi kayacın bitümlü olup olmadığının bir kriteri değildir. Fakat kayaç renginin koyulaşması, kokusunun çok keskin olması da aynı şekilde kayacın bitüm yönünden zenginliğine büyük ihtimalle işaret eder. Bu kokunun bitümle birlikte bulunan tabii gazdan ileri geldiği ve bu gazın ısıl değeri bakımından yatağın değerini arttırabileceği düşünülmektedir (Koşan 1977).

Göynük sahasında genelde ısıl değeri 0-2450 kcal/kg olan kayaçlar tespit edilmiştir. Bunlardan Kayabaşı bitümlü şistleri 760-970 kcal/kg arasında ısıl değeri olan kayaçlardır. Önceden yapılan bir çalışmada Kayabaşı bitümlü şistlerinin bitüm yüzdesinin %1-3, ısıl değerinin 760-970 kcal/kg gibi düşük değerde bulunması ve rezervinin az olması nedeniyle ekonomik olmadığı sonucuna varılmıştır (Koşan 1977).

2.8 Dünya’da ve Türkiye’deki Bitümlü Şist Rezervleri

Bitümlü şistler veya bitümlü şeyller, kerojen kapsayan ince taneli tortul kayaçlardır. Kerojen, kömür ile petrol arasında yer alan organik bir madde olup hidrojen, oksijen, azot ve kükürt içerir. Kerojen içeren ince taneli kayaçlar başlıca karbonat, feldspat, kuvars, kil, pirit ve nadir elementlerden oluşur.

Bitümlü şistler çeşitli ortamlarda çökelirler. Kömür oluşumu ile ilgili bataklıklar, lagünler, kıta platformları ve çanaklar bitümlü şeyllerin oluşumuna uygun ortamlardır. Oluşumları belirli bir jeolojik zamana bağlı değildir. Yaşları Paleozoik, Mesozoik ve Senozoik olabilir.

Yurdumuzda Bolu-Göynük, Ankara-Beypazarı, Niğde-Ulukışla, Kütahya-Seyitömer, İzmit-Bahçecik ve Bilecik-Gölpazarında toplam 5 milyar ton rezerv tahmin edilmektedir. Ekonomik bir işletmecilik yapılmamaktadır. Ortalama ısıl değerleri 800-1100 kcal/kg arasındadır.

Bitümlü şistler, yeryüzünün çeşitli bölgelerinde yaygın olarak bulunmaktadır. Amerika'nın doğusundaki Devonian-Mississiphian'de bulunan bitümlü şistler, 647.000 km²'lik bir alana yayılmış olup mevcut rezervler içinde en büyük paya sahiptir. Bitümlü

şistlerin bölgelere göre rezerv durumları çizelge 2.14’de verilmiştir (Ballice vd. 1995).
Çizelge 2.14 Dünya bitümlü şist rezervleri (10⁶ton) (Anonymous)

| Ülkeler | Mevcut | Çıkarılabilir | Petrol oranı(kg/ton) |
|-----------------|--------|---------------|----------------------|
| Brezilya | 965 | 352 | 70 |
| İsrail | 11000 | 700 | 63 |
| Ürdün | 44000 | 4000 | 100 |
| Tayland | 18000 | 807 | 45 |
| Türkiye | 842 | 227 | 40-50 |
| A.B.D. | 217000 | - | 547 |
| Uruguay | 825 | 40 | 50 |

Türkiye’de ise mevcut bitümlü şistin toplam rezervleri, linyit rezervlerinden sonra ikinci sırayı almaktadır. Bu yatakların rezerv durumuna göre dağılımında Göynük ve Seyitömer bitümlü şistleri en büyük paya sahiptir. Çizelge 2.15’de Türkiye bitümlü şist yataklarının bölgelere göre dağılımı verilmektedir (Ballice vd. 1995).

Çizelge 2.15 Türkiye’de bulunan bitümlü şist yatakları ve rezerv durumları (Anonim)

| Yer | Ton (x10 ⁹) | Isıl değeri (kj/kg) |
|-----------|----------------------------|------------------------|
| Ankara | 103 | 418 -10940 |
| Göynük | 250 | 1450 - 10240 |
| Seyitömer | 100 | 635 - 16247 |
| Manisa | 017 | 6420 - 14750 |
| Beydili | 100 | 1463 - 8151 |
| Bolu | 009 | 2153 - 14750 |
| Mengen | 010 | 819 - 11880 |

Tüm fosil yakıtlar (kömür, petrol, doğalgaz) içinde kömür dünyada en çok ve yaygın biçimde bulunan enerji kaynağıdır. Mevcut madencilik teknolojisi ile dünyada 1 trilyon ton kömür ekonomik olarak üretilecek seviyededir. 2000 yılı Dünya kömür üretimi ülkeler bazında, bitümlü kömürler ve linyit olarak çizelge 2.16’de verilmiştir.

Çizelge 2.16 2000 yılı Dünya kömür üretimi (Mton) (Anonymous 2005)

| ÜLKELER | Bitümlü Kömürler | Linyit |
|--------------------------|-------------------------|---------------|
| Almanya | 37,40 | 167,70 |
| Avusturya | | 1,20 |
| Belçika | 0,40 | |
| Bulgaristan | 0,10 | 26,80 |
| Çek Cumhuriyeti | 14,90 | 50,30 |
| Fransa | 4,40 | 0,30 |
| İngiltere | 32,00 | |
| İrlanda | | |
| İspanya | 11,30 | 12,10 |
| İtalya | | |
| Macaristan | | 13,90 |
| Norveç | 0,50 | |
| Polonya | 102,20 | 59,50 |
| Romanya | 1,30 | 27,90 |
| Rusya Federasyonu | 321,60 | 103,70 |
| Türkiye | 2,30 | 65,00 |
| Yunanistan | 63,00 | |
| Avustralya | 238,10 | 67,80 |
| Japonya | 3,10 | |
| Çin | 1117,10 | |
| Hindistan | 309,90 | 22,20 |
| Yeni Zelanda | 3,40 | 0,20 |
| A.B.D. | 899,10 | 76,60 |
| Kanada | 33,80 | 35,40 |
| Güney Afrika Cumhuriyeti | 225,30 | |
| Diğer Ülkeler | 217,50 | 164,50 |
| DÜNYA | 3638,70 | 895,10 |

2.9 Bitümlü Şist ve Linyitlere Uygulanan Dönüşüm Süreçleri

Dünya’da en fazla miktarda bulunan enerji kaynağı olan fosil yakıtlara uygulanabilecek dönüşüm süreçleri fiziksel ve ısıl süreçler olmak üzere iki ana grupta incelenebilir.

2.9.1 Fiziksel süreçler

Kömür zenginleştirme (benefication) deyimini aynı zamanda arıtma (upgrading) anlamına da gelmektedir. Bu yönüyle kömürün kalitesi arttırılarak kullanımında, taşımada ve depolamada kolaylık sağlanır. Bununla beraber bu terim daha çok temizleme ve kurutma anlamıyla sınırlandırılır. Kaliteli bir yakıt söz konusu olduğunda ise biriktirme tercih nedeni olmaktadır (Şensöz 1994).

Temizleme

Kömürün kantitatif olarak nasıl temizleneceği kullanım amacına göre değişiklik gösterir. Kok oluşumunda veya kömür fazla miktarda inorganik kükürt içeriyorsa kömürdeki mineral maddenin giderilmesi zorunludur. Kömürün uzak mesafeye taşınması durumunda inorganik maddelerin giderilmesi, kullanılan karbonunun tonu başına ulaşım maliyetini büyük ölçüde düşürecektir (Berkowitz, 1979).

Kurutma

Kömürdeki nem içeriğinin azaltılması kömür türüne ve parçacık boyutuna bağlıdır. Nemin %8-10 gibi değerlere getirilmesi modern drenaj kulelerinde ve santrifüjlerde çok az bir maliyetle yapılabilir (Lowry, 1963).

Öteye yandan kömürün çok fazla kurutulması da bir takım dezavantajları beraberinde getirir. Tutuşma tehlikesi, aşırı toz kayıpları, taşımada ve depolamada oluşan hava sürtünme kaybı örnek olarak verilebilir. Bu nedenle nem problemi her kullanım amacı için ayrı ayrı düşünülmelidir (Şensöz 1994).

Biriktirme

Biriktirme herhangi bir katı maddeyi bir kalıp içerisinde sıkıştırarak, üniform ve sağlam bir ürün haline getirmektir. Bu sırada kömürün su içeriği optimuma düşürülmekte ve ısı değeri yüksek bir yakıt elde edilmektedir (Şensöz 1994).

Genelde, kömürün biriktirmesinde iki ana amaç söz konusudur. Birincisi yeterli ısı değere sahip tozlaşan kömürleri değerlendirmek; ikincisi ise yüksek su içerikli nedeniyle tuvenan olarak yakılması güç olan kömürlerin kurutma yoluyla ısı değerlerinin artırılması ve arkasından biriktirme ile yüksek ısı değerli sağlam bir yakıt haline dönüştürülmesidir. Böylece, kırılmalı ve yüksek su içerikli linyitler, yüksek bitümlü veya yarı bitümlü kömürler de parça yakıt haline dönüştürülmektedir.

2.9.2 Isıl süreçler

Fosil yakıtlara uygulanan ısı süreçler gazlaştırma, sıvılaştırma, yanma ve pirolizden meydana gelmektedir (Şensöz 1994).

Genel olarak piroliz oksijensiz ortamda gerçekleşir ve genelde başka kimyasal maddeler kullanılmazken, gazlaştırma süreçlerinde bir veya daha fazla reaksiyon girdisi örneğin oksijen, buhar veya hidrojen sisteme ilave edilebilir. Bu kimyasal girdiler yüksek gazlaştırma sıcaklığında katı karbon ile reaksiyona girer ve katı ürünün azalmasına bağlı olarak gaz veriminin de artışına neden olurlar (Şensöz 1994).

2.10 Piroliz ve Birlikte Piroliz

Piroliz, organik maddelerin oksijensiz ortamda ısıtılarak, katı, sıvı ve gaz ürünlere bozundurulmasıdır. Piroliz, proses olarak yeni değildir. Piroliz aktif karbon üretiminde yüzyıllardan beri kullanılmaktadır. Üretilen maddenin miktarı, uygulanan metot ve reaksiyon parametrelerine bağlıdır (Desbene vd. 1991).

Piroliz teknolojisi, gaz, sıvı, sulu organik bileşikler ve katı ürün üretimi için eski zamanlardan beri bilinmektedir. Son yüzyıla kadar piroliz yalnızca asetik asit, metanol ve evsel amaç için katı ürün üretiminde tek yöntem olmuştur (Maggi ve Delmond 1994).

Gerek kömürlerin gerekse biyokütle kaynaklarının ısı enerjisi üretimi için doğrudan yakılması dışında dönüşüm süreçlerine uğratarak kullanılmaları da mümkündür. Bu dönüşüm süreçleri içinde en bilinen ve araştırmalara konu olanları piroliz, gazlaştırma ve sıvılaştırma. Bu süreçlere ısı dönüşüm süreçleri de denir (Blick vd. 1985). Biyokütle bağlamında ise bu süreçlere termokimyasal dönüşüm süreçleri de denilmektedir (Boateng vd. 2006).

