

Bazı Türk Kömürlerinin Çeşitli Çözücülerdeki Şişme Davranışlarının İncelenmesi

Özgür SÖNMEZ*, E. Sultan GİRAY

Çukurova Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Adana

Özet: Bu çalışmada Nasifoğlu kömürü ve Soma linyitinin şişme oranları *hidrojen bağı* yapan ve yapmayan çözücüler kullanılarak belirlenmiştir. En iyi şişme oranı çözücü olarak etilen daimin kullanıldığında elde edilmiştir. Nasifoğlu kömürü için şişme oranı 1.81 iken, soma linyiti için bu oran 2.16 dır. *Hidrojen bağı* yapmayan çözücülerdeki şişme oranlarının Nasifoğlu kömüründe fazla olması, bu kömürdeki iyonik etkileşimlerin daha az olduğunu göstermektedir. Ayrıca demineralizasyon işleminden sonra şişme oranının önemli oranda arttığı gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kömür, çözücü ile şişme, demineralizasyon

Investigation of Solvent Swelling Behaviours of Some Turkish Coals

Abstract: In this study, the solvent swelling behaviours of Nasifoglu and Soma coals were investigated using the solvents which can/cannot form *hydrogen bonds*. The best swelling ratio was obtained using ethylenediamine (EDA) as solvent. The swelling ratios for Nasifoglu and Soma coals are 1.81 and 2.16, respectively. Because of the swelling ratios of Nasifoglu coal are higher than Soma coals in solvents which cannot form *hydrogen bonds*, the ionic interactions in Nasifoglu coal are less than Soma coal. It was observed that swelling increased significantly after demineralization.

Key Words: Coal, solvent swelling, demineralization

* E- mail: ozgursonmez@hotmail.com

Giriş

Kömür Türkiye için önemli bir enerji kaynağıdır. Çünkü kömür, hem bir enerji kaynağı hem de zengin hidrokarbon kaynağı olması nedeniyle petrole alternatif oluşturmaktadır. Özellikle petrol rezervlerinin azalacak olması kömüre olan ilgiyi arttırmaktadır. Uzun yıllardan beri kömürün makromoleküler yapısı hakkında birçok çalışma yapılmış olmasına rağmen, kömürün yapısı ve doğası tam olarak anlaşılabilmiş değildir. Kömür üç boyutlu, çapraz bağlı, heterojen kompleks bir materyaldir [1]. Bu moleküler yapı içerisinde kömür molekülleri, etil, metil, eter ve sülfid gibi kovalent bağlar [2,3,4,5] ve kovalent olmayan etkileşimlerle birbirlerine çapraz olarak bağlanmışlardır [6,7,8]. Kovalent olmayan bu etkileşimler; *London kuvvetleri*, *hidrojen bağları*, *iyonik kuvvetler*, $\pi-\pi$ ve *yük transfer* etkileşimleridir. Bu etkileşimlerin doğası ve göreceli miktarları, kömürün sıvılaşıma, karbonizasyon ve şişme gibi bazı proseslerdeki davranışlarını etkilemektedir [9]. Bu etkileşimler büyük oranda kömürün rankına bağlıdır. Düşük ranklı kömürlerde (özellikle linyitlerde) oksijen içeren fonksiyonel grupların fazlalığından dolayı hidrojen bağları ve iyonik gruplardan kaynaklanan iyonik etkileşimler fazladır. Kömürleşme derecesi arttıkça kömürün aromatik içeriği artmakta ve bununla birlikte kovalent olmayan etkileşimler büyük oranda aromatik birimler arasındaki yük transfer ve $\pi-\pi$ etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır.

Çözücü ile şişirme tekniği, uzun yıllardan beri kömürün fizikokimyasal yapısını araştırmada kullanılan yöntemlerden biridir. Kömür çözücü ile etkileştiğinde, kömür-kömür etkileşimleri kırılarak, kömür ve çözücü arasında yeni kömür-çözücü etkileşimleri oluşmaktadır [10,11]. Bunun sonucunda da kömür şişmektedir. Kömürün şişmesi, polar ve apolar çözücülerde farklı şekilde olmaktadır. Apolar çözücülerde şişme, kömür ve çözücü arasındaki dispersiyon kuvvetlerinin etkileşimleri sonucunda olurken, polar çözücülerde ise kömür ile çözücü arasında meydana gelen hidrojen bağlarından kaynaklanmaktadır [12]. Kömürlerin şişme oranları büyük oranda çözücünün bazlığına bağlıdır ve bazlığın artması ile şişme oranı da artmaktadır [13]. Kömürde bulunan hidroksil ve karboksil gibi oksijen içeren fonksiyonel gruplar çözücü ile *hidrojen bağı* yaparak kömürün şişmesini sağlamaktadırlar. Bu gruplar alkilasyon ile eter ve esterlerine dönüştürüldüğünde; *hidrojen bağı* yapan grupların sayısı azalacağından şişme oranı da düşer [14,15].

