

ZONGULDAK BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LİNYİTLERDE GAZ TUTUNUM VE SALINIM ÖZELLİKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI



MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

MEHMET BİLEN

TEMMUZ 2019

ZONGULDAK BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**LİNYİTLERDE GAZ TUTUNUM VE SALINIM ÖZELLİKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI**

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

Mehmet BİLEN

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sait KIZGUT

İkinci Tez Danışmanı: Doç. Dr. Kemal BARIŞ

ZONGULDAK

Temmuz 2017

KABUL:

Mehmet BİLEN tarafından hazırlanan “Linyitlerde Gaz Tutunum ve Salınım Özelliklerinin Araştırılması” başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Anabilim Dalında Doktora Tezi olarak oybirliğiyle kabul edilmiştir. 12/07/2019

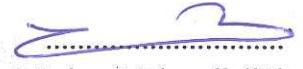
Danışman: Prof. Dr. Sait KIZGUT

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü



Üye : Prof. Dr. İhsan TOROĞLU

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü



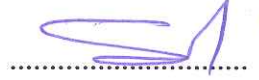
Üye : Prof. Dr. Şevket Levent ERGÜN

Hacettepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü



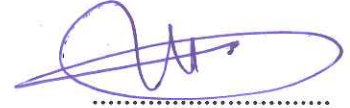
Üye : Prof. Dr. Ayhan Ali SİRKECİ

İstanbul Teknik Üniversitesi, Maden Fakültesi, Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölümü



Üye : Dr. Öğr. Üyesi Erdoğan KAYMAKÇI

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü



ONAY:

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

..../..../2019



Prof. Dr. Ahmet ÖZARSLAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”


Mehmet BİLEN

ÖZET

Doktora Tezi

LİNYİTLERDE GAZ TUTUNUM VE SALINIM ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Mehmet BİLEN

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sait KIZGUT

İkinci Tez Danışmanı: Doç. Dr. Kemal BARIŞ

Temmuz 2019, 225 sayfa

Kömürlere gaz adsorpsiyonu, kömürün yapısına depolanabilecek gaz kapasitesinin belirlenmesi ve kömür türlerinin bu kapasitelere ait karakteristiklerinin elde edilmesiyle gaz püskürmesi ve patlamalar gibi kömür madenciliğinin önemli sorunlarının önceden tahmini ve önlenmesi açısından oldukça hayati rol oynamaktadır. Kömür yapısal özelliklerine göre, farklı gazları farklı basınç değerlerinde adsorbe etmektedir. Benzer şekilde gaz desorbe etme kapasiteleri de kömür özelliklerine ve ortam koşullarına bağlıdır. Kömürlerde gaz adsorpsiyon ve desorpsiyonunu anlamak için kömür gözenekliliği ortaya konmalıdır. Kömür damarları özellikle metan gazını bünyesinde gerek serbest halde gözenekler içinde ya da kömür yapısındaki çatlak ve kırıkların ve gözeneklerin etrafında yüzeye tutunmuş yani adsorbe olmuş şekilde hapsedebilmektedir. Bu da herhangi bir kömür madenciliği çalışmasında, üretim şartlarına ve ortam sıcaklık ve basınç değerleri gibi çevresel koşullara bağlı olarak gaz desorpsiyonuna sebebiyet verebilmektedir. Kömür bünyesinde stabil olarak adsorbe

ÖZET (devam ediyor)

durumdaki gazlardan özellikle metan, belirtilen parametrelerin etkisiyle olağanın üstünde desorbe olarak gaz püskürmeleri ya da patlamalara sebebiyet vermektedir. Bu tez çalışmasıyla ayrıca gazların depolanması için kömür sahalarının değerlendirilmesi için veri oluşturulmasını sağlanacaktır.

Bu çalışmada, metan gazının yanında azot ve karbondioksit gazlarının çeşitli kömürlere adsorpsiyonu incelenmiş ve kömür tiplerine ait adsorpsiyon desorpsiyon izotermi oluşturulmuştur. Bu tez kapsamında bazı Türk linyitleri incelenmiştir. Gaz tutunumu ve salınımında kömüre ait parametrelerinin etkisinin yanısıra gaz tipi ve basıncın etkileri de gözlemlenmiştir. Aynı zamanda yapılan petrografik incelemelerle kömür petrografisinin adsorpsiyon desorpsiyon izotermilerindeki etkisi araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon-Desorpsiyon, Kömür, Petrografi, Metan

Bilim Kodu: 607.02.00

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

DETERMINATION OF ADSORPTION AND DESORPTION PROPERTIES OF LIGNITES

Mehmet BİLEN

**Zonguldak Bülent Ecevit University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Mining Engineering**

Thesis Advisor: Prof. Dr. Sait KIZGUT

Co-Thesis Advisor: Assoc. Prof. Dr. Kemal BARIŞ

July 2019, 225 pages

Gas adsorption on coals, as well as identifying coal gas content of coal seams, have a vital role in terms of prediction and prevention either gas outbursts or explosions in coal mines. That is why coal samples with their own properties should be characterized in terms of their adsorption capacities. Coals depending on their structural and compositional characteristics, they have different potentials of adsorption of various gases with changing pressures. Likewise, coal desorption characteristics changes with coal properties and the environment conditions. In order to understand the adsorption and desorption behavior of coals better, pore distribution inside the coal matrix should be further investigated. Coal seams can enclose gases especially methane in its body either in the pores with free status or the gas molecules are adsorbed on the surface of cleats, micro fractures or pores. In any mining operation of these abovementioned coal seams, depending on the operation conditions, pressure and temperature profiles and more or less depending on the mechanization and fragmentation of

ABSTRACT (continued)

coals, desorption of these gases are readily to be occurred. Especially methane gas, as being with its stabilized condition in its adsorbed form in the body of coal matrix, can be desorbed and result in either outbursts or explosions with the abovementioned parameters effects. With this thesis study additionally there would be available data as regards to gas deposition capacities on local coal seams and fields.

In the context of this study, nitrogen, carbon dioxide and methane gases adsorption on various types of coals were investigated, and adsorption isotherms were plotted as regards to coal types and pressure changes. In the scope of this study, some Turkish lignites were studied. Petrographical observations were carried out and the effect of coal petrographical composition on adsorption behavior of coals was investigated.

Keywords: Adsorption-Desorption, Coal, Petrography, Methane

Science Code: 607.02.00

TEŞEKKÜR

Tez konusunun belirlenmesi, kapsamının ayrıntılandırılması, sonuçların yorumlanmasında çok değerli katkı ve yönlendirmeleri için tez danışmanım Prof. Dr. Sait KIZGUT'a ve Doç. Dr. Kemal BARIŞ'a içtenlikle teşekkür ederim.

Çalışma süresince değerli katkılarını esirgemeyen Prof. Dr. Levent ERGÜN, Prof. Dr. Ayhan Ali SİRKECİ, Prof. Dr. İhsan TOROĞLU, Doç. Dr. Dilek ÇUHADAROĞLU ve Dr. Öğretim Üyesi Erdoğan KAYMAKÇI'ya; çalışmanın tüm aşamalarında destek ve yardımları için, Dr. Öğretim Görevlisi Serdar YILMAZ'a ve Arş. Gör. Barış AKKAYA'ya ve çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim. Maddi destek sağlayan BEÜ ÖYP Araştırma Projeleri Birimi'ne; BEÜ BAP birimi yönetimine ve üniversitemize teşekkürü bir borç bilirim. Bu süreçte hep yanımda olan biricik eşim Arş. Gör. Candan BİLEN, canım oğlum Mert BİLEN'e ve yaşamım boyunca maddi manevi her konuda desteklerini gördüğüm ailemin tüm fertlerine en kalbi duygularıyla teşekkür ederim.



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xxvii
EK AÇIKLAMALAR DİZİNİ.....	xxix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xxxi
 BÖLÜM 1 GİRİŞ.....	 1
 BÖLÜM 2 ADSORPSİYON	 3
 2.1 ADSORPSİYON HAKKINDA GENEL BİLGİ	 3
2.2 ADSORPSİYON KAVRAMI	3
2.3 FİZİKSEL VE KİMYASAL ADSORPSİYON	5
2.3.1 Fiziksel Adsorpsiyon	5
2.3.2 Kimyasal Adsorpsiyon.....	6
2.4 KÖMÜRÜN GAZ İÇERİĞİ ÖLÇÜM YÖNTEMLERİ.....	6
2.4.1 Doğrudan Yöntem.....	6
2.4.2 Dolaylı Yöntemler	8
2.4.2.1 Analitik Yöntem.....	8
2.4.2.2 Hacim Yöntemi	9
2.4.2.3 Ağırlıkça Yöntemi.....	10
2.5 ADSORPSİYON İZOTERMLERİ.....	13
2.5.1 Freundlich İzotermi.....	15
2.5.2 Langmuir İzotermi	16

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	Sayfa
2.5.3 Brunauer, Emmett ve Teller (BET) İzotermi	18
2.5.4 Dubinin Radushkevich (DR) Denklemi	19
2.5.5 Toth izotermi	20
2.6 ADSORPSİYON HİSTEREZİSİ	21
2.7 ADSORPSİYONU ETKİLEYEN FAKTÖRLER	23
2.7.1 Adsorplayana Ait Özellikler	23
2.7.2 Adsorplanana Ait Özellikler	23
2.7.3 Ortam Koşulları	24
2.7.3.1 pH 24	
2.7.3.2 Sıcaklık	24
2.7.3.3 Ortamdaki iyonların varlığı	24
2.8 GÖZENEK HACMİ	25
2.9 ADSORPSİYON TERMODİNAMİĞİ	27
2.10 ADSORPSİYON KİNETİĞİ	29
 BÖLÜM 3 KÖMÜR YAPISI VE KÖMÜRLERE GAZ SORPSİYONUNA ETKİ EDEN FAKTÖRLER	 31
 3.1 KÖMÜR KALİTE PARAMETRELERİNİN ADSORPSİYONA ETKİSİ	 32
3.1.1 Kömür Rankı ve Maseral Kompozisyonu	32
3.1.2 Kömürün Mineral Madde İçeriği	36
3.1.3 Kömürün Nem İçeriği	38
3.1.4 Karbon İçeriği	42
3.1.5 Gözenek Boyutu ve Gözeneklilik	43
3.1.6 Sıcaklık	44
3.1.7 Adsorplanan Gaz Tipi	45
3.2 KONUYLA İLGİLİ ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR VE BULGULAR	46
 BÖLÜM 4 DENEYSEL ÇALIŞMALAR	 51
 4.1 KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI	 51
4.1.1 Linyit Örnekleri	51

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
4.2 ADSORPSİYON & DESORPSİYON DENEY SETİ.....	67
4.3 ADSORPSİYON & DESORPSİYON DENEYLERİ	72
4.3.1 Adsorpsiyon & Desorpsiyon Verileri Grafıksel Gösterimi	78
 BÖLÜM 5 SONUÇLAR VE TARTIŞMA	 81
5.1 ADSORPSİYON DENEYLERİ	81
5.1.1 Azot Adsorpsiyonu	81
5.1.2 Karbondioksit Adsorpsiyonu	83
5.1.3 Metan Adsorpsiyonu	84
5.1.4 Linyit Örneklerinin Ayrı Ayrı Gaz (Azot-Karbondioksit-Metan) Adsorpsiyon Özellikleri	 86
5.2 DESORPSİYON DENEYLERİ.....	88
5.2.1 Azot Desorpsiyonu.....	88
5.2.2 Karbondioksit Desorpsiyonu	89
5.2.3 Metan Desorpsiyonu	91
5.2.4 Linyit Örneklerinin Ayrı Ayrı Gaz (Azot-Karbondioksit-Metan) Desorpsiyon Özellikleri	 93
5.3 ADSORPSİYON & DESORPSİYON DENEYLERİ	94
5.4 LANGMUIR İZOTERMLERİ VE LANGMUIR PARAMETRELERİ	105
5.5 LANGMUIR PARAMETRELERİ ile KÖMÜR KALİTE PARAMETRELERİNİN İLİŞKİLENDİRİLMESİ	 113
 BÖLÜM 6 DEĞERLENDİRME	 123
 KAYNAKLAR.....	 127
 EK AÇIKLAMALAR	 135
 ÖZGEÇMİŞ	 225



ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1	Aktif karbonun gözenek yapısı ve farklı moleküllerin farklı gözeneklere adsorpsiyonu..... 4
Şekil 2.2	Doğrudan yöntemle kömürün adsorpladığı gazın ölçümü. 7
Şekil 2.3	Örnek sahadan alınıp örnek kabının içine konulduğu zaman arasında geçen sürede çıkan gazın, Q_1 , hesaplanması 8
Şekil 2.4	Sabit karbon ve uçucu maddede oranına göre değişen k ve n adsorpsiyon sabitleri.. 9
Şekil 2.5	Hacimce ölçüm metoduna ait şematize edilmiş diyagram. 10
Şekil 2.6	Ağırlıkça yöntemi ile adsorpsiyon ve desorpsiyon düzeneğine ait şema. 12
Şekil 2.7	İzoterm Tipleri. 14
Şekil 2.8	Adsorpsiyon mekanizmalarının şematik gösterimi (a) Langmuir adsorpsiyon model, (b) BET çok tabakalı adsorpsiyon modeli, (c) Dubinin gözenek dolum modeli..... 19
Şekil 2.9	IUPAC sınıflamasına göre histerezis eğrileri..... 21
Şekil 3.1	Kömüre ait çapraz kovalent ağ modeli (solda), fiziksel yapı modeli (ortada) ve birleştirilmiş molekül agregaları modeli (sağda)..... 31
Şekil 3.2	Değişen rank ile gözenek yapıları ait SEM görünümü..... 33
Şekil 3.3	Rank değerlerine karşılık Langmuir basıncı (P_L) (Bu grafik Langmuir basıncının rank arttıkça azaldığını göstermektedir..... 33
Şekil 3.4	Langmuir hacmindeki vitrinit miktarı ile ilgili eğilimler (aynı zamanda rank etkilerini gösterir). Maseral bileşimin yüksek uçucu bitümlü kömür, yarı antrasit ve antrasit için gaz adsorpsiyon kapasitesi üzerinde etkisi oldukça fazladır..... 35
Şekil 3.5	Vitrinit, liptinit ve mineral madde ile adsorpsiyon (CO_2 adsorpsiyonu) arasındaki ilişki..... 36
Şekil 3.6	Kül miktarının Güney Galler kömür madeninin metan adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi ($25^\circ C$ 'de numune) 37
Şekil 3.7	Kül miktarı ile adsorpsiyon hacmi arasındaki ilişki..... 38
Şekil 3.8	Illinois No. 6 kömürü için $30^\circ C$ 'de farklı nem içeriklerinde değişen metan adsorpsiyon izotermi 39
Şekil 3.9	Kömür nem içeriğiyle adsorpsiyon arasındaki ilişki 41
Şekil 3.10	Nem içeriğini bağlı olarak kömürün gaz adsorpsiyon kapasitesinin değişimi, ... 42
Şekil 3.11	Karbon içeriğiyle adsorpsiyon arasındaki U-şekilli ilişki. 43

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

No	Sayfa
Şekil 3.12 Farklı basınç ve sıcaklık koşulları için kömürün gaz adsorpsiyon kapasitesinin değişimi	45
Şekil 3.13 Farklı gaz türleri için kömürün gaz adsorpsiyon kapasitesinin değişimi	46
Şekil 3.14 Kömürde gaz difüzyon mekanizması.	48
Şekil 3.15 Kömür damarlarında CH ₄ akış dinamiğinin şematiği..	49
Şekil 4.1 Çalışmada kullanılan numunelerin bölgelerini gösterir yerbulduru haritası.	52
Şekil 4.2 Saray 1,60 gr/cm ³ yoğunlukda yüzen ürününün mikro fotoğrafları.....	59
Şekil 4.3 Dursunbey 1,60 gr/cm ³ yoğunlukda yüzen ürününün mikro fotoğrafları.	60
Şekil 4.4 Milas-Ekizköy 1,60 gr/cm ³ yoğunlukda yüzen ürününün mikro fotoğrafları.	61
Şekil 4.5 Yatağan 1,60 gr/cm ³ yoğunlukda yüzen ürününün mikro fotoğrafları.	62
Şekil 4.6 Çayırhan 1,60 gr/cm ³ yoğunlukda yüzen ürününün mikro fotoğrafları.	63
Şekil 4.7 Ilgın 1,60 gr/cm ³ yoğunlukda yüzen ürününün mikro fotoğrafları.	64
Şekil 4.8 Ermenek 1,60 gr/cm ³ yoğunlukda yüzen ürününün mikro fotoğrafları.	65
Şekil 4.9 Gürmin-Merzifon 1,60 gr/cm ³ yoğunlukda yüzen ürününün mikro fotoğrafları. .	66
Şekil 4.10 Şematize edilmiş deney seti.	67
Şekil 4.11 Özel yapım su banyosu.....	68
Şekil 4.12 Reaktörlerin Su banyosunda bulunduğu durum, üstten görünüm.	68
Şekil 4.13 Deney Seti bağlantı şematizması.....	69
Şekil 4.14 Basınç saati ve basınç transmitteri sabitlenmiş bir reaktör görünümü	70
Şekil 4.15 Analog Çevirici (2 adet), Sıcaklık transmitteri (2 adet) ve adaptörler.	70
Şekil 4.16 Reaktörler, su banyosu, analog çeviriciler, adaptörler ve bilgisayardan çalışır durumda bir görünüm.	71
Şekil 4.17 Laboratuvar, su banyosuna gömülü kanisterler, bilgisayar ve gazlar (solda), gazlar ve bağlantıları (sağda).	71
Şekil 4.18 Laboratuvarın dışardan görünümü.	72
Sekil 4.19 Kuru gaz hacmini belirlemek için kullanılan sayaç.	76
Şekil 4.20 Basınç transmitteri kalibrasyon eğrisi.....	77
Şekil 4.21 Basınç transmitteri kalibrasyon eğrisi	78
Şekil 4.22 Adsorpsiyon deneylerinde örnek üzerinde basınç transmitterlerinden alınan verilerle ilk okuma ve son okuma	79
Şekil 4.23 Desorpsiyon deneylerinde örnek üzerinde basınç transmitterlerinden alınan verilerle ilk okuma ve son okuma	80
Şekil 5.1 Dursunbey Örneği azot adsorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar	81

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

No	Sayfa
Şekil 5.2 Saray Örneği azot adsorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar	81
Şekil 5.3 Milas-Ekizköy Örneği azot adsorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar	82
Şekil 5.4 Ermenek Örneği azot adsorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar	82
Şekil 5.5 Ilgın Örneği azot adsorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar	82
Şekil 5.6 Gürmin-Merzifon Örneği azot adsorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar	82
Şekil 5.7 Çayırhan Örneği azot adsorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar	82
Şekil 5.8 Yatağan Örneği azot adsorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar	82
Şekil 5.9 Dursunbey Örneği karbondioksit adsorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar	83
Şekil 5.10 Saray Örneği karbondioksit adsorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar	83
Şekil 5.11 Milas-Ekizköy Örneği karbondioksit adsorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar	83
Şekil 5.12 Ermenek Örneği karbondioksit adsorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar	83
Şekil 5.13 Ilgın Örneği karbondioksit adsorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar	84
Şekil 5.14 Gürmin-Merzifon Örneği karbondioksit adsorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar	84
Şekil 5.15 Çayırhan Örneği karbondioksit adsorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar	84
Şekil 5.16 Yatağan Örneği karbondioksit adsorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar	84
Şekil 5.17 Dursunbey Örneği metan adsorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar	85
Şekil 5.18 Saray Örneği metan adsorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar	85
Şekil 5.19 Milas-Ekizköy Örneği metan adsorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar	85
Şekil 5.20 Ermenek Örneği metan adsorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar	85

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

No	Sayfa
Şekil 5.21	İlgın Örneği metan adsorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar 85
Şekil 5.22	Gürmin Merzifon Örneği metan adsorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar 85
Şekil 5.23	Çayırhan Örneği metan adsorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar 86
Şekil 5.24	Yatağan Örneği metan adsorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar 86
Şekil 5.25	Dursunbey Örneği azot-karbondioksit-metan adsorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş (birleşik) deneysel sonuçlar 86
Şekil 5.26	Saray Örneği azot-karbondioksit-metan adsorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş (birleşik) deneysel sonuçlar 86
Şekil 5.27	Milas-Ekizköy Örneği azot-karbondioksit-metan adsorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş (birleşik) deneysel sonuçlar 87
Şekil 5.28	Ermenek Örneği azot-karbondioksit-metan adsorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş (birleşik) deneysel sonuçlar 87
Şekil 5.29	İlgın Örneği azot-karbondioksit-metan adsorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş (birleşik) deneysel sonuçlar 87
Şekil 5.30	Gürmin-Merzifon Örneği azot-karbondioksit-metan adsorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş (birleşik) deneysel sonuçlar 87
Şekil 5.31	Çayırhan Örneği azot-karbondioksit-metan adsorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş (birleşik) deneysel sonuçlar 87
Şekil 5.32	Yatağan Örneği azot-karbondioksit-metan adsorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş (birleşik) deneysel sonuçlar 87
Şekil 5.33	Dursunbey Örneği azot desorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar 88
Şekil 5.34	Saray Örneği azot desorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar 88
Şekil 5.35	Milas-Ekizköy Örneği azot desorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar 88
Şekil 5.36	Ermenek Örneği azot desorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar 88
Şekil 5.37	İlgın Örneği azot desorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar 89
Şekil 5.38	Gürmin-Merzifon Örneği azot desorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar 89
Şekil 5.39	Çayırhan Örneği azot desorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar 89

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

No	Sayfa
Şekil 5.40 Yatağan Örneği azot desorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar	89
Şekil 5.41 Dursunbey Örneği karbondioksit desorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar	90
Şekil 5.42 Saray Örneği karbondioksit desorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar	90
Şekil 5.43 Milas-Ekizköy Örneği karbondioksit desorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar	90
Şekil 5.44 Ermenek Örneği karbondioksit desorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar	90
Şekil 5.45 Ilgın Örneği karbondioksit desorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar	90
Şekil 5.46 Gürmin-Merzifon Örneği karbondioksit desorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar	90
Şekil 5.47 Çayırhan Örneği karbondioksit desorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar	91
Şekil 5.48 Yatağan Örneği karbondioksit desorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar	91
Şekil 5.49 Dursunbey Örneği metan desorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar	91
Şekil 5.50 Saray Örneği metan desorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar	91
Şekil 5.51 Milas-Ekizköy Örneği metan desorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar	92
Şekil 5.52 Ermenek Örneği metan desorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar	92
Şekil 5.53 Ilgın Örneği metan desorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar	92
Şekil 5.54 Gürmin Merzifon Örneği metan desorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar	92
Şekil 5.55 Çayırhan Örneği metan desorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar	92
Şekil 5.56 Yatağan Örneği metan desorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar	92
Şekil 5.57 Dursunbey Örneği azot-karbondioksit-metan desorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş (birleşik) deneysel sonuçlar	93
Şekil 5.58 Saray Örneği azot-karbondioksit-metan desorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş (birleşik) deneysel sonuçlar	93

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

No	Sayfa
Şekil 5.59	Milas-Ekizköy Örneği azot-karbondioksit-metan desorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş (birleşik) deneysel sonuçlar 93
Şekil 5.60	Ermenek Örneği azot-karbondioksit-metan desorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş (birleşik) deneysel sonuçlar 93
Şekil 5.61	İlgın Örneği azot-karbondioksit-metan desorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş (birleşik) deneysel sonuçlar 94
Şekil 5.62	Gürmin-Merzifon Örneği azot-karbondioksit-metan desorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş (birleşik) deneysel sonuçlar 94
Şekil 5.63	Çayırhan Örneği azot-karbondioksit-metan desorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş (birleşik) deneysel sonuçlar 94
Şekil 5.64	Yatağan Örneği azot-karbondioksit-metan desorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş (birleşik) deneysel sonuçlar 94
Şekil 5.65	Çayırhan Örneğine ait deneysel olarak elde edilen CO ₂ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği. 95
Şekil 5.66	Çayırhan Örneğine ait deneysel olarak elde edilen CH ₄ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği. 95
Şekil 5.67	Çayırhan Örneğine ait deneysel olarak elde edilen N ₂ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği. 95
Şekil 5.68	Dursunbey Örneğine ait deneysel olarak elde edilen CO ₂ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği. 96
Şekil 5.69	Dursunbey Örneğine ait deneysel olarak elde edilen CH ₄ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği. 96
Şekil 5.70	Dursunbey Örneğine ait deneysel olarak elde edilen N ₂ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği. 97
Şekil 5.71	Ermenek Örneğine ait deneysel olarak elde edilen CO ₂ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği. 97
Şekil 5.72	Ermenek Örneğine ait deneysel olarak elde edilen CH ₄ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği. 98
Şekil 5.73	Ermenek Örneğine ait deneysel olarak elde edilen N ₂ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği. 98
Şekil 5.74	Gürmin-Merzifon Örneğine ait deneysel olarak elde edilen CO ₂ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği..... 99
Şekil 5.75	Gürmin-Merzifon Örneğine ait deneysel olarak elde edilen CH ₄ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği..... 99
Şekil 5.76	Gürmin-Merzifon Örneğine ait deneysel olarak elde edilen N ₂ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği..... 99
Şekil 5.77	İlgın Örneğine ait deneysel olarak elde edilen CO ₂ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği. 100

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

No	Sayfa
Şekil 5.78 Ilgın Örneğine ait deneysel olarak elde edilen CH ₄ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği.	100
Şekil 5.79 Ilgın Örneğine ait deneysel olarak elde edilen N ₂ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği.	101
Şekil 5.80 Milas-Ekizköy Örneğine ait deneysel olarak elde edilen CO ₂ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği.	101
Şekil 5.81 Milas-Ekizköy Örneğine ait deneysel olarak elde edilen CH ₄ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği.	102
Şekil 5.82 Milas-Ekizköy Örneğine ait deneysel olarak elde edilen N ₂ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği.	102
Şekil 5.83 Saray Örneğine ait deneysel olarak elde edilen CO ₂ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği.	103
Şekil 5.84 Saray Örneğine ait deneysel olarak elde edilen CH ₄ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği.	103
Şekil 5.85 Saray Örneğine ait deneysel olarak elde edilen N ₂ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği.	103
Şekil 5.86 Yatağan Örneğine ait deneysel olarak elde edilen CO ₂ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği.	104
Şekil 5.87 Yatağan Örneğine ait deneysel olarak elde edilen CH ₄ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği.	104
Şekil 5.88 Yatağan Örneğine ait deneysel olarak elde edilen N ₂ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği.	105
Şekil 5.89 Çayırhan Örneği Langmuir Lineer Eğrisi (Azot).	106
Şekil 5.90 Dursunbey Örneği azot gazı Langmuir izotermin.	107
Şekil 5.91 Saray Örneği azot gazı Langmuir izotermin.	107
Şekil 5.92 Milas-Ekizköy Örneği azot gazı Langmuir izotermin.	107
Şekil 5.93 Ermenek Örneği azot gazı Langmuir izotermin.	107
Şekil 5.94 Ilgın Örneği azot gazı Langmuir izotermin.	107
Şekil 5.95 Gürmin-Merzifon Örneği azot gazı Langmuir izotermin.	107
Şekil 5.96 Çayırhan Örneği azot gazı Langmuir izotermin.	108
Şekil 5.97 Yatağan Örneği azot gazı Langmuir izotermin.	108
Şekil 5.98 Dursunbey Örneği karbondioksit gazı Langmuir izotermin.	108
Şekil 5.99 Saray Örneği karbondioksit gazı Langmuir izotermin.	108
Şekil 5.100 Milas-Ekizköy Örneği karbondioksit gazı Langmuir izotermin.	108
Şekil 5.101 Ermenek Örneği karbondioksit gazı Langmuir izotermin.	108
Şekil 5.102 Ilgın Örneği karbondioksit gazı Langmuir izotermin.	109

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

No	Sayfa
Şekil 5.103 Gürmin-Merzifon Örneği karbondioksit gazı Langmuir izotermi.	109
Şekil 5.104 Çayırhan Örneği karbondioksit gazı Langmuir izotermi.	109
Şekil 5.105 Yatağan Örneği karbondioksit gazı Langmuir izotermi.	109
Şekil 5.106 Dursunbey Örneği metan gazı Langmuir izotermi.	109
Şekil 5.107 Saray Örneği metan gazı Langmuir izotermi.	109
Şekil 5.108 Milas-Ekizköy Örneği metan gazı Langmuir izotermi.	110
Şekil 5.109 Ermenek Örneği metan gazı Langmuir izotermi.	110
Şekil 5.110 Ilgın Örneği metan gazı Langmuir izotermi.	110
Şekil 5.111 Gürmin-Merzifon Örneği metan gazı Langmuir izotermi.	110
Şekil 5.112 Çayırhan Örneği metan gazı Langmuir izotermi.	110
Şekil 5.113 Yatağan Örneği metan gazı Langmuir izotermi.	110
Şekil 5.114 Langmuir parametresi P_L (Azot) ile liptinit (%) arasındaki ilişki.	114
Şekil 5.115 Langmuir parametresi P_L (Karbendioksit) ile liptinit (%) arasındaki ilişki.	114
Şekil 5.116 Langmuir parametresi P_L (Metan) ile inertinit (%) arasındaki ilişki.	115
Şekil 5.117 Langmuir parametresi V_L (Azot) ile liptinit (%) arasındaki ilişki.	115
Şekil 5.118 Langmuir parametresi V_L (Karbendioksit) ile liptinit (%) arasındaki ilişki.	116
Şekil 5.119 Langmuir parametresi V_L (Metan) ile inertinit (%) arasındaki ilişki.	116
Şekil 5.120 Langmuir parametresi V_L (Azot) ile Kül (% , orijinal bazda) arasındaki ilişki. ..	117
Şekil 5.121 Langmuir parametresi V_L (Karbendioksit) ile Kül (% , orijinal bazda) arasındaki ilişki.	117
Şekil 5.122 Langmuir parametresi V_L (Metan) ile Kül (% , orijinal bazda) arasındaki ilişki.	118
Şekil 5.123 Langmuir parametresi P_L (Azot) ile Sabit Karbon (% , orijinal bazda) arasındaki ilişki.	119
Şekil 5.124 Langmuir parametresi P_L (Karbendioksit) ile Toplam Sulfur (% , orijinal bazda) arasındaki ilişki.	119
Şekil 5.124 Langmuir parametresi P_L (Metan) ile Toplam Sulfur (% , orijinal bazda) arasındaki ilişki.	119
Şekil A.1. Linyit örnekleri için 500 kPa CH_4 gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).	135
Şekil A.2. Linyit örnekleri için 500 kPa CH_4 gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).	136
Şekil A.3. Linyit örnekleri için 1000 kPa CH_4 gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).	137
Şekil A.4. Linyit örnekleri için 1000 kPa CH_4 gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).	138

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

No	Sayfa
Şekil A.5. Linyit örnekleri için 1500 kPa CH ₄ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).	139
Şekil A.6. Linyit örnekleri için 1500 kPa CH ₄ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).	140
Şekil A.7. Linyit örnekleri için 2000 kPa CH ₄ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).	141
Şekil A.8. Linyit örnekleri için 2000 kPa CH ₄ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).	142
Şekil A.9. Linyit örnekleri için 2500 kPa CH ₄ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).	143
Şekil A.10. Linyit örnekleri için 2500 kPa CH ₄ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).	144
Şekil A.11. Linyit örnekleri için 3000 kPa CH ₄ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).	145
Şekil A.12. Linyit örnekleri için 3000 kPa CH ₄ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).	146
Şekil A.13. Linyit örnekleri için 3400 kPa CH ₄ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).	147
Şekil A.14. Linyit örnekleri için 3400 kPa CH ₄ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).	148
Şekil A.15. Linyit örnekleri için 3800 kPa CH ₄ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).	149
Şekil A.16. Linyit örnekleri için 3800 kPa CH ₄ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).	150
Şekil B.1. Linyit örnekleri için 500 kPa CO ₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).	151
Şekil B.2. Linyit örnekleri için 500 kPa CO ₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).	152
Şekil B.3. Linyit örnekleri için 1000 kPa CO ₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).	153
Şekil B.4. Linyit örnekleri için 1000 kPa CO ₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).	154
Şekil B.5. Linyit örnekleri için 1500 kPa CO ₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).	155
Şekil B.6. Linyit örnekleri için 1500 kPa CO ₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).	156
Şekil B.7. Linyit örnekleri için 2000 kPa CO ₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).	157

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

No	Sayfa
Şekil B.8. Linyit örnekleri için 2000 kPa CO ₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).	158
Şekil B.9. Linyit örnekleri için 2500 kPa CO ₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).	159
Şekil B.10. Linyit örnekleri için 2500 kPa CO ₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).	160
Şekil B.11. Linyit örnekleri için 3000 kPa CO ₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).	161
Şekil B.12. Linyit örnekleri için 3000 kPa CO ₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).	162
Şekil B.13. Linyit örnekleri için 3400 kPa CO ₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).	163
Şekil B.14. Linyit örnekleri için 3400 kPa CO ₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).	164
Şekil B.15. Linyit örnekleri için 3800 kPa CO ₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).	165
Şekil B.16. Linyit örnekleri için 3800 kPa CO ₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).	166
Şekil C.1. Linyit örnekleri için 500 kPa N ₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).	167
Şekil C.2. Linyit örnekleri için 500 kPa N ₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).	168
Şekil C.3. Linyit örnekleri için 1000 kPa N ₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).	169
Şekil C.4. Linyit örnekleri için 1000 kPa N ₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).	170
Şekil C.5. Linyit örnekleri için 1500 kPa N ₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).	171
Şekil C.6. Linyit örnekleri için 1500 kPa N ₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).	172
Şekil C.7. Linyit örnekleri için 2000 kPa N ₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).	173
Şekil C.8. Linyit örnekleri için 2000 kPa N ₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).	174
Şekil C.9. Linyit örnekleri için 2500 kPa N ₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).	175
Şekil C.10. Linyit örnekleri için 2500 kPa N ₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).	176

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

No	Sayfa
Şekil C.11. Linyit örnekleri için 3000 kPa N ₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).	177
Şekil C.12. Linyit örnekleri için 3000 kPa N ₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).	178
Şekil C.13. Linyit örnekleri için 3400 kPa N ₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).	179
Şekil C.14. Linyit örnekleri için 3400 kPa N ₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).	180
Şekil C.15. Linyit örnekleri için 3800 kPa N ₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).	181
Şekil C.16. Linyit örnekleri için 3800 kPa N ₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).	182
Şekil D.1. Linyit örnekleri için 800 kPa CH ₄ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).	183
Şekil D.2. Linyit örnekleri için 800 kPa CH ₄ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).	184
Şekil D.3. Linyit örnekleri için 1600 kPa CH ₄ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).	185
Şekil D.4. Linyit örnekleri için 1600 kPa CH ₄ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).	186
Şekil D.5. Linyit örnekleri için 2400 kPa CH ₄ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).	187
Şekil D.6. Linyit örnekleri için 2400 kPa CH ₄ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).	188
Şekil D.7. Linyit örnekleri için 3200 kPa CH ₄ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).	189
Şekil D.8. Linyit örnekleri için 3200 kPa CH ₄ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).	190
Şekil E.1. Linyit örnekleri için 800 kPa CO ₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).	191
Şekil E.2. Linyit örnekleri için 800 kPa CO ₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).	192
Şekil E.3. Linyit örnekleri için 1600 kPa CO ₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).	193
Şekil E.4. Linyit örnekleri için 1600 kPa CO ₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).	194
Şekil E.5. Linyit örnekleri için 2400 kPa CO ₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).	195

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

No	Sayfa
Şekil E.6. Linyit örnekleri için 2400 kPa CO ₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).	196
Şekil E.7. Linyit örnekleri için 3200 kPa CO ₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).	197
Şekil E.8. Linyit örnekleri için 3200 kPa CO ₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).	198
Şekil F.1. Linyit örnekleri için 800 kPa N ₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).	199
Şekil F.2. Linyit örnekleri için 800 kPa N ₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).	200
Şekil F.3. Linyit örnekleri için 1600 kPa N ₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).	201
Şekil F.4. Linyit örnekleri için 1600 kPa N ₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).	202
Şekil F.5. Linyit örnekleri için 2400 kPa N ₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).	203
Şekil F.6. Linyit örnekleri için 2400 kPa N ₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).	204
Şekil F.7. Linyit örnekleri için 3200 kPa N ₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).	205
Şekil F.8. Linyit örnekleri için 3200 kPa N ₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).	206
Şekil K.1 Dursunbey Örneği Langmuir Eğrisi (Azot).	218
Şekil K.2 Saray Örneği Langmuir Eğrisi (Azot).	218
Şekil K.3 Milas-Ekizköy Örneği Langmuir Eğrisi (Azot).	218
Şekil K.4 Ermenek Örneği Langmuir Eğrisi (Azot).	218
Şekil K.5 Ilgın Örneği Langmuir Eğrisi (Azot).	218
Şekil K.6 Gürmin-Merzifon Örneği Langmuir Eğrisi (Azot).	218
Şekil K.7 Çayırhan Örneği Langmuir Eğrisi (Azot).	219
Şekil K.8 Yatağan Örneği Langmuir Eğrisi (Azot).	219
Şekil K.9 Dursunbey Örneği Langmuir Eğrisi (Karbondioksit).	220
Şekil K.10 Saray Örneği Langmuir Eğrisi (Karbondioksit).	220
Şekil K.11 Milas-Ekizköy Örneği Langmuir Eğrisi (Karbondioksit).	220
Şekil K.12 Ermenek Örneği Langmuir Eğrisi (Karbondioksit).	220
Şekil K.13 Ilgın Örneği Langmuir Eğrisi (Karbondioksit).	220

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil K.14 Gürmin-Merzifon Örneği Langmuir Eğrisi (Karbondioksit).	220
Şekil K.15 Çayırhan Örneği Langmuir Eğrisi (Karbondioksit).	221
Şekil K.16 Yatağan Örneği Langmuir Eğrisi (Karbondioksit).....	221
Şekil K.17 Dursunbey Örneği Langmuir Eğrisi (Metan).	222
Şekil K.18 Saray Örneği Langmuir Eğrisi (Metan).....	222
Şekil K.19 Milas-Ekizköy Örneği Langmuir Eğrisi (Metan).....	222
Şekil K.20 Ermenek Örneği Langmuir Eğrisi (Metan).	222
Şekil K.21 Ilgın Örneği Langmuir Eğrisi (Metan).	222
Şekil K.22 Gürmin-Merzifon Örneği Langmuir Eğrisi (Metan).....	222
Şekil K.23 Çayırhan Örneği Langmuir Eğrisi (Metan).	223
Şekil K.24 Yatağan Örneği Langmuir Eğrisi (Metan).....	223



ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar.	5
Çizelge 3.1. Kömürde nem türleri ve gaz sorpsiyonuna etkisi.....	39
Çizelge 4.1 Numunelerin kimyasal analiz sonuçları.	53
Çizelge 4.2 Tüvenanlarda yapılan petrografik analiz sonuçları.	57
Çizelge 4.3 Kanisterlerde bulunan örneklerle ait bilgiler.....	73
Çizelge 4.4 Tartım sonuçları ve ve kanister içindeki helyum gazı miktarları.....	74
Çizelge 4.5 Kanisterler ve elde edilen boş hacim miktarları.....	75
Çizelge 5.1 Langmuir Parametreleri, P_L ve V_L	111



EK AÇIKLAMALAR DİZİNİ

Sayfa

EK A:	Linyit örnekleri için CH ₄ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri.....	135
EK B:	Linyit örnekleri için CO ₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri.....	151
EK C:	Linyit örnekleri için N ₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri.	167
EK D:	Linyit örnekleri için CH ₄ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri.....	183
EK E:	Linyit örnekleri için CO ₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri.....	191
EK F:	Linyit örnekleri için N ₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri.	199
EK G:	Linyit Örnekleri Basınç Değişim Tabloları (Desorpsiyon).....	207
EK H:	Linyit Örnekleri Basınç Değişim Tabloları (Desorpsiyon).....	210
EK I:	Linyit Örnekleri Hesaplama Tabloları (Desorpsiyon)	212
EK J:	Linyit Örnekleri Hesaplama Tabloları (Desorpsiyon)	215
EK K:	Langmuir Eğrileri ve Langmuir Parametreleri.....	218



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

Q	: Gaz içeriği
h	: Derinlik, m
Q _p	: “P” basıncında adsorplanan gaz cm ³ /g
V ₁	: Kömür örneği yerleştirilmiş reaktörün hacmi, cm ³
V ₂	: Gaz içeren ortamın hacmi, cm ³
P _c	: Ortamdaki gazın ilk baştaki basıncı, kPa
P	: Ortamdaki ve reaktördaki gazın dengeye ulaşıldıktan sonraki basıncı, kPa
w	: Kömür örneğinin ağırlığı, g
ρ _c	: Kömürün helyum yoğunluğu, g/cm ³
Q _p	: Denge basıncı “p” de adsorplanan gaz m ³ /t
W ₁	: Vakumlanmış reaktörün ağırlığı, g
W ₂	: Kömür örneği yerleştirilmiş reaktörün ağırlığı, g
W ₃	: Kömür örneği ve reaktörün denge basıncı “p” deki ağırlığı, g
V ₀	: Normal şartlar altında reaktörün boş hacmi, cm ³
V ₁	: Denge basıncı “p” de reaktörün içinde olan gazın hacmi (normal şartlar altındaki), cm ³
ρ _g	: Gaz yoğunluğu, g/cm ³
ρ _c	: Kömür yoğunluğu, g/cm ³
x	: Katı maddenin adsorpladığı gaz miktarını,
P	: Adsorplanan gazın kısmı basıncını,
k	: Adsorblanan ve adsorplayıcı için deneysel olarak belirlenen sabit
n	: Adsorblanan ve adsorplayıcı için deneysel olarak belirlenen sabit.
v ₁	: Adsorplama hızını,
P _L	: Langmuir basıncı
k ₁	: Adsorpsiyon sabiti
v ₂	: Desorplanma hızı
V _m	: Molar hacim,

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

N	: Avagodra sayısı,
S_0	: Bir gaz molekülü tarafından kaplanan yüzey olmak üzere
d_{Hg}	: Hg'nin yoğunluğu (gr/cm^3)
d_{He}	: He'in yoğunluğu (gr/cm^3)
ΔG°	: Gibbs serbest enerji değişimini (kJ/mol),
ΔH°	: Entalpi değişimini (kJ/mol),
ΔS°	: Entropi değişimini ($kJ/mol K$),
T	: Mutlak sıcaklığı (K),
R	: Gaz sabitini,
b	: Langmuir sabiti ($1/mg$)'dir.
ΔH	: İzosterik ısı,
C_e	: Adsorplanan maddenin derişimi
Θ	: Yüzeyin gazla örtülü kesri

KISALTMALAR

IUPAC	: The International Union of Pure and Applied Chemistry (Uluslararası Uygulamalı Kimya Birliği)
BET	: Braunauer, Emmett ve Teller adsorpsiyon teorisi
SSA	: Özgül yüzey alanı (Specific Surface Area)
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Adsorpsiyon bir yüzey üzerinde bir maddenin birikmesi ve derişiminin artması olarak tanımlanır. Desorpsiyon ise katı yüzeyinde tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasıdır. Adsorpsiyonun özellikle derin yeraltı kömür damarlarında karbondioksit ayrılmasında ve metan elde edilmesinde önemli bir role sahip olduğu bilinmektedir. Kömüre ait özellikler gaz adsorpsiyon kapasitesini etkilemektedir. Genel olarak vitrinit bileşeni içeriğı ve basınçla arttığı, öte yandan, liptinit, mineral madde ve nem içeriğı ve ortam sıcaklığıyla azaldığı, karbon içeriğıyle ise “U” şeklinde önce azalan sonra artan bir değışim gösterdiği belirlenmiştir. Yapılan çalışmalarla ayrıca, karbondioksitin kömürlerde diğere gazlara nazaran daha yüksek bir gaz adsorpsiyon kapasitesinde olduğu tespit edilmiştir.

Özellikle kömür madenlerinde metan gazının ortama yayılması yani desorbe olması önemli bir problemdir ve üretimin durması, can kayıpları ile sonuçlanabilen maden kazalarına neden olabilmektedir. Kömür madenciliğinde kazı mekanizasyonu ile ayak ilerleme hızları artmış, kömür daha küçük parçalara ayrılarak bünyesinde hapsolan gazların açığa çıkması nispeten kolaylaşmıştır. Kömür damarlarının gaz içeriğinin bilinmesinin yanısıra damarlara ait adsorpsiyon ve desorpsiyon karakteristiklerinin elde edilmesi gerek hazırlık çalışmaları gerekse üretim kazısı oluşabilecek tehlikeleri önceden tahmin etme ve önleme açısından büyük önem arz etmektedir. Yaygın olarak metan gazı kömür damarlarında belli bir miktarda kömür gözeneklerine adsorbe olmuş şekilde bulunmaktadır. Kömür kazısı ile birlikte, dengelenmiş durumdan serbestleşen metan salınımına başlamakta ve ocak havasına karışmaktadır.

Üretime başlanmamış kömür damarlarında depolanmış metan gazının basıncı atmosferik basınçtan yüksektir ve kömür gözeneklerinde ve bünyesindeki nemde hapsolmuş ve dengelenmiş durumdadır. Bu denge ocak içi faaliyetler, sıcaklık ve basınç değışimleri gibi faktörlerle bozulabilmekte ve ani püskürmeler oluşabilmektedir. Dolayısıyla kömürlerin gaz

adsorpsiyon desorpsiyon karakteristiklerinin belirlenmesinde metan gazı özel bir öneme sahiptir.

Gazlar genel olarak kömürlerde *i.* çatlaklarda, kırıklarda ve gözenekler içerisinde serbest gaz olarak, *ii.* çatlaklarda ve gözeneklerde yüzeye tutunmuş olarak yani diğer bir ifadeyle adsorbe olmuş olarak, *iii.* Ve kömür içerisinde çözünmüş olarak bulunabilmektedir.

Kömürlerin içerdiği organik kısmın geçirdiği fiziko kimyasal değişimler sonucu gaz oluşturdıkları bilinmektedir. Kömürlerin gaz oluşturma potansiyelleri kömürleşme derecesine bağlıdır. Kömürleşme sürecinde organik maddenin sıcaklık ve basınca tabi kalmasıyla büyük çoğunluğu (%95) metan olmak üzere, hidrokarbonlar, karbondioksit, azot ve su açığa çıkmaktadır. Oluşan bu gazlar aynı zamanda kömürün yapısına bağlı olarak kömürün gözeneklerine adsorbe veya absorbe olarak birikebilmektedir.

Bu çalışmada bazı kömürlere ait örneklerde adsorpsiyon ve desorpsiyon karakteristikleri belirlenmiştir. Çalışma kapsamında kömür rankı ve petrografik özellikleri, gaz tipi ve sıcaklık gibi parametreler göz önünde tutularak, değişen gaz basınç değerlerindeki adsorpsiyon ve desorpsiyon araştırılmış ve süreçlere ait izotermeler çizilerek karakterize edilmiştir.

BÖLÜM 2

ADSORPSİYON

2.1 ADSORPSİYON HAKKINDA GENEL BİLGİ

Kömürlerde oluşan gazlar önce adsorpsiyon yoluyla yüzeylerde ve gaz basıncının yüksek olduğu durumlarda ise kömürün yapısındaki suda eriyerek gözenek ve çatlaklarda hapsolmakta ve birikmektedir. Gazların suda çözünürlükleri sıcaklığın artmasıyla azalmakta basıncın artmasıyla da artmaktadır. Örneğin 25 °C de metanın suda çözünürlüğü 24 ppm civarında ve oldukça düşüktür. Burada dolayısıyla kömürün içine gaz birikmesinde adsorpsiyonun en etkili mekanizma olduğu söylenebilir.

2.2 ADSORPSİYON KAVRAMI

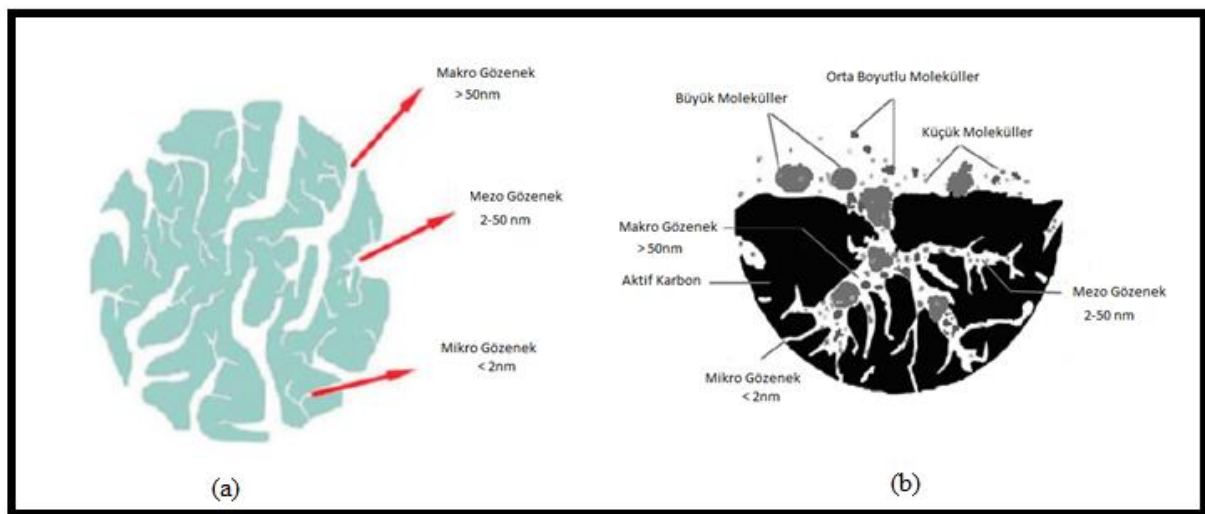
Adsorpsiyon olayı ilk olarak 1773 yılında C.W. Scheele tarafından gazlarda, 1785 yılında da Lowitz tarafından sıvılarda gözlenmiştir. Tanım olarak bir maddenin fazları teşkil eden maddelerden birinin yüzeyi üzerinde toplanmasına adsorpsiyon denmektedir. Diğer bir anlatımla bir katının ya da bir sıvının sınır yüzeyinde konsantrasyon değişimi olarak nitelendirilmektedir. Adsorbat yüzeyde tutulan maddeye, adsorbent ise maddeyi tutan yüzeye denmektedir. Gaz adsorpsiyon sürecinde; sabit bir basınç altında gaz veya buharın bir katı yüzeyi ile teması sağlandığında gazın veya buharın belli bir basınca kadar azaldığı ve katının gaz veya buhara doymuş olduğu gözlemlenmektedir. Atmosfer koşullarına geri dönüldüğünde ise gaz moleküllerinin bir kısmının katı tarafından tutulduğu, açığa çıkan gaz hacminin ilk hacimden az olmasıyla anlaşılmaktadır.

Gaz adsorpsiyon verilerinin yorumlanmasında en önemli gelişmeler Zsigmony, Polonyi ve Langmuir tarafından kaydedilmiş olup çıkarımları birçok araştırmacıya ve araştırmaya kaynak olmuştur. Gaz adsorpsiyon ile ilgili diğer bir önemli çalışma ise Braunauer,

Emmett ve Teller tarafından 1938 yılında yapılmış ve BET teorisi yayınlanmıştır. Bu teoriyle tek tabakalı (monolayer) adsorpsiyonun tamamlanıp çok tabakalı (multilayer) adsorpsiyonun başladığı B noktası hakkında bilgiler verilmiş ve bir temel oluşturulmuştur. Günümüzde Braunauer, Emmett ve Teller'in (1938) çalışmaları gözenekli maddelerin yüzey alanlarının ve gözenek hacimlerinin belirlenmesinde standart bir yöntem haline gelmiş ve bu teoriyle çalışan cihazlarla BET özgül yüzey alanı (BET SSA) ölçümleri yapılabilir olmuştur.

Katı yüzeyinde adsorplanan miktar sıcaklık basınç ve katı yüzeyi ile adsorplanan gaz arasındaki etkileşime bağlıdır. Adsorplanan miktar genelde sabit bir sıcaklık değerinde ölçülür ve burda adsorplanan miktar ile basınç arasında bir grafik çizilebilir. Yani diğer bir deyimle sabit sıcaklıkta P basıncına karşılık gelen W adsorplanan miktar arasındaki grafiğe sorpsiyon izotermi denmektedir.

Adsorpsiyon genelde aktif karbon ve zeolitler üzerinde çalışılmış bir konudur. Kömürün kömürleşme sürecine bağlı olarak bir takım organik ve inorganik maddelerin heterojen bir karışımı olması ve karmaşık yapısı nedeniyle kömürlerde adsorpsiyon daha az çalışılmıştır (Bae ve Bhatia 2006). Yüzey alanı ve gözenek hacmi fazla olan aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi oldukça yüksektir. Şekil 2.1'de aktif karbona ait gözenek yapısı ve farklı molekül büyüklüklerinin adsorpsiyonu gösterilmiştir.



Şekil 2.1 Aktif karbonun gözenek yapısı ve farklı moleküllerin farklı gözeneklere adsorpsiyonu. ((a)Bhuiyan vd. 2018 değiştirilerek alınmıştır, (b) Sulyman vd. 2017 değiştirilerek alınmıştır.)

2.3 FİZİKSEL VE KİMYASAL ADSORPSİYON

Adsorplanan ile adsorplayıcı arasındaki etkileşimine bağlı olarak adsorpsiyon süreçleri kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon olarak iki sınıfta incelemek mümkündür.

2.3.1 Fiziksel Adsorpsiyon

Adsorplayıcı gaz ile adsorplanan katı arasında van der Waals kuvvetlerinden kaynaklanan etkileşim mevcutsa ve bunun sonucunda yoğunlaşma veya derişimin artması gibi bir olay oluyorsa bu bir fiziksel adsorpsiyon sürecidir. Fiziksel adsorpsiyon tersinir bir süreçtir ve difüzyon gibi yüksek bir derişimden düşük derişime moleküllerin yer değiştirmesi ve adsorplanan yüzeyde sıcaklık basınç ve etkileşime bağlı olarak hapsolması şeklinde açıklanabilir. Fiziksel adsorpsiyonda düşük bir adsorpsiyon ısısı olduğu ancak adsorplanan yüzeylerde yapısal değişikliklerin olmadığı bilinmektedir. Fiziksel adsorpsiyon sürecinde adsorplanan maddenin yüzeyi tabakalı (multilayer) olarak adsorplayıcı moleküller tarafından kaplanabilmektedir. Bu tür adsorpsiyonlarda aktivasyon enerjisi gerekmediği için adsorpsiyon dengesine kolaylıkla erişilir ve adsorplayıcı moleküller tüm yüzeylerde daha fazla hareketlilik göstermektedir. Fiziksel adsorpsiyon ile kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar Çizelge 2.1’de özetlenmiştir (Alver 2010).

Çizelge 2.1 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar.

Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorplanan ile adsorplayıcı arasında zayıf ve tersinir bağlanma	Kuvvetli ve tersinir olmayan bağlanma
Van Der Waals kuvvetleri etkili	Kimyasal bağlar etkili
Düşük sıcaklıklarda gerçekleşir	Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir
Düşük adsorpsiyon ısısı açığa çıkar	Yüksek adsorpsiyon ısısı açığa çıkar
Adsorplanan aktif hale gelmemiştir	Adsorplanan aktif hale gelmiş olabilir
Çok tabakalı olarak gerçekleşir	Tek tabakalı olarak gerçekleşir
Maddeye özgün değil	Maddelerin yüzey özelliklerine bağlı

2.3.2 Kimyasal Adsorpsiyon

Tersinir olmayan adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyondur ve adsorplanan ile adsorplayıcı arasında yüksek bir etkileşim potansiyeli mevcuttur. Kimyasal adsorpsiyon sürecinde kimyasal bağ enerjilerine yakın yüksek adsorpsiyon ısıları açığa çıkmaktadır. Bu tür adsorpsiyonda kimyasal bağlar söz konusu olduğu için aktivasyon enerjisi ve sıcaklıkla ilişkilidir. Kimyasal adsorpsiyonda adsorplayıcı moleküller adsorplanan yüzeye tek tabakalı olarak daha fazla yerleşmiş şekilde bağlanırlar ve adsorplanan bu moleküller kimyasal bağdan dolayı daha az hareket edebilmektedirler.

2.4 KÖMÜRÜN GAZ İÇERİĞİ ÖLÇÜM YÖNTEMLERİ

Kömürlerin ve/veya kömür damarlarının gaz içeriğini araştırmada doğrudan ve dolaylı iki yöntem kullanılmaktadır. Dolaylı yöntemde üç farklı alt uygulama (analitik, hacimce ve ağırlıkça) söz konusudur. Bunlar olarak anılmaktadır. Hacimce ve ağırlıkça ölçümler maliyet, basitlik ve tekrarlanabilirlik açısından bir takım avantaj ve dezavantajlara sahiptir. Bu bölümde iki ana başlıkta doğrudan ve dolaylı ölçüm yöntemleri ele alınacak dolaylı ölçüm yöntemleri de üç ana başlıkta (analitik, hacimce ve ağırlıkça) detaylandırılacaktır.

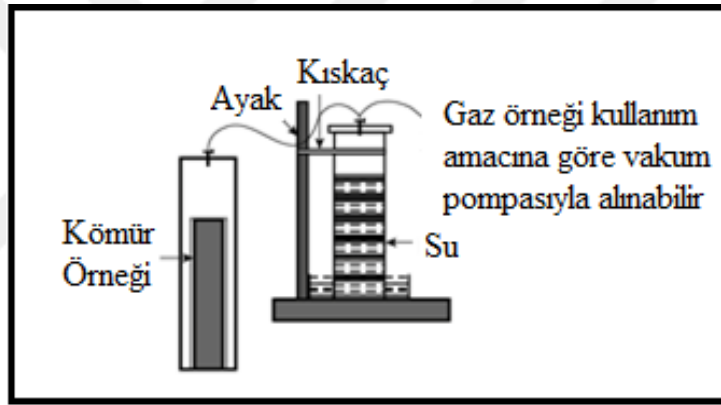
2.4.1 Doğrudan Yöntem

Bu yöntem, kömür damarından sondajla alınan kömür örneğinin hava sızdırmaz bir reaktörya yerleştirilmesi ve hızlı bir şekilde hava alımına kapatılmasıyla başlar. Burda bütün kömür damarının uzunluğunda örneklerle çalışılmalıdır, zira gaz içeriği kömür damarının kendi içinde de değişkenlik gösterebilir. Sahadan alınan ve sızdırmaz reaktöre yerleştirilen örnekten çıkan gaz su ile gazın yer değiştirdiği aparata gönderilerek suyun hacmindeki yer değiştirme ile gaz hacmi (Q_2) belirlenir. Bu ölçüme 5 gün boyunca her gün için gram kömür başına 0.05 cm^3 den az gaz çıkıncaya kadar devam edilir (McCulloch vd. 1975). Bu işlem Diamond ve Levine (1981)' e göre ardışık günler için gün başına 10 cm^3 den az gaz salınımı oluncaya kadar sürdürülür.

Gaz salınımı belirlenen gerekli oranların altına düştükten sonra, örneğin ağırlığı tartılır ve tekrar örnek sızdırmaz bir kaba alınarak kapatılır. Ancak bu sefer bu sızdırmaz kabın içinde

öğütücü bilyalar bulunmaktadır ve burda amaç örneğin daha ince boyutlara ufalanmasıyla örnekte hapsolan gaz hacminin tayinidir. Bu sızdırmaz kabın içindeki bilyalar yardımıyla boyutu küçültülen örnekten açığa çıkan gaz yine su ile yer değiştirme aparatı kullanılarak ölçülür ve Q_3 değeri olarak kaydedilir.

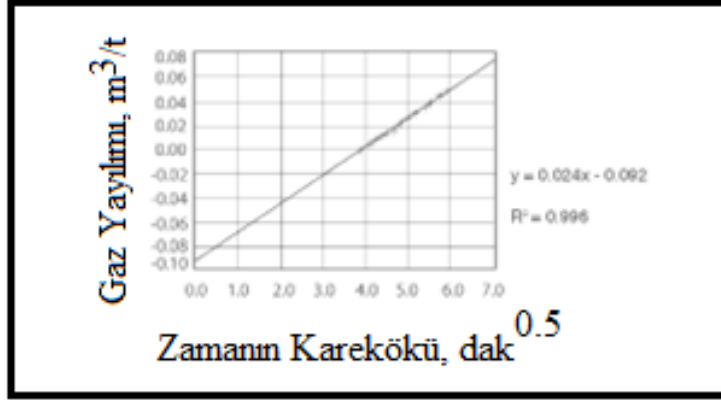
Kömür damarından alınıp reaktör içine yerleştirilinceye kadar geçen süredeki kayıp gazın hesaplanması için salınan gaz hacimleri ve zamanın karekökü arasında bir grafik çizilir. Gaz salınımının karekök kanununa uyduğu varsayımı yapılarak, sıfır zamanında salınabilecek gaz diğer sonuçları ekstrapole ederek bulunabilir. Q_1 hacmi, örneğin reaktörün içine yerleştirilmesi ile gaz hacim ölçümlerine kadar geçen süre ile bulunabilir. Direkt yöntemle kömürün adsorpladığı gazın ölçümüne ait gösterim Şekil 2.2’de ve Q_1 hesaplama yöntemine ait gösterim Şekil 2.3’te verilmiştir.



Şekil 2.2 Doğrudan yöntemle kömürün adsorpladığı gazın ölçümü.

Numunenin içerdiği toplam gaz Eşitlik 2.1 ile hesaplanabilir.

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 \quad (2.1)$$



Şekil 2.3 Örnek sahadan alınıp örnek kabının içine konulduğu zaman arasında geçen sürede çıkan gazın, Q_1 , hesaplanması

2.4.2 Dolaylı Yöntemler

2.4.2.1 Analitik Yöntem

Analitik yöntem bir kömür damarının gaz içeriğini dolaylı yoldan tahmin eden basit bir metod olarak bilinir. Bu yöntemde az sayıda veri ile tahmin gerçekleştirilebilir. Burada kullanılan formül Eşitlik 2.2’de verilmiştir.

$$Q = \frac{100 - \% Nem - \% Kül}{100} (0.75) [k (0.096 h)^n - 0.14 \left(\frac{1.8 h}{100} + 1 \right)] \quad (2.2)$$

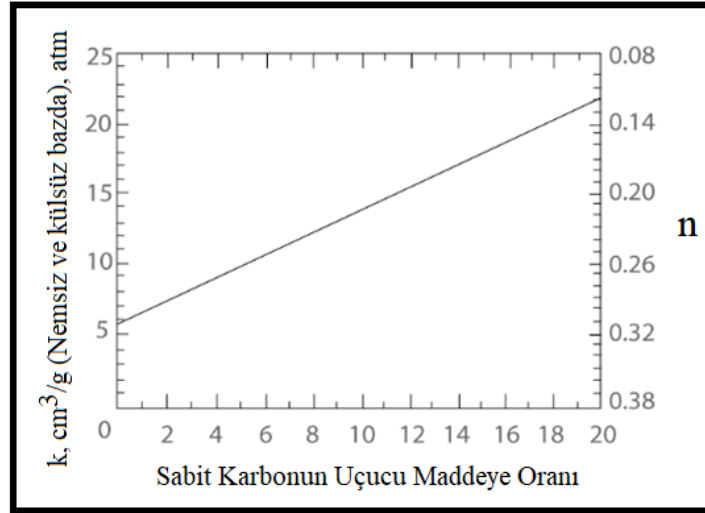
Burada;

Q : gaz içeriği (%)

h : derinlik, m

k & n : adsorpsiyon sabitleri

k sabit değeri 5.7 ile 20 cm^3/g arasında ve n sabit değeri ise 0.31 ile 0.12 arasında değişmektedir. Bu değişim Şekil 2.4’te verilmiştir.



Şekil 2.4 Sabit karbon ve uçucu maddde oranına göre değişen k ve n adsorpsiyon sabitleri.

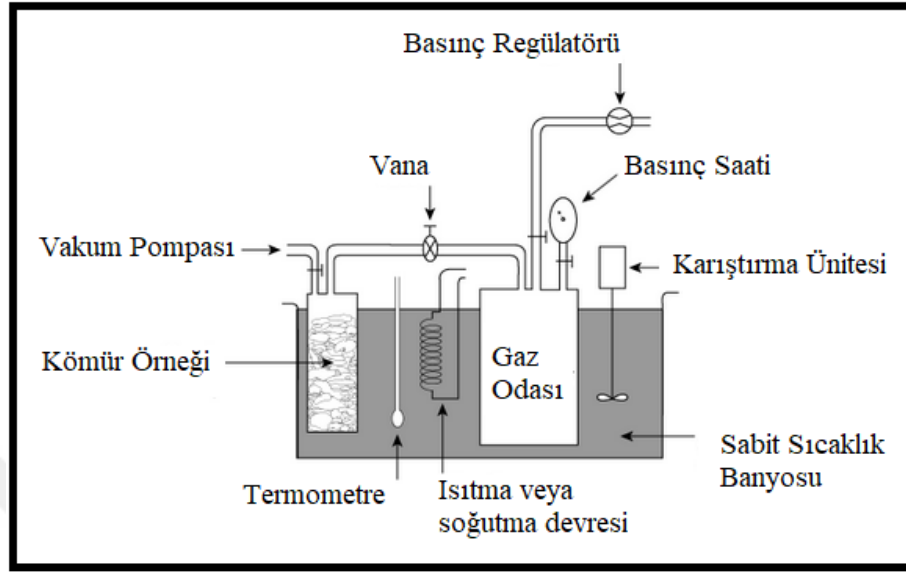
Şekil 2.4'teki k ve n sabit değerleri sabit karbonun uçucu maddeye oranı ile elde edilebilir. Bu yöntemde kömürün gaz içeriği tahmini kömür doygunluk (saturasyon) değerine bağlıdır. Bu nedenle sözkonusu yöntem derin kömür damarlarında daha geçerliken yüzeye yakın damarlar için uygulanması zordur.

2.4.2.2 Hacim Yöntemi

Hacim yöntemi ya da diğer ismiyle “Manometri” yöntemi olarak bahsedilen yöntem, hacimce ve ağırlıkça yöntemlerinin daha eski olanıdır ve 18. Yüzyılda Scheele, 19. Yüzyılın sonlarına doğru Chappuis ve 20. Yüzyılda Ostwald ve Langmuir tarafından yapılan deneylerle bilinmektedir. Günümüzde hacim yöntemi ile ölçümler “hacim metre” adı verilen R.W. Pohl tarafından tasarlanan cihazla yapılmaktadır.

Hacimce adsorpsiyonun ilkesi basittir ve Şekil 2.5'te gösterilmiştir. Referans hücre veya basınç hücresi adsorplayıcı gaz ile doldurulur ve örnek hücresi adsorplanacak olan örneklerle (kömür, aktif karbon vb.) doldurulur ve bu iki hücre başlangıçta kapalı olan bir vanayla bağlanır. Bu vananın açılmasıyla, belirlenen miktarda adsorplayıcı gaz adsorplanan örneğin bulunduğu hücreye aktarılır ve örneğin konulduğu hücrede basınçlı gaz ölçülür. Belli bir zaman sonra ise örnek hücresinde belli bir basınç oluşturan gazın bir kısmı örneğin yüzeyine ve gözeneklerine adsorplanır ve gaz fazında tutunmaya devam eder. Bu metoda ait şematize edilmiş diyagram (Şekil 2.5) aşağıda verilmiştir. Burada kömüre adsorbe olmuş gaz miktarı

Eşitlik 2.3'te verilmiştir. Adsorpsiyon önce ve sonrasındaki gaz fazındaki kütle dengesi ile adsorbe olan miktar hesaplanır (P_1 , P_2 , $T_1=T_2$).



Şekil 2.5 Hacimce ölçüm metoduna ait şematize edilmiş diyagram.

$$Q_p = \frac{1}{w} + [P_c V_2 - P(V_2 + V_1 - \frac{w}{\rho_c})] \quad (2.3)$$

Burada;

Q_p : "P" basıncında adsorplanan gaz cm^3/g

V_1 : Kömür örneği yerleştirilmiş reaktörün hacmi, cm^3

V_2 : Gaz içeren ortamın hacmi, cm^3

P_c : Ortamdaki gazın ilk baştaki basıncı, kPa

P : Ortamdaki ve reaktördaki gazın dengeye ulaşıldıktan sonraki basıncı, kPa

w : Kömür örneğinin ağırlığı, g

ρ_c : Kömürün helyum yoğunluğu, g/cm^3

şeklinde ifade edilmiştir (URL 1).

2.4.2.3 Ağırlıkça Yöntemi

Yerçekimi altında kütlelerin tartılarak karşılaştırılmasından faydalanılarak gazların gözenekli katılarda sorpsiyonun araştırılması nispeten daha yeni bir uygulamadır.

Ağırlıkça metodu, hazırlanmış adsorplanan maddeye saf gazın sabit sıcaklıkta maruz bırakılmasına dayanır. Dengeye erişildiğinde, adsorplanan örneğin kütlesindeki değişiklik, sıcaklık ve basınç ölçülür. Adsorplanan miktarı doğrudan ölçülebildiği için yöntemin daha doğru sonuç verdiği düşünülmektedir.

Ağırlıkça adsorpsiyon ve desorpsiyon tayini dolaylı bir gaz içeriği belirleme yöntemidir. Bu teknikte belirlenen gaz basınçlarında dolaylı olarak kömürde kalan maksimum gaz miktarı belirlenir ve kömürün farklı gaz desorpsiyon karakteristikleri elde edilir. Lama ve Bartosiewicz (1982) ve daha sonra Aziz ve Li Ming (1999) tarafından anlatılan düzenekte birçok sayıda silindirik basınç tüpleri ya da basınç reaktörleri mevcuttur. Kömür örnekleri sızdırmazlık sağlanarak bu reaktörlerin içine kapatılır ve daha öncesinde belirlenen doygunluk (saturasyon) mertebelerine kadar basınçlandırılır.

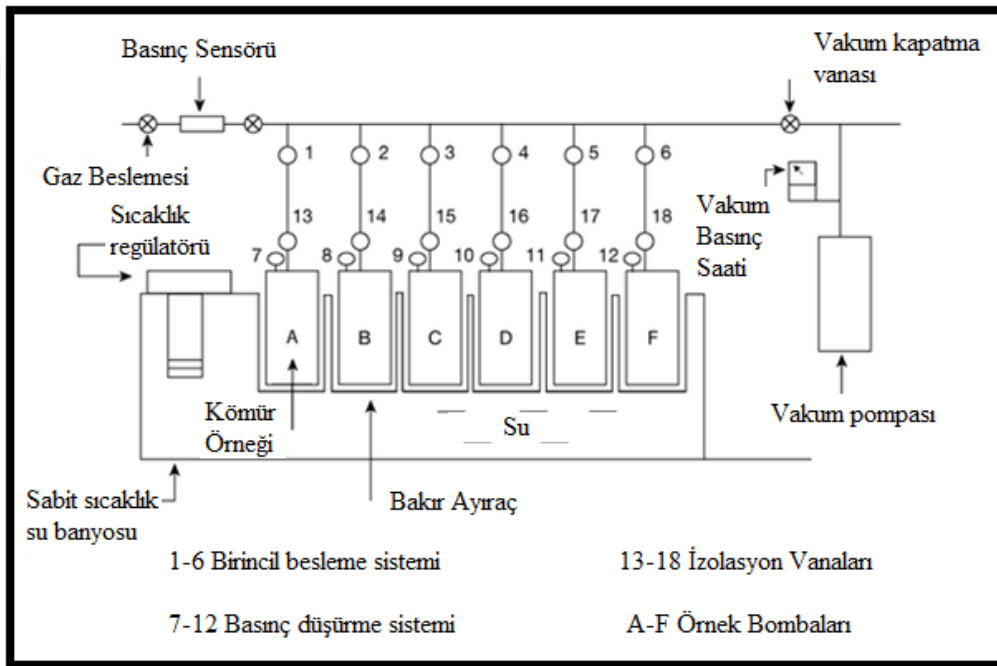
Bu deneyler için sabit sıcaklık sağlayabilmek amacıyla reaktörler su banyosuna daldırılmakta ve sudan izole olması için de bakır manşon ile kapatılmaktadır. Termal olarak banyonun sıcaklığı izlenmiş ve su banyosuna sıcaklığın sabit tutulması ve kontrolü için karıştırıcı yerleştirilmiştir. Herbir reaktörün iki tip vanası mevcut olup biri izolasyon diğeri ise hızlıca serbest bırakma için kullanılmıştır. Vana aynı zamanda gaz tankına bir manifold ve basınç regülatörü aracılığıyla bağlanmıştır.

Reaktörden gazın vakumu için bir vakum pompası manifolda bağlanmış ve bu vakum pompası ile atmosfer altı basınçlara düşülerek reaktörlerden bünyede kalan hava ve gaz vakumlanmıştır. Sistem bütünüyle 5 MPa ve 40 °C sıcaklığa kadar adsorpsiyon miktarını ölçmek için tasarlanmıştır. Her bir reaktör kapağı 6 tane vida ve O-ring ile sızdırmaz hale getirilmiştir.

Reaktörlerin ağırlıklarını ve belirlenen basınçlarda verilen gazı tartmak için hassas terazi kullanılmıştır. Bu terazi gaz ağırlığını saptayabilecek ölçüde (genelde 0.00001 g hassaslığında) hassas olmalıdır. Reaktörlerin kalibrasyon işlemlerinden sonra kömür örnekleri reaktörlere yerleştirilir ve sızdırmaz bir şekilde kapatılır. Reaktörler sonra örnekle birlikte tartılır ve gaz tanklarına manifold aracılığıyla bağlanır. Reaktörün basıncı basınç transmitterleri aracılığı ile izlenir ve her bir reaktöre dengeye ulaşılana kadar basınç uygulanır. Her bir reaktörden saturasyon noktasına gelene kadar basınç sabit tutulur. Saturasyon noktasında kömür ve gazdan oluşan reaktör tekrar tartılır. Bu süreç

daha önceden tayin edilen basınç seviyeleri için tekrar edilir. Normal olarak gaz saturasyon okumaları 0.2, 0.5, 1, 2, 3 ve 4 MPa değerlerinde gerçekleştirilir.

Reaktörün içinde gaz saturasyon seviyesinde tutulduğunda, bu gaz kömürün yapısına adsorbe olan ve kömürü çevreleyen hacmi saran gaz olarak iki kısımdır. Dolayısıyla reaktördaki kömürün içine hapsolan gazın kömürün birim ağırlığına oranını hesaplamak esastır. Kömürün yapısındaki gaz miktarını hesaplayan prosedür Eşitlik 2.4’de verilmiştir (Lama ve Bodziony 1996). Ağırlıkça yöntemi ile adsorpsiyon ve desorpsiyon deney düzeneğine ait şema Şekil 2.6’da verilmiştir.



Şekil 2.6 Ağırlıkça yöntemi ile adsorpsiyon ve desorpsiyon düzeneğine ait şema.

Ağırlıkça metodunun hacimce metoduna kıyasla avantajı, ağırlıkça metodunda adsorpsiyon sürecinde dengeye ulaşıldığını terazi ölçümleriyle gözlemlenebilmesidir. Ağırlıkça metodunun dezavantajı olarak ise setin yüksek maliyetli olması ve dış çevreye olan yüksek duyarlılığıdır.

$$Q_p = \left(\frac{1}{w_2 - w_1} \right) \cdot \left[\left(\frac{w_3 - w_1}{\rho_g} \right) - \frac{V_1}{V_0} \cdot \left(V_0 - \left(\frac{w_2 - w_1}{\rho_c} \right) \right) \right] \quad (2.4)$$

Burada;

Qp : Denge basıncı “p” de adsorplanan gaz m^3/t

w_1 : Vakumlanmış reaktörün ağırlığı, g

w_2 : Kömür örneği yerleştirilmiş reaktörün ağırlığı, g

w_3 : Kömür örneği ve reaktörün denge basıncı “p” deki ağırlığı, g

V_0 : Normal şartlar altında reaktörün boş hacmi, cm^3

V_1 : Denge basıncı “p” de reaktörün içinde olan gazın hacmi (normal şartlar altındaki), cm^3

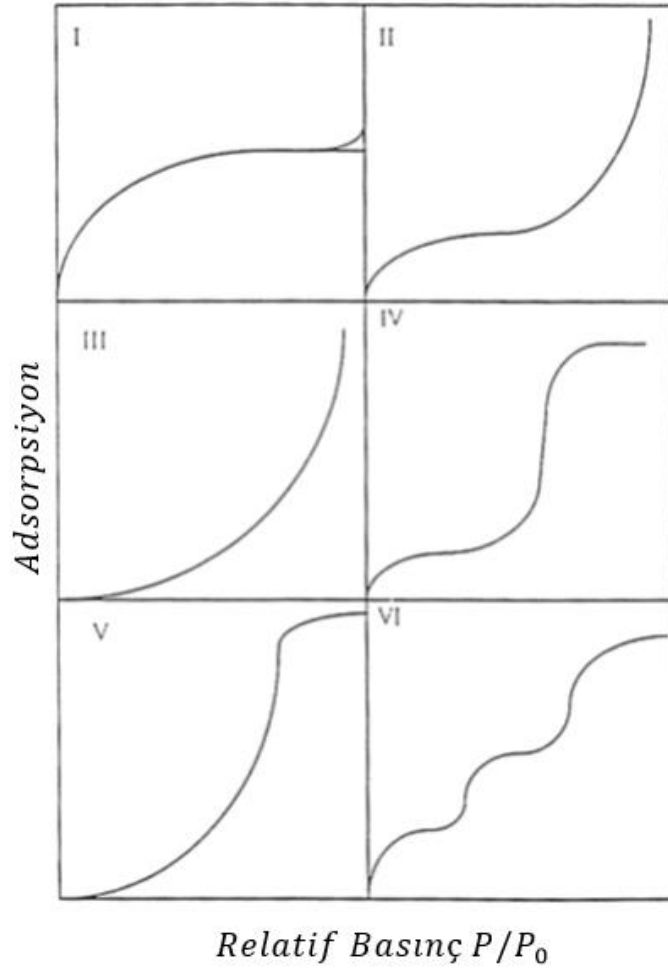
ρ_g : gaz yoğunluğu, g/cm^3

ρ_c : kömür yoğunluğu, g/cm^3

şeklinde ifade edilmiştir (URL 2, URL-3).