Piroliz gibi termokimyasal süreçler, biyokütlenin daha faydalı biçimlere dönüşümüne uygundur. Piroliz işlemi yavaş ısıtma hızı, orta sıcaklıklar ve uzun kalma zamanlarını içeren yavaş piroliz ile daha yüksek ısıtma hızını içeren hızlı veya flaş piroliz olarak ikiye ayrılabilir. Uzun sürelerde gerçekleştirilen yavaş ısıtma prosesleri, orta miktarlarda sıvı ürün ve maksimum miktarlarda katı ürün verirken yüksek ısıtma hızları ve kısa kalma süreleri ile yüksek miktarlarda sıvı ürün elde edilebilmektedir (Demirbaş 2005).

Ürünlerin dağılımı ısıtma hızı, kalma zamanı, gaz fazın özellikleri ve sıcaklığa bağlıdır. Aynı zamanda biyokütle türleri de, hem uçucu bileşenlerin giderilmesi hem de katı ürün dönüşümünde etkilidir. Piroliz koşulları katı ürün verimi ve reaktivitesini de etkilemektedir (Yılığın vd. 2005).

Uygulamada karbonizasyon olarak bilinen süreç bazen piroliz ile eşdeğer anlamda kullanılmaktadır. Her ne kadar ikisi de inert ortamda ısı bozundurma işlemi olsa da amaçları farklıdır. Karbonizasyon daha geleneksel bir süreç olup, metalurjik kok üretimi en yaygın kullanımınıdır. Metalurjik kok üretiminde de olduğu gibi karbonizasyonda amaç katı ürüne yöneliktir. Pirolizde ise amaç, çeşitli kimyasalların ve petrole alternatif çeşitli sentetik yakıtların üretimine yani sıvı ürünlere yöneliktir (Eken 2007).

Piroliz sonucu katı, sıvı ve gaz olmak üzere kullanılan hammadde üç farklı ürün verir. Gaz ürün genellikle CO, CO₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, H₂S gibi gazları içerir. Sıvı ürün ise genellikle sulu faz ile katran olarak da adlandırılan organik bileşiklerden oluşan üründür. Katı ise, piroliz sonucu geride kalan ürün olup, orijinal hammaddeye göre bazı özellikleri farklıdır. Gaz ve sıvı ürün olarak adlandırılan ürünler piroliz ortamında buhar fazında olup, bu hali ile uçucu ürünler olarak da adlandırılırlar. Reaktörü terkeden uçucu ürünler soğutma işlemine tabi tutulurlar. Bu işlemde yoğunlaşabilenler sıvı ürün, diğerleri gaz ürün olarak bilinir (Eken 2007).

2.10.1 Birlikte piroliz

Günümüzde yakıt dönüşüm süreçleri içinde en çok ilgi çekenler ve üzerinde yoğun çalışmalar yapılanlar piroliz, gazlaştırma ve sıvılaştırma. Gerek kömürler gerekse biyokütle kaynakları ve bazı atıklar (atık lastik, atık polimerler, atık yağlar, zirai atıklar, orman artıkları gibi) bu süreçlere tabi tutulabilirler. Bu hammadde kaynakları söz konusu süreçlerde tek başlarına kullanılacakları gibi bunların çeşitli kombinasyonlarının birlikte kullanımları da mümkündür. Bu tür kullanıma " birlikte kullanım" denilebilir. Buna göre birlikte piroliz, birlikte gazlaştırma, birlikte sıvılaştırma ve birlikte yakma süreçleri mümkündür. Birlikte kullanımın fosil olmayan kaynakları değerlendirme; atıkları değerlendirme; biyokütle kaynaklarını değerlendirme gibi çeşitli avantajları vardır (Eken 2007).

Pirolizi mümkün hammaddeler tek başlarına piroliz edilebileceği gibi başka materyaller ile karıştırılarak birlikte de piroliz edilebilirler. Katı, sıvı, gaz ürünler elde etmek amacıyla iki farklı maddenin inert ortamda ısıdırılarak bozundurulmasına birlikte piroliz denir. Birlikte pirolizin amacı, farklı materyallerin birlikte kullanımınıdır. Böylece hem hammadde açısından alternatifler oluşturulurken hem de farklı materyallerin birlikte pirolizi esnasında sinerjik etki umulur. Bu kapsamda biyokütle, kömür, bitümlü şist, endüstriyel ve zirai atıklar, plastik atıkları gibi atıklar farklı karışım oranları ve kombinasyonlarda karıştırılarak birlikte pirolize tabi tutulabilirler (Eken 2007).

Birlikte pirolizde kullanılan materyallerin ürün verimleri ve/veya ürün bileşimlerini, bu materyallerin tek başlarına oldukları duruma göre değiştirmesine sinerjik etki adı verilir. Literatürde sinerjik etki ürün verimleri üzerinde görüldüğü gibi, sadece ürün bileşimlerinde veya her ikisi üzerinde de görülebilmektedir. Birlikte piroliz sonucu sinerjik etki görülmesi bile farklı materyallerin birlikte kullanımına imkan vermesi önemli bir avantaj olarak görülebilir. Çünkü, atıklarda depolama başta olmak üzere maliyetli atık yönetimi göz önüne alınırsa örneğin, pirolizi mümkün atıkların sonlu fosil kaynak olan kömürle pirolizi gibi birlikte kullanım bu sorunlara çözüm olabilecektir (Eken 2007).

2.10.2 Pirolizi etkileyen faktörler

Pirolizi etkileyen başlıca faktörler; sıcaklık, ısıtma hızı, parçacık boyutu ve piroliz ortamıdır.

Sıcaklığın Etkisi: Piroliz, ısıl bozundurma işlemi olduğuna göre sıcaklık önemli bir parametredir. Materyalin pirolizi sıcaklığın etkisi ile başlar ve devam eder. Genel olarak artan sıcaklık ile piroliz dönüşümünün arttığı, katı veriminin azaldığı görülmektedir. Sıvı ürün verimi ise belli bir sıcaklığa dek (~500°C civarı) artmakta daha sonra azalmaktadır. Artan sıcaklık ile hem piroliz dönüşümünün artmasına hem de belli bir sıcaklıktan sonra sıvı veriminin düşmesine paralel olarak gaz ürün verimi artar (Eken 2007).

Sıcaklığın ürün verimine etkisi olduğu gibi ürün bileşimine de etkisi vardır. Örneğin selüloz, 250 ila 270°C'ye yavaşça ısıtıldığında büyük oranda CO, CO₂ içeren önemli miktarda gaz oluşur. Karbonoksitlerin, hidrokarbonların ve hidrojenin miktarı artan sıcaklıkla değişir. Düşük sıcaklıklarda hidrojen ve hidrokarbonlar az iken karbonoksitler daha çoktur. Sıcaklık arttıkça hidrokarbonlar artar. Bunların artışı hidrojen oluşumunun baskın olduğu 700°C'ye kadar devam eder. Yine artan sıcaklıkla karbonoksitler ve hidrokarbonlar gittikçe azalır (Klass 1998).

Sonuç olarak uygulanan piroliz sıcaklığına göre ürün verimleri değiştiği gibi bileşimleri de değişmektedir (Eken 2007).

Isıtma Hızı: Isıtma hızı açısından yavaş ve hızlı olmak üzere iki tür piroliz vardır. Hızlı pirolizde yüksek ısıtma hızından dolayı kalma süresi de düşük olup saniye hatta mili saniye mertebesindedir. Yavaş pirolizde ise kalma süresi uzun olup metalurjik kok üretiminde olduğu gibi gün mertebesine ulaşabilmektedir. Hızlı pirolizin yavaş pirolize göre avantajlarından biri de uçucu ürün veriminin yüksek olmasıdır. Çünkü yavaş pirolizde oluşan uçucu ürünler ikincil, üçüncül parçalanma reaksiyonları verebilmektedir. Hızlı pirolizin bir diğer avantajı ise bozunmanın ve bozunma ürünlerinin kontrolü açısından olup yavaş ısıtma koşullarında bozunma ürünlerinin kontrolü güçtür (Erşahan ve Sara, 1996).

Parçacık Boyutu: Pirolizde ısı ve kütle aktarımı olduğu göz önüne alınırsa parçacık büyüklüğünün etkili olacağı söylenebilir. Genellikle artan parçacık büyüklüğü ile ısı ve kütle aktarımına karşı dirençler artar bu da ürünlerin verimini ve bileşimlerini etkileyebilir. Parçacık büyüklüğünün bir diğer etkisi de kullanılan reaktöre bağlı olarak ortaya çıkar. Örneğin serbest düşmeli ve sürüklemeli akışlı reaktörlerde parçacık büyüklüğü kalma süresini etkiler. Akışkan yataklı reaktörlerde ise parçacık büyüklüğü minimum akışkanlaşma hızına etki eder (Eken 2007).

Piroliz Ortamı: Piroliz inert ortamda yapılan bir işlem olduğu için bu amaçla N_2 , He gibi gazlar eşliğinde yapılır. Bu gazlar hem inertliği sağlar, hem de oluşan uçucuların ortamdaki uzaklaştırılmasını temin eder. Uçucuların bu şekilde ortamdaki hızla uzaklaştırılması bunların ikincil bozunma reaksiyonlarına girmesini önleyerek sıvı ürün veriminin artmasını sağlayabilir. İnert ortam vakumla da sağlanabilir. Buna vakum pirolizi denir. Piroliz ortamı olarak inert gazların yanı sıra reaktif ortam da kullanılabilir. Örneğin reaktöre hidrojen gazı beslenebilir. Bu durumda işleme hidropiroliz denir (Eken 2007).

2.10.3 Pirolizden elde edilen ürünler

Piroliz işleminde elde edilen ürünler birincil ve ikincil ürünler olmak üzere ikiye ayrılır (Gerçel, 1997). Biyokütlenin pirolizinden elde edilen birincil ürünler doğrudan doğruya kullanılabilmesi gibi kimyasal işlemler (saflaştırma) uygulanıp ikincil ürünlere dönüştürülerek de kullanılabilirler. Elde edilen ürünler yüksek kalitede ve değerinde yakıt ve kimyasal bileşiklerdir (Gerçel ve Koruyucu, 2003).

Pirolizden elde edilen sıvı ürünler oldukça kompleks, su veya suda çözünen düşük mol kütleli bileşiklerle, yağ olarak adlandırılan suda çözünmeyen yüksek mol kütleli organik bileşiklerdir. Sıvı ürünün elementel bileşimi biyokütleyle benzer ve oksijenli hidrokarbonların çok kompleks bir karışımıdır. Sıvı ürün çoğunlukla, piroliz sıvısı, yağ, bioyağ veya tar olarak adlandırılmaktadır (Gerçel ve Koruyucu, 2003).

Piroliz sonucu elde edilen ürünlerden olan katı ürün, char veya biyoyakıt olarak da adlandırılır. Katı ürün gerek elementel ve kaba analizi gerekse bazı yüzey özellikleri bakımından hammaddeden farklıdır. Katı ürün yakıt olarak kullanılabilmesi gibi yüzey özellikleri uygunsa doğrudan değilse aktifleştirmeden sonra adsorban olarak kullanılabilir. Ayrıca katı ürünü su buharı, CO₂ gibi reaktiflerle gazlaştırmak da mümkündür. Koklaşabilen kömürlerin karbonizasyonu sonucu elde edilen katı ürüne ise kok adı verilir ve metalürji sanayiinde kullanılır (Eken 2007).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Genel

Bu çalışmada ülkemizde rezerv açısından önemli bir yeri olan Seyitömer bitümlü şisti (SBS) ile Balıkesir – Dursunbey linyitinin (BDL) çeşitli proses şartlarında birlikte pirolizi gerçekleştirilerek sentetik sıvı yakıt üretim olanakları araştırılmıştır.