Bu çalışmada, kömürleşme derecesi farklı iki kömür örneğinin çeşitli çözücülerdeki şişme davranışları ve demineralizasyonun şişme oranı üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

Materyal ve Metot

Materyal

Deneylerde kullanılan kömür örnekleri Soma linyiti ve Zonguldak-Nasifoğlu kömürüdür. Kömür örnekleri bilyeli değirmende öğütülerek, 400 mesh boyutundaki elek altı örnekler toplanmıştır. Kömür örnekleri azot atmosferinde saklanmıştır. Kömür örneklerin ASTM standartlarına göre yapılmış olan kül, nem ve uçucu madde miktarları Tablo 1 de verilmiştir.

Tablo 1. Kömür Örneklerinin Kül, Nem ve Uçucu Madde Miktarları (Kuru Baz)

Kömür Örneği	Nem, %	Kül, %	Uçucu Madde, %
Zonguldak –Nasifoğlu	1,90	40,04	19,5
Soma	10,6	17,3	34,6

Metot

Çözücü ile şişirme deneyleri 10 ml hacminde 1 cm iç çapına sahip deney tüpünde gerçekleştirilmiştir. 0.6 gr. örnek tüp içinde 3000 rpm. de 5 dakika santrifüj edilmiştir. Santrifüjden sonra örneğin yüksekliği h_1 olarak ölçülmüştür. Daha sonra tüp içerisine 4 ml çözücü ilave edilerek tekrar 3000 rpm de 5 dakika santrifüj edilerek, örneğin yüksekliği h_2 olarak ölçülmüştür. Karıştırma ve santrifüjleme sabit yükseklik elde edilene kadar her iki saatte bir tekrarlanmıştır. Şişme oranı (Q), denge yüksekliğinin (h_2), başlangıç yüksekliğine (h_1) oranı ile elde edilmiştir.

Demineralizasyon işlemleri, Robl ve arkadaşları tarafından önerilen yöntemle yapılmıştır [16]. 20 gram örnek bir plastik kap içinde, 800 mL su ve HF (%45) karışımı (1:1) ile karıştırılmıştır. Daha sonra karışım oda sıcaklığında bir gece boyunca karıştırılmıştır. Ertesi gün karışım buz banyosuna yerleştirilerek, 250 gram kristal borik asit 125 gramlık porsiyonlar halinde iki defada reaksiyon ortamına ilave edilerek, karışım bir gece boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Ertesi gün karışım süzülerek, kömür örneği fazla borik asit kristallerini uzaklaştırma için sıcak su ile yıkanmıştır. Yıkanan örnekler vakum etüvünde 60 °C de bir gece boyunca kurutulmuştur.

Örneklerin FTIR analizleri Perkin-Elmer FTIR kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Örnekler KBr ile 1:100 oranında karıştırılarak ince KBr tablet hazırlanarak kullanılmıştır. Çalışma aralığı 4400-450 cm⁻¹ olarak belirlenmiştir.

Sonuç ve Tartışma

Kömürleşme derecesi farklı iki kömür örneğinin şişme davranışları *hidrojen bağı* yapabilen ve yapmayan organik çözücüler kullanılarak araştırılmıştır. Böylelikle kömürleşme derecesi ile kömürdeki kovalent olmayan etkileşimler arasındaki ilişki irdelenmiştir. Kömürlerin şişirilmesinde kullanılan çözücüler Tablo 2 de gösterilmektedir.