2.5 ADSORPSİYON İZOTERMLERİ

Adsorpsiyon süreci basınç ve sıcaklığın bir fonksiyonudur. Adsorplanan madde miktarı gerek sabit basınçta değişen sıcaklıklarda incelenebilir gerekse sabit sıcaklıkta değişen basınçla incelenebilir. Ancak, adsorpsiyon genelde sabit sıcaklıkta basınçtaki değişimle adsorplanan madde miktarı arasındaki değişimle incelenir. Bu değişimi gösteren eğrilere adsorpsiyon izotermi adı verilir. Adsorpsiyon izotermi birçok araştırmacı tarafından araştırılmıştır. Başlıca izoterm çeşitleri, varsayımları ve bağıntıları aşağıdaki gibi özetlenmiştir. Adsorplanan madde olarak katılarda adsorplayıcı olarak gazların adsorpsiyon sürecine ait altı genel izoterm tipi mevcuttur ve bunlar Şekil 2.7’de gösterilmiştir.



Şekil 2.7 İzoterm Tipleri.

Tip I: Birinci tip izoterm P/P_0 eksenine iç bükeydir. Düşük basınçta keskin bir artış görülür ve adsorplanan miktar P/P_0 1'e yaklaştıkça bir limit değere ulaşılır ve bir düzlük (plato) oluşur. Tip I izotermi aktif karbonlar, moleküler elek zeolitler ve bazı gözenekli oksitler gibi nispeten küçük dış yüzeylere sahip mikro gözenekli katılar tarafından verilmektedir. Dar gözenek genişliği ve yüksek adsorpsiyon potansiyeli nedeniyle oldukça düşük basınçlarda mikrogözeneklerin dolumu ve yüksek adsorplama gözlenmektedir.

Tip II: İkinci tip izoterm başlangıçta P/P_0 eksenine iç bükeydir, ardından hemen hemen doğrusal olup son asamada ise P/P_0 eksenine dış bükey olmaktadır. Bu tip izoterm, gözenekli olmayan ya da makrogözenekli adsorplayıcılar için elde edilmekte olup sınırsız tek tabaka-çoklu tabaka adsorpsiyonunu göstermektedir. İzotermin bükülme noktası ya da diz kısmı olan B noktası yüzeyin tek tabaka kaplanmasının tamamlandığını ve çok tabakalı adsorpsiyonun başladığını göstermektedir.

Tip III: Üçüncü tip izoterm tüm basınç aralığı boyunca P/P_0 eksenine dış bükeydir ve bu nedenle B noktası göstermemektedir. Bu durum adsorplanan-adsorplayıcı arasındaki çekici etkileşimlerin nispeten zayıf olduğunu ve adsorplanan-adsorplanan arasındaki etkileşimlerin önemli bir rol oynadığını göstermektedir. Yaygın olmamakla birlikte polietilen üzerine azot adsorpsiyonu ve temiz grafit bazal düzlemi üzerine su buharı adsorpsiyonu gibi uygulamalar bu tip izoterm vermektedir.

Tip IV: Bu tip izotermin karakteristik özelliği mezzo porlarda gerçekleşen kapiler yoğunlaşma ile ilgili olan histerezis halkasıdır. Yüksek P/P_0 aralığındaki limit adsorpsiyon izotermde bir düzlüğe yol açar ki bu durum gözenek dolumunun tamamlandığını gösterir. Dördüncü tip izotermin başlangıç kısmı Tip II izoterminde olduğu gibi tek tabaka-çok tabaka adsorpsiyonun oluşumunu göstermektedir. Pek çok mezogözenekli endüstriyel adsorplayıcı bu tip izoterm vermektedir.

Tip V: Bu tip izoterm gözenek yoğunlaşması ve histerezis vermektedir. Beşinci tip yaygın olmamakla birlikte adsorplayıcı-adsorplanan arasındaki etkileşimin zayıf olduğu durumdaki Tip III ile ilişkilidir. Bazı gözenekli katılar bu izotermi vermektedir.

Tip VI: Bu tip izotermde basamaklar keskindir ve bu keskinlik sıcaklığına bağlıdır. Altıncı tip izoterm tekdüze gözenekli olmayan yüzey üzerine aşamalı çok tabakalı adsorpsiyonu ifade etmektedir. Bu tip izoterme en iyi örnek sıvı azot sıcaklığındaki grafitleştirilmiş karbonlar üzerine argon ya da kripton adsorpsiyonu olarak gösterilebilir (Alver 2010).

2.5.1 Freundlich İzotermi

Freundlich izoterminde, basınçla adsorplanan madde miktarı hızlıca artar ancak daha sonra katı yüzeyi gaz moleküllerine doyar ve eğri yavaş bir artış gösterir. Bu tip izoterm suda ve atık suyun işlenmesinde kullanılan adsorbanların adsorpsiyon özelliklerini karakterize etmede sıklıkla kullanılmaktadır. Bu izoterme ait matematiksel ifade aşağıdaki bağıntıyla (Eşitlik 2.5) verilmiştir.

$$\frac{x}{m} = kP^n \quad (2.5)$$

Burada x , katı maddenin adsorpladığı gaz miktarını, P adsorplanan gazın kısmi basıncını, k ve n ise adsorblanan ve adsorplayıcı için deneysel olarak belirlenen sabitleri ifade etmektedir. Deneysel sonuçlarla uyumluluk gösteren sabitlerin fiziko kimyasal bir karşılığı ya da kuramsal bir anlamı yoktur. Eşitlik 2.5'in logaritması alınırsa;

$$\log \frac{x}{m} = \log k + n \log P \quad (2.6)$$

Eşitlik 2.6 elde edilir. Eğer x eksenine $\log P$, y eksenine de $\log x/m$ değerleri yerleştirilirse lineer bir doğru çizilebilir. Bu doğrunun eğimi n sabitini, ordinatı kestiği nokta ise $\log k$ değerini verir. Dolayısıyla çizilen bu lineer doğrunun eğim ve kesişim noktasından n ve k sabitleri elde edilebilir. (Orbak 2009, Alver 2010).

2.5.2 Langmuir İzotermi

Freundlich izotermine açıklayamadığı monomoleküler tek tabaka oluşumuna karşılık gelen sınır değerini Langmuir (1915) yüzeydeki kimyasal adsorplanmanın tek molekülü tabaka halinde olduğunu ve yüzeydeki dinamik dengenin göz önünde bulundurulması gerektiğini belirterek bu izotermi türetmiştir. Denklem kinetik olarak Langmuir, termodinamik olarak Volmer ve istatistik olarak ise Fowler tarafından türetilmiştir.

Gaz moleküllerinin katı yüzeye elastik olarak çarpışmadığını belirten Langmuir, çarpışan gaz moleküllerinin yüzeyin afinitesi ile gaz faza dönmeden doğal adsorpsiyonun gerçekleştiğini belirtmiştir. Langmuir'e göre P basıncındaki bir gazın yüzey ile adsorpsiyon dengesinde olduğu durumda yüzeyin bu gazla örtülü kesri θ ise, yüzeyin örtülmemiş oranı ise $(1 - \theta)$ olacaktır. Denge durumunda ise, v_1 adsorplama hızı sistemdeki gazın basıncı ve yüzeyin gaz tarafından örtülmemiş oranı ile orantılıdır. Çünkü Langmuir'e göre, gaz molekülleri tarafından adsorplanan yüzey örtülü yüzeydir ve gaz molekülleri ancak çıplak yüzeye çarparak adsorbe olmaktadır.

Buna göre adsorplama hızı aşağıdaki bağıntıda (Eşitlik 2.7) verilmiştir.

$$V_1 = k_1 P (1 - \theta) \quad (2.7)$$

Burada; v_1 adsorplama hızını, P gazın basıncını ve k_1 adsorpsiyon sabitini ifade etmektedir. Desorplanma hızı v_2 ile ifade edilirse, yüzeye tutulmuş gazın desorplanma hızı gaz molekülleri tarafından adsorplanan yüzey ile yani θ ile orantılı olacağından, aşağıdaki denklik de (Eşitlik 2.8) desorplanma için yazılabilir.

$$V_2 = k_2 \theta \quad (2.8)$$

Burada; yukarıda bahsedildiği gibi v_2 desorplama hızını k_2 ise desorplama ile ilgili sabiti ifade etmektedir. Denge halinde, yani adsorplanma desorplanmaya eşitken, hızlar da eşit olacağından ($v_1=v_2$) Eşitlik 2.7 ile Eşitlik 2.8 birbirine eşitlenerek Eşitlik 2.9 yazılabilir.

$$k_1 P (1 - \theta) = k_2 \theta \quad (2.9)$$

Eşitlik 2.9'dan θ çekilerek k_1/k_2 oranına da b denirse Eşitlik 2.10 elde edilir.

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP} \quad (2.10)$$

Ve bu denklikten (Eşitlik 2.10) adsorplayıcının kütlesi başına adsorplanan gaz hacmi

$$V = V_m \theta = \frac{V_m bP}{1 + bP} \quad (2.11)$$

Eşitlik 2.11 ile hesaplanabilir.

Düşük basınçlar için paydadaki bP sıfıra yaklaştığı düşünülürse Eşitlik 2.12 elde edilir.

$$V = V_m bP = k_1 P \quad (2.12)$$

Buradan da aşağıdaki bağıntı Eşitlik 2.13 elde edilebilir.

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{bV_m} + \frac{P}{V_m} \quad (2.13)$$

P/V nin P 'ye göre grafiği çizilirse lineer bir doğru elde edilir. Doğrunun eğimi $1/V_m$ 'i ordinatı kestiği nokta ise $1/(bV_m)$ 'i verir. Langmuir izoterminden elde edilen V_m ; molar hacim, N ; avagodra sayısı, S_0 ; bir gaz molekülü tarafından kaplanan yüzey olmak üzere, yüzey alanı aşağıdaki eşitlikle (Eşitlik 2.14) bulunabilir.

$$\sigma = \frac{V_m S_0 N_A}{22400} \quad (2.14)$$

2.5.3 Brunauer, Emmett ve Teller (BET) İzotermi

Braunauer, Emmett ve Teller (BET) izotermi Langmuir izoterminin çok tabakalı adsorpsiyona uyarlanmış hali olarak düşünülebilir. İzoterm P/P_0 bağıl denge basıncında adsorplanan gaz için aşağıdaki eşitlikle (Eşitlik 2.15) ifade edilmiştir.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c - 1) P}{V_m c P_0} \quad (2.15)$$

Burada (Eşitlik 2.15) P_0 adsorplanan deney sıcaklığındaki doymuş buhar basıncını ifade etmektedir. V_m tek tabaka adsorpsiyon kapasitesidir. c ise adsorpsiyon ısısının yoğunlaşma ısısını aşan miktarının bir ölçüsüdür. c aşağıdaki gibi (Eşitlik 2.16) formülize edilmiştir.

$$c = \exp[E_1 - E_L]/RT \quad (2.16)$$

Burada, E_1 ilk tabakadaki adsorpsiyon ısısını, E_L ise adsorplananın yoğunlaşma ısısını, T ise mutlak sıcaklığı (°K) ifade etmektedir. P/P_0 bağıl basınç değerine karşı $P/V(P_0 - P)$ grafiği çizilirse bir doğru elde edilir ve doğrunun eğimi $[(c-1)/V_m c]$, ordinatı kestiği nokta ise $(1/V_m c)$ olur.

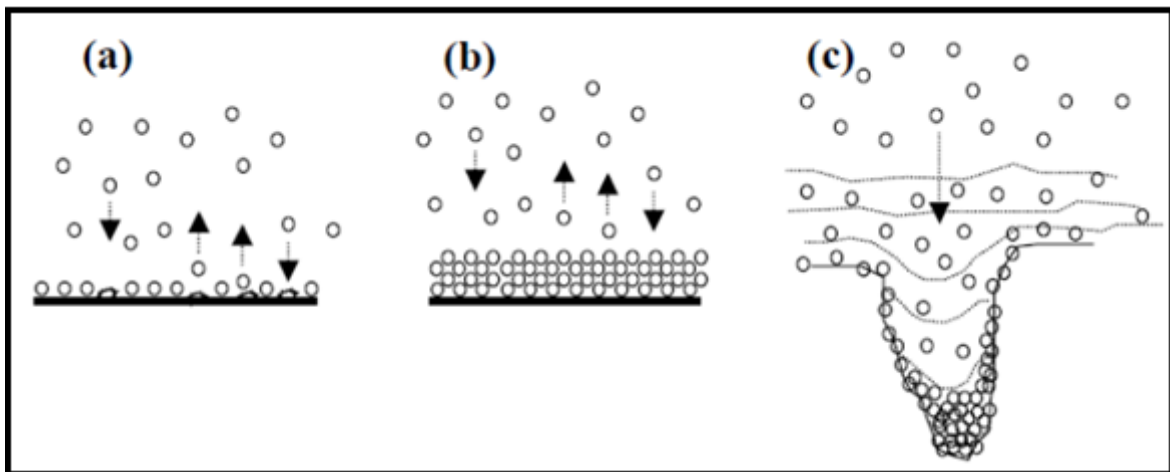
BET kuramı düşük bağıl basınç aralıklarında, yani P/P_0 değerinin 0.05 ile 0.35 arasında olduğu şartlarda güvenilir ve BET adsorpsiyon izotermi Brunauer tarafından önerilen 5 tür izotermin ikincisine karşılık gelmektedir.

2.5.4 Dubinin Radushkevich (DR) Denklemi

Kömürler mikro gözeneklere sahip malzemelerdir ve göreceli olarak büyük yüzey alanlarına sahiptirler. Böyle malzemeler için dış ve iç yüzey alanlarının ayrımı gerekir. Dış yüzey alanı aglomeraları veya aralıklı parçacıkları saran bir zarf gibi nitelendirilebilir. Ancak dış yüzey alanını kömürler için belirlemek güçtür, çünkü kömürler atomik mertebede çok nadir olarak düzgündürler. Önerilen yöntem ise dış yüzey alanı olarak bütün ayrımların ve derinliği genişliğinden fazla olan çatlakların hesaba alınmasıdır. İç yüzey alanı olarak, adsorplayıcının ulaşabildiği bütün çatlakların iç duvarlarının yüzeyleri, gözenekler ve boşluklar düşünülmelidir.

Pratikte ise, dış yüzey alanı ile iç yüzey alanı gözenek boyut dağılımı ve uygulanan metoda bağlı olarak birbirinden farklılaşır. Çünkü gözeneklere ulaşabilme gaz molekülünün boyutu ve şekline, toplam alana, kaplanan hacme bağlıdır ve iç yüzey alanı gaz adsorpsiyonu ile tayin edilir.

Gözenek dolum mekanizması gözenek şekline bağlıdır. Aynı zamanda adsorplayıcının özellikleri ve adsorplayıcı adsorplanan ilişkisine göre değişmektedir. Mikro gözenek dolum olarak adlandırılan süreçte adsorpsiyon boşluğu olarak mikroporların büyük çoğunlukta olduğu ve bunun da adsorplayıcı gaz molekülleri tarafından ulaşılabilir hacmin büyük kısmı mikro gözenekler oluşturduğu zaman gerçekleştiği söylenebilir. Adsorpsiyon mekanizmalarının şematik gösterimi Şekil 2.8’de verilmiştir.



Şekil 2.8 Adsorpsiyon mekanizmalarının şematik gösterimi (a) Langmuir adsorpsiyon model, (b) BET çok tabakalı adsorpsiyon modeli, (c) Dubinin gözenek dolum modeli (Tshifhiwa 2012 çalışmasından değiştirilerek alınmıştır.).

Mikro gözenek dolum sürecinde, yüzey kaplanması açısından adsorpsiyon izoterminin yorumlanması sürecin fiziksel önemini kaybettirebilir. Bu nedenle Dubinin (1966) mikro gözenek dolumuna ait teori geliştirmişlerdir. Bu teoride Dubinin (1966), tek tabakalıya denk gelen alan ya da özgül alan diye alan tanımlaması yapmışlardır. Bu da, adsorpayıcı gazın mikro gözeneklerin dolumu için gerekli miktardaki moleküllerin kapalı-sıkıştırılmış biçimde, tek tabakaya yayılmasıyla sonuçlanan bir süreç olarak atfedilmiştir.

Bu nedenle, Dubinin (1966) teorisi buharın mikro gözeneklere adsorpsiyon süreçlerinde Langmuir yerine daha sıklıkla kullanılmaktadır. Langmuir teorisi, adsorpayıcı faz adsorplanan üzerinde tek tabakalı olarak yerleşmesi, yani adsorplananın homojen olması varsayımına dayanmaktadır. Dubinin teorisinde ise hacim dolumu olarak mikro gözeneklerin gaz molekülleri tarafından doldurulduğu, bu yüzden birbirinden ayrı tek tabakalı adsorpsiyonunun gözeneklerde gerçekleşmediği varsayılmaktadır (Tshifhiwa 2012).

Düşük basınç izoterm verileri genelde Dubinin-Radushkevich (DR) eşitliğine uygulanır ve bu yüzden mikro gözenek içeriğinin değerlendirilmesi genellikle bu eşitlik yoluyla yapılır. Bu eşitlikten faydalanılarak, gözenek boyut dağılımı ve mikrogözenek hacmi hesaplanabilir. DR bağıntısı Eşitlik 2.17’de verilmiştir.

$$\log W = \log W_0 - \frac{R^2 T^2 k}{2.303^2} \log^2 \left(\frac{P_0}{P} \right) \quad (2.17)$$

Burada W_0 toplam mikro gözenek hacmi, W relatif basınç P/P_0 ’da gözenekte adsorplanan hacmi, k adsorbanın gözenek boyut dağılımı karakterizasyon parametresini ve β adsorban etki katsayısını ifade etmektedir.

2.5.5 Toth izotermi

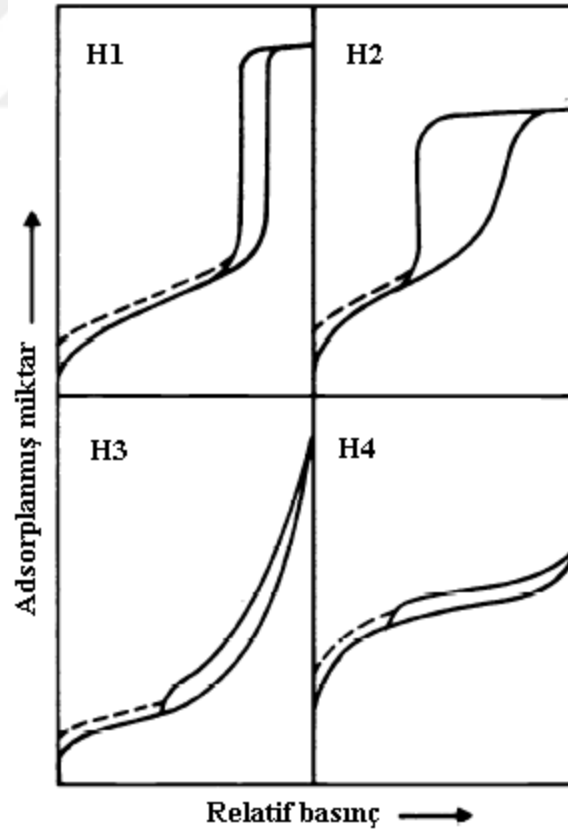
Bu izoterm, kömür gibi heterojen yapıli adsorbanların kullanıldığı adsorpsiyon sistemlerinin tanımlanmasında kullanılan bir izoterm çeşididir. İzoterm, adsorplanan madde üzerinde her bir adsorpsiyon merkezinin farklı adsorpsiyon enerjilerine sahip olduğunu ve çoğunun ortalamadan düşük enerjiye sahip olduğu varsayımına dayanır. Bu izotermin formülize edilmiş hali Eşitlik 2.18’de verilmiştir.

$$q_e = \frac{K_t C_e}{(a_t + C_e)^{1/t}} \quad (2.18)$$

Bunların dışında literatürde; Temkin, Redlich-Peterson, ve Sips izotermi de mevcut olup bu tez kapsamında Freundlich, Langmuir, BET ve Dubinin (DR) ve Toth izotermi ve hesaplamaları yeterli görülmüştür.

2.6 ADSORPSİYON HİSTEREZİSİ

Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon izotermlerinde görülen histeresisler genellikle mezogözenekli yapılardaki kapiler yoğunlaşma ile ilgilidir. Histeresis eğrileri ile mezogözenekli adsorplayıcıların özellikleri (gözenek boyut dağılımı ve gözenek geometrisi vb.) arasında güçlü bir ilişki olduğu yaygın olarak kabul edilmektedir. Histeresis ilmekleri çeşitli şekillerde olabilmektedir. Histeresis ilmekleri, IUPAC tarafından H1, H2, H3 ve H4 olarak Şekil 2.9’da verildiği gibi sınıflandırılmıştır (Alver 2010).



Şekil 2.9 IUPAC sınıflamasına göre histeresis eğrileri (Alver 2010).

IUPAC sınıflamasında, H1 ve H4 eğrileri birbirinden çok farklı iki ayrı uç histerezis tipi olarak gösterilmektedir. H1 tipinde adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrileri yaklaşık olarak düşey eğrilerle ifade edilirken, H4 tipinde ise eğriler genelde yataydır ve geniş P/Po aralığı boyunca paralellik gösterirler. H2 ve H3 tipi histerezisler ise, bu H1 ve H4 profilleri arasındaki ara durumu göstermektedir. Desorpsiyon eğrisi üzerinde dik bir bölgenin bulunması pek çok histerezis eğrisi için geçerli olan ortak bir özelliktir. Bu durum, büyük ölçüde adsorplananın özelliğiyle açıklanabilir.

H1 tipi histerezis, silindirik biçiminde gözenek kanallarının yoğun bir dağılımını içeren ve dar gözenek boyut dağılımına sahip malzemelere ait bir histerezis eğrisidir. H2 tipi histerezis ise inorganik oksit jellerin ve gözenekli camların adsorplayıcı olarak kullanıldığı sistemlerde gözlemlenmektedir. Bu tip histereziste düzensiz yapısından dolayı gözenek şekli ve boyut dağılımı iyi bir şekilde tanımlanmamıştır.

H3 tipi histerezis eğrileri dar ve uzun biçimli gözeneklerden oluşan levha benzeri parçacıkların gevşek olarak kümelenmesi durumunda gözlemlenir ve yüksek P/Po değerleriyle sınırlı olmayan bir adsorpsiyon özelliği göstermektedir. Bu tip histereziste desorpsiyon eğrisinin dikey bölgesi çok belirgindir. Bu bahsi geçen dikey desorpsiyon bölgesi 77 °K’de ve 0.40-0.45 relatif basınç aralığında azot deneylerinde gözlemlenmektedir.

H4 tipi histerezisteki eğriler dar ve uzun biçimli gözeneklerle ilişkilidir. Ancak bu tip Histerezis mikro gözenekleri de kapsamaktadır. Aktif karbon üzerine azot gazının adsorpsiyonu bu tip histerezise örnek verilebilir. Histerezis eğrilerinde kesikli çizgilerle gösterilen bölgeler, (Şekil 2.9) düşük P/Po değerlerinde gözlenebilen histerezisi ifade etmektedir. Düşük basınçlı histerezisin, esnek gözeneklerin şişmesi ile veya adsorplananın boyutuyla aynı genişliğe sahip gözenekler içerisinde tersinir olmayan tutma nedeniyle adsorplayıcının hacmindeki değişim ile ilişkili olduğu söylenebilir. Düşük basınçlı histerezis gösteren sorpsiyon izotermelerinin yorumlanması oldukça zordur. Bu tip histerezislerde gözenek boyut dağılımının belirlenmesi oldukça güçtür (Alver 2010).

2.7 ADSORPSİYONU ETKİLEYEN FAKTÖRLER

Adsorpsiyon süreci ortam koşullarından, adsorplayan ve adsorplanan özelliklerinden etkilenen bir süreçtir.

2.7.1 Adsorplayana Ait Özellikler

Adsorpsiyonu etkileyen en önemli etkenlerden diğeri adsorbanın özelliğidir. Adsorbanda ise en önemli özellik adsorbanın yüzey alanı ve gözenek dağılımıdır. Adsorpsiyon süreci yüzey alanı ile doğru orantılı olup, adsorpsiyon kapasitesi adsorplayanın yüzey alanının artmasıyla artmaktadır. Adsorplayan malzemenin yüzey alanı, malzemenin gözenekliliği arttıkça artmaktadır. Ancak burada göz önünde bulundurulması gereken diğeri bir konu da adsorplanan gazın molekül çapının adsorplayan gözenek çapıyla uyumluluğudur. Adsorpsiyon hızı gözenek difüzyonu tarafından belirleniyorsa, gözeneklilik arttıkça direnç artacağından adsorpsiyon sınırlanacaktır. Adsorpsiyon sürecinde diğeri bir önemli husus tanecik boyutudur. Tanecik boyutundaki azalma ile adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır.

Adsorplayan madde olarak kömür ve yapısına ait özellikler, Bölüm 3'te detaylı olarak verilmiştir.

2.7.2 Adsorplanana Ait Özellikler

Adsorpsiyonu etkileyen en önemli parametrelerden biri adsorplanan maddenin özellikleridir. Adsorplanan maddenin özelliklerinden biri olan çözünürlük ile adsorpsiyon arasında genellikle ters orantı vardır. Suda çözünebilen bir madde suda çözünmeyen diğeri bir maddeye göre daha az adsorbe olmakta ve hidrofil ve hidrofob iki farklı grubu içeren bir molekülde hidrofob uç tutunmayı sağlayacaktır. Adsorplanan maddenin molekül büyüklüğü de adsorpsiyonu etkiler. Adsorplanan maddenin molekülleri adsorplayıcının moleküllerinden küçük ise bu gözenekler adsorplayıcı tarafından tıkanır ve aktif olan daha küçük gözenekler işlevsiz kalır. Bunun sonucunda da adsorplanan miktar azalır ve adsorpsiyon kapasitesi düşer. Adsorpsiyon sürecinde adsorplanana ait diğeri bir önemli parametre ise adsorplanan maddenin iyonizasyonudur. İyonize olmuş maddeler nötr durumdaki maddelere göre daha az adsorbe olurlar. Bu nedenle, adsorplanan maddenin

iyonik karakterini etkilediği için ortamın pH'sı da adsorpsiyon sürecine etki eder. Adsorplanan maddenin nötr durumda olduğu pH değerlerinde adsorpsiyon sürecinin hızlı olduğu söylenebilir. Adsorplanan maddenin polaritesi de adsorpsiyonu etkiler, bunun sebebi olarak polar bir maddenin polar, apolar bir maddenin de apolar bir maddeyi çözmesi olarak gösterilebilir. Bu durum kısaca, polar bir adsorbanın polar olmayan bir çözelti içinden polar bir adsorbatı daha güçlü bir şekilde adsorplayacağı anlamına gelmektedir.

2.7.3 Ortam Koşulları

2.7.3.1pH

Ortamın pH değeri adsorplanan maddenin çözeltide yer alacak iyonunun türünü belirler. Dolayısıyla yüzey ile etkileşimi doğrudan etkiler. Ayrıca adsorban yüzeyindeki merkezlerde hidrojen ve hidroksil iyonlarının adsorbe olması dolayısıyla da etkilenme söz konusudur. Bir iyonun adsorpsiyonu, belirli bir pH aralığı ya da değerinde maksimum değerine ulaşır. Aynı iyonun farklı bir adsorban üzerinde tutunması işleminde bu pH değeri genellikle değişmektedir. Metallerin farklı iyonları için de aynı durum geçerlidir.

2.7.3.2 Sıcaklık

Adsorpsiyonun endotermik ya da ekzotermik olmasına bağlı olarak sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkisi değişmektedir. Ekzotermik davranış gösteren adsorpsiyon reaksiyonlarında adsorpsiyon sıcaklık ile ters orantılı olarak gerçekleşir. Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesinde düşüş meydana gelebilmektedir.

2.7.3.3Ortamdaki iyonların varlığı

Çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan madde, saf olarak bulunduğu çözeltideki durumuna göre daha az veya daha fazla adsorbe olmaktadır. Bunun nedeni, aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle adsorbe olma yarışı içinde bulunması ve aynı zamanda birbirleri arasındaki etkileşimlerdir.

2.8 GÖZENEK HACMI

Adsorpsiyon işleminde adsorplayan maddenin yüzey alanından çok gözenekliliği ve mevcut gözeneklerin yapısı önemlidir. Gözenek boyutlarının dağılımı (makro, mezo, mikro) adsorplanan gazın molekül büyüklüğüne uygun olmalıdır. The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) sınıflamasına göre gözenekler:

- Makro Gözenekler, >50 nm, ($500 \text{ \AA}$)
- Mezo Gözenekler (Geçiş Gözenekleri), $2-50$ nm ($20-500 \text{ \AA}$)
- Mikro Gözenekler, <2 nm ($20 \text{ \AA}$)

Mikro gözenekler ultramikro gözenekler (<0.7 nm) ve süper mikro gözenekler ($0.7 < w < 2.0$ nm) olmak üzere iki alt grupta sınıflandırılmaktadır.

Makro Gözenekler: Adsorplayan maddenin yüzeye yakın olan bölümlerinde yer alırlar. Mikro gözenekler arasındaki duvarların yıkılmasıyla oluşur. Bu tip gözenekler toplam yüzey alanının küçük bir bölümünü oluştururlar. Bu yüzden adsorpsiyonda etkisi oldukça azdır. Bu gözenekler büyük organik moleküllerin adsorpsiyonun da etkilidirler. Makro gözenekler mikro gözeneklere dopru hızlı difüzyon için iletici konumdadırlar. Makro gözenekler adeta kanal görevi görerek adsorplanan gazı mikro ve mezo gözeneklere taşırlar.

Mezo-gözenekler: Geçiş gözenekleri olarak da adlandırılırlar. Adsorplanan maddenin iç yüzey alanının büyük bir bölümünü oluştururlar. Adsorpsiyon sürecinin önemli ölçüde gerçekleştiği gözenekler mezo gözeneklerdir.

Mikro Gözenekler: Makro gözeneklerin dallanmasıyla oluşurlar. Vücuttaki kılcal damarlara benzetilebilir. Mezo gözeneklerle birlikte adsorplanan maddenin gözenek hacminin ve iç yüzey alanının büyük bir kısmını oluştururlar. En büyük yüzey alanına sahip gözeneklerdir. Mikro gözenek sayısı arttıkça yüzey alanı ve adsorpsiyon kapasitesi artar. Mikro gözeneklerin oluşumu aktivasyon şartlarına bağlıdır.

Mikro ve mezo gözeneklerin hacimleri, gaz veya buhar adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermine dayanarak hesaplanan adsorpsiyon ölçümlerine göre tanımlanırlar. Makro gözeneklerin hacimlerini hesap edebilmek için ise toplam gözenek hacminin bilinmesi gerekmektedir. Toplam gözenek hacmi, adsorbentin görünür ve gerçek yoğunluğuna göre

bulunur. Bu yoğunlukları belirlemek için civa (Hg) veya helyum (He) kullanılmaktadır. Toplam gözenek hacmi yoğunluğa bağlı olarak Eşitlik 2.19 ile hesap edilir.

$$V_{\Sigma} = \frac{1}{d_{He}} - \frac{1}{d_{Hg}} \quad (2.19)$$

Burada;

d_{Hg} : Hg'nin yoğunluğu (gr/cm³)

d_{He} : He'in yoğunluğu (gr/cm³)

Gözenek boyutlarının dağılımı genellikle genellikle Hg porozimetre ile ölçülür. Toplam gözenek sisteminin büyüklüğü He ve Hg yoğunluklarından faydalanılarak bulunur. Burada He kullanılmasının amacı, He moleküllerinin çapının küçük olması ve çok küçük gözeneklere bile girebilmesidir. Oysa Hg tüm gözenek sistemlerine hatta taşıyıcı gözeneklere dahi giremeyebilir. Makro ve mezo gözenek alanlarının büyük bir kısmındaki gözenek dağılımlarını ölçmek için Hg porozimetre cihazı kullanılmaktadır. Mezo ve mikro gözeneklerin bir bölümünün gözenek dağılımı buhar adsorpsiyonu, mikro gözeneklerinki ise metanol adsorpsiyonu ile ölçülebilir.

Gözenek boyut dağılımları gaz adsorpsiyonu (azot veya karbondioksit) ile belirlenebilmektedir ve yüzey alanları genellikle gaz adsorpsiyon yöntemlerine göre hesaplanmaktadır. Azot adsorpsiyonu, gözenekleri 100 nm'nin altında olan adsorbentlerin gözenek boyut ve hacim ölçümlerinde kullanılan bir yöntemdir. Bu uygulamanın güçlüğü -196 °C'de azot difüzyonunun oldukça yavaş gelişmesi ve dengeye ulaşmak için uzun bir sürenin gerekmesidir. Karbondioksit adsorpsiyonunda ise 25 °C'de CO₂ adsorbe edilerek adsorplananın gözenek boyut dağılımları adsorpsiyon izotermeleri kullanılarak belirlenebilmektedir. Karbondioksit ile yapılan ölçümlerde daha büyük yüzey alanları saptanmış ve tüm yüzeylere CO₂ nin girebildiği sonucuna varılmıştır (Döngel 1997).

Gözenekli olmayan katılar veya mezogözenekli yüzeyler üzerinde gazların fiziksel adsorpsiyonu tabakalı (layer-by-layer) mekanizma ile açıklanabilirken, mikrogözeneklerdeki adsorpsiyon hacim dolumu (pore-filling) mekanizmasıyla açıklanabilmektedir. Mikro gözeneklerin hacim dolumu oldukça düşük basınçlarda başlamaktadır. Artan basınçta

mezogözenek duvarlarındaki çok tabakalı filmin oluşumu başlamakta ve son olarak ise mezogözenekler içerisinde kalan boş hacim kapiler yoğunlaşma ile dolmaktadır.

Düşük P/Po değerlerinde adsorplanan moleküller ve mikrogözeneklerin dolumuyla ilgili olarak, Sing ve arkadaşları birincil süreç ve ikincil süreç olmak üzere iki farklı adsorpsiyon sürecinin meydana geldiğini ileri sürmüşlerdir. Oldukça düşük basınç değerlerinden 10^{-2} değerine kadar gerçekleşmekte olan birincil sürecin, ultra mikro gözeneklerde meydana geldiği varsayılmaktadır ve bu süreç moleküllerin bir veya iki tabakalı olarak yerleşimini kapsamaktadır. İkincil süreç 10^{-2} - 10^{-1} relatif basınç aralığında süper mikrogözenekler içerisinde meydana gelmektedir. Bu süreçte ise 5 tabakalı yapıya kadar adsorplanmış moleküller yerleşebilmektedir. Mikrogözeneklerin dolumu olan birincil süreç, adsorplanan moleküllerin çapıyla benzer boyutlardaki daha küçük mikrogözenekler için baskın olmaktadır. Bu süreç, gözenğin komşu duvarlarında bulunan potansiyel alanların üst üste binmesinden kaynaklanmaktadır. İkincil süreçte, adsorplanan moleküller gözenek duvarlarıyla etkileşerek tek tabaka oluşturmak yerine daha önceden adsorplanmış olan diğer moleküller ile bağlantılı olmayı tercih etmektedirler. Daha geniş olan bu mikrogözeneklerin boyutları, mezogözenek aralığının alt limitine ($\sim 2\text{nm}$) yaklaşmaktadır. İkincil dolum mekanizmasında meydana gelen yardımcı etkileri kapsayan adsorplanan-adsorplanan etkileşimlerinin doğası, mezogözeneklerdeki çok tabakalı adsorpsiyondan sorumlu etkileşimlere görünüşte benzemektedir. Ancak daha büyük mikrogözeneklerde meydana gelen tutma mekanizması tabakalı yüzey kaplanması yerine hacim dolumunu içerdigi için mezogözeneklerde meydana gelen tutma mekanizmasından tamamen farklıdır (Alver 2010)

2.9 ADSORPSİYON TERMODİNAMİĞİ

Literatürde adsorpsiyonun gerçekleşebilmesi için gerekli enerjilerin iki farklı yolla hesaplanabildiği ifade edilmektedir.

1. Adsorpsiyonda, adsorplanan madde birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalmaktadır. Adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşebilmesi için aşağıdaki temel termodinamik eşitliklere (Eşitlik 2.20 ve Eşitlik 2.21) göre adsorpsiyon olayının ekzotermik olması gerekmektedir.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S \quad (2.20)$$

veya

$$\ln k_e = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (2.21).$$

Burada ΔG° , Gibbs serbest enerji değişimini (kJ/mol), ΔH° entalpi değişimini (kJ/mol), ΔS° entropi değişimini (kJ/mol K), T mutlak sıcaklığı (K), R gaz sabitini, k_e denge sabitini ifade etmektedir.

2. Adsorplanan maddenin adsorpsiyon davranımı Langmuir adsorpsiyon izoterminden de hesaplanabilmektedir. Entalpi değişimi ΔH , Gibbs serbest enerji değişimi ΔG ve entropi değişimi ΔS eşitliklerle (Eşitlik 2.22, 2.23, 2.24, 2.25) ile hesaplanabilmektedir.

$$\ln b = \ln b^l - \frac{\Delta H}{RT} \quad (2.22)$$

$$\ln b^l = -\frac{\Delta G}{RT} \quad (2.23)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{RT} \quad (2.24)$$

$$b = \frac{\Delta S}{R} \quad (2.25)$$

Burada ΔG Gibbs serbest enerjisi (kJ/mol), ΔH entalpiyi (kJ/mol) ve b Langmuir sabitini (1/mg) ifade etmektedir (R evrensel gaz sabiti ve T sıcaklık (°K)).

ΔH° 'ın negatif değeri adsorpsiyonun ekzotermik bir davranım gösterdiği ve ΔG° 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. ΔS° 'in negatif değeri ise çözünen-çözelti (bir başka deyişle adsorban-sıvı faz) arayüz adsorplanan derişiminde azalmayı göstermekte olup aynı zamanda katı faz üzerinde adsorplanan derişimin arttığını belirtmektedir. ΔS° 'in pozitif değeri ise katı-çözelti arayüzündeki rastlantısallığın arttığını işaret etmektedir.

Adsorpsiyon ısılarının belirlenmesinde önemli hesaplamalardan birisi de izosterler ve izosterik ısılardır. İzosterik adsorpsiyon ısılarının hesaplanması için önce $1/T$ 'ye karşı $\ln C_e$

değerleri çizilerek izosterler elde edilmektedir. İzosterik adsorpsiyon ısısının hesabı için temel Clasius-Clapeyron eşitliği (Eşitlik 2.26) kullanılmaktadır

$$\frac{d \ln C_e}{dT} = - \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (2.26)$$

Burada ΔH izosterik ısı, T adsorpsiyon sıcaklığı ve C_e adsorplanan maddenin derişimidir (R evrensel gaz sabiti).

2.10 ADSORPSİYON KİNETİĞİ

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorplanan madde – adsorban temas süresi belirlenebildiği gibi, adsorpsiyon işleminin hızının adsorpsiyonun hangi basamağı tarafından belirlendiği de anlaşılabilir. Adsorpsiyon 4 ana basamaktan meydana gelir.

- İlk kademede gaz veya sıvı fazdaki adsorplanan madde, adsorbanı kaplayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur. Bu kademe yığın akışkan difüzyonu olarak adlandırılır. Adsorpsiyonun gerçekleştiği ortam genellikle karıştırıldığından bu kademe çoğunlukla hızlıdır ve adsorpsiyonda hız belirleyici değildir. Ancak eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise bu basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir.
- Film tabakasına ulaşmayan adsorplanacak madde, buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru hareket eder. Bu hareket, film kütle transferi veya sınır tabaka difüzyonu olarak adlandırılır.
- Adsorplanan madde adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun gerçekleşeceği yüzeye doğru ilerler. Buna gözenek difüzyonu adı verilmektedir. Adsorpsiyon hızına genellikle sınır tabaka ve gözenek difüzyonu kademeleri birlikte etki etmektedir.
- En son olarak adsorplanan madde, adsorbanın gözenek yüzeyinde fiziksel ve/veya kimyasal olarak adsorplanır. Bu adsorpsiyonun en hızlı kademesidir.

Zamana bağlı kinetik modeller incelendiğinde genel olarak sıvı adsorpsiyon çalışmalarında çeşitli kinetik modellerin uygulandığı görülmüştür. Bunlar; Birinci Derece Denklem, Psödo Birinci Derece Denklem (Lagergen Denklemi), İkinci Derece Denklem, Psödo İkinci Derece

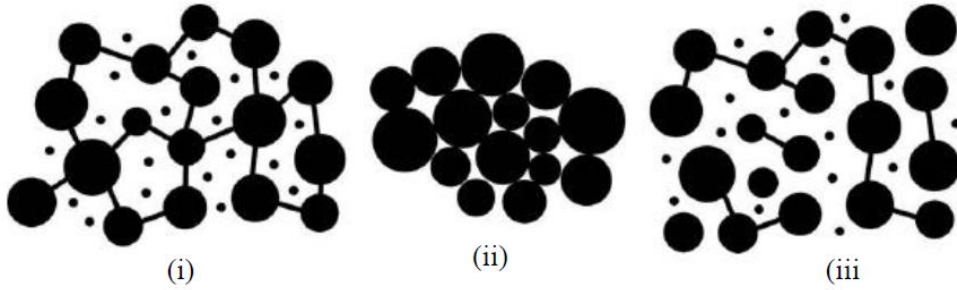
Denklem, Battacharya ve Venchobacher Eşitliği, Üstel Eşitlik, Elovich Eşitliği ve İmparticle Difüzyon olarak 8 ayrı modelle incelenmiştir (Orbak 2009). Ancak bu tez kapsamında zamana bağlı kinetik modeller ve sıvı adsorpsiyon çalışılmadığı için bu kinetik modellerin detayları verilmemiştir.



BÖLÜM 3

KÖMÜR YAPISI VE KÖMÜRLERE GAZ SORPSİYONUNA ETKİ EDEN FAKTÖRLER

Kömürün yapısındaki mineral madde iyi bir şekilde karakterize edilmiş ve anlaşılmış bir kömür bileşeni olmasına rağmen, kömürün organik kısmı hala araştırılmaktadır. Bu, daha çok kömürün organik kısmının büyük molekül yapılarının karışımı olması ve amorf bir yapı göstermesi sebebiyledir. Kömürlere olan gaz sorpsiyonunu anlamak için kömürün organik matriksi hakkında bilgi sahibi olmak gerekir. Şekil 3.1’de kömür ile ilgili araştırmacıların kömür yapısı ile ilgili ortaya koydukları ve kabul ettikleri 3 model verilmiştir. Bunları (i) çapraz kovalent bağlı bir ağ modeli, (ii) fiziksel olarak ifade edilen yapı modeli ve (iii) molekül agregaları (i+ii) olarak göstermek mümkündür.



Şekil 3.1 Kömüre ait çapraz kovalent ağ modeli (solda), fiziksel yapı modeli (ortada) ve birleştirilmiş molekül agregaları modeli (sağda) (Tshifhiwa 2012).

Kömür moleküler yapısı karmaşıklığını korusa da, araştırmacılar kömürlere ait kalite parametrelerinin adsorpsiyon sürecine etkilerini incelemişlerdir. Perera vd. (2012-B) çalışmasına göre, kömüre gaz adsorpsiyonu, kompozisyon, nem içeriği, sıcaklık ve basınç gibi kömür damarı özelliklerine ve adsorplanan gaz özelliklerine bağlıdır.

3.1 KÖMÜR KALİTE PARAMETRELERİNİN ADSORPSİYONA ETKİSİ

Bu bölümde, kömür standard kalite parametreleri ki bunlar rank, maseral kompozisyonu, nem içeriği ve bunların adsorpsiyon sürecine etkisi anlatılacaktır. 1970 ve 1980’li yıllarda kömürlere gaz adsorpsiyonu ve kömür özelliklerinin bu sürece etkisi çalışmaları gazlı kömür damarlarında çalışılması için alınacak güvenlik tedbirleri açısından değerlendirilmiştir (Gan vd. 1972, Barker-Read ve Radchenko 1989). Bu sebeple, kömürün gazla olan ilişkisinden bahsederken daha çok metan gazının sorpsiyonundan bahsedilmektedir. Yakın geçmişte ise karbondioksitin metanla yer değiştirmesi ve yeraltında işletilmesi güç olan kömür damarlarından yakıt olarak metan elde edilmesi açısından kömüre karbondioksit adsorpsiyonu da ilgi çekmiştir (Mazumder vd. 2006, Perera vd. 2010, Mitchell 2003). Bu nedenlerle, kömür-gaz etkileşimlerini kömür kaliteleriyle ilişkilendiren literatür incelemesinin büyük bir kısmı metan gazı adsorpsiyon / desorpsiyonunu içermektedir.

Literatürde, araştırmacılar (Croisdale vd. 1998, Chalmers ve Bustin 2007, Mastalerz vd. 2009) gaz sorpsiyonuna etki eden standart kömür kalite parametreleri arasındaki ilişkinin hala belirsiz olduğunu belirtmişlerdir. Bu araştırmacılar kömür özelliklerinin gaz sorpsiyon kapasiteleriyle ilişkilendirilmesi girişimlerinin kesin bir sonuca varmadığını ifade etmişlerdir. Bu bölümde kömüre ait parametrelerden rank, maseral kompozisyon, nem içeriği ve mineral madde içeriği ve bunların adsorpsiyon kapasitelerine etkilerine dair bilgiler verilecektir.

3.1.1 Kömür Rankı ve Maseral Kompozisyonu

Kömürden gaz sorpsiyonu, kömürün fiziksel ve kimyasal özellikleriyle yakından ilişkilidir ve bunları da kömür tipi ve rank olarak iki ana etkin faktör olarak söylemek mümkündür (Croisdale vd. 1998). Kömürlerde başlıca rank parametreleri olarak uçucu madde, sabit karbon, kalorifik değer, nem ve vitrinit yansıması sayılabilir (Tshifhiwa 2001).

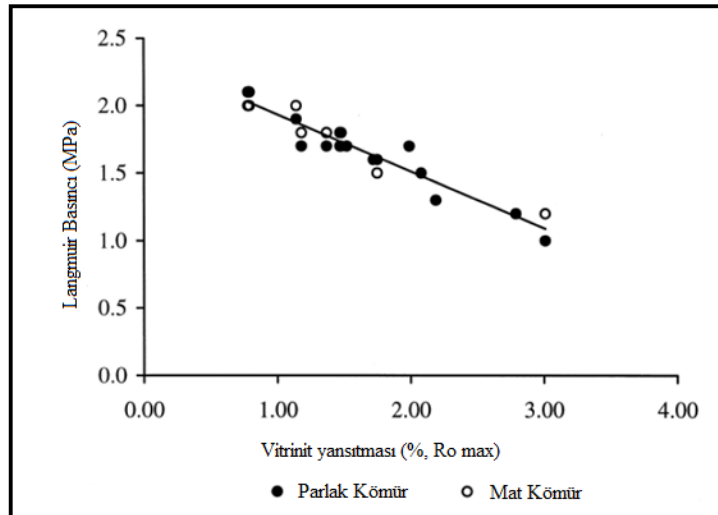
Caroll ve Pashin (2003), Alabama’daki (ABD) Black Warrior Havza’sında gaz depolama potansiyelini araştırdıkları çalışmalarında, rankın sorpsiyon kapasitesinin en güçlü belirleyicisi olduğunu bulmuşlardır. Ancak, Literatür çalışmalarının büyük çoğunluğunda ise kömür rankının ve tipinin bahsedildiği kadar etkili olmadığı, aksine kömür sorpsiyon kapasitesini belirleyen ana faktörün gözenek yapısı olduğunu öne sürülmüştür (Croisdale vd. 1998).

Kömür sorpsiyon davranışını kömür bileşimi ile ilişkilendirmek amacıyla Laxminarayana ve Crosdale (1999), bazı ilginç gözlemler yapmış ve gaz sorpsiyon kapasitesi hakkında kömür rankına ve türüne ilişkin belirli eğilimler ve sonuçlar çıkarmıştır. Rank ile adsorpsiyon kapasitesinin korelasyonunda, Liu vd. (2018) çalışmasında ise değişen ranklı kömür örnekleri için gözenek yapılarının farklılaşması SEM görüntüleri ile gözlemlenmiştir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 Değişen rank ile gözenek yapıları ait SEM görünümü (Liu vd. 2018).

Langmuir basıncının (yani adsorpsiyon kapasitesinin) artan rank ile azaldığını bulmuşlardır (Şekil 3.3). Bunun nedeni, kömür rankı arttıkça, gözenek yüzeylerinin daha az heterojen olması ve bu yüzeylerin daha sıkı bir şekilde kaplı olmasıdır. Gözenek yüzeylerinin heterojenitesindeki azalmanın, polimerizasyon yoğunlaşması ve aromatik olmayan karbonların kaybı ile kömür yapısının artan aromatikliğine bağlı olabileceğini öne sürülmüştür (Laxminarayana ve Crosdale 1999).



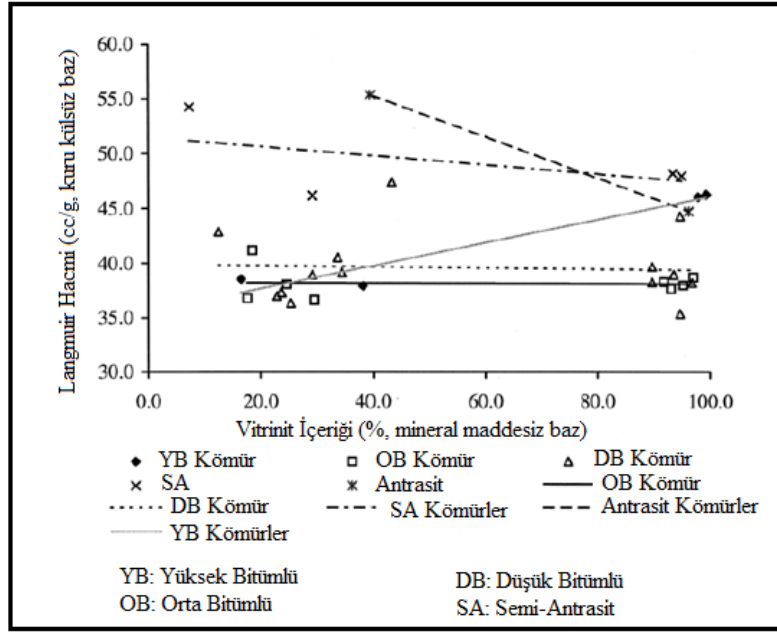
Şekil 3.3 Rank değerlerine karşılık Langmuir basıncı (P_L) (Bu grafik Langmuir basıncının rank arttıkça azaldığını göstermektedir (Duda vd. 2000)).

Çalışmalar, sorpsiyon kapasitesinin ve porozitenin rankla düştüğünü (orta uçucu bitümlü kömürler için) ve geniş bir minimum seviyeye indiğini ve bunu takiben ranktaki artışlarla arttığını göstermiştir. Ancak araştırmacılar (Kim 1977, Qing-ling 2008), rank ile depolama kapasitesi arasında bir ilişki gözlemlemişlerdir.

Day vd. (2008) ayrıca, 53 ° C'de ve 16 MPa'ya kadar olan basınçlarda, geniş bir yelpazedeki rank ve diğer özellikleri kapsayan 30 Avustralya kömürü için gaz adsorpsiyonu üzerinde çalışmışlardır. Her ne kadar adsorpsiyon kapasitesindeki minimum yaklaşık % 1.2'lik civarındaki vitrinit yansıma seviyeleri için bulunmuşsa da, çalışma kapsamında, rank ve diğer özellikler ile gaz adsorpsiyon kapasitesi arasında herhangi bir kesin korelasyon bulunamamıştır.

Gaz sorpsiyonunda kömür tipinin etkileri detaylıca gözlemlenmemiştir. Düşük ve orta kömürleşme düzeyindeki inertinit bakımından zengin kömürlerin, vitrinit bakımından zengin kömürlere göre daha yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu, daha yüksek ranklarda ise, her iki kömür türünün de benzer miktarlarda gaz adsorbe ettiği bulunmuştur (Ettinger vd. 1966). Diğer çalışmalar (Crodale vd. 1998, Gamson vd. 1993, Beamish ve Crodale 1998) ise tersine, vitrinitin geniş bir aralıktaki inertinite göre daha fazla adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir. Maseral bileşiminin metan adsorpsiyon özellikleri üzerinde çok az etkisi olduğu ileri sürülmüştür (Laximanarayana ve Crodale 1999).

Adsorpsiyon sürecinde maseral bileşiminin rolü tam olarak belirlenememiş olsa da adsorpsiyon kapasitesini etkileyebileceği açıktır (Crodale vd. 1998). Maseral bileşimi ve farklı maseral bileşimlerdeki kömürler için adsorpsiyonu ilişkilendirmeye yönelik girişimler fazla anlamlı olmasa da, Güney Afrika kömürleri için bazı korelasyonlar görülmüştür (Şekil 3.4).

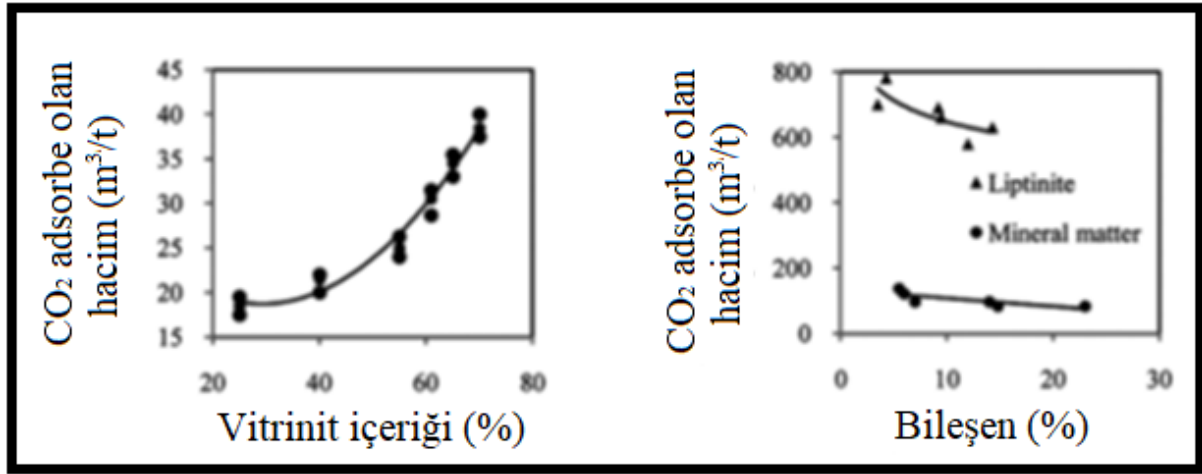


Şekil 3.4 Langmuir hacmindeki vitrinit miktarı ile ilgili eğilimler (aynı zamanda rank etkilerini gösterir). Maseral bileşimin yüksek uçucu bitümlü kömür, yarı antrasit ve antrasit için gaz adsorpsiyon kapasitesi üzerinde etkisi oldukça fazladır (Laximanarayana ve Crosdale 1999).

Ancak Karacan (2003) çalışmasında kaolinit ve illit killer ile ilişkili inertinitin daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu bulmuşlardır. Çalışma, gaz moleküllerinin killerin geniş yüzey alanı üzerine adsorbe edildiğini bunun da killerin ara katmanları tarafından sağlanan serbest hacimde tutulmasıyla artmakta olduğunu, sonrasında ise bu kısımlara kolay erişilebilmesinden dolayı inertinit tarafından kolayca adsorplandığını göstermiştir.

Bu tarihe kadar, maseral ve mineraller gibi kömür kütle fiziksel özelliklerinin (Mavor vd. 1991, Rice vd. 1993, Crosdale ve Beamish 1993, Beamish ve Gamson 1993, Lamberson ve Bustin 1993, Busitn ve Clarkson 1998, Crosdale vd. 1998, Mastalerz vd. 2004, Wang vd. 2007), kül içeriğinin (Laxminarayana ve Crosdale 1999, Gurdal ve Yalcin 2000, Wang 2007), karbon içeriğinin (Gurdal ve Yalcin 2001, Bustin ve Clarkson 1998, Wang 2007, Hirsch 1954, Moffat ve Weale 1955, Faiz vd. 2007) ve nem içeriğinin (Katyal vd. 2007, Jaubert vd. 1974, Levy vd. 1997, Saghafi vd. 2007, Crosdale vd. 2008) etkisini araştırmak için birçok çalışma yapılmıştır. Kömür-maseral içeriğinin gaz adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi öncelikli olarak düşünülmektedir. Üç ana kömür-maseral türü (vitrinit, liptinit ve inertinit) arasında vitrinit, gaz adsorpsiyon kapasitesi üzerinde pozitif bir etkiye sahiptir (Şekil 3.5), birçok araştırmacı (Crosdale ve Beamish 1993, Beamish ve Gamson 1993, Bustin ve Clarkson 1998, Crosdale vd. 1998, Wang 2007) tarafından da artan vitrinit içeriği ile gaz adsorpsiyon

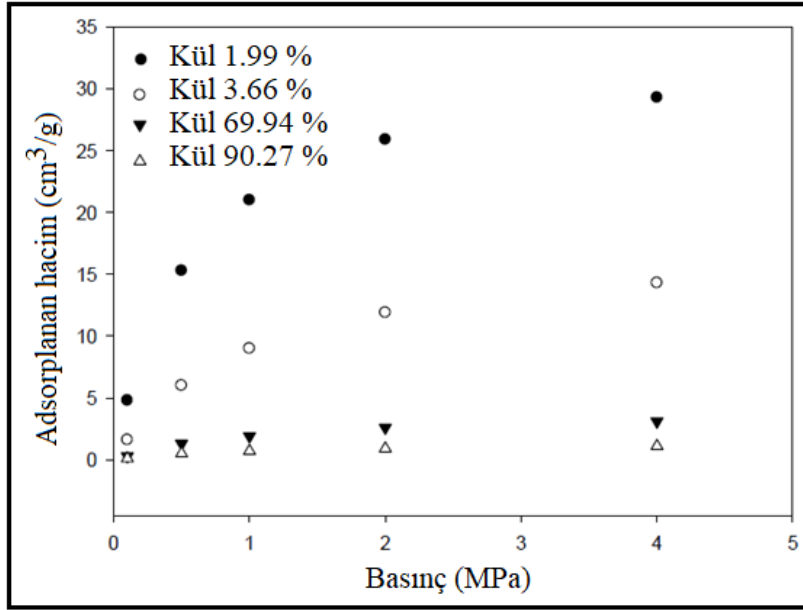
kapasitesinin arttığını gözlemlemiştir. Bu araştırmacıların bulgularına göre vitrinitler mikro gözeneklerden oluşur ve kömür yapısında mikro-gözenek kapasitesi artan vitrinit oranıyla artmaktadır bu da gaz adsorpsiyon kapasitesinin artmasına neden olmaktadır. Harris ve Yust (1976) çalışmasında, liptinit içeriğinin gaz adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisini incelemiştir. Bahsi geçen araştırmacıların (Harris ve Yust 1976) açıklamalarına göre, liptinitler makro gözeneklerden oluşur ve kömür kütlesindeki en az gözenekli kısımları oluştururlar. Bu nedenle, liptinitin varlığı, yüksek derecede gözenekli vitrinit için mevcut boşluğu ve dolayısıyla da adsorpsiyon kapasitesini azaltır. Bu bulgu Mastalerz vd. (2004) tarafından da desteklenmiştir. Ancak, Gurdal ve Yalcın (2001)'e göre, kömür inertinit içeriği ve gaz adsorpsiyon kapasitesi arasında doğrudan bir ilişki yoktur.



Şekil 3.5 Vitrinit, liptinit ve mineral madde ile adsorpsiyon (CO₂ adsorpsiyonu) arasındaki ilişki (Perrera vd. 2012)

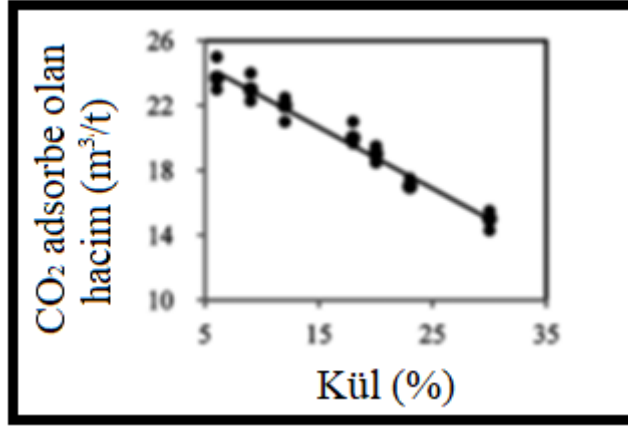
3.1.2 Kömürün Mineral Madde İçeriği

Literatürde gaz adsorpsiyonu ile mineral madde içeriği ve gaz adsorpsiyonu ile denge nemi arasında ikna edici bir ilişki saptanmamıştır. İndiana'daki yüksek uçlu bitümlü kömürlerde CO₂ ve CH₄ adsorpsiyonu üzerine yapılan bir çalışmada, hem orijinal haliyle kömürde hem de kuru ve kül içermeyen bazda adsorpsiyon kapasitelerinin benzer şekilde zayıf olduğu görülmüştür, bu da organik maddenin gaz adsorpsiyonu üzerinde baskın şekilde kontrol eden olduğunu düşündürmektedir (Mastalerz vd. 2004). Şekil 3.6'da gösterildiği gibi kömür sorpsiyon kapasitesi ile mineral madde içeriği arasında oransal olmayan bir ilişki bulmuşlardır (Barker-Read ve Radchenko 1989).



Şekil 3.6 Kül miktarının Güney Galler kömür madeninin metan adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi (25 ° C'de numune) (Barker-Read ve Radchenko 1989, Tshifhiwa 2012'den değiştirilerek alınmıştır.)

Mavor vd. (1991) tarafından yapılan açıklamaya göre, mineral madde içeriğinin kömürdeki gaz adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi dikkate alınırsa, Rice vd. (1993) ve Crosdale vd. (2008), mineral madde kömürdeki gaz adsorpsiyon kapasitesinin azalmasına neden olur. Bu çalışmalar arasında Rice vd. (1993) mineral maddenin yüzeyleri üzerinde gazları absorbe etme konusunda oldukça sınırlı bir kapasiteye sahip olduğunu ve bu nedenle mineral maddenin varlığının organik madde veya maseral içeriği için mevcut olan alanın azalmasına neden olduğunu göstermiştir. Gurdal ve Yalcın (2000) çalışmasına göre, herhangi bir gaz, inorganik yüzeye değil, kömür kütlesinin organik yüzeyine tutunmayı tercih eder. Bu nedenle, mineral madde veya kuru kül değerinin artması, kömürdeki gaz adsorpsiyon kapasitesinin azalmasına neden olur (Lamberson ve Bustin 1993, Laxminarayana ve Crosdale 1999, Gurdal ve Yalcın 2000, Wang 2007, Clarkson ve Bustin 2000). Şekil 3.7'de karbondioksit gazının adsorbe olan miktarı ile kül arasındaki ilişki verilmiştir.



Şekil 3.7 Kül miktarı ile adsorpsiyon hacmi arasındaki ilişki (Perrera vd. 2012).

Bu eğilimin (Şekil 3.7) açıklaması, kömürdeki mineral madde varlığının organik madde ile doldurulacak yeri kaplaması ve böylece yüzey alanını ve sorpsiyon kapasitesini azaltmasıdır (Pashin 1998).

Ancak, Karacan (2003), inertinit, özellikle kaolinit ve illit ile ilişkili killerin yüksek gözeneklilik sağladığını ve dolayısıyla bu örneklerin yüksek bir sorpsiyon kapasitesinin gözlendiğini bulmuştur. Yukarıdaki bulgular ışığında, farklı mineral maddelerin sorpsiyon kapasitesi üzerinde farklı etkileri olduğu öne sürülmektedir. Killer, daha özel olarak kaolinit, illite ve montrille, gözenekli doğaları nedeniyle, gözenekli doğasından yoksun olduklarından, karbonatlar veya piritlerden daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olacaktır. Bu çıkarımı doğrulamak için ayrıntılı mineral madde karakterizasyonu gereklidir. Mineral maddenin etkisi bu çalışma kapsamında daha fazla detaylandırılmamıştır.

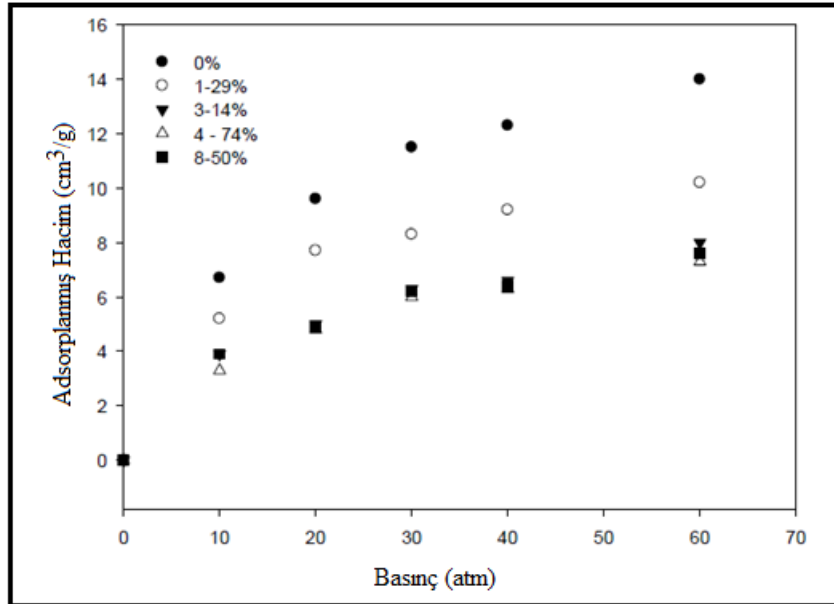
3.1.3 Kömürün Nem İçeriği

Su moleküllerinin kömür yapısı tarafından güçlü bir şekilde tutulduğu bilinen bir gerçektir ve numune hazırlama işlemleri sırasında nemin uzaklaştırılması, özellikle düşük ranklı kömürler için birbirine bağlı gözenek ağını daraltabilir (Amarasekera vd. 1995). Kömürdeki nem farklı şekillerde meydana gelir ve kömürdeki nem ve kömürün sorpsiyon kapasitesi ile ilgili bir analiz yapmadan önce (Çizelge 3.1), kömürde nemin meydana geldiği farklı formların tanımlanması önemlidir.

Çizelge 3.1 Kömürde nem türleri ve gaz sorpsiyonuna etkisi

	Sorpsiyon sürecine çok etkili	Sorpsiyon sürecine az etkili ya da etkili değil	Kaynak
Yüzey Nemi	x		(Joubert vd. 1974)
Bünye Nemi	x		(Derbyshire vd. 1989, Ozdemir 2004)
Mineral Nemi		x	(Levy vd. 1997)

Kömürdeki toplam nem (mineral nemi hariç tüm formlarda), kömür matrisi içinde bulunan nemdir (Everett 1967). Mineral nemi, kil ve yüzey nemi gibi sulu silikatların kristal yapısının bir parçasını oluşturan sudur ve kömür parçacıkları veya maseral yüzeyinde tutulan suyu temsil eder. Kömürdeki nem ile gaz adsorpsiyonu arasındaki ilişki, temel olarak kömür madenciliği faaliyetleri sırasında güvenliği iyileştirmek için araştırılan ve daha önceki çalışmalarda da sıklıkla vurgulanan bir yaklaşımdır (Joubert vd. 1973, Joubert vd. 1974). Bu çalışmalar, kömürdeki toplam nemin sorpsiyon kapasitesiyle ters orantılı bir ilişki olduğunu göstermiştir. Numune içindeki kömürün toplam neminde artış ile sorpsiyon kapasitesi azalır (Şekil 3.8 ve Şekil 3.9). Bu ilişkiyi “doyma noktasına” kadar gözlemlemek mümkündür ve daha sonra ilave nemin gazın adsorpsiyon kapasitesi üzerinde etkisi olmadığı görülmüştür (Joubert vd. 1974).



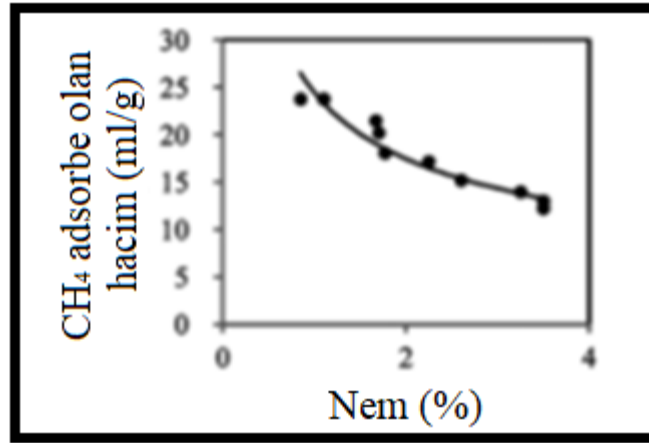
Şekil 3.8 Illinois No. 6 kömürü için 30 ° C'de farklı nem içeriklerinde değişen metan adsorpsiyon izotermi (Joubert vd. 1974, Tshifhiwa 2012'den değiştirilerek alınmıştır).

Şekil 3.8'deki bulgular, aynı gözenek boşluğu veya aynı bağlanma alanı için nem içeriği arttıkça adsorplanan hacmin azaldığını göstermektedir (Joubert vd. 1973). Önceden adsorbe edilen su kömürlerde gözenekleri doldurur ve gaz adsorpsiyonu açısından aktif alanları ve gözenek boşluklarını işgal eder. Yani adsorplanan gaz, adsorpsiyon için mevcut olan alanlara nüfuz edemez. Sonuç olarak, ıslak kömürlerde düşük adsorpsiyon kapasiteleri gözlenmektedir. Kömürün bünyesinde suyun varlığı, ya adsorplanan gazın adsorpsiyon potansiyelini azaltarak ya da kömür matrisindeki adsorpsiyon alanlarını kapatarak (bu yolu işgal ederek) adsorpsiyon kapasitesini azaltır (Ozdemir ve Schroeder 2009).

Joubert vd. (1973), yüksek oksijen içeriğine sahip kömürlerin genellikle yüksek nem içerdiklerine ve nihayetinde de daha düşük bir sorpsiyon kapasitesine sahip olduklarını belirtmişlerdir. Bunun, su molekülleri ve yüzey oksijen kompleksleri arasındaki etkileşimlerin çok güçlü olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu, gaz sorpsiyonundaki yüzde azalmanın artan oksijen içeriği ile arttığı gerçeğiyle desteklenmiştir. Örneğin, kömür neme doymuş olduğunda daha yüksek oksijenli kömürlerde daha sık bir şekilde adsorbe edilmiş su mevcut bulunmaktadır. Adsorbe edilmiş miktarı aşan herhangi bir su molekülü muhtemelen oldukça hareketlidir veya kömürün yüzeyinde bulunur. Bunlar gaz emilimi üzerinde çok az etkili olur veya hiç etkili olmaz.

Oksijen muhtevası ile nem muhtevası arasındaki korelasyon, rank ve oksijen muhtevası arasındaki genel eğilim nedeniyle rankın belirlenmesiyle adsorpsiyon kapasitesini öngörmek için kullanılabilir, yani kömürün oksijen içeriği azalan kömür rankı ile artar ve rankın azalmasıyla da kömür neminde bir artış gözlemlenir. Bu sebepten, düşük ranklı kömürlerin daha yüksek ranklı kömürlere göre daha az adsorpsiyon kapasitesi göstermesi beklenebilir.

Hartman ve Pratt (2005) çalışmaları, kömür numunelerindeki yüzey neminin, kömürün CO₂ depolama kapasitesini artırdığını gösterdi. Çalışmalarında ayrıca, CO₂ gazının kömür yüzey neminin içinde çözünmesinden dolayı ortaya çıkan izotermin, kömürün CO₂ depolama kapasitesinin olduğundan fazla anlaşılmasına yol açabileceğini belirtmişlerdir.



Şekil 3.9 Kömür nem içeriğiyle adsorpsiyon arasındaki ilişki (Perrera vd. 2012).

Eğer kömürün nem içeriğinin adsorpsiyon kapasitesi üzerinde etkisi düşünülürse, belirli bir miktardaki kömür kütlesi yüzey alanı kömürün içerdiği nem ile kaplanır. Bu nem filmi ya da şeridi gaz adsorpsiyonunu mikro gözeneklere ilerlemesini engeller ve gaz desorpsiyonunu geciktirir. Bu nedenle genel olarak, nem içeriği kömüre olan gaz adsorpsiyon kapasitesini düşürür (Levy vd. 1997, Clarkson ve Bustin 2000, Crodale vd. 2008). Literatür bulgularına göre, kömürdeki gaz adsorpsiyon kapasitesi artan nem içeriğiyle azalır ve nem içeriğinin bünyede mevcut nemden fazlaca artması aşırı nemin mobil fazda olması sebebiyle herhangi bir etkiye sahip olmayacağı anlaşılmaktadır (Şekil 3.10). Joubert vd. (1973) bahsi geçen kritik nem içeriğini kömür kütlesinin oksijen içeriğinin bir fonksiyonu olarak tahmin etmek için bir eşitlik (3.1) önemişlerdir.

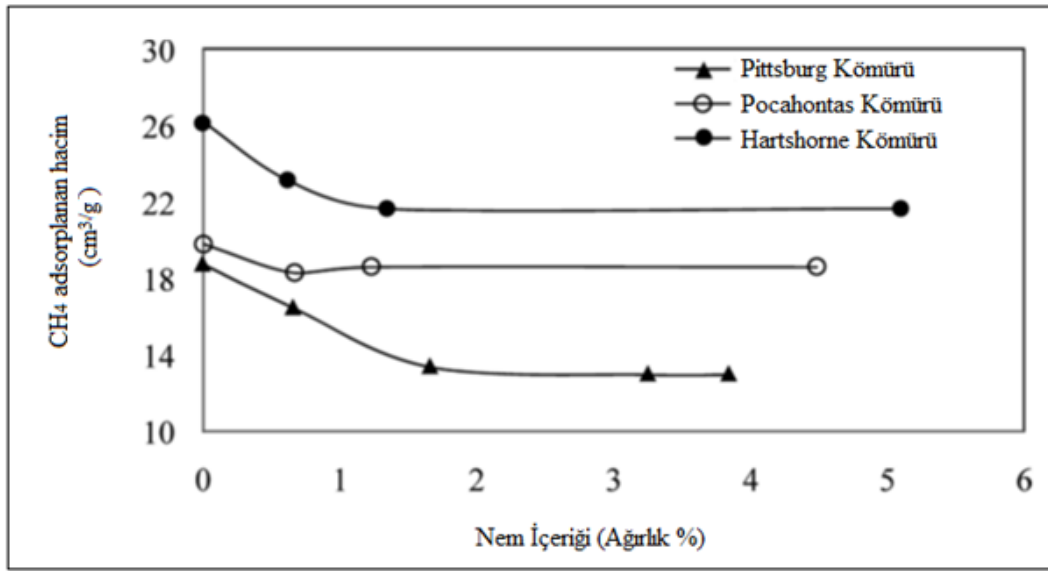
$$m_c = \frac{(X_o + 1.51)}{(3.98 - 0.22X_o)} \quad (3.1)$$

Burada m_c kritik nem içeriği (ağırlık %) ve X_o (ağırlık %) ise oksijen içeriğidir. Joubert vd. (1973) çalışmalarında (Perera vd. 2012-B), % 4.8 - % 11.3 kül, % 18 - % 39.5 uçucu madde ve % 51.74 - % 72.5 oranında sabit karbon içeren dört tip bitümlü kömür kullanılmıştır. Joubert vd. (1973) ifade ettikleri kritik nem içeriği Anderson vd. (1956) tarafından kullanılan “su doyma kapasitesi” teriminin benzeridir. Joubert vd. (1974) % 4.8 - % 11.3 kül, % 18 - % 47.2 uçucu madde ve % 46.3 - % 72.5 sabit karbon içeriğine sahip bitümlü kömürler kullanarak kritik nem içeriği üzerinde oksijen içeriği etkisini inceleyen ayrıntılı bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Gaz adsorpsiyon kapasitesinin, daha az miktarda oksijen içeren kömüre kıyasla daha yüksek miktarda oksijen içeren kömür için artan nem içeriğiyle yüksek oranda azaldığını bulmuşlardır. Bunun nedenini, polar su molekülleri ve yüzey oksijen kompleksleri arasındaki

güçlü etkileşim olarak açıklayan yazarlar (Joubert vd. 1974, Perera vd. 2012-B) su doyma noktası için önerdikleri eşitliğinde (3.2) verildiği gibi geliştirmişlerdir.

$$m_c = \frac{(C_1 X_o + C_2)}{C_0(1 - C_1 X_o - C_2)} \quad (3.2)$$

C_1 ve C_2 , basınca bağlı sabitlerdir. Daha sonra Saghafi vd. (2007) bu yönde deneyler yapmış ve benzer bir nem içeriği etkisi bulmuştur (Şekil 3.10).