Piroliz işlemlerinin ilk aşamasında Balıkesir – Dursunbey linyitinin farklı sıcaklıklarda piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra Seyitömer bitümlü şistin farklı sıcaklıklarda piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir.

Piroliz işlemlerinin ikinci aşamasında ise BDL/SBS'nin 1/1, 2/1, 1/2 kütle oranlarındaki karışımlarının farklı sıcaklıklarda piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir.

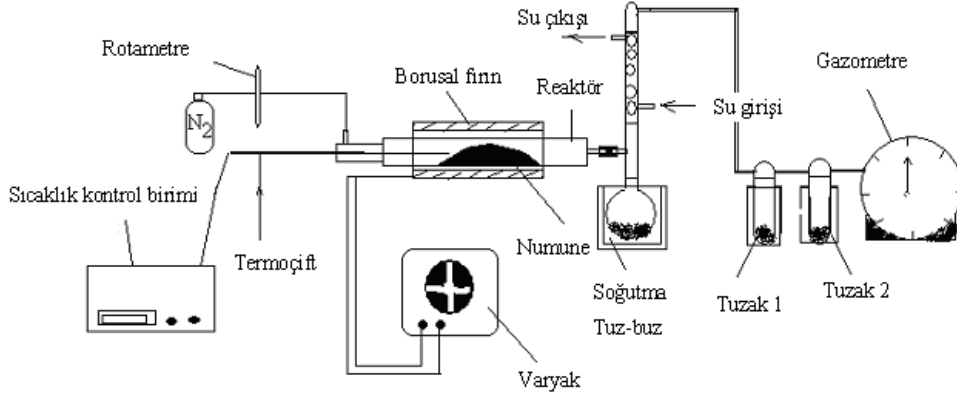
Piroliz işlemleri 400 °C, 500 °C, 600 °C ve 700 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmada ısıtma hızı ve parçacık boyutu sabit tutulmuştur. Deneysel çalışmalar sonucunda katı, sıvı ve gaz ürünlerin verimleri hesaplanarak, piroliz sıcaklığı ve karışım oranlarının verimler üzerine etkileri ortaya konulmuştur.

Çalışmalarda elde edilen ürünlerin elemental analizleri, FT-IR ve GC-MS spektrumları gerçekleştirilerek ürünün karakterizasyonu ortaya konulmuştur.

3.2 Piroliz İşlemi

Piroliz deneylerinde kullanılan deney düzeneği şekil 3.1'de şematik olarak verilmiştir. Sistemde bulunan rotametre gaz akış hızını düzenlemektedir. Piroliz işlemi borusal fırın içindeki reaktörde gerçekleştirilmektedir. Ortam sıcaklığını ölçmek amacıyla reaktörün içine termočift yerleştirilmiştir. Termočift, sıcaklığı kontrol üzere bir göstergeye bağlıdır. Varyak ile ısıtma hızı ayarlanmaktadır. Reaktörden çıkan sıvı ürün, tuz – buz

karışımı ile soğutulmuş bir cam balonda toplanmaktadır. Gaz ürün ise tuzaklardan geçirilerek gaz hacmini ölçen gazometreye ulaşmaktadır.



Şekil 3.1 Piroliz deneylerinde kullanılan deney düzeneği

10 g numune boş tartımı alınan reaktör içine yerleştirilip, borusal fırın içine konuldu. Reaktörün giriş ağzı hava geçirmeyecek şekilde kapatıldı. Çıkış ağzı ise uygun bağlantılarla cam balona tutturuldu. Balon, sıvı ürün toplanabilmesi için tuz – buz karışımı içine oturtuldu. Geri soğutucu ve onun ucuna da gazometrenin bağlanmasıyla sistem hazır hale getirildi. Deneyler sırasında, sistemden 20 cm³ / min akış hızında azot gazı geçirildi. Piroliz işlemi, fırının 50 °C/min ısıtma hızıyla piroliz sıcaklığına ısıtılmasıyla başladı ve fırın, bir saat boyunca bu sıcaklıkta sabit tutuldu. Deney sonucunda oluşan yüksek mol kütleli sıvı ürün cam balonda toplandı, daha düşük mol kütleli gaz ürün gazometreye geçti, reaktörde kalan kısım ise artık kok olarak alındı.

Piroliz işlemi sonucunda elde edilen sıvı ürün, katran ve linyitten gelen suyu kapsamaktadır. Sıvı faz için verilen değerler ve yapılan hesaplamalar su miktarı çıkarılmadan yapıldı. Ancak saklama kaplarına alınmadan önce su, ayırma hunisiyle ayrıldı ve hacmi ölçüldü.

Sıvı ürün ve artık kok verimi hesaplandı. (Eşitlik 1 ve 2)

$$\text{Artık kok verimi (\%)} = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100 \quad (3.1)$$

m_2 : Deneyden sonra, reaktör + artık kokun kütlesi (g)

m_1 : Deneyden önce, reaktörün boşken kütlesi (g)

m : Başlangıçtaki numune miktarı (g)

$$\text{Sıvı ürün verimi (\%)} = \frac{s_2 - s_1}{m} \times 100 \quad (3.2)$$

s_2 : Deneyden sonra, balon + toplanan sıvı kütlesi (g)

s_1 : Deneyden önce, boş balonun kütlesi (g)

m : Başlangıçtaki numune miktarı (g)

% Gaz ürün miktarı ise, 100 değerinden yüzde sıvı ve artık kok miktarının çıkarılmasıyla bulundu.

3.3 Deneylerde Kullanılan Linyit ve Bitümlü Şist Örnekleri

Bu çalışmada, T.K.İ. Genel Müdürlüğü Laboratuvarlarından temin edilen Balıkesir-Dursunbey linyitleri ve Seyitömer bitümlü şistleri kullanılmıştır. Linyit ve bitümlü şist numuneleri önce küçük parçalara ayrılmış ve oda sıcaklığında kurutulmuştur. Küçük parçalara ayrılan numuneler öğütülerek 0,2 – 0,8 mm boyutlarındaki kısım deneylerde kullanılmıştır. Hazırlanan numuneler deneylerde kullanılmak üzere ağzı kapalı plastik kaplarda saklanmıştır.

3.4 Piroliz Deneyleri

Balıkesir – Dursunbey linyiti ve Seyitömer bitümlü şistlerden sentetik sıvı yakıt üretiminin araştırılması amacıyla, birlikte piroliz (Co-pyrolysis) yöntemi uygulanmıştır. Birlikte pirolizin, verim üzerine etkisini açıklamak amacıyla öncelikle linyit ve bitümlü

şistin ayrı ayrı 400 °C, 500 °C, 600 °C ve 700 °C’de piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir.

Birinci grup çalışmada, Balıkesir – Dursunbey linyitinden hazırlanan 10 g numune reaktöre yerleştirilmiştir. Reaktör fırına yerleştirilerek piroliz düzeneğinin diğer birimleriyle gereken bağlantılar yapılmıştır. Sistemden 30 dakika süre ile azot gazı (N₂) geçirilmiş daha sonra durdurulmuştur. Reaktör içerisine yerleştirilen termoçift ile sıcaklık kontrol edilmiş, varyak ile ısıtma hızı ve uygulanacak voltaj ayarlanmıştır. Piroliz sıcaklığı istenilen değere geldikten sonra 60 dakika bu sıcaklıkta beklenmiş ve daha sonra deneye son verilmiştir. Bu işlem 400 °C, 500 °C, 600 °C ve 700 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir.

Deney sonunda sıvı toplama şişesinde toplanan katranın miktarı tartılmış ve katran (sıvı ürün) verimi hesaplanmıştır. Daha sonra katran, diklormetan ile yıkanmış ve ayırma hunisi kullanılarak içerisindeki su ayrıldıktan sonra kalan ekstrakte ürün, ağzı kapalı cam şişeye alınmıştır. Reaktör içinde kalan artık kok (char) tartılarak, katı ürün verimi bulunmuştur. Gaz ürünün kütlece verimi toplam kütle denkliğinden hesaplanarak belirlenmiştir.

İkinci grup çalışmada, Seyitömer bitümlü şist numunesinden 10 g alınarak 400 °C, 500 °C, 600 °C ve 700 °C sıcaklıklarda deneyler birinci grup çalışmada açıklandığı şekilde gerçekleştirilmiştir.

Üçüncü grup çalışmada ise Balıkesir – Dursunbey linyiti ve Seyitömer bitümlü şisti 1/1, 2/1 ve 1/2 oranlarında karıştırılarak 400 °C, 500 °C, 600 °C ve 700 °C sıcaklıklarda, birinci grup çalışmalarında açıklandığı şekilde deneyler gerçekleştirilmiştir.

Tüm bu deneylerden piroliz dönüşüm verimi, katı ürün, sıvı ürün ve gaz ürün verim yüzdeleri hesaplanmıştır. Çalışmalarda sıvı ürün veriminin arttırılması düşünülerek, en uygun sıcaklık ve karışım oranı belirlenmeye çalışılmıştır.

3.5 Sinerjik Etki

Bu çalışmada incelenen etkilerden biri de, linyitle bitümlü şistin bir arada pirolize tabi tutulmasının sinerjistik bir etki ortaya koyarak, karışımın pirolizinden elde edilen ürün dağılımının (sıvı, artık kok, gaz), sadece linyit ve bitümlü şistin pirolizinden elde edilen ürün dağılımından farklılık gösterip göstermediğinin incelenmesidir. Linyit ile bitümlü şistin birlikte pirolizi sırasında açığa çıkan sinerjistik etki belirlenirken, linyit ve bitümlü şistin belli oranlarda karıştırılmasından elde edilen karışımın pirolizden toplanan sıvı, artık kok ve gazın hesaplanan verim değerleri, linyit ve bitümlü şistin ayrı ayrı pirolizinden elde edilen sıvı, artık kok ve gaz verimlerinin ortalaması alınarak bulunan değerlerden çıkarılmıştır. Bu işlem sonucu bulunan fark pozitif ise, linyitin bitümlü şistle birlikte pirolizinin sıvı, gaz ve artık kok verimleri üzerinde, linyit ve bitümlü şistin ayrı ayrı pirolizine göre daha olumlu etki yaptığı ve dönüşüm oranını artırdığı; fark negatif ise bir sinerjistik etki gözlenmediği ve tersine ilgili ürün için ayrı ayrı pirolizin daha etkin olduğu söylenebilir.

3.6 Piroliz Katranının İncelenmesi

Piroliz ve birlikte piroliz işlemlerinden elde edilen ekstrakte ürün yapısının belirlenmesi amacıyla çeşitli analiz ve spektroskopik yöntemler uygulanmıştır.

3.6.1 Piroliz katranının FT-IR analizi

Deneyler sonucu elde edilen ekstrakte örneklerinin FT-IR spektrumları FT-IR UNICAM-ATİ Mattson 1000 model FT-IR spektrofotometresi ile ölçülmüştür. İncelenen örnekten alınan numune ve spektroskopik saflıktaki KBr karıştırılarak öğütülüp, homojen bir karışım elde edilmiştir. Bu karışımın tamamı 7 ton basınç altında tablet haline getirilerek FT-IR spektrumu alınmıştır.