Tablo 2. Şişirme Aracı Olarak Kullanılan Çözücüler

Hidrojen Bağı Yapabilen Çözücüler	Hidrojen Bağı Yapmayan Çözücüler
Metanol	Hekzan
Tetrahidro Furan (THF)	Sikloheksan
Propilamin	Toluen
Dietilamin	
N-metil Prolidin (NMP)	
Pridin	
Etilendaimin (EDA)	

Tablo 3. Kömürlerin Şişme Oranları

Çözücü	Q	
	Nasifoğlu	Soma
Hekzan	1,07	1,00
Sikloheksan	1,10	1,00
Toluen	1,00	1,00
Metanol	1,00	1,33
THF	1,00	1,33
Dietil amin	1,13	1,60
Propil amin	1,26	2,00
NMP	1,50	2,08
Piridin	1,40	2,10
EDA	1,81	2,16

Tablo 3 deki sonuçlardan görüldüğü gibi, kömürlerin şişme oranlarının hem kullanılan çözücüye, hem de kömürün cinsine, bağlıdır. *Hidrojen bağı* yapmayan çözücülerde (hekzan, sikloheksan, toluen) kömürlerin şişme oranları oldukça düşüktür. Bu çözücülerdeki şişme oranları 1,0 ile 1,1 arasında değişmektedir. Soma linyiti için bütün *hidrojen bağı* yapmayan çözücülerdeki şişme oranları 1,0 iken, Nasifoğlu kömüründe bu toluen < hekzan < sikloheksan şeklinde çok küçük farklarla da olsa artmaktadır. Her iki kömürde gözlenen bu şişme oranları, bu kömürlerle *hidrojen bağı* yapmayan çözücüler arasındaki etkileşimlerin düşük olduğunu göstermektedir. Polar olmayan çözücülerde şişme oranları maksimum olduğunda, bu kömürlerdeki kömür-kömür etkileşimleri veya çapraz bağ yoğunluğu minimum olmaktadır [10]. *Hidrojen bağı* yapmayan çözücülerde kömürün şişme oranının düşük olması ise iyonik etkileşimlerin varlığını işaret eder [14,17]. Dolayısıyla Nasifoğlu kömüründe, apolar çözücülerle şişme oranının, düşük ranklı Soma linyitinden küçük bir farkla dahi fazla olması, kömür molekülleri arasındaki iyonik

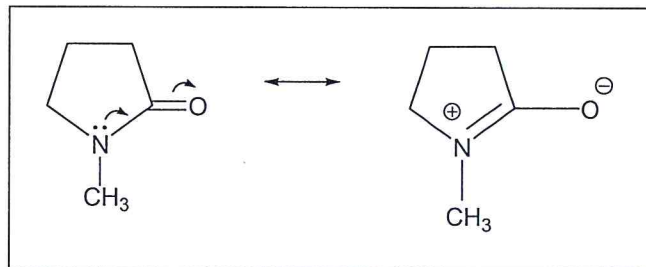
etkileşimlerin Soma kömürüne göre daha az olduğunu göstermektedir. Bu sonuç, yüksek ranklı Nasifoğlu kömüründeki etkileşimlerin, büyük oranda aromatik gruplardan kaynaklan $\pi-\pi$ ve *yük transfer etkileşimleri* olabileceğini göstermektedir.

Hidrojen bağı yapan çözücülerdeki şişme oranları büyük oranda çözücüye bağlıdır. Bu çözücüler şişmede oldukça etkilidirler, bu da kömür-çözücü etkileşimlerin güçlü olduğunu göstermektedir. Şişme sırasında kullanılan çözücü kömürdeki kömür-kömür etkileşimlerini veya hidrojen bağlarını kırarak, güçlü kömür-çözücü hidrojen bağlarını oluştururlar. Oluşan bu kömür-çözücü *hidrojen bağı* ne kadar kuvvetli ise, şişme de o kadar fazla olur. Düşük ranklı kömürlerde hidroksil, karbonil gibi polar fonksiyonel grupların fazlalığından dolayı, iyonik etkileşimler ve hidrojen bağları kömürün şişme davranışlarını önemli oranda etkilemektedir. Bu nedenle, Soma linyitinin polar çözücülerdeki şişme oranı Nasifoğlu kömürüne göre daha fazladır. Piridin, NMP, dietilamin ve propilamin gibi azot atomu içeren çözücüler, kömür ile güçlü $-OH-N$ tipi *hidrojen bağı* yaptıklarından dolayı bu çözücülerdeki şişme en fazla olmaktadır.