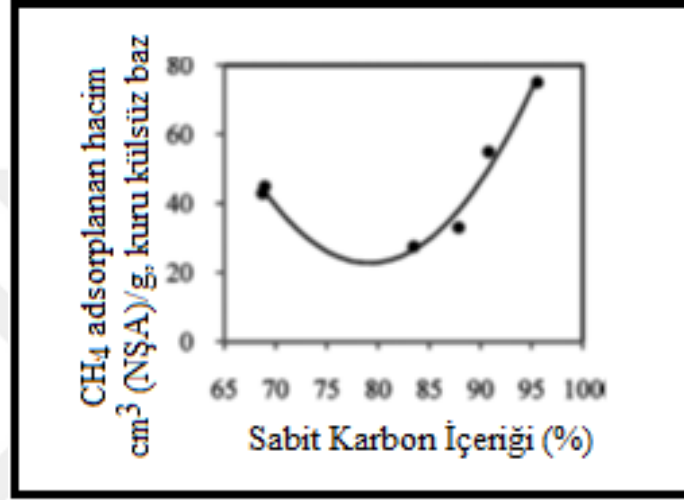
Şekil 3.10 Nem içeriğini bağı olarak kömürün gaz adsorpsiyon kapasitesinin değişimi, (Saghafi vd. 2007).

Wang vd. (2011) özellikle metan adsorpsiyonu ile ilgili deneysel çalışmalarında metan adsorpsiyonunu kömürleşme (rank, R_0 max), maseral kompozisyonu, nem içeriği ve damar sıcaklığı ile ilişkilendirmişlerdir. Nem içerikleri eşitlenmiş linyitlerde maksimum metan kapasiteleri artan R_{0max} değerleriyle sürekli artış (üstel fonksiyon olarak) göstermektedir. Nem içeriği ise metan kapasitesi ile kesikli bir paralellik göstermektedir. Metan kapasitesi damar sıcaklığı arttıkça düşmektedir ve bu düşüş belli bir sıcaklıkta basınç düşüklüğüyle artmaktadır.

3.1.4 Karbon İçeriği

Kömür karbon içeriğinin gaz adsorpsiyon kapasitesine etkisi bir çok araştırmacı (Hirsch 1954, Moffat ve Weale 1955, Faiz vd. 2007) tarafından ele alınmıştır. Bu çalışmalara göre, gaz

adsorpsiyon kapasitesi karbon içeriği ile U-şekilli bir ilişki gösterir, burada yaklaşık% 83.5 sabit karbon içeriğine sahip orta uçucu bitümlü kömür bu U şeklinin altındadır (Şekil 3.11) (Gürdal ve Yalcın 2001, Bustın ve Clarkson 1998). Adsorpsiyon kapasitesinin karbon içeriğiyle orta uçuculu bitümlü kömüre kadar azalması birçok araştırmacı tarafından gözlemlenmiştir (Hirsch 1954, Moffat ve Weale 1955, Faiz vd. 2007) ve bunlara göre orta uçucu bitümlü kömürlerin sıvı tipi yapısı nedeniyle açık gözenekler minimize olmuştur. Bunun sonucunda da adsorpsiyonun kapasitesinin azalmasına neden olmaktadır.



Şekil 3.11 Karbon içeriğiyle adsorpsiyon arasındaki U-şekilli ilişki.

3.1.5 Gözenek Boyutu ve Gözeneklilik

Mohanty ve Pal (2017) yaptıkları çalışmada kömürlerin üç tip gözenek içerdiklerini; bunların da mikro-gözenek (<2 nm), meso-gözenek (2-50 nm) ve makro-gözenek (>50 nm) olarak farklılık gösterdiklerini (Sing vd. 1985) belirtmişlerdir. Mohanty ve Pal (2017) normalde kömür yapısının %95 inin mikro-gözeneklerden oluştuğunu ve bu mikro gözeneklerin gas sorpsiyon kapasitesini kontrol ettiğini belirtmişlerdir. Bunun yanında aynı yazarlar makro-gözeneklerin kömürün geçirgenliğini kontrol ettiğini ifade etmişlerdir.

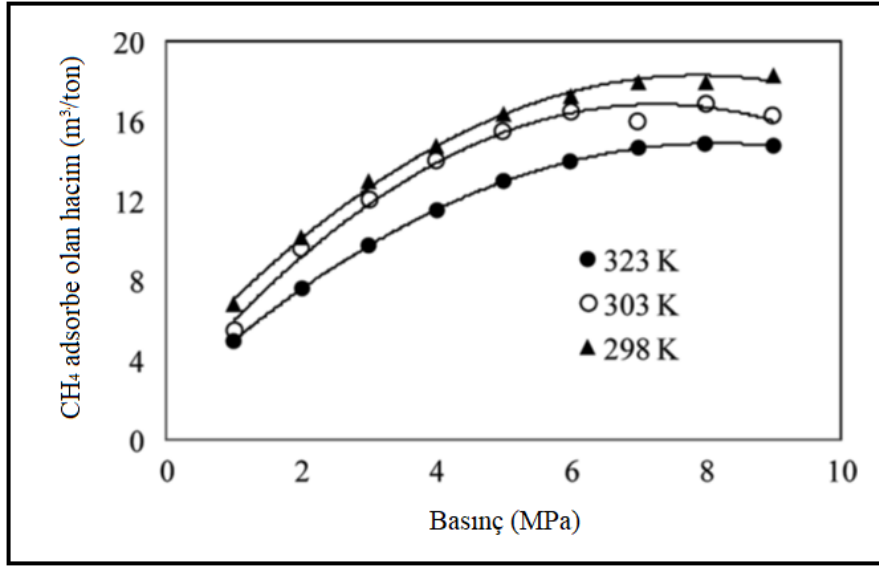
Sözü edilen bu faktörlerin yanı sıra, kömürün mikro gözenek çapı da adsorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde etkiler, çünkü mikropor çapının artması, yüzey alanının ve mikropor kapasitesinin azalmasına ve böylece adsorpsiyon kapasitesinin düşmesine neden olur. Ek olarak, artan partikül büyüklüğü ile gaz adsorpsiyon kapasitesinde bir azalma Zhang vd. (2011) tarafından gösterilmiştir. Benzer şekilde, adsorbat çapı azaldıkça mikro-gözenek

kapasitesinin azalması da beklenmektedir ve adsorbat çapı azaldıkça adsorpsiyon için mevcut yüzey alanı artar

3.1.6 Sıcaklık

Serbest gazın kinetik enerjisi, herhangi bir ortamdaki gaz adsorpsiyon oranını kontrol eder. Bu nedenle, kömür damarının sıcaklığı, gazların adsorpsiyonunu veya desorpsiyonunu etkileyen ana faktörlerden biridir. Örneğin, bir CO₂ birikimi (sekestrasyon) için potansiyel kömür damarları çok derin yerlerde (yaklaşık 800m derinlik) bulunmaktadır ve bu derinliklerde beklenen sıcaklık oldukça yüksektir. Bu nedenle, kömür damarlarındaki gaz adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki sıcaklık etkisini kontrol etmek önemlidir. Perera vd. (2010) çalışmasına göre, sıcaklık arttığında adsorbe olmuş gaz molekülleri kömürle olan bağı kopararak kömür matrisinden ayrılmaya başlar. Bunun nedeni, sıcaklık artışının önce kinetik enerji ve daha sonra difüzyon hızının artmasına ve adsorpsiyon kapasitesinin azalmasına neden olmasıdır. Sakurovs vd. (2007) farklı türlerdeki gazları (karbon dioksit, metan ve azot) kullanarak kömürdeki gaz adsorpsiyonu üzerindeki sıcaklık etkisine ilişkin ayrıntılı bir çalışma yapmış ve artan sıcaklıkla adsorpsiyon kapasitesinde sıcaklık artışına oranla daha fazla bir azalma bulmuşlardır. Adsorpsiyon üzerindeki sıcaklık etkisi artan basınçla artar (Croisdale vd. 2008), bu da daha yüksek bir basınçta gaz adsorpsiyonu üzerinde sıcaklık etkisinin daha fazla olduğunu gösterir. Bu bulgu Levy vd. (1997), Bustin ve Clarkson (1998), Perera vd. (2012-A) ve Zhang vd. (2011) çalışmaları tarafından da desteklenmiştir. Sıcaklık ve basıncın gaz adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkileri Şekil 3.12'de gösterilmiştir.

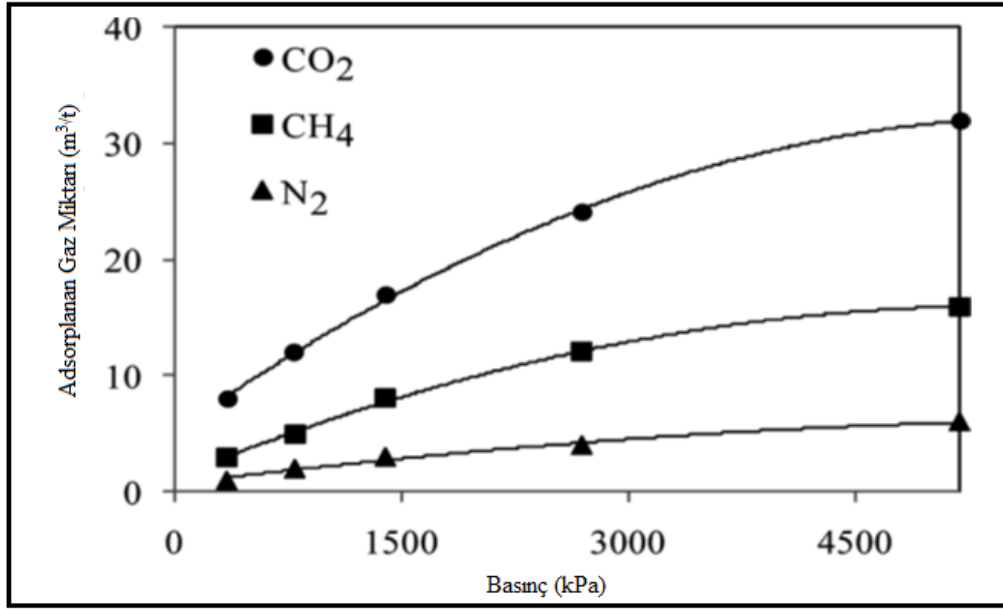
Eğer kömür damarındaki basıncın adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi düşünülürse kömür damarındaki basınç gaz giderimi (degassing) ile ya da su giderme (dewatering) ile düşürüldüğünde yerinde basınç ve kompresif basınç gözenekteki su basıncının artmasıyla artar bu da gözenek içi basıncında bir azalmaya neden olur. Bunlarda, kömür çatlaklarındaki açıklığı azaltarak geçirgenlikte bir azalmaya neden olur (Harpalani ve Schraufnagel 1990, Yang ve Zhou 2003, Bae ve Bhatia 2006). Rezervuar basıncındaki bir azalma, sorpsiyon izotermindeki belirli bir kısmi basınç için denge sorpsiyonuna bağlı olarak, gaz adsorpsiyon kapasitesinde bir azalmaya neden olur (Perera vd. 2012-B).



Şekil 3.12 Farklı basınç ve sıcaklık koşulları için kömürün gaz adsorpsiyon kapasitesinin değişimi (Bustin ve Clarkson 1998, Perera vd. (2012-B) değiştirilerek alınmıştır).

3.1.7 Adsorplanan Gaz Tipi

Kömürün adsorpsiyon kapasitesi yüksek oranda adsorbe edilen gazın türüne bağlıdır. Mevcut bulgulara göre CO₂ ve hidrokarbonlar arasındaki moleküller arası kuvvetler çok daha güçlü olduğundan, CO₂'nin CH₄ ve N₂ gibi diğer gazlara kıyasla daha yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu bilinmektedir (White vd. 2005). Kroos vd (2002), karbondioksit adsorpsiyonunu, kömürün bünyesinde mevcut olan metandan daha yüksek bir karbondioksit afinitesine sahip olması nedeniyle metan ile karbondioksitin yer değiştirmesi şeklinde açıklamışlardır. Bu kavram, kömür damarında adsorbe olmuş CH₄'ün desorpsiyonu sağlayarak kömür yatağı metan geri kazanımını artırma sürecinde kullanılmaktadır. Üç ana gaz türünün (CO₂, CH₄ ve N₂) adsorpsiyon kapasiteleri birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir (White vd. 2005, Saghafi vd. 2007). Bu araştırmacılara göre CO₂ > CH₄ > N₂ diziliminde adsorpsiyon kapasitesi farklılaşmaktadır (Şekil 3.13).



Şekil 3.13 Farklı gaz türleri için kömürün gaz adsorpsiyon kapasitesinin değişimi (Saghafi vd. 2007, Perera vd. 2012-B'den değiştirilerek alınmıştır).

3.2 KONUSYLA İLGİLİ ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR VE BULGULAR

Gaz adsorpsiyon ve desorpsiyon karakteristik çalışmaları uzunca yıllardır birçok araştırmacı tarafından yapılmıştır.

Perera vd. (2012-B) gaz adsorpsiyon kapasitesini artırma da vitrinit içeriği ve basınçla arttığını ve liptinit, mineral madde, nem içeriği ve sıcaklıkla azaldığını belirtmişlerdir. Aynı zamanda yazarlar karbon içeriğinin azlığında ve çokluğunda yüksek adsorpsiyon tespit etmişlerdir. Diğer gazlarla da yapılan çalışmada CO₂ nin en yüksek adsorpsiyon gösterdiğini bulmuşlardır. Çeşitli adsorpsiyon modelleri arasında, Langmuir and Dubnin-Radushkevich (D-R) eşitliklerinin en yaygın şekilde kullandığını belirten yazarlar, bu modelin adsorpsiyon mekanizmasını anlatmada yetersiz kaldığını iddia etmişlerdir. Yazarlar, bu modele mikropor kapasitesi adı altında yeni bir ifade eklemişler ve bunun da CO₂ ve N₂ gazlarıyla üç değişik sıcaklık değerlerinde (273, 296.5 ve 318 °K) 5 değişik kömür örnekleriyle (British Columbia, Alberta-Kanada, Victoria, Sydney ve Bowen-Avustralya) yaptıkları deneysel çalışmalarında daha anlamlı sonuçlar elde ettiklerini belirtmişlerdir.

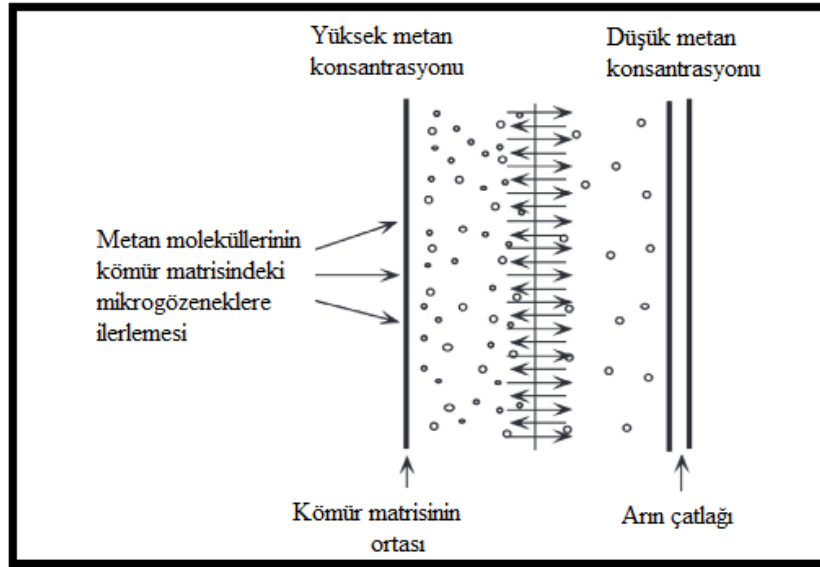
Zeng vd. (2017) tarafından yapılan çalışmada ise gaz adsorpsiyon ve desorpsiyon modelleri teorik olarak incelenmiş kömür deformasyonu ve geçirgenliği ele alınmıştır. Araştırmacılar tekli ve karışık gaz adsorpsiyon konusunda çeşitli modellerden bahsetmişlerdir. Bunlar;

Langmuir Modelinin (Langmuir 1918) yanısıra, ideal adsorpsiyon solüsyon teorisi (Myers ve Prausnitz 1965), gerçek adsorpsiyon solüsyon teorisi (Stevenson vd. 1991), mikroporlara hacim doldurma teorisi (Dubinin 1966), iki boyutlu durum denklem modeli (DeGance 1992), One-Kondo modeli (Ono ve Kondo 1960) ve basitleştirilmiş bölgesel yoğunluk modelleridir (Rangarajan ve Subramanian 1995). Aynı zamanda araştırmacılar bu bahsedilen modellerden ilk dördünün karışım gazları konusunda ve adsorpsiyon modelinde hatalarının olduklarını belirtmiş olup, son üç modelin ise CBM (Coal Bed Methane) sistemleri anlatmada daha ikna edici olduklarını belirtmişlerdir. Gaz adsorpsiyonuna benzer bir şekilde, gerilme kaynaklı sorpsiyon da Langmuir benzeri denklemleri (Levine, 1996, Cui ve Bustin 2005, Mavor ve Gunter 2006) ile ifade edilmiştir. Ancak bu ampirik model düşük basınçlar ile sınırlandırılmıştır. Bu modelde diğer bir problem ise model parametrelerinin daha önce yapılarak bulunmasıdır. Bangham ve Fakhoury (1931) kömür katı matriksinin yüzey enerjisinin adsorpsiyon ile azaldığını belirtmişler ve şişme (swelling) artışının yüzey enerjisinin düşüklüğü ile orantılı olduğunu ifade etmişlerdir. Ancak Zeng vd. (2017) Bangham ve Fakhoury (1931)'nin adsorpsiyonu Langmuir izotermi kullanarak yüksek basınçları göz önünde bulundurmadan hesapladıklarını belirtmişlerdir. Pan ve Connell (2007) adsorpsiyon sebebiyle yüzey enerjisindeki değişimin kömürün elastik enerjisindeki değişime eşit olduğunu belirtmişler ve bunun için enerji dengesi yaklaşımı uygulayarak teori temelli gerilme modelini geliştirmişlerdir. Ancak Zeng vd. (2017), Pan ve Connell'in de katı tanecik ve gözenek yapısı geometrisi gibi tahmin edilmesi zor ve belirsiz terimler içerdikleri belirtmişlerdir.

Mohanty ve Pal (2017) çalışmalarında kömürlerin gaz geçirgenliğine gaz tipi, matriks çekme payı, gözenek hacim sıkıştırılabilirliği, verimli sıkıştırma ve kömür yapısal özellikleri gibi birçok faktörle ilişkili olduğunu belirtmişlerdir. Aynı yazarlar kömürlerde sorpsiyona etki eden parametreleri de; gaz tipi, kömür yapısı, basınç ve sıcaklık olarak özetlemişlerdir. CO₂ ve CH₄ gazlarının adsorpsiyon izotermi genelde Tip 1 izoterm olarak bilinir ve Langmuir tipi izoterm olarak atfedilir. Bu tip izoterm, gözenekli olmayan bir katıya tek katmanlı olarak moleküllerin adsorpsiyonu olarak ya da mikro gözeneklerin doldurulmasının baskın olduğu adsorpsiyon süreci olarak nitelendirilmektedir (White vd. 2005). Hem CO₂ nin hem de CH₄ ün adsorpsiyon kapasitesi sıcaklık ve basıncın fonksiyonudur. Sıcaklığın artması kömüre olan depolanmayı azalttığı gibi basıncın artması da depolanmayı arttırmaktadır.

Yang ve Saunders (1985) çalışmalarında metanın adsorpsiyon izotermelerini 22 ile 200 °C sıcaklık ve 0 ile 6.9 MPa arasında basınç arasında çalışmış ve raporlamışlardır. Belirtilen araştırmacıların çalışmasının verileri Langmuir denkliğiyle anlamlı şekilde uyumuştur. Patching ve Mikhail (1986) Kanada kömürlerine ait metan izotermelerini çalışmışlar ve gaz adsorpsiyon izotermlerinin sıcaklığa, kömürün nem içeriğine, kullanılan gaz tipine ve kömür karakteristiğine bağlı olduğunu, Langmuir veya Freundlich denklemleriyle açıklanabileceğini belirtmişlerdir. Mavor vd. (1990) çeşitli Amerikan kömürlerinde metan adsorpsiyon izotermelerini araştırmışlardır. Bu araştırmacıların çalışması da elde ettikleri bütün adsorpsiyon izotermilerinin Langmuir denkliğiyle açıklanabildiğini göstermiştir (Mohanty ve Pal 2017). Kömür mikro-gözenekli bir yapı gösterdiği için N₂, CH₄ ve CO₂ gazlarının adsorpsiyonu Tip I izotermine uygun olması beklenir. Ancak, CO₂ için literatürde çeşitli izotermier gösterdiği de rapor edilmiştir (Duda vd 2000, Takanohashi vd. 2000, Mohanty ve Pal 2017).

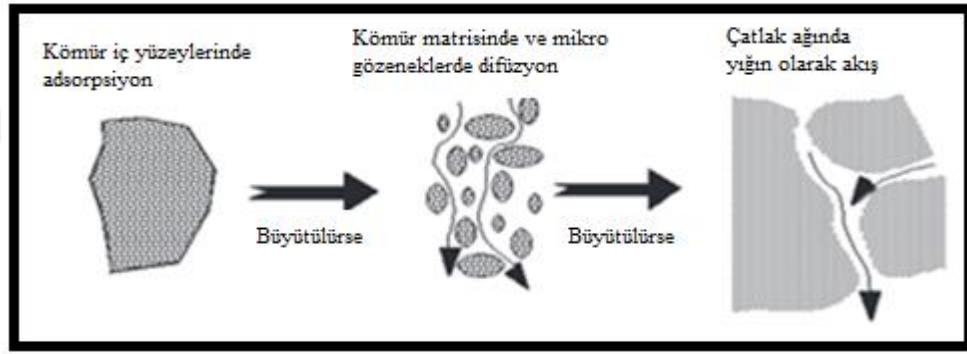
Depolama sistemlerinde gaz transferi difüzyon mekanizmasıyla açıklanmaktadır. Şekil 3.14'te, kömür matriksinde gaz konsantrasyon farklılığıyla gerçekleşen difüzyon gösterilmiştir.



Şekil 3.14 Kömürde gaz difüzyon mekanizması (Saulsberry vd. (1996), Monathy ve Pal (2017)'den değiştirilerek alınmıştır).

Kömür yatakları çok heterojen bir gözenek yapısına, geniş yelpazede gözenek büyüklüklerine sahiptir. Gazın ve suyun genelde bu çatlaklardan akışının laminar akış rejiminde olduğu ve Darcy kanununa uyduğu varsayılmaktadır. Bunun yanında gözenekli kömür matriksinde gazın akışı difüzyonla gerçekleşir (Şekil 3.15). Kömür matriksine adsorbe olan gazın difüzyonu için

3 mekanizma belirlenmiştir. Bunlar molekül/yığın difüzyonu (molekül-molekül çarpışmalarının etkin olduğu), Knudsen difüzyonu (molekül-duvar çarpışmalarının etkin olduğu) ve yüzey difüzyonu (fiziksel olarak adsorbe olmuş katmana taşınması şeklinde) olarak belirtilmiştir (Saulsberry vd. 1996). Kömürlerde gaz difüzyonu kömür rankından, kömür litotipinden, kömürün mikro yapısından ve ikincil minarelleşmeden önemli derecede etkilenmektedir (Reeves 2001, Gamson vd. 1993, Gamson vd. 1996, Crosdale vd. 1998). Sonuçta, net olarak etkili yayılım (difüzyon) birden çok mekanizmanın katkısıyla gerçekleşen bir süreçtir.



Şekil 3.15 Kömür damarlarında CH₄ akış dinamiğinin şematığı. (Mohanty ve Pal 2017).

Gaz taşınması büyük ölçekli çatlak ve kırıklarda Darcy kanununda da bahsedildiği gibi basınç farklılığıyla gerçekleşirken, matriks bloğundaki küçük ölçekli gözenek yapılarında gaz taşınması difüzyonun domine ettiği bir süreçtir. Kömürlerin gözenek büyüklüklerine ve yerinde basınç koşullarına göre birkaç difüzyon mekanizması mevcut olabilir (Saulsberry vd. 1996). Bu difüzyon süreçleri için adsorbe olan gazın/gazların konsantrasyon farklılıkları öncül itici güçtür (Lu ve Connell 2006). Kömürde adsorpsiyon ve difüzyon arasında güçlü bir karşılıklı etkileşim vardır. Adsorpsiyon süreci ana rolü üstlenmiş durumdadır çünkü CH₄ kömür matriksinde öncelikli olarak adsorbe olmuş halde bulunmaktadır. Kömürde baskın olan gaz taşınım mekanizması; kömür rankı, derinlik, çatlak yoğunluğu, maseral içeriği, nem içeriği, yerinde basınç ve sıcaklık gibi faktörlerin etkisiyle belirlenir. Bu nedenlerle belirtilen faktörleri incelemek kömürlerde gaz taşınmasını anlamak için gereklidir (Mohanty and Pal 2017).

Florentin (2012) Bulli kömür damarından aldığı kömür örneklerinde; tane boyutuna, gaz tipine ve sıcaklığa göre adsorpsiyon-desorpsiyon karakteristiğini belirlemiştir. Bu tez kapsamında, kömürde gaz içeriğini belirlemek için adsorpsiyon ve desorpsiyon testleri dolaylı

bir gravimetrik metot ile gerçekleştirilmiştir. Kömür parçacık büyüklüğü, 0,21 mm, 0,30 mm, 1,18 mm, 2,36 mm, 4,75 mm, 6,70 mm, 8,00 mm, 15 mm ve ek olarak 54 mm çapında kömür örneklerinde deneyler yapılmıştır. Deneysel çalışmalarda, kömür örnekleri, 21, 24 ve 28 ° C sıcaklıklarda 500 kPa arttırılmalı olarak 4000 kPa basınca kadar 3 farklı gazın (N₂, CO₂ ve CH₄) basıncına maruz bırakıldı. Florentin (2012) yaptığı deneysel çalışma ile kömürde adsorbe edilen gaz miktarının kuvvetle gaz türüne, adsorpsiyon süresine, sıcaklığa ve kömür tane boyutuna bağlı olduğunu belirtmiştir. Saturasyon süresinin gaz türüne bağlı olarak değiştiği ancak kömür boyutundan bağımsız olduğu belirtilmiştir. Florentin (2012) yaptığı deneylerde her örnekte ve her gaz tipi için adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrileri arasında bir histerezis olduğunu ortaya koymuştur. Adsorbe olarak kömürün yapısında kalan kısmın (atmosfer basıncında) gaz tipine bağlı olarak en yüksek basınçta (4000 kPa) kömürün gaz içeriğinin %20'si ile %50'si arasında değiştiği belirtilmiştir (Florentin 2012).

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Çalışma kapsamında bazı Türk linyitleri toplanmıştır. Toplanan bu örneklerin öncelikle kısa ve petrografik analizleri gerçekleştirilerek karakterize edilmesi amaçlanmıştır.

4.1 KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARI

4.1.1 Linyit Örnekleri

Deneyisel çalışmalarda; ülkemizde halen üretim yapılan ve Şekil 4.1’de yer bulduru haritası verilen;

- Saray,
- Dursunbey,
- Milas-Ekizköy,
- Yatağan,
- Çayırhan,
- Ilgın,
- Ermenek ve
- Gürmin-Merzifon

kömür işletmeleri olmak üzere 8 ayrı ocaktan alınan numuneler üzerinde inceleme yapılmıştır.



Şekil 4.1 Çalışmada kullanılan numunelerin bölgelerini gösterir yerbulduru haritası.

Kimyasal Analizler

Kömür numunelerine yapılan kimyasal analizler ve standartları;

- ❖ nem tayini (ASTM D3173)
- ❖ kül tayini (ASTM D3175)
- ❖ uçucu madde tayini (ASTM D3173)
- ❖ sabit karbon miktarının tayini
- ❖ toplam kükürt analizi (ASTM D3177)
- ❖ kalori/ısı değeri analizi (ASTM D5865)'dir.

Numunelerin kimyasal analiz sonuçları tablolaştırılarak (Çizelge 4.1) verilmiştir.

Çizelge 4.1 Numunelerin kimyasal analiz sonuçları.

Analiz	Saray		Dursunbey		Milas-Ekizköy		Yatağan	
	Orijinal Kömürde	Kuru Kömürde	Orijinal Kömürde	Kuru Kömürde	Orijinal Kömürde	Kuru Kömürde	Orijinal Kömürde	Kuru Kömürde
Toplam Nem (%)	43,52	-	8,76	-	30,92	-	26,32	-
Kül (%)	8,21	14,53	22,68	24,86	9,03	13,07	11,77	15,97
Uçucu Madde (%)	27,09	47,96	33,02	36,19	34,89	50,51	38,78	52,63
Sabit Karbon (%)	21,19	37,51	35,54	38,95	25,16	36,42	23,14	31,40
Toplam Kükürt (%)	2,26	4,01	5,47	6,00	3,18	4,60	2,58	3,50
Üst Isıl Değer (kcal/kg)	2936	5198	4731	5185	3614	5231	3657	4963
Alt Isıl Değer (kcal/kg)	2801	4960	4551	4988	3438	4978	3466	4705

Çizelge 4.1 Numunelerin kimyasal analiz sonuçları (devam ediyor).

Analiz	Çayırhan		İlgın		Ermenek		Gürmin-Merzifon	
	Orijinal Kömürde	Kuru Kömürde	Orijinal Kömürde	Kuru Kömürde	Orijinal Kömürde	Kuru Kömürde	Orijinal Kömürde	Kuru Kömürde
Toplam Nem (%)	26,74	-	38,32	-	16,32	-	2,14	-
Kül (%)	19,52	26,64	23,91	38,77	22,07	26,37	44,06	45,02
Uçucu Madde (%)	28,29	38,62	30,06	48,73	33,04	39,48	28,29	28,91
Sabit Karbon (%)	28,38	38,74	7,71	12,50	28,58	34,15	25,51	26,07
Toplam Kükürt (%)	3,41	4,66	3,48	5,65	3,86	4,61	2,65	2,71
Üst Isıl Değer (kcal/kg)	3601	4915	2024	3282	3867	4621	3521	3598
Alt Isıl Değer (kcal/kg)	3449	4708	1894	3071	3703	3703	3361	3435

Çizelge 4.1'e göre Saray numunesinin toplam nemi %43,52, kuru kömürde kül içeriği %14,53'dur. Numunenin uçucu madde içeriği %47,96, toplam kükürt %4,01'dir. Dursunbey numunesinin toplam nemi %8,76, kuru kömürde kül içeriği %24,86'dir. Numunenin uçucu madde içeriği ise %36,19, toplam kükürt %6,0'dir. Milas-Ekizköy numunesinin ise toplam nemi %30,92, kuru kömürde kül içeriği %13,07 ve toplam kükürt %4,60'dir. Yatağan numunesinin toplam nemi %26,32, kuru kömürde kül içeriği %15,97 ve numunenin uçucu madde içeriği ise %52,63, toplam kükürt miktarı ise %3,50 olarak tayin edilmiştir. Çayırhan numunesi için bu değerleri şöyle özetlemek mümkündür: Toplam nem %26,74, kuru kömürde kül içeriği %26,64, numunenin uçucu madde içeriği %38,62 ve toplam kükürt %4,66'dir. Ilgın numunesinin toplam nemi %38,32, kuru kömürde kül içeriği %38,77, uçucu madde içeriği %48,73 ve toplam kükürt miktarı %5,65'dir. Ermenek numunesinin ise toplam nemi %16,32, kuru kömürde kül içeriği %26,37'dir. Ermenek numunesinin uçucu madde içeriği %39,48 ve toplam kükürt miktarı %4,61 olarak belirlenmiştir. Gürmin-Merzifon numunesinin toplam nemi %2,14, kuru kömürde kül içeriği %45,02'dir. Numunenin uçucu madde içeriği ise %28,91, toplam kükürt %2,71'dir.

Petrografik Analizler

8 farklı linyit numunesinin petrografik bileşimini belirlemek için mikroskobik çalışmalar yapılmıştır. Numunelerin konili kırıcı çıkışı ürünleri el merdanesi ile kademeli şekilde kırılarak 1 mm'lik elekten elenmiş, elek üstü ürüne tekrar merdane ile kırma işlemi yapılarak, bu işlem malzemenin tamamı 1 mm altına geçecek şekilde tekrarlanmıştır. Hazırlanan bu -1 mm'lik ürünlerden blok döküldükten sonra parlatma işlemleri uygulanmış, parlatılmış linyit blokları üzerinde yansıyan ışık altında mikroskobik çalışmalar yapılmıştır. Yapılan mikroskobik çalışmalar sonucunda 8 farklı bölgenin tüvenan numunelerinin petrografik bileşimleri belirlenmiştir.

Petrografik analizler için numunelerin boyutları 1 mm altına indirilmiştir. 2. Aşamada hazırlanan kömür örnekleri özel olarak hazırlanmış bir kalıpta 30 mm çapta ve yaklaşık 20 mm yükseklikte peletler dökülmüştür. Peletlerin hazırlanma aşaması şu şekildedir: 3 g kömür ile 2 g reçinenin bir kapta çubuk yardımıyla homojen bir karışım elde edinceye kadar olarak karıştırılmıştır. Daha sonra katalizör (methlymethacrylate) eklenmiştir. Katalizör tüm

yüzeylere temas edinceye kadar karıştırma işlemine devam edilmiş ve karıştırma bittikten sonra bekletmeden numuneyi kalıp düzeneğine dökülerek preslenmiştir. Presleme işlemi bir ağırlık yardımı ile sıkıştırmaya dayanmaktadır. Daha sonra preslenen kalıp 70 °C’de olan etüvde 15 dakika bekletilip, sonra etüvden çıkartılarak tekrar presleme işlemi yapılmış, daha sonra tekrar etüve bırakılmıştır. Tekrar eden preslemenin amacı tanecikler arası boşlukları azaltmaktır. Bu kez kalıbın etüvde bekleme süresi yarım saattir. Süre dolunca kalıp etüvden çıkartılarak soğumaya bırakılmıştır. Soğuktan sonra kalıptan pelet çıkartılmıştır. Daha sonra kalıba bir sonraki işlem için yağlama ve temizleme işlemi yapılmıştır. Bu işlem her bir numune için tekrarlanmış ve daha sonra parlatma işlemine geçilmiştir. Parlatma işlemlerinde numune yüzeyi, sürekli ıslatılan parlatma makinesinde sırası ile 200, 400, 600, 800, 1000, 1200 numaralı silisyum karbür ile düzeltilmiştir. Bu işlemlerden sonra 3, 1, 0.3, 0.05 µm boyutlu alüminyum oksit tozları ile parlatılmıştır. Peletlerin yüzeylerinde çizik olmaması yansıtma ölçümlerinde yanılmalara neden olmaması açısından önemlidir. Petrografik analizler alttan ve üstten aydınlatmalı ZeissAxioplan Mikroskop ve MPM İşletim Sistemli düzenek kullanılarak yapılmıştır. Ölçümlerde monokromatik ışık kaynağı ile 50x yağ imersiyon objektifi ve 10x oküler kullanılmıştır. Parlatılmış kömür peletleri üzerinden 500 tane sayım yapılarak petrografik bileşenler belirlenmiştir. Numunelerin vitrinit, liptinit, inertinit, semifüzinit gibi maseralleri, pirit ve mineral madde içerikleri mikroskop ile sayılmış olup, sonuçlar Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2 Tüvenanlarda yapılan petrografik analiz sonuçları.

Petrografik Bileşen	Saray	Dursunbey	Milas-Ekizköy	Yatağan	Çayırhan	İlgın	Ermenek	Gürmin- Merzifon
	% Miktar (Hacimce)	% Miktar (Hacimce)	% Miktar (Hacimce)	% Miktar (Hacimce)	% Miktar (Hacimce)	% Miktar (Hacimce)	% Miktar (Hacimce)	% Miktar (Hacimce)
Vitrinit	74,80	84,80	86,40	49,60	79,20	32,80	77,60	67,20
Liptinit	3,60	0,40	4,80	3,20	4,40	3,20	4,80	5,60
İnertinit	4,40	0,00	0,80	2,00	1,20	1,60	2,40	1,20
Semifüzinit	5,20	0,00	0,00	2,00	2,80	0,00	4,00	0,40
Pirit	3,20	4,80	3,20	4,40	4,40	5,60	6,40	4,80
Mineral madde	8,80	10,00	4,80	38,80	8,00	56,80	4,80	20,80

Petrografik çalışmalar sonucunda Saray tüvenan numunesinin yaklaşık olarak %82 oranında reaktif bileşenlerden oluştuğu görülmektedir. Çizelge 4.2’de görülebileceği üzere petrografik analizlerde azınsanmayacak kadar pirit ve serbest mineral görülmüştür. Tüvenan numunede pirit bileşeni %3,20 olarak tayin edilmiştir.

Dursunbey örneğinde ise tüvenan numunesinin yaklaşık olarak % 85 oranında reaktif bileşenlerden oluştuğu görülmektedir Tüvenan numunede pirit miktarı % 4,80 olarak belirlenmiştir.

Milas-Ekizköy tüvenan numunesinin yaklaşık olarak % 90 oranında reaktif bileşenlerden oluştuğu görülmektedir Çizelge 4.2’de tüvenan numunede pirit miktarının % 3,20 olduğu ve mineral madde miktarının tüvenan numunede %4,80 olduğu görülmektedir.

Yatağan tüvenan numunesinin reaktif bileşeni yaklaşık olarak %49 ve mineral madde içeriği %38,80 olarak bulunmuştur. Tüvenan numunede pirit bileşeni ise %4,40 olarak tespit edilmiştir.

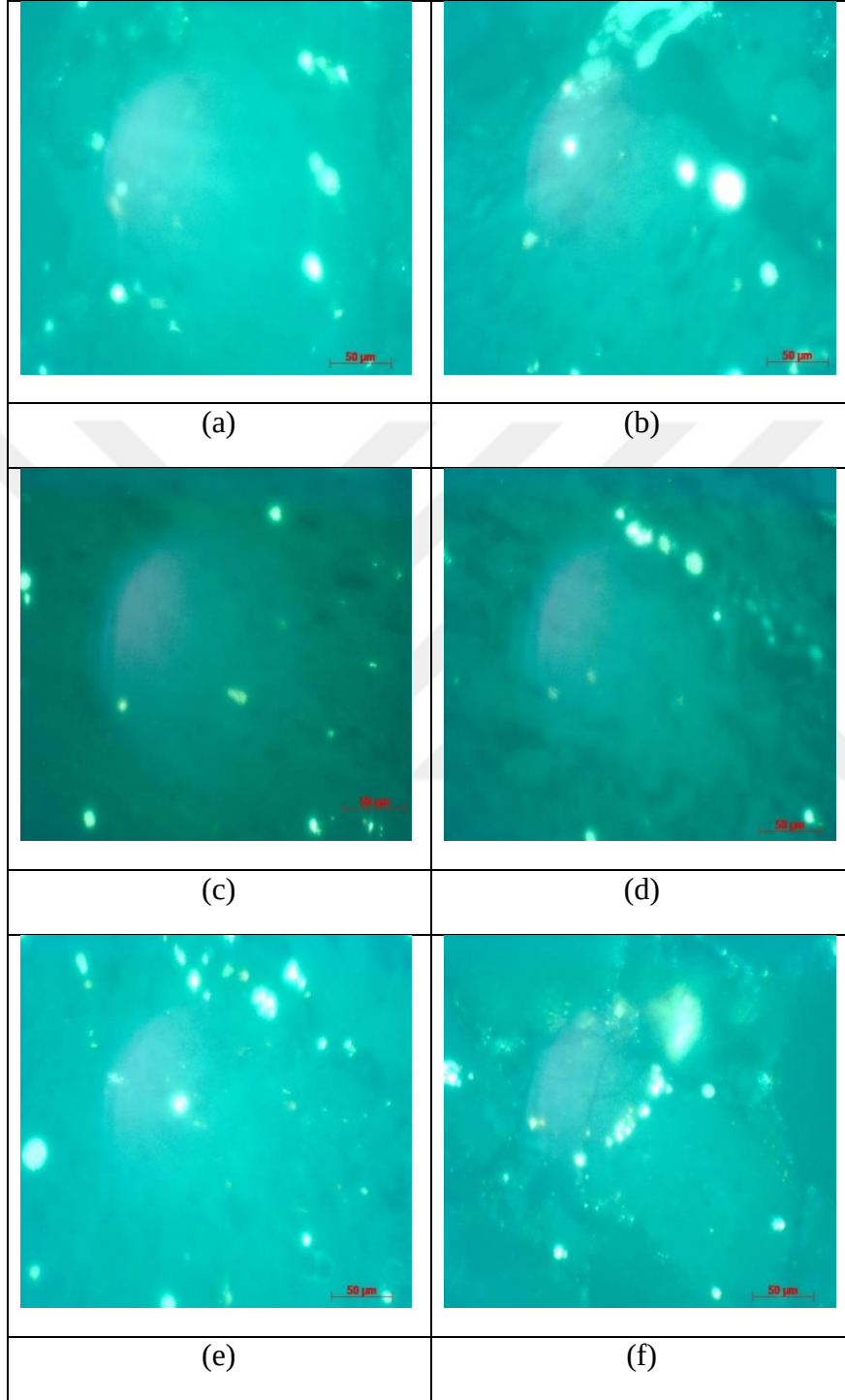
Çayırhan tüvenan numunesinin vitrinit içeriği %79,20 olarak tespit edilmiş ve %84 oranında reaktif bileşenden oluştuğu belirlenmiştir. Mineral madde içeriği tüvenan numunede %8,00 olup pirit %4,40 seviyelerindedir.

Ilgın tüvenan numunesinin toplam reaktif bileşenleri %35,47 olarak belirlenirken petrografik analizler sonucu tüvenan numunede %56,80 mineral madde içeriği tespit edilmiştir. Tüvenan numunenin %32,80’lik kısmını vitrinit oluştururken, %5,60’lık kısmını pirit oluşturmaktadır.

Ermenek tüvenan numunesinin % 84 oranında reaktif bileşenlerden oluştuğu görülmektedir. Pirit ve mineral madde içeriği sırasıyla %6,40 ve %4,80 olduğu belirlenmiştir. Tüvenan numunenin %77,6’lık kısmı vitrinitten oluşmaktadır.

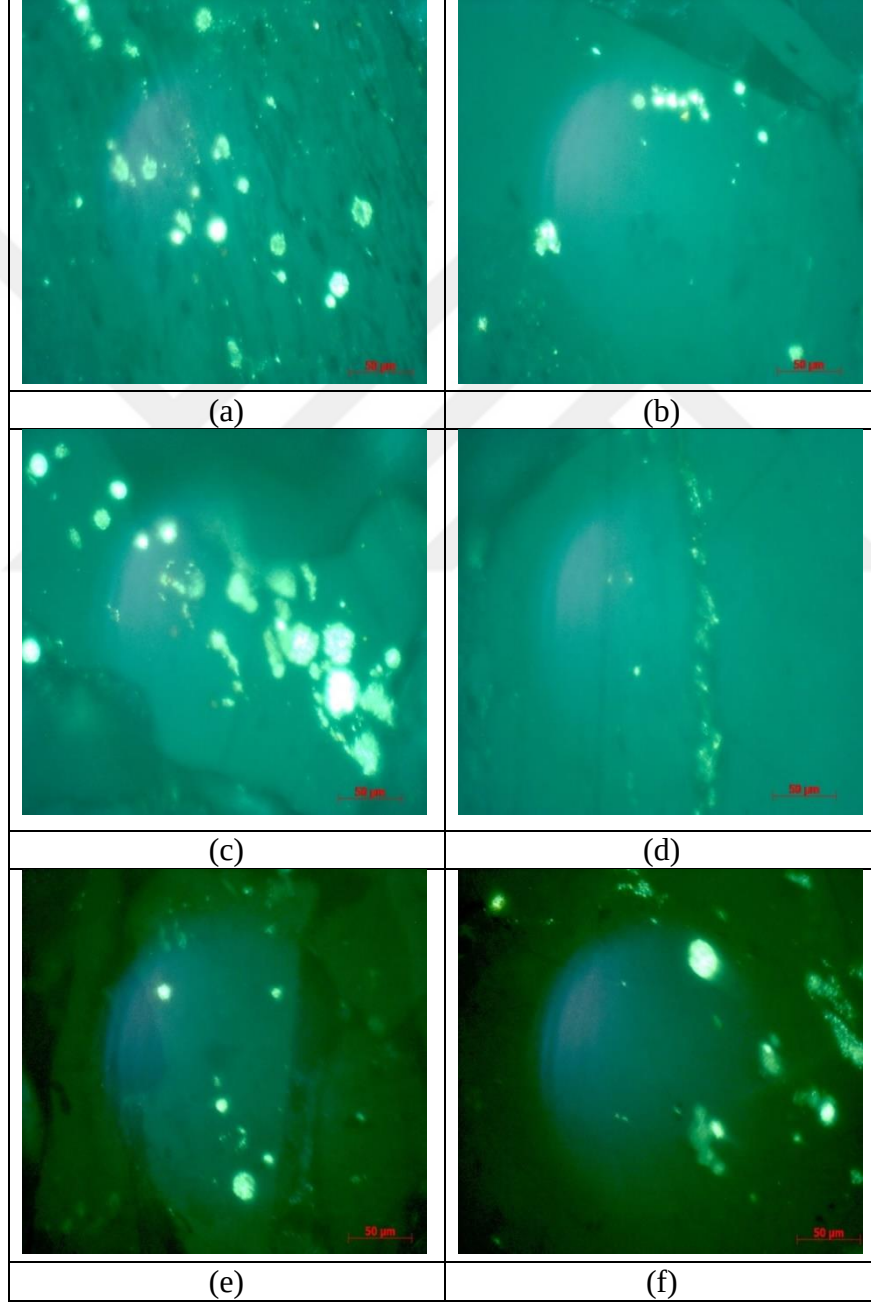
Gürmin-Merzifon tüvenan numunesinin yaklaşık olarak % 72 oranında reaktif bileşenlerden oluştuğu görülmektedir. Tüvenan numunede vitrinit %67,20 olarak bulunurken, pirit %4,80 mineral madde ise %20,80 olarak tespit edilmiştir.

Numunelerin 1.60 g/cm^3 yüzen örnekleriyle mikro fotoğraflar çekilmiştir ve bu mikro petrografik fotoğraflar şekil 4.2 ile şekil 4.9 arasında verilmiştir.



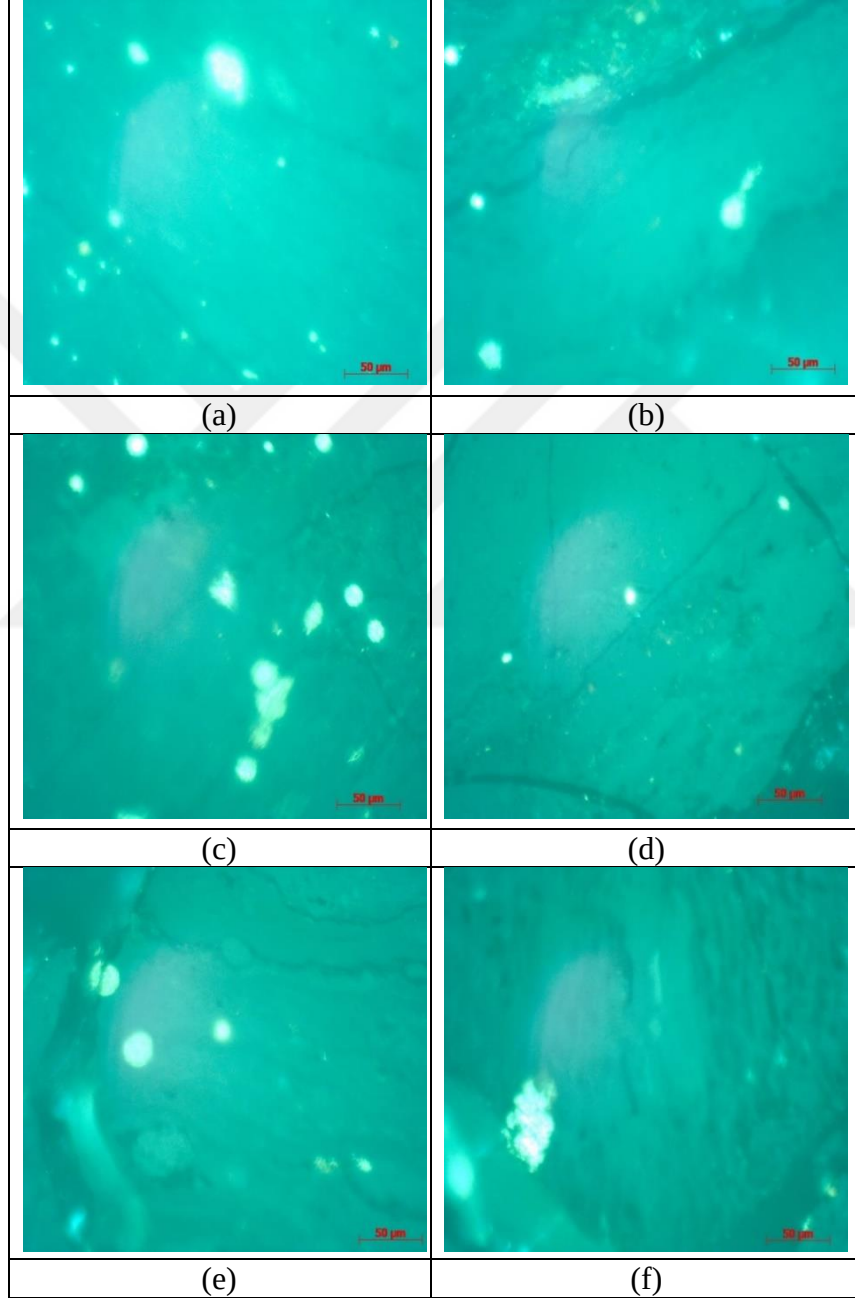
şekil 4.2 Saray $1,60 \text{ gr/cm}^3$ yoğunlukda yüzen ürününün mikro fotoğrafları.

Şekil 4.2’de Saray numunesine ait mikroskop görüntüleri verilmiştir. Numunenin genelinde fromboidal pirit taneleri ve ince pirit taneleri gözlenmekte olup bu piritlerin çoğunlukla vitrinit maseralleri üzerine çatlaklara ve porlara yerleşmiş olarak bulunduğu gözlemlenmiştir. Rombusal ve dissemine piritlere çok nadir olarak karşılaşılmış olsa da daha çok fromboidal tipi piritler gözlemlenmiştir. Örnekte çatlak dolgusuna ve vitrinit maserali porları üzerine yerleşmiş fromboidal ve ince pirit taneleriyle de karşılaşılmıştır.



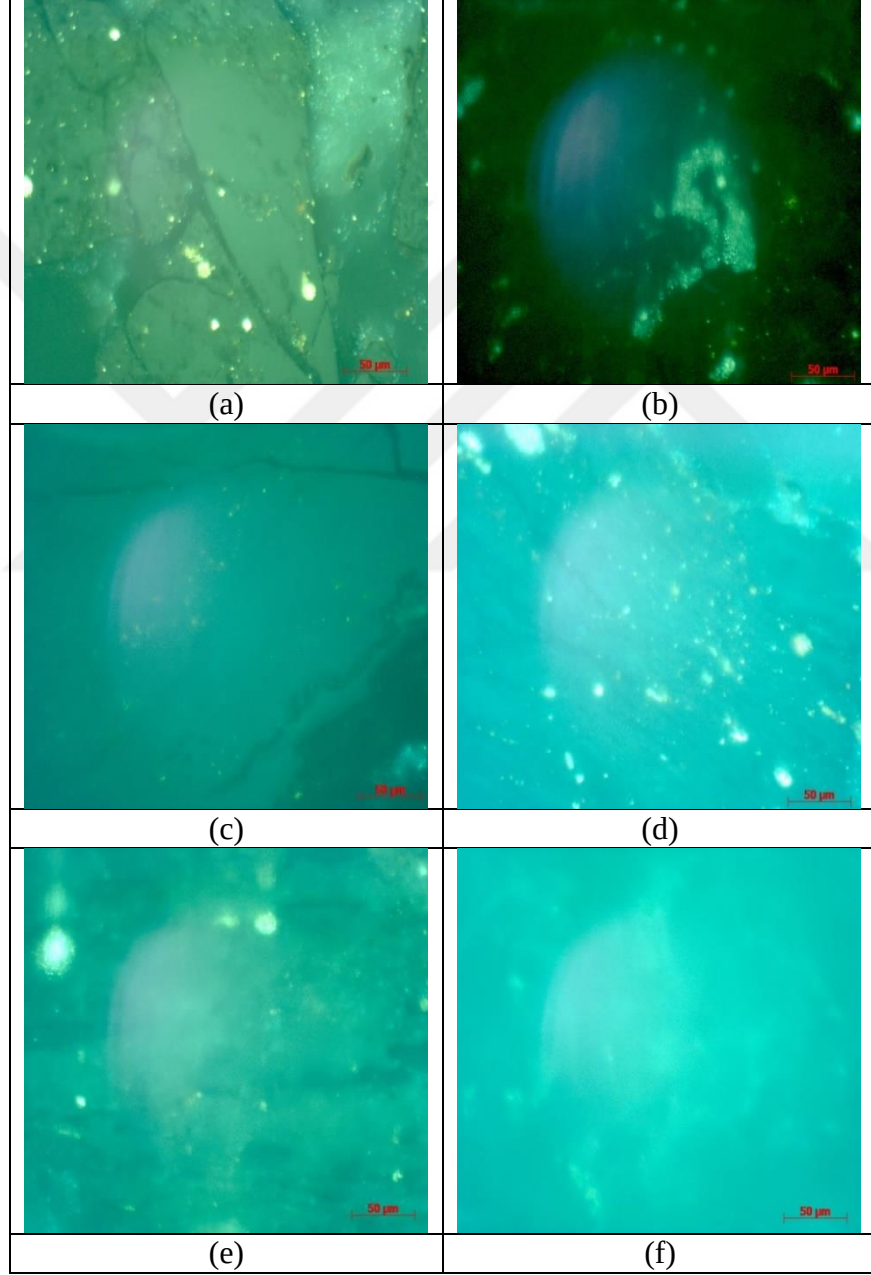
Şekil 4.3 Dursunbey 1,60 gr/cm³ yoğunlukda yüzen ürününün mikro fotoğrafları.

Şekil 4.3'te Dursunbey numunesine ait mikroskop görüntüleri verilmiştir. Örneğin genelinde fromboidal pirit taneleri gözlenmekte olup bu pirit tanelerinin çoğunlukla vitrinit maseralleri üzerine yerleşmiş bir kısmının da çatlak dolgusuna yerleşmiş olarak bulunduğu gözlemlenmiştir. Dissemine piritlere yer yer rastlanılmış bunların da vitrinit maserali üzerinde yer aldığı belirlenmiştir. Çatlak dolgusunda ve boşluklarda fromboidal pirit taneleriyle de karşılaşmıştır.



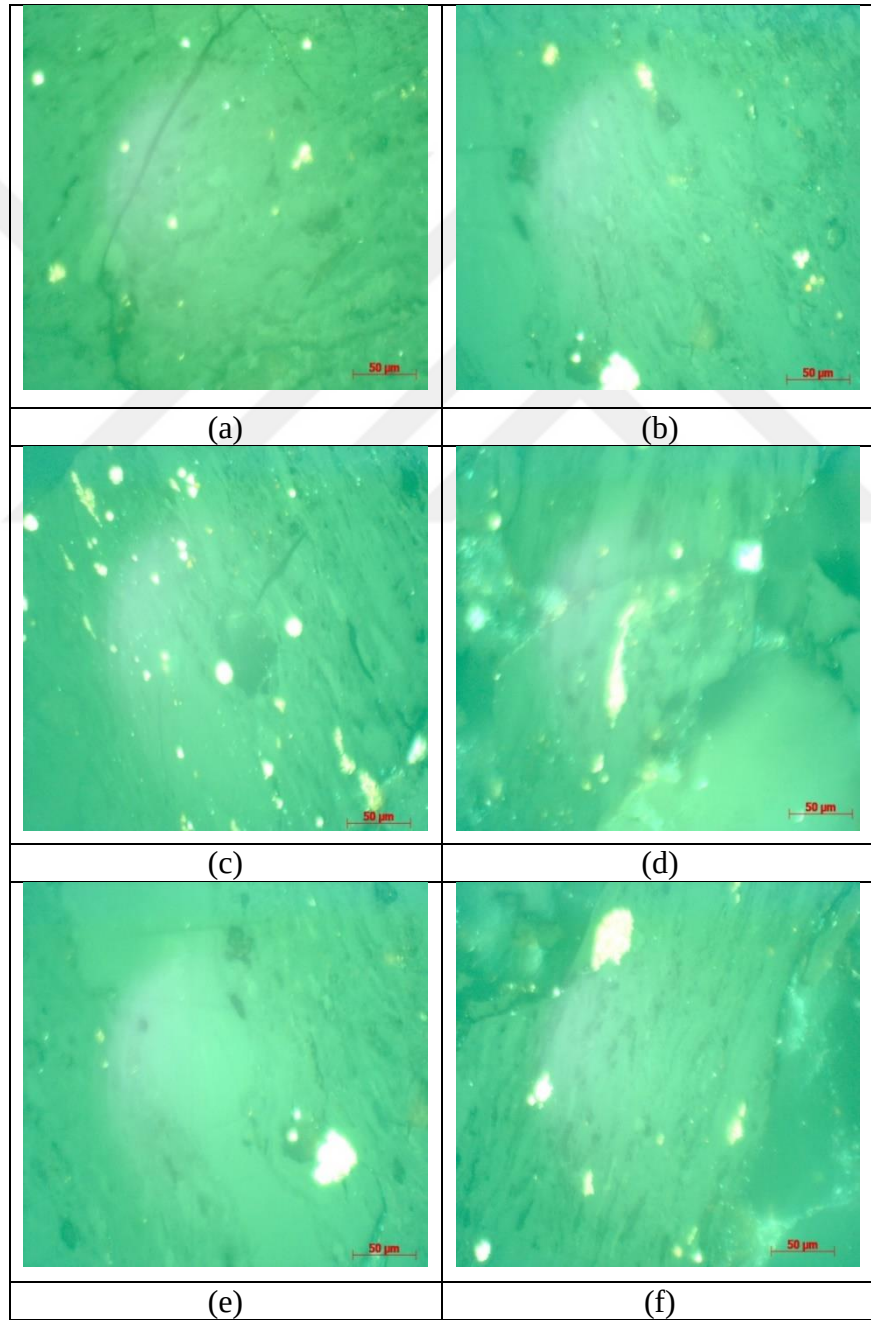
Şekil 4.4 Milas-Ekizköy 1,60 gr/cm³ yoğunlukda yüzen ürününün mikro fotoğrafları.

Şekil 4.4'te, Milas-Ekizköy numunesi genelinde dissemine ve fromboidal pirit taneleri gözlenmiş olup bunların da çoğunlukla vitrinit maseralleri ve çatlak dolgusu üzerine yerleşmiş olduğu gözlemlenmiştir. Rombusal pirit tipi gözlemlenmezken dissemine olarak yerleşmiş piritlere azımsanmayacak ölçüde rastlanılmıştır. Nadir olarak ince ve iri denebilecek piritler mevcutken çatlak dolgusuna yerleşmiş fromboidal pirit taneleriyle de karşılaşılmıştır.



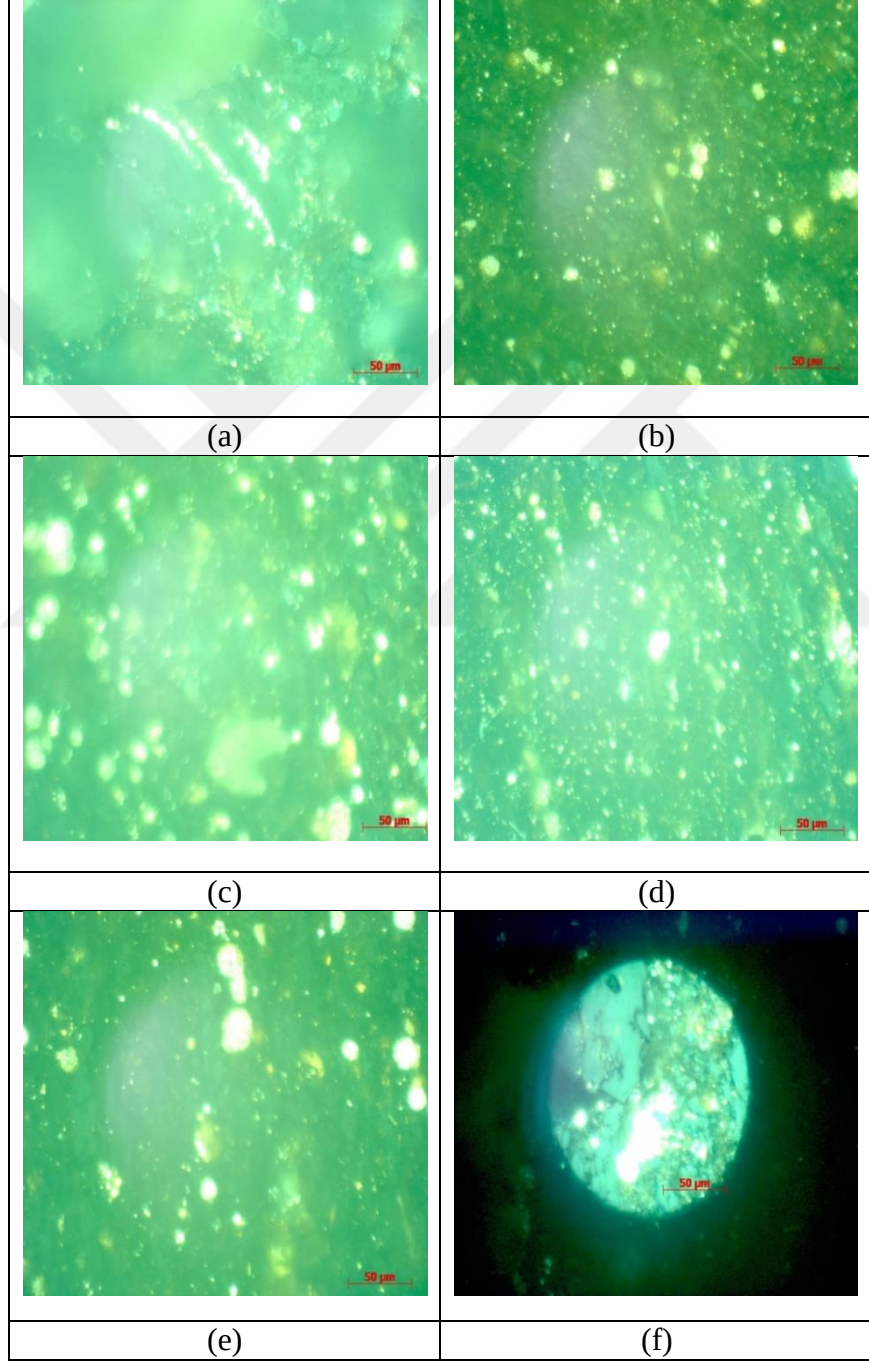
Şekil 4.5 Yatağan 1,60 gr/cm³ yoğunlukda yüzen ürününün mikro fotoğrafları.

Şekil 4.5'te, Yatağan numunesine ait mikroskop görüntüleri verilmiştir. Bu görüntüler incelendiğinde örneğin genelinde grain tipi pirit taneleri bolca bulunmakta olup bu pirit tanelerinin çoğunlukla vitrinit maseralleri üzerine yerleşmiş olarak bulunduğu gözlemlenmiştir. Küçük taneler ve disemine olarak yerleşmiş piritlere yer yer rastlanılmış ve bunların da vitrinit maserali üzerinde yer aldıkları belirlenmiştir. Küçük pirit taneleri örnek üzerinde sıkça göze çarpmaktadır. Örnek üzerinde çatlak dolgusuna ve çoğunlukla da vitrinit maserali üzerine yerleşmiş fromboidal pirit taneleriyle de azımsanmayacak sayıda karşılaşmıştır.



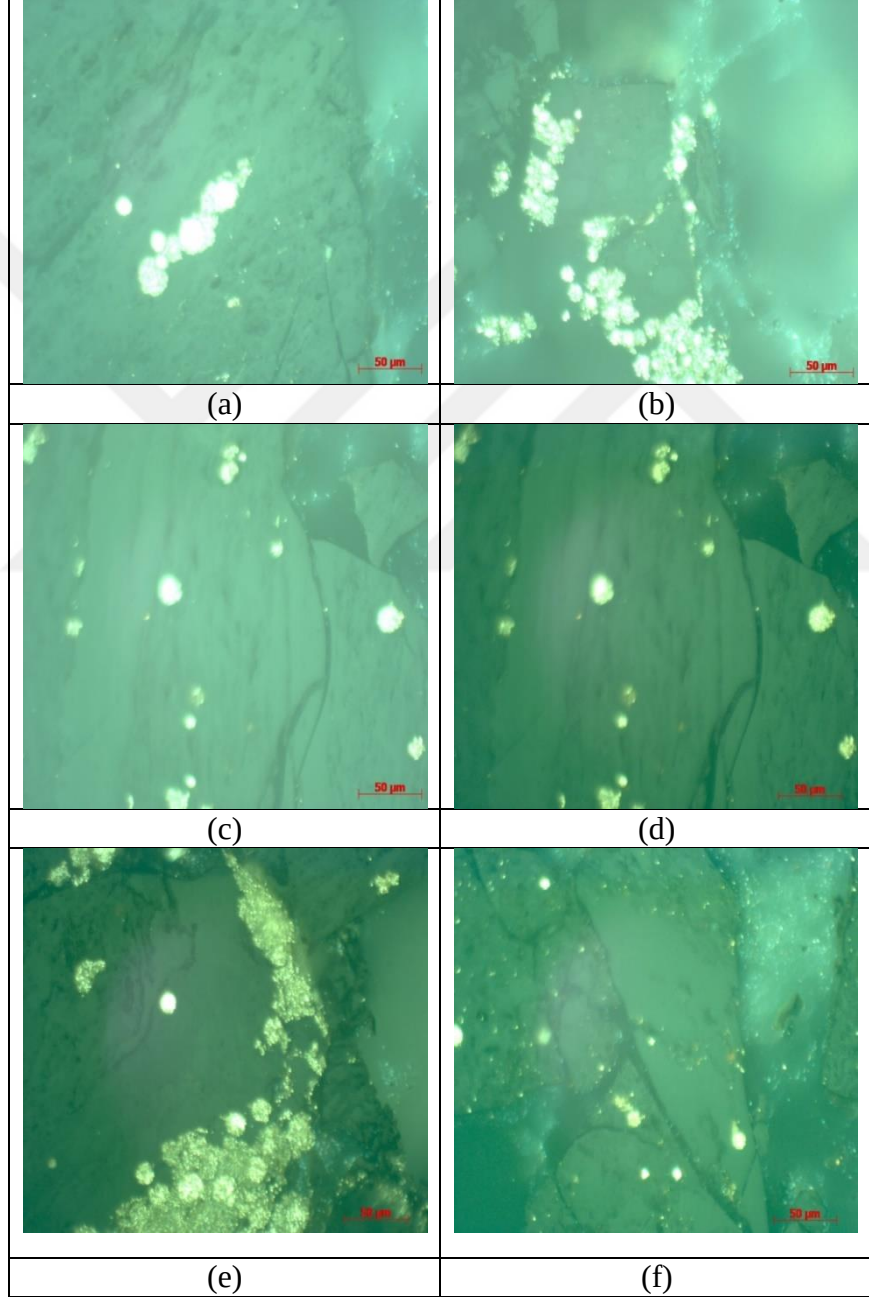
Şekil 4.6 Çayırhan 1,60 gr/cm³ yoğunlukda yüzen ürününün mikro fotoğrafları.

Şekil 4.6'da, Çayırhan numunesi genelinde fromboidal pirit taneleri gözlenmekte olup bu piritlerin çoğunlukla vitrinit maseralleri üzerine yerleşmiş olarak bulunduğu gözlemlenmiştir. Rombusal ve dissemine olarak yerleşmiş piritlere çok az sayıda rastlanılmıştır. Çok nadir olarak küçük taneli ve dissemine tipi pirit taneleri örnek üzerinde göze çarpmakta olup çatlak dolgusuna yerleşmiş piritler de gözlemlenmiştir.



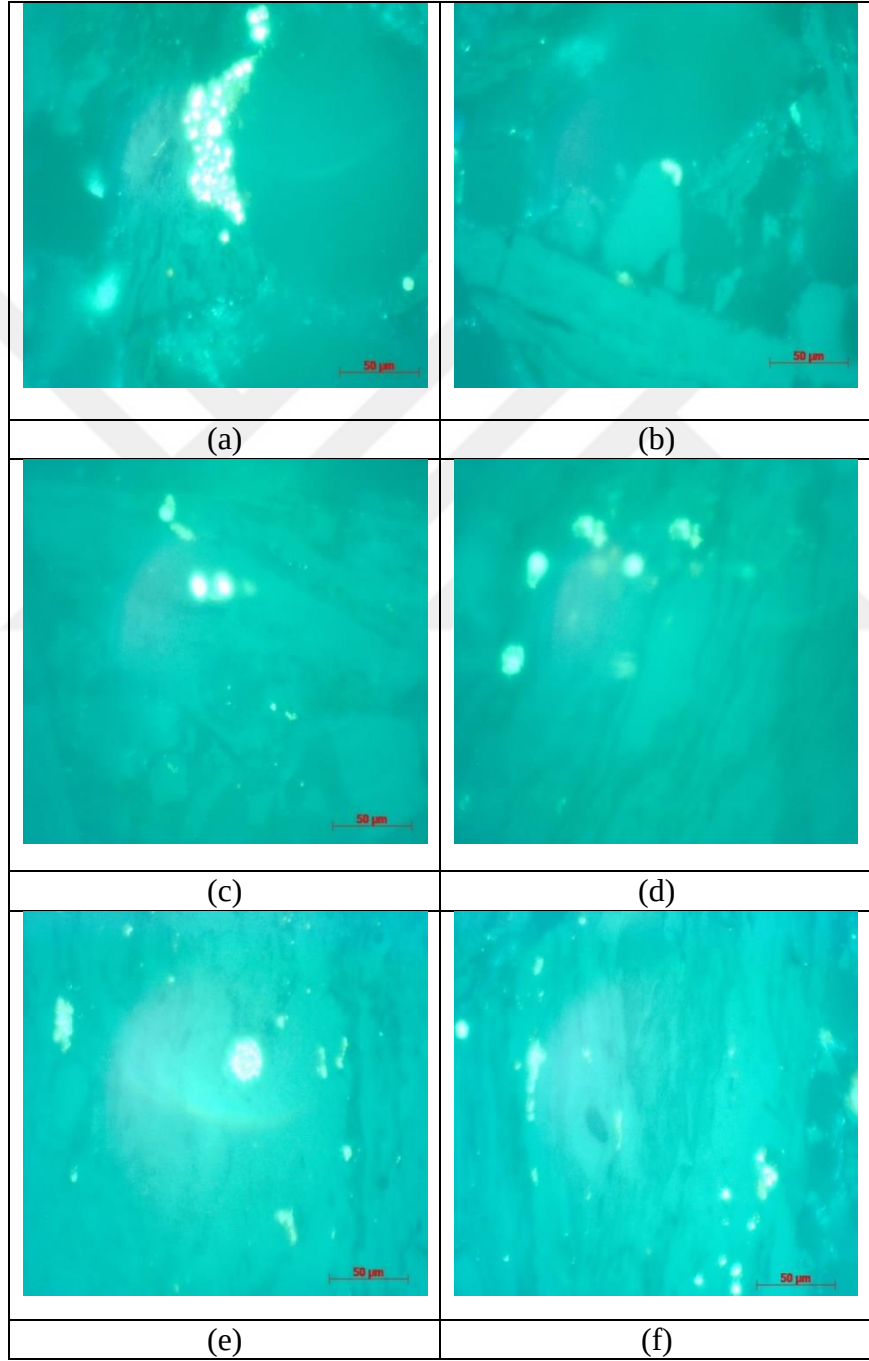
Şekil 4.7 Ilgın 1,60 gr/cm³ yoğunlukda yüzen ürününün mikro fotoğrafları.

Şekil 4.7’de, Ilgın numunesi genelinde fromboidal pirit taneleri gözlenmektedir. Bu piritlerin çoğunlukla vitrinit maseralleri üzerine ve mineral maddelerin üzerine yerleşmiş olarak bulunduğu gözlemlenmiştir. Rombusal pirit tiplerine gözlemlenmemiştir. Dissemine olarak yerleşmiş piritlere çoğunlukla rastlanılmış ve bunların da vitrinit maserali üzerinde yer almakta olduğu gözlemlenmiştir. Çatlak dolgusuna yerleşmiş pirit taneleriyle de karşılaşmıştır.



Şekil 4.8 Ermenek 1,60 gr/cm³ yoğunlukda yüzen ürününün mikro fotoğrafları.

Şekil 4.8’de, Ermenek numunesi genelinde vitrinit maseralleri üzerine yerleşmiş olarak bulunan fromboidal pirit taneleri gözlemlenmiştir. Vitrinit maseralı üzerinde rombusal ve dissemine olarak yerleşmiş piritlere yer yer rastlanılmıştır. Nadir olarak küçük taneli piritler örnek üzerinde göze çarpmaktadır. Çatlak dolgusuna yerleşmiş fromboidal pirit taneleriyle de karşılaşmıştır.

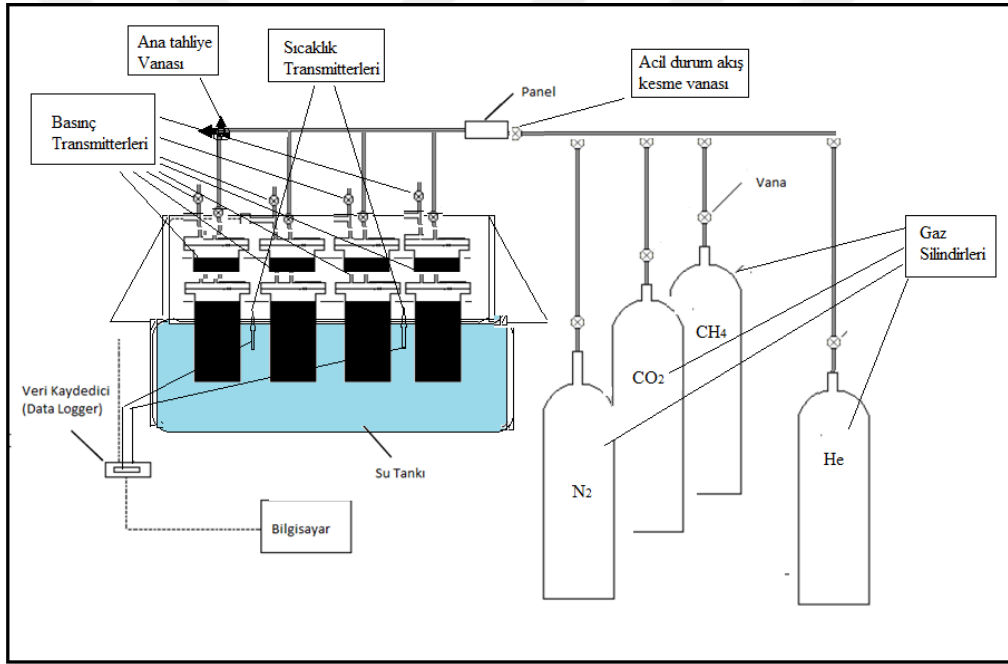


Şekil 4.9 Gürmin-Merzifon 1,60 gr/cm³ yoğunlukda yüzen ürününün mikro fotoğrafları.

Şekil 4.9’da, Gürmin-Merzifon numunesine ait mikroskop görüntüleri verilmiştir. Bu görüntüler incelendiğinde örneğin genelinde fromboidal, dissemine ve rombusal pirit taneleri gözlenmektedir. Rombusal ve dissemine olarak yerleşmiş piritlere azımsanmayacak miktarda rastlanılsa da bunlar da fromboidal pirit taneleriyle birlikte vitrinit maserali üzerinde yer almaktadır. Nadir olarak küçük taneli piritler örnek üzerinde göze çarpmaktadır. Örnek üzerinde çatlak dolgusuna yerleşmiş pirit taneleriyle de karşılaşılmasıdır.

4.2 ADSORPSİYON & DESORPSİYON DENEY SETİ

Adsorpsiyon & desorpsiyon deneyleri Şekil 4.10’da verilen şematize edilmiş deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.10 Şematize edilmiş deney seti.

Reaktör olarak nitelendirdiğimiz örnek koyma kanisterleridir. Bu reaktörler özel yapım 6 vida ile kapaklı ve kapak kısmında iki çıkışı olan deney tüpleridir. Bu reaktörlerden 8 adet yaptırılmıştır.

Reaktörlerde, vidaların sökülmesiyle kapakları açılarak farklı boyutlardaki örnekler çalıştırılmaktadır. Örnek ilave edilen reaktörler bir sabit sıcaklıktaki su banyosu içine (Şekil 4.11) konulur.



Şekil 4.11 Özel yapım su banyosu.