3.6.2 Piroliz katranının GC-MS analizi

Deneyle sonu elde edilen ekstrakte örneklerinin GC-MS spektrumları Agilent 6890 GC Sistem 5973 MSD modeli GC-MS cihazında alınmıştır. Cihazın özellikleri ve şartları aşağıda verilmiştir.

Kolon : HP1 (50 m × 0,32 mm × 0,52 µm)

Taşıyıcı gaz : He

He akış hızı : 0,7 ml / dak

3.7 Piroliz Katranının Elemental Analizi

Linyit, bitümlü şist ve linyit/bitümlü şist 2/1 karışım oranının 600 °C’de pirolizi sonucu elde edilen artık kokun elemental analizi, CHNS-932 (LECO) elemental analiz cihazı ile yapılmıştır. Bu cihazda element analizi, yüksek sıcaklıkta yakma suretiyle belirlenmektedir. C, H, N ve S analiz sırasında yanma sonucu CO₂, H₂O, N₂ ve SO₂ gazlarına dönüşmektedir. Cihaz, oluşan bu gazlar üzerinden numunedeki C, H, N ve S miktarlarını yüzde olarak vermektedir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar verilmiştir. Piroliz deneylerinde elde edilen sonuçlar çizelgeler halinde verilmiş, piroliz ürün verimlerine piroliz sıcaklığı ve karışım yüzdesinin etkisi tartışılmıştır. Birlikte piroliz işleminin sinerjistik bir etki meydana getirip getirmediği araştırılmıştır. Daha sonra, elde edilen artık kok üzerinde yapılan elemental analiz ve sıvı ürün üzerinde yapılan spektroskopik çalışma sonuçları verilmiştir.

4.1 Piroliz Sonuçları

Bu çalışmada öncelikle Balıkesir – Dursunbey linyitinin farklı sıcaklıklarda piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra Seyitömer bitümlü şisti farklı sıcaklıklarda piroliz işlemine tabi tutulmuştur. Son olarak organik ve anorganik yapılarda meydana gelebilecek etkileşimler göz önüne alınarak linyit ve bitümlü şist örnekleri 1/1, 2/1 ve 1/2 oranlarında karıştırılarak, farklı sıcaklıklarda birlikte piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir.

4.1.1 Balıkesir – Dursunbey linyiti piroliz sonuçları

Balıkesir – Dursunbey linyiti için seçilen piroliz sıcaklıklarında elde edilen ürün dağılımları çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Linyit piroliz sonuçları

| Piroliz sıcaklığı (°C) | % Verim | | | |
|------------------------|-----------|-----------|----------|--------|
| | Katı ürün | Sıvı ürün | Gaz ürün | Toplam |
| 400 | 69,3 | 18,4 | 11,3 | 29,7 |
| 500 | 65,0 | 21,2 | 13,8 | 35,0 |
| 600 | 60,0 | 23,1 | 16,9 | 40,0 |
| 700 | 57,4 | 22,4 | 20,2 | 42,6 |

4.1.2 Seyitömer bitümlü şist piroliz sonuçları

Seyitömer bitümlü şist için seçilen piroliz sıcaklıklarında elde edilen ürün dağılımları çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2 Bitümlü şist piroliz sonuçları

| Piroliz sıcaklığı (°C) | % Verim | | | |
|------------------------|-----------|-----------|----------|----------------|
| | Katı ürün | Sıvı ürün | Gaz ürün | Toplam dönüşüm |
| 400 | 87,1 | 7,4 | 5,5 | 12,9 |
| 500 | 85,3 | 8,9 | 8,8 | 17,7 |
| 600 | 78,2 | 12,2 | 9,6 | 21,8 |
| 700 | 72,6 | 11,0 | 16,4 | 27,4 |

Çizelge 4.1 - 4.2.’de Balıkesir – Dursunbey linyiti ile Seyitömer bitümlü şist için seçilen piroliz sıcaklıklarında elde edilen sonuçlar incelendiğinde, piroliz sıcaklığı arttıkça katı ürün veriminin azaldığı dolayısıyla piroliz dönüşümünde artış olduğu gözlenmektedir. Piroliz sıcaklığının artışı ile hammaddedeki bağların kırılması artmakta ve buna paralel olarak uçucu ürün verimi artarken, katı ürün verimi azalmaktadır. Benzer bulgular literatürde de elde edilmiştir. Bitümlü şistin farklı sıcaklıklarda pirolizi ile ilgili yapılan bir çalışmada, 300 °C’de bitümlü şist için %57,01 olan piroliz dönüşümü, 450 °C’de %68,57’ye çıkmış, 900 °C’de ise %83,47’ye kadar ulaşmıştır.(Şensöz, S. 1994.). Lignin ile yapılan bir çalışmada ise 400 °C’de %62 olan katı ürün verimi 750 °C’de %40’a düşmüştür (Sharma vd 2004).

4.1.3 Balıkesir – Dursunbey linyiti ve Seyitömer bitümlü şistin birlikte piroliz sonuçları

Balıkesir – Dursunbey linyiti ve Seyitömer bitümlü şist için gerçekleştirilen piroliz deneylerinde, piroliz sıcaklığı ve linyit – bitümlü şist yüzdesi gibi piroliz değişkenlerinin, piroliz ürün verimine etkisi araştırılmıştır. Böylece Balıkesir – Dursunbey linyiti ve Seyitömer bitümlü şist için en uygun piroliz koşulları araştırılmıştır. Seçilen her bir piroliz sıcaklığında BDL/SBŞ'nin 1/1, 2/1, 1/2 karışım oranlarının pirolizinden elde edilen katı ürün, sıvı ürün ve gaz ürünlerin % verimleri karşılaştırmalı olarak çizelgeler şeklinde verilmiştir.

Seçilen piroliz sıcaklıklarında elde edilen ürün dağılımları çizelge 4.3 – 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.3 Linyit – Bitümlü şist karışımlarının piroliz sonuçları (400 °C)

| BDL/SBŞ Karışım Oranı | % Verim | | | |
|-----------------------------|-----------|-----------|----------|----------------|
| | Katı ürün | Sıvı ürün | Gaz ürün | Toplam dönüşüm |
| 1/1 | 77,4 | 14,5 | 8,1 | 22,6 |
| 2/1 | 84,9 | 14,8 | 6,1 | 15,1 |
| 1/2 | 83,1 | 13,6 | 5,7 | 16,9 |

Çizelge 4.4 Linyit – Bitümlü şist karışımlarının piroliz sonuçları (500 °C)

| BDL/SBŞ Karışım oranı | % Verim | | | |
|-----------------------------|-----------|-----------|----------|----------------|
| | Katı ürün | Sıvı ürün | Gaz ürün | Toplam dönüşüm |
| 1/1 | 74,8 | 16,2 | 9,0 | 25,2 |
| 2/1 | 67,6 | 17,7 | 14,7 | 32,4 |
| ½ | 73,2 | 16,7 | 10,1 | 26,8 |

Çizelge 4.5 Linyit – Bitümlü şist karışımlarının piroliz sonuçları (600 °C)

| BDL/SBŞ Karışım oranı | % Verim | | | |
|-----------------------------|-----------|-----------|----------|----------------|
| | Katı ürün | Sıvı ürün | Gaz ürün | Toplam dönüşüm |
| 1/1 | 71,4 | 18,0 | 10,6 | 28,6 |
| 2/1 | 61,2 | 22,8 | 16,0 | 38,8 |
| ½ | 64,6 | 21,0 | 14,4 | 35,4 |

Çizelge 4.6 Linyit – Bitümlü şist karışımlarının piroliz sonuçları (700 °C)

| BDL/SBŞ Karışım Oranı | % Verim | | | |
|-----------------------------|-----------|-----------|----------|----------------|
| | Katı ürün | Sıvı ürün | Gaz ürün | Toplam dönüşüm |
| 1/1 | 70,2 | 17,6 | 12,2 | 29,8 |
| 2/1 | 63,3 | 19,4 | 17,3 | 36,7 |
| ½ | 65,2 | 18,7 | 16,1 | 34,8 |

Seçilen piroliz sıcaklıklarında elde edilen ürün verimleri incelendiğinde, orijinal örneklerde olduğu gibi karışımlarda da piroliz sıcaklığı arttıkça, katı ürün veriminde düşüş dolayısıyla piroliz dönüşümünde bir artış gözlenmektedir. Piroliz sıcaklığının artmasıyla birlikte sıvı ürün veriminde olduğu gibi gaz ürün veriminde de bir artış olmuştur. 400 ° C piroliz sıcaklığında % 5,7 – 8,1 arasında değişen gaz ürün verimi 700 ° C’de % 12,2- 17,3 değerlerine ulaşmıştır. Sentetik sıvı yakıt eldesi ile ilgili bir çalışmada piroliz sıcaklığının artmasıyla beraber gaz üründe de bir artış görülmüş, gaz ürün verimi % 100 bitümlü şist için 300 °C’de %6,63 gibi oldukça düşük bir değerde iken 900 °C’de %41,58’e kadar ulaşmıştır (Şensöz 1994).

Piroliz sıcaklığının 400 - 700 ° C arasındaki bu değerlerinde yapılan deneylerde 600 ° C piroliz sıcaklığında ve BDL / SBŞ, 2 / 1 oranındaki karışımın sıvı ürün verimi % 22,8 olarak elde edilmiştir. Bu sonuç diğer piroliz sıcaklıkları ve diğer karışım oranlarından elde edilen sıvı ürün verimleri ile karşılaştırıldığında en iyi verim değeri olduğu görülmektedir.

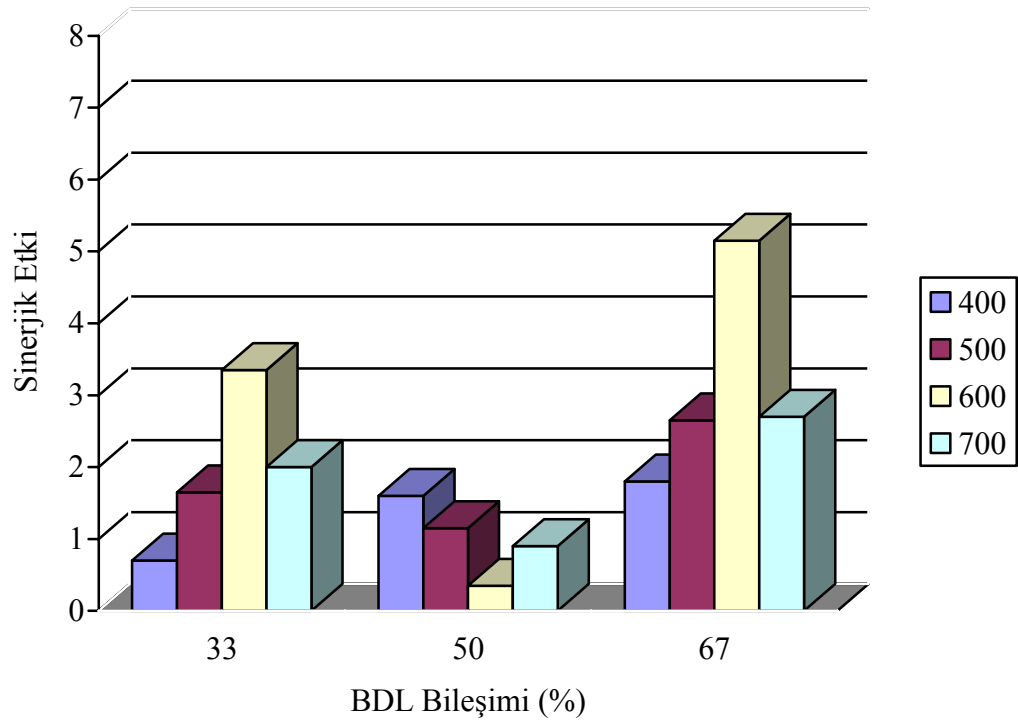
Sıvı ürün verimleri incelendiğinde aynı karışım için sıcaklık artışı ile birlikte % verim değerinin arttığı gözlenmiştir. Bu artış sıcaklık etkisiyle yapıdaki parçalanmanın yanında linyitin anorganik yapısından ileri gelen katalitik etkileşimden ve bitümlü şistin bir ekstraksiyon ortamı oluşturması ve sinerjik etkilerle açıklanabilir. Ancak piroliz sıcaklığı 600 ° C’den 700 ° C’ye çıkarıldığında sıvı ve gaz ürün verimlerinde dikkate değer bir farklılık gözlenmemiştir.