Propilamin ve dietilamin bileşiklerinin bazik özellikleri birbirine yakın olmasına rağmen, kömürlerin şişme davranışları, her iki çözücüde farklılık göstermektedir. Soma linyiti ve Nasifoğlu kömürü için şişme oranları sırayla, propilaminde 2,00 ve 1,26 iken, dietilamin de bu oran 1,60 ve 1,13 olarak bulunmuştur. Şişme oranlarındaki bu farklılıklar çözücülerin zincir uzunluklarının farklı olması, dolayısıyla bu moleküllerin kömür makro moleküllerine yaklaşması sırasında oluşabilecek sterik engelle açıklanabilir. Dietilamin de, azot atomuna iki etil grubu bağlı olduğundan, bu çözücünün kömürün makromoleküler yapısına girip kömür-kömür etkileşimlerini kırması, propilamine göre daha yavaş olmaktadır. Bu da dietilamin kömürlerde propilamine göre daha az şişme oranına neden olmaktadır [18].

NMP, EDA, piridin gibi yapısında azot atomu üzerinde bir çift elektron bulunduran çözücüler kömür ile güçlü etkileşimlere girerek kömürün önemli oranda şişmesine neden olmaktadır. Düşük ranklı kömürlerde *hidrojen bağı* yapabilen oldukça fazla sayıda hidroksil grupları bulunmakla birlikte, kömürün rankı artıkça, oksijen ve hidroksil içeriği azalır. Bu da, yüksek ranklı kömürlerin düşük ranklı kömürlere kıyasla daha düşük şişme oranına neden olmaktadır. Her iki kömür örneğinde, en yüksek şişme oranı EDA kullanıldığında gözlenmiştir. Özellikle Soma linyitinde bu oran oldukça yüksektir. EDA düz zincirli olması ve yapısında elektron çifti verebilen iki tane $-NH_2$ grubu bulundurmasından dolayı oldukça bazik bir yapıya sahiptir. Ayrıca NMP ve piridine göre daha küçük bir boyutta ve viskoziteye sahiptir. EDA'nın güçlü baz olmasından dolayı, kömürdeki hem iyonik etkileşimleri hem de *hidrojen bağlarını* kırmaktadır. Bütün bu nedenlerden dolayı EDA, diğer benzer çözücülere göre daha yüksek şişme oranına neden olmaktadır.

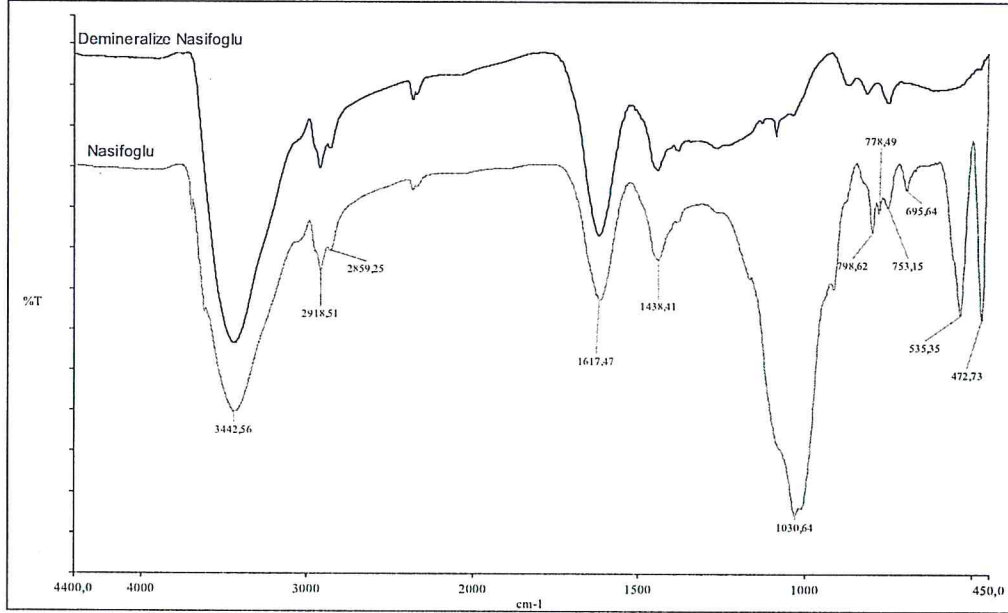
NMP deki azot atomu bir çift elektron taşımaktadır. Fakat bu elektronlar komşu karbonil grubu ile rezonans halinde olduğundan elektron verme kabiliyetleri azalmaktadır. Bu da NMP nin EDA'e göre daha zayıf baz olmasına neden olmaktadır. Ayrıca, azot atomuna bağlı metil grubu sterik olarak NMP'nin kömür moleküllerine yaklaşmasını engellemektedir. Şekil 1 de NMP nin rezonans yapıları gösterilmiştir.