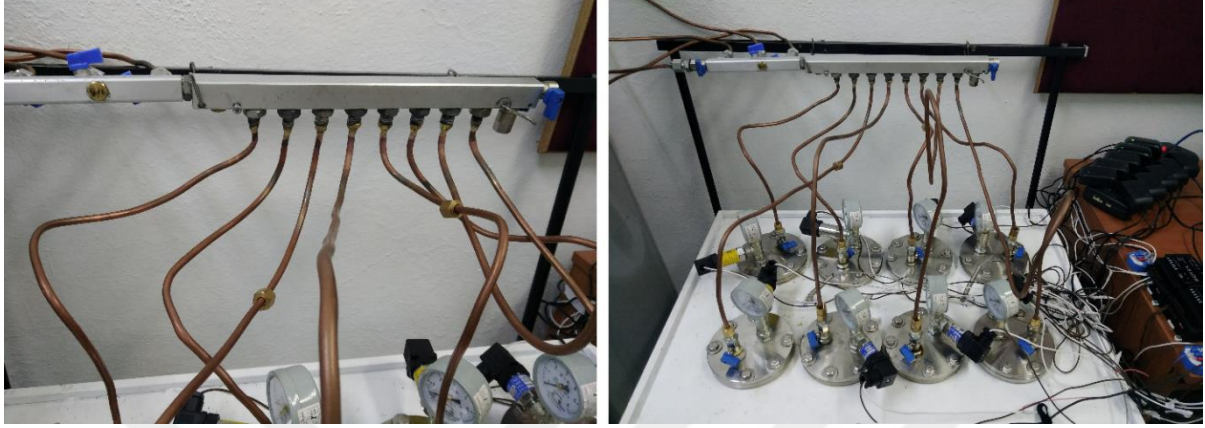
Reaktörlerin su banyosuna konulmasının sebebi sıcaklığın değişimini olabildiğince küçük bir aralıkta tutmaktır. Özel yapım 8 reaktörlük su banyosu ve reaktörlerin üzerine konulmuş hali Şekil 4.12’de verilmiştir.



Şekil 4.12 Reaktörlerin Su banyosunda bulunduğu durum, üstten görünüm.

Özel yapım reaktörler ve özel yapım su banyosundan sonra sıra bağlantılardadır. Bağlantı için manifold olarak nitelendirebileceğimiz 10 ayrı çıkışı olan bir kolektör kullanılmıştır. Bu kolektörün ağız açıklıkları bakır borular ve vanalar düşünülerek standart 1/4 olacak şekilde talep edilmiştir. Şekil 4.13’te de görüleceği üzere bakır borular 1/4 nipeller ve vanalarla manifolda bağlanmış ve diğer çıkışları reaktörlere girecek şekilde hizalanmıştır. Ancak burda dikkate alınması gereken husus sızdırmazlığı sağlamaktır. İlk denemelerde eklentilerle manifolda bağlanan bakır borularda ve bu eklentilerde gaz sızıntısı fark edilmiştir. Bu nedenle manifold bağlantıları eklentisiz bir tek niple yapılmış ve bakır boru niple kaynatılmıştır. Dolayısıyla manifolda giren gaz akışı reaktörlere kadar aynı basınçla yayılacaktır. Burda

manifold bünyesinde vanaların olmaması bir dezavantaj gibi gözükse de manifolda daha sonra gösterilecek olan gaz vanalarıyla kontrolü ve sızdırmazlığı birlikte sağlanmış ve avantajlı hale dönüştürülmüştür. Şekil 4.13'te bu bağlantılara ait görsel verilmiştir.



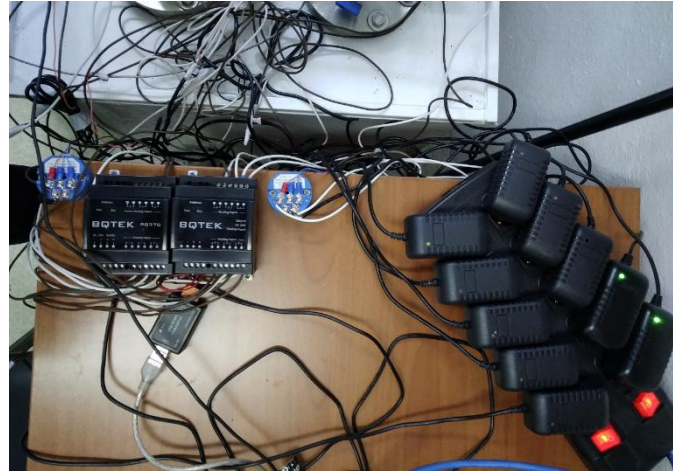
Şekil 4.13 Deney Seti bağlantı şematizması.

Bu aşamada her bir reaktöre basınç transmitteri ve basınç saati sabitlenmiştir. Basınç saatleri 0-4,0-6 ve 0-10 MPa çalışma aralıklarında 12 adet tedarik edilmiştir. Öncelikle düşük basınçlarda 0-40 bar çalışılacağı öngörülerek 8 adet reaktöre 0-4 ve 0-6 MPa olanlar takılmıştır. Basınç saatleriyle reaktörlere basılan gaz hızlı bir şekilde okunabilmektedir ve basınç transmittlerinin kalibrasyonu için ayrıca bir kalibrasyona ihtiyaç duyulacağı düşünülmüştür. Basınç transmitteri ise 4-20 mA çıkış sinyali gönderebilen, 0-400 bar ve 0-250 bar aralığında çalışma özelliği olacak şekilde seçilmiş ve tedarik edilmiştir. Çinden (0-400 bar) ve yerli tedarikçilerden (0-250 bar) tedarik edilen basınç transmittlerinin sinyallerinin yine yerli bir tedarikçiden tedarik edilen analog çeviriciyle okunabilmektedir. Şekil 4.14'te bir kanister üzerinde basınç saati ve basınç transmitteri görülmektedir. Analog çevirici 4 - 20 mA arasındaki akım değerlerini reaktörlere verilen gaz basıncının değişmesiyle milisaniye hassasiyetinde okuyabilmektedir. Bu kapsamda Modbus Poll yazılımı kullanılmış ve analog çevirici RS485 ile bilgisayara bağlanmıştır. Her bir basınç transmitterinin bağlantısı reaktörlere ve analog çeviriciye yapıldıktan sonra yüksüz durumlar Modbus Poll üzerinden okunmuş ve loglanmıştır. Bu kapsamda 2 adet 6 kanallı analog çevirici toplamda 12 adet 4-20 mA akımı okuyabilecek şekilde tedarik edilmiştir. Sistemde basıncın basınç transmitteri ile anlık olarak okunup loglanmasının yanında bir de sıcaklık değerlerinin anlık olarak okunabilmesi gerekmektedir. Adsorpsiyon sürecinde sıcaklık etkisi oldukça fazladır ve bu nedenle su banyosuna gömülen iki adet sıcaklık sensörü (0-200 C) çalışan Pt100 tedarik edilmiş ve analog çeviriciye bağlanmıştır. Şekil 4.15'te analog çevirici, bir reaktöre bağlanmış

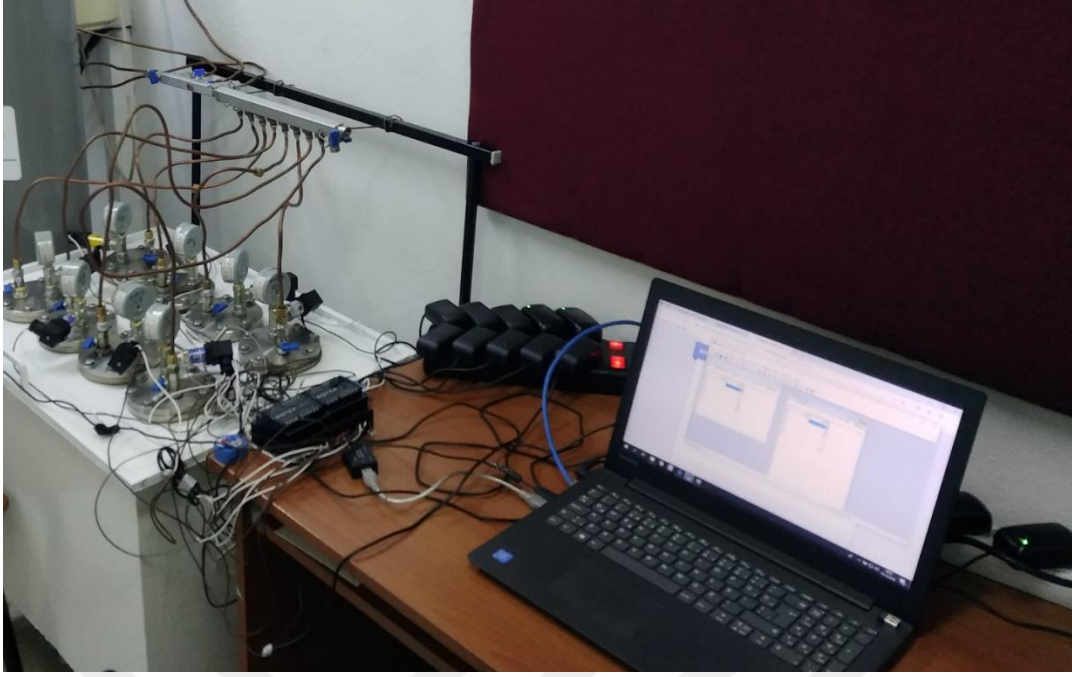
basınç saati ve basınç transmitteri ve kablolarla bütün hepsinin bağlanmış halini içeren bir görsel verilmiştir. Şekil 4.16’da ise reaktörler, su banyosu, analog çeviriciler, adaptörler ve bilgisayardan çalışır durumda bir görünüm verilmiştir.



Şekil 4.14 Basınç saati ve basınç transmitteri sabitlenmiş bir reaktör görünümü (Su banyosu içinde)

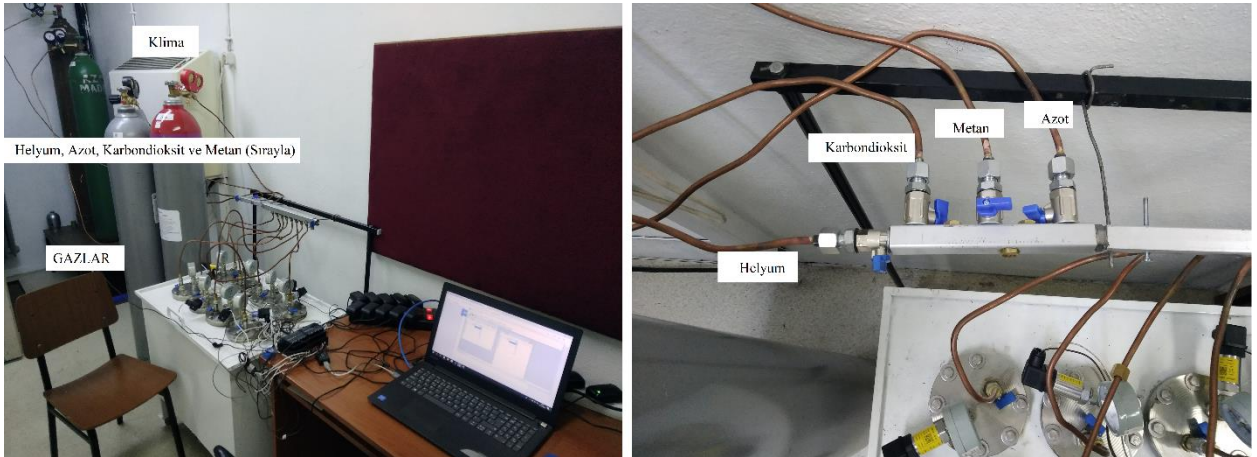


Şekil 4.15 Analog Çevirici (2 adet), Sıcaklık transmitteri (2 adet) ve adaptörler.



Şekil 4.16 Reaktörler, su banyosu, analog çeviriciler, adaptörler ve bilgisayardan çalışır durumda bir görünüm.

Çalışma kapsamında Azot, Helyum, Karbondioksit ve Metan gazları ve bağlantıları gerekmiştir. Yüksek basınca (45 bar) uygun regülatörlerle laboratuvarımızda mevcut olmayan metan ve karbondioksit tüpleri alınmış ve gerekli bağlantılar yapılmıştır. Sistemin bütün hali (Laboratuvar) Şekil 4.17’de verilmiştir.



Şekil 4.17 Laboratuvar, su banyosuna gömülü kanisterler, bilgisayar ve gazlar (solda), gazlar ve bağlantıları (sağda).

Metan gazı ve karbondioksit gazı sistemin yakınında tutulmuştur. Özellikle metan gazı ile ilgili hızlı müdahale gerektiren durumlar için deney düzeneğinden uzak olmaması önemli

olabilecektir. Bunun yanında su banyosunun hem önünde basınç saatlerini okuyabilecek bir webcam konulmuş ve deney seti 24 saat gözlemlenebilmiştir.

Son olarak oluşturulan laboratuvarın dışardan bir görünümü Şekil 4.18’de verilmiştir.



Şekil 4.18 Laboratuvarın dışardan görünümü.

4.3 ADSORPSİYON & DESORPSİYON DENEYLERİ

Adsorpsiyon desorpsiyon deneyleri Şekil 4.10’da verilen düzende yapılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri için öncelikle kömür örnekleri kanisterlere yerleştirilmiştir. Kömür örnekleri kanister hacminin %95’ini kaplayacak şekilde yerleştirilmiş ve kanister boş ve örnekle birlikte tartılarak kanistere konulan kömür örneğinin ağırlığı belirlenmiştir. Kanisterler 6 vidalı kapağıyla birlikte sabitlenerek su banyosuna yerleştirilmiştir. Basınç saati ve basınç transmitteri kanister kapağında yer almaktadır ve örneğin ağırlığı, kanister ve kanister kapağı olmak üzere üç tartım da not edilmiştir. Gerekli bağlantılar (Şekil 4.10) yapıldıktan sonra 5,

10, 15, 20, 25, 30, 34 ve 38 bar basınçlarda azot karbondioksit ve metan gazları kanisterlere basılmıştır. Bu aşamadan daha öncesinde ise kanisterlerin içinde örnek varken helyum gazı basılmış ve örneklerin bulunduğu kanisterin boş hacmi belirlenmiştir. Kanisterler “Kanister 1,2,3,...8” olarak kodlanmış ve her bir kanistere konulan örnek ismi ve örnek miktarı not edilmiştir. Çizelge 4.3’te kanisterlerde bulunan örneklerin isimleri ve örnek miktarları verilmiştir.

Çizelge 4.3 Kanisterlerde bulunan örneklere ait bilgiler.

Kanister Kodu	Örnek Adı	Örnek Miktarı (kg)
Kanister 1 (c.1.0)	Dursunbey	0.420
Kanister 2 (c.1.1)	Saray	0.475
Kanister 3 (c.1.2)	Milas-Ekizköy	0.480
Kanister 4 (c.1.3)	Ermenek	0.450
Kanister 5 (c.1.4)	İlgın	0.450
Kanister 6 (c.2.0)	Gürmin-Merzifon	0.450
Kanister 7 (c.2.1)	Çayırhan	0.450
Kanister 8 (c.2.2)	Yatağan	0.475

Çizelge 4.3’te verilen bilgiler (örnek miktarı) hesaplama tablolarında (Ek Açıklamalar) ayrıca verilmiştir. Boş hacim miktarı helyum gazı ile ölçülmüştür. Sabit sıcaklık koşullarında her bir kanistere 20 bar helyum gazı basılmıştır. Helyum gazı basılan kanisterlerde herhangi bir basınç değişimi izlenmemiştir. Helyum gazı ile yoğunluk ölçümleri de yapıldığı bilinmektedir. Helyum gazı doldurulan kanisterler sıcaklık koşulları değiştirilmeden boşaltılmıştır. Ancak boşaltılmadan önce kanister içine dolan hacim, ağırlık farkından ve ideal gaz denkleminde faydalınalarak hesaplanmıştır. Bu amaçla daha öncesinde her bir kanister helyum gazı öncesinde kapaklı olarak tartılmış ve sonrasında helyum gazı ile dolu kanisterler tartılmış ve tartım sonuçları not edilmiştir. Bu tartım sonuçları ve kanister içindeki helyum gazı miktarları Çizelge 4.4’te verilmiştir.

Çizelge 4.4 Tartım sonuçları ve ve kanister içindeki helyum gazı miktarları

Kanister Kodu	Kanister Tartımı (Örnek ve Helyum gazı ile doldurulmuş, kapaklı) A	Kanister Tartımı (Örnek varken ve helyum gazı basılmadan önce, kapaklı) B	Helyum gazı miktarı (20 bar helyum gazının kanisterde oluşturduğu ağırlık farkı) Fark (A-B)
Kanister 1 (c.1.0)	3158.2	3149.4	8.8
Kanister 2 (c.1.1)	3268.7	3260.7	8.0
Kanister 3 (c.1.2)	3295.7	3287.4	8.3
Kanister 4 (c.1.3)	3271.5	3262.9	8.6
Kanister 5 (c.1.4)	3299.9	3291.5	8.4
Kanister 6 (c.2.0)	3177.9	3169.7	8.2
Kanister 7 (c.2.1)	3179.2	3167.8	11.4
Kanister 8 (c.2.2)	3205.0	3192.6	12.4

Belirlenen (Çizelge 4.4) bu fark değerler ideal gaz denkleminde faydalanılarak helyum gazının 20 barlık basınçta kanister içinde kapladığı hacim belirlenmiştir. Bu aşamada kanisterlere 20 bar basınç uygulanmıştır, bunun nedeni kanisterde 20 bar basınçtaki helyumun kanisterin (örnek ile dolu) ağırlığında gözlemlenebilir ve tartılabilir farka neden olabileceği öngörüsüdür. Çizelge 4.4'te ki değerler incelendiğinde 20 bar da helyum gazının gözlemlenebilir farklara sebebiyet verdiği anlaşılmaktadır. Ancak laboratuvarımızda kanisterleri virgülden sonra üç hane hassasiyetinde okuyacak bir terazimiz olmadığı için virgülden sonra bir hane hassasiyetinde elde edilen bu tartım sonuçlarında belli bir hata olabileceği düşünülmektedir. Bu tartımlar sonucu ideal gaz denkleminde (Eşitlik 4.1) faydalanılarak elde edilen boş hacim sonuçları Çizelge 4.5'de tablolastırılmıştır.

İdeal Gaz Denklemi;

$$P.V = n.R.T \quad (4.1)$$

Denklemden, ideal şartlarda olduğu varsayılan gazın

P : Basıncını (bar),

V : Hacmini (lt),

n : Mol sayısını,

R : Gaz sabitini, ve

T : Sıcaklık (°K) olarak bilinmektedir.

Kanisterlerin gaz (helyum) ile dolu ve boş durumlarındaki ağırlık farkından gaz miktarı (gr) olarak tespiti yapılmış, bunun da mol cinsinden hesaplaması yapılarak verilen eşitlikte (Eşitlik 4.2) yerine yazılmıştır. Mol sayısı, gaz miktarının toplam ağırlığının bir mol gazın ağırlığına bölünerek (Eşitlik 4.2) bulunmuştur.

$$n=m_t/m_a \quad (4.2)$$

Burada, n mol sayısını, m_t gaz miktarının toplam ağırlığını ve m_a ise bir mol gazın ağırlığını ifade etmektedir.

Çizelge 4.5 Kanisterler ve elde edilen boş hacim miktarları.

Kanister Kodu	Boş Hacim (lt)
Kanister 1 (c.1.0)	2.63
Kanister 2 (c.1.1)	2.40
Kanister 3 (c.1.2)	2.49
Kanister 4 (c.1.3)	2.59
Kanister 5 (c.1.4)	2.53
Kanister 6 (c.2.0)	2.45
Kanister 7 (c.2.1)	3.42
Kanister 8 (c.2.2)	3.72

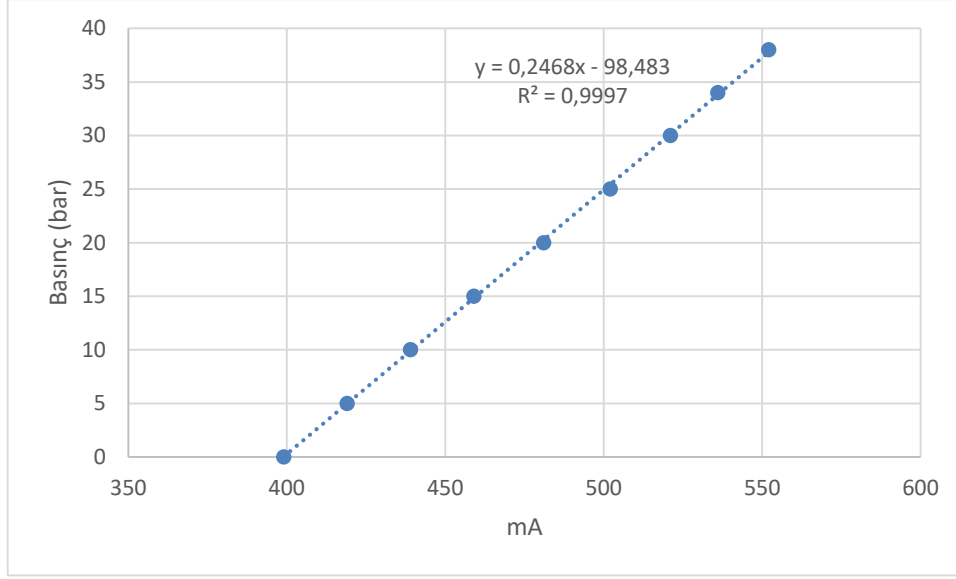
Bunun yanında, kanisterlerdeki boş hacimlerin belirlenmesi için laboratuvarımızda bulunan kuru gaz hacmini ölçen sayaç kullanılmıştır. Bu sayaca ait görsel Şekil 4.19’da verilmiştir.



Sekil 4.19 Kuru gaz hacmini belirlemek için kullanılan sayaç.

Şekil 4.19’da verilen sayaçla yapılan ölçümlerde de Çizelge 4.5’te elde edilen sonuçlara yakın değerler tespit edilmiş ve boş hacim değerleri teyit edilmiştir.

Boş hacim değerlerinin elde edilme aşamasından sonra sırayla azot, karbondioksit ve metan kanisterlere belirtilen denge basınçlarında (5, 10, 15, 20, 25, 30, 34 ve 38 bar) basılmıştır. Her bir gaz basıncı basınç saatiyle yaklaşık olarak gözlemlenmiş ve basınç transmitterlerinden alınan mA sinyalleriyle eşleşmeleri not edilmiştir. Bu kapsamda, basınç transmitterlerinin (4 adet 0-250 bar, 4 adet 0-400 bar) kalibrasyon işlemi de gerçekleştirilmiştir. Alınan her bir mA sinyalinin denk geldiği basınç değeri not edilmiş ve Şekil 4.20’de verilen kalibrasyon grafiği (0-400 bar için) elde edilmiştir.



Şekil 4.20 Basınç transmitterleri kalibrasyon eğrisi (0-400 bar çalışan basınç transmitterleri için).

Şekil 4.20’de verilen kalibrasyon eğrisiyle basınç transmitterlerinden alınan verilerin karşılık geldikleri basınç değerleri gözlemlendiğinde basınç transmitterlerinin verilen aralıkta linear olarak davrandığı söylenebilir. Bu kapsamda 4-20 mA değerleriyle çalışan basınç transmitterlerinden (399 ile 2000 mA sinyalleri) alındığında 0-400 bar arasında aralıktaki basınç değerlerinin alınacağı anlaşılmıştır. Daha açık bir ifadeyle, 0 bar için alınan sinyal 399 iken, 400 bar için alınan sinyalin 2000 olacağı kalibrasyon grafiğinden anlaşılmaktadır. Özellikle çalışılan basınç aralığı (0-38 bar) için de bu denkliğin (Eşitlik 4.3) kullanılabilirliği, grafiğin mA ile bar değerleri arasındaki lineer ilişkisiyle ortaya konmuştur.

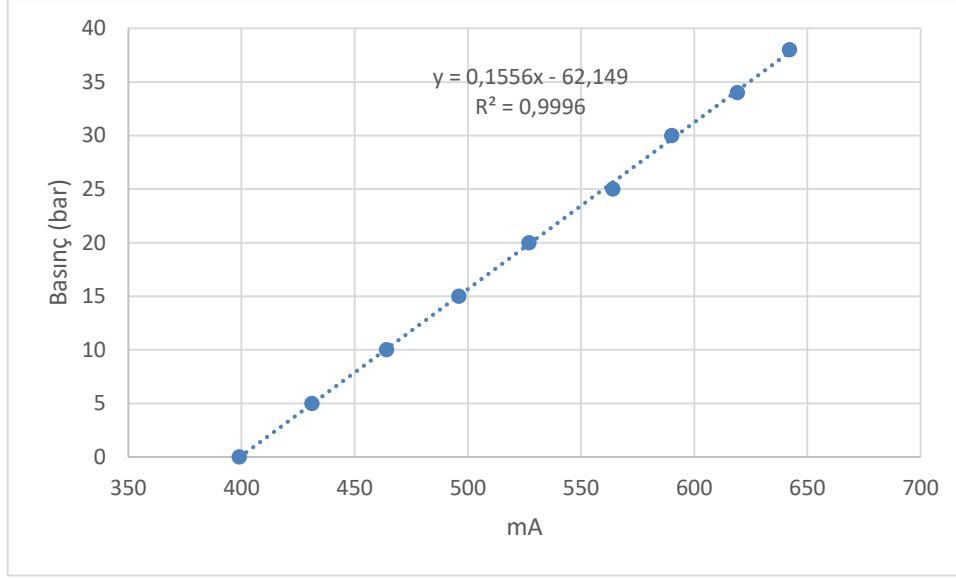
$$\text{Basınç (bar)} = [(m_A - 399) / (2000 - 399)] * 400 \quad (4.3)$$

$$\text{Basınç (kPa)} = [(m_A - 399) / (2000 - 399)] * 40000$$

Burada,

m_A : okunan mA değeri ifade etmektedir.

Benzer şekilde 0-250 bar çalışan basınç transmitterlerinden alınan verilerin bar ya da kPa karşılıklarını bulmak için kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Şekil 4.21’de verilen kalibrasyon eğrisi göz önünde bulundurulduğunda, çalışılan basınç aralığı için lineer bir ölçüm yaptığı söylenebilir.



Şekil 4.21 Basınç transmitterleri kalibrasyon eğrisi (0-250 bar çalışan basınç transmitterleri için).

Çalışılan basınç aralığı (0-38 bar) için 0-250 bar çalışan basınç transmitterlerinde de eşitlikte (Eşitlik 4.4) verilen denkleğin kullanılabilir olduğu görülmüştür.

$$\text{Basınç (bar)} = [(mA_r - 399) / (2000 - 399)] * 250 \quad (4.4)$$

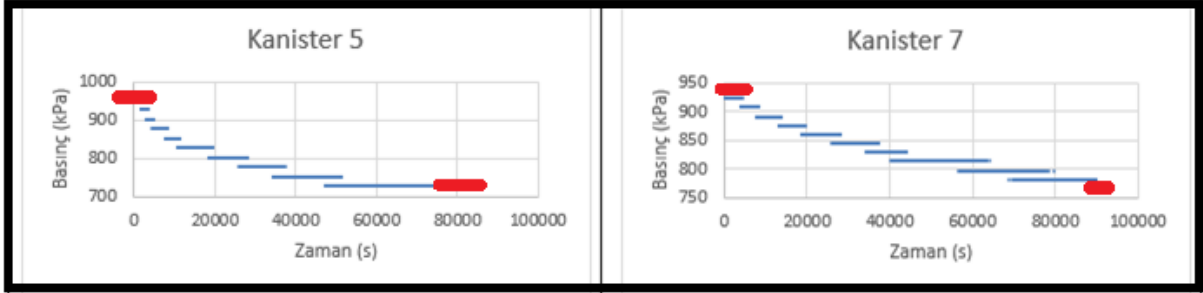
$$\text{Basınç (kPa)} = [(mA_r - 399) / (2000 - 399)] * 25000$$

Bu kapsamda elde edilen mA değerleri verilen her iki eşitlik kullanılarak (Eşitlik 4.3 ve Eşitlik 4.4) kPa değerlerine dönüştürülmüştür. Basınç değerleri her bir kanisterde gaz basımından sonra izlenmiş ve analog çevirici ile saniye de bir veri olarak işlenmiştir. Azot gazı için yaklaşık 85 bin veride, karbondioksit gazı için yaklaşık 90 bin veride ve metan içinse yaklaşık 95 bin veride kesilmiştir. Elde edilen grafikler Ek Açıklamalar Bölümü'nde verilmiştir.

4.3.1 Adsorpsiyon & Desorpsiyon Verileri Grafikselsel Gösterimi

Bu bölümde adsorpsiyon deneylerinden elde edilen verilerle adsorpsiyon grafiklerinin elde edilme yöntemi anlatılacaktır. Öncelikle daha önce de anlatıldığı gibi adsorpsiyon deneyleri 5, 10, 15, 20, 25, 30, 34 ve 38 bar basınçlarında her bir gaz (CO_2 , CH_4 ve N_2) için ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. Deney setinde kurulu olarak 8 kanister için belirtilen basınçlarda gerçekleştirilen deneylerden Ek Açıklamalar Bölümü'nde (EK A: (Şekil A.1.-Şekil A.16) EK B: (Şekil B.1.-Şekil B.16) EK C: (Şekil C.1.-Şekil C.16)) verilen saturasyon eğrileri elde

edilmiştir. Bu grafikler kanister içindeki basınç değişimlerinin eğrileridir. Bu eğriler baz alınarak verilen ilk basınç değeri ve deney sonunda kanister içindeki basınç değeri her bir kanister için belirlenmiştir. Bu belirleme yöntemi Şekil 4.22’de gösterilmiştir.



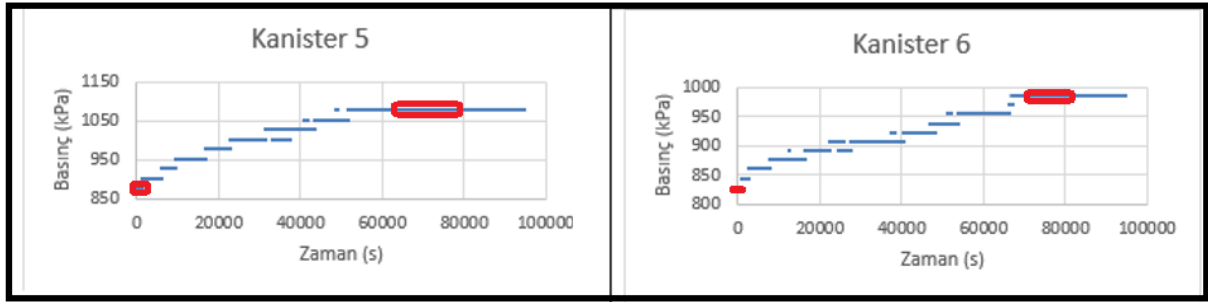
Şekil 4.22 Adsorpsiyon deneylerinde örnek üzerinde basınç transmitterlerinden alınan verilerle ilk okuma ve son okuma (Kırmızı işaretli kısımlar ilk basıncı (Zaman=0) ve deney kesildikten sonraki son basıncı göstermektedir.)

Şekil 4.22 örnek olması amacıyla yaklaşık olarak 10 bar (1000 kPa) CO₂ adsorpsiyonuna ait kanisterlerdeki (Kanister 5 ve Kanister 7) basınç değişimlerini göstermektedir. Bu kapsamda, basınç değişimleri her bir kanisterdeki kömüre olan adsorpsiyon ile ilişkilendirilmiştir. Boş hacimleri daha önceden belirlenen kanisterlerdeki (Bakınız Çizelge 4.5) basınç düşmesi sızdırmazlık sağlanması şartıyla ancak adsorpsiyon süreciyle açıklanabilmektedir. Basınç ilk olarak boş hacimde etkilidir ve herhangi bir hacim değişikliği söz konusu değildir. Bu nedenle Basınç farklarıyla (hesaplanan, Şekil 4.22) boş hacimler birlikte düşünüldüğünde ideal gaz denklemi (Eşitlik 4.1) faydalanılarak adsorbe olan gazı (mol) belirlemek olanaklı hale gelmiştir (Sıcaklık değişimi ihmal edilmiştir). Her bir gaz için ve kanister için elde edilen ilk ve son basınç değerleri (kPa) Ek Açıklamalar Bölümü’nde (*EK G:Linyit Örnekleri Basınç Değişim Tabloları (Adsorpsiyon)*) verilmiştir. Bu çizelgeler dikkate alınarak elde edilen basınç değişimi verileriyle Eşitlik 4.5 kullanılarak öncelikle mol cinsinden adsorbe olan gaz miktarı sonrasında ise Eşitlik 4.6 kullanılarak NŞA’da adsorbe olan gaz miktarı hacim (m³) cinsinden belirlenmiştir. Belirlenen adsorbe olan gaz miktarı (hacim) kanister içine konulan örnek miktarına bölünerek birim ton örnek başına adsorbe olan m³ gaz miktarı belirlenmiştir. Bu elde edilen sonuçlar bir sonraki bölümde grafikleştirilerek verilmiştir.

$$(P_{ilk}-P_{son}).V_{boş} = n_{adsorbe\ olan}.R.T \quad (4.5)$$

Burada kanisterlerdeki P_{ilk} , P_{son} ilk ve son basınç değerlerini, $V_{boş}$ boş hacmi (Çizelge 4.5) ve $n_{adsorbe\ olan}$ adsorbe olan gazın mol sayısını, R gaz sabitini ve T sıcaklık (°K) ifade etmektedir.

Benzer işlemler desorpsiyon deneyleriyle elde edilen eğrilerle de gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.23). Yine benzer şekilde desorpsiyon deneylerine ait saturasyon grafikleri Ek Açıklamalar Bölümü'nde (EK D: (Şekil D.1.-Şekil D.8) EK E: (Şekil E.1.-Şekil E.8) EK F: (Şekil F.1.-Şekil F.8)) verilmiştir. Ek Açıklamalar Bölümü'nde (EK H: Linyit Örnekleri Basınç Değişim Tabloları (Desorpsiyon)) ayrıca desorpsiyon basınç değişimleri her bir kanister için kPa olarak tablolastırılıp verilmiştir. Eşitlik 4.5'e benzer olarak kullanılan Eşitlik 4.6 ile desorbe olan gaz miktarı hesaplanmış ve bir sonraki bölümde grafikleştirilerek verilmiştir.



Şekil 4.23 Desorpsiyon deneylerinde örnek üzerinde basınç transmitterlerinden alınan verilerle ilk okuma ve son okuma (Kırmızı işaretli kısımlar ilk basıncı (Zaman=0) ve deney kesildikten sonraki son basıncı göstermektedir.)

Şekil 4.23 benzer şekilde örnek olması amacıyla yaklaşık olarak 8 bar (800 kPa) CH₄ desorpsiyonuna ait kanisterlerdeki (Kanister 5 ve Kanister 6) basınç değişimlerini göstermesi için verilmiştir.

$$(P_{son}-P_{ilk}).V_{boş} = n_{desorbe\ olan}.R.T \quad (4.6)$$

Burada benzer şekilde kanisterlerdeki P_{ilk} , P_{son} ilk ve son basınç değerlerini, $V_{boş}$ boş hacmi (Çizelge 4.5) ve $n_{desorbe\ olan}$ desorbe olan gazın mol sayısını, R gaz sabitini ve T sıcaklık (°K) ifade etmektedir. Burada dikkat edilmesi gereken kısım ilk basıncın son basınçtan düşük olmasıdır ve desorbe olan gaz ile kanister içindeki gaz basıncı artmaktadır.

BÖLÜM 5

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

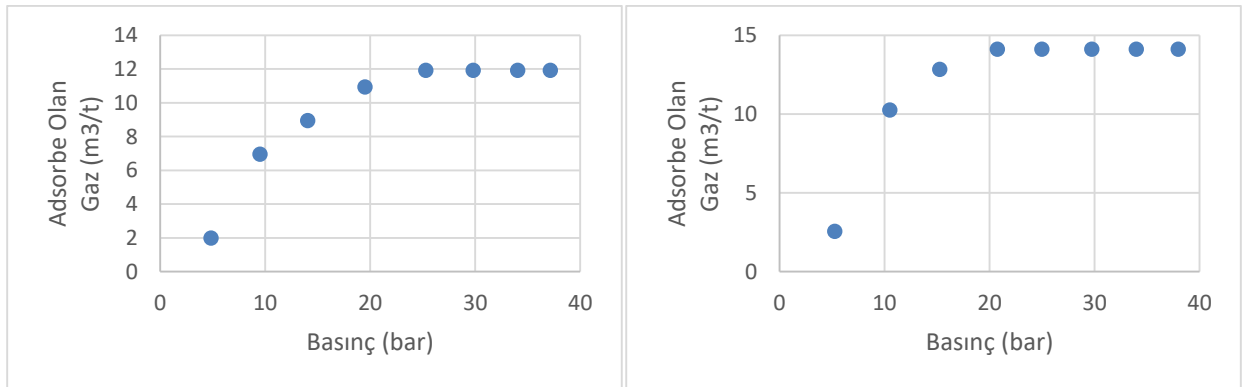
Bu bölümde adsorpsiyon ve desorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar grafikleştirilerek verilmiştir.

5.1 ADSORPSİYON DENEYLERİ

Linyit örneklerinde (Çayırhan, Dursunbey, Ermenek, Gürmin-Merzifon, Ilgın, Milas-Ekizköy, Saray, Yatağan) CH₄, CO₂ ve N₂ gazı adsorpsiyonuna ait elde edilen deneysel grafikler Şekil 5.1 ile Şekil 5.8 (Azot), Şekil 5.9 ile 5.16 (Karbon dioksit) ve Şekil 5.17 ile 5.24 (Metan) arasında verilmiştir.

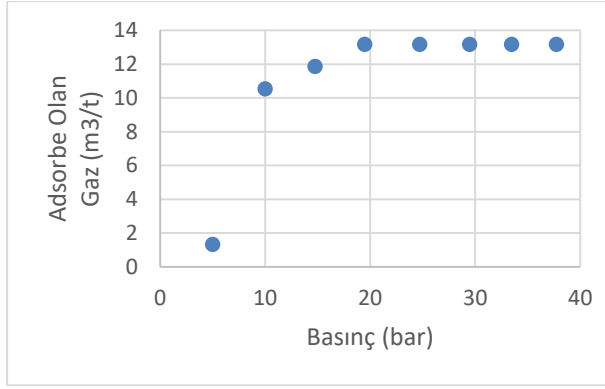
5.1.1 Azot Adsorpsiyonu

Linyit örneklerinde azot adsorpsiyonuna ait elde edilen deneysel grafikler Şekil 5.1 ile Şekil 5.8. arasında verilmiştir.

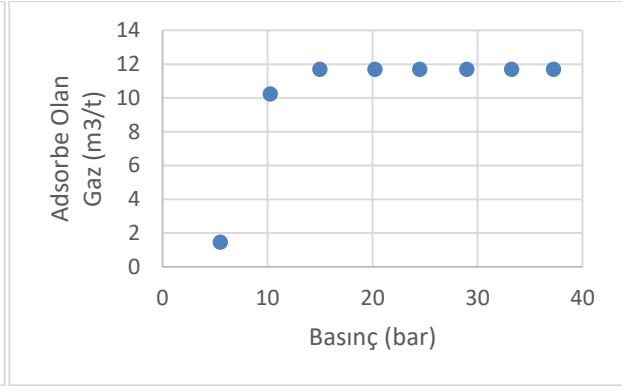


Şekil 5.1 Dursunbey Örneği azot adsorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar

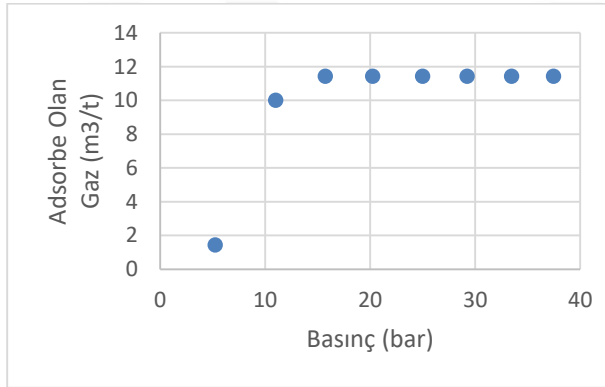
Şekil 5.2 Saray Örneği azot adsorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar



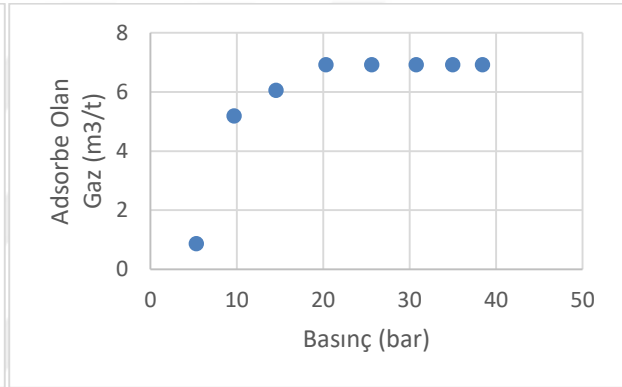
Şekil 5.3 Milas-Ekizköy Örneği azot adsorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar



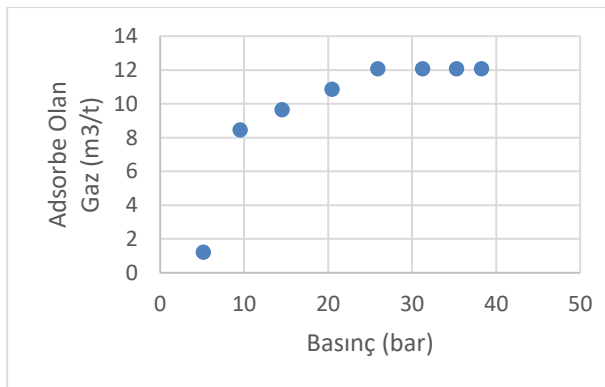
Şekil 5.4 Ermenek Örneği azot adsorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar



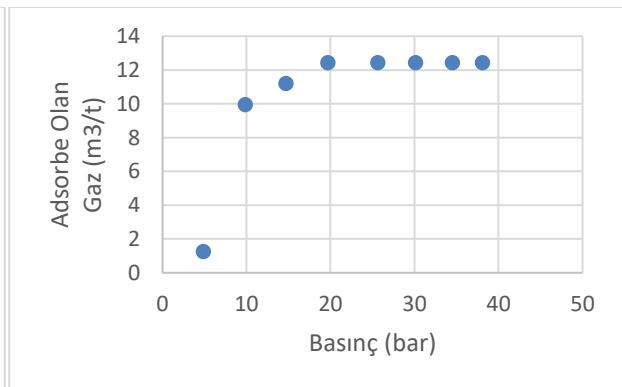
Şekil 5.5 Ilgın Örneği azot adsorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar



Şekil 5.6 Gürmin-Merzifon Örneği azot adsorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar



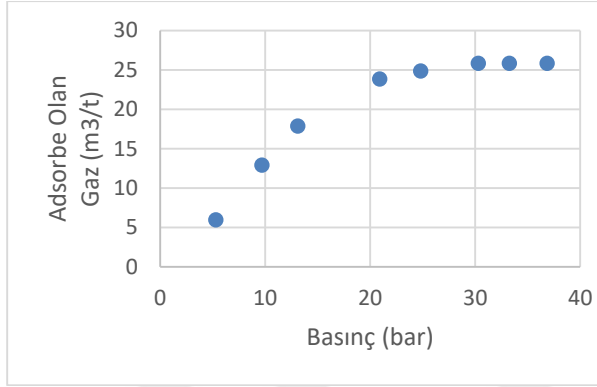
Şekil 5.7 Çayırhan Örneği azot adsorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar



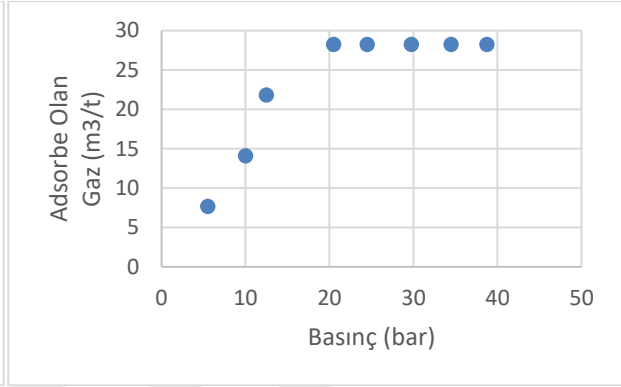
Şekil 5.8 Yatağan Örneği azot adsorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar

5.1.2 Karbondioksit Adsorpsiyonu

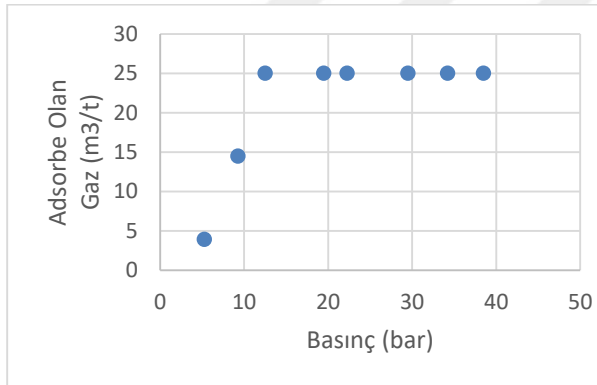
Linyit örneklerinde karbondioksit adsorpsiyonuna ait elde edilen deneysel grafikler Şekil 5.9 ile Şekil 5.16. arasında verilmiştir.



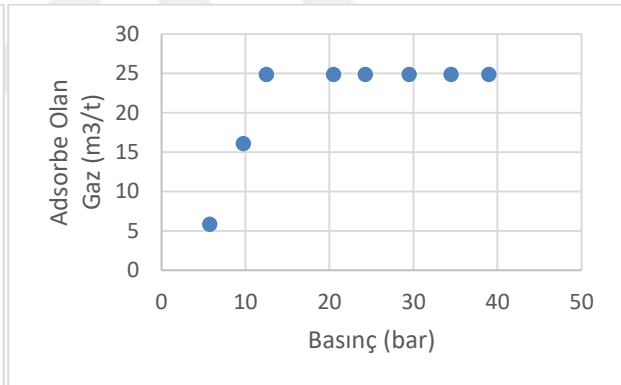
Şekil 5.9 Dursunbey Örneği karbondioksit adsorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar



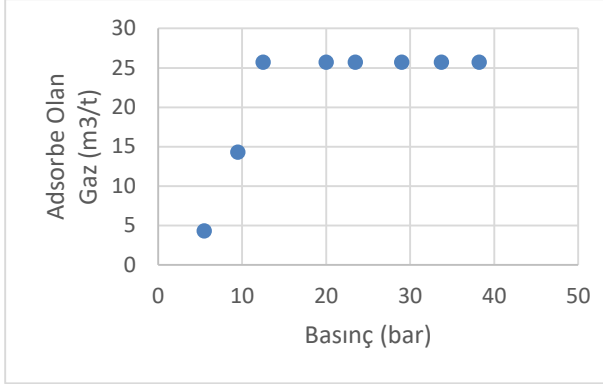
Şekil 5.10 Saray Örneği karbondioksit adsorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar



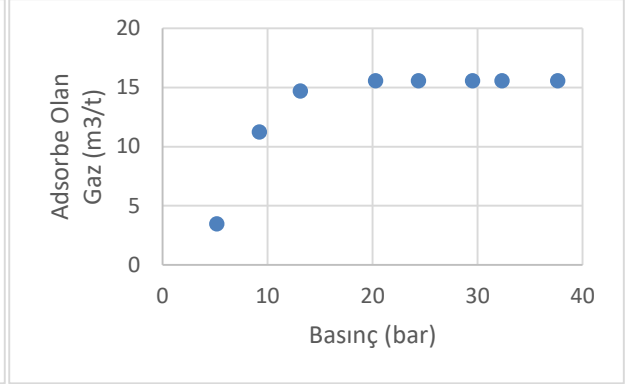
Şekil 5.11 Milas-Ekizköy Örneği karbondioksit adsorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar



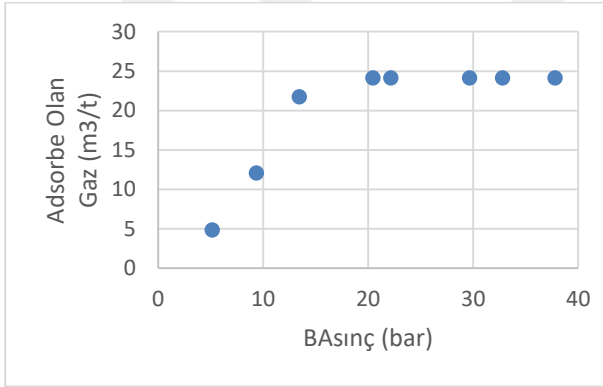
Şekil 5.12 Ermenek Örneği karbondioksit adsorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar



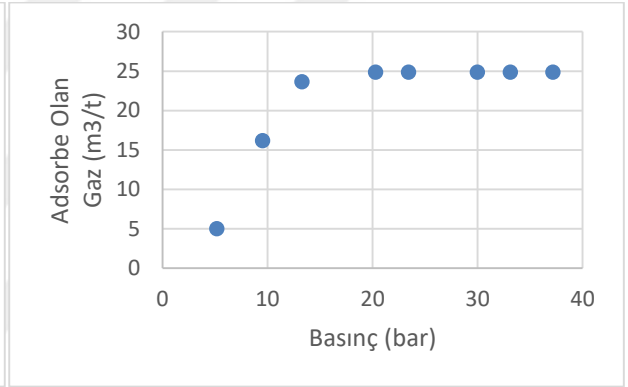
Şekil 5.13 Ilgın Örneği karbondioksit adsorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar



Şekil 5.14 Gürmin-Merzifon Örneği karbondioksit adsorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar



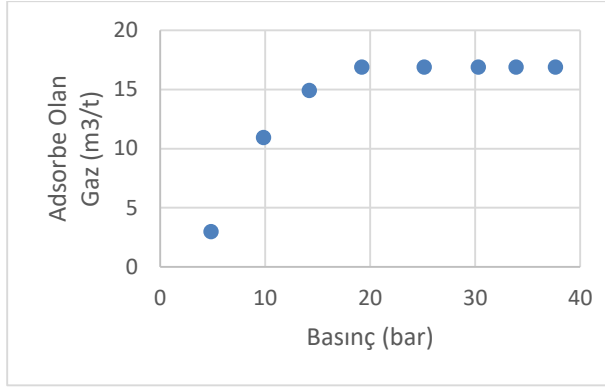
Şekil 5.15 Çayırhan Örneği karbondioksit adsorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar



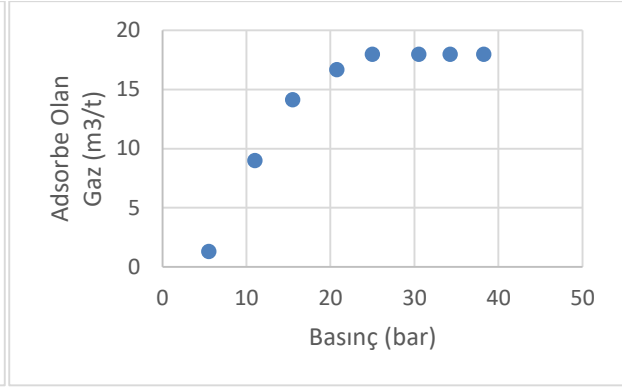
Şekil 5.16 Yatağan Örneği karbondioksit adsorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar

5.1.3 Metan Adsorpsiyonu

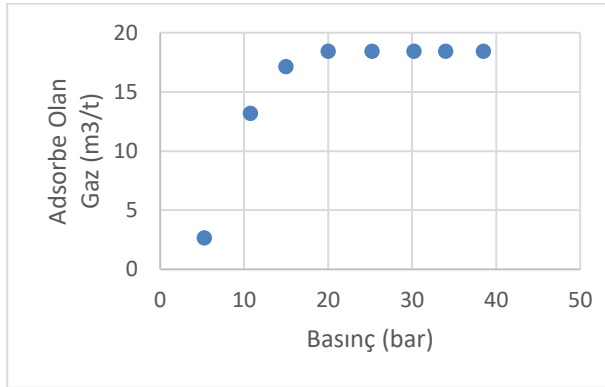
Linyit örneklerinde metan adsorpsiyonuna ait elde edilen deneysel grafikler Şekil 5.17 ile Şekil 5.24. arasında verilmiştir.



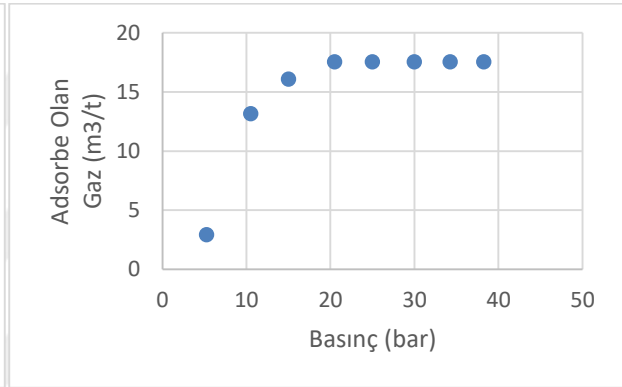
Şekil 5.17 Dursunbey Örneği metan adsorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar



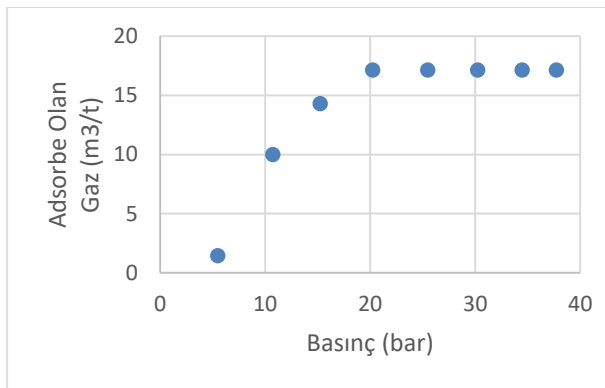
Şekil 5.18 Saray Örneği metan adsorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar



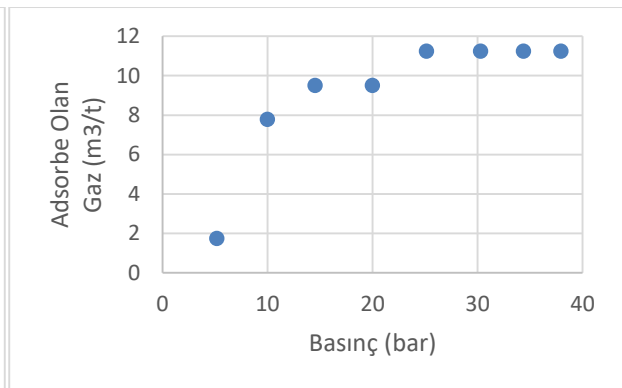
Şekil 5.19 Milas-Ekizköy Örneği metan adsorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar



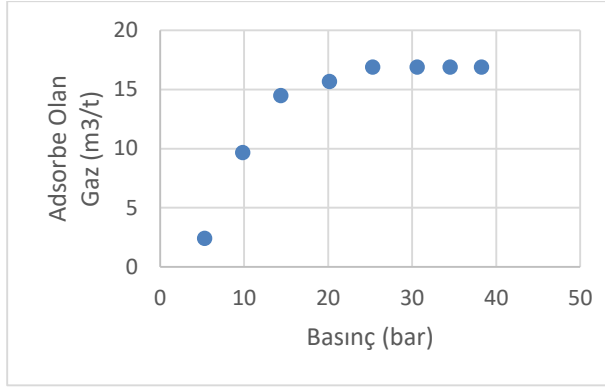
Şekil 5.20 Ermenek Örneği metan adsorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar



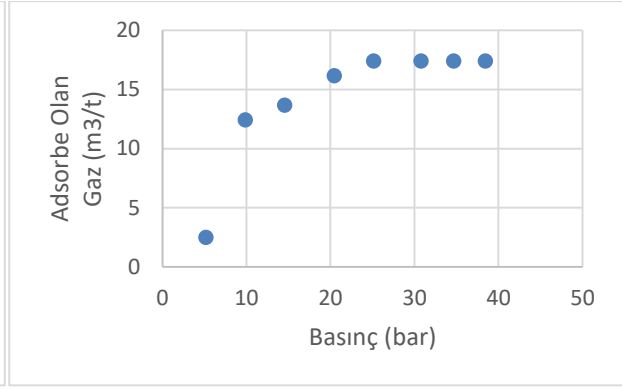
Şekil 5.21 Ilgın Örneği metan adsorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar



Şekil 5.22 Gürmin Merzifon Örneği metan adsorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar



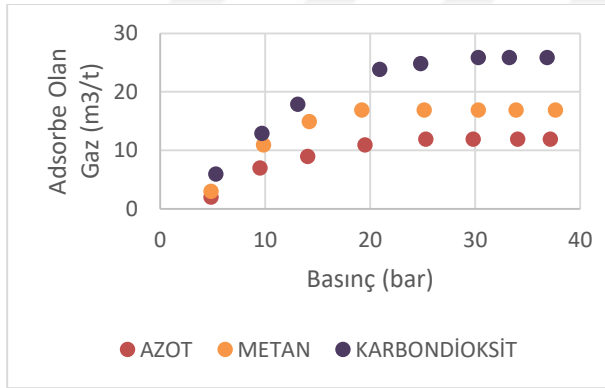
Şekil 5.23 Çayırhan Örneği metan adsorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar



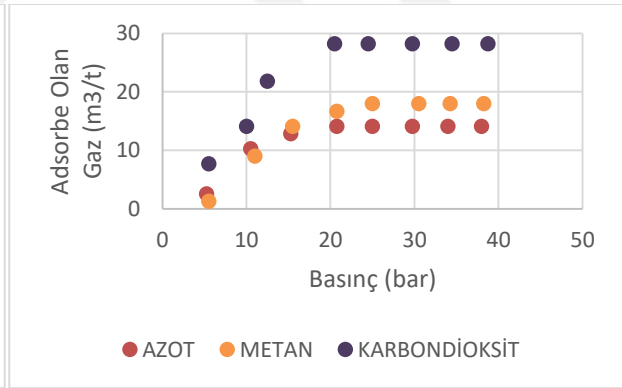
Şekil 5.24 Yatağan Örneği metan adsorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar

5.1.4 Linyit Örneklerinin Ayrı Ayrı Gaz (Azot-Karbondiyoksit-Metan) Adsorpsiyon Özellikleri

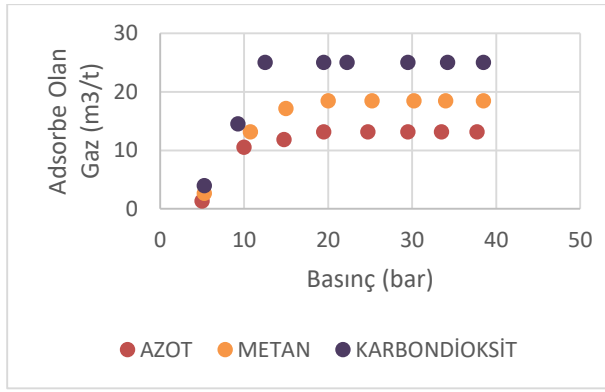
Linyit örneklerinde azot-karbondiyoksit-metan adsorpsiyonuna ait elde edilen deneysel grafikler Şekil 5.25 ile Şekil 5.32. arasında verilmiştir.



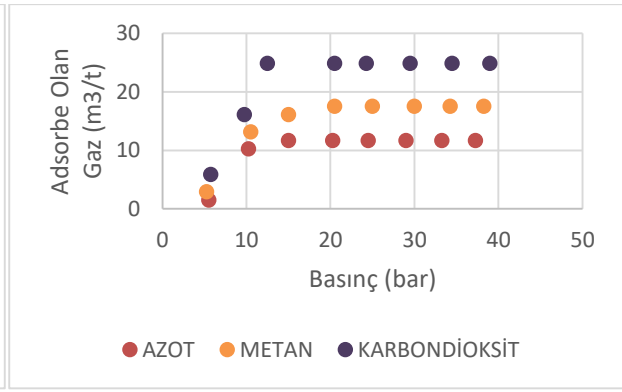
Şekil 5.25 Dursunbey Örneği azot-karbondiyoksit-metan adsorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş (birleşik) deneysel sonuçlar



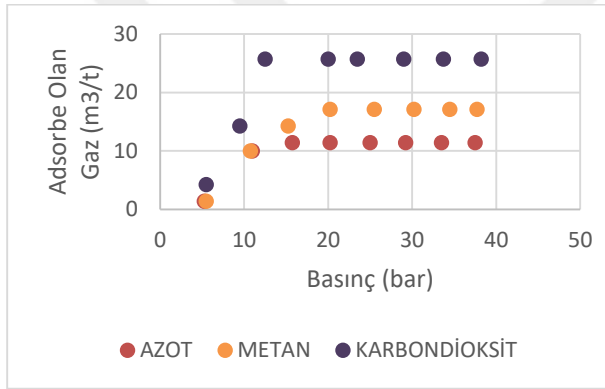
Şekil 5.26 Saray Örneği azot-karbondiyoksit-metan adsorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş (birleşik) deneysel sonuçlar



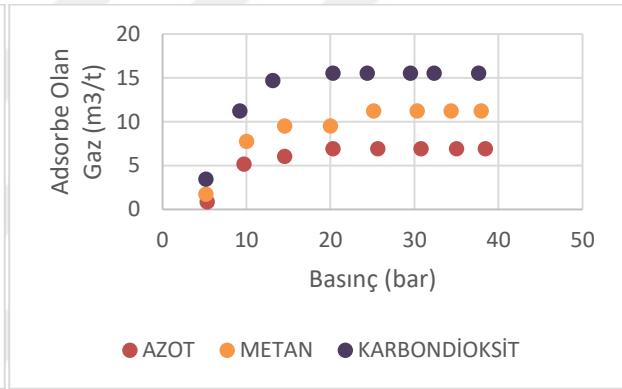
Şekil 5.27 Milas-Ekizköy Örneği azot-karbondioksit-metan adsorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş (birleşik) deneysel sonuçlar



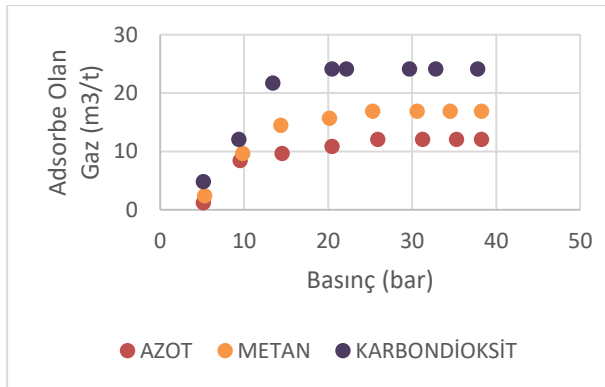
Şekil 5.28 Ermenek Örneği azot-karbondioksit-metan adsorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş (birleşik) deneysel sonuçlar



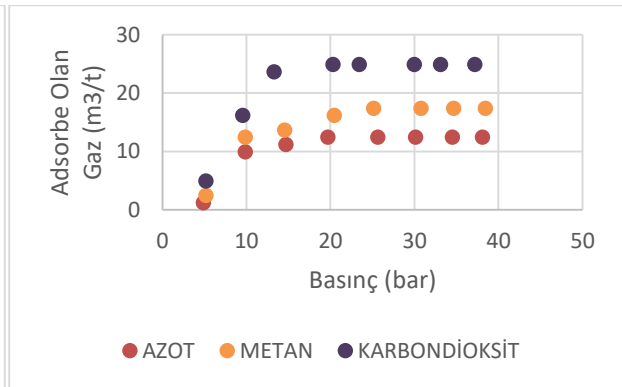
Şekil 5.29 Ilgın Örneği azot-karbondioksit-metan adsorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş (birleşik) deneysel sonuçlar



Şekil 5.30 Gürmin-Merzifon Örneği azot-karbondioksit-metan adsorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş (birleşik) deneysel sonuçlar



Şekil 5.31 Çayırhan Örneği azot-karbondioksit-metan adsorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş (birleşik) deneysel sonuçlar



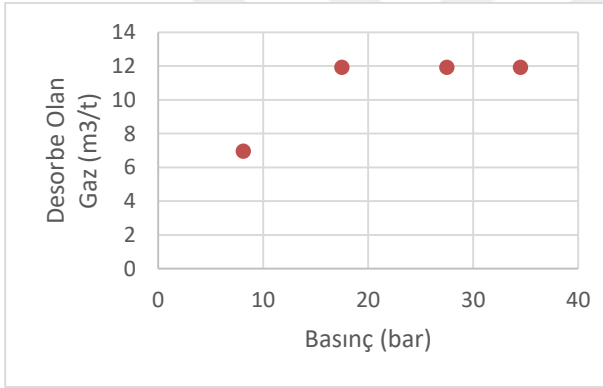
Şekil 5.32 Yatağan Örneği azot-karbondioksit-metan adsorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş (birleşik) deneysel sonuçlar

5.2 DESORPSİYON DENEYLERİ

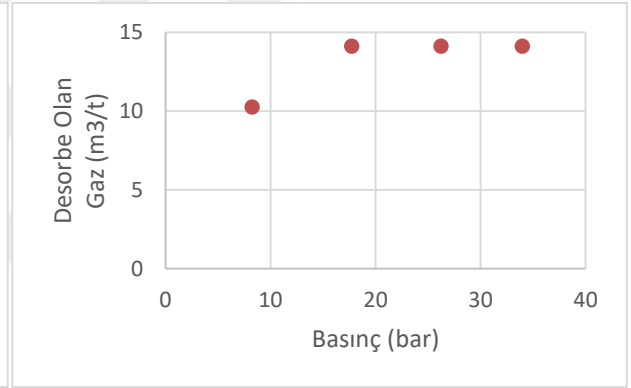
Desorpsiyon deneyleri Bölüm 4 Şekil 4.10’da verilen şematize edilmiş deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon grafiklerine benzer şekilde desorpsiyon grafiklerine esas olan veriler de Ek Açıklamalar Bölümü’nde verilmiştir. Linyit örneklerinde (Çayırhan, Dursunbey, Ermenek, Gürmin-Merzifon, Ilgın, Milas-Ekizköy, Saray, Yatağan) CH₄, CO₂ ve N₂ gazı desorpsiyonuna ait elde edilen deneysel grafikler Şekil 5.33 ile Şekil 5.40 (Azot), Şekil 5.41 ile 5.48 (Karbondiyoksit) ve Şekil 5.49 ile 5.56 (Metan) arasında verilmiştir.

5.2.1 Azot Desorpsiyonu

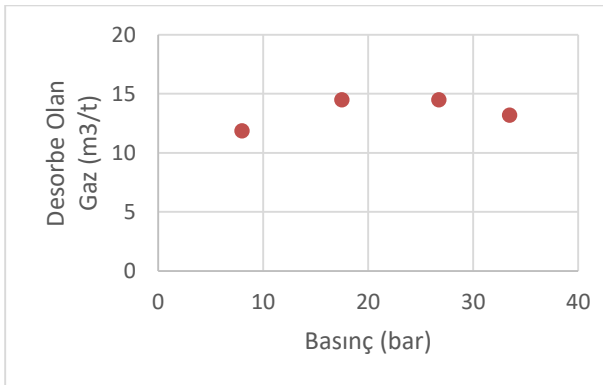
Linyit örneklerinde azot desorpsiyonuna ait elde edilen deneysel grafikler Şekil 5.33 ile Şekil 5.40 arasında verilmiştir.



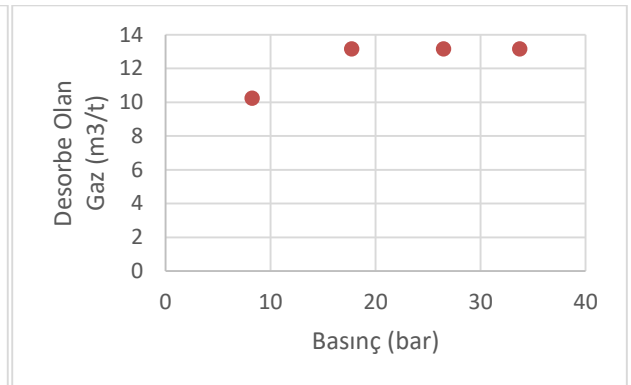
Şekil 5.33 Dursunbey Örneği azot desorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar



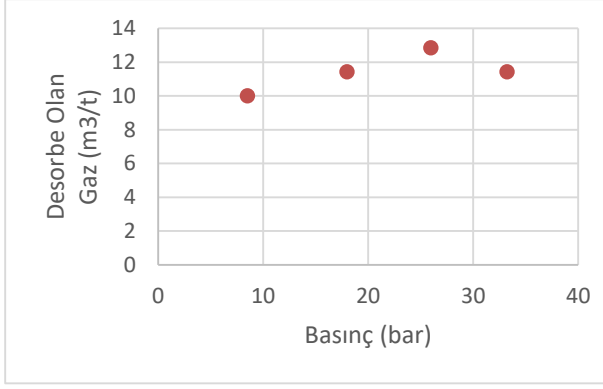
Şekil 5.34 Saray Örneği azot desorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar



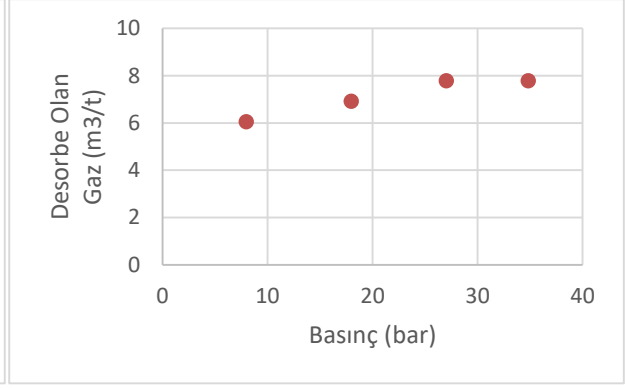
Şekil 5.35 Milas-Ekizköy Örneği azot desorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar



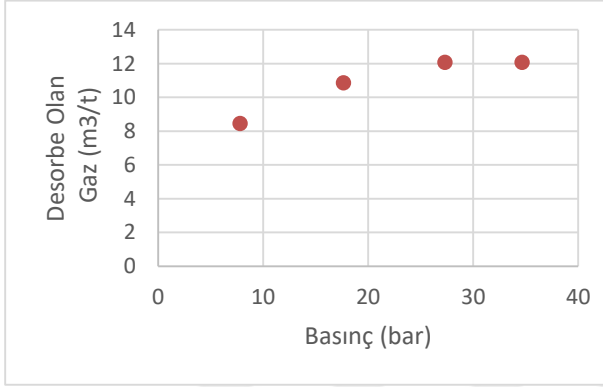
Şekil 5.36 Ermenek Örneği azot desorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar



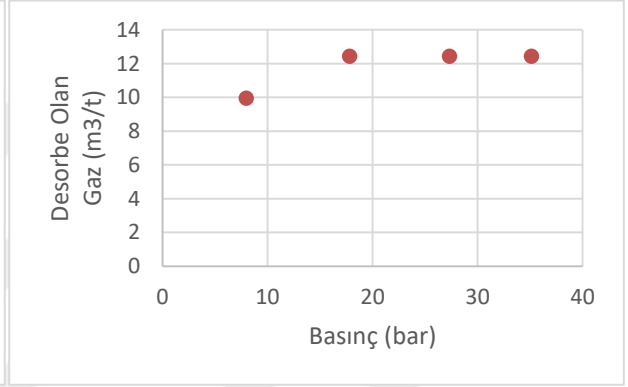
Şekil 5.37 Ilgın Örneği azot desorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar



Şekil 5.38 Gürmin-Merzifon Örneği azot desorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar



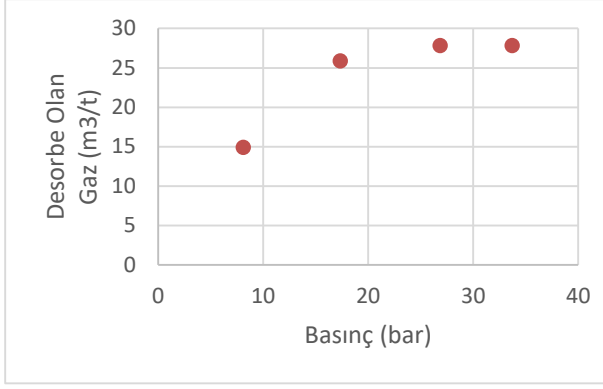
Şekil 5.39 Çayırhan Örneği azot desorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar



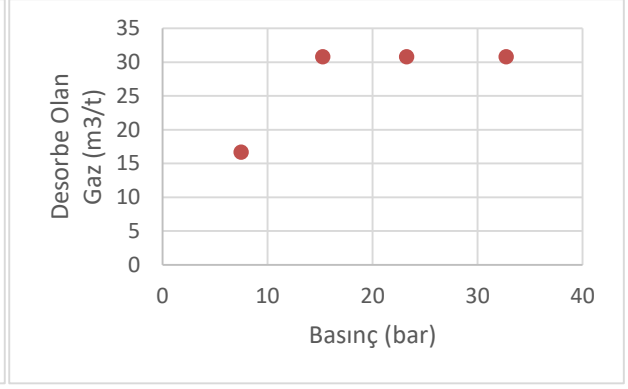
Şekil 5.40 Yatağan Örneği azot desorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar

5.2.2 Karbondioksit Desorpsiyonu

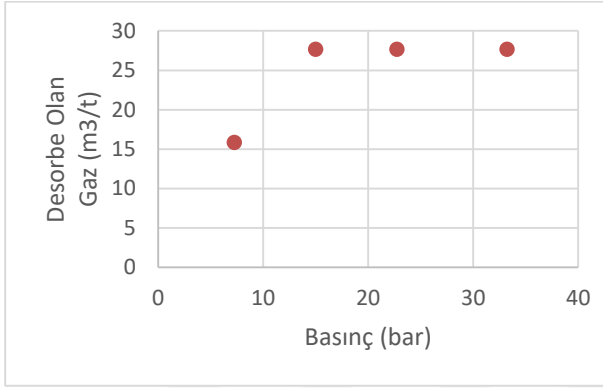
Linyit örneklerinde karbondioksit desorpsiyonuna ait elde edilen deneysel grafikler Şekil 5.41 ile Şekil 5.48 arasında verilmiştir.