Çizelgelerdeki sonuçlar incelendiğinde uygun sıcaklık aralığında 600 °C’de BDL/SBŞ’ nin 2/1 karışım oranından elde edilen sıvı ürün % verimin en iyi değeri olduğu görülmektedir.

4.2 Sinerjik Etki

Bu çalışmada incelenen etkilerden biri de, linyitle bitümlü şistin bir arada pirolize tabi tutulmasının sinerjistik bir etki ortaya koyarak, karışımın pirolizinden elde edilen ürün

dağılımının, sadece linyit ve bitümlü şist pirolizinden elde edilen ürün dağılımından farklılık gösterip göstermediğidir. Linyit ile bitümlü şistin birlikte pirolizi sırasında ortaya çıkan sinerjistik etki belirlenirken, linyit ve bitümlü şistin belli oranlarda karıştırılmasından elde edilen karışımın pirolizden toplanan sıvı, artık kok ve gazın hesaplanan verim değerleri, linyit ve bitümlü şistin ayrı ayrı pirolizinden elde edilen sıvı, artık kok ve gaz verimlerinin ortalaması alınarak bulunan değerlerden çıkarılmıştır. Bu işlem sonucu bulunan fark pozitif ise, linyitin bitümlü şistle birlikte pirolizinin sıvı, gaz ve artık kok verimleri üzerinde linyit ve bitümlü şistin ayrı ayrı pirolizine göre daha olumlu etki yaptığı ve dönüşüm oranını artırdığı; fark negatif ise bir sinerjistik etki gözlenmediği ve tersine ilgili ürün için ayrı ayrı pirolizin daha etkin olduğu söylenebilir.



Şekil 4.1 Farklı sıcaklıklarda elde edilen sıvı faz için sinerjik etkinin karışımın linyit içeriği ile değişimi

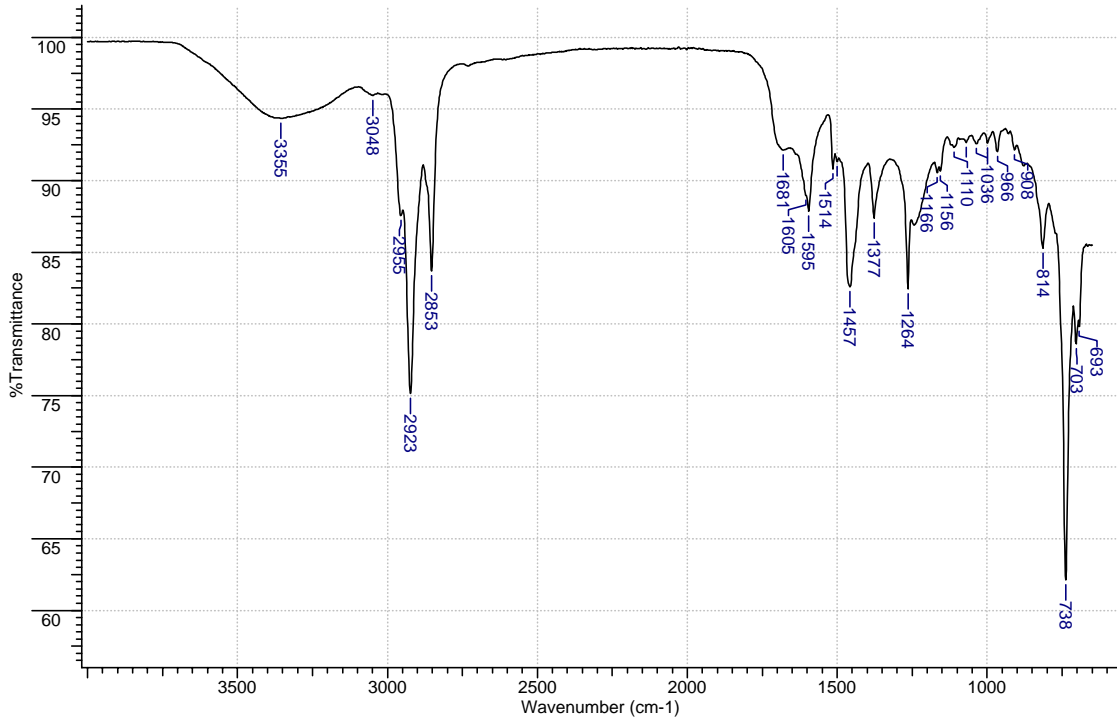
Şekil 4.1'den de görüldüğü gibi % 33, % 50 ve %67 oranında linyit içeren karışımın, seçilen sıcaklıklarda pirolizinden ele geçen sıvı ürün verimlerinde sinerjik etki pozitif değerler almıştır. Böylece linyit-bitümlü şist karışımlarının birlikte pirolizinin ayrı ayrı pirolizlerine göre ürün veriminin artırılması açısından uygun olduğu ileri sürülebilir.

4.3 Piroliz Katranının İncelenmesi

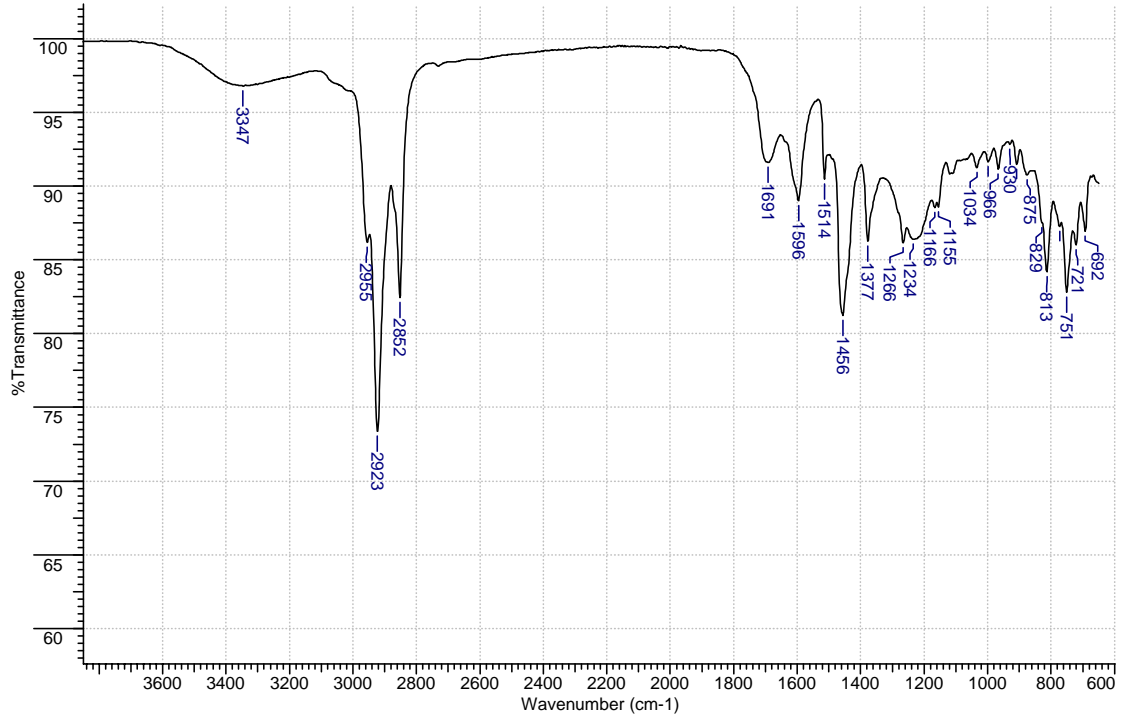
Piroliz işlemleri sonucu, elde edilen verim sonuçlarını değerlendirerek, en iyi piroliz koşullarının sağlandığı oran ve sıcaklıklarda elde edilen sıvı ürünlerin elemental analizi, FT-IR analizi ve GC-MS analizleri yapılmıştır.

4.3.1 Piroliz katranının FT-IR analizi

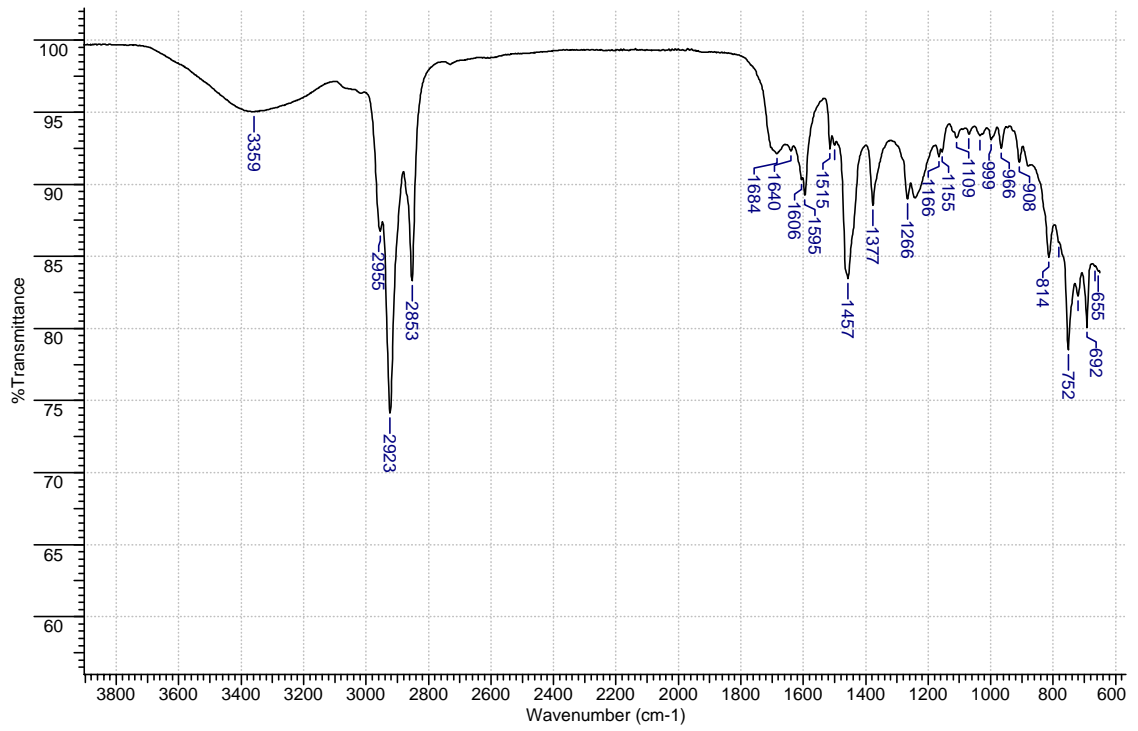
Deneysel sonucu elde edilen ekstrakt örneklerinin FT-IR spektrumları FT-IR Mattson 1000 model FT-IR spektrofotometresi ile ölçülmüştür. Piroliz işlemleri sonucu elde edilen % verimler incelendiğinde en iyi verim sonuçlarının 600 °C’de BDL - SBŞ’nin birlikte piroliz işlemleri neticesinde elde edildiği görülmektedir. BDL/SBŞ’nin kütlece 1/1, 2/1, 1/2 oranlarında karışımlarının birlikte pirolizi işlemleri sonucu elde edilen ekstraktlar FT-IR analizine tabi tutulmuşlardır. Şekil 4.2 – 4.4’de bu ürünlerin FT-IR spektrumlarını gösterilmektedir.