Şekil 1. NMP'nin Rezonans Yapıları

Demineralizasyon İşleminin Kömürün Şişme Oranına Etkisi

Demineralizasyon işleminin kömürün şişme oranına etkisini incelemek için kül içeriği yüksek olan Nasifoğlu kömürü HF-BF₃ ile muamele edilerek mineral içeriği azaltılmıştır. Şekil 2 de orijinal Nasifoğlu ve demineralize olmuş Nasifoğlu kömürünün FTIR spektrumları gösterilmiştir.



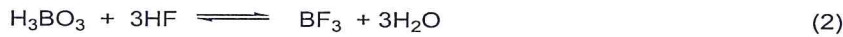
Şekil 2. Orijinal ve Demineralize Olmuş Nasifoğlu Kömürünün FTIR Spektrumları

Orijinal Nasifoğlu kömürünün FTIR spektrumu incelendiğinde, 1030, 535 ve 472 cm⁻¹ civarında görülen bantlar kaolinit (Al₂O₃.2SiO₂.2H₂O) ve pirit (FeS₂) gibi minerallerin varlığını göstermektedir [19]. Özellikle 1030 cm⁻¹ deki band Si-O-(kül) grubundan kaynaklanmaktadır [1]. Demineralizasyon işleminden sonra kömür örneğinin FTIR spektrumu incelendiğinde minerallerden kaynaklanan bu bantlara rastlanılmamıştır. Ayrıca demineralizasyon işleminden sonra kül içeriğinin %40.04 den %1.3' e düşmesi kömürün mineral içeriğinin önemli oranda azaldığını göstermektedir.

Demineralizasyon sırasında kullanılan hidroflorik asit, silika ile reaksiyona girerek uçucu bir gaz olan SiF₄ ü oluşturur. Böylelikle Si elementi kömürden uzaklaşır.



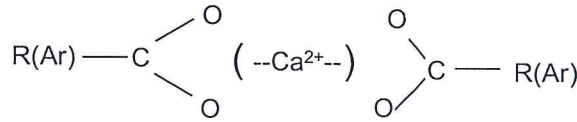
Aynı zamanda HF, karbonat gibi minerallerde bulunan kalsiyum ile reaksiyona girerek çözünmeyen florit (CaF₂) oluşturur. H₃BO₃ ile HF nin reaksiyonu ile oluşan BF₃, çözünür olmayan CaF₂ ile reaksiyona girer ve çözünür CaBFB₄ oluşturur. Bu şekilde Ca elementinin kömürden uzaklaşması sağlanır [16].



Tablo 4. Orijinal ve Demineralize Olmuş (DMNSF) Nasifoğlu Kömürüne ait Şişme Oranları

Çözücü	Q	
	Nasifoğlu	DMNSF
Hekzan	1,07	1.21
Sikloheksan	1,10	1.08
Toluen	1,00	1.47
Metanol	1,00	1,00
THF	1,00	1.52
Dietil amin	1,13	1,54
Propil amin	1,26	1.78
NMP	1,50	2.00
Piridin	1,40	1.99
EDA	1,81	2.00

Kömür, değişik oranlarda farklı mineral maddeler içerir. Bu mineral maddeler, sülfidler, karbonatlar, sülfatlar, silikatlar, oksitler ve fosfatlardan oluşmaktadır. Kömürlerde bulunan bazı Ca^{2+} , Mg^{2+} gibi alkali metaller oksijen içeren fonksiyonel gruplar ile özellikle de karboksilik asit grupları ile koordine olmuş durumdadırlar [20]. Tablo 4 de görüldüğü gibi, Nasifoğlu kömürünün mineral içeriği azaltıldıktan sonra, şişme oranları önemli oranda artmıştır.



Şekil 3. Karboksilik Grupları ile Koordine Olmuş Kalsiyum Atomu [20]

Alkali metaller oksijen ile koordine olduklarından, şişme aracı olarak kullanılan çözücü oksijen ile *hidrojen bağı* yapamamakta, bundan dolayı da şişme oranı düşük olmaktadır. Asit ile yıkama sonucunda oksijen ile koordine olan bu alkali metaller uzaklaşmakta, böylelikle oksijen grupları serbest oksijen gruplarına dönüşmektedir. Bunun sonucunda şişme aracı olarak kullanılan çözücü serbest asit grupları ile kömür-çözücü *hidrojen bağlarını* oluşturarak kömürlerin şişme oranlarının artmasına neden olmaktadır [21]. Özellikle, şişme aracı olarak THF kullanıldığında, demineralizasyondan sonra şişme oranının önemli oranda artması, kalsiyum iyonunun uzaklaşması ile önemli oranda hidroksil içeren fonksiyonel grupların serbest kaldığını göstermektedir.