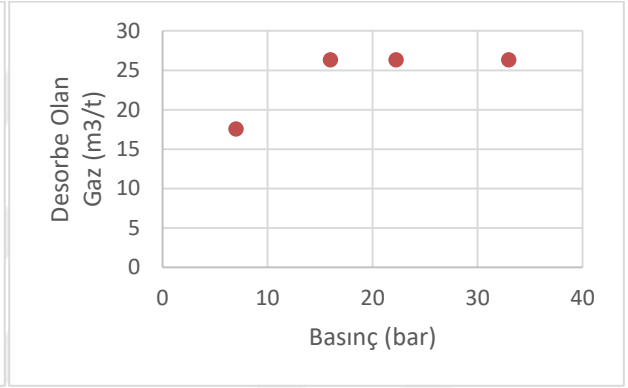
Şekil 5.41 Dursunbey Örneği karbondioksit desorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar



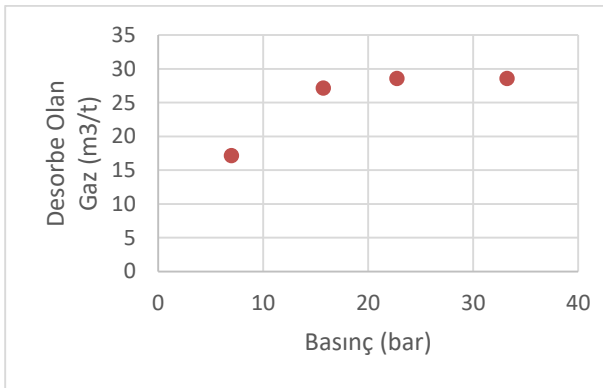
Şekil 5.42 Saray Örneği karbondioksit desorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar



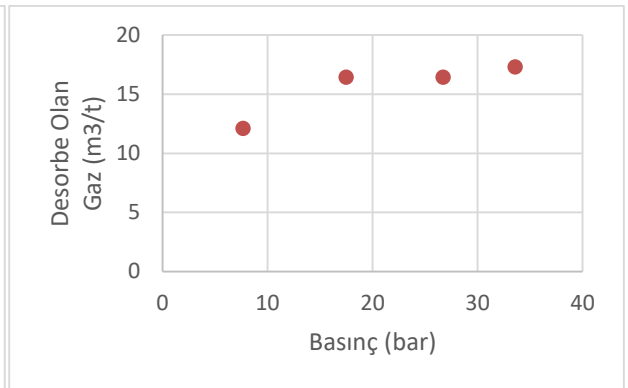
Şekil 5.43 Milas-Ekizköy Örneği karbondioksit desorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar



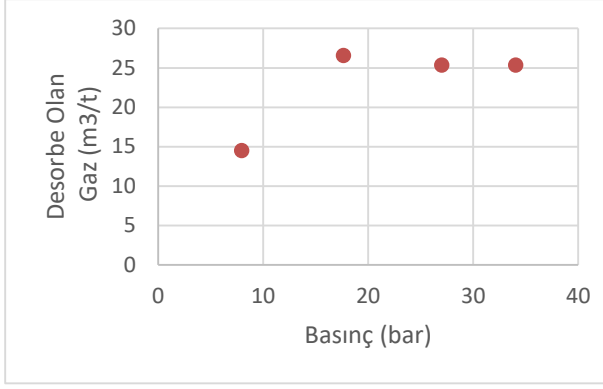
Şekil 5.44 Ermenek Örneği karbondioksit desorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar



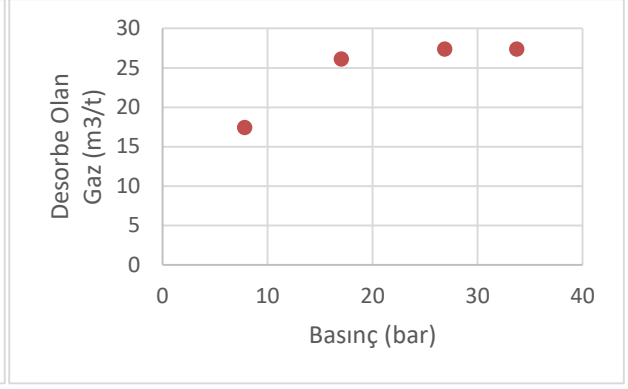
Şekil 5.45 Ilgın Örneği karbondioksit desorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar



Şekil 5.46 Gürmin-Merzifon Örneği karbondioksit desorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar



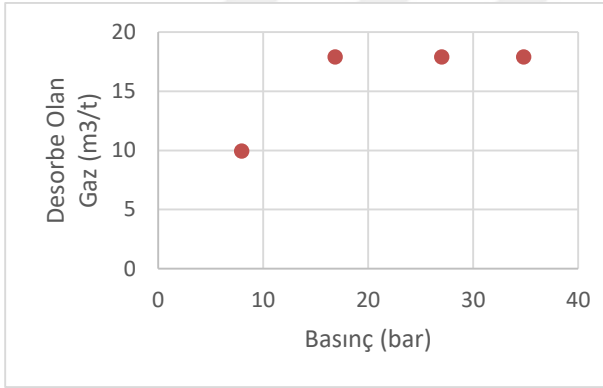
Şekil 5.47 Çayırhan Örneği karbondioksit desorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar



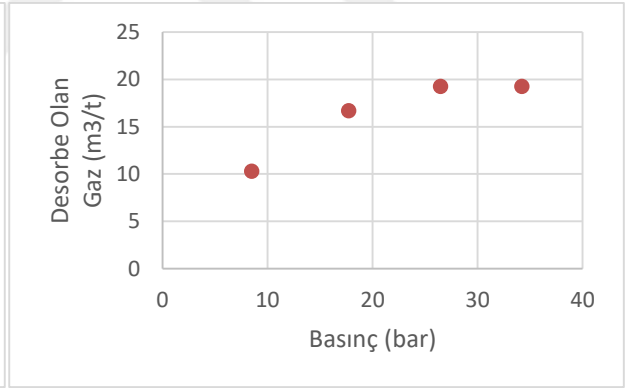
Şekil 5.48 Yatağan Örneği karbondioksit desorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar

5.2.3 Metan Desorpsiyonu

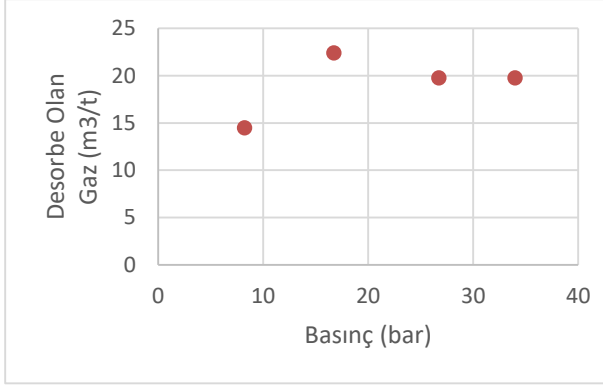
Linyit örneklerinde metan desorpsiyonuna ait elde edilen deneysel grafikler Şekil 5.49 ile Şekil 5.50 arasında verilmiştir.



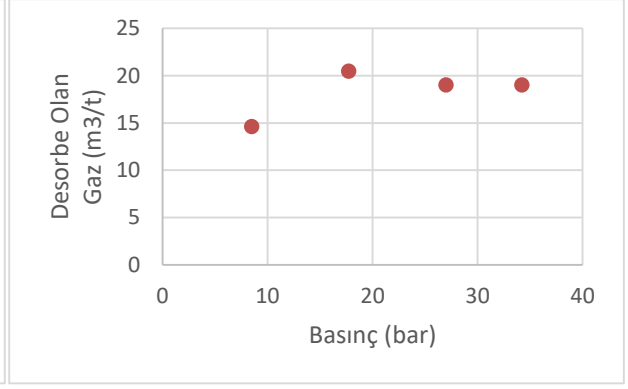
Şekil 5.49 Dursunbey Örneği metan desorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar



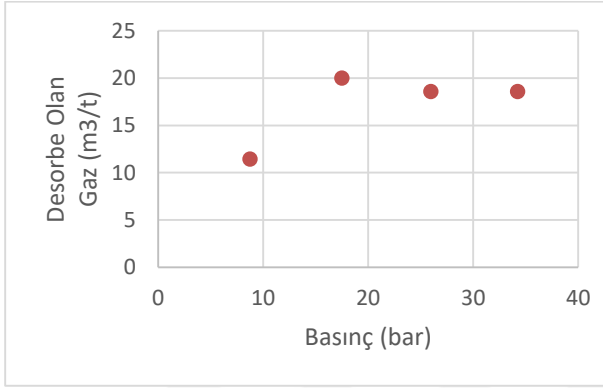
Şekil 5.50 Saray Örneği metan desorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar



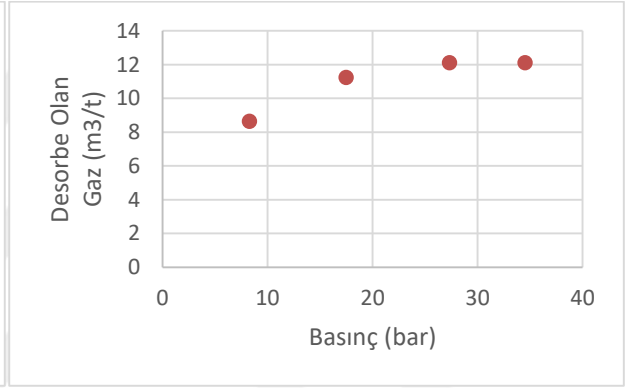
Şekil 5.51 Milas-Ekizköy Örneği metan desorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar



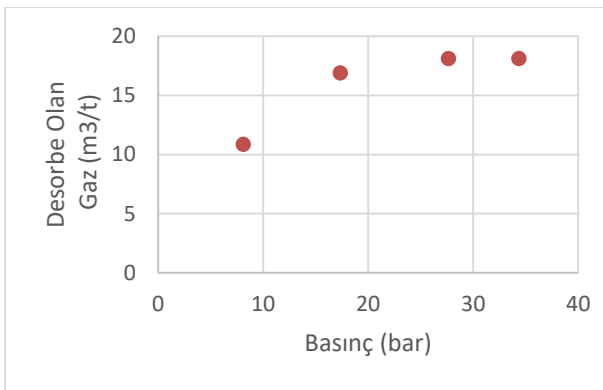
Şekil 5.52 Ermenek Örneği metan desorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar



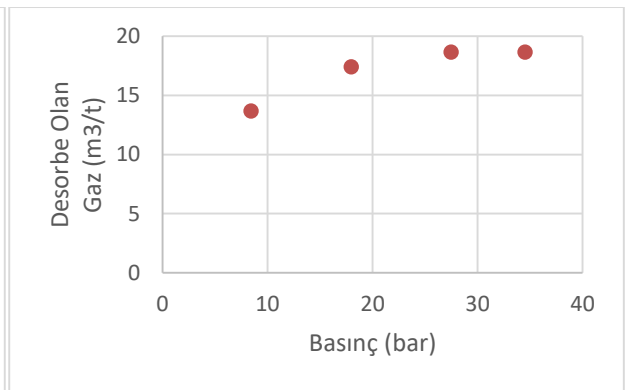
Şekil 5.53 Ilgın Örneği metan desorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar



Şekil 5.54 Gürmin Merzifon Örneği metan desorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar



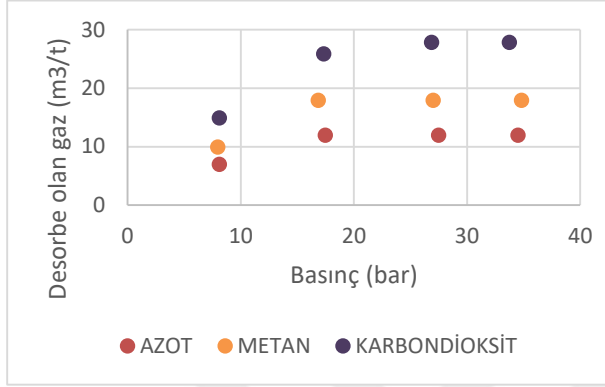
Şekil 5.55 Çayırhan Örneği metan desorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar



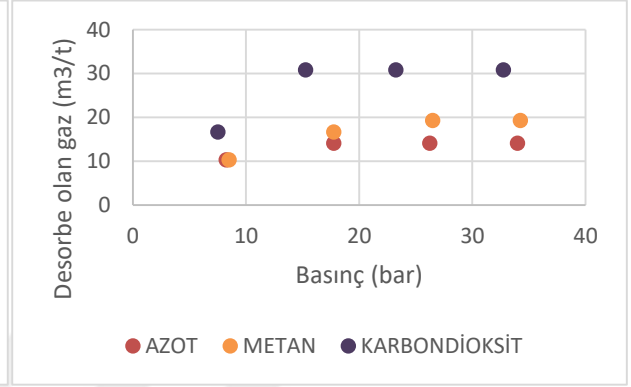
Şekil 5.56 Yatağan Örneği metan desorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş deneysel sonuçlar

5.2.4 Linyit Örneklerinin Ayrı Ayrı Gaz (Azot-Karbondiyoksit-Metan) Desorpsiyon Özellikleri

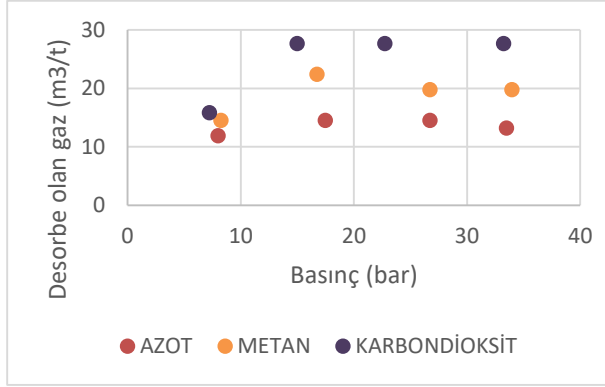
Linyit örneklerinde azot-karbondiyoksit-metan desorpsiyonuna ait elde edilen deneysel grafikler Şekil 5.57 ile Şekil 5.64. arasında verilmiştir.



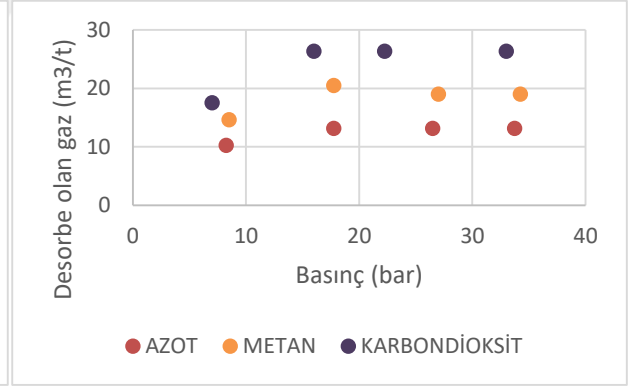
Şekil 5.57 Dursunbey Örneği azot-karbondiyoksit-metan desorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş (birleşik) deneysel sonuçlar



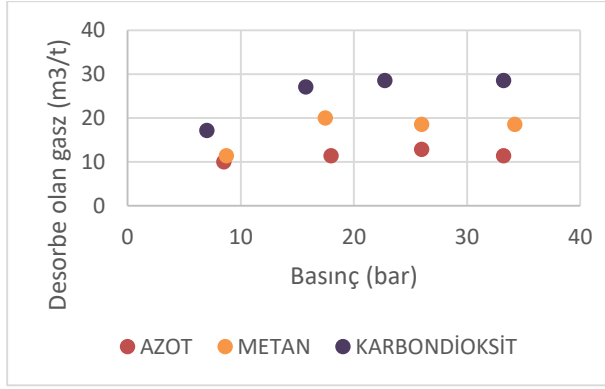
Şekil 5.58 Saray Örneği azot-karbondiyoksit-metan desorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş (birleşik) deneysel sonuçlar



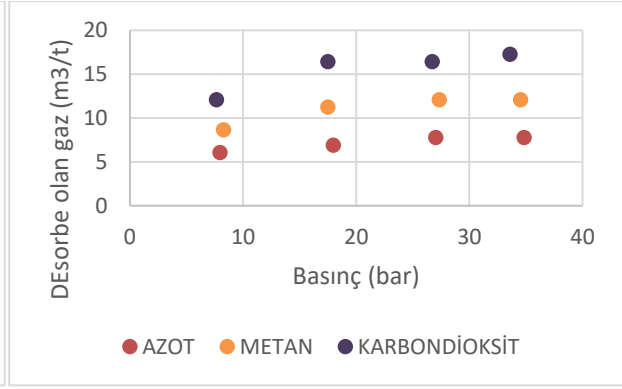
Şekil 5.59 Milas-Ekizköy Örneği azot-karbondiyoksit-metan desorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş (birleşik) deneysel sonuçlar



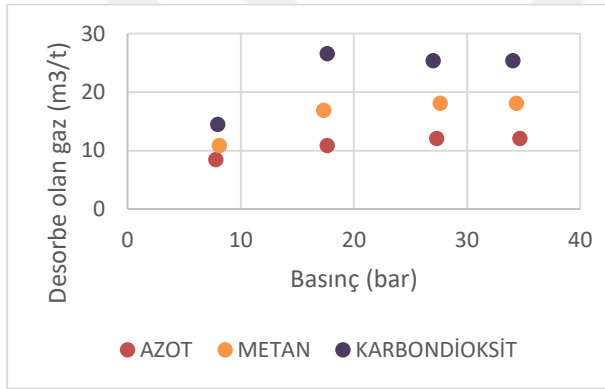
Şekil 5.60 Ermenek Örneği azot-karbondiyoksit-metan desorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş (birleşik) deneysel sonuçlar



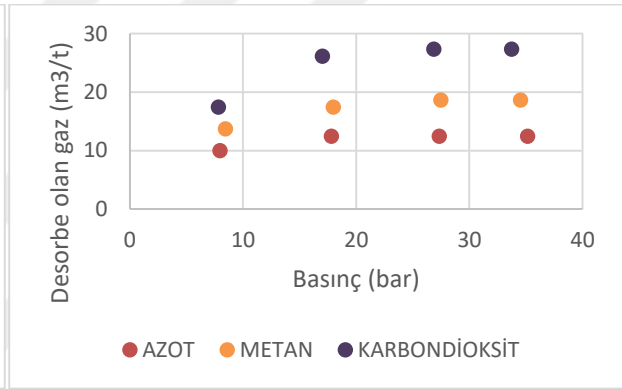
Şekil 5.61 Ilgın Örneği azot-karbondiyoksit-metan desorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş (birleşik) deneysel sonuçlar



Şekil 5.62 Gürmin-Merzifon Örneği azot-karbondiyoksit-metan desorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş (birleşik) deneysel sonuçlar



Şekil 5.63 Çayırhan Örneği azot-karbondiyoksit-metan desorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş (birleşik) deneysel sonuçlar



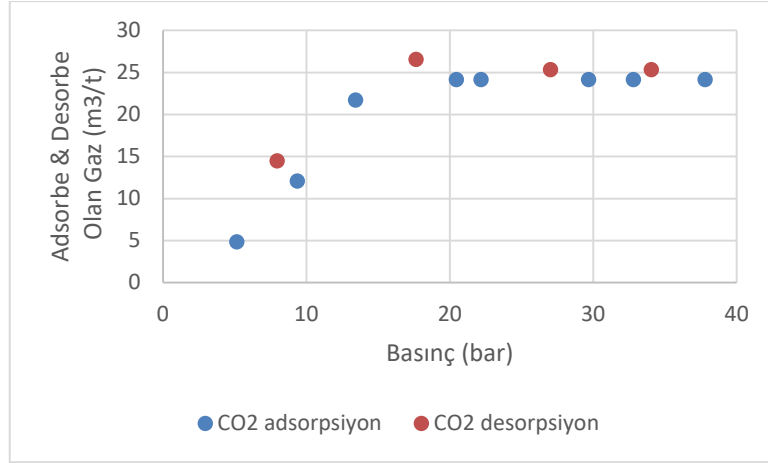
Şekil 5.64 Yatağan Örneği azot-karbondiyoksit-metan desorpsiyonuna ait elde edilen grafikleştirilmiş (birleşik) deneysel sonuçlar

5.3 ADSORPSİYON & DESORPSİYON DENEYLERİ

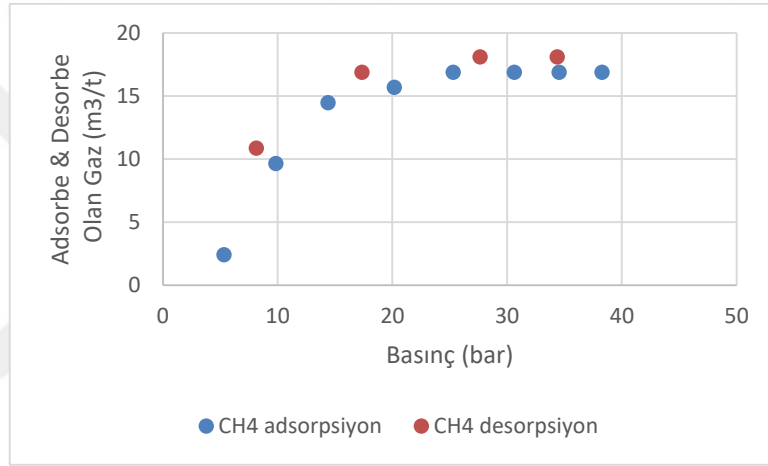
Bu bölümde desorpsiyon ve desorpsiyon deneylerine ait elde edilen verilerin grafikleri verilmiştir (Şekil 5.65-Şekil 5.88).

Çayırhan Örneği

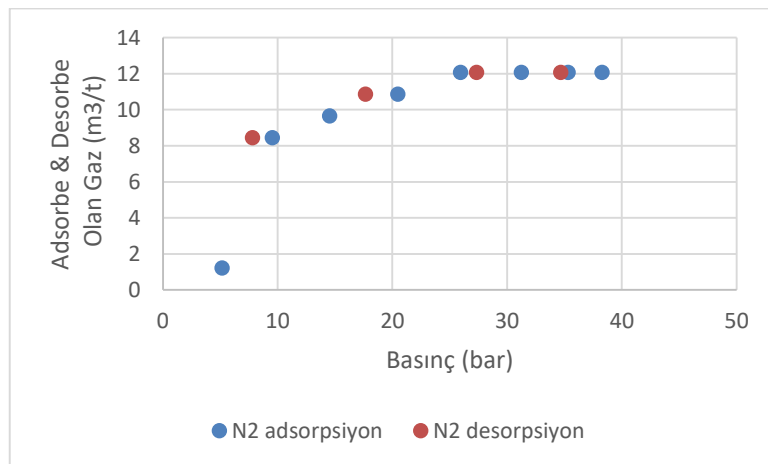
Çayırhan Örneğine ait deneysel olarak elde edilen CO₂ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği Şekil 5.65'te, CH₄ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği Şekil 5.66'da ve N₂ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği Şekil 5.67'de verilmiştir.



Şekil 5.65 Çayırhan Örneğine ait deneysel olarak elde edilen CO₂ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği.



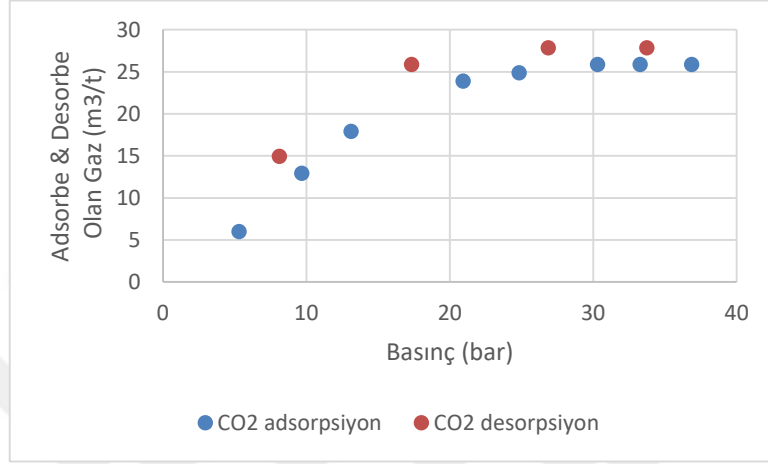
Şekil 5.66 Çayırhan Örneğine ait deneysel olarak elde edilen CH₄ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği.



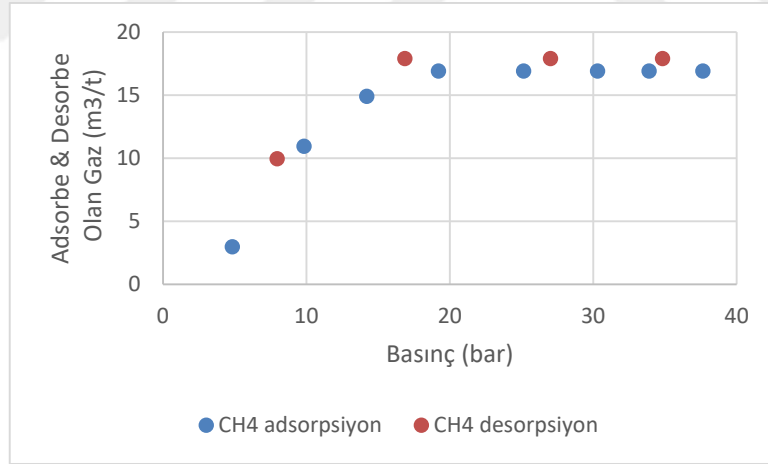
Şekil 5.67 Çayırhan Örneğine ait deneysel olarak elde edilen N₂ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği.

Dursunbey Örneği

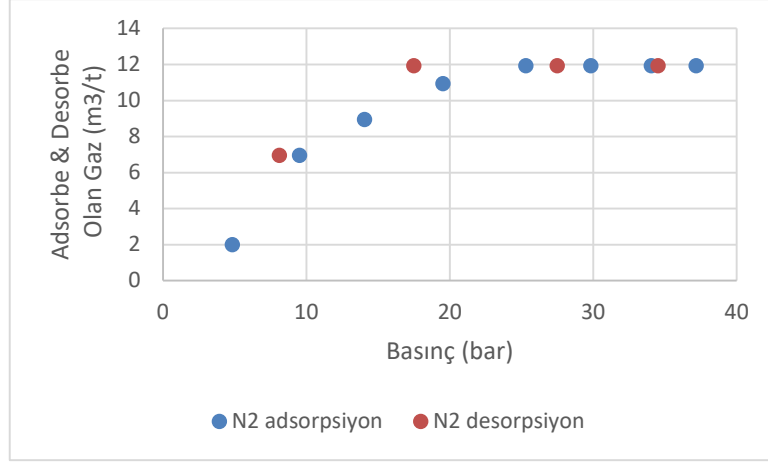
Dursunbey Örneğine ait deneysel olarak elde edilen CO₂ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği Şekil 5.68’de, CH₄ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği Şekil 5.69’da ve N₂ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği Şekil 5.70’de verilmiştir.



Şekil 5.68 Dursunbey Örneğine ait deneysel olarak elde edilen CO₂ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği.



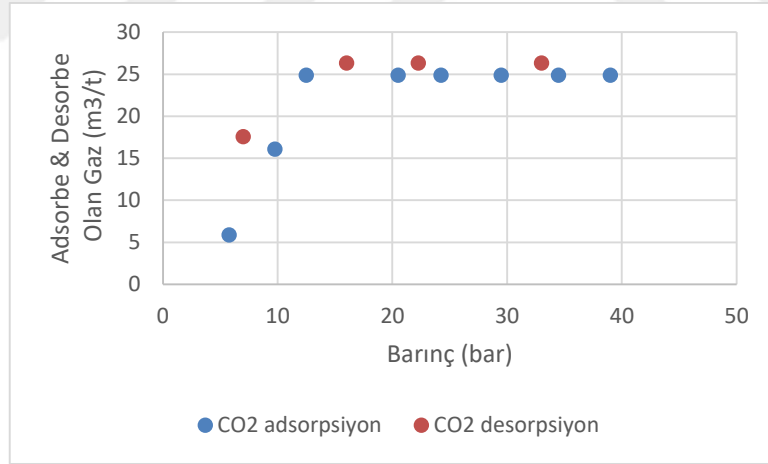
Şekil 5.69 Dursunbey Örneğine ait deneysel olarak elde edilen CH₄ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği.



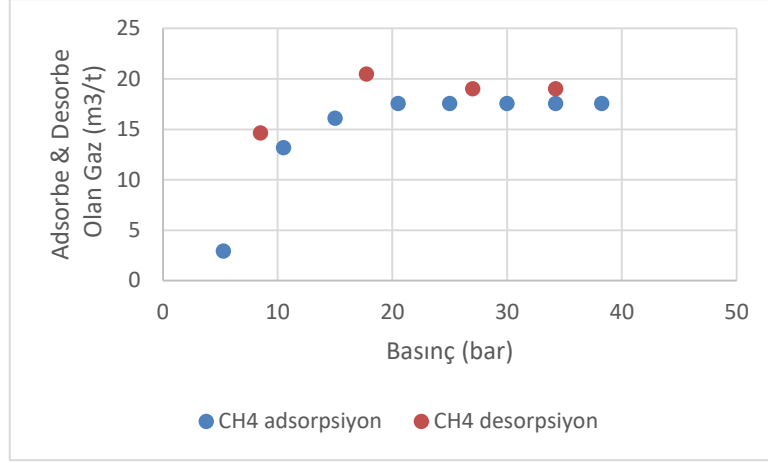
Şekil 5.70 Dursunbey Örneğine ait deneysel olarak elde edilen N₂ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği.

Ermenek Örneği

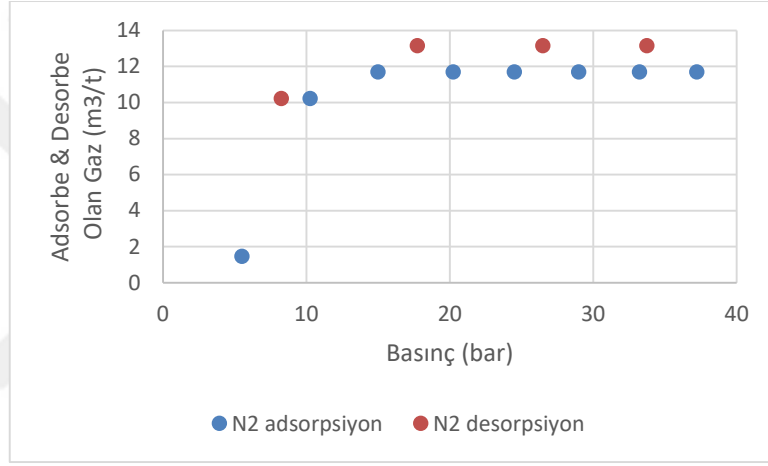
Ermenek Örneğine ait deneysel olarak elde edilen CO₂ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği Şekil 5.71’de, CH₄ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği Şekil 5.72’de ve N₂ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği Şekil 5.73’te verilmiştir.



Şekil 5.71 Ermenek Örneğine ait deneysel olarak elde edilen CO₂ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği.



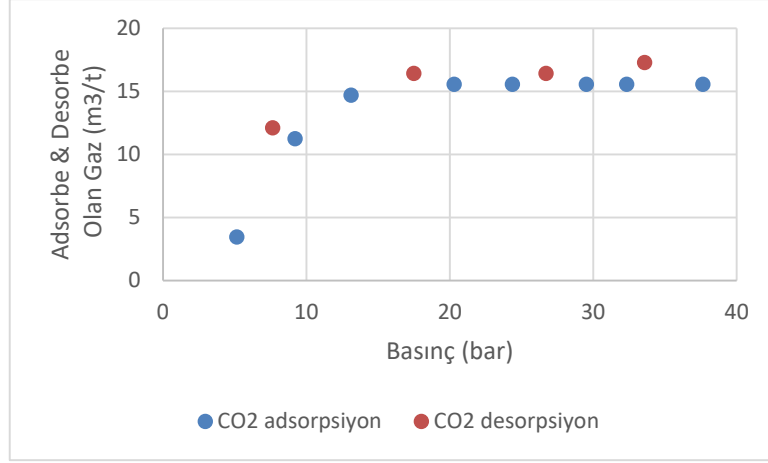
Şekil 5.72 Ermenek Örneğine ait deneysel olarak elde edilen CH₄ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği.



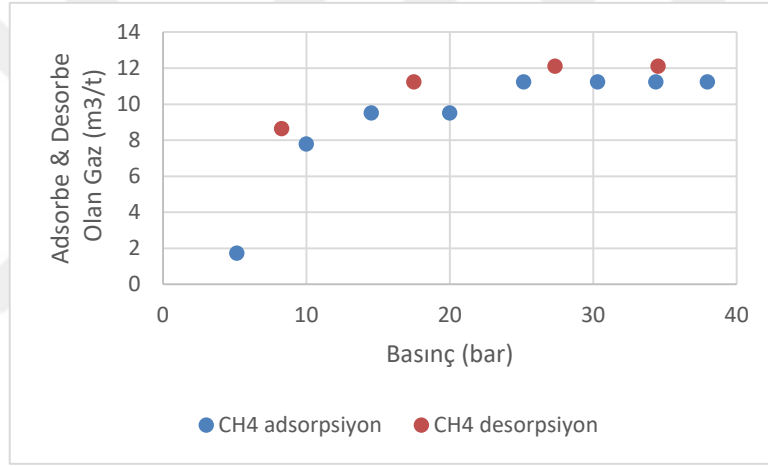
Şekil 5.73 Ermenek Örneğine ait deneysel olarak elde edilen N₂ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği.

Gürmin-Merzifon Örneği

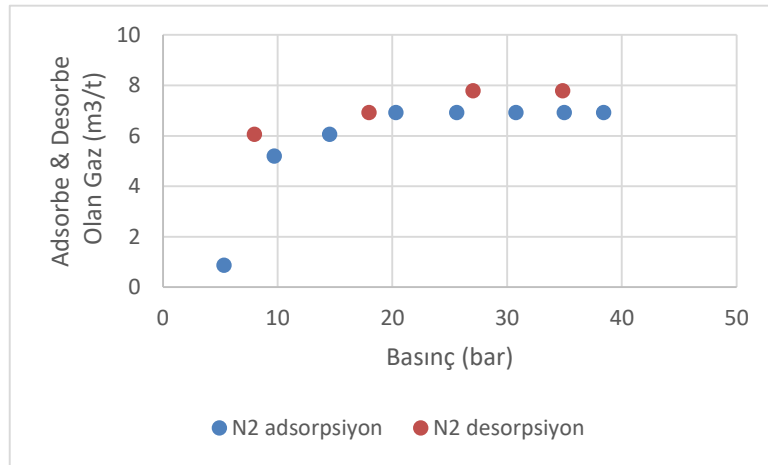
Gürmin-Merzifon Örneğine ait deneysel olarak elde edilen CO₂ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği Şekil 5.74'te, CH₄ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği Şekil 5.75'te ve N₂ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği Şekil 5.76'da verilmiştir.



Şekil 5.74 Gürmin-Merzifon Örneğine ait deneysel olarak elde edilen CO₂ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği.



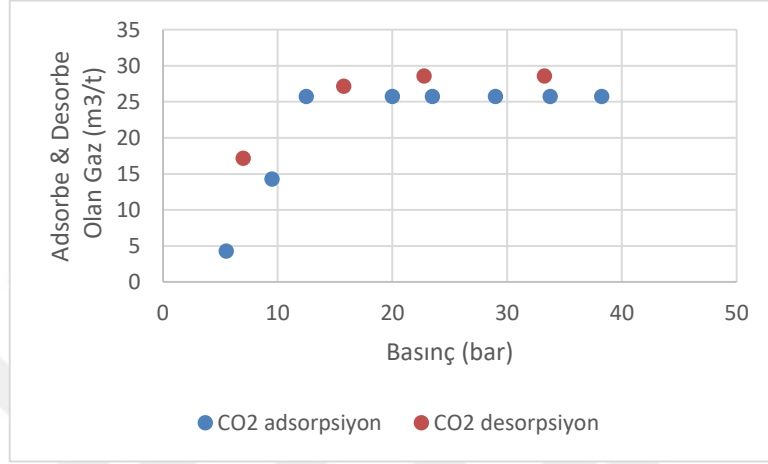
Şekil 5.75 Gürmin-Merzifon Örneğine ait deneysel olarak elde edilen CH₄ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği.



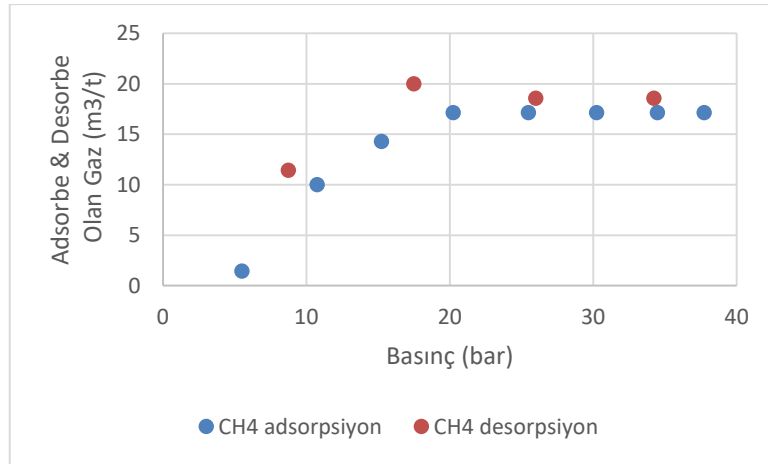
Şekil 5.76 Gürmin-Merzifon Örneğine ait deneysel olarak elde edilen N₂ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği.

İlgın Örneği

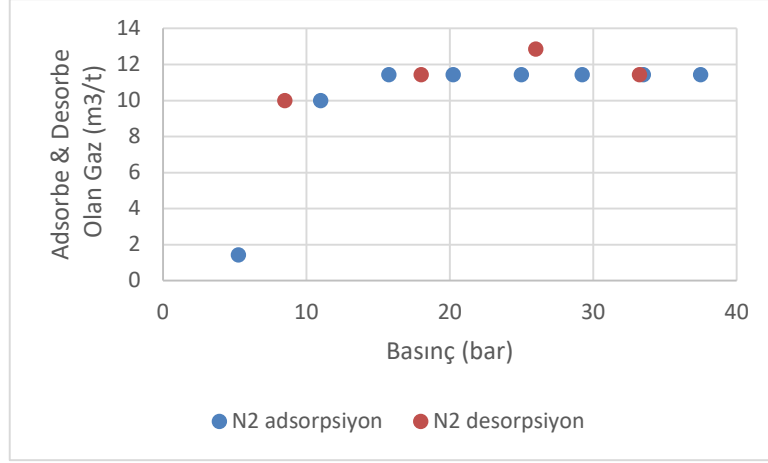
İlgın Örneğine ait deneysel olarak elde edilen CO₂ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği Şekil 5.77’de, CH₄ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği Şekil 5.78’de ve N₂ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği Şekil 5.79’da verilmiştir.



Şekil 5.77 İlgın Örneğine ait deneysel olarak elde edilen CO₂ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği.



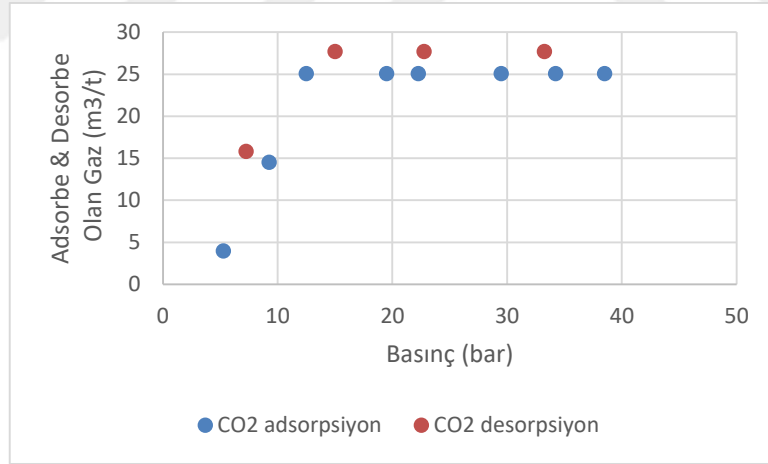
Şekil 5.78 İlgın Örneğine ait deneysel olarak elde edilen CH₄ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği.



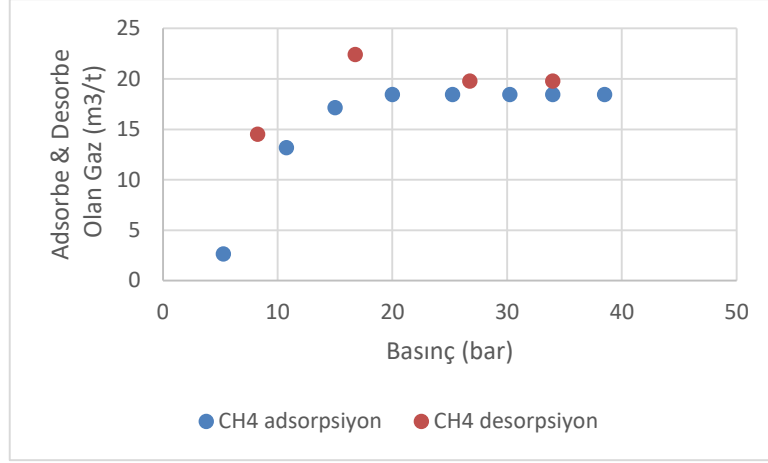
Şekil 5.79 Ilgın Örneğine ait deneysel olarak elde edilen N₂ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği.

Milas Ekizköy Örneği

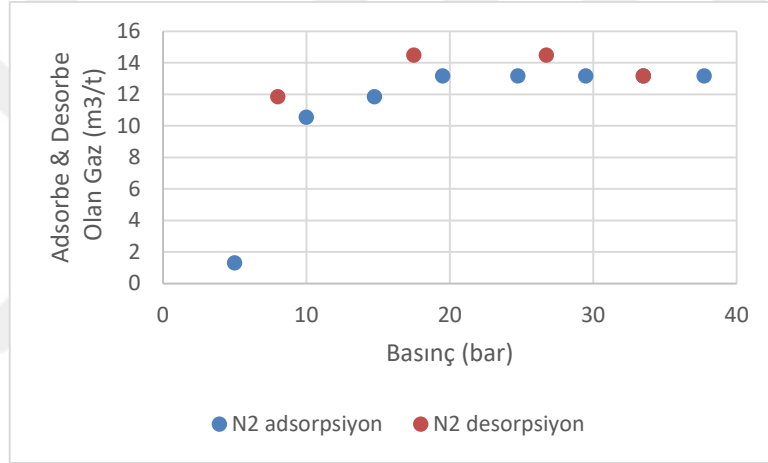
Milas-Ekizköy Örneğine ait deneysel olarak elde edilen CO₂ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği Şekil 5.80’de, CH₄ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği Şekil 5.81’de ve N₂ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği Şekil 5.82’de verilmiştir.



Şekil 5.80 Milas-Ekizköy Örneğine ait deneysel olarak elde edilen CO₂ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği.



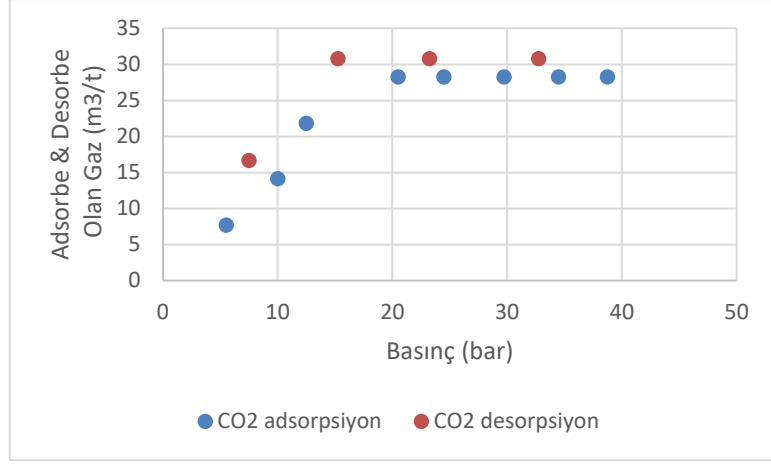
Şekil 5.81 Milas-Ekizköy Örneğine ait deneysel olarak elde edilen CH₄ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği.



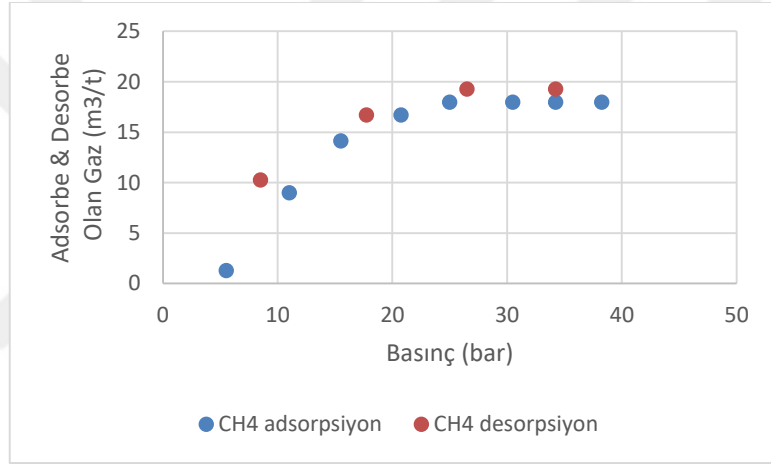
Şekil 5.82 Milas-Ekizköy Örneğine ait deneysel olarak elde edilen N₂ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği.

Saray Örneği

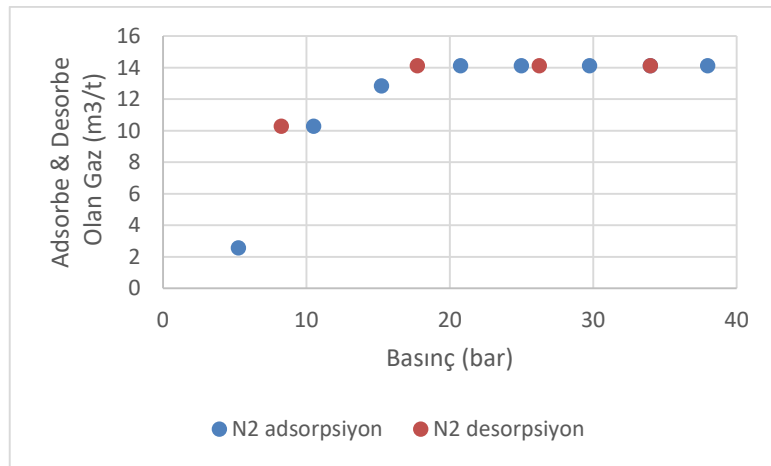
Saray Örneğine ait deneysel olarak elde edilen CO₂ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği Şekil 5.83'te, CH₄ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği Şekil 5.84'te ve N₂ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği Şekil 5.85'te verilmiştir.



Şekil 5.83 Saray Örneğine ait deneysel olarak elde edilen CO₂ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği.



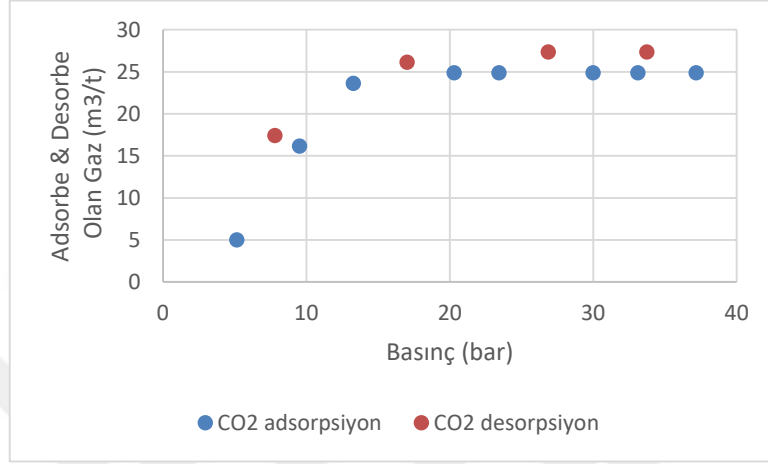
Şekil 5.84 Saray Örneğine ait deneysel olarak elde edilen CH₄ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği.



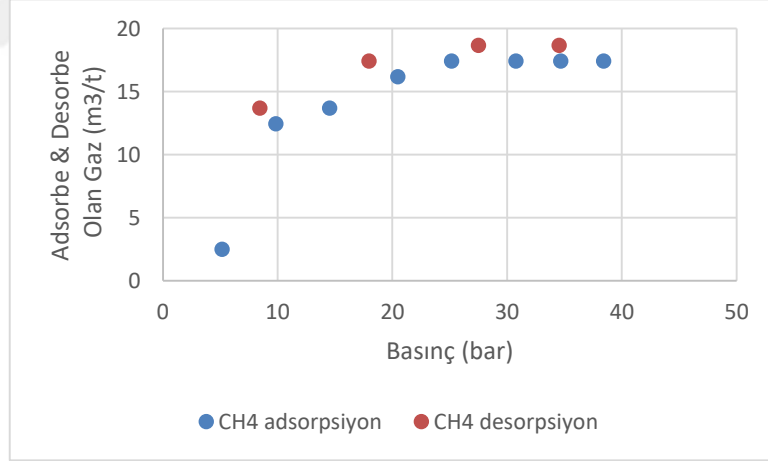
Şekil 5.85 Saray Örneğine ait deneysel olarak elde edilen N₂ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği.

Yatağan Örneği

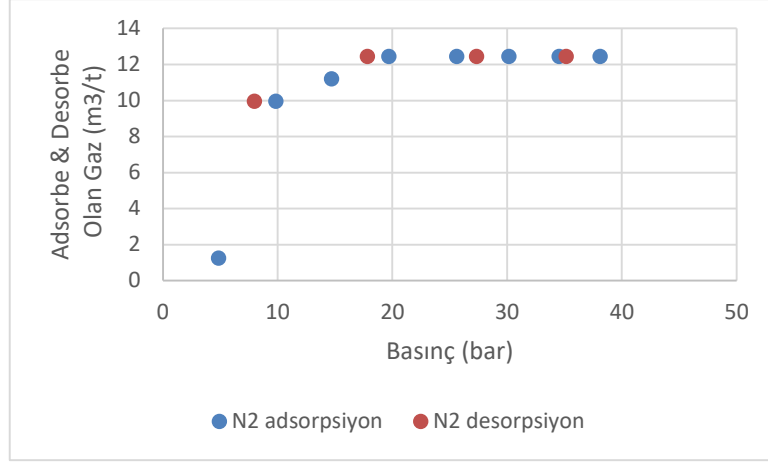
Yatağan Örneğine ait deneysel olarak elde edilen CO₂ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği Şekil 5.86'da, CH₄ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği Şekil 5.87'de ve N₂ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği Şekil 5.88'de verilmiştir.



Şekil 5.86 Yatağan Örneğine ait deneysel olarak elde edilen CO₂ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği.



Şekil 5.87 Yatağan Örneğine ait deneysel olarak elde edilen CH₄ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği.



Şekil 5.88 Yatağan Örneğine ait deneysel olarak elde edilen N₂ gazı desorpsiyon & desorpsiyon grafiği.

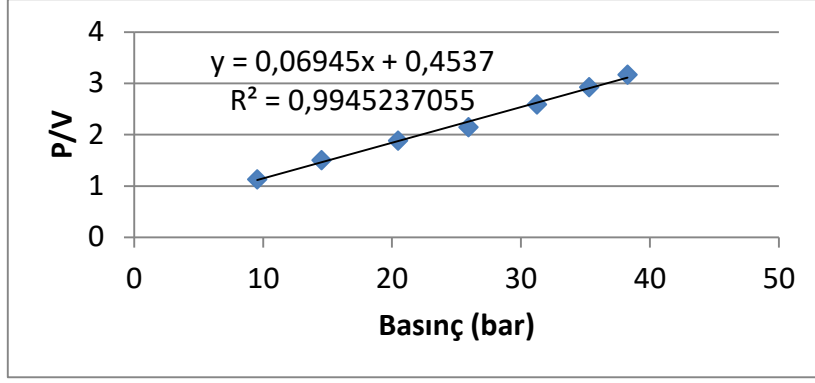
5.4 LANGMUIR İZOTERMLERİ VE LANGMUIR PARAMETRELERİ

Bu bölümde bir kömür örneği üzerinden Langmuir izotermi Eşitlik 2.13 (Bölüm 2) kullanılarak çizilecek ve Langmuir parametreleri bulunacaktır. Bu amaçla adsorpsiyon deneylerinden elde edilen veriler kullanılmıştır ve adsorpsiyon sürecine ait Langmuir eğrileri çizilmiştir. Desorpsiyon süreci için basınç aşamaları (4 basınç değeri, 8, 16, 24, 32 bar) sayısının azlığı nedeniyle Langmuir eğrileri çizilmemiştir. Eşitlik 2.13'ten faydalanılarak Langmuir eğrileri çizilmiştir. Bu eşitliğe göre, P/V nin P 'ye göre grafiği çizilirse lineer bir doğru elde edilir. Doğrunun eğimi $1/V_m$ 'i ordinatı kestiği nokta ise $1/(bV_m)$ 'i verir.

Eşitlik 2.13 tekrardan Langmuir parametreleri ile birlikte yazılırsa;

$$\frac{P}{V} = \frac{P_L}{V_L} + \frac{P}{V_L} \quad (5.1)$$

Buna göre her bir gaz ve her bir örnek için çizilen Langmuir lineer eğrileri Ek Açıklamalar Bölümü'nde (Ek K: Şekil K.1 ile K.24) arasında verilmiştir. Bu aşamada örnek olması açısından Şekil 5.89'da azot gazı için Çayırhan örneğine ait Langmuir lineer eğrisi verilmiştir.

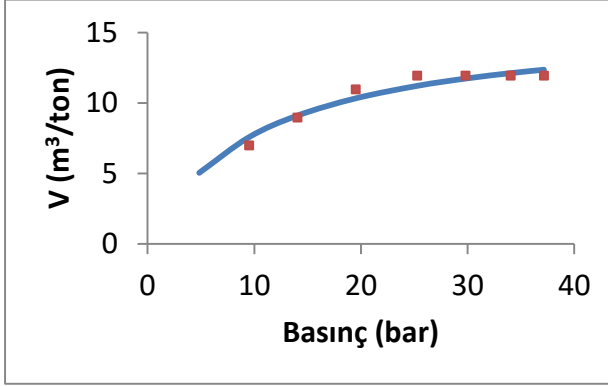


Şekil 5.89 Çayırhan Örneği Langmuir Lineer Eğrisi (Azot).

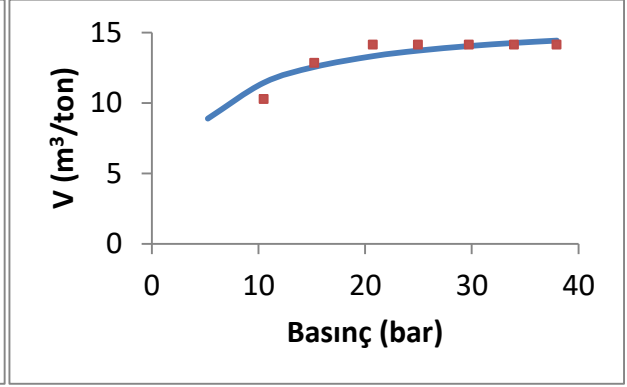
Şekil 5.89'e göre eğim ($1/V_m$) 0.0695 ve ordinatı kesen nokta ($1/bV_m$) ise 0.4537 olarak bulunmuştur. Buna göre $1/b$ değeri 6.534 olarak bulunurken b değeri ise 0.153 olarak tespit edilmiştir. Buna göre $1/bV_m$ için P_L/V_L olarak düşünülür, $1/V_m$ ise $1/V_L$ olarak düşünülürse, P_L ve V_L kolaylıkla bulunur. Söz konusu V_L ve P_L değerleri için sırasıyla $V_L=14.40$ ve P_L ise 6.53 olarak bulunmuştur. Bu kapsamda Şekil 5.59 tekrar incelenirse elde edilen Langmuir parametrelerinin anlamlı olduğu görülmektedir. Elde edilen Langmuir parametrelerine göre Çayırhan örneği için P_L değeri 6.53 bar ve V_L değeri $14.4 \text{ m}^3/\text{t}$ olarak bulunmuştur. Dolayısıyla Langmuir eğrisiyle elde edilen Langmuir parametrelerinin örneklerin adsorpsiyon karakteristiklerini anlatmada başarılı olduğu söylenebilir.

Bu aşamada deneysel olarak elde edilen verilerle, Şekil 5.89'da Çayırhan örneği (Azot gazı) için (örnek olması açısından verilmiştir) ve Ek açıklamalar Bölümünde (EK:K Şekil K.1.-K.24) her bir örnek ve gaz için verilen lineer doğrularla ve bunlardan elde edilen denklem bilgileriyle Langmuir izotermi bütün örnekler ve her bir gaz için çizilmiştir. Çizilen bu Langmuir izotermi Şekil 5.90-5.97 arasında (Azot gazı için her bir örnek), Şekil 5.98-105 (Karbondiyoksit gazı için her bir örnek) arasında ve Şekil 5.106-1113 (Metan gazı için her bir örnek) arasında verilmiştir.

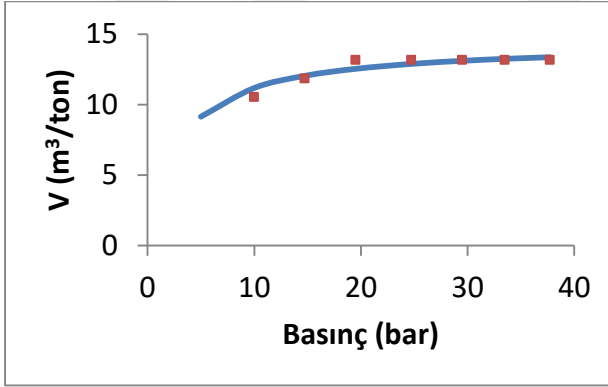
Azot Gazı Langmuir İzotermi



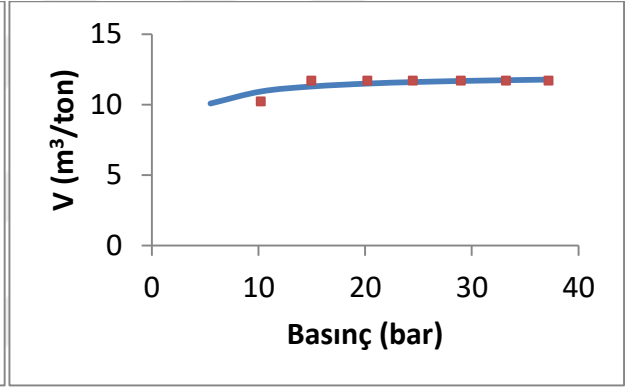
Şekil 5.90 Dursunbey Örneği azot gazı Langmuir izotermi.



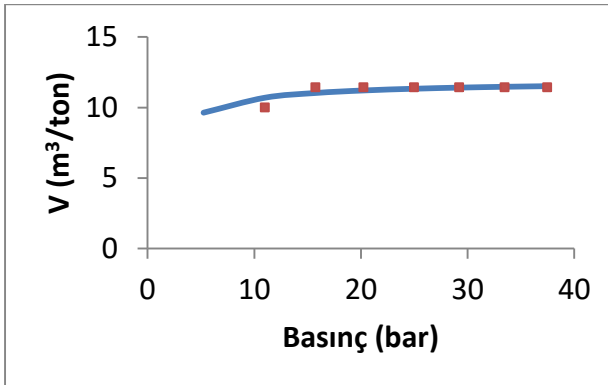
Şekil 5.91 Saray Örneği azot gazı Langmuir izotermi.



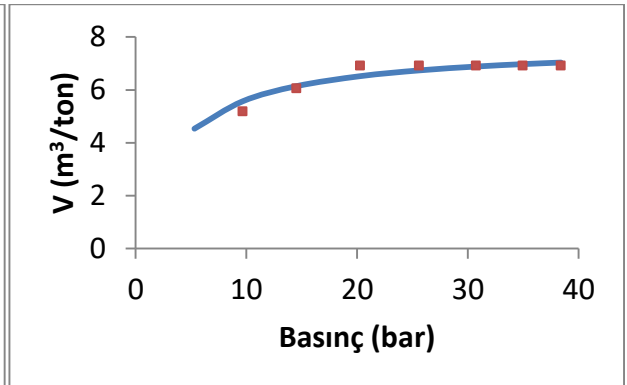
Şekil 5.92 Milas-Ekizköy Örneği azot gazı Langmuir izotermi.



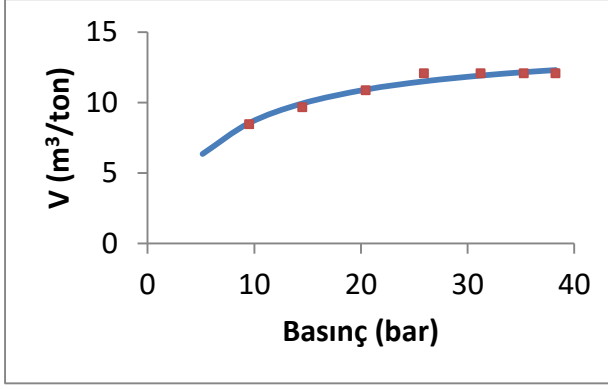
Şekil 5.93 Ermenek Örneği azot gazı Langmuir izotermi.



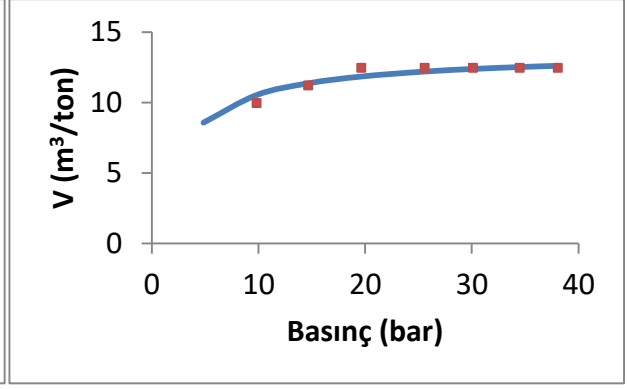
Şekil 5.94 Ilgın Örneği azot gazı Langmuir izotermi.



Şekil 5.95 Gürmin-Merzifon Örneği azot gazı Langmuir izotermi.

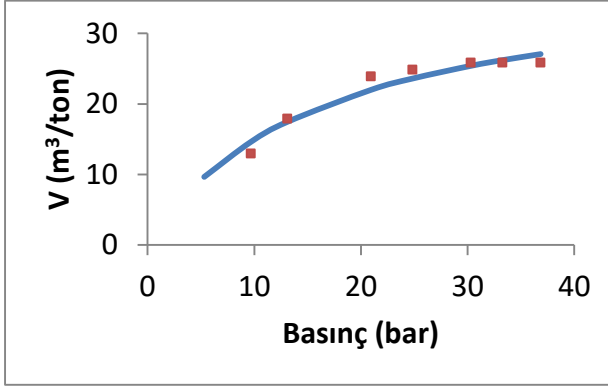


Şekil 5.96 Çayırhan Örneği azot gazı Langmuir izotermi.

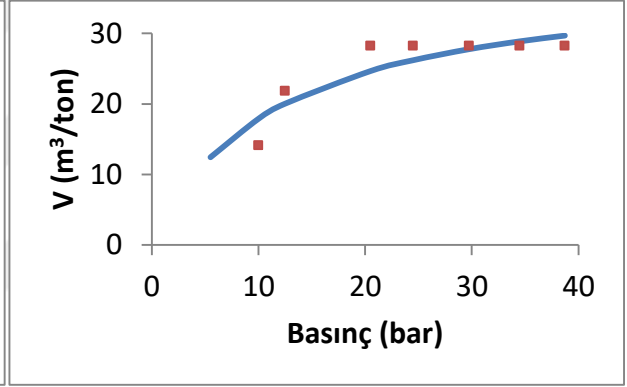


Şekil 5.97 Yatağan Örneği azot gazı Langmuir izotermi.

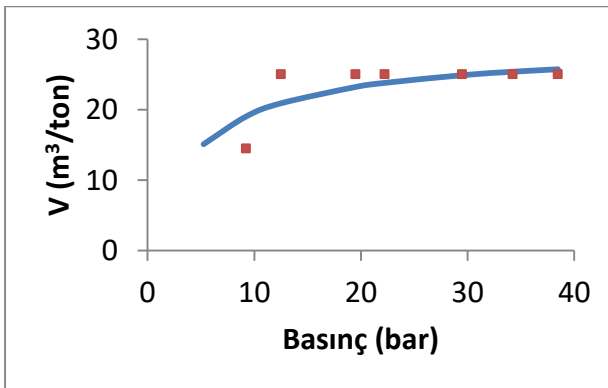
Karbondiyoksit Gazı Langmuir İzotermi



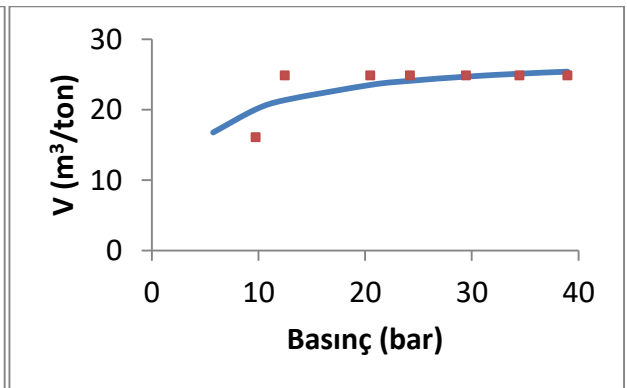
Şekil 5.98 Dursunbey Örneği karbondiyoksit gazı Langmuir izotermi.



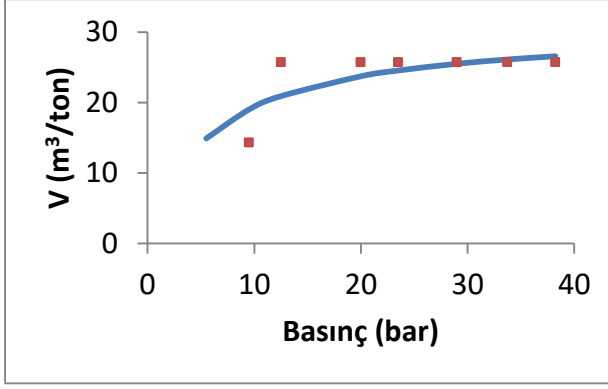
Şekil 5.99 Saray Örneği karbondiyoksit gazı Langmuir izotermi.



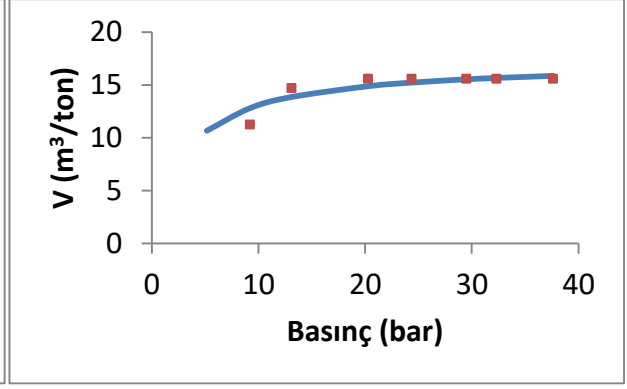
Şekil 5.100 Milas-Ekizköy Örneği karbondiyoksit gazı Langmuir izotermi.



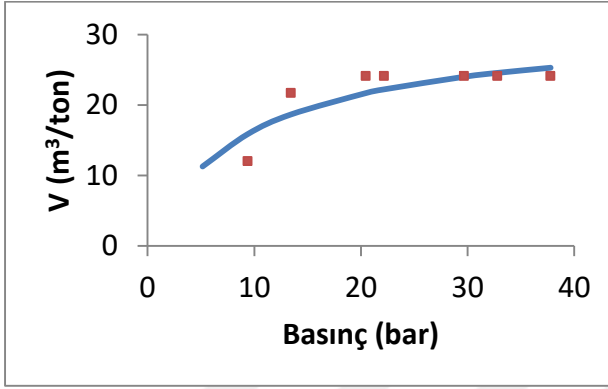
Şekil 5.101 Ermenek Örneği karbondiyoksit gazı Langmuir izotermi.



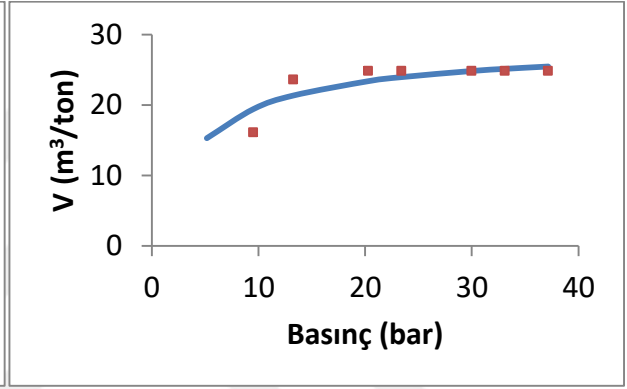
Şekil 5.102 Ilgın Örneği karbondioksit gazı Langmuir izotermin.



Şekil 5.103 Gürmin-Merzifon Örneği karbondioksit gazı Langmuir izotermin.

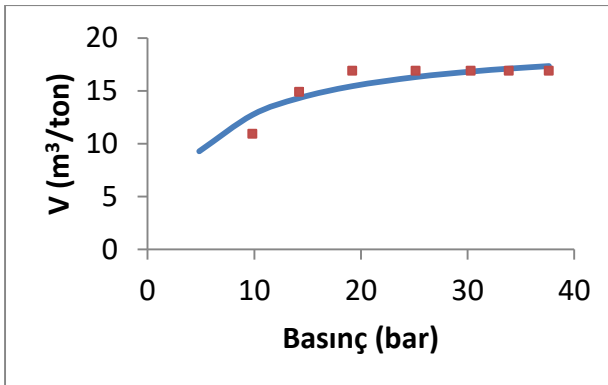


Şekil 5.104 Çayırhan Örneği karbondioksit gazı Langmuir izotermin.

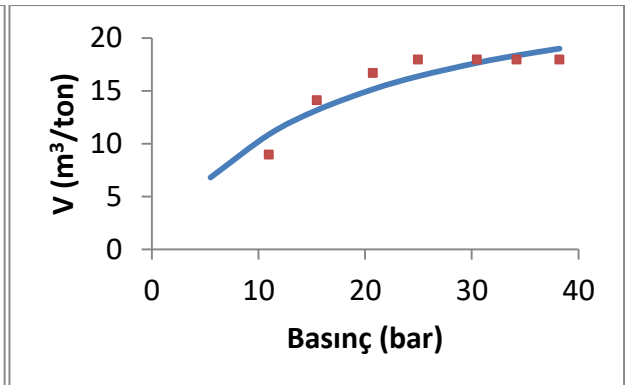


Şekil 5.105 Yatağan Örneği karbondioksit gazı Langmuir izotermin.

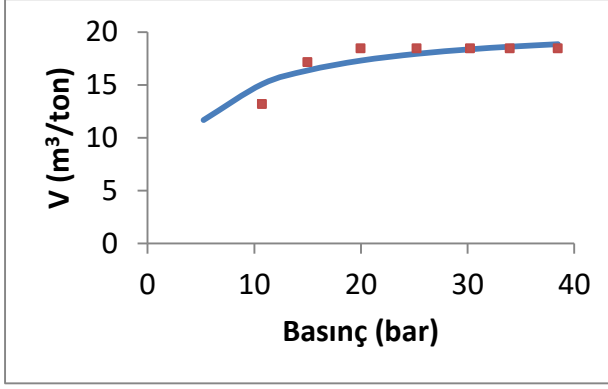
Metan Gazı Langmuir İzotermi



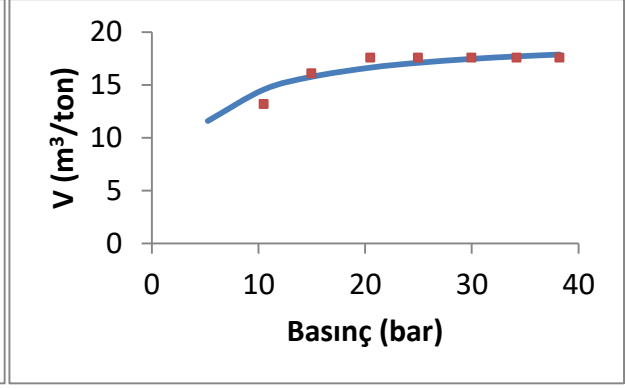
Şekil 5.106 Dursunbey Örneği metan gazı Langmuir izotermin.



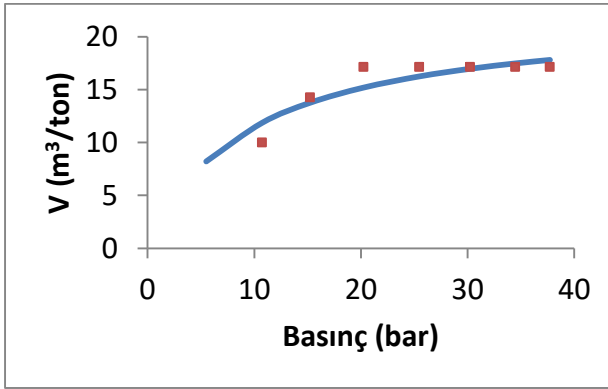
Şekil 5.107 Saray Örneği metan gazı Langmuir izotermin.



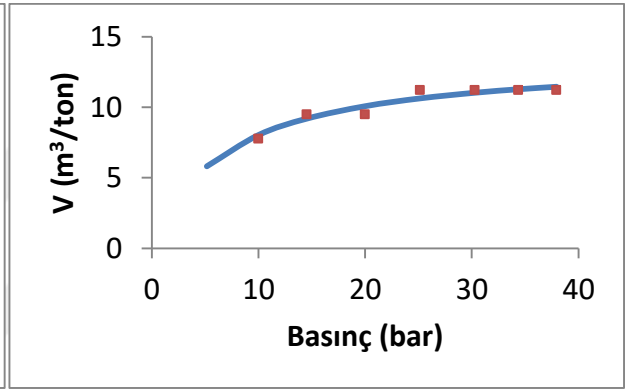
Şekil 5.108 Milas-Ekizköy Örneği metan gazı Langmuir izotermin.



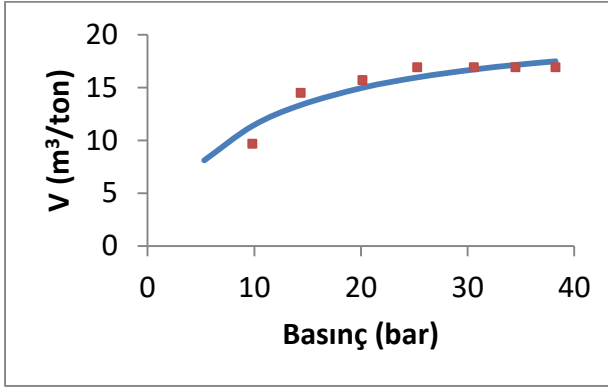
Şekil 5.109 Ermenek Örneği metan gazı Langmuir izotermin.



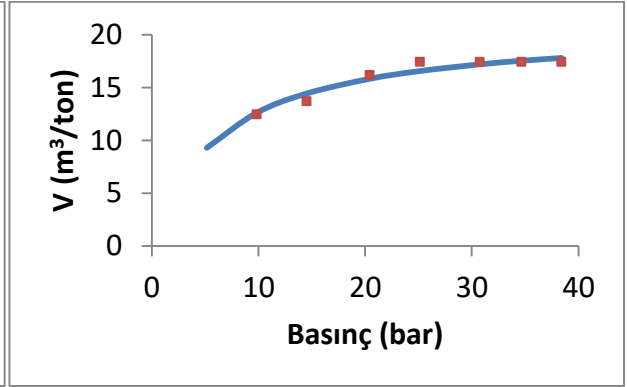
Şekil 5.110 Ilgın Örneği metan gazı Langmuir izotermin.



Şekil 5.111 Gürmin-Merzifon Örneği metan gazı Langmuir izotermin.



Şekil 5.112 Çayırhan Örneği metan gazı Langmuir izotermin.



Şekil 5.113 Yatağan Örneği metan gazı Langmuir izotermin.

Ek Açıklamalar Bölümünde (Ek Açıklamalar K: Şekil K.1 ile K.24) verilmiş olan Langmuir lineer eğrileri (denklemleriyle) ve Langmuir izotermelerinden (Şekil 5.90-5.113) faydalanılarak elde edilen Langmuir parametreleri Çizelge 5.1’de sunulmuştur.

Çizelge 5.1 Langmuir Parametreleri, P_L ve V_L .

Örnekler	Azot		Karbondiyoksit		Metan	
	P_L (bar)	V_L (m ³ /t)	P_L (bar)	V_L (m ³ /t)	P_L (bar)	V_L (m ³ /t)
Çayırhan	6,53	14,40	9,21	31,47	8,76	21,48
Dursunbey	10,32	15,79	16,08	38,89	5,53	19,90
Ermenek	1,12	12,14	3,81	27,89	3,61	19,56
Gürmin-Merzifon	3,73	7,72	3,15	17,18	6,83	13,52
İlgın	1,23	11,89	5,79	30,59	9,40	22,25
Milas-Ekizköy	2,86	14,39	4,81	28,96	4,14	20,88
Saray	4,21	16,02	11,54	38,54	16,42	27,17
Yatağan	2,80	13,53	4,45	28,53	6,34	20,73

Azot gazı için elde edilen Langmuir parametreleri incelendiğinde Dursunbey örneğine ait V_L ve P_L değerlerinin tüm örnekler arasında en yüksek olduğu belirlenmiştir. Karbondiyoksit gazı için de bu durum geçerlidir. Ancak metan gazına ait Langmuir parametreleri incelendiğinde Dursunbey örneğine ait V_L değerinin örnekler arasındaki en yüksek değerde olmadığı, Saray örneğinin en yüksek P_L ve İlgın örneğinin ise en yüksek V_L değerine sahip olduğu görülmektedir. Yaklaşık olarak 20 m³/t olan maksimum adsorblama miktarı (metan gazı için V_L), Dursunbey bey örneğinin yaklaşık tonda 10 m³ hacimdeki gözenekleri 5.5 bar seviyelerinde metan gazı ile dolmaktadır. Bu değer metan gazı P_L değerleri arasında Ermenek ve Milas Ekizköy örneklerinden sonra en düşük değerdir. Bu değerler örneklerin metan gazı örneklerin metan gazı adsorpsiyon yatkınlığı (metan gazı afinitesi) ile açıklanabilir. Petrografik analiz sonuçları incelendiğinde ise örneklerden Dursunbey, Ermenek ve Milas Ekizköy örneklerinin vitrinit yüzdeleri % 78 ve üzerindedir (Dursunbey %85, Ermenek %78 ve Milas Ekizköy %86). Örneklerden Dursunbey, metan gazı ile ilgili kazaların yaşandığı bir yer olarak ülkemizde son yıllarda gündeme gelmiştir. Bu örneğin metan adsorpsiyon kapasitesinin yüksek ve Langmuir parametrelerinden P_L (Langmuir hacminin yarısına denk gelen basınç) değerinin düşük olması, diğer gazlara kıyasla P_L ve V_L değerlerinin bir tek metan gazı için farklılık göstermesi, Dursunbey örneğinin metan gazı ile ilgili ayrıca bir değerlendirilmesini zorunlu kılmaktadır. Bahsi geçen Dursunbey örneğinin kömür matriksindeki farklılıklar (gözenek yapısı) metan gazı adsorpsiyon süreci için de uygunluk arz etmektedir. Kömür matriksinin ve adsorpsiyonla kömür matriksindeki değişimlerin (kömür matriksindeki şişme) bu süreçte etkili olduğu düşünülmektedir. Pillalamarry vd. (2011) çalışmasına göre de 35 barın altındaki basınç değerlerinde difüzyon katsayıları ile basınçlar

arasında negatif korelasyon gördüklerini ifade etmişlerdir. Bu da metanın kömür matriksinde basınç düşmesiyle rahatça hareket ettiğini ve düşük basınçlarda difüzyon katsayısının yüksek olduğunu göstermektedir. Dursunbey örneği için de yüksek azot ve karbondioksit gazı P_L değerlerine kıyasla düşük metan gazı P_L değeri, difüzyon katsayısının düşük basınçlarda bu örnek için daha yüksek olduğunu göstermektedir. En düşük P_L değerine sahip (metan gazı için) Ermenek kömürleri için de metan gazı difüzyon katsayısının düşük basınçlarda yüksek olduğu söylenebilir. Ülkemizde Ermenek havzası kömürlerinde de geçtiğimiz yıllarda metan gazı ile ilgili kaza yaşanmış ve can kayıplarıyla sonuçlanmıştır.