Şekil 4.2 BDL/SBŞ (1/1) karışımının pirolizinden elde edilen sıvı ürünün FTIR sonucu



Şekil 4.3 BDL/SBŞ (2/1) karışımının pirolizinden elde edilen sıvı ürünün FTIR sonucu



Şekil 4.4 BDL/SBŞ (1/2) karışımının pirolizinden elde edilen sıvı ürünün FTIR sonucu

Linyit ve bitümlü şist karışımlarının 600 °C'deki pirolizinden elde edilen sıvıların FTIR spektrumlarından bakıldığında;

3000-3600 cm^{-1} civarında geniş bir OH bandı görülmektedir. Bu band, alkol ve fenollerin varlığını içeren –OH gerilme titreşimlerini gösterir.

2800-2980 cm^{-1} aralığındaki pikler düz zincirli alifatik grupların varlığını göstermektedir.

1260-1280 cm^{-1} civarındaki pik C-O-C eter yapısını ve 675-900 cm^{-1} arasındaki pikler ise aromatik yapıyı göstermektedir.

4.3.2 Piroliz katranının GC-MS analiz sonuçları

Deneyler sonucu elde edilen ekstrak örneklerinin GC-MS spektrumları; Agilent 6890 GC Sistem 5973 MSD modeli GC-MS cihazında alınmıştır. 600 °C'de pirolizden elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS sonuçları Ekler bölümünde verilmiştir.

Balıkesir – Dursunbey linyiti ile Seyitömer bitümlü şistinin ayrı ayrı ve farklı oranlardaki karışımların pirolizinden elde edilen sıvı ürünün yapısındaki değişim Ek 1'de gösterilmiştir.

GC-MS analizinden tespit edilen maddeler, toplam kromatogramdaki % pik alanı olarak verilmiştir. Düz zincirli alkan yapılar Seyitömer bitümlü şisti ve Balıkesir – Dursunbey linyitinin tek başına pirolizinde daha yüksek miktarlarda oluşurken, karışımın pirolizinde daha az oluşmaktadır. Ancak Seyitömer bitümlü şisti ile Balıkesir – Dursunbey linyiti karışımlarının birlikte pirolizi sonucu elde edilen sıvı ürün içindeki alkan bileşenleri çeşitliliğinin daha fazla olduğu görülmektedir. Alkanlara nazaran daha az oluşan alkenlerin Balıkesir – Dursunbey linyitinin pirolizinde, Seyitömer bitümlü şistinin tek başına pirolizi ve Seyitömer bitümlü şisti ile Balıkesir – Dursunbey linyiti

karışımlarının pirolizine kıyasla çeşitliliğinin daha az olduğu görülmektedir. Balıkesir – Dursunbey linyiti ve Seyitömer bitümlü şistin ayrı ayrı pirolizinde görülen bazı aromatik yapıların bir kısmı karışımda da görülmektedir. Buna karşı Seyitömer bitümlü şisti ile Balıkesir – Dursunbey linyiti karışımlarının pirolizinden elde edilen sıvı ürün içinde farklı yapıdaki aromatik bileşikler de bulunmaktadır.

Örneğin; fenolün % pik alanının Balıkesir – Dursunbey linyitinin tek pirolizinde, Seyitömer bitümlü şist ve farklı karışım oranlarına kıyasla daha fazla olduğu, bunun yanında farklı karışım oranlarında yeni fenol türevlerinin oluştuğu görülmektedir.

4.4 Artık Kokun Elemental Analizi

Balıkesir – Dursunbey linyiti, Seyitömer bitümlü şisti ve BDL / SBŞ'nin 2/1 kütle oranındaki karışımının 600 °C'de gerçekleştirilen piroliz işlemi neticesinde elde edilen artık kokun elemental analizi sonuçları çizelge 4.7 – 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.7 Balıkesir – Dursunbey linyitinin 600 °C'de pirolizinden elde edilen artık kokun elemental analiz sonucu

| Elemental Analiz, % kütle | | | | |
|---------------------------|------|------|---|----------------|
| C | H | N | S | O (Farktan) |
| 66,23 | 2,96 | 0,15 | - | 30,66 |

Çizelge 4.8 Seyitömer bitümlü şistin 600 °C’de pirolizinden elde edilen artık kokun elemental analiz sonucu

| Elemental Analiz, % kütle | | | | |
|---------------------------|------|------|---|----------------|
| C | H | N | S | O (Farktan) |
| 28,09 | 1,37 | 0,27 | - | 70,27 |

Çizelge 4.9 BDL/SBŞ, 2/1 karışımının 600 °C’de pirolizinden elde edilen artık kokun elemental analiz sonucu

| Elemental Analiz, % kütle | | | | |
|---------------------------|------|---|---|----------------|
| C | H | N | S | O (Farktan) |
| 52,29 | 0,88 | - | - | 46,83 |

Bu çizelgelerden uçucu bileşenlerin sinerjik etki sonucu daha etkin şekilde yapıdan ayrılması nedeniyle, geride kalan artık koktaki Hidrojen miktarının linyit-bitümlü şist karışımında en düşük düzeyde olduğu görülmektedir. Ayrıca linyitin pirolizinden elde edilen artık kok içindeki karbon miktarı, bitümlü şistin pirolizinden elde edilen artık kokun içindeki karbon miktarından oldukça yüksektir. Linyit-bitümlü şist karışımının pirolizinden elde edilen artık kok içindeki karbon miktarı ise ayrı ayrı pirolizden elde edilen verilere göre ortalama bir değer göstermektedir.

5. SONUÇ

Hızla artan nüfus ve teknolojik gelişmeler enerji sorununu sürekli olarak insanların gündeminde tutmaktadır. Yeni enerji kaynakları bulabilmek için araştırmalar kesintisiz olarak sürdürülmektedir. Enerji yönünden dışa bağımlı ülkemizde enerji elde edilebilecek her tür seçenek dikkatle araştırılmalıdır.

Ülkemizde fosil kaynaklar açısından, kömürden sonra en önemli enerji kaynağı olarak tanımlanan bitümlü şistler ve rezerv olarak önemli bir yer tutan linyitlerin daha etkin biçimde enerji ve hammadde kaynağı olarak değerlendirilmesi alanında yapılan çalışmaların önemi gittikçe artmaktadır.

Fosil kaynakların enerji ve kimyasal madde kaynağı olarak değerlendirme yöntemlerinden biri de piroliz yöntemidir. Piroliz çalışmalarında yüksek verimde petrol eşdeğeri sıvı ürün elde edilmesi öngörülmektedir. Bu amaçla piroliz ürünlerinin kimyasal yapılarını ve verimlerini etkileyen parametrelerin belirlenmesi için çalışmalar sürdürülmektedir. Örneğin; azotlu ortamda biokütlenin katalitik pirolizinin incelendiği bir çalışmada, *Euphorbia rigida* biokütle örneğinin sabit yataklı bir reaktörde, azot ortamında, doğal zeolit eşliğinde katalitik pirolizi gerçekleştirilmiştir. Deneyleerde azot gazı akış hızlarında katalizör yüzdelerinin piroliz ürün verimlerine etkileri araştırılmıştır. Tüm deneyler 550 °C piroliz sıcaklığında, 0,55 mm tanecik boyutu ve 7°C/dk ısıtma hızı parametreleri sabit tutularak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sıvı ürünlerin sentetik yakıt ve kimyasal hammadde kaynağı olarak değerlendirilebileceği görülmüştür (Ateş ve Pütün 2003).

Ayrıca literatürde, değişik katı yakıtların birlikte pirolizi yoluyla genelde bir sıvı ürün verimi artışı kaydedilmiştir. Birbirini kuvvetlendirici “Sinerjistik” etki olarak bilinen bu etki, Seyitömer bitümlü şisti ve Balıkesir – Dursunbey linyitlerinin farklı oranlardaki karışımlarının farklı sıcaklıklarda piroliz işlemine tabi tutulması ile araştırılmıştır. Sıvı ürün verimindeki bu artış linyitin anorganik yapısından ileri gelen katalitik etkileşim, bitümlü şistin normal linyit pirolizinde söz konusu olmayacak bir ekstraksiyon ortamı

oluşturması ve sinerjik etkilerle açıklanabilir. Bu çalışma, bu anlayış içerisinde Seyitömer bitümlü şisti ve Balıkesir- Dursunbey linyitlerinden birlikte piroliz yöntemi ile sıvı ve gaz ürün verimlerini artırma olanaklarını laboratuvar düzeyinde araştırmayı amaçlamıştır.

Yapılan çalışmaların ilk aşamasında Balıkesir- Dursunbey linyiti ve Seyitömer bitümlü şistin farklı sıcaklıklarda piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir.

İkinci grup çalışmada ise piroliz sıcaklığının ve bitümlü şist/ linyit oranının piroliz ürün verimlerine etkisini incelemek amacıyla, 0,2 - 0,8 mm parçacık boyutu aralığındaki örnekler ile 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C piroliz sıcaklıklarında, % 0 - 100 arasında değişen oranlarda birlikte piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir.

Çalışmalarda sıvı ürün veriminin artırılması düşünülerek sinerjik etki araştırılmıştır. 400 - 700 °C arasındaki sıcaklık değerlerinde yapılan deneylerde 600 °C piroliz sıcaklığında ve BDL / SBS, 2 / 1 oranındaki karışımın sıvı ürün verimi % 22,8 olarak elde edilmiştir. Bu sonuç diğer piroliz sıcaklıkları ve diğer karışım oranlarından elde edilen sıvı ürün verimleri ile karşılaştırıldığında, en iyi verim değeri olarak saptanmıştır. BDL/SBS'nin farklı karışım oranlarında pirolizinden elde edilen sıvı ürün verimleri incelendiğinde, sıcaklık artışı ile birlikte % verim değerinin arttığı gözlenmiştir. Ancak piroliz sıcaklığı 600 °C'den 700 °C'ye çıkarıldığında dikkate değer bir farklılık gözlenmemiştir.

Karışımlarla yapılan deneylerde oluşan su miktarlarında sıcaklıkla belirgin bir değişiklik görülmemiş ve böylece sıcaklıkla piroliz dönüşümünde görülen artışın, gaz ve sıvılardan kaynaklandığı görülmüştür. Piroliz sıcaklığının artmasıyla gaz üründe artış görülmüş; 400 °C piroliz sıcaklığında % 5,7 – 8,1 arasında değişen gaz ürün verimi, 700°C piroliz sıcaklığında % 12,2 - 17,3 değerlerine ulaşmıştır.