Kaynaklar

1. Van Krevelen, D.W., **Coal Typology-Chemistry-Physics-Constitution**, 3rd Edition, Elsevier Science Publishers, Amsterdam,(1993)
2. Given, P.H., *Fuel*, 39, 147. (1960)
3. Erbatur, G., Erbatur, O., Coban, A., Davis, M.F. and Maciel, G.,**Investigation of The Chemical Structures of Cooking and Non-Cooking Colas in Original and Reductively Alkylated Solid States Via ^{13}C N.M.R. and I.R. Spectroscopies**, *Fuel*, Vol 65, September, 1273-1280,(1986)
4. Shinn,J.H., **From Coal to Single-Stage and Two Stage Products: A Reactive Model of Coal Structure**, *Fuel* 63, 1187-1196,(1984)
5. Wisner, W., *Fuel* 47, 475. (1968)
6. Nishioka, M., Larsen, J.W. 1990, **Association of Aromatic Structures in Coals**, *Energy&Fuels*, 4, 100-106, (1990)
7. Nishioka, M., **The Associated Molecular Nature of Bituminous Coal**, *Fuel* 71, 941-948, (1992)
8. Iino, M., **Network Structure of Coals and Association Behavior of Coal- Derived Materials**, *Fuel Processing Technology*, Volume 62, February, 89-101,(2000)

9. Takonohashi, T., Takayuki, Y., Iino, M. And Mainwaring, D.E., **Extraction and Swelling of Low-Rank Coals With Various Solvents at Room Temperature**, Energy & Fuels, 10, 1128-1132,(1996)
10. Miura, K., **Mild Conversion of Coal Producing Valuable Chemicals**, Fuel Processing Technology, 62,119-135, (2000)
11. Green, T.K., Kovac, L., Larsen, J.W, **A Rapid and Convenient Method for Measuring the Swelling of Coals by Solvents**, Fuel, 63, 935-938,(1984)
12. Larsen, J.W, Lee, D., **Steric Requirements for Coal Swelling By Amine Bases**, Fuel,64,981-984,(1985)
13. Ndaji, F.E., Thomas, K.M., **The Kinetics of Solvent Swelling Using Pyridine as Solvent**, Fuel, Volume 72, Number 11, 1525-1530, (1993)
14. Larsen, W.J., and Shawver, S., **Solvent Swelling Studies of Two Low-Rank Coals**, Energy & Fuels, 4, 74-77, (1990)
15. Yağmur, E., Çiçek, B., Olcay, A., **Effect of O-Methylation on Solubility and Swelling of Coals**, Fuel Processing Technology, 67, 191-204,(2000)
16. Robl, T. L. And Davis, H. B., **Comprassion of the HF-HCl ve HF-BF₃ Maceration Techniques and Chemistry of Resultant Organic Concentrates**, Org. Geochem. Vol. 20 No. 2, 249-255, (1993)
17. Chen, C., Gao, J. and Yan, Y., **Role of Noncovalent Bonding in Swelling of Coal**, Energy & Fuels, 12, 1238-1234,(1988)
18. Ndaji, F.E., Thomas, K.M.,**Effects of Solvent Steric Properties on the Equilibrium Swelling and Kinetics of Solvent Swelling of Coal**, Fuel, Vol.74, Issue 2, January, 169–177,(1995)
19. Walker, R., Mastalerz, M., **Functional Group and Individual Maceral Chemistry of High Volatile Bituminous Coals from Southern Indiana: Controls on Coking**, International Journal of Coal Geology, 58, 181-191,(2004)
20. Li, C., Takanohashi, T., Saito, I., Aoki, H., Mashimo, K., **Elucidation of Mechanisms Involved in Acid Pretreatment and Thermal Extraction during Ashless Coal Production**, Energy&Fuel, 18,97–101, (2004)
21. Önal,Y., Ceylan, K., **Low Temperature Extractability and Solvent Swelling of Turkish Lignites**, Fuel Processing Technology, Volume 53, Issues 1-2, November, 81-97,(1995)