Adsorpsiyon süreci ve Langmuir parametreleri dikkatlice incelendiğinde kömürlerin yapısal farklılıklarına ve gaz tipine bağlı olarak farklılaşan kapasiteler, parametre olarak da farklı farklı Langmuir basınç ve hacim değerleri belirlenmiştir. Ancak burda dikkat edilmesi gereken husus linyit örneklerinin metan gazı maksimum adsorplama miktarları ton başına 13 ile 23 arasında değişmekte olduğudur Bu değer en düşük Gürmin Merzifon örneği ($13.52 \text{ m}^3/\text{t}$) ve en yüksek Ilgın örneğinde ($22.25 \text{ m}^3/\text{t}$) olarak belirlenmiştir. Ancak örneklerin metan gazı adsorpsiyonuna ait değerlendirmelerde tek başına V_L değerleri yeterli değildir. Hem V_L değeri yüksek hem de P_L değeri düşük örnekler metan gazı açısından problem yaşanabilecek örnekler olarak değerlendirilebilir. Örneğin, Dursunbey Ermenek ve Milas –Ekizköy örnekleri bu anlamda hem Langmuir basınçları düşük hem de Langmuir hacimleri $20 \text{ m}^3/\text{t}$ civarlarında olarak göze çarpmaktadır. Örneklerden Saray örneğinin metan gazı açısından en yüksek P_L ve V_L değerine sahip olduğu belirlenmiştir. Bu her ne kadar yüksek basınçlarda metan gazı adsorbe olduğunu ifade etse de Langmuir hacminin yüksekliği Saray örneği'nin geleneksel kömür madenciliğinin yanısıra yer altı kömür gazlaştırma ve kömür yatağından metan elde edilmesi gibi alternatif çalışmalara da konu olabileceğinin göstermektedir. Bu açıdan değerlendirildiğinde karbondioksit ile metanın yerdeğiştirmesi de Saray örneği için metan gazına göre (düşük karbondioksit gazı P_L değeri) olanaklı olarak görülmektedir.

En düşük azot gazı adsorpsiyon özelliği gösteren (V_L değeri açısından) Gürmin Merzifon örneği ($V_L=7,7 \text{ m}^3/\text{t}$) olarak belirlenmiştir. Gürmin Merzifon örneğinin P_L değeri ise 3,7 bar olarak tespit edilmiştir. P_L değeri açısından ise en düşük değer Ermenek örneğinde belirlenmiştir. Bu örneğin azot gazı için P_L ve V_L değerleri sırasıyla 1,12 bar ve $12,14 \text{ m}^3/\text{t}$ 'dur. Yine azot gazı düşünüldüğünde Dursunbey örneği en yüksek P_L değerine (10,32 bar) Saray örneği ise en yüksek V_L ($16,02 \text{ m}^3/\text{t}$) değerine sahiptir. Azot adsorpsiyonu değerlerini dikkate alarak örneklerin gözeneklilikleri hakkında yorum yapılabilir. Azot gazının molekül

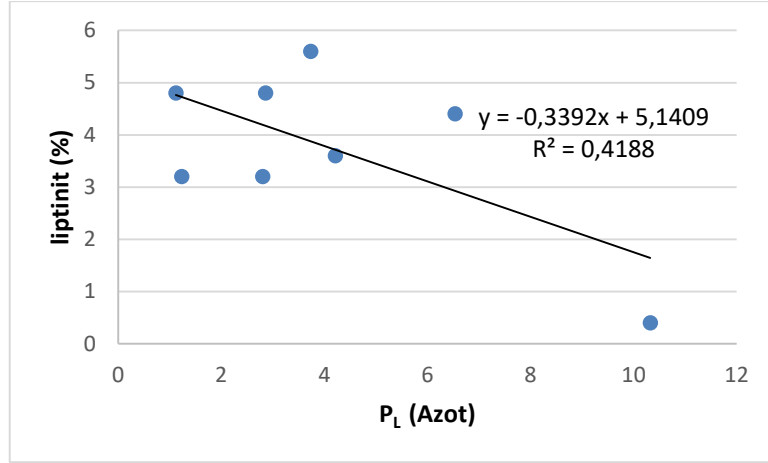
çapı 1,55 Å olduğundan adsorplanan miktar (mol bazında) düşünüldüğünde gözeneklilik ve örneklerin yüzey alanları arasında ilişkilendirmeler yapılabilir. Langmuir hacmi en yüksek olan Saray ve Dursunbey örneklerinin yüzey alanlarının diğer örneklerle kıyasla daha fazla olduğu anlaşılmaktadır. Aynı şekilde yüzey alanları fazla olan Dursunbey ve Saray örneklerinin diğer örneklerle kıyasla yapılarının daha gözenekli olduğu söylenebilir. Gürmin Merzifon örneğinin hem yüzey alanı hem de gözenekliliği diğer örneklerle göre daha azdır.

Karbondioksit gazı adsorpsiyonu için elde edilen parametreler değerlendirildiğinde en yüksek P_L ve V_L değeri Dursunbey örneği için tespit edilmiştir ($P_L=16,1$ bar ve $V_L=38,9$ m³/t). Benzer şekilde karbondioksit gazı için en düşük P_L ve V_L değeri Gürmin Merzifon örneğinde tespit edilmiştir ($P_L=3,2$ bar ve $V_L=17,2$ m³/t). Karbondioksit gazı adsorpsiyonu kapasiteleri ile karbondioksit depolama gibi uygulamalar için bilgi edilebilir. Bu kapsamda en düşük basınçlarda karbondioksit depolaması yapılabilecek örnek Gürmin Merzifon örneğidir. Benzer şekilde en yüksek karbondioksit adsorplama kapasitesi Dursunbey örneğidir. Dursunbey örneği gerek yer altı kömür gazlaştırma, kömür yataklarından metan elde edilmesi ve gerekse karbondioksit depolama anlamında değerlendirilme potansiyeli olan örnek olarak düşünülmüştür.

5.5 LANGMUIR PARAMETRELERİ ile KÖMÜR KALİTE PARAMETRELERİNİN İLİŞKİLENDİRİLMESİ

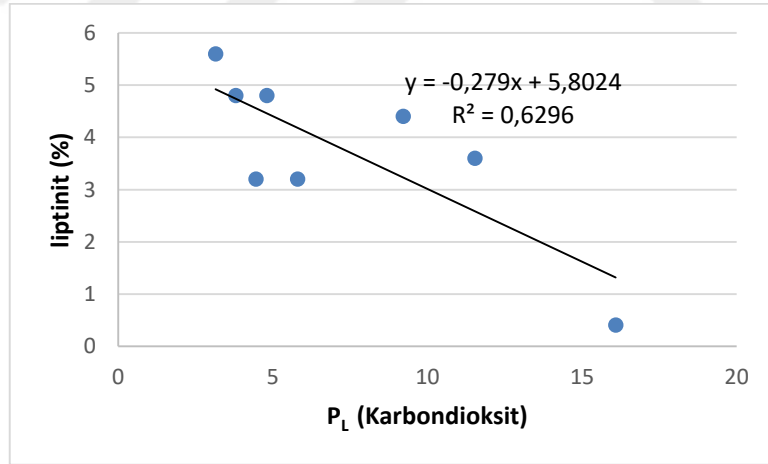
Bu bölümde kömür kalite parametreleri ile elde edilen Langmuir parametreleri kıyaslanacak ve deney sonuçları ilişkilendirilecektir. Bu kapsamda çalışılan örneklerin petrografik analiz sonuçları ile Langmuir parametreleri de kıyaslanmıştır.

Petrografik analiz sonuçları ile Langmuir parametreleri arasında ikili ilişkilendirmelerden en anlamlı sonuçlar liptinit ve inertinitlerle Langmuir parametreleri arasında bulunmuştur. Burada her bir gazın ve her bir örneğin Langmuir parametresi ile petrografik analiz sonuçlarının her bir ögesi kıyaslanmış en yüksek korelasyon sonucu bulunan ilişkilendirmeler sunulmuştur. Bu ilişkiler Şekil 5.114-5.119 arasında verilmiştir.



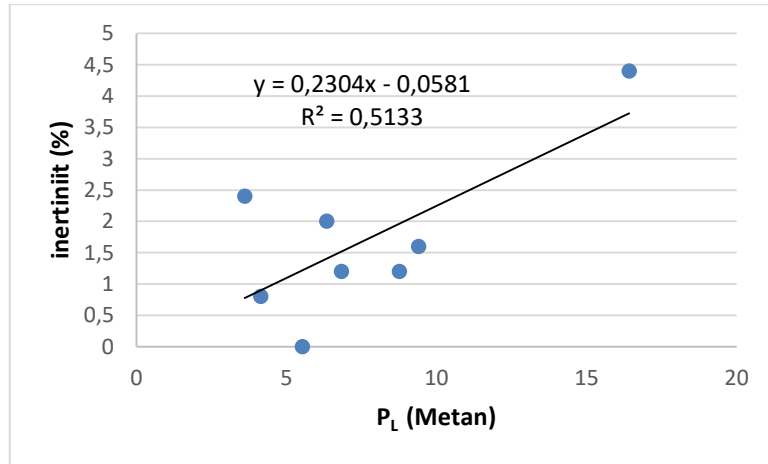
Şekil 5.114 Langmuir parametresi P_L (Azot) ile liptinit (%) arasındaki ilişki.

Şekil 5.114’ de de görüldüğü gibi P_L (Azot) ile liptinit (%) arasındaki ilişki 0.42 korelasyon katsayısıyla ($R^2=0.42$) nispeten anlamlı olabilecek bir ilişki göstermiştir. P_L (Azot) ile diğer petrografik analiz sonucu öğeleri arasında en yüksek korelasyon katsayısı liptinit yüzdesi ile sağlanmıştır. Yine benzer şekilde P_L (Karbondiyoksit) ile petrografik analiz sonuçları kıyaslanmış ve bu kıyaslamalar sonucunda da Şekil 5.115’ de ki gibi liptinit ile P_L (Karbondiyoksit) arasında 0.63 korelasyon katsayısına ($R^2=0.63$) sahip bir ilişki bulunmuştur.



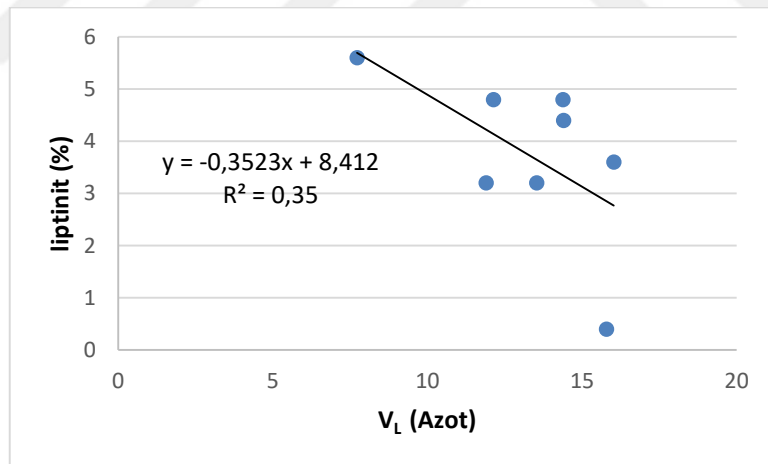
Şekil 5.115 Langmuir parametresi P_L (Karbondiyoksit) ile liptinit (%) arasındaki ilişki.

Benzer şekilde metan gazı ile olan ilişkilendirmelerde ise P_L (Metan) ile inertinit (%) arasındaki ilişki 0.51 korelasyon katsayısıyla ($R^2=0.51$) bir ilişki gözlemlenmiştir. Bu ilişki Şekil 5.116’da sunulmuştur.



Şekil 5.116 Langmuir parametresi P_L (Metan) ile inertinit (%) arasındaki ilişki.

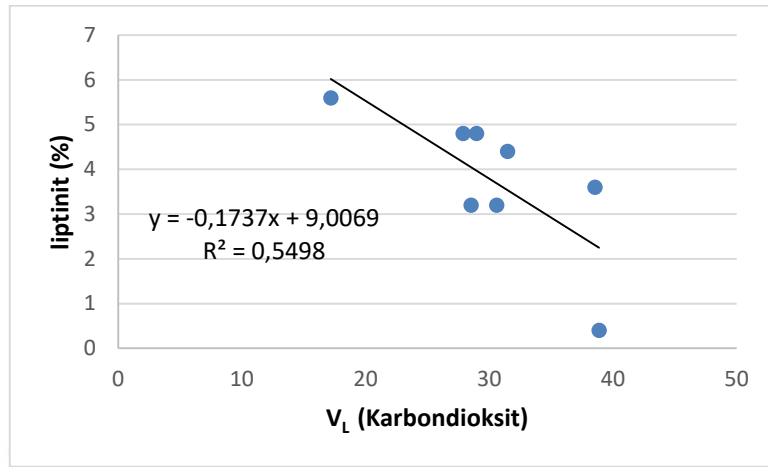
Petrografik analiz sonuçları ile Langmuir hacim sonuçlarıyla da kıyaslanmış, her bir gaz için bütün numunelerin Langmuir hacimleri ile liptinit ve inertinit en anlamlı sonuçları (en yüksek korelasyon katsayısı) vermiştir. Örneğin azot gazı için Langmuir hacmi (V_L) ile örneklerin petrografik analiz sonuçları kıyaslanmış ve en yüksek korelasyon katsayısı ($R^2=0.35$) liptinit yüzde değerleriyle gözlemlenmiştir. Bahsi geçen bu ilişki Şekil 5.117’de sunulmuştur.



Şekil 5.117 Langmuir parametresi V_L (Azot) ile liptinit (%) arasındaki ilişki.

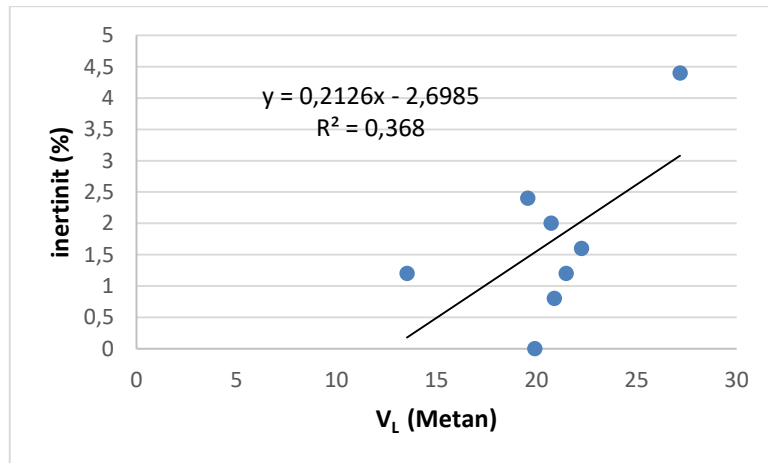
Şekil 5.117’de de görüldüğü gibi örneklerin azot gazına ait Langmuir hacimleri ile liptinit (%) değerleri arasındaki ilişki düşük korelasyon katsayısına sahiptir ve anlamlı olduğu düşünülmemektedir. Ancak bu bahsi geçen ilişki diğer petrografik analiz sonuçları ile olan kıyaslamalar arasında en yüksek korelasyon katsayısına sahip olandır. Benzer şekilde karbondioksit gazı için bütün örneklerin Langmuir hacimleri ile liptinit (%) arasında daha

anlamli olduğu düşünölen ($R^2=0.55$) bir ilişki gözlemlenmiştir. Karbondioksit gazı Langmuir hacim sonuçları ile liptinit (%) arasındaki bu ilişki şekil 5.118’de verilmiştir.



şekil 5.118 Langmuir parametresi V_L (Karbondioksit) ile liptinit (%) arasındaki ilişki.

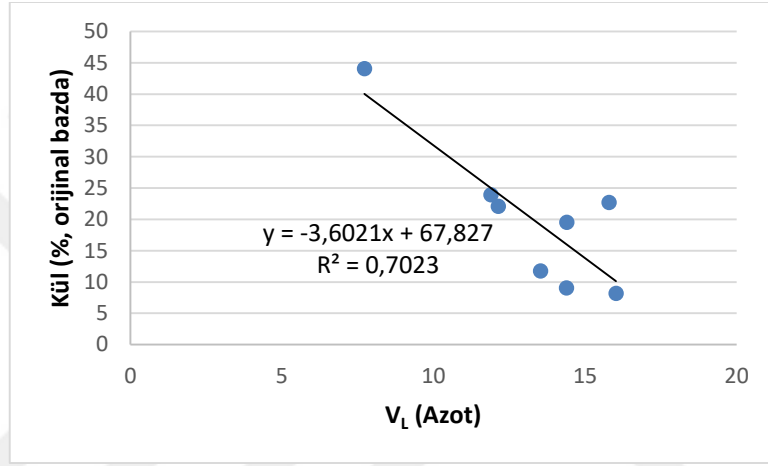
Yine benzer şekilde metan gazına ait her bir örneğin Langmuir hacimleri ile her bir örneğin inertinit yüzdeleri arasında anlamli olduğu düşünölmeyen bir ilişki gözlemlenmiştir. Ancak yine bu ilişki belirtilen Langmuir hacmi ile petrografik analiz sonuçları arasındaki en yüksek korelasyon katsayısına ($R^2=0.37$) sahip olan ilişkidir. Bu ilişkiye ait grafiksel gösterim şekil 5.119’da verilmiştir.



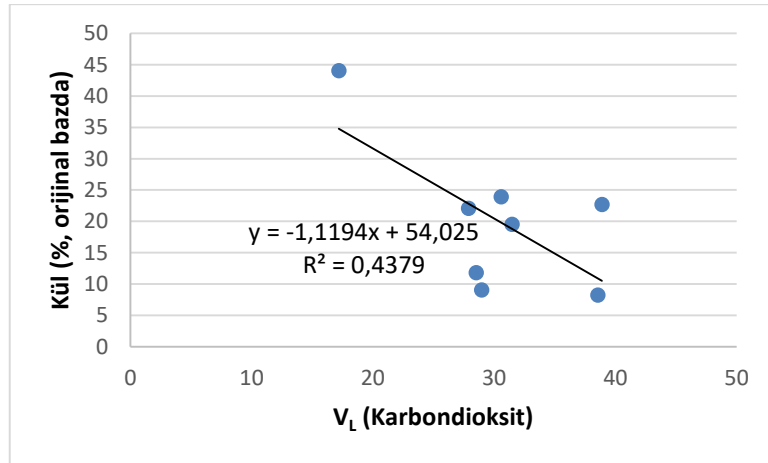
şekil 5.119 Langmuir parametresi V_L (Metan) ile inertinit (%) arasındaki ilişki.

şekil 5.114 ile 5.119 arasındaki ilişkiler incelendiğinde azot ve karbondioksit gazlar için liptinitin ve metan için ise inertinitin anlamli ilişkilere sahip olduğu söylenebilir. Ancak genel olarak petrografik analiz sonuçları ile Langmuir parametreleri arasında kayda değer

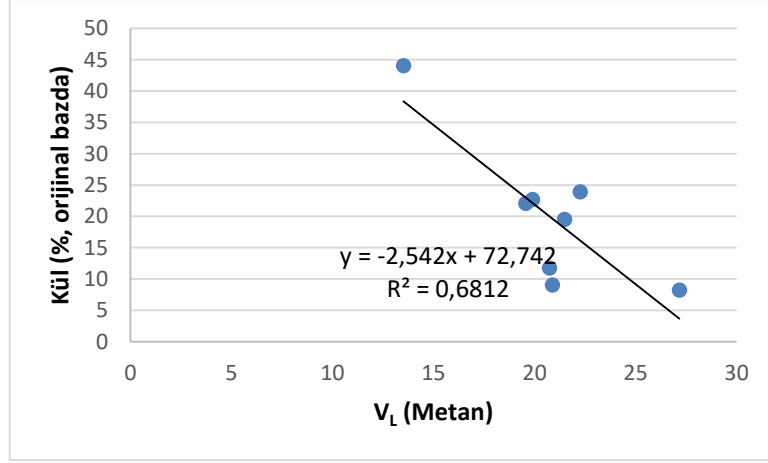
ilişkilerden bahsetmek güçtür. Bunun yanısıra kömür örneklerinin kısa analiz sonuçları ile Langmuir parameterleri arasında olası ilişkiler de benzer şekilde araştırılmıştır. Kömür örneklerinin kısa analiz sonuçları (orijinal bazda) ile Langmuir parametreleri arasında ilişkiler kuru bazdaki analiz sonuçları ile bu parametreler arasındaki ilişkilerden daha anlamlı (daha yüksek korelasyon katsayısına sahip) sonuçlar vermiştir. Bu kapsamda Langmuir hacmi ile kül (% , orijinal bazda) arasında her bir örnek ve gaz için en anlamlı sonuçlara ulaşılmıştır. Langmuir hacimleri ile kül (% , orijinal bazda) arasındaki bu ilişkiler Şekil 5.120, 5.121 ve 5.122’de verilmiştir.



Şekil 5.120 Langmuir parametresi V_L (Azot) ile Kül (% , orijinal bazda) arasındaki ilişki.



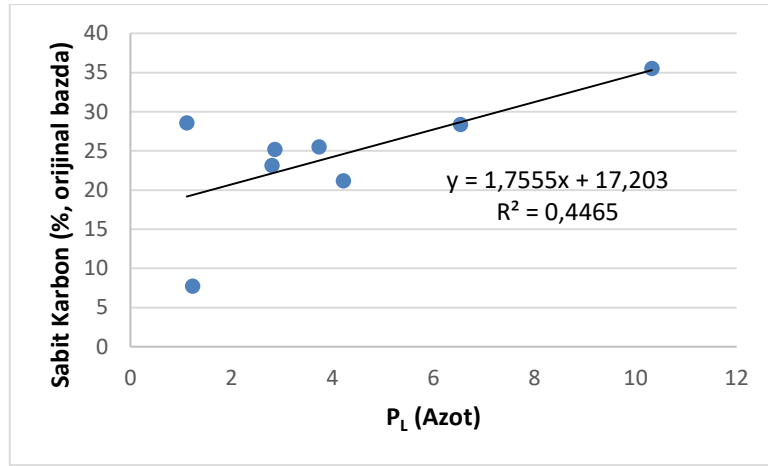
Şekil 5.121 Langmuir parametresi V_L (Karbondiyoksit) ile Kül (% , orijinal bazda) arasındaki ilişki.



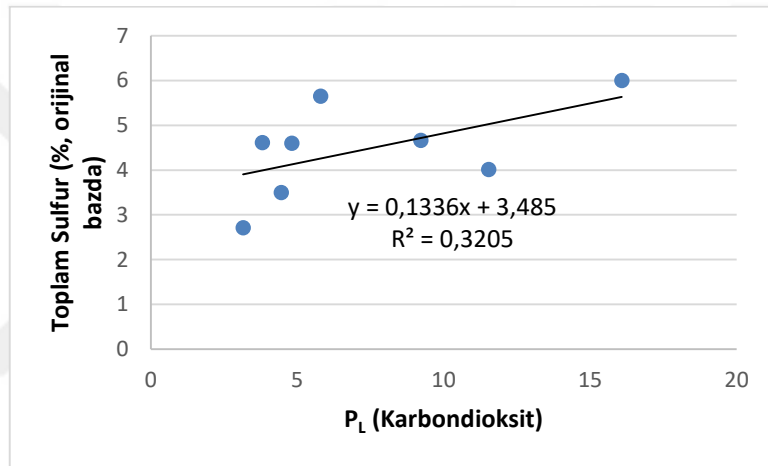
Şekil 5.122 Langmuir parametresi V_L (Metan) ile Kül (% orijinal bazda) arasındaki ilişki.

Şekil 5.120-5.122'e göre örneklerin kül yüzdeleri (orijinal bazda) düştükçe Langmuir hacimlerinin arttığı gözlemlenmiştir. Özellikle azot gazı Langmuir hacim sonuçları ile kül (% orijinal bazda) arasındaki ilişki bu kapsamda gözlemlenen en yüksek korelasyon katsayısına ($R^2=0.7$) sahip ilişkidir. Yine benzer şekilde metan gazı Langmuir hacimleri ile kül (% orijinal bazda) arasında da benzer bir ilişki ($R^2=0.69$) gözlemlenmiştir. Bu ilişkilerden bir diğeri olan karbondioksit gazı Langmuir hacmi ise beklendiği kadar anlamlı ilişki gösterememiş ve kül (% orijinal bazda) ile Langmuir hacmi (V_L) arasında 0.44 korelasyon katsayısına ($R^2=0.44$) sahip bir ilişki gözlemlenmiştir.

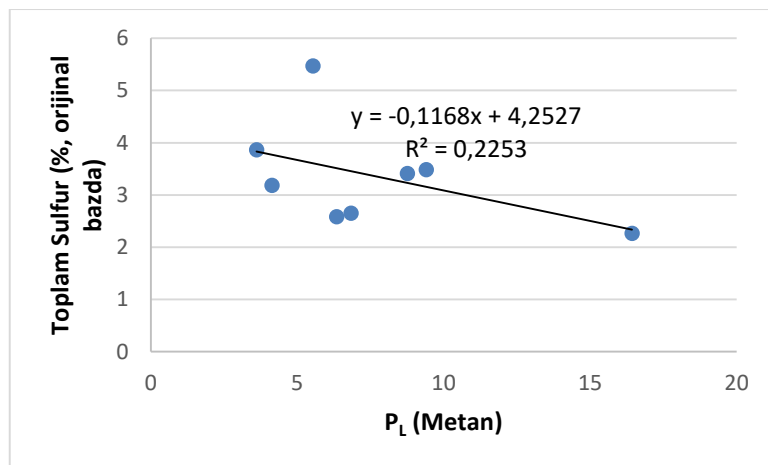
Benzer şekilde Langmuir basıncı ile kısa analiz sonuçları kıyaslanmış ve burda da azot gazının sabit karbon (% orijinal bazda) karbondioksit ve metan gazının ise toplam sulfur (% orijinal bazda) ile ilişkileri nispeten diğer analiz sonuçlarından daha anlamlı (daha yüksek korelasyon katsayısı) sonuçlar vermiştir. Bu bahsi geçen ilişkiler sırayla Şekil 5.123, Şekil 5.124 ve Şekil 5.125'de sunulmuştur.



Şekil 5.123 Langmuir parametresi P_L (Azot) ile Sabit Karbon (% , orijinal bazda) arasındaki ilişki.



Şekil 5.124 Langmuir parametresi P_L (Karbondiyoksit) ile Toplam Sulfur (% , orijinal bazda) arasındaki ilişki.



Şekil 5.124 Langmuir parametresi P_L (Metan) ile Toplam Sulfur (% , orijinal bazda) arasındaki ilişki.

Bu kapsamda (Şekil 5.122-5.124) ilişkilerden en yüksek ilişki azot gazı Langmuir basıncı ile sabit karbon (% , orijinal bazda) gözlemlenmiştir. Bu yanı sıra karbondioksit ve metan gazı Langmuir basıncının ise toplam sulfur (% , orijinal bazda) ile olan ilişki ise linyit örneklerinin çalışılması ile açıklanabilir. Bu ilişkilerin kayda değer bir anlamının (düşük korelasyon katsayısı) olmadığı düşünülmektedir. Örnek sayısının arttırılması ile bu ilişkilerin varlığına veya yokluğuna daha net bir şekilde karar verilecektir. Ancak yine de farklı gazlarda farklılaşan ilişkilendirmeler ve farklılaşan korelasyon katsayıları, bu kömürlere gaz adsorpsiyon desorpsiyon sürecinde hangi parametrelerin etkili olduğuna dair çıkarımlar yapılmasını mümkün kılacaktır.

Literatür çalışmaları incelendiğinde ise vitrinit yansıtma değerleriyle Langmuir basıncı değerleri (Duda vd. 200) arasında Şekil 3.3'te verilen anlamlı ilişki çalışılan örneklerde vitrinit yansıtması ölçümleri yapılmadığından bu çalışmada ele alınamamıştır. Ancak örneklerin sabit karbon değerleri ile PL (azot) arasında (Şekil 5.123) verilen ilişki bu kapsamda değerlendirilebilir. Zira kömürlerinin rankı arttıkça sabit karbon değerlerinin arttığı bilinmektedir. Duda vd. 2000 çalışmasında da vurgulandığı üzere vitrinit yansıtması arttıkça Langmuir basıncının düştüğü gözlemlenmiştir. İncelenen örneklerde sabit karbon değerleri arttıkça (rank artması ve daha yüksek vitrinit yansıtması değerlerine işaret olarak değerlendirilebilir) Langmuir basıncında (azot) artış gözlemlenmiştir. Bu kapsamda elde edilen sonuçların Duda vd. (2000) çalışmasıyla uyumlu olmadığı düşünülse de sabit karbon ile U şekilli bir ilişki bir çok araştırmacı (Hirsch 1954, Moffat ve Weale 1955, Faiz vd. 2007) tarafından değerlendirilmiştir. Dolayısıyla karbon içeriğiyle lineer olmayan (Şekil 5.123) ilişkinin literatürle uyumlu olduğu ve karbon içeriğinin artmasıyla Langmuir basıncının önce azalmasının ve sonrada artmasının gözlemlendiği nispeten sonuçlarda da görülmüştür. Bunun yanında farklı gaz tiplerinin izotermine ait adsorplanan gaz hacmindeki değişim (Perera vd. 2012-B, Şekil 3.13) elde edilen sonuçlara göre de benzer nitelik taşımaktadır. Kömürlere gaz adsorpsiyon miktarları (m³/t) olarak değerlendirildiğinde karbondioksit gazının en yüksek, azot gazının en düşük ve metanın ise bunların arasında değerler aldığı gözlemlenmiştir. Bunun yanında literatürde farklı sıcaklıklara ait metan gazı adsorpsiyon miktarları kıyaslanmış (Bustin ve Clarkson 1998, Perera vd. (2012-B)) ancak bu çalışmada sıcaklık 20 °C (293 °K) sabit tutulduğundan literatürde belirtilen sonuçla bir kıyaslama yapılamamıştır. Ancak sıcaklıkla (artan) adsorpsiyon miktarının azalacağı, gözeneklere tutunan gazların sıcaklıkla ortama salınmasının daha fazla olacağının kestirilmesinin güç olmayacağı gerekçesiyle bu anlamda deneysel bulguya ihtiyaç duyulmamıştır. Literatürde kül yüzdeleri

ile karbondioksit adsorplanmış hacimleri kıyaslanmış (Şekil 3.7, Perrera vd. 2012) ve artan kül miktarının karbondioksit gazının adsorbe olan miktarının azalttığı gözlemlenmiştir. Buna benzer bir ilişki (Langmuir hacimleri ile kül yüzdeleri) Şekil 5.120, Şekil 5.121 ve Şekil 5.122’de verilmiştir. Verilen bu ilişkilere göre de Langmuir hacimleri (maksimum basınçta gazın adsorbe olacak hacmi) kül (% , orijinal bazda) düşükken yüksek ve yüksekken düşük olarak Şekil 3.7’ye benzer şekilde bulunmuştur. Kül içeriği (% , orijinal bazda) yüksek olan kömür örneklerinin Langmuir hacim değerleri düşük olarak belirlenmiş ve literatürle birebir uyan sonuç elde edilmiştir. Yine benzer bir çalışma metan gazı adsorpsiyonuna ait Güney Galler kömürleri üzerinde yapılmıştır (Barker-Read ve Radchenko 1989, Tshifhiwa 2012). Şekil 3.6’da verilen ilişki de kül %1.99 iken yüksek adsorlanan hacim (metan) ve kül %90.27 iken düşük adsorplanan hacim (metan) gösterilmiştir. Örneklerimizde de maksimum adsorplanacak metan gazı hacimleri (VL) anlamlı bir şekilde kül miktarının artmasıyla azalmaktadır. Elde edilen bu ilişki (Şekil 5.122) 0.68 ($R^2=0.68$) korelasyon katsayısına sahiptir ve literatürle de kıyaslandığında anlamlı olduğu düşünülmektedir. Şekil 3.5’te verilen vitrinit, liptinit ve mineral madde ile karbondioksit adsorbe olan miktarları arasındaki ilişkilere benzer ilişkiler, gerek bu tez kapsamında elde edilen deney sonuçlarında gerekse bu deney sonuçlarının ilişkilendirilmesiyle elde edilen ve Şekil 5.114-5.119 arasında gösterilen petrografik analiz sonuçları ile Langmuir parametreleri kıyaslamalarında görülmektedir.



BÖLÜM 6

DEĞERLENDİRME

Bu tez çalışması kapsamında Türk linyitlerinde gaz tutunum ve salınım (adsorpsiyon&desorpsiyon) özellikleri araştırılmıştır. 8 farklı ocaktan toplanan linyit örnekleri öncelikle karakterize edilmiş ve petrografik analizleri yapılmıştır. Örneklerin ayrı ayrı mikro-fotografları çekilerek petrografik kompozisyonları belirlenmiştir. Bunun yanında örneklerin gaz adsorpsiyon&desorpsiyon karakteristikleri yapılan deneylerle belirlenmiştir. Bu amaçla deney düzeneği kurularak belirlenen deney koşullarında deneyler yapılmıştır. Deney düzeneği ve uygulama yöntemleri deneysel çalışmalar kısmında detaylıca anlatılmıştır. Deneylerde deney düzeneği ile ilgili bir takım problemler yaşanmıştır. Bunların başlıcası sızdırmazlık problemidir. Özel olarak imal edilen kanisterlerde artan basınç değerlerinde gaz sızmaları görülmüş ve bunlar gerek kaynak ile gerekse sıvı conta gibi ek tedarikler ve uygulamalarla çözülmüştür. Burada önemli olabilecek kısım kanisterlere basınç saati ve basınç transmitterlerinin monte edilmesi kısmıdır. Teflon bantlar kullanılarak monte edilen bu aparatlar sızdırmazlık macunu kullanılmadığı durumlarda sızdırma problemiyle daha fazla karşılaşmıştır. Dolayısıyla, sızdırmazlık açısından deney düzeneğinin eksiklikleri tamamlanmıştır.

Bunun haricinde Modbus-Poll ile deney düzeneği elemanları olan basınç transmitterlerinden loglanma sağlanmıştır. Cihazlar (her bir kanisterin bağlı olduğu analog çeviriciler) Modbus Poll üzerinden tanıtılarak milisaniye ölçeğinde veri alınması sağlanmıştır. Burada kullanılan basınç transmitterlerinin çalışma basınç aralıkları önem kazanmıştır. Her bir basınç transmitterinden alınan mA sinyalleri farklı kPa basınçlara denk gelmektedir. Örneğin 0-400 bar çalışan basınç transmitterlerinden alınan mA sinyallerinin kPa karşılıklarında 25 kPa fark gözlemlenirken, 0-250 bar çalışan basınç transmitterlerinde bu fark 15 kPa kadardır. Bu nedenle deney düzeneği basınç değişimlerinin daha hassas okunabilmesi için basınç transmitterlerinin sınırlı (çalışması düşünülen basınç aralıkları) aralıklarda tutulması önerilmektedir.

Deney seti ve deneylerle ilgili bahsi geçen değerlendirmelerin ardından, anlamlı olduğu düşünülen deney sonuçları yorumlanmıştır. Bu kapsamda örneklerin azot, karbondioksit ve metan adsorpsiyonlarında literatürle kıyasla benzer nitelikte sonuçlar elde edilmiştir. Daha açık bir ifadeyle, karbondioksitin adsorpsiyon&desorpsiyonu azot ve metana göre (m^3/t) her bir basınç değerinde daha fazla olarak tayin edilmiştir. Metan ve azot kıyaslanırsa, burda metanın düşük basınç değerleri hariç azota göre daha yüksek adsorpsiyon & desorpsiyon kapasitesi gösterdiği söylenebilir.

Bu çalışmanın gerek adsorpsiyon desorpsiyon sürecini etkileyen parametrelerin kıyaslanması ve çıkarımlar yapılması anlamında gerekse çalışılan linyit örneklerinin adsorpsiyon desorpsiyon kapasitelerinin karakterizasyonu açısından önemli olduğu düşünülmektedir. Çalışma sonucu olarak elde edilen Langmuir parametreleri ile yeraltı kömür gazlaştırma, karbondioksit depolama ve kömür yataklarından doğal gaz çıkarımı gibi çalışmalara ışık tutacağı öngörülmektedir. Bunun yanı sıra, yeraltı kömür madenciğinin önemli sorunlarından olan metan gazı patlamaları ve metan boşalımı (discharge) ve bu problemlerin tanımlanması ve çözümü için önemli olabilecek adsorpsiyon desorpsiyon kapasiteleri karakterizasyonu örnekler için gerçekleştirilmiştir. Her ne kadar çalışılan örneklerin bu bahsi geçen problemlere ait potansiyellerinin düşük olduğu düşünülse de bu karakterizasyon çalışması ile örnekler kendi içinde ve örneklere benzer özelliklerde olan başka kömürler bu anlamdaki riskleri değerlendirilebilecektir.

Langmuir parametrelerinin tayini ve örneklerin langmuir eğrilerinin elde edilmesiyle bu çalışılan örneklerin adsorpsiyon desorpsiyon mekanizması belirlenmiştir. Her bir örneğin ayrı ayrı gazlar için elde edilen Langmuir izotermine göre çalışılan bu örneklerin Langmuir izotermiyle açıklanabildiği ve tek tabakalı adsorpsiyon sürecinin etkin olduğu belirlenmiştir. Ancak örneklerden Saray örneğinin metan gazı adsorpsiyonu (Ek Açıklamalar EK K: Şekil K.18) her bir örnek için ayrı ayrı gaz adsorpsiyon süreçleri için çizilen Langmuir eğrileri arasından en düşük korelasyon katsayısına ($R^2=0.88$) sahip örnek olarak belirlenmiştir. Diğer örnekler için bahsi geçen bu eğrilerin korelasyon katsayıları 0.9 ve üzerindedir. Bu örnek için (Saray) metan gazı adsorpsiyonunun farklı modellerle daha iyi bir şekilde açıklanabileceği (örneğin BET) ve çok tabakalı (multilayer) olabileceği düşünülmektedir.

Bunun haricinde Langmuir hacim sonuçlarında en yüksek değerler karbondioksit gazı için tespit edilmiş, en düşük Langmuir hacim değerleri ise azot gazı adsorpsiyonu için bulunmuştur. Örneklerden Dursunbey örneğinin metan gazı için Langmuir basıncı 5.5 bar olarak tespit edilirken azot gazı için ise 10.3 bar olarak bulunmuştur. Bu değer (azot gazı Langmuir basıncı) örnekler arasındaki en yüksek değerdir. Örnekler arasında Dursunbey örneğinin yüksek P_L değeri örneğin gözeneklerinin büyük çoğunluğunun diğer örneklerle göre daha yüksek basınçta azot gazı ile dolduğu ifade etmektedir. Yine örneklerden Çayırhan örneği için de Dursunbey örneği kadar olmasa da ($P_L=10.3$ bar) diğer örneklerle kıyasla yüksek sayılabilecek basınçta ($P_L=6.5$ bar) azot gazının gözeneklere dolduğu gözlemlenmiştir. Yine benzer şekilde karbondioksit gazı için de P_L değerleri Dursunbey ve Saray örnekleri için diğer örneklerle kıyasla yüksek olarak tespit edilmiştir. Saray örneği için metan gazı adsorpsiyonuna ait P_L değeri örnekler arasında en yüksek değere sahip olup metan gazının Saray örneği gözeneklerine dolması için yüksek basınçlar (16.4 bar) gerekeceği görülmüştür. Bu örneklerden metan gazı adsorpsiyonuna ait P_L değeri Ermenek ve Dursunbey için (sırayla 3.6 ve 5.5 bar) diğer örneklerle kıyasla düşüktür. Dursunbey örneğinin azot ve karbondioksit için gözenekleri yüksek basınçlarda dolarken metan gazı 5 bar seviyelerinde bu örneğin Langmuir hacminin yarısı kadarki hacimdeki gözenekleri doldurmaktadır. Bu sonuçlara göre Dursunbey örneğinin metan adsorpsiyonunun düşük basınçlarda da gerçekleşebileceği ancak karbondioksit ve azot adsorpsiyonu için daha yüksek basınçlar gerekeceği görülmüştür. Ermenek örneğinde ise 1 bar seviyelerinde Langmuir hacminin yarısına eşdeğer bir hacimdeki gözeneklere azot gazı dolarken, yaklaşık 4 bar seviyelerinde karbondioksit ve metan aynı hacme metan dolmaktadır. Dolayısıyla metan gazı basıncının 4 bar seviyeleri Ermenek örneği için, 5 bar seviyeleri ise Dursunbey örneği için gözeneklere gaz dolumun yarıldığını göstermektedir. Buradan çıkarımla Ermenek ve Dursunbey örnekleri için bu sınırlar olası problemleri önlemek açısından önem taşımaktadır. Ve bu bahsi geçen örnekler için maksimum metan gazı basıncında yaklaşık 20 m³/t gaz (Çizelge 5.1, Dursunbey (19,9 m³/t), Ermenek (19,6 m³/t)) adsorplayabileceği elde edilen Langmuir hacimlerinden anlaşılmaktadır. Bu örneklerin yaklaşık 10 m³/t metan gazı adsorpsiyonu 4 ve 5 bar (Ermenek ve Dursunbey sırayla) metan gazı basıncında gerçekleşebilecek bir durumdur, bu nedenle metan seviyelerinin bu örneklerle ait ocaklarda daha dikkatli izlenmesi önerilmektedir.

Karbondioksit gazı depolanması, metan gazı ile yerdeğiştirme ve yeraltı kömür gazlaştırma çalışmaları (CO₂ storage, coalbed methane, underground coal gasification) için ise Çayırhan, Dursunbey Ermenek ve Milas Ekizköy örneklerinin düşük metan Langmuir basıncı değeri ve

daha yüksek karbondioksit lagmuir basıncı değerine sahip olmaları nedeniyle bu örneklerin belirtilen çalışmalara uygun olmayacağı düşünülmektedir. Gürmin Merzifon, Ilgın, Saray ve Yatağan bu bahsi geçen anlamdaki çalışmalar için daha uygun olarak değerlendirilmektedir. Bu örnekler arasında metan gazı düşük Langmuir basınç değeri (6,3 bar, P_L) ve yüksek metan adsorplama kapasitesiyle (yüksek Langmuir hacim değeri, 20,7 m³/t V_L) Yatağan örneği dikkati çekmektedir. Yine Yatağan örneği yüksek karbondioksit Langmuir hacmi ($V_L=28,5$ m³/t) ve düşük Langmuir basıncı ($P_L=4,5$ bar) değerine sahip olması nedeniyle karbondioksit depolama uygulamalarında tercih edilmesinin daha anlamlı olacağı düşünülmektedir.

Bu çalışma bu kapsamda yapılacak diğer çalışmalara örnek olabilecek ve özellikle daha önce anlatılan metan gazı püskürme ve patlamaları ile ülkemizde ilk akla gelen Zonguldak havzası kömürlerine de uygulanabilecektir. Bu açıdan değerlendirildiğinde gaz adsorplama kapasitesi yüksek olan kömür damarları belirlenerek risk içeren damarlar alınacak önlemlerle daha güvenli bir şekilde çalışılabilecektir.

Bu tez çalışması ülkemiz kömür kaynaklarının daha etkili ve güvenli bir şekilde üretilmesi açısından gelecek çalışmalara ışık tutacak ve bu alandaki araştırmalara ve literatüre katkı sağlayacaktır.

KAYNAKLAR

- Alver B E** (2010) Bazı Yöresel Doğal Adsorbanların Karakterizasyonu ve SO₂ Gaz Desorpsiyonun İncelenmesi, *Doktora Tezi*, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Eskişehir, 140 s.
- Amarasekera G, Scarlett M J and Mainwaring D E** (1995) Micropore size distributions interactions in coals. *Fuel*,. 74 (1): 115–118.
- Anderson R B, Hall W K, Lecky J A and Stein K C** (1956) Sorption studies on American coals. *The Journal of Physical Chemistry* 60(11): 1548–1558.
- Bae J S and Bhatia S K** (2006) High-Pressure Adsorption of Methane and Carbondioxide on Coal. *Energy&Fuels* 20 (6):2599–2607.
- Bangham D H and Fakhoury N J** (1931) The Translation Motion of molecules in the adsorbed phase on solids. *J. Chem. Soc.* pp:1324-1333
- Barker-Read G R R and Radchenko S A** (1989) “The relationsho between the pore structure of coal and gas dynamic behaviour of coal seams. *Mining Science and Technology*, 8:109–131.
- Beamish B B and Gamson P D** (1993) Sorption behavior and microstructure of Bowen Basin coals. Technical report: CGRI TR 92/4, Townsville, *Queensland: Coal Seam Gas Research Institute, James Cook University*.
- Beamish B B and Crosdale P J** (1998) Instantaneous outbursts in underground coal mines : An overview and association with coal type. *International Journal of Coal Geology*, 35(1–4): 27–55.
- Bhuiyan M A R, Wang L, Shaid A, Shanks R A and Ding J** (2018) Advances and applications of chemical protective clothing system. *Journal of Industrial Textiles*, pp:1-42 <https://doi.org/10.1177/1528083718779426>
- Brunauer S P, Emmett H and Teller E** (1938) Adsorption of gases in multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society* 60: 309–319.
- Bustin R M and Clarkson C R** (1998) Geological controls on coal bed methane reservoir capacity and gas content. *International Journal of Coal Geology* 38(1–2): 3–26.
- Carroll R E and Pashin J C** (2003) Relationship of Sorption capacity to coal quality: CO₂ sequestration potential of coalbed methane reseviours in the Black Warrior Basin. in *International Coalbed Methane Symposium Proceedings*, p. 11.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Chalmers G R L and Bustin R M** (2007) The organic matter distribution and methane capacity of the Lower Cretaceous strata of Northeastern British Columbia, Canada. *International Journal of Coal Geology*, 70: 223-239.
- Clarkson C R and Bustin R M** (2000) Binary gas adsorption/desorption isotherms: Effect of moisture and coal composition upon carbon dioxide selectivity over methane. *International Journal of Coal Geology* 42(4): 241–271.
- Crosdale P J and Beamish B B** (1993) Maceral effects on methane sorption by coal. In *New Developments in Coal Geology: A Symposium*, ed. J. W. Breston, 95–98. Brisbane: Geological Society of Australia.
- Crosdale P J, Beamish B B and Valix M** (1998) Coalbed methane sorption related to coal composition. *International Journal of Coal Geology*, 35(1–4): 147–158.
- Crosdale P J, Moore T A and Mares T E** (2008) Influence of moisture content and temperature on methane adsorption isotherm analysis for coals from a low-rank, biogenically-sourced gas reservoir. *International Journal of Coal Geology* 76(1–2): 166–174.
- Cui X and Bustin R M** (2005) Volumetric strain associated with methane desorption and its impact on coalbed gas production from deep coal seams. *AAPG Bull.* 89 (9): 1181-1202.
- Day S, Fry R and Sakurovs R** (2008) Swelling of Australian coals in supercritical CO₂. *International Journal of Coal Geology*, 74: 41-52.
- DeGance A E** (1992) Multicomponent high pressure adsorption equilibria on carbon substrates: *Theory and dat. Fluid Phase Equilib.* pp:78-99
- Derbyshire F, Marzec A, Wilsonj M A, Davistf A, Tekelyf P, Jurkiewicz A, Bronnimann C E, Wind R A, Maciel G E, Bartle K and Snape C** (1989) Molecular structure of coals : A debate. *Fuel*, 68(9): 1091–1106.
- Döngel B** (1997) Zonguldak Kömürlerinden Aktif Karbon Üretimi, *Yüksek Lisans Tezi*, Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Zonguldak, 76 s.
- Dubin M M** (1966) *Chemistry and Physics of Carbon*; Marcel Dekker: New York USA (ISBN No:9780824781132)
- Duda J M, Duda J, Nodzenski A and Lakatos J** (2000) Absorption and Adsorption of Methane and Carbon Dioxide in Hard Coal and Active Carbon. *Langmuir* 16 (12):5458–5466 DOI: 10.1021/la991515a

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Ettinger I, Eremin I, Zimakov B and Yanovskaya M.** (1966) Natural factors influencing coal sorption properties: I. Petrography and sorption properties of coals. *Fuel*, 45(4):267–275.
- Everett D H** (1967) Adsorption Hysteresis. in *The Solid-Gas Interface*, 2nd ed., E. A. Flood, (Ed). New York: Marcel Dekker, Inc. pp. 1055-1113.
- Faiz M, Saghaf A, Sherwood N and Wang I** (2007) The influence of petrological properties and burial history on coal seam methane reservoir characterisation, Sydney Basin, Australia. *International Journal of Coal Geology* 70(1–3): 193–208.
- Florentin R M M** (2012) Characterisation of the parameters influencing the storage and drainage of gas, *Doktora Tezi* The University of Wollongong School of Civil, Mining and Environmental Engineering, 320 s.
- Gamson P D, Beamish B B and Johnson D P** (1993) Coal microstructure and micropermeability and their effects natural gas recovery. *Fuel*, 72(1):87–99.
- Gamson P D, Beamish B B and Johnson D P** (1996) Coal microstructure and secondary mineralization: their effect on methane recovery. *Geol Soc London*, 109 (1):165-179
- Gan H, Nandi S P and Walker P L** (1972) Nature of the porosity in American coals. *Fuel*, 51(4): 272–277.
- Gürdal G ve Yalçın N** (1992) Kömürde Gaz Birikmesini Kontrol Eden Parametreler-Genel Bakış. “*The Controlling Parameters of Gas Accumulation in Coalbeds*”. Türkiye 8. kömür kongresi bildiriler kitabı Maden Mühendisleri Odası. Zonguldak Şubesi 552 s.
- Gürdal G ve Yalçın N** (2000). Gas sorption capacity of Carboniferous coals in the Zonguldak basin (NW Turkey) and its controlling factors. *Fuel* 79:1913–1924.
- Gürdal G ve Yalçın N** (2001). Pore volume and surface area of the Carboniferous coals from the Zonguldak basin (NW Turkey) and their variations with rank and macerals composition. *International Journal of Coal Geology* 48(1–2): 133–144.
- Harpalani S and Schraufnagel A** (1990) Shrinkage of coal matrix with release of gas and its impact on permeability of coal. *International Journal of Mining and Geological Engineering* 8:369–384.
- Harris L A and Yust C S** (1976) Transmission electron microscope observations of porosity in coal. *Fuel* 55:233–236.
- Hartman R C and Pratt T J** (2005) A preliminary study of the effect of moisture on the carbon dioxide storage capacity in coal. in *International Coalbed Methane Symposium Proceedings*, 2005.
- Hirsch P B** (1954) X-ray scattering from coals. *Proceedings of the Royal Society, London* 226:143–169.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Joubert J I, Grein C T and Bienstock D** (1973) Sorption of methane in moist coal. *Fuel*, 52(3):181–185.
- Joubert J I, Grein C T and Bienstock D** (1974) Effect of moisture on the methane capacity of American coals. *Fuel* 53(3):186–191.
- Karacan C** (2003) Heterogeneous Sorption and Swelling in a Confined and Stressed Coal during CO₂ Injection. *Energy & Fuels*, 17(6):1595–1608.
- Katyal S, Valix M and Thambimuthu K** (2007) Study of parameters affecting enhanced coal bed methane recovery. *Energy Sources* 29:193–205.
- Kim A** (1977) Estimating Methane Content of Bituminous Coalbeds From Adsorption Data. US Bureau of Mines Report of Investigations. Bureau of mines, Washington DC, p. 22, 1977.
- Kroos B M, Bergen F V, Gensterblum Y, Siemon N, Pagnier H J M and David P** (2002) High-pressure methane and carbon dioxide adsorption on dry and moisture-equilibrated Pennsylvanian coals. *International Journal of Coal Geology* 51: 69–92.
- Lamberson M N and Bustin R M** (1993) Coal bed methane characteristics of Gates Formation coals, northeastern British Columbia: Effect of maceral composition. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* 77:2062–2076.
- Langmuir I J** (1918) The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society* 40(9):1361.
- Laxminarayana C and Crosdale P J** (1999) Role of coal type and rank on methane sorption characteristics of Bowen Basin, Australia coals. *International Journal of Coal Geology*, 40(4):309–325, 1999.
- Levine J R** (1996) Model study of the influence of matrix shrinkage on absolute permeability of coal bed reservoirs. *Geol. Soc. Spec. Publ.* 109 (13):197–212.
- Levy J H, Day S and Kellingly J S** (1997) Methane capacities of Bowen Basin coals related to coal properties. *Fuel* 76(9): 813–819.
- Liu Z, Zhang Z, Choi S K and Lu Y** (2018) Surface properties and pore structure of anthracite, bituminous coal and lignite. *Energies* 11(6):1502
- Lu M and Connell L D** (2006) A multi-component dual-porosity model for gas reservoir flow with adsorption behavior. In: 2006 *SPE Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition*, Adelaide, Australia; 2005
- Mastalerz M, Gluskoterb H and Rupp J** (2004) Carbon dioxide and methane sorption in high volatile bituminous coals from Indiana, USA. *International Journal of Coal Geology* 60(1): 43–55.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Mastalerz M, Solano-acosta W, Schimmelmann A and Drobniak A** (2009) Effects of coal storage in air on physical and chemical properties of coal and on gas adsorption. *International Journal of Coal Geology*, 79(4):167–174.
- Mavor M J, Owen L B and Pratt T J** (1990) Measurement and evaluation of coal isotherm data The 65th annual technical conference and exhibition, *The Society of Petroleum Engineers*, Richardson, Texas, USA (1990), p. 20728
- Mavor M J, Close J C and Pratt T J** (1991) Western Cretaceous Coal Seam Project: Summary of the Completion Optimization and Assessment Laboratory (COAL) site. Report No: GRI-91/0377. Chicago: Gas Research Institute.
- Mavor M J and Gunter W D** (2006) Secondary porosity and permeability of coal vs. gas composition and pressure. *SPE Reserv.Eval. Eng.* 9 (2): 114-125
- Mazumder S, Hemert P V, Bruining J, Wolf K A A and Drabe K** (2006) In situ CO₂ – coal reactions in view of carbon dioxide storage in deep unminable coal seams. *Fuel*, 85: 1904–1912.
- Mitchell G D** (2003) Behavior and effect of different coal microlithotypes during gas transport for carbon dioxide sequestration into coal seams. *International Journal of Coal Geology*, 53: 201-217.
- Moffat D H and Weale K E** (1955) Sorption by coal of methane at high pressures. *Fuel* 34: 449–462.
- Mohanty M M and Pal B K** (2017) Sorption behavior of coal for implication in coal bed methane an overview. *International Journal of Mining Science and Technology* 27(2): 307-314
- Myers A L and Prausnitz J M** (1965) Thermodynamics of mixed gas adsorption. *AIChE J.* 11 (1):121-127
- Ono S and Kondo S** (1960) Molecular Theory of Surface Tension: Springer: Berlin, Germany, (ISBN No: 9783642459498)
- Orbak I** (2009) Aktif Karbon İle Çevre Kirleticisi Bazı Unsurların Giderilmesi, *Doktora Tezi* İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, 252 s.
- Ozdemir E** (2004) Chemistry of the adsorption of carbon dioxide by Argonne premium coals and a model to simulate CO₂ sequestration in coal. *Doktora Tezi*, University of Pittsburgh.
- Ozdemir E and Schroeder K** (2009) Effect of Moisture on Adsorption Isotherms and Adsorption Capacities of CO₂ on Coals. *Energy & Fuels*, 23(5): 2821–2831.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Qing-ling Z** (2008) Adsorption mechanism of different coal ranks under variable temperature and pressure conditions. *J China Univ Mining & Technol*, 18(3): 395–400.
- Pan Z and Connell L D** (2007) A theoretical model for gas adsorption –incuden coal swelling. *Int. J. Coal Geol.* 69: 243-252
- Pashin J C** (1998) Stratigraphy and structure of coalbed methane reservoirs in the United States: An overview. *International Journal of Coal Geology*, 35(1–4): 209–240.
- Patching T H and Mikhail M W** (1986) Studies of gas sorption and emission on Canadian coals. *CIM Bull*, 79 (887): 104-109
- Perera M S A, Ranjith P G, Choi S K, Bouazza A, Kodikara J and Airey D** (2010) A review of coal properties pertinent to carbon dioxide sequestration in coal seams: with special reference to Victorian brown coals. *Environ Earth Sci*, no. 2000.
- Perera M S A, Ranjith P G, Choi S K and Airey D** (2012-A) Investigation of temperature effect on permeability of naturally fractured black coal for carbon dioxide movement: An experimental and numerical study. *Fuel* 94: 596-605
- Perera M S A, Ranjith P G, Choi S K, Airey D and Weniger P** (2012-B) Estimation of Gas Adsorption Capacity in Coal: A review and an analytical study. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*. 32(1): 25-55.
- Pillalamarry M, Harpalani S and Liu S** (2011) Gas diffusion behavior of coal and its impact on production from coalbed methane reservoirs. *International Journal of Coal Geology* 86(4): 342-348
- Rangarajan B, Lira C T and Subramanian R** (1995) Simplified local density model for adsorption over large pressure ranges. *AIChE J.* 41 (4): 838-845.
- Reeves S R** (2001) Geological sequestration of CO₂ in deep, unmineable coalbeds: an integrated research and commercial-scale field demonstration project The 2001 SPE annual technical conference and exhibition, The Society of Petroleum Engineers, Richardson, Texas (2001), p. 71749
- Rice D D, Law B E and Clayton J L** (1993) Coal bed gas: An undeveloped resource. In The Future of Energy Gases. U.S. geological survey professional paper no. 1570, U. S. government printing office: Washington, DC.
- Saghafi A, Faiz M and Roberts D** (2007) CO₂ storage and gas diffusivity properties of coals from Sydney Basin, Australia. *International Journal of Coal Geology* 70(1–3): 240–254.
- Sakurovs R, Day S, Weir S and Duffy G** (2007) Application of a modified-Dubinin-Radushkevich equation to adsorption of gases by coals under supercritical conditions. *Energy and Fuels* 21(2): 992–997.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

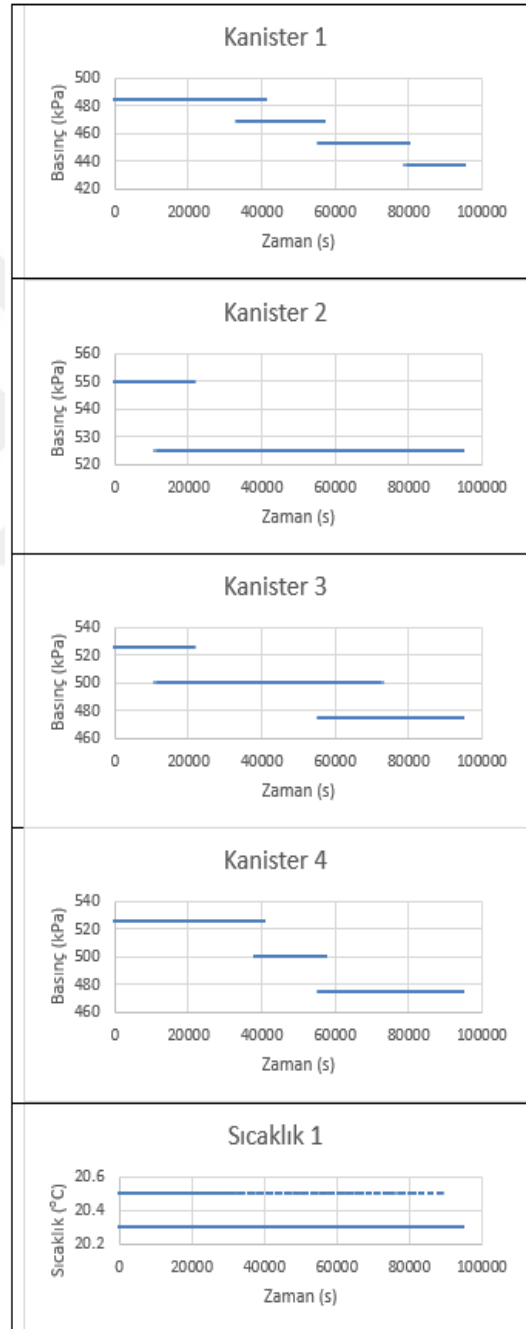
- Saulsberry J L, Schafer P S, Schraufnagel R A** (1996) A guide to coalbed methane reservoir engineering Gas Research Institute, Chicago (1996)
- Sing K S W, Everett D H, Haul R W, Moscou L, Pierotti R A, Rouquerol J, Siemieniewska T** (1985) Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity *Pure Appl Chem*, 57: 603
- Stevenson M D, Pinczewski W V, Somers M L and Bagio S E** (1991) Adsorption/desorption of multicomponent gas mixtures at in-seam conditions. Presented at *Society of Petroleum Engineers (SPE) Asia Pasific conference*; Perth Australia, Nov 4-7 1991
- Sulyman M, Namiesnik J and Gierak A** (2017) Low-cost adsorbents from agricultural by-products/wastes for enhancing contaminant uptakes from wastewater: A review *Pol. J. Environ. Stud.* 26(2): 479–510.
- Takanohashi T, Terao Y, Yoshida T, Iino M** (2000) Adsorption and diffusion of alcohol vapors by Argonne premium coals. *Energy Fuels*, 14 (4): 915–919.
- Tshifhiwa M** (2012) Effects of carbon dioxide storage in coal on the physical and chemical properties of coal. *Doktora Tezi*. Faculty of Engineering and the Built Environment, University of the Witwatersrand.
- URL-1** <http://www.undergroundcoal.com.au/outburst/volumetric.aspx>, Ziyaret tarihi: 20.06.2018.
- URL-2** http://www.undergroundcoal.com.au/outburst/gravimetric_pg1.aspx, Ziyaret tarihi: 20.06.2018.
- URL-3** http://www.undergroundcoal.com.au/outburst/gravimetric_pg2.aspx Ziyaret tarihi: 20.06.2018.
- Wang Z** (2007). Influence of coal quality factors on seam permeability associated with coal bed methane production. *Doktora Tezi* University of New South Wales.
- Wang K, Fu X, Qin Y and Santigie K S** (2011) Adsorption Characteristics of Lignite in China. *J. Earth Sci.* 22: 371.
- Wang F, Zhu Z H, Massarotto P and Rudolph V** (2007). Mass transfer in coal seams for CO₂ sequestration. *AIChE Journal* 53(4): 1028–1049.
- White C M, Smith D H, Jones K L, Goodman A L, Jikich S A, LaCount R B, DuBose S B, Ozdemir E, Morsi B I and Schroeder K T** (2005) Sequestration of carbon dioxide in coal with enhanced coal bed methane recovery: A review. *Energy & Fuels* 19(3): 659–724.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

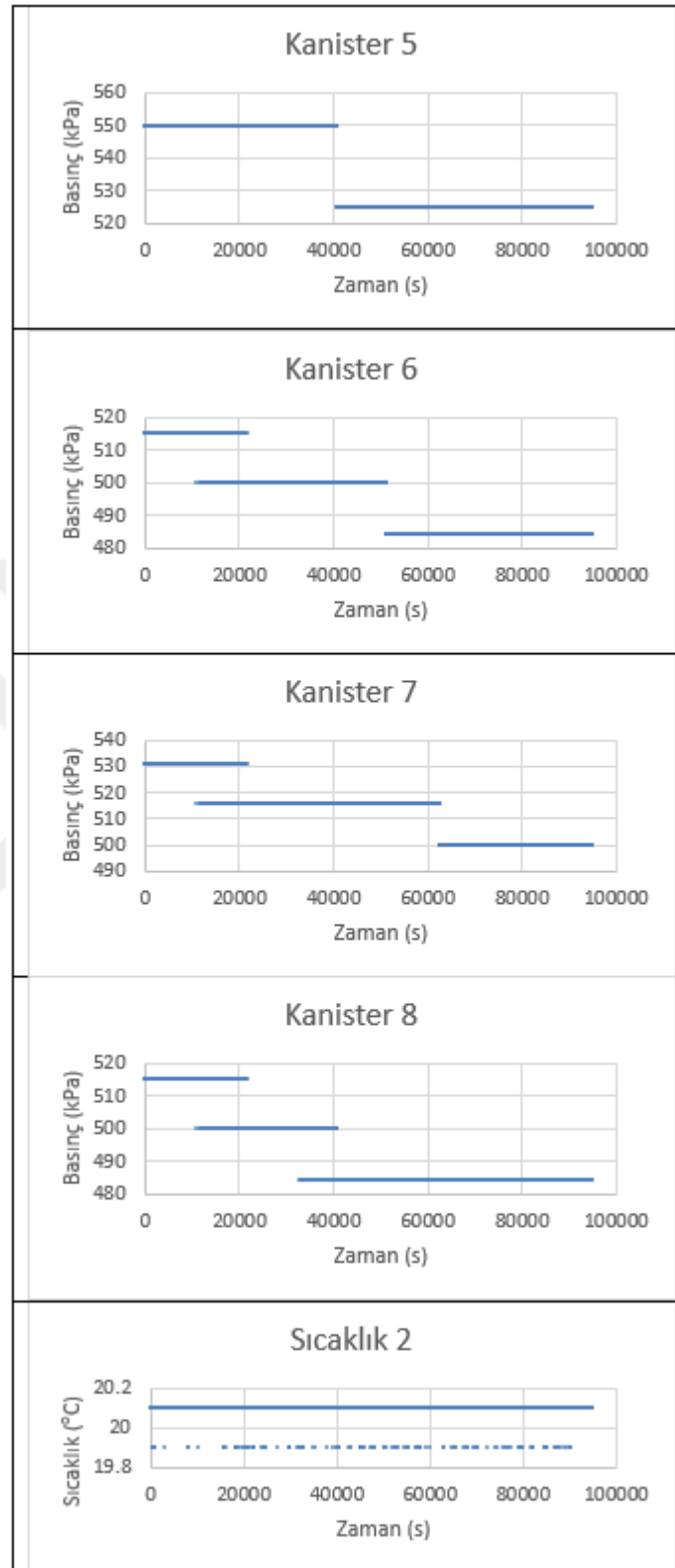
- Yang R T and Saunders J T** (1985) Adsorption of gasses on coals and heat treated coals at elevated temperature and pressure: adsorption from hydrogen and methane as single gases *Fuel* 64: 616-620
- Yang Y and Zhou Y** (2003) Comparative study of the excess versus absolute adsorption of CO₂ on super activated carbon for the near-critical region. *Langmuir* 19: 2683–2690.
- Zhang L, Aziz N, Ren T and Wang Z** (2011) Influence of temperature on the gas content of coal and sorption modeling. In Underground coal operator's conference, University of Wollongong, NSW, Australia, 269–276.
- Zeng Q, Wang Z, McPherson B J and McLennan J D** (2017) Theoretical Approach To Model Gas Adsorption/Desorption and the Induced Coal Deformation and Permeability Change. *Energy Fuels*, 31 (8): 7982–7994.

EK AÇIKLAMALAR

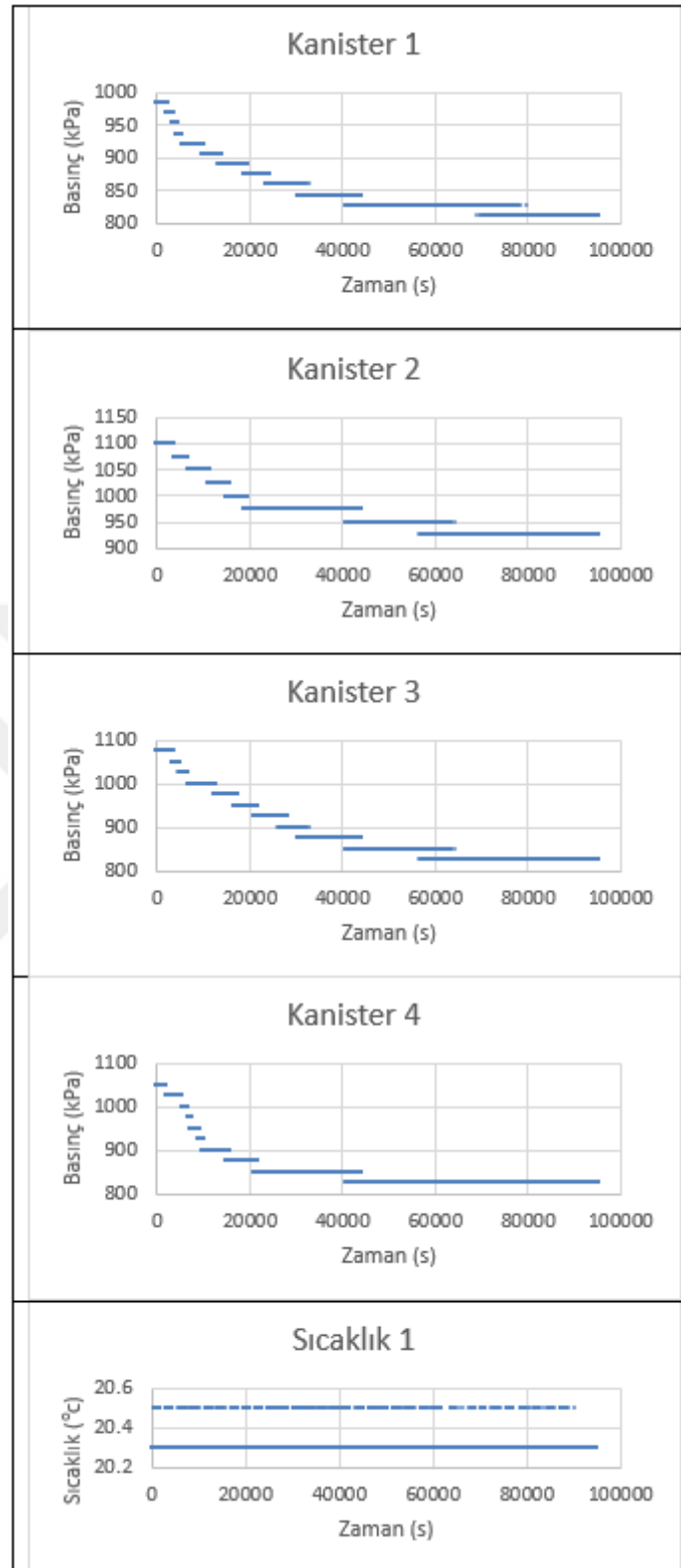
EK A: Linyit örnekleri için CH₄ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri



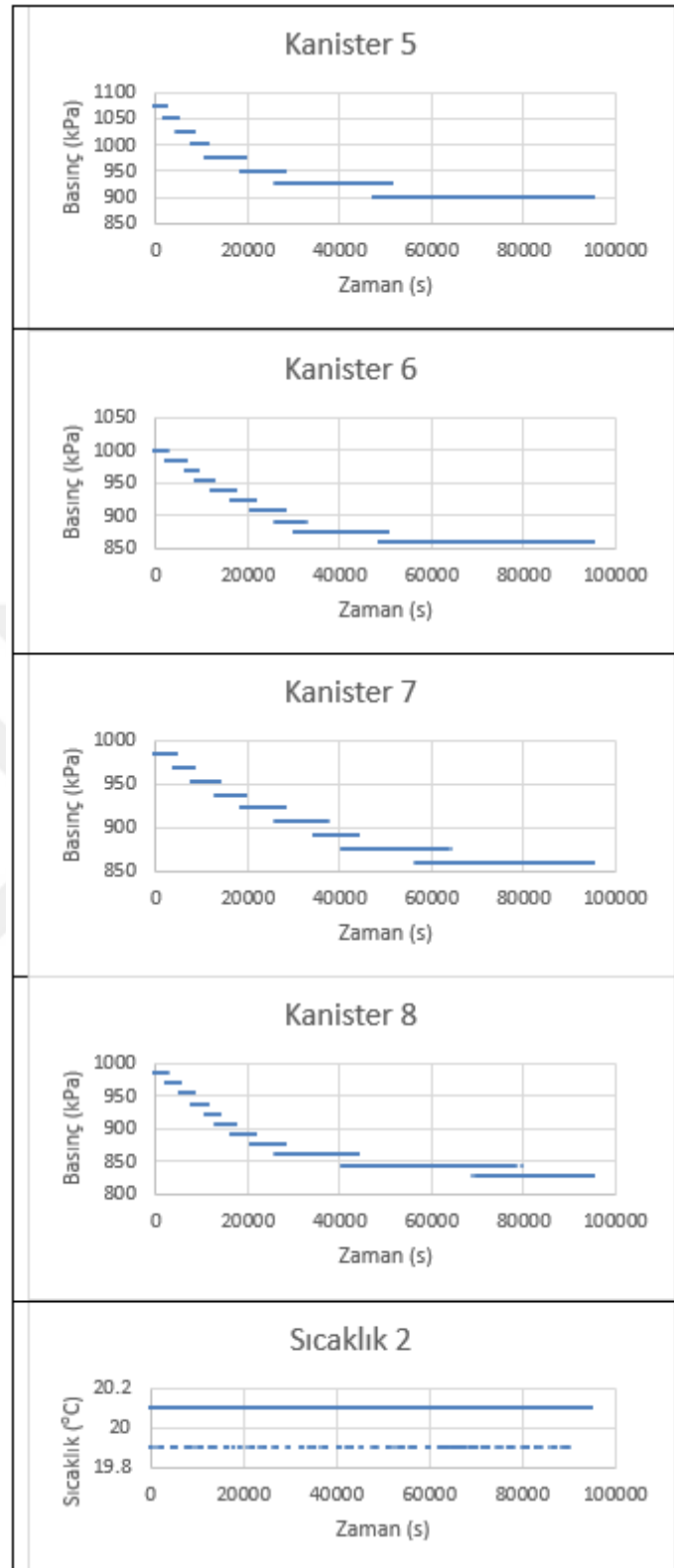
Şekil A.1. Linyit örnekleri için 500 kPa CH₄ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).



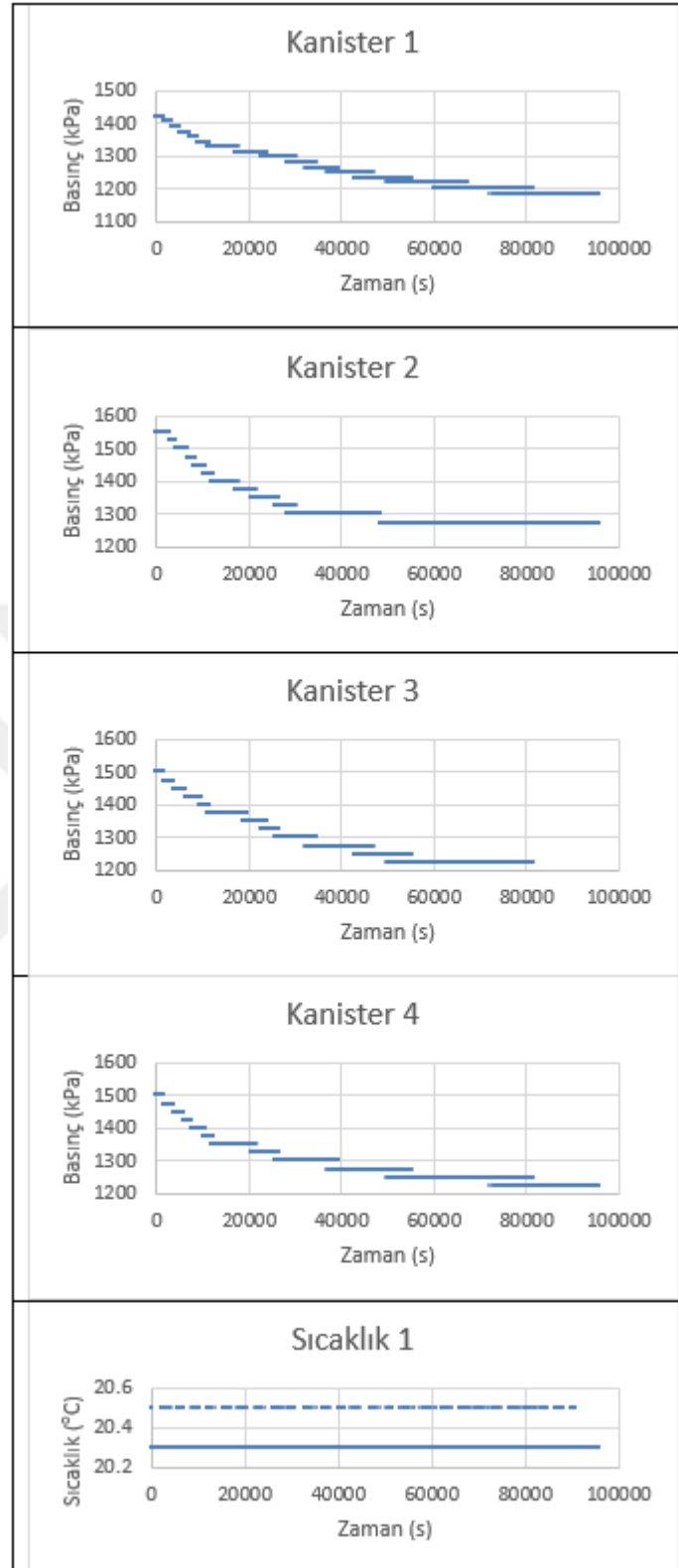
Şekil A.2. Linyit örnekleri için 500 kPa CH₄ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).