Sonuçta, Balıkesir – Dursunbey linyiti ve Seyitömer bitümlü şisti örneklerinin normal ortam pirolizinin, 0,2 – 0,8 mm parçacık boyut aralığında, 50 °C/dk ısıtma hızında,

BDL/SBŞ'in k tलेce 2/1 karışımında ve 600  C piroliz sıcaklığında gerçekleştirilmesinin uygun olacağı öngörülmüştür.

Yapılan çalışmada, en iyi % dönüşüm sonucunun elde edildiği 600  C'de gerçekleştirilen piroliz işlemlerinden elde edilen sıvı ürün spektroskopik olarak incelenmiştir. Sıvı  r n n FT - IR spektrumları alınmış ve GC - MS analizleri gerçekleştirilmiştir. Artık kokun ise elementel analizi yapılmıştır.

Genel olarak linyitin bitümlü şistle birlikte pirolizinin, sıvı, gaz ve artık kok verimleri üzerinde, linyit ve bitümlü şistin ayrı ayrı pirolizine göre daha olumlu etki yaptığı ve dönüşüm oranını artırdığı ortaya konulmuştur.

KAYNAKLAR

- Adanez, J. and Labiano, F.G. 1990. "Advanced two-stage gasification system. 2. Process evaluation, Am. Chem. Soc., 28, 1607-1613
- Anderson, L.L. 1995. Coal liquefaction. Encyclopedia of energy technology and the environment, John Wiley & Sons.
- Anonim, 1996. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı: Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Kömür Çalışma Grubu Raporu, DPT: 2440 - ÖİK. 496, Ankara, 69.
- Anonim, 2001. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı: Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Kömür Çalışma Grubu Raporu, DPT: 2605 - ÖİK. 616, Ankara, 6.
- Anonim, 2003. Tübitak, Enerji ve Doğal Kaynaklar Paneli – Vizyon 2023 Teknoloji Öngörüsü Projesi, Ankara, 1-35.
- Anonim, ETKB İstatistikleri, TKİ Faaliyet Raporları.
- Anonymous, 1983. Coal Information Report, OECD/IEA, Paris.
- Anonymous, 2000. 1. International Energy Annual.
- Anonymous, 2002. World Market for Hard Coal.
- Anonymous, 2003. BP Statistical Review of World Energy.
- Anonymous, 2004. IEA Coal Information.
- Anonymous, 2005. BP Statistical Review of World Energy.
- Arabacıoğlu, A.B. 1991. Linyit ve asfaltit karışımlarının düşük sıcaklık pirolizi. İ.T.Ü. Yüksek Lisans Tezi, 22-74
- Ateş, F. ve Pütün, E. 2003. Azotlu ortamda biyokütlenin katalitik pirolizi, Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi, 4:2, 295-300.

- Ateşok, G. 1986. "Kömür Hazırlama", Kurtiş Matbaası, İstanbul.
- Ateşok, G. 1989. "Flocculation of Clay", Doğa Dergisi, cilt 13, sayı 2, sayfa 119-129.
- Ballice, L. and Yüksel, M., Sağlam, M., ve Hanoğlu, C. 1995. Mevcut enerji ve kimyasal hammadde kaynakları arasında bitümlü şistlerin teri ve önemi. Ekoloji Dergisi, 14; 9 – 13.
- Ballice, L. 2002. Classification of volatile products of temperature-programmed co-pyrolysis of Turkish Soma lignite and Goynuk oil shale. Oil Shale 19 (1): 57-73
- Ballice, L. and Sağlam, M. 2003. Co-pyrolysis of Goynuk oil shale and Sırnak asphaltite from Turkey and analysis of co-pyrolysis products by capillary GC total stream sampling technique. Fuel 82 (5): 511-522
- Berkowitz, N. 1979. An introduction to coal technology, United Kingdom Edition, Academic Press, 350p.
- Blick, A., Van Poelje, W.M., Van Swaaij, W.P.M. and Van Beckum, F.P.M. 1985. Effects of intraparticle heat and mass transfer during devolatilization of a single coal particle, AIChE Journal, 31(10): 1666-1681.
- Boateng, A.A., Jung, H.G. and Adler, P.P. 2006. Pyrolysis of energy crops including alfalfa stems, reed canarygrass and eastern gamagrass, Fuel, 85:2450-2458.
- BP Statistical Review of World Energy, June 2005. (Zikreden: Zhang, L., Xu, S., Zhao, W., Liu, S., 2007, Co-Pyrolysis of biomass and coal in a free fall reactor, Fuel, 86: 353-359.)
- Çit, İ. 2007. Polimerlerin kömür pirolizine etkisinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.
- Çıtıroğlu, M. 1989. Göynük bitümlü şistin değişik proses şartlarında pirolizi, Yüksek lisans tezi, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya-Metalurji Fakültesi.
- Demirbaş, A. 2002. Comparison of hydrous pyrolysis products from organic-rich sediments and biomass. Energy Source 24 (9): 869-876

- Demirbaş, A. 2005. Pyrolysis of ground beech wood in irregular heating rute conditions, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 73:39-43.
- Desbene, P.L., Essayegh, M., Desmazieres, B. and Basslier, J.J. 1991. Contribution to the analytical study of biomass pyrolysis oils, *Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilisation*, A.V., Bridgewater and G. Grassi(Eds) Elsevier Applied Science, London, 155-176.
- DPT 8. 5 Yıllık Kalkınma Planı, 2000. Petrol ve Doğalgaz Raporu.
- DPT 9. 5 Yıllık Kalkınma Planı, 2009. Enerji Hammaddeleri Çalışma Grubu Raporu
- Dryden, I.G.C. 1963. ‘Chemical Constitution and Reaction of Coal’, Chapter 6 in *Chemistry of Coal Utilization, Suppl. Vol. (ed. H.H. Lowry)*. Wiley :New York
- Duransoy, B., Doğan, Ö.M. ve Uysal, B.Z. 1994. Bitümlü Şist ve Linyitlerin Birlikte Yakılmasının SO₂ Emisyonuna Etkisi, Ed. Serap Kara, 2. Ulusal Yanma ve Hava Kirliliği Kontrolü Sempozyumu Bildiri Kitabı, 195-214
- Eken, S. 2007. “Seyitömer Linyiti ve Çam Kabuğunun Ortak Pirolizinden Elde Edilen Katların Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi” 1,7 O.Ü.F.F. Kimya Müh. Böl. Yüksek Lisans Tezi
- Erşahan, H. ve Şara, O.N. 1996. Kömürlerin flash pirolizi ve kullanılan deneysel teknikler, *Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 9:2; 53-68.
- Gerçel, F. 1997. *Euphorbia Rigida* ve ayçiçeği küspesinin hızlı pirolizi ve hidropirolizi, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 36 s.
- Gerçel, F. ve Koruyucu, F. 2003. Yenilenebilir enerji kaynağı olarak *Euphorbia Macroclada*’nın pirolizi, *Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi*, Eskişehir, 53-54 s.
- Gibson, J. 1979. *Coal and modern coal processing an introduction*. Academic Press, London.

- Gorbaty, M.L. George, G.N., Kelemen, S. R. and Sansone M. 1991. Energy Fuels, 5, 93
- Gorbaty, M. L. George, G. N. and Kelemen, S. R. 1990. Fuel, 69, 945
- Güneyman, M.A. 1986. Göynük ve Seyitömer bitümlü şistinden piroliz yöntem ile sentetik yakıt üretimi ve ürünlerin karakterizasyonu, Yüksek lisans tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Metalurji Fakültesi.
- Klass, D.L. 1998. Biomass for Renewable Energy, Fuel and Chemicals, Academic Press,.
- Koşan, İ. 1977. Şırnak bitümlü şistleri ve asfaltitleri, Yüksek lisans tezi, AÜFF., Kimya kürsüsü, Ankara.
- Kural, O. 1991. Linyit ve kullanım alanları, Kurşit Matbaası, 975s.
- Larsen, J. W. and Mohammadi, M. 1990. Energy Fuels, 4, 107
- Liotta, R., Rose, K. and Hippu, E. 1981. J. Org. Chem., 46;277.
- Lowry, H.H. 1963. Chemistry of coal utilization, John wiley and Sons, New York, 1142p.
- Maggi, R. and Delmond, B. 1994. Comparison between slow and flash pyrolysis oils from biomass, Fuel, 73: 671-677.
- MTA, 1993. 1993 yılı faaliyet raporları, MTA Enstitüsü, Ankara.
- Niemann, K. and Richter, U.- B 1981. Fuel, 60, 423
- Okutan, H., Uzluk, B., Erçikan, D. and Ekinci, E. 1994. Pyrolysis of Seyitömer oil shale and lignite under different processing conditions. Energy Sources, Volume 29, Issue 1, Pages 1-102.
- Özdemir, M. 1995. Bitümlü şist ve plastiklerin kopirolyzisi, İ.T.Ü. Yüksek Lisans Tezi, 1-40.

- Özdoğan, S. ve Ünver, Ö. 1998. Türkiye'nin taş kömürü ve linyit envanteri ile ilgili ekonomik değerlendirme, Kömür: Özellikleri Teknolojisi ve çevre ilişkisi, (Editör: Orhan Kural), Özgün Ofset Matbaacılık A.Ş., İstanbul.
- Pişkin, S. 1988. " Kömür Kimyası ve Teknolojisi", Bölüm 3," Kömürün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri", 59-86, ed. Orhan Kural.
- Schapiro, J. and Gray, S. 1970. Vitritine content and coke strength, Volume 50, Issue 1, Pages 41-52.
- Small, P.A.J. 1953. appl. Chem,3,71
- Sharma, R.K., Wooten, J.B., Baliga, V.L., Lin, X., Chan, W.G. and Hajaligol, M.R. 2004. Characterization of chars from pyrolysis of lignin, Fuel, 83:1469-1482.
- Shinn, J. H 1984. Fuel, 63, 1187
- Stock, L. M. 1982. In 'Coal Science 1' (eds. M. L. Gorbaty, J. W. Larsen, I. Wender), Academic Press. New York, p. 161
- Şensöz, S. 1994. "Bitümlü Şist ve Linyitlerden Birlikte Piroliz Yöntemiyle Sentetik Yakıt Eldesi" O.Ü.F.F. Kimya Müh. Böl. Doktora Tezi
- Şensöz, S., Pütün E., Koçkar O.M. 2000. Liquid products from pyrolysis of synthetic blends of Turkish oil shales and lignites. Energ Source 22 (8): 751-761
- Şimşek, E. 1990. "Linyitlerin ön Şişirilmesinin Ekstraksiyonlarına etkisi" A.Ü.F.F. Kimya Müh. Böl. Yüksek Lisans Tezi
- Taflan, S.H. 2003. Dünya ve Türkiye'deki mevcut ve alternatif enerji kaynakları ve politikaları. Yüksek lisans tezi. Gebze İleri teknoloji Enstitüsü, Gebze.
- Tekeş, A.T. 2007. Katı yakıtların şişme özelliklerinin incelenmesi ve sıvılaştırılması. Doktora tezi. Ankara Üniversitesi, Ankara.