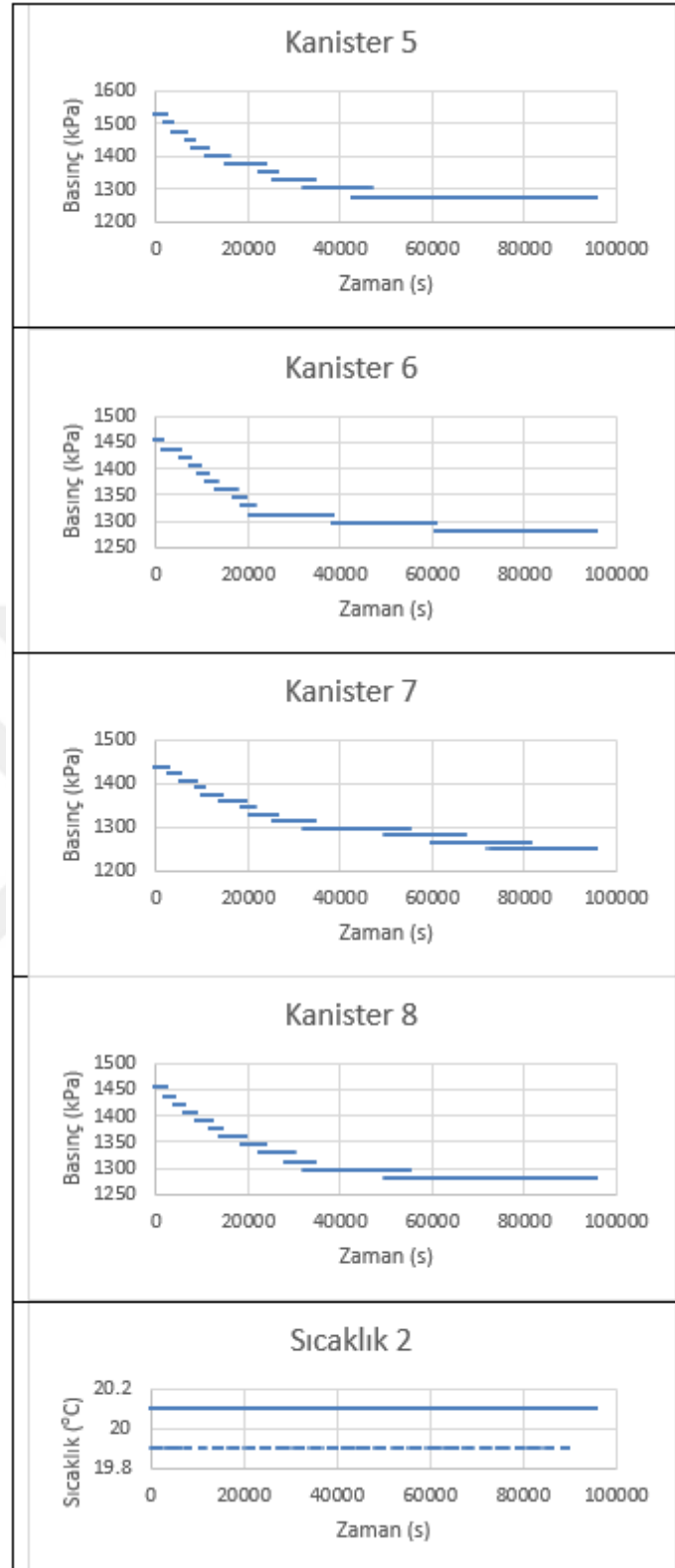
Şekil A.3. Linyit örnekleri için 1000 kPa CH_4 gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).



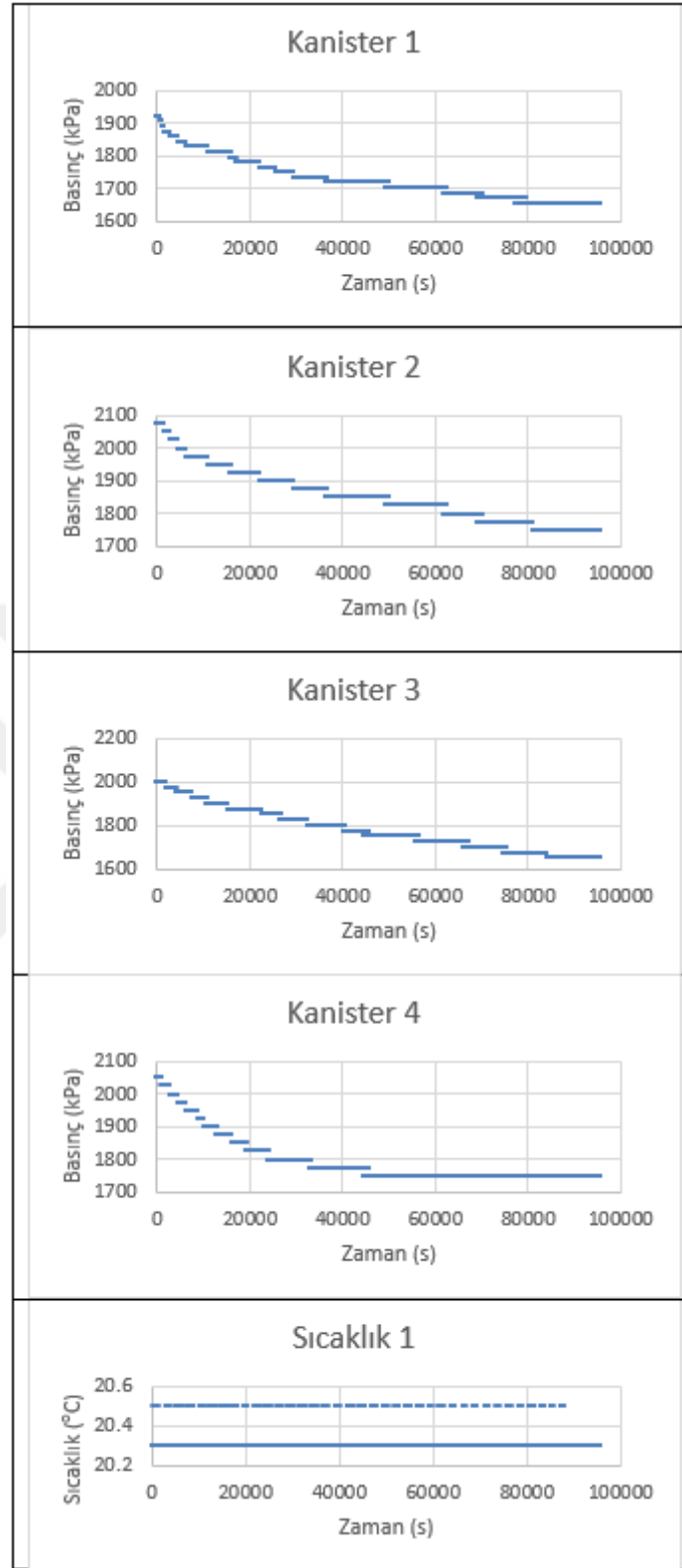
Şekil A.4. Linyit örnekleri için 1000 kPa CH_4 gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).



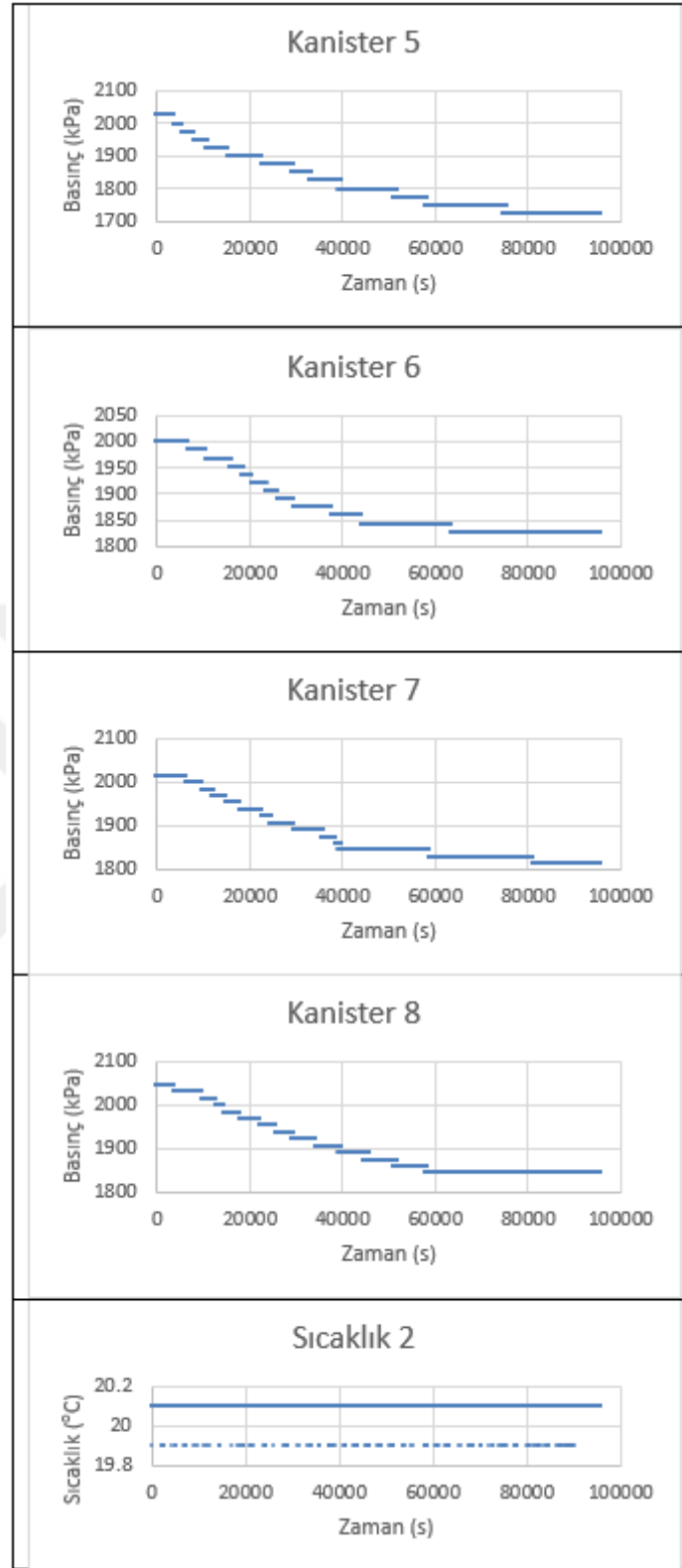
Şekil A.5. Linyit örnekleri için 1500 kPa CH_4 gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).



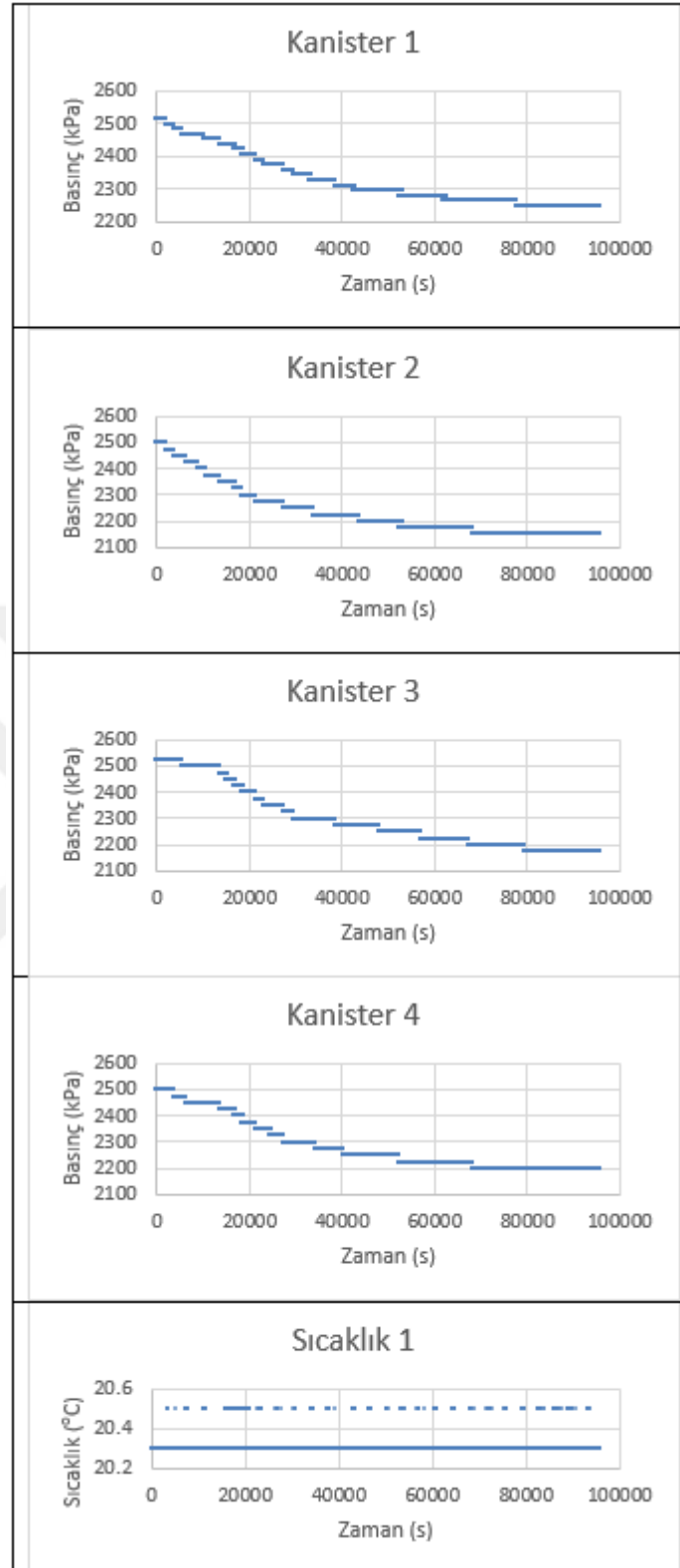
Şekil A.6. Linyit örnekleri için 1500 kPa CH_4 gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).



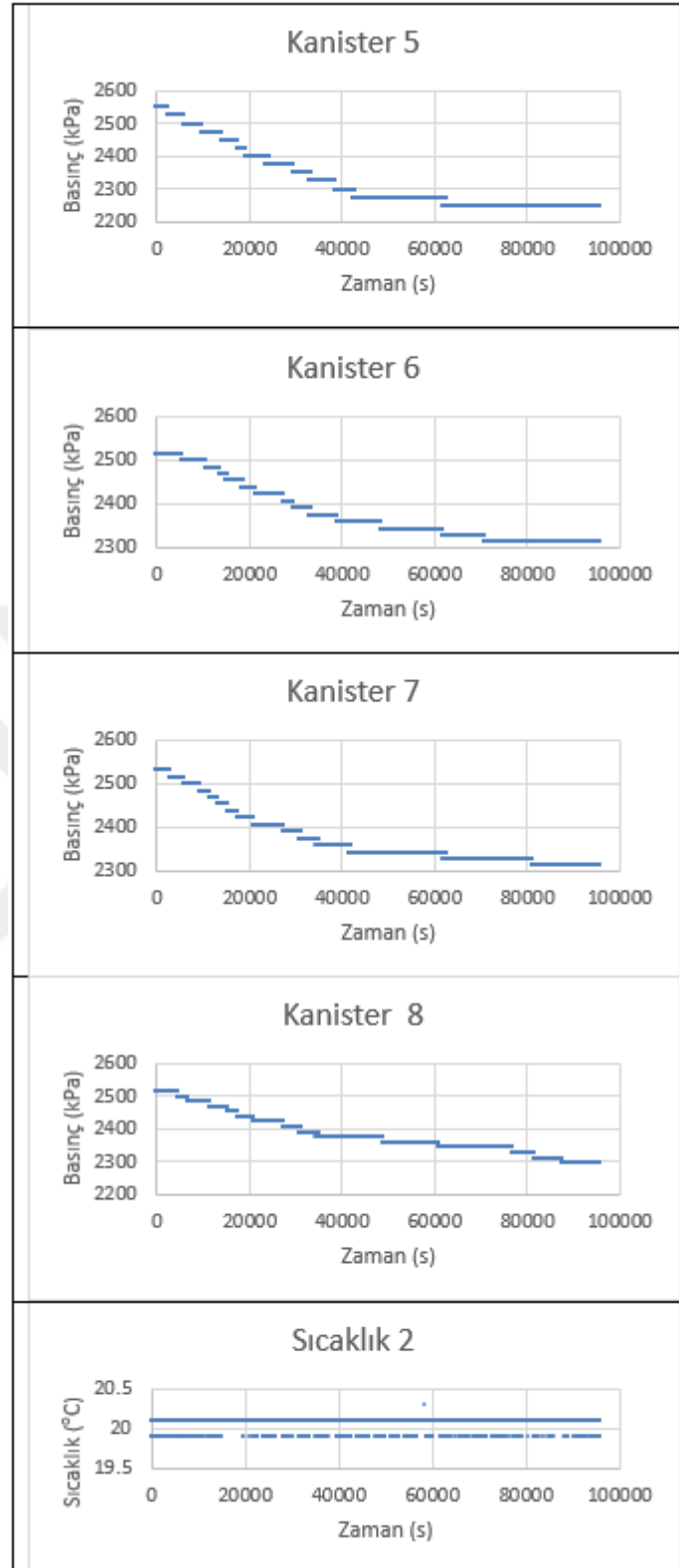
Şekil A.7. Linyit örnekleri için 2000 kPa CH₄ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).



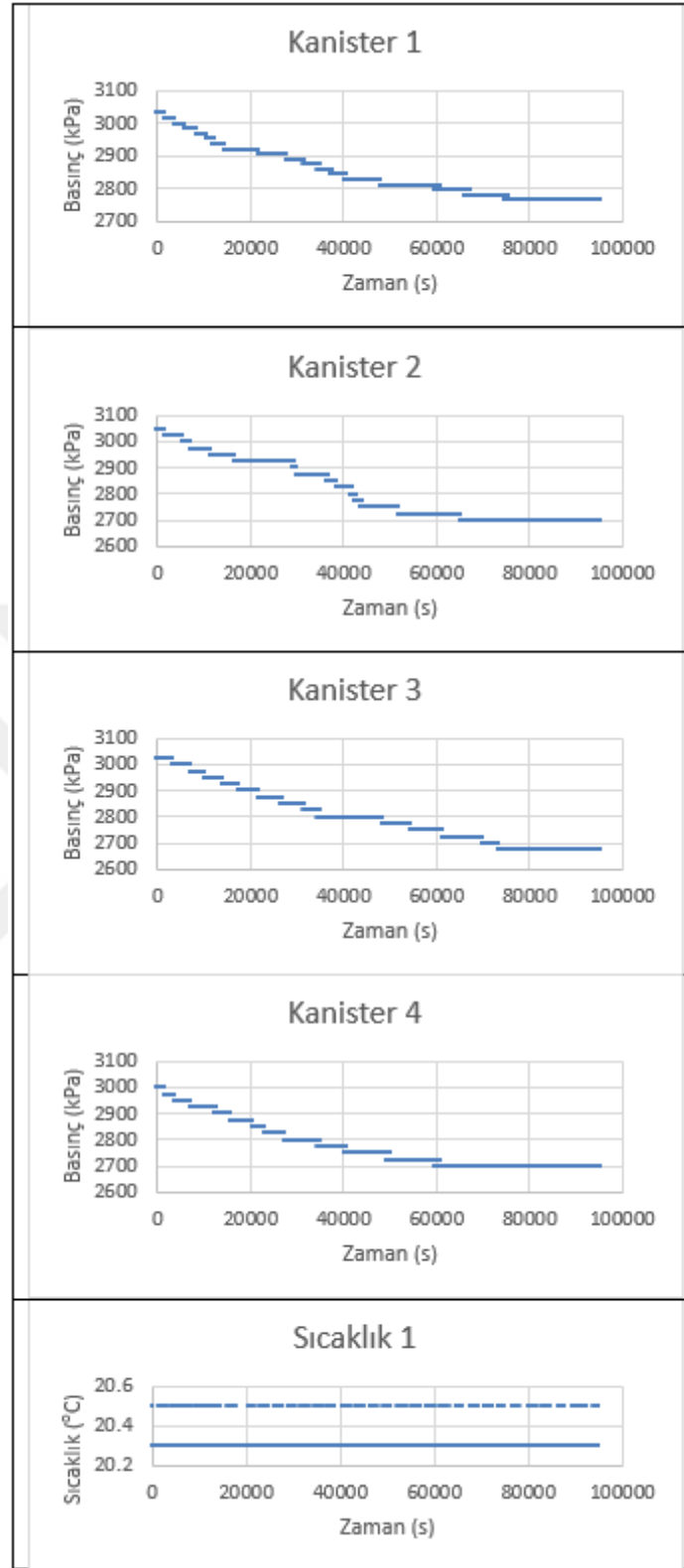
Şekil A.8. Linyit örnekleri için 2000 kPa CH_4 gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).



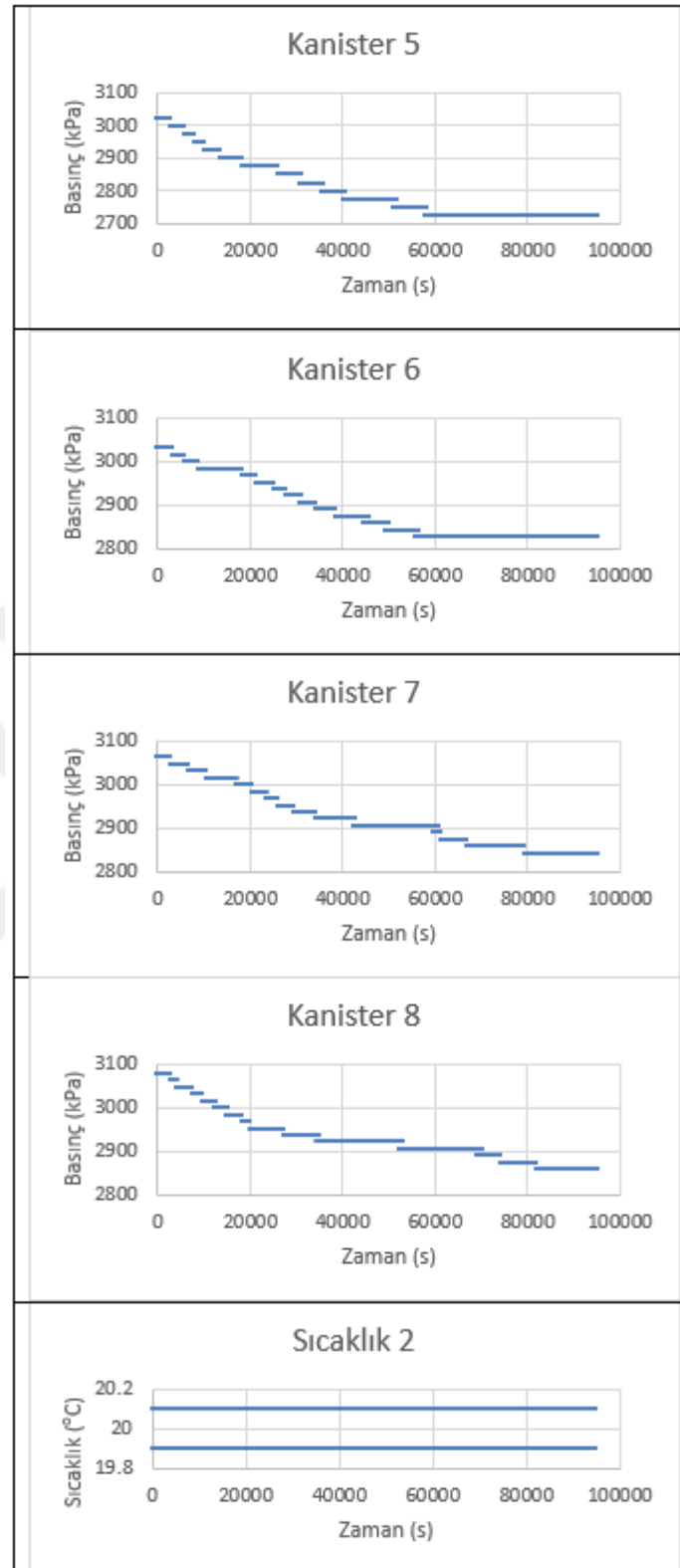
Şekil A.9. Linyit örnekleri için 2500 kPa CH_4 gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).



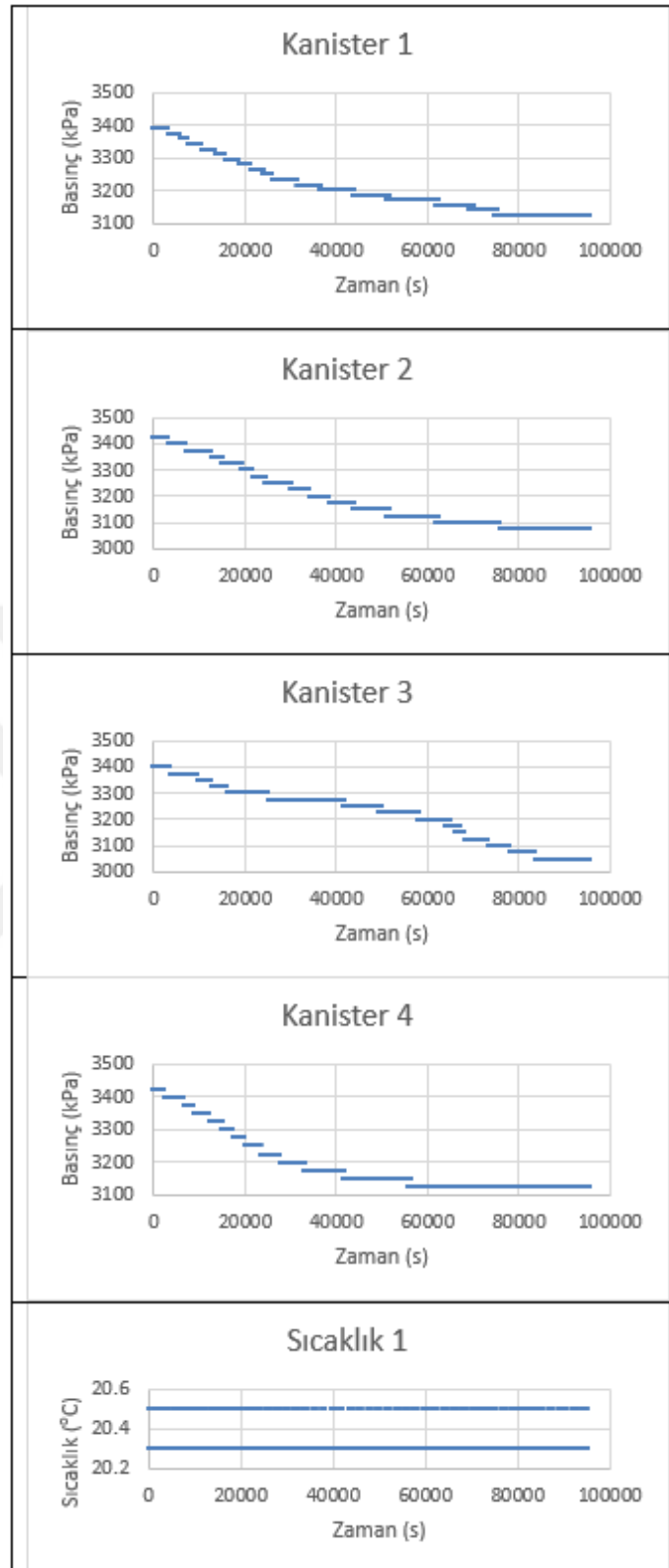
Şekil A.10. Linyit örnekleri için 2500 kPa CH_4 gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).



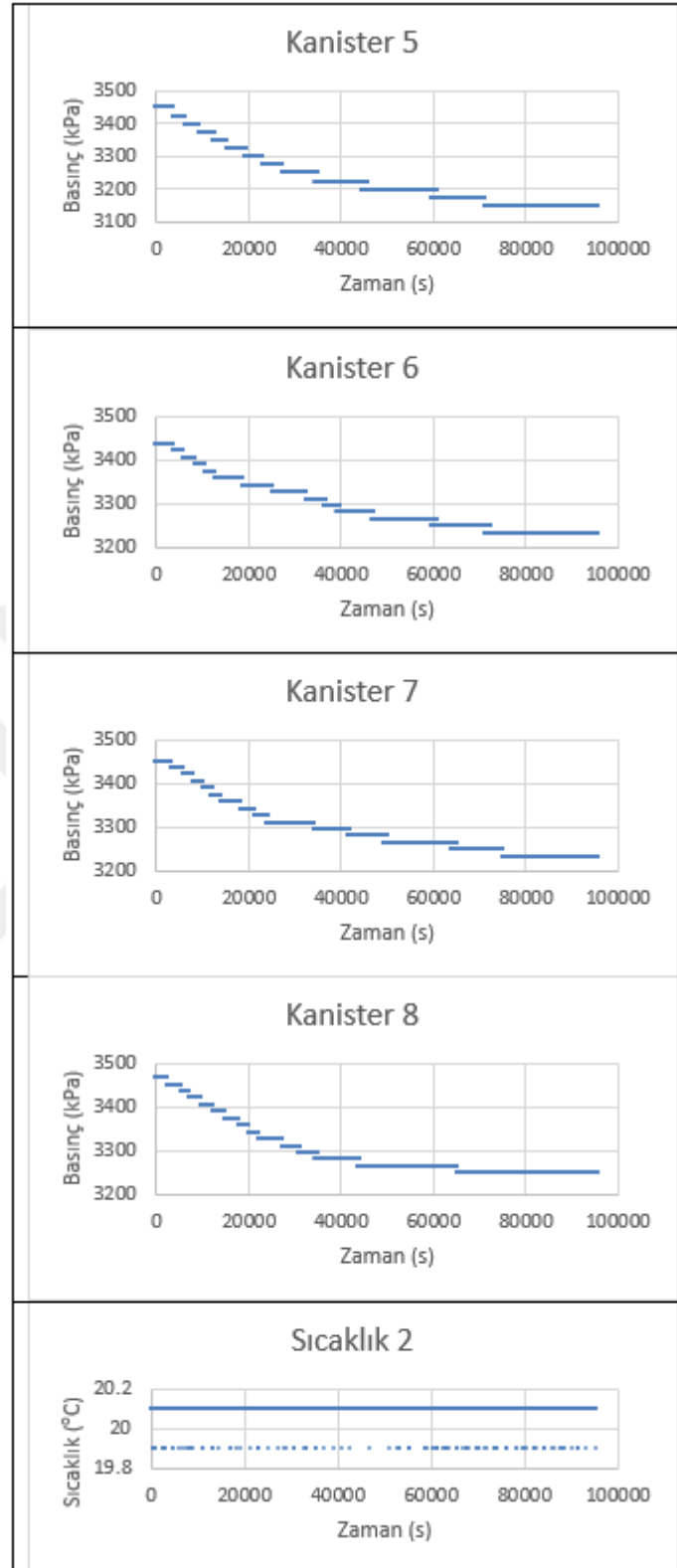
Şekil A.11. Linyit örnekleri için 3000 kPa CH_4 gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).



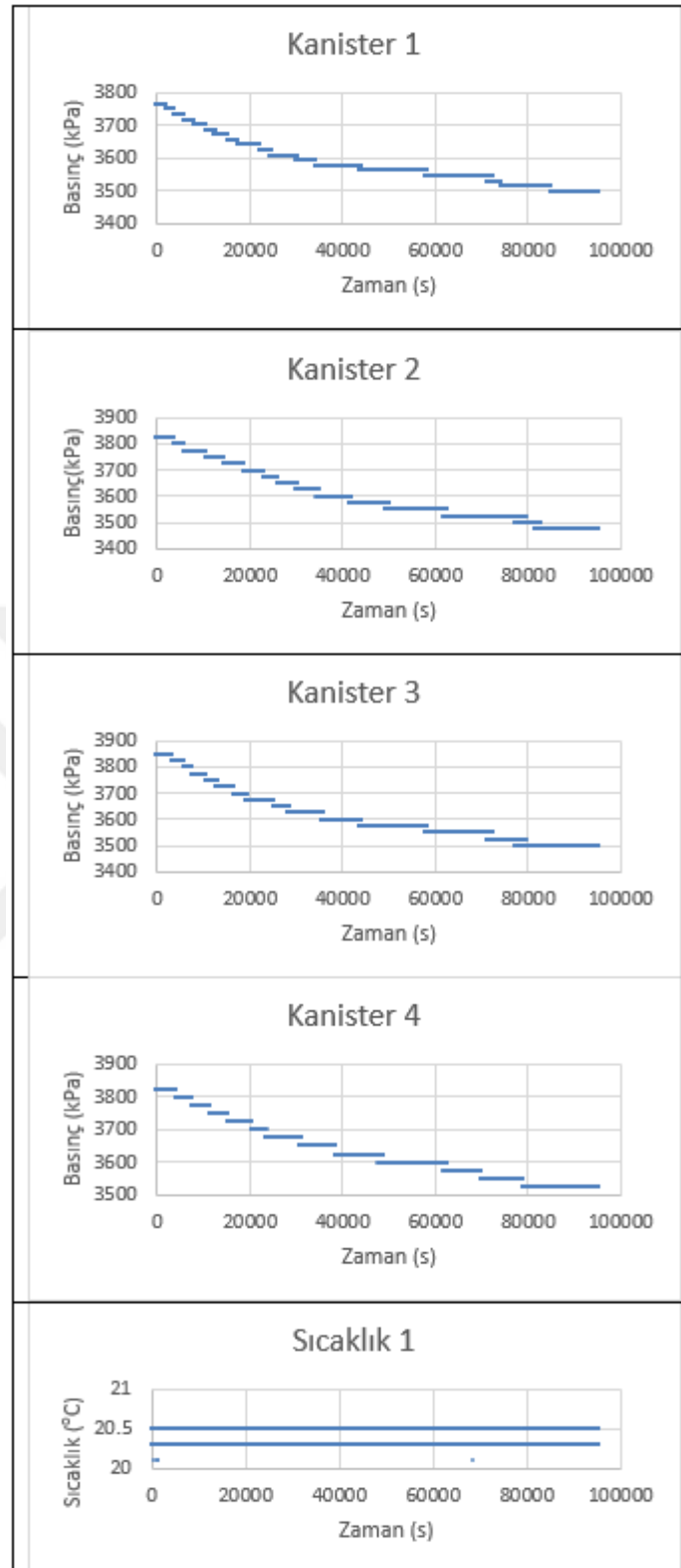
Şekil A.12. Linyit örnekleri için 3000 kPa CH₄ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).



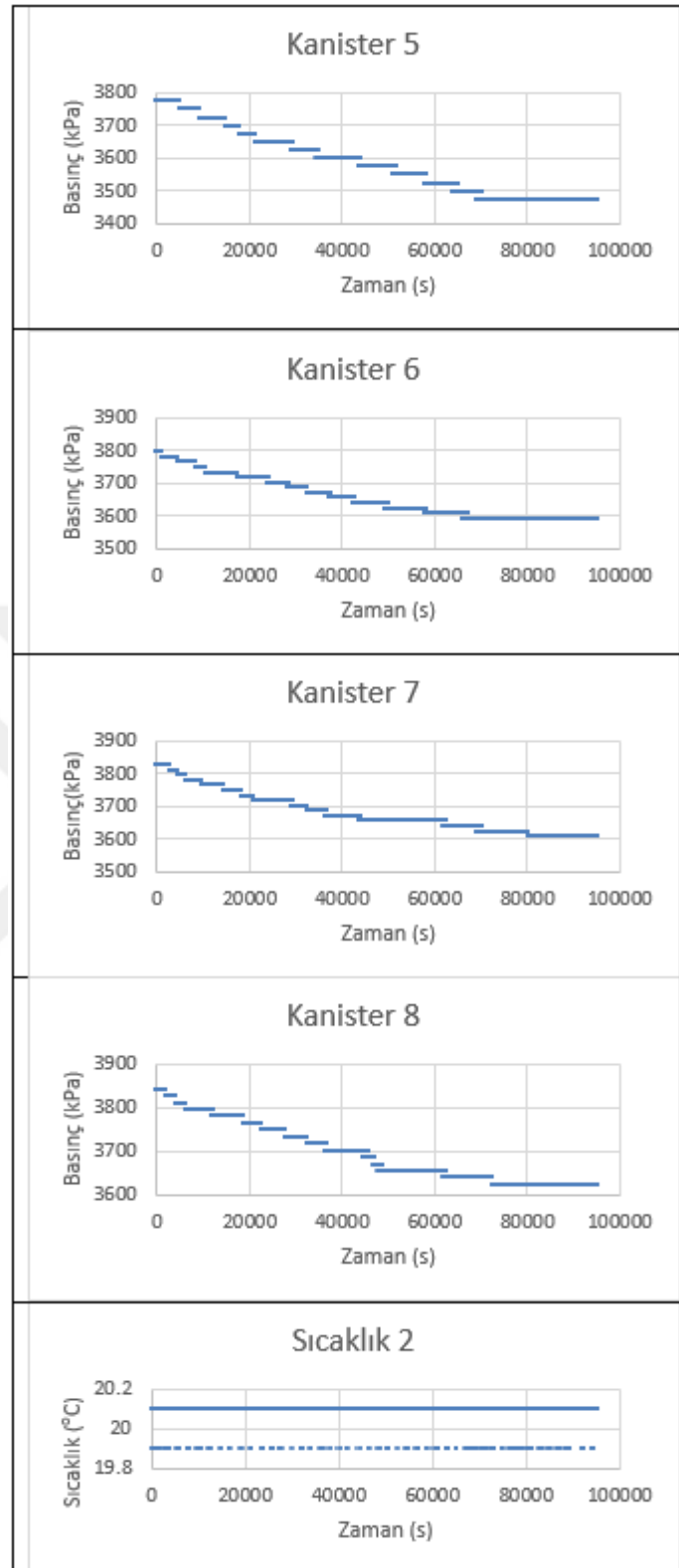
Şekil A.13. Linyit örnekleri için 3400 kPa CH_4 gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).



Şekil A.14. Linyit örnekleri için 3400 kPa CH_4 gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).

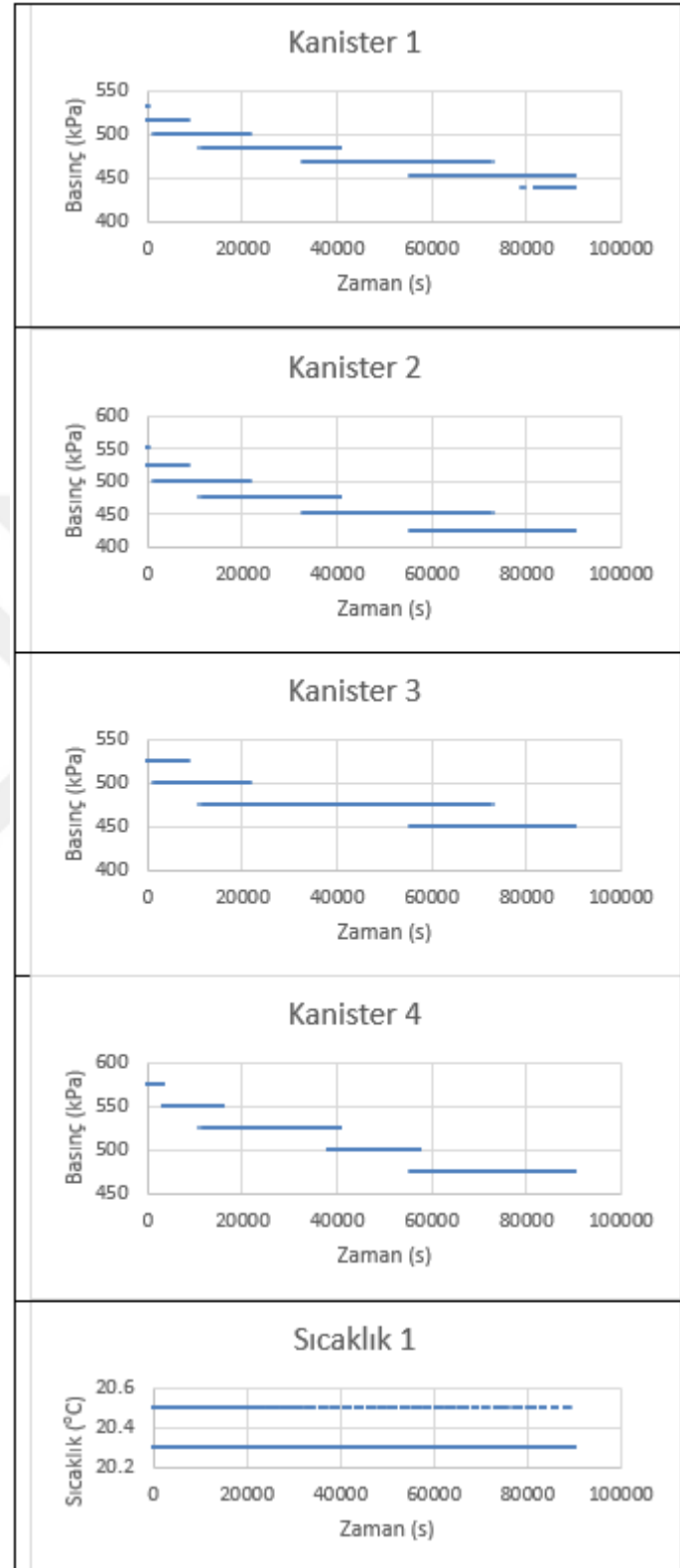


Şekil A.15. Linyit örnekleri için 3800 kPa CH₄ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).

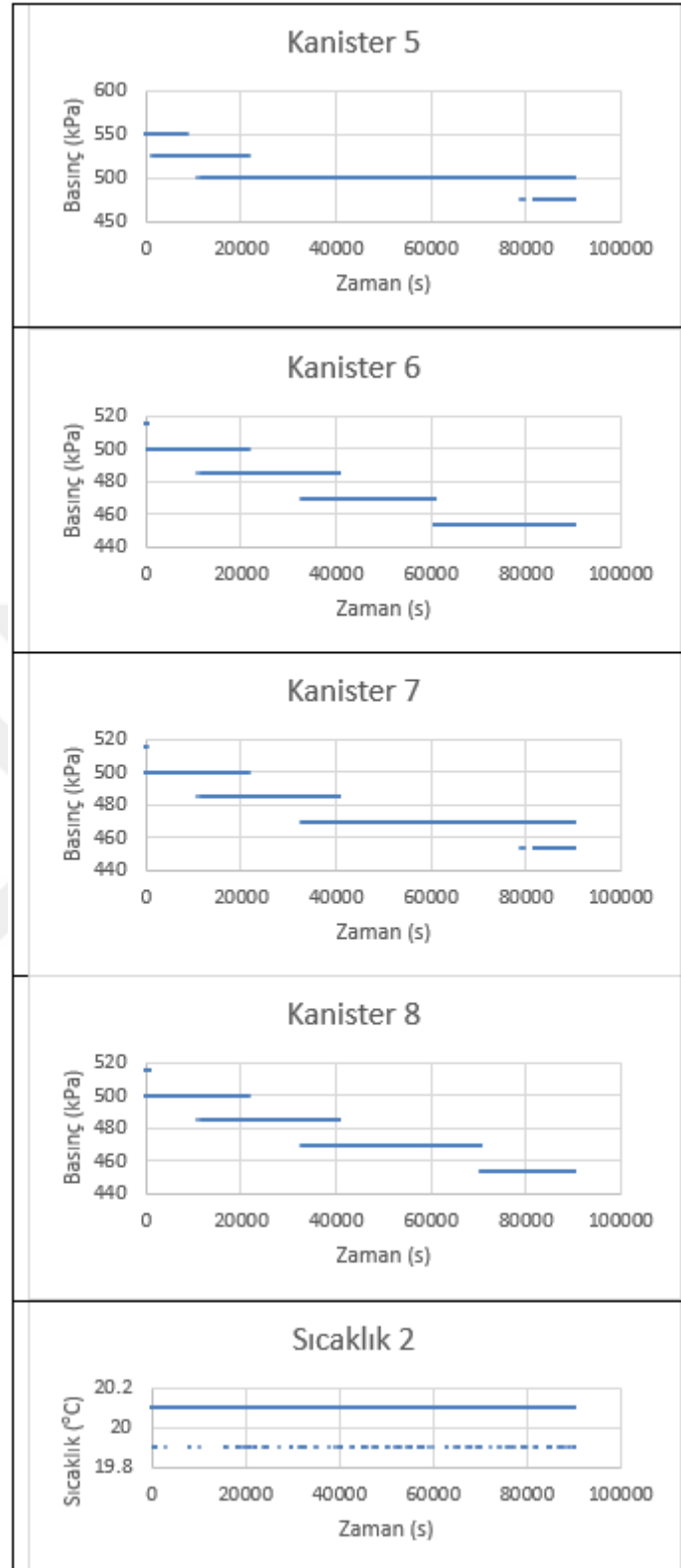


Şekil A.16. Linyit örnekleri için 3800 kPa CH_4 gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).

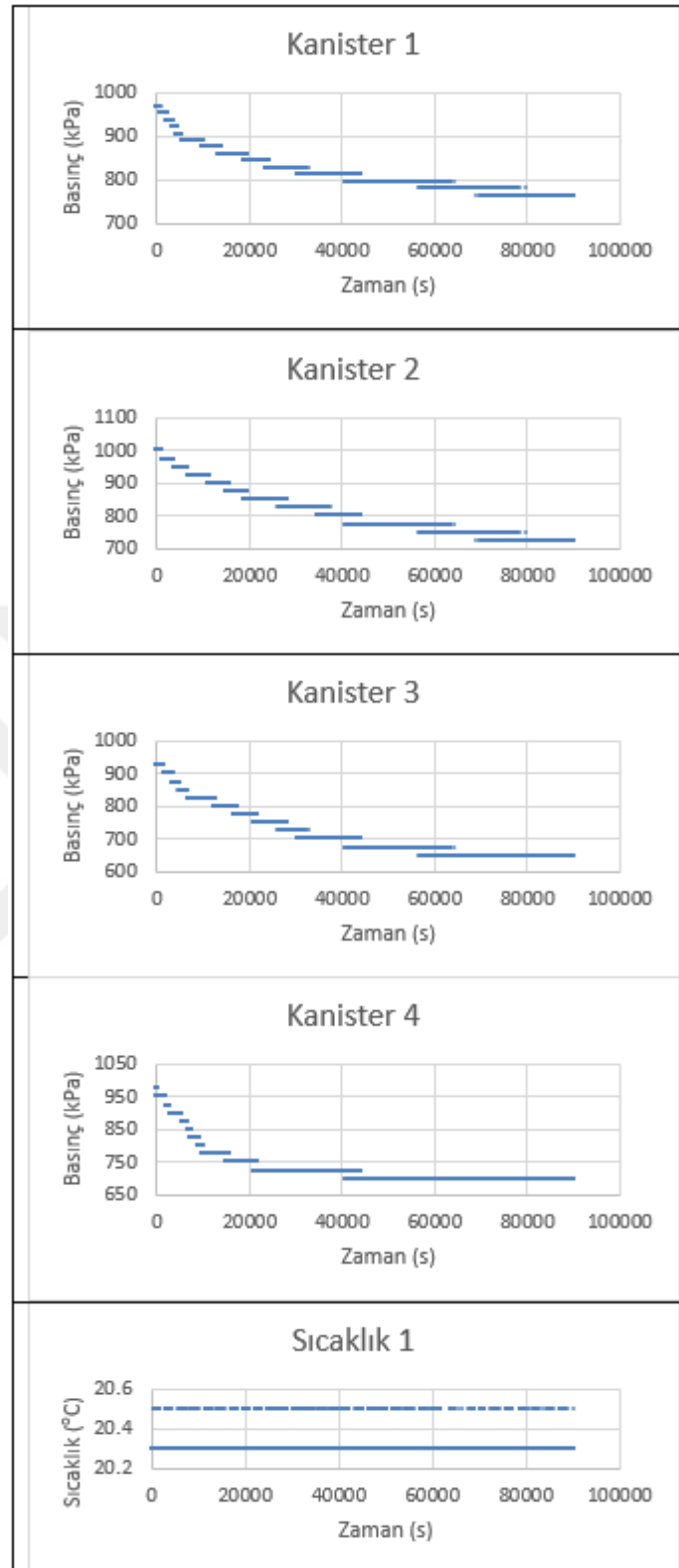
EK B: Linyit örnekleri için CO₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri



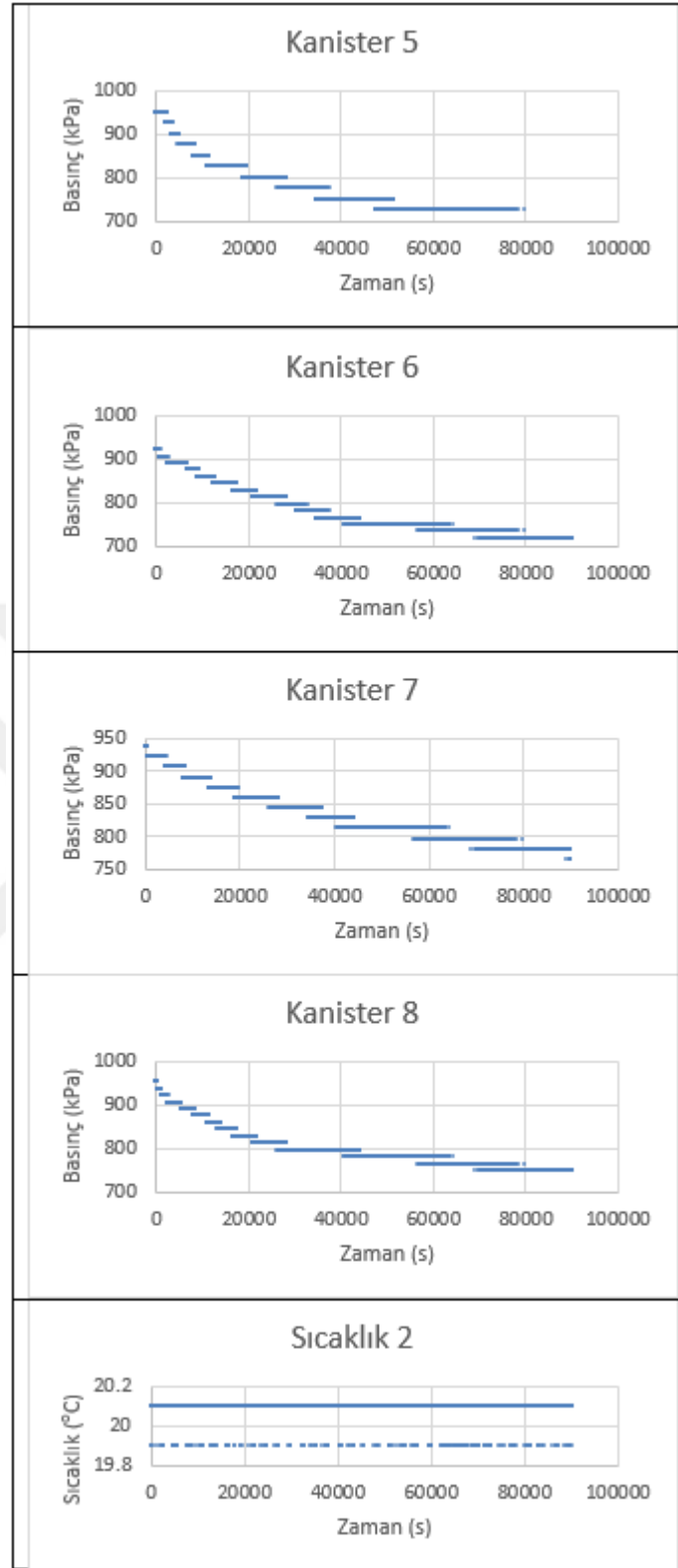
Şekil B.1. Linyit örnekleri için 500 kPa CO₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).



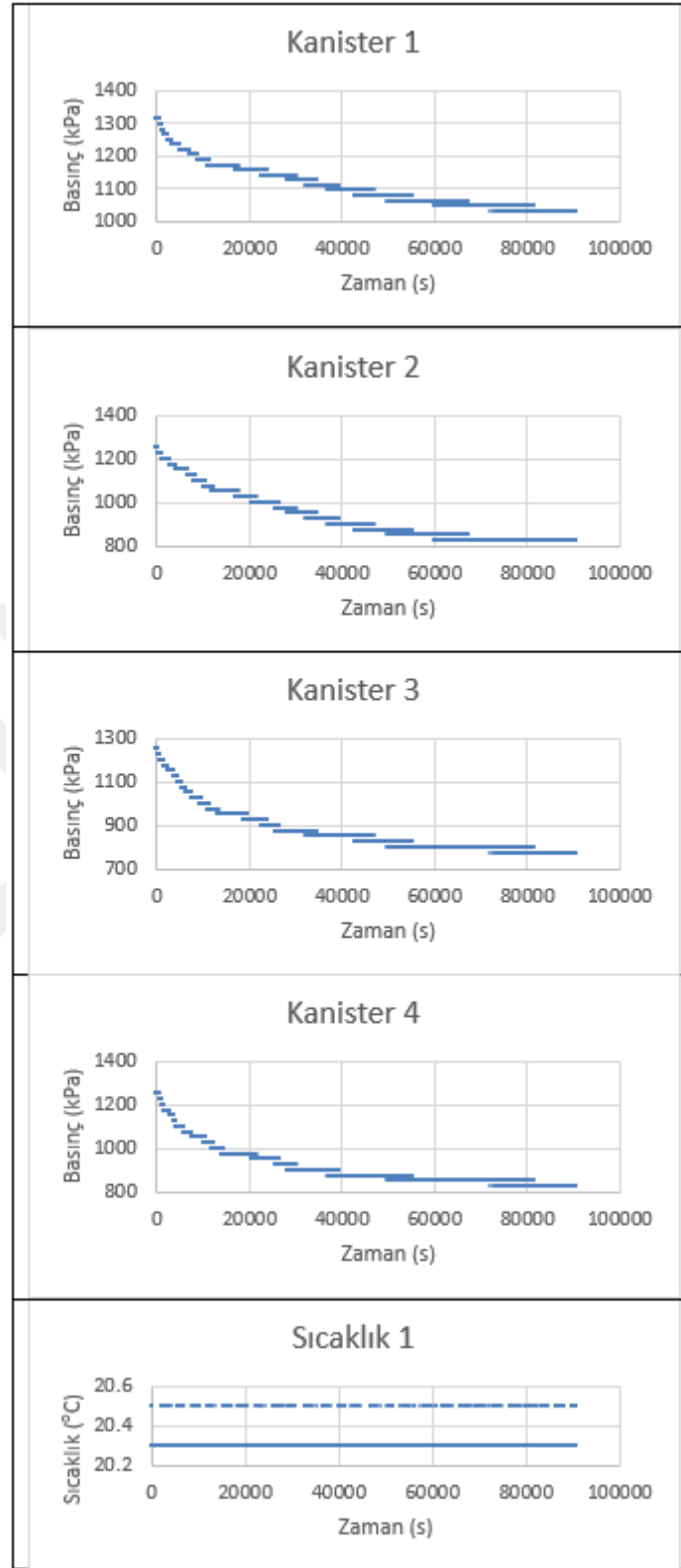
Şekil B.2. Linyit örnekleri için 500 kPa CO₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).



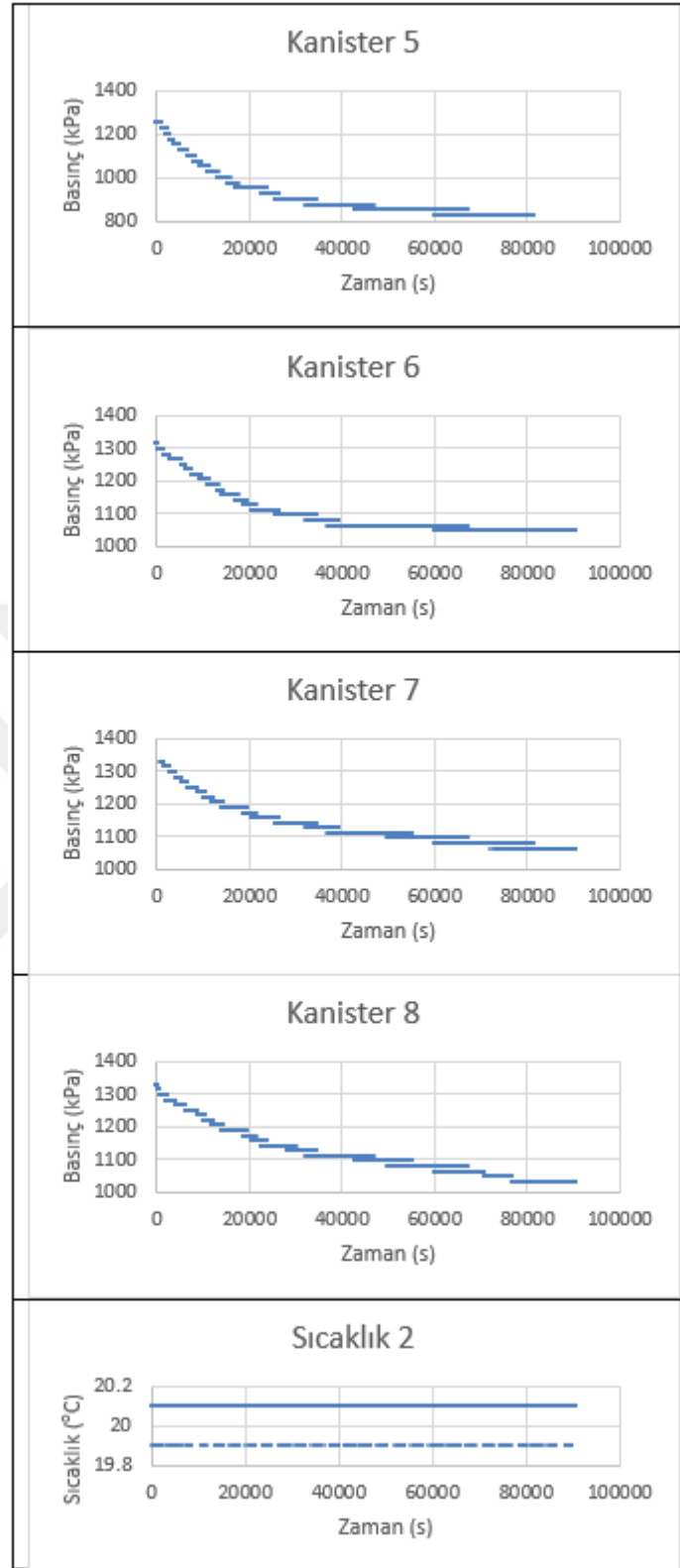
Şekil B.3. Linyit örnekleri için 1000 kPa CO₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).



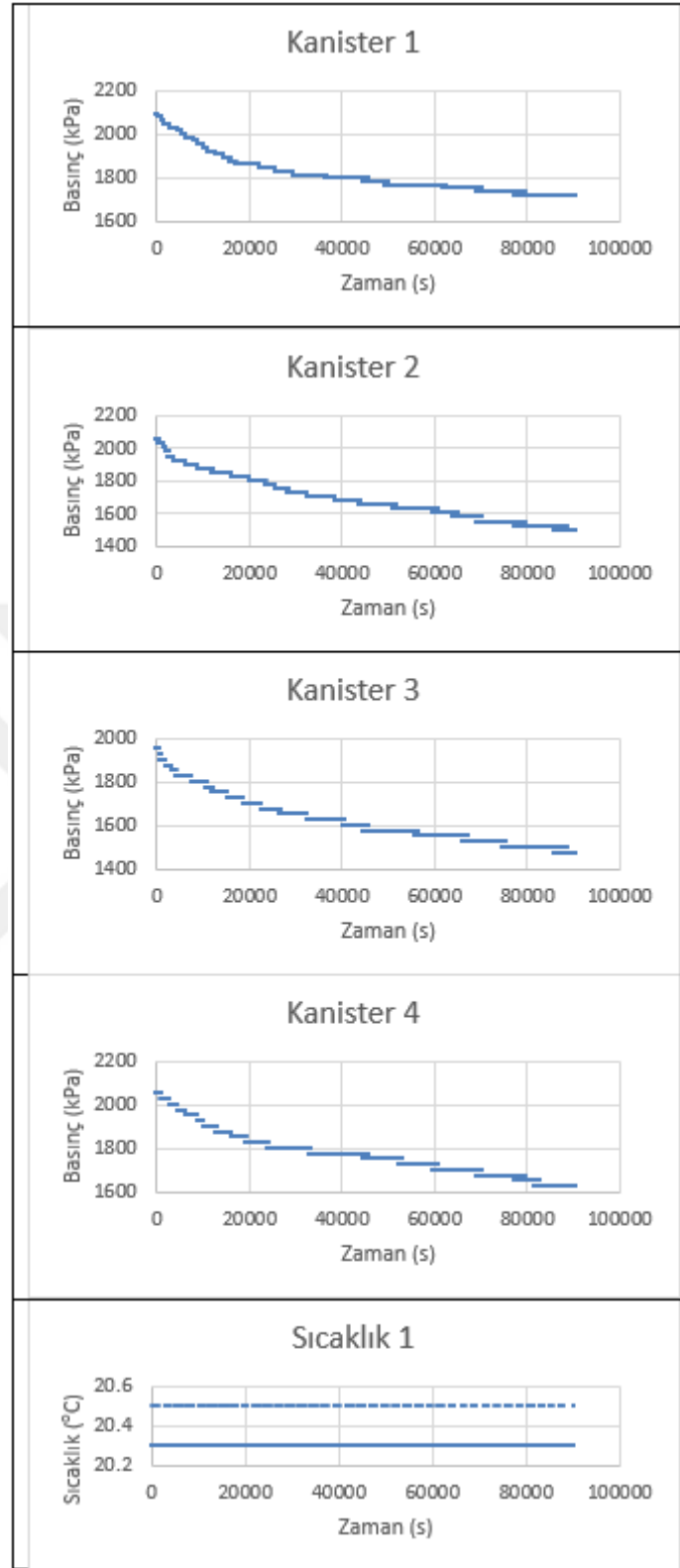
Şekil B.4. Linyit örnekleri için 1000 kPa CO₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).



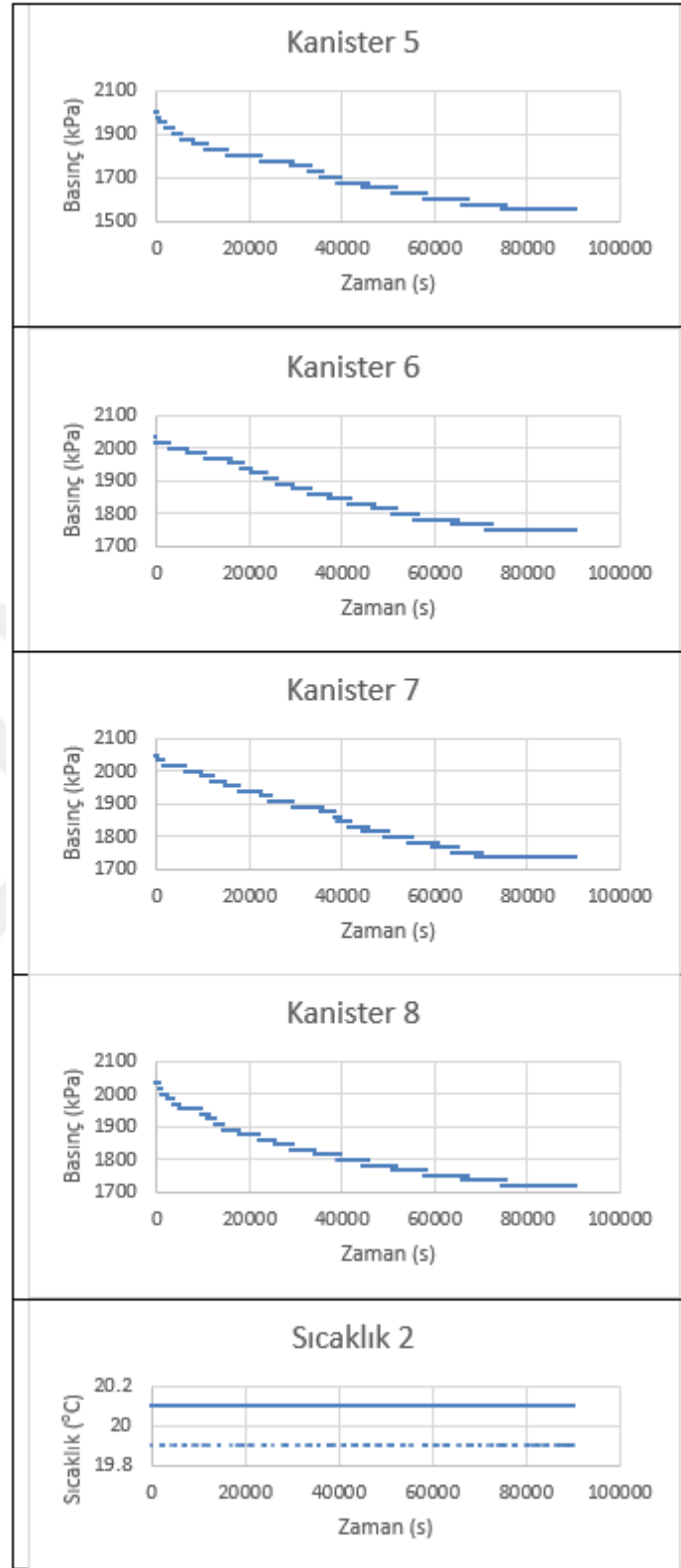
Şekil B.5. Linyit örnekleri için 1500 kPa CO₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).



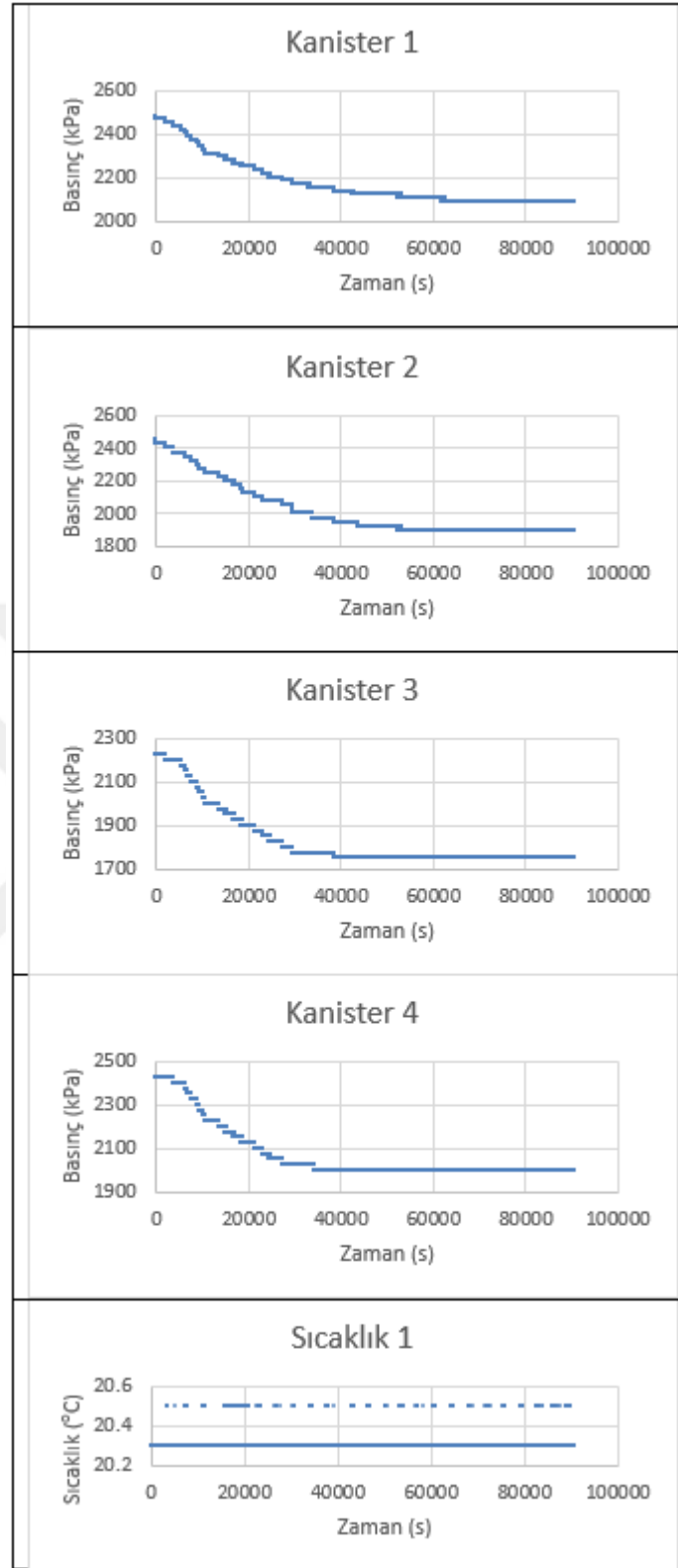
Şekil B.6. Linyit örnekleri için 1500 kPa CO₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).



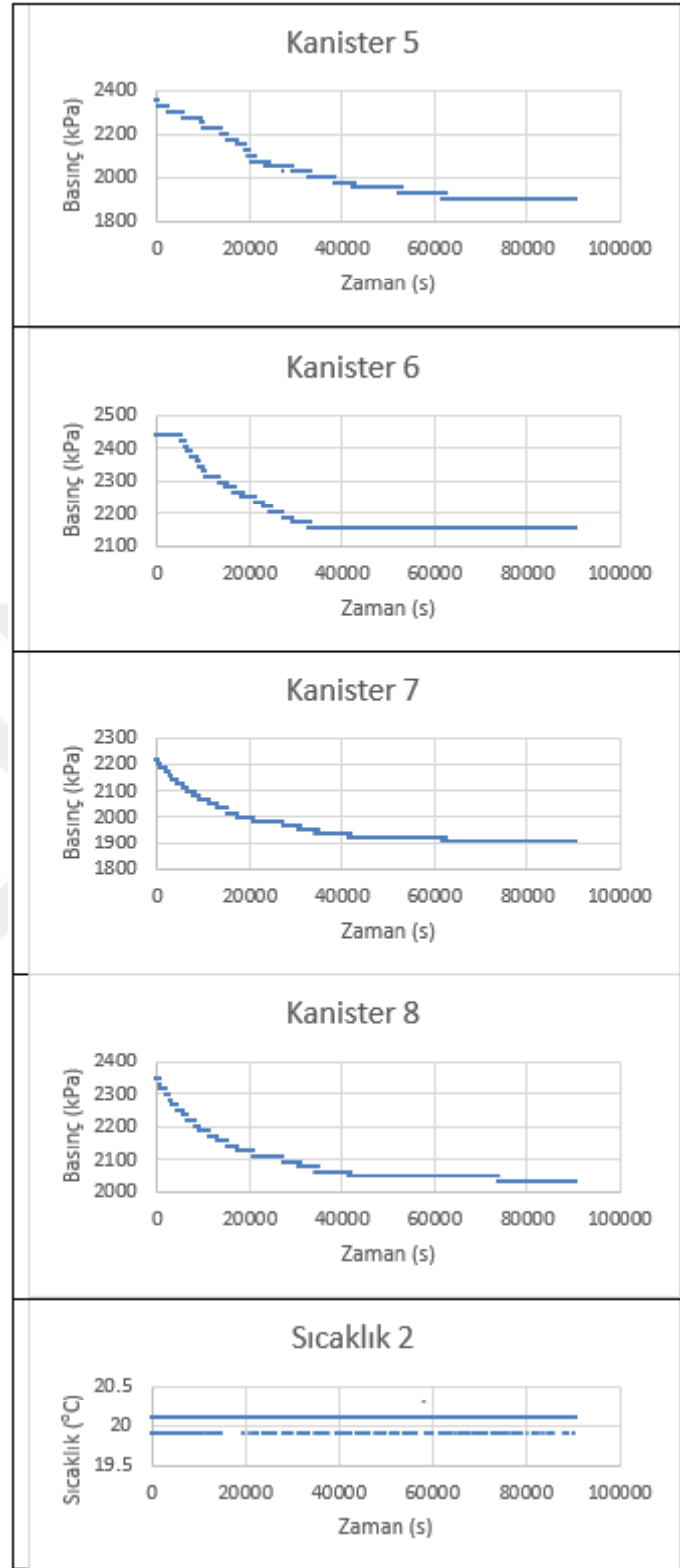
Şekil B.7. Linyit örnekleri için 2000 kPa CO₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).



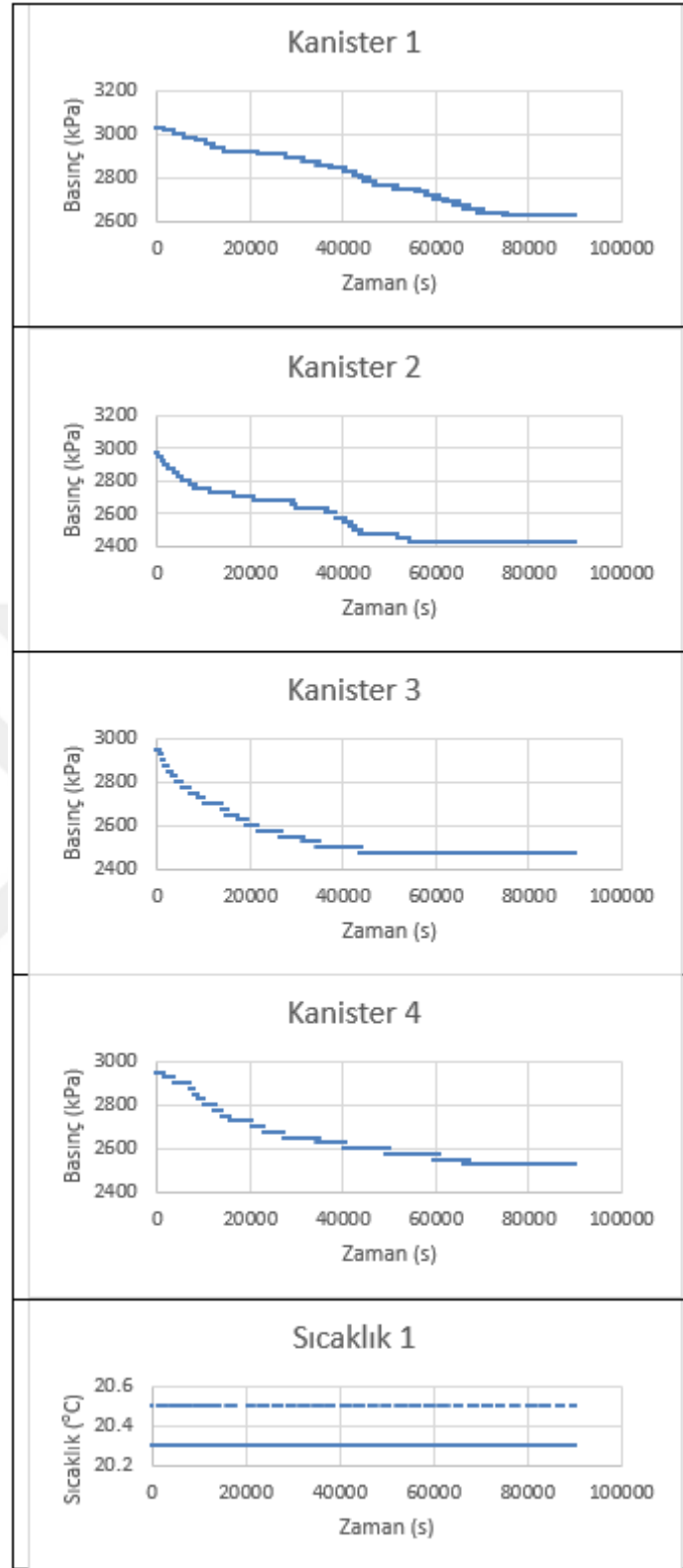
Şekil B.8. Linyit örnekleri için 2000 kPa CO₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).



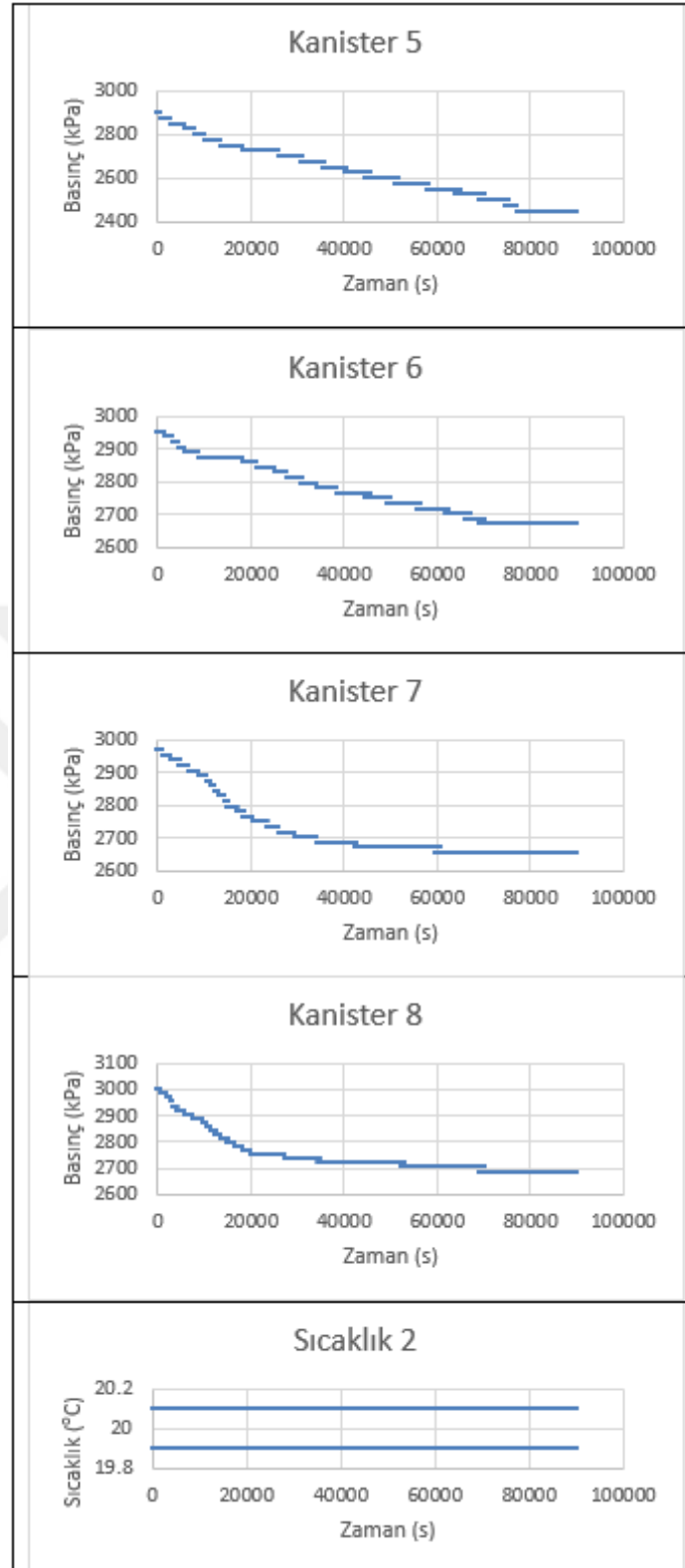
Şekil B.9. Linyit örnekleri için 2500 kPa CO₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).