- Tromp, P.J.J. and Moulijin, J.A. 1987. Slow and Rapid Pyrolysis of Coal. New Trends in Coal Science. Nato ASI, D. Reidel Publishing Company. Dordrecht, Holland/Boston. USA.
- Tsai, S.C. 1982. Fundamentals of Coal Beneficiation and Utilization, Elsevier, New York.
- Uzun, D. 2002. Linyit özellikleri, piroliz ve yakma koşullarının kükürtlü bileşiklerin davranışlarına etkisi. Doktora tezi. Marmara Üniversitesi, İstanbul.
- Ünalın, G. 1978. Bitümlü şeylerden enerji hammaddesi olarak yararlanma yolları, 10. Dünya Enerji Konferansı Tebliği, 35-58.
- Williams, P.F. 1983. Oil Shales and their analysis, Fuel, 62, 756-770.
- Yılın, M., Duranay, N. ve Pehlivan, D. 2005. Odunun flash pirolizi, YEKSEM, III Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu, Mersin.
- Zhang, L., Xu, S., Zhao, W. and Liu, S. 2007. Co-Pyrolysis of biomass and coal in a free fall reactor, Fuel, 86: 353-359.

EK 1 600°C’de pirolizden elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS sonuçları

| Bileşenler | Alan (%) | | | | |
|-----------------------|----------|------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | BDL | SBS | BDL/ SBS (1:1) | BDL/ SBS (1:2) | BDL/ SBS (2:1) |
| ALKANLAR | | | | | |
| eicosane | 4,15 | 3,39 | 2,11 | 3,92 | 1,90 |
| 1-eicosane | 0 | 1,29 | 0 | 0 | 0 |
| 3-eicosane (E) | 0 | 0 | 1,52 | 0 | 0 |
| cycloeicosane | 0 | 2,05 | 0 | 0 | 0,93 |
| heneicosane | 2,14 | 2,32 | 4,28 | 1,23 | 1,29 |
| docosane | 2,65 | 2,00 | 1,96 | 1,22 | 1,29 |
| tricosane | 2,47 | 1,48 | 0 | 1,27 | 1,08 |
| tetracosane | 2,23 | 1,54 | 1,89 | 0,93 | 0,97 |
| pentacosane | 2,94 | 1,82 | 2,13 | 1,05 | 1,49 |
| heptacosane | 1,42 | 1,76 | 1,78 | 1,13 | 1,17 |
| octacosane | 0 | 4,23 | 3,31 | 1,14 | 1,03 |
| cyclooctacosane | 0 | 0 | 0 | 0,41 | 0 |
| nonacosane | 0 | 1,49 | 2,27 | 1,07 | 0 |
| undecane | 0 | 0 | 0 | 1,51 | 0,74 |
| 2,6-dimethyl-undecane | 0 | 0 | 0 | 0,64 | 0 |
| dodecane | 0 | 0 | 0 | 1,85 | 0 |
| cyclododecane | 0 | 0 | 0 | 0,44 | 0 |
| octadecane | 0 | 3,05 | 1,76 | 1,87 | 1,41 |
| hexacosane | 0 | 1,45 | 1,66 | 0 | 1,08 |
| tridecane | 0 | 0,52 | 0 | 1,40 | 0,43 |
| tetradecane | 0 | 0,96 | 0,56 | 0 | 0,94 |
| cyclotetradecane | 0 | 0,54 | 0 | 0 | 0 |
| pentadecane | 0 | 1,04 | 0,45 | 1,22 | 1,19 |
| cyclopentadecane | 0 | 0 | 0 | 0,22 | 0 |
| hexadecane | 0 | 1,74 | 1,10 | 1,36 | 1,85 |
| cyclohexadecane | 0 | 1,17 | 0 | 0 | 0 |

EK 1 600°C’de pirolizden elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS sonuçları (devam)

| Bileşenler | Alan (%) | | | | |
|----------------------------------|----------|------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | BDL | SBS | BDL/ SBS (1:1) | BDL/ SBS (1:2) | BDL/ SBS (2:1) |
| heptadecane | 0 | 0 | 1,51 | 1,37 | 1,32 |
| nonadecane | 3,09 | 3,09 | 1,73 | 1,13 | 1,35 |
| 1-butyl-2-propyl cyclopentane | 0 | 0 | 1,07 | 0 | 0 |
| 1,2,3-trimethyl cyclohexane | 0 | 1,86 | 0 | 0 | 0 |
| 1,1,2-trimethyl cycloundecane | 0 | 1,22 | 0,92 | 0 | 0 |
| ALKENLER | | | | | |
| 1-decene | 0 | 0 | 0 | 0,88 | 0 |
| 1-tridecene | 0 | 0,48 | 0 | 1,72 | 0,48 |
| 1-undecene | 0 | 0 | 0 | 1,48 | 0 |
| 1-tetradecene | 0 | 1,49 | 0,57 | 3,08 | 1,30 |
| (E)-3-tetradecene | 0 | 0 | 0 | 0,82 | 0 |
| 1-pentadecene | 0 | 2,27 | 0,65 | 1,22 | 1,27 |
| 1-hexadecene | 0 | 2,95 | 1,24 | 1,09 | 1,52 |
| 1-heptadecene | 0 | 2,27 | 1,20 | 1,60 | 1,20 |
| 3-heptadecene | 0 | 1,92 | 0 | 0 | 0 |
| heptadecene | 0 | 2,56 | 0 | 0 | 0 |
| 1-nonadecene | 0 | 6,49 | 2,37 | 1,59 | 2,33 |
| 1-octadecene | 1,63 | 2,10 | 1,08 | 2,89 | 1,88 |
| (Z)-9-octadecenamide | 3,89 | 1,32 | 1,75 | 1,24 | 1,21 |
| 1-docosene | 1,44 | 6,87 | 7,08 | 0 | 2,11 |
| (Z)-9-tricosene | 0 | 4,26 | 1,05 | 0,69 | 0,62 |
| 17-pentatriacontene | 1,55 | 0 | 0 | 1,11 | 0,27 |
| AROMATİKLER | | | | | |
| 2,3-dimethyl-1H-indene | 0 | 0 | 0 | 0,39 | 0 |
| dibenzofuran | 0 | 0 | 0 | 0 | 1,05 |

EK 1 600°C’de pirolizden elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS sonuçları (devam)

| Bileşenler | Alan (%) | | | | |
|-----------------------------|-----------------|------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| | BDL | SBS | BDL/ SBS (1:1) | BDL/ SBS (1:2) | BDL/ SBS (2:1) |
| 9H-xanthene | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,64 |
| 2-methyl-9H-fluorene | 0 | 0,75 | 0 | 0 | 0,86 |
| 1-ethyl-3-methyl-benzene | 0 | 0 | 0 | 0,36 | 0 |
| 1,2-dimethyl-benzene | 0 | 0 | 0 | 0,51 | 0 |
| 1,2,4-trimethyl-benzene | 0 | 0 | 0 | 0,58 | 0 |
| 1,3,5-trimethyl-benzene | 0 | 0,38 | 0 | 0 | 0 |
| 1,2,4,5-tetramethyl-benzene | 0 | 0 | 0 | 0,39 | 0 |
| 1-butyryl-benzene | 0 | 0 | 0 | 3,57 | 0 |
| 2-butenyl-benzene | 0 | 0 | 0 | 0,56 | 0 |
| phenol | 14,15 | 0,51 | 7,46 | 4,21 | 0 |
| 2-methyl-phenol | 0 | 0,36 | 2,61 | 2,10 | 0,79 |
| 4-methyl-phenol | 13,04 | 0,76 | 10,88 | 5,29 | 5,94 |
| 2-ethyl-phenol | 0 | 0 | 0,54 | 0 | 0 |
| 3-ethyl-phenol | 0 | 0 | 2,53 | 2,30 | 3,92 |
| 4-ethyl-phenol | 4,20 | 0,83 | 1,53 | 0 | 0 |
| 2,3-dimethyl-phenol | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,73 |
| 2,4-dimethyl-phenol | 0 | 0,47 | 3,22 | 0,41 | 2,70 |
| 3,4-dimethyl-phenol | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,79 |
| 2,4,6-trimethyl-phenol | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,52 |
| 2-ethyl-6-methyl-phenol | 0 | 0 | 1,07 | 0 | 0 |
| 2-ethyl-4-methyl-phenol | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,92 |
| 3-ethyl-5-methyl-phenol | 0 | 0 | 0 | 0 | 2,00 |
| 2-propyl-phenol | 0 | 0 | 1,04 | 0 | 0 |
| naphthalene | 0 | 0 | 0 | 2,58 | 0 |

EK 1 600°C’de pirolizden elde edilen sıvı ürünlerin GC-MS sonuçları (devam)

| Bileşenler | Alan (%) | | | | |
|--|----------|------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | BDL | SBS | BDL/ SBS (1:1) | BDL/ SBS (1:2) | BDL/ SBS (2:1) |
| 1-methyl-naphthalene | 0 | 1,07 | 1,18 | 0 | 3,40 |
| 2-methyl-naphthalene | 0 | 0 | 0 | 2,88 | 0 |
| 1-ethyl- naphthalene | 0 | 0 | 0 | 0,50 | 0 |
| 2-ethyl- naphthalene | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,45 |
| 1,6-dimethyl-4-(1-methylethyl)-naphthalene | 0 | 0 | 1,22 | 1,62 | 3,68 |
| 1,3-dimethyl-naphthalene | 0 | 0,43 | 0 | 0 | 0 |
| 1,5-dimethyl-naphthalene | 0 | 0 | 0,51 | 0 | 0 |
| 1,7-dimethyl-naphthalene | 0 | 0 | 0 | 0 | 4,33 |
| 2,7-dimethyl-naphthalene | 0 | 0,81 | 0 | 0,91 | 0 |
| 2,6-dimethyl-naphthalene | 0 | 0 | 0,71 | 2,93 | 2,27 |
| 1,6-dimethyl-naphthalene | 1,67 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1-methyl-7-(1-methylethyl)-naphthalene | 0 | 0 | 0 | 0,40 | 1,99 |
| 1,4,5-trimethyl-naphthalene | 0 | 0 | 0 | 0,74 | 0 |
| 1,4,6-trimethyl-naphthalene | 0 | 0 | 0 | 0,43 | 3,26 |
| 2,3,6-trimethyl-naphthalene | 0 | 1,37 | 0 | 0 | 0 |
| 1,2,3,4-tetramethyl-naphthalene | 0 | 0 | 0 | 0,30 | 0 |
| dichloroacetic acid | 0 | 0 | 0 | 0,91 | 0 |
| phenanthrene | 0 | 1,28 | 0,82 | 0 | 0,86 |
| 3,6-dimethyl-phenanthrene | 0 | 0 | 0,72 | 0 | 0 |
| 2-ethyl-2,4,8,8-tetramethyl-perhydrophenanthrene | 18,56 | 0 | 6,49 | 3,13 | 8,80 |
| 3,6-dimethyl-phenanthrene | 2,28 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2,7-dimethyl-phenanthrene | 0 | 0 | 0 | 0,36 | 1,17 |
| 2,3,5-trimethyl-phenanthrene | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,64 |
| 1-methyl-7-(1-methylethyl)-phenanthrene | 1,25 | 0 | 0 | 0 | 0,80 |

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Uğur HAYTA

Doğum Yeri : Çubuk

Doğum Tarihi : 07/02/1979

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Çubuk Lisesi 1996

Lisans : Gazi Üniversitesi Eğitim Fak. Kimya Öğrt. 2001

Yüksek Lisans : A. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya A. B. D. (2010)

Çalıştığı Kurumlar

M.E.B. Malazgirt Yaramış İlköğretim Okulu 2002 - 2003

M.E.B. Çubuk Dumlupınar İlköğretim Okulu 2003 - 2005

M.E.B. Çubuk Akkuzulu İlköğretim Okulu 2005 - 2009

M.E.B. Çubuk Türk Telekom İlköğretim Okulu 2009 -