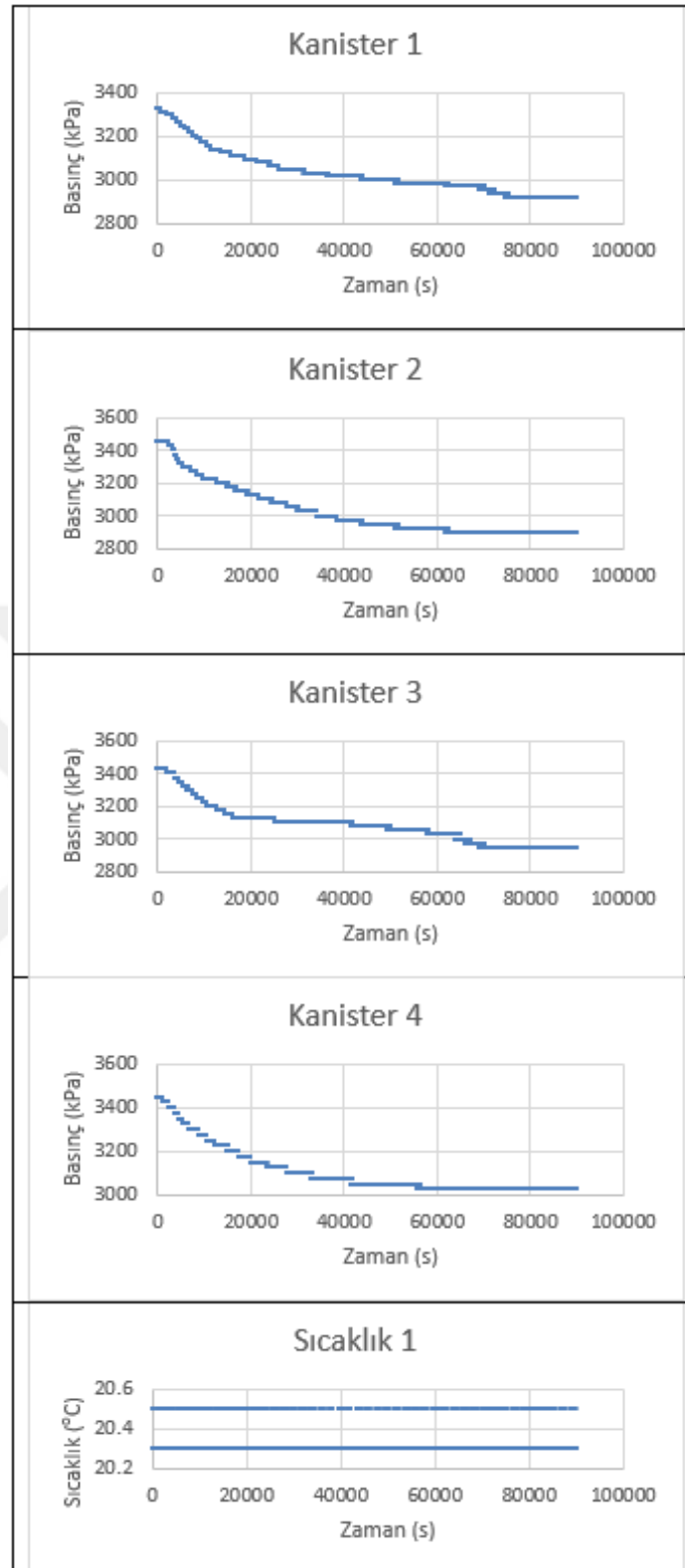
Şekil B.10. Linyit örnekleri için 2500 kPa CO₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).



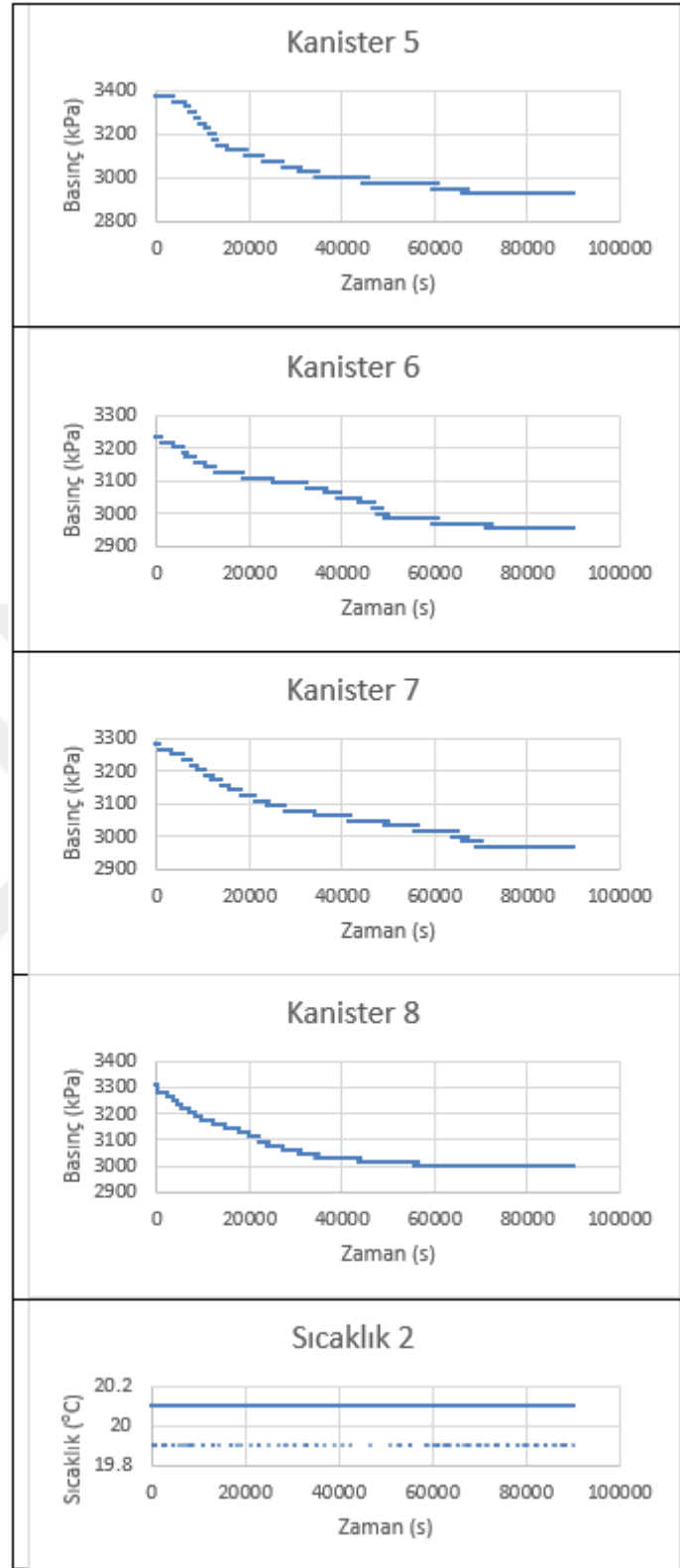
Şekil B.11. Linyit örnekleri için 3000 kPa CO₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).



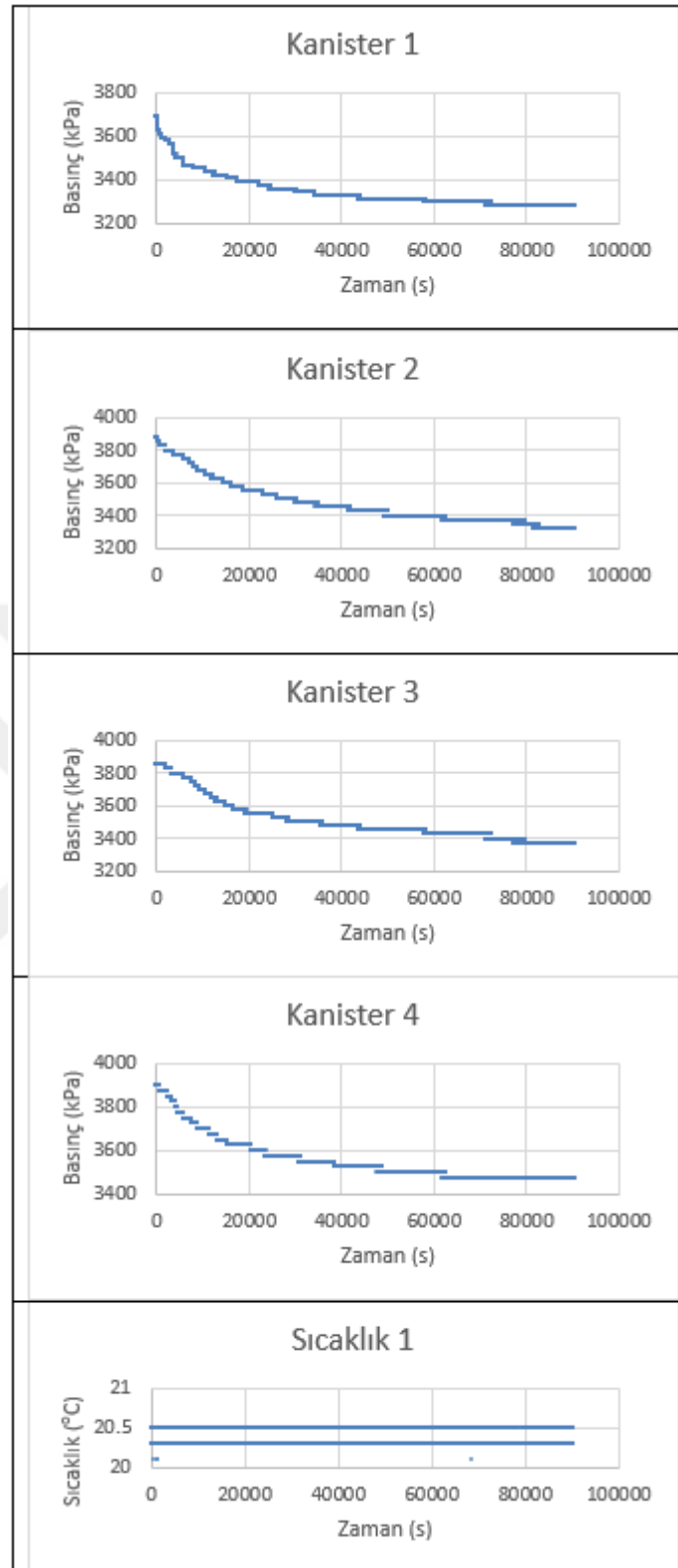
Şekil B.12. Linyit örnekleri için 3000 kPa CO₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).



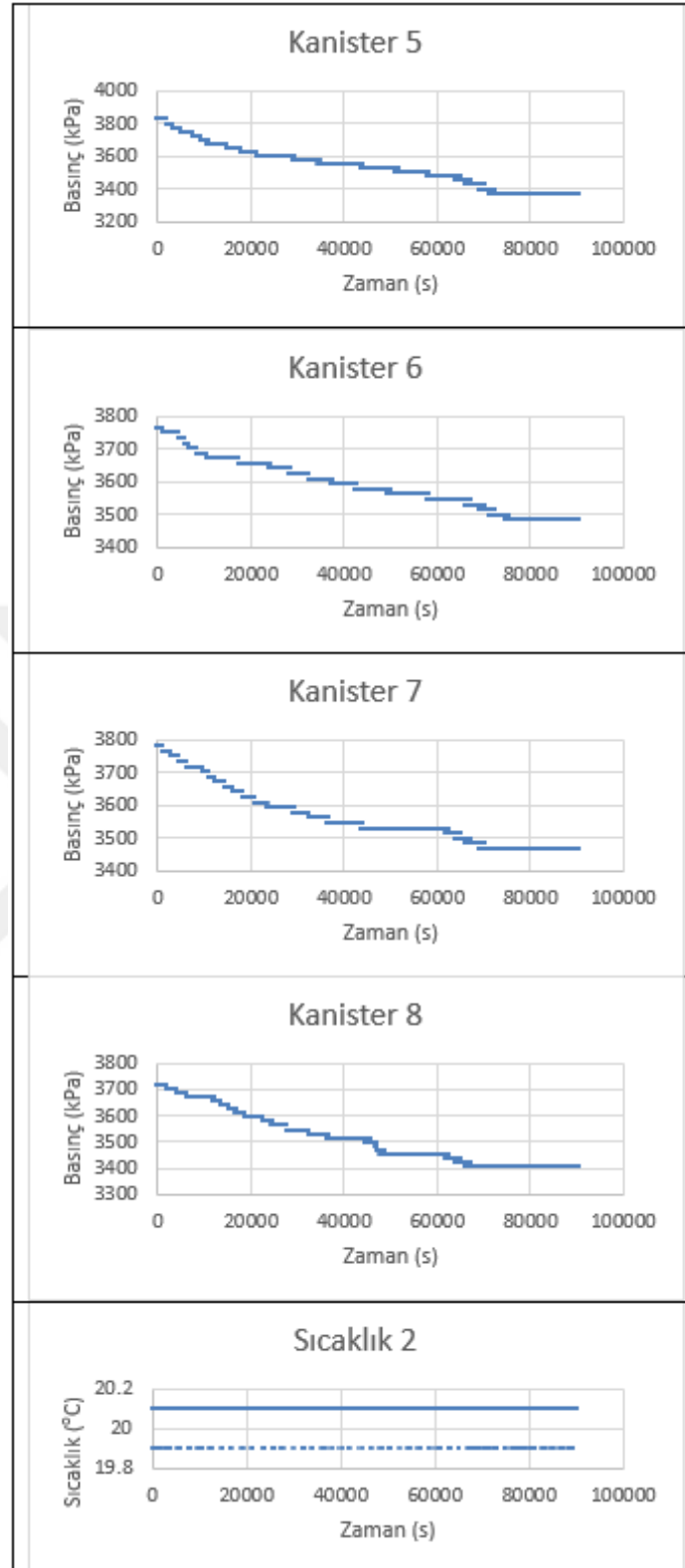
Şekil B.13. Linyit örnekleri için 3400 kPa CO₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).



Şekil B.14. Linyit örnekleri için 3400 kPa CO₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).

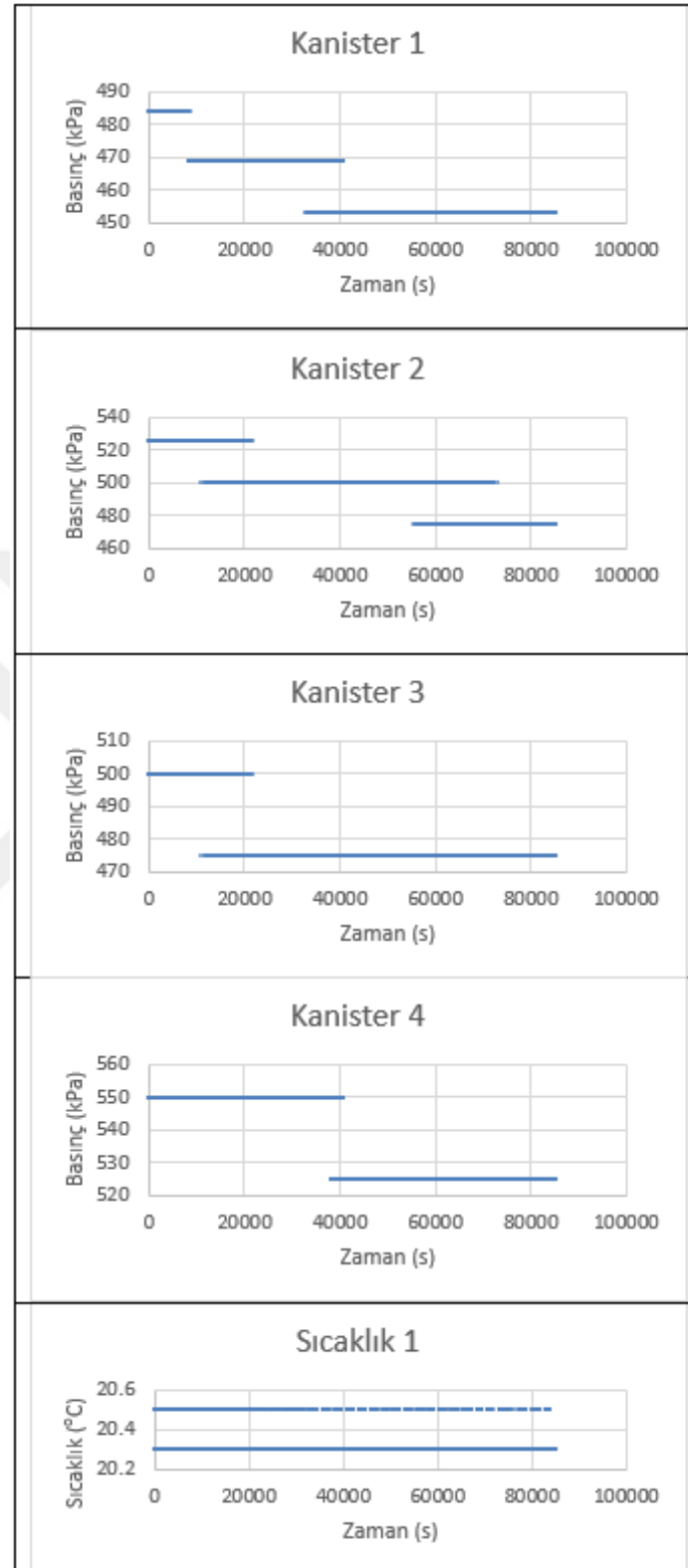


Şekil B.15. Linyit örnekleri için 3800 kPa CO₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).

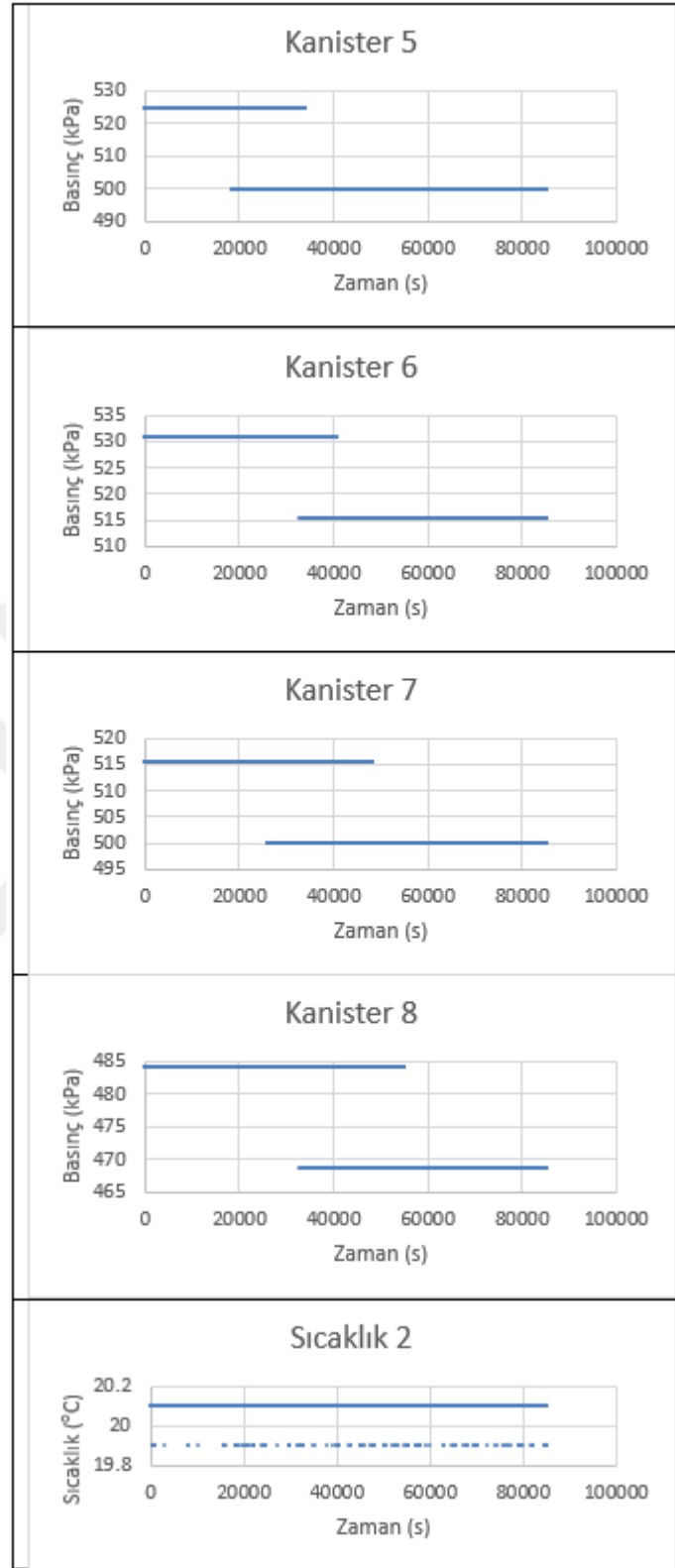


Şekil B.16. Linyit örnekleri için 3800 kPa CO₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).

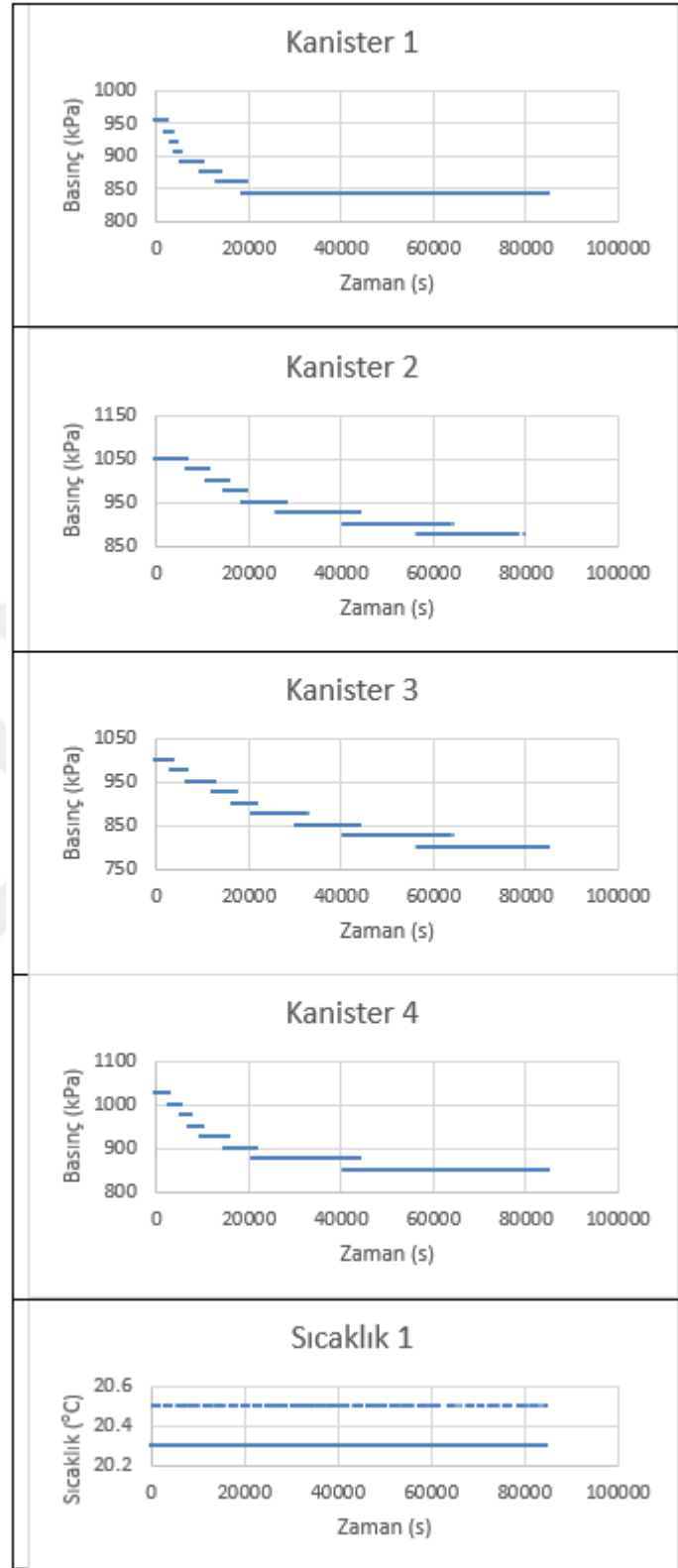
EK C: Linyit örnekleri için N₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri



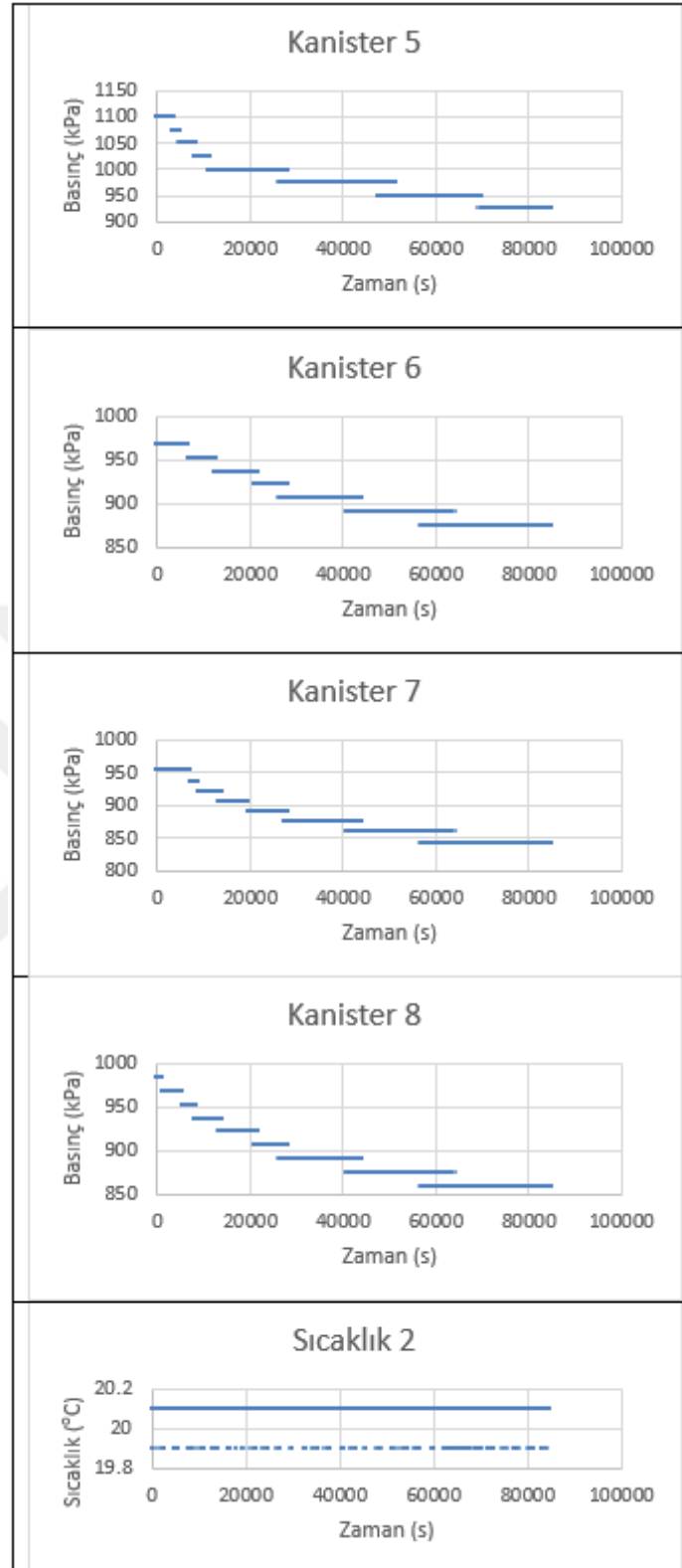
Şekil C.1. Linyit örnekleri için 500 kPa N₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).



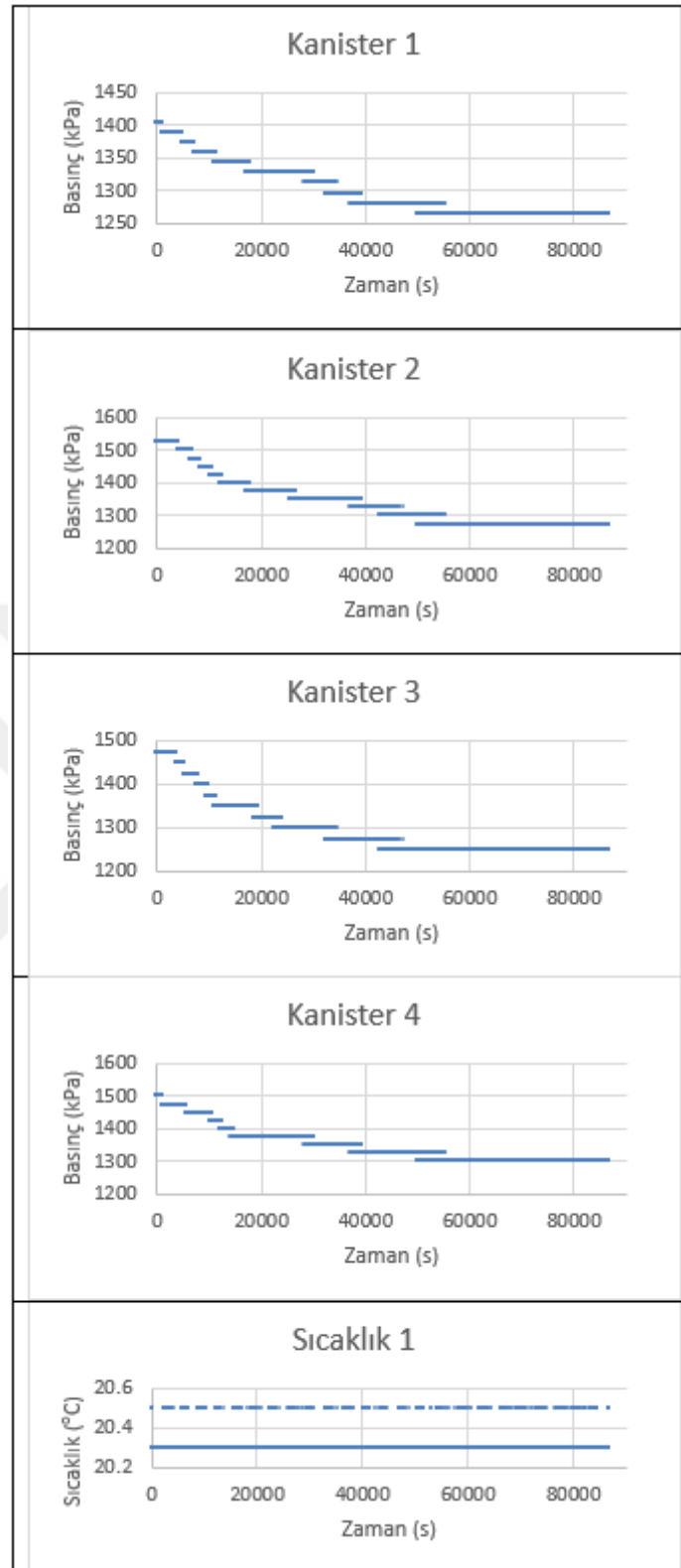
Şekil C.2. Linyit örnekleri için 500 kPa N₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).



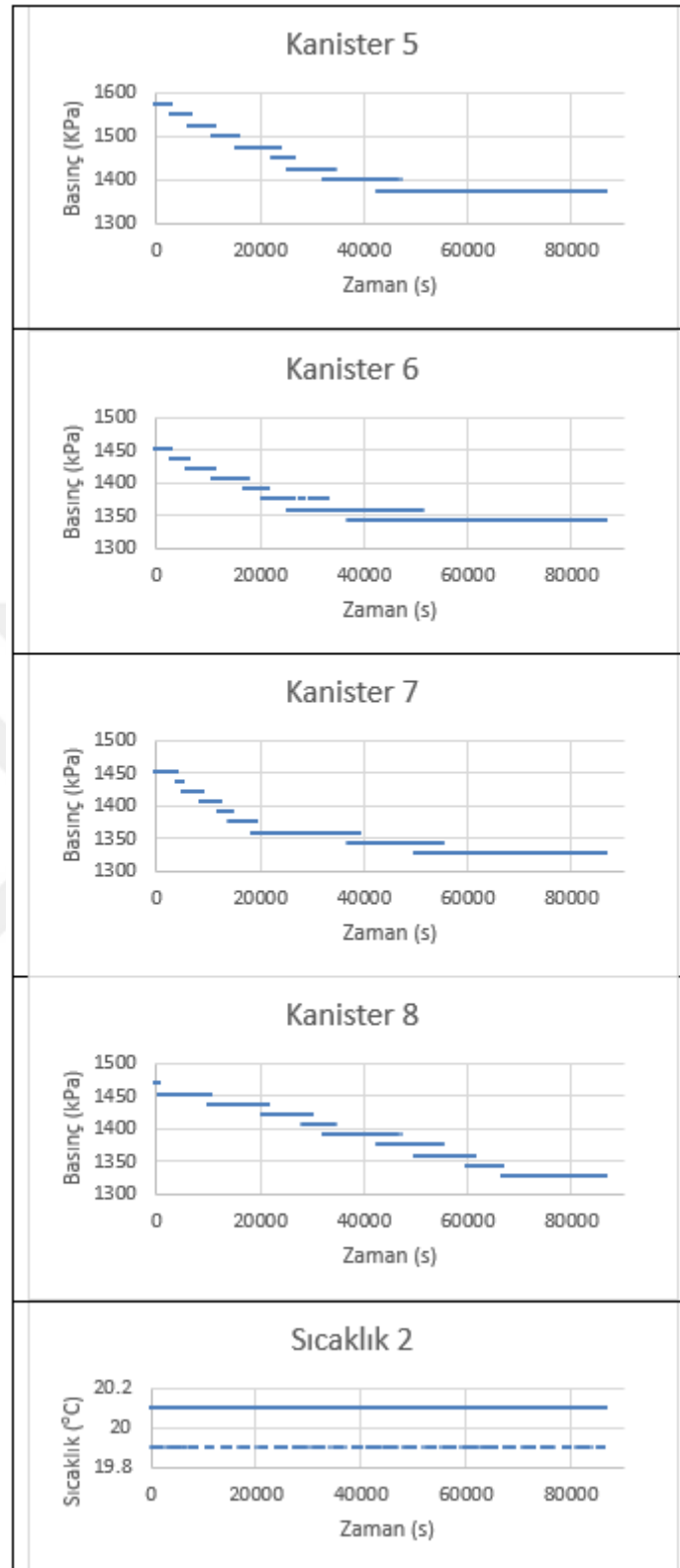
Şekil C.3. Linyit örnekleri için 1000 kPa N₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).



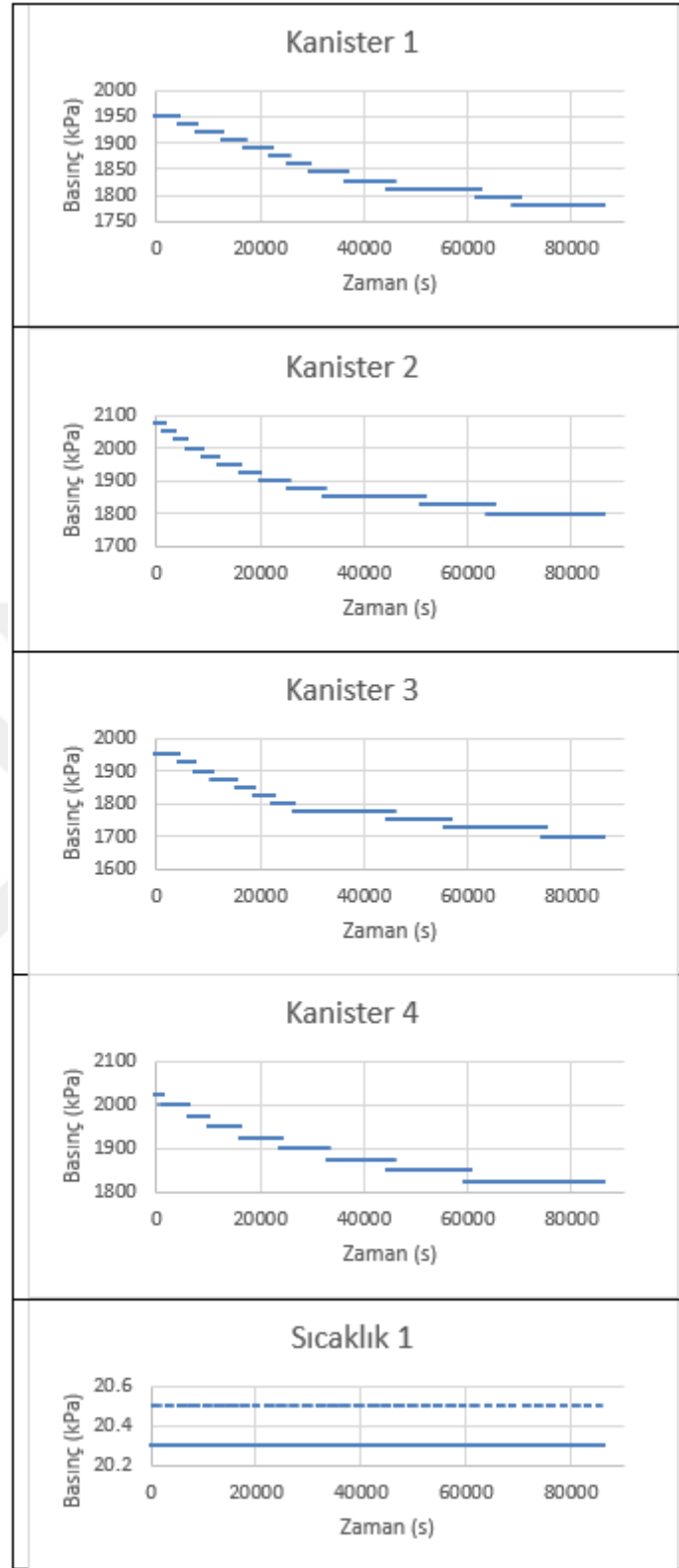
Şekil C.4. Linyit örnekleri için 1000 kPa N₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).



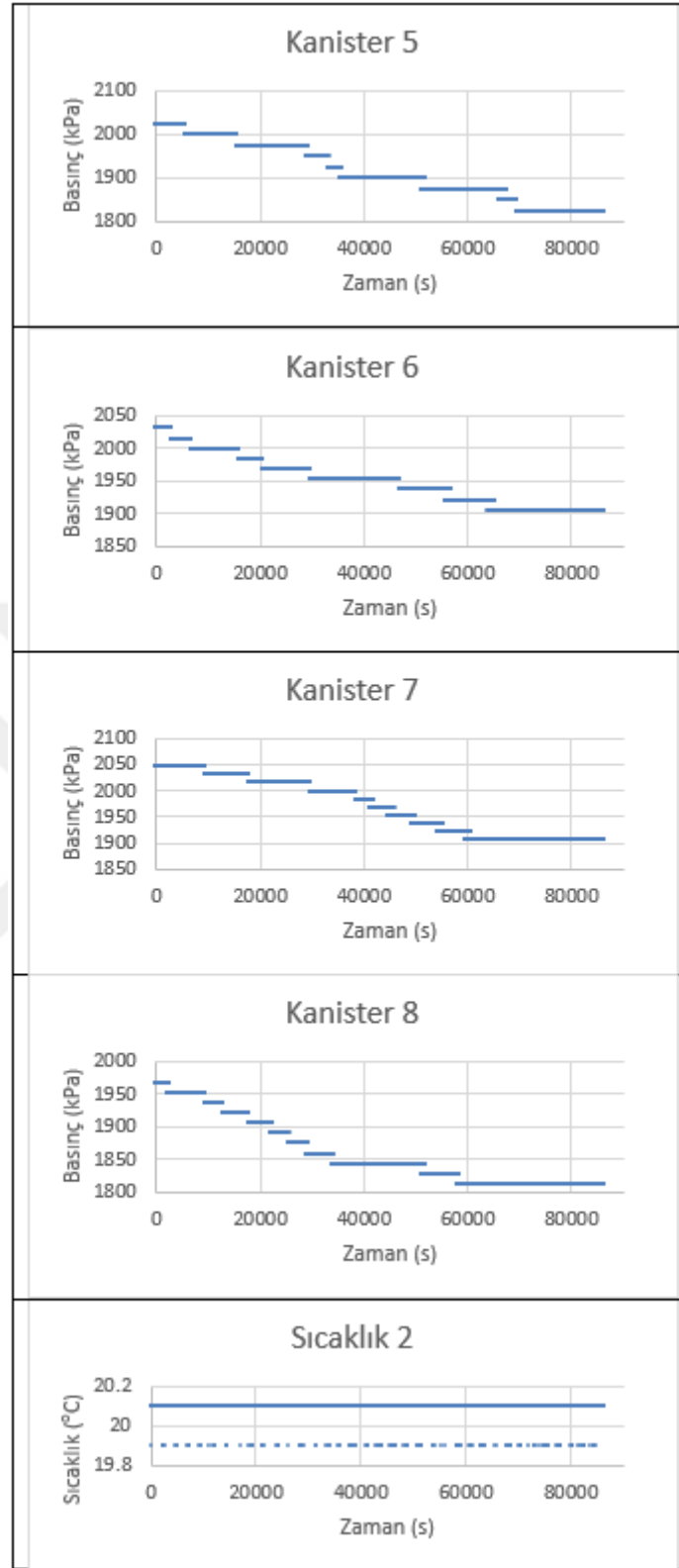
Şekil C.5. Linyit örnekleri için 1500 kPa N₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).



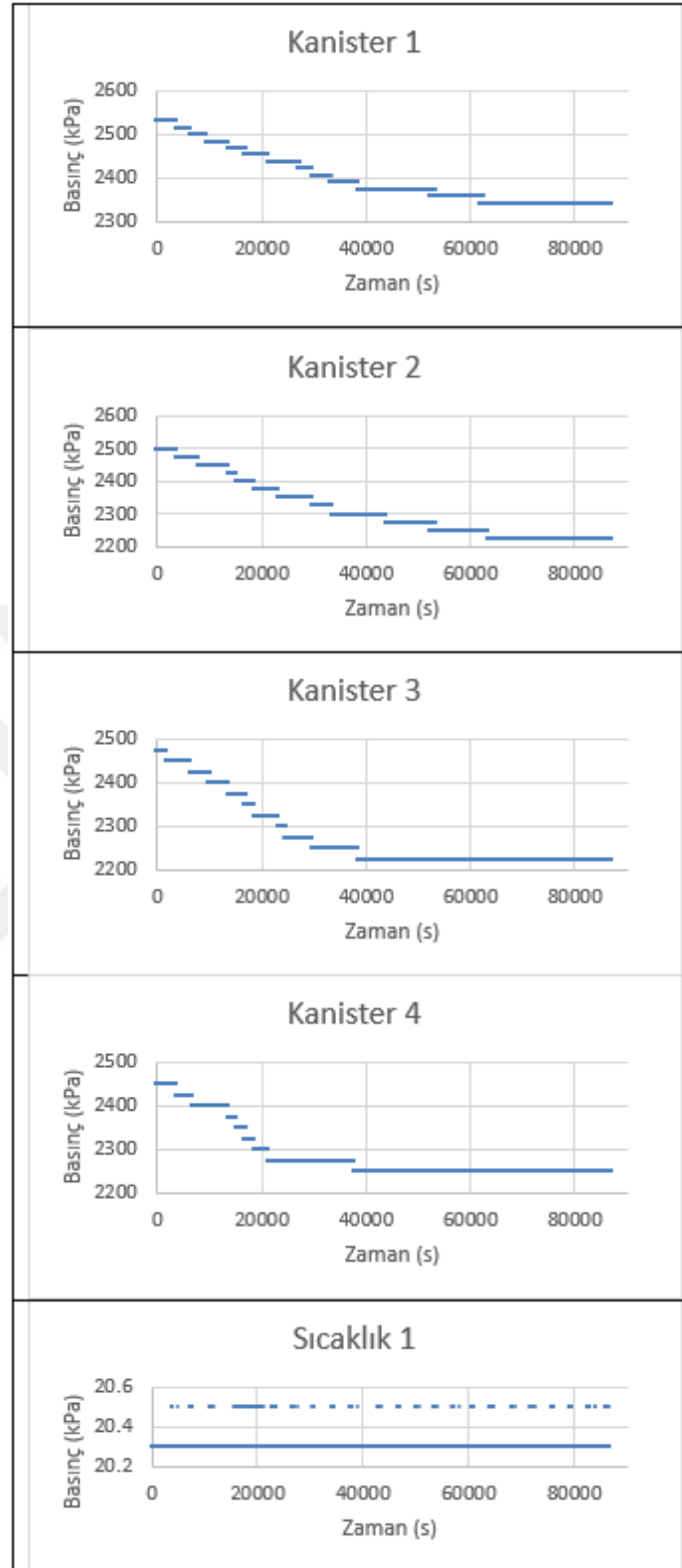
Şekil C.6. Linyit örnekleri için 1500 kPa N₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).



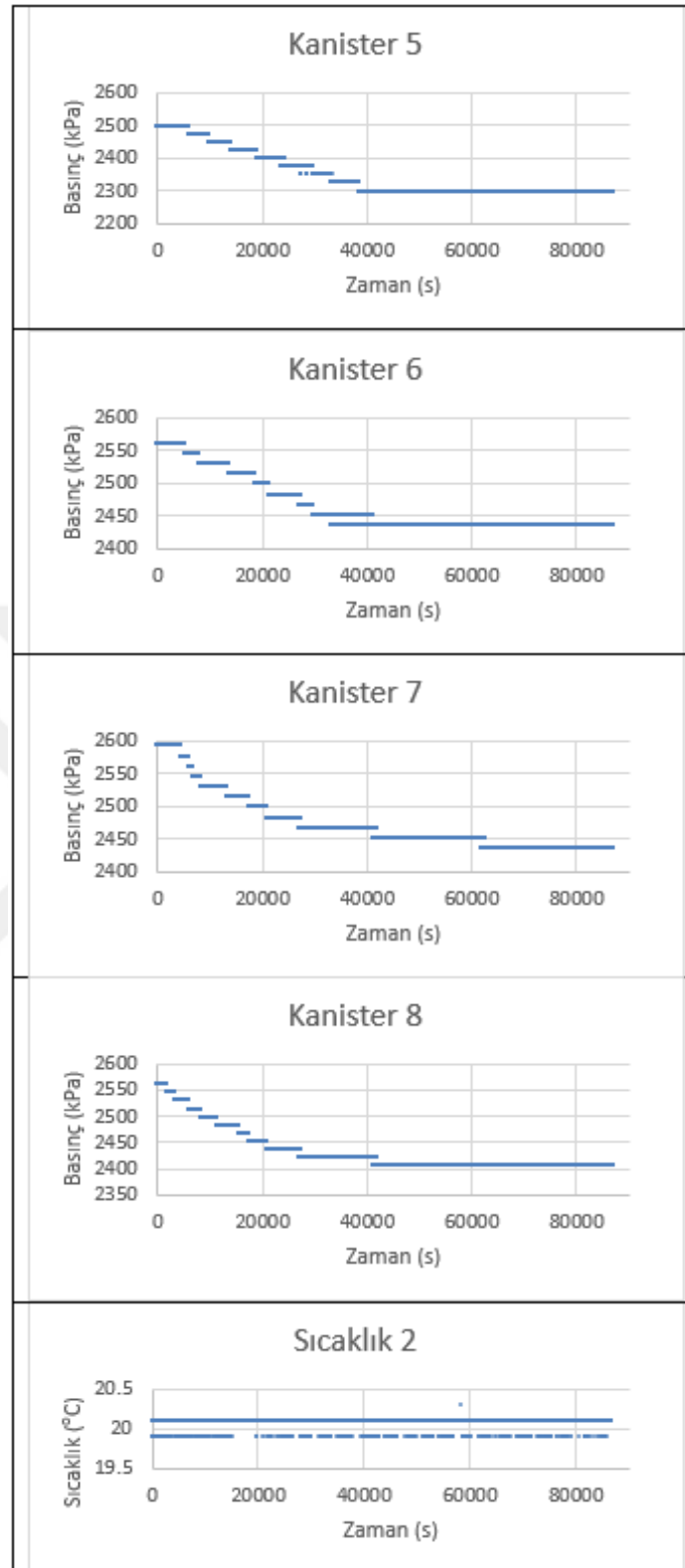
Şekil C.7. Linyit örnekleri için 2000 kPa N₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).



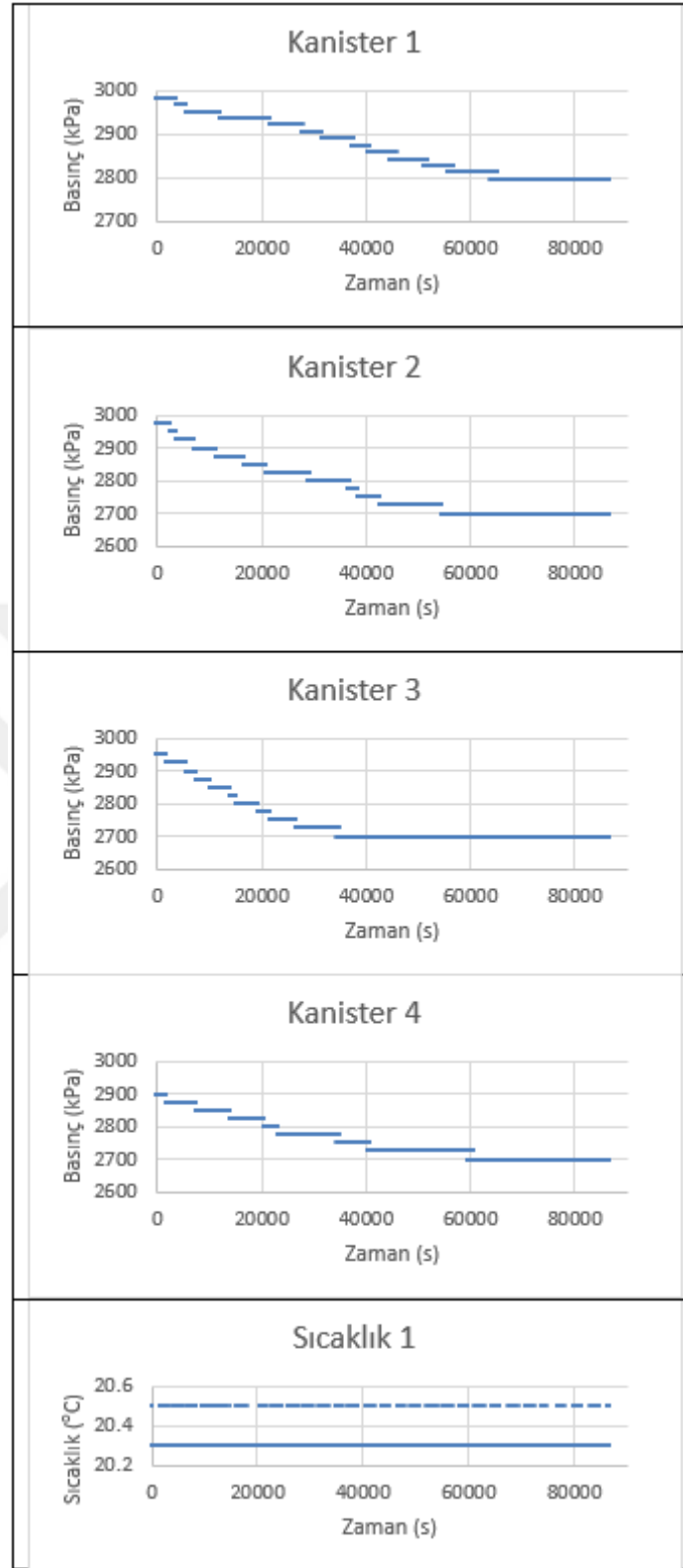
Şekil C.8. Linyit örnekleri için 2000 kPa N_2 gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).



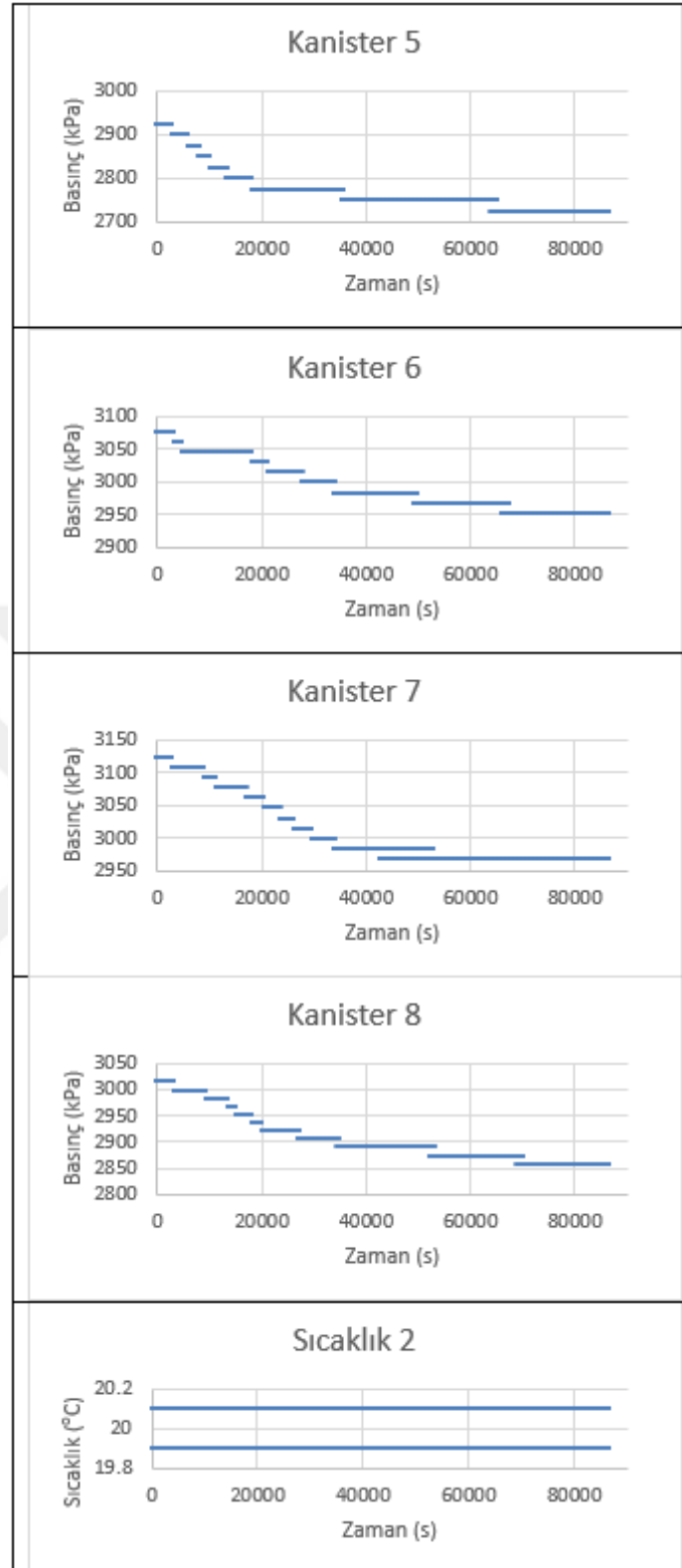
Şekil C.9. Linyit örnekleri için 2500 kPa N_2 gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).



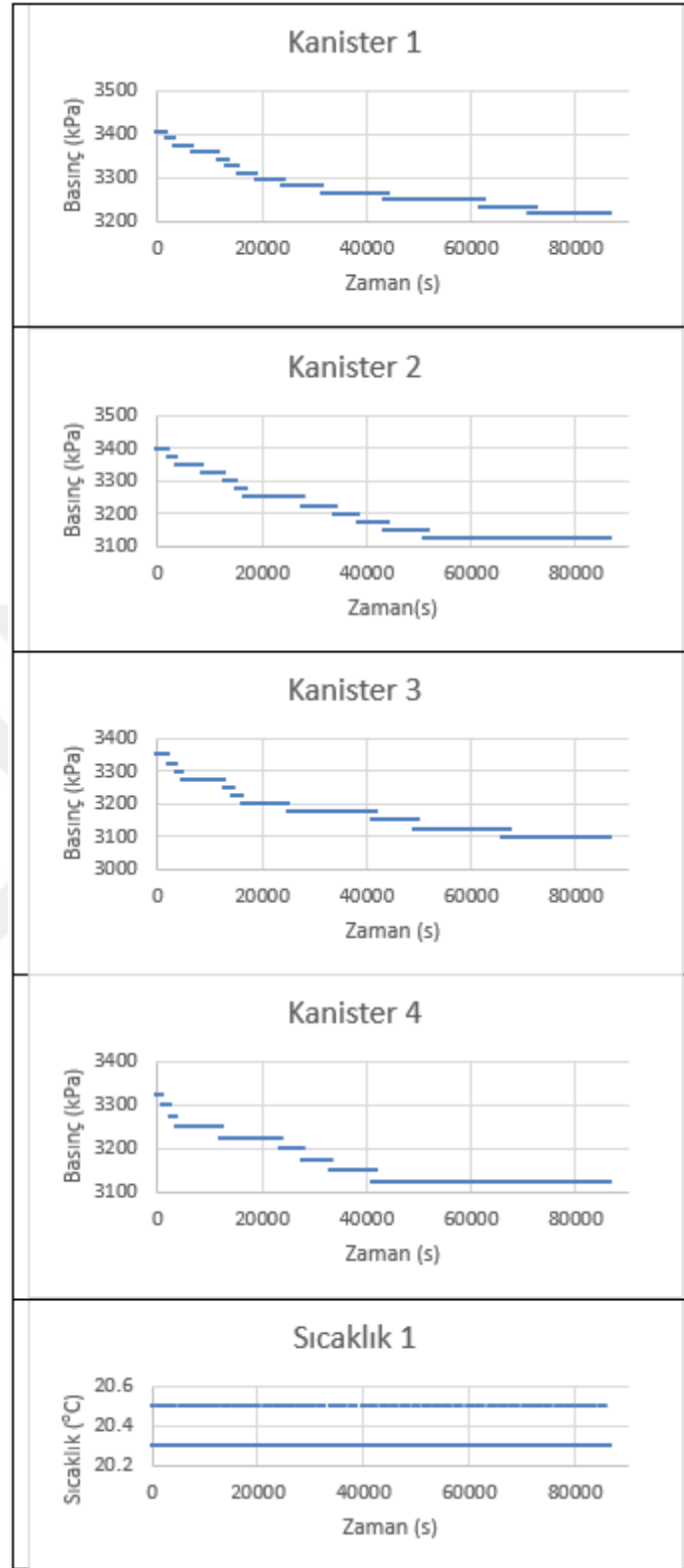
Şekil C.10. Linyit örnekleri için 2500 kPa N₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).



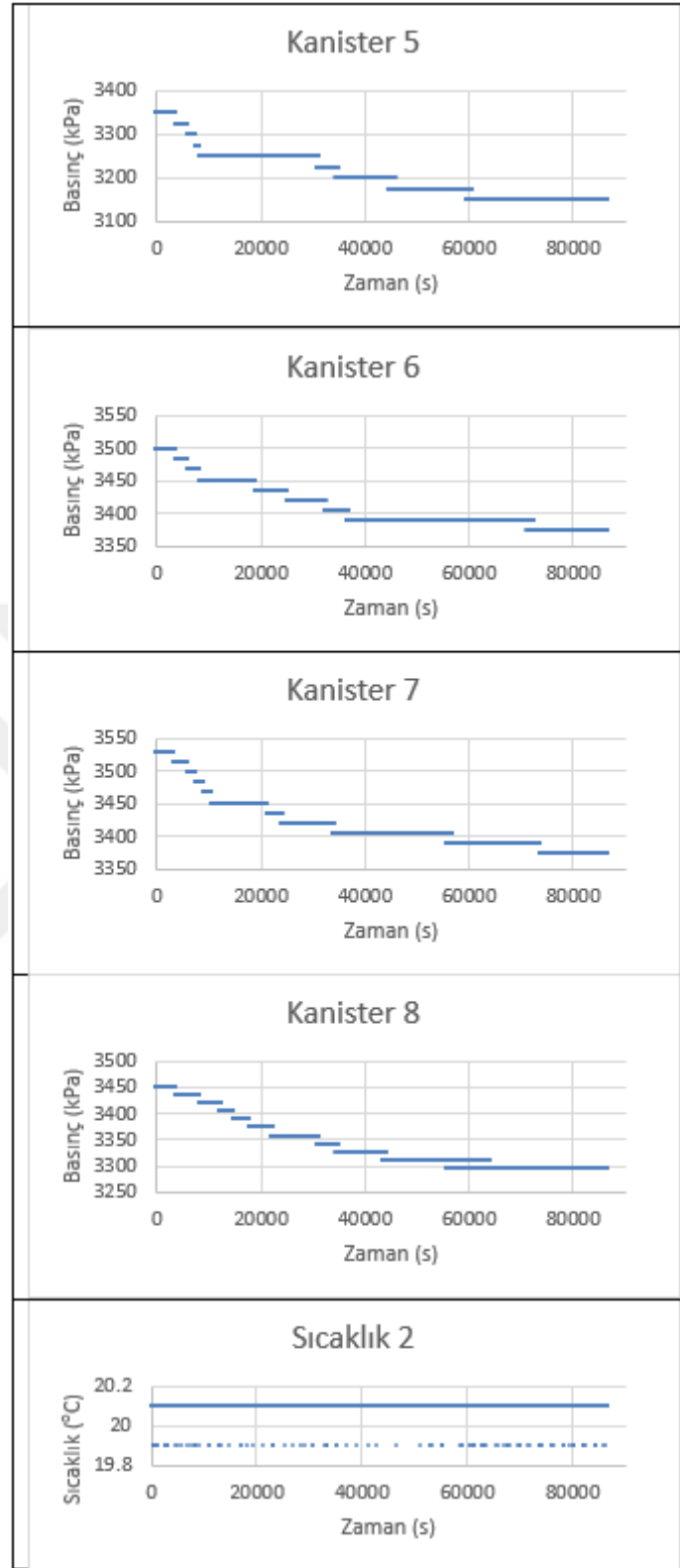
Şekil C.11. Linyit örnekleri için 3000 kPa N₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).



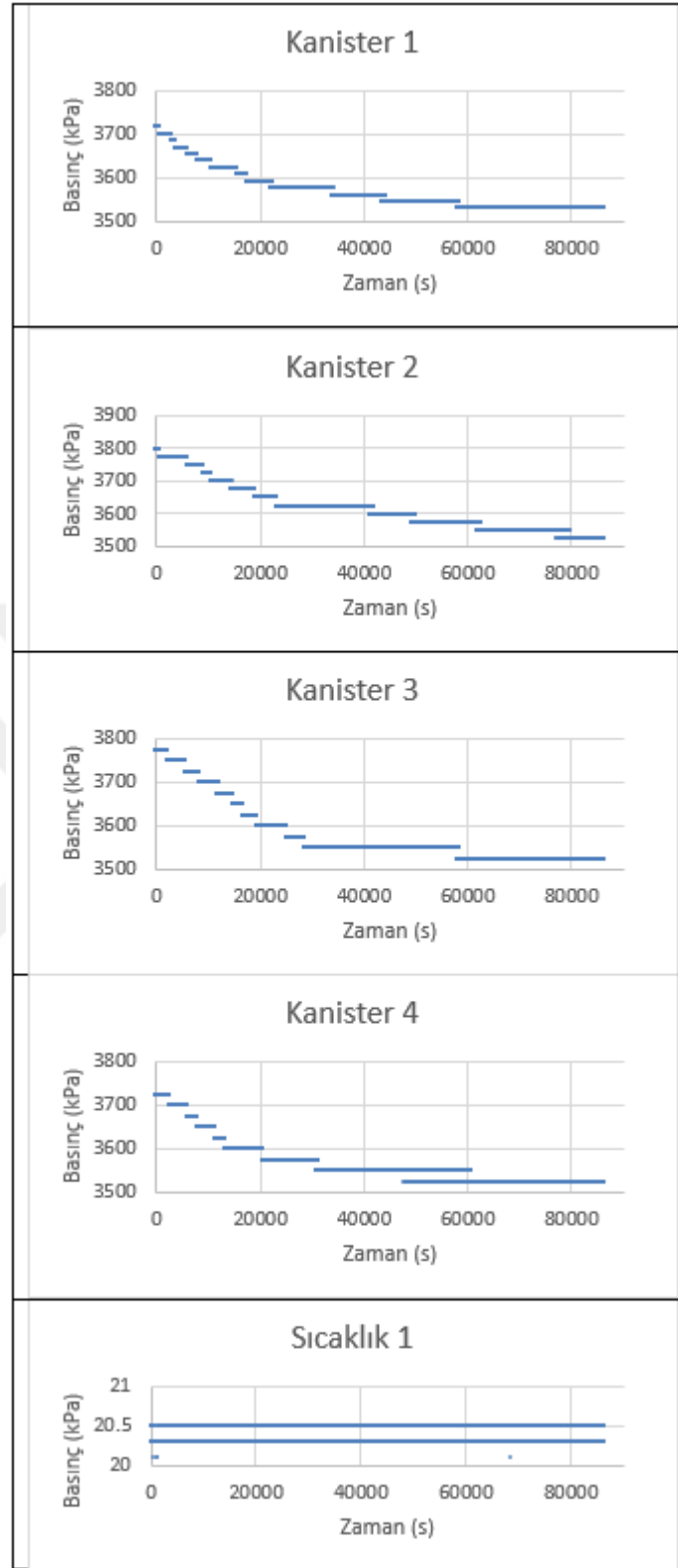
Şekil C.12. Linyit örnekleri için 3000 kPa N₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).



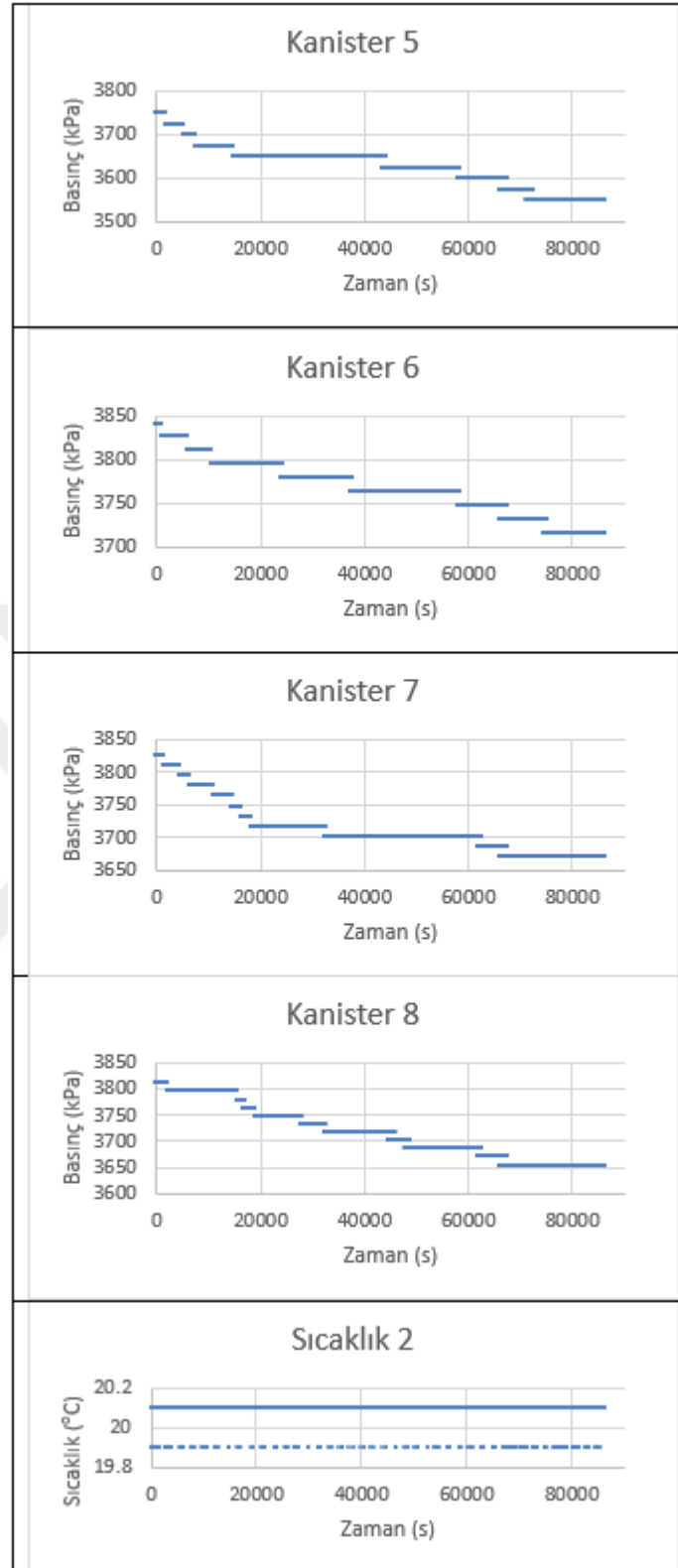
Şekil C.13. Linyit örnekleri için 3400 kPa N₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).



Şekil C.14. Linyit örnekleri için 3400 kPa N₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).

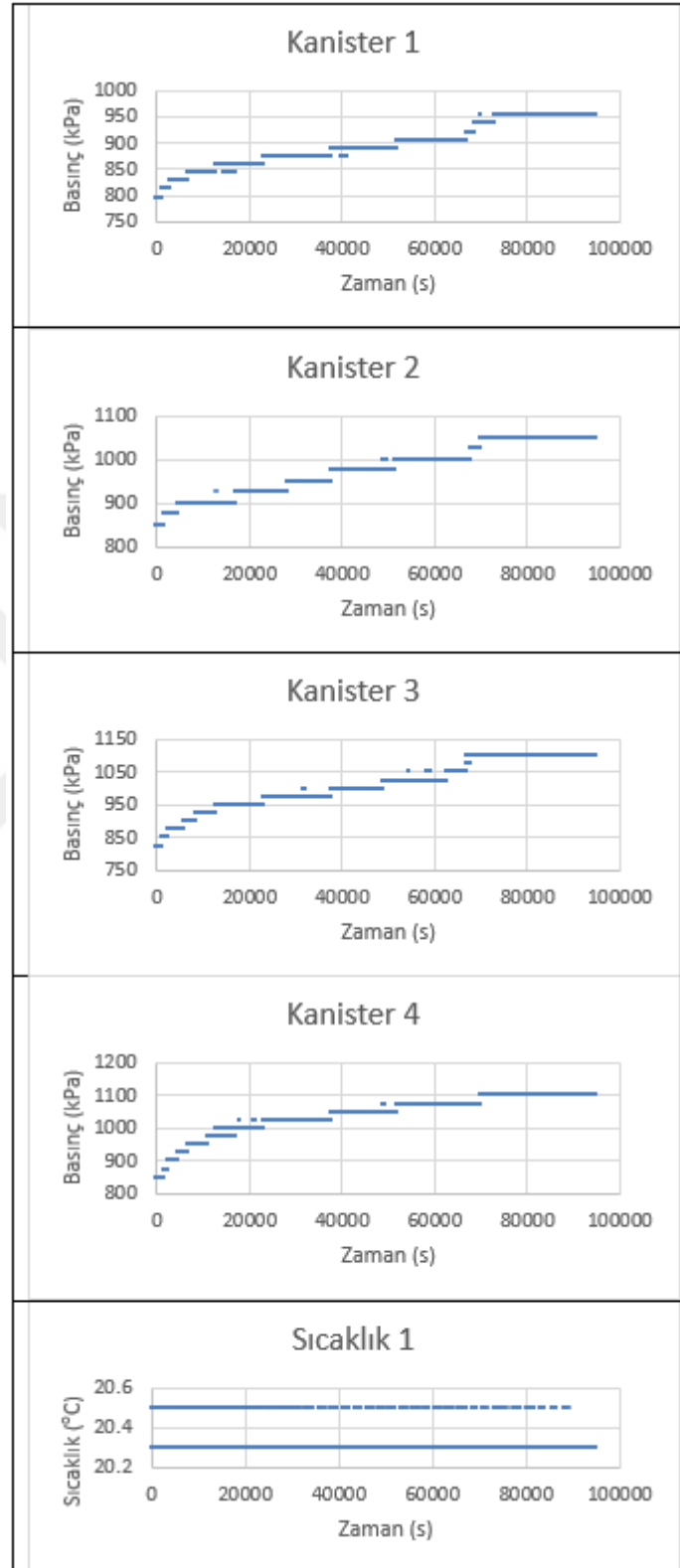


Şekil C.15. Linyit örnekleri için 3800 kPa N₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).

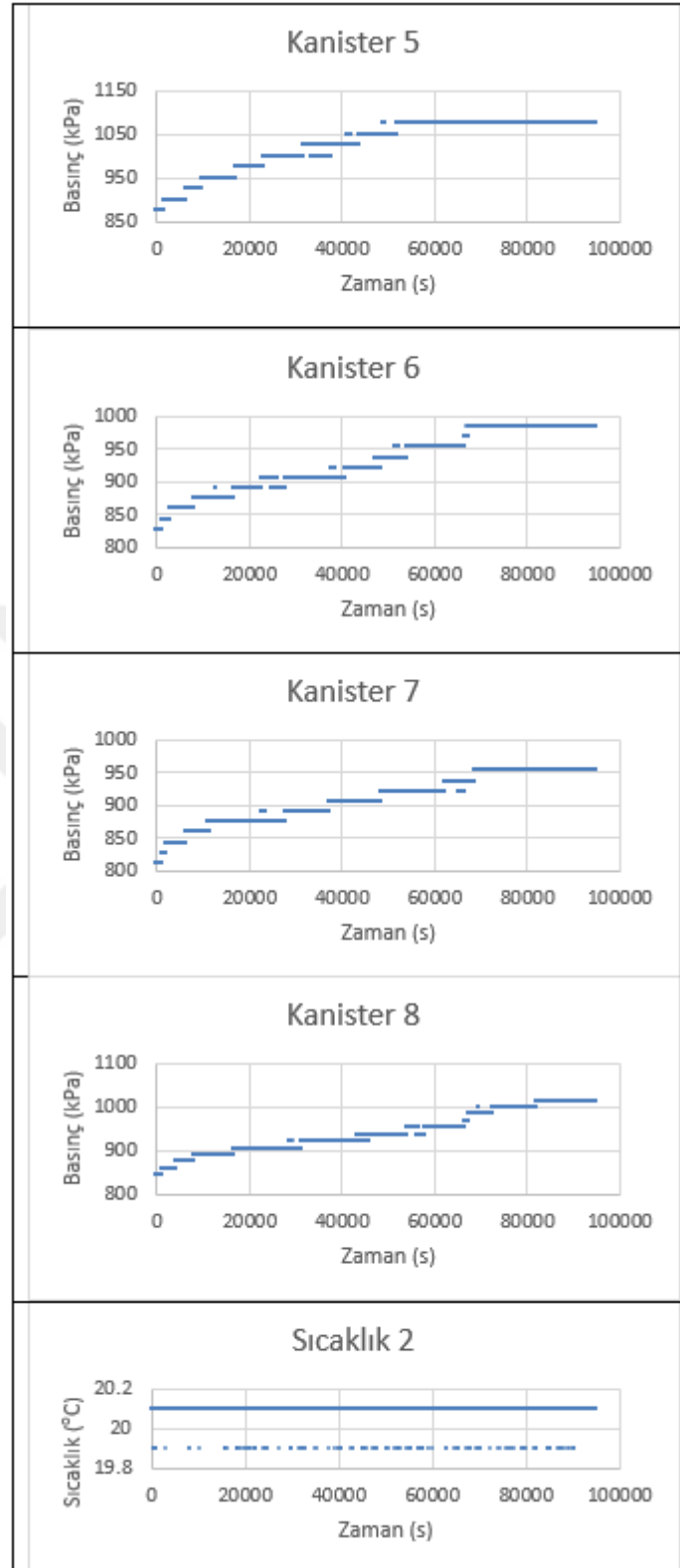


Şekil C.16. Linyit örnekleri için 3800 kPa N₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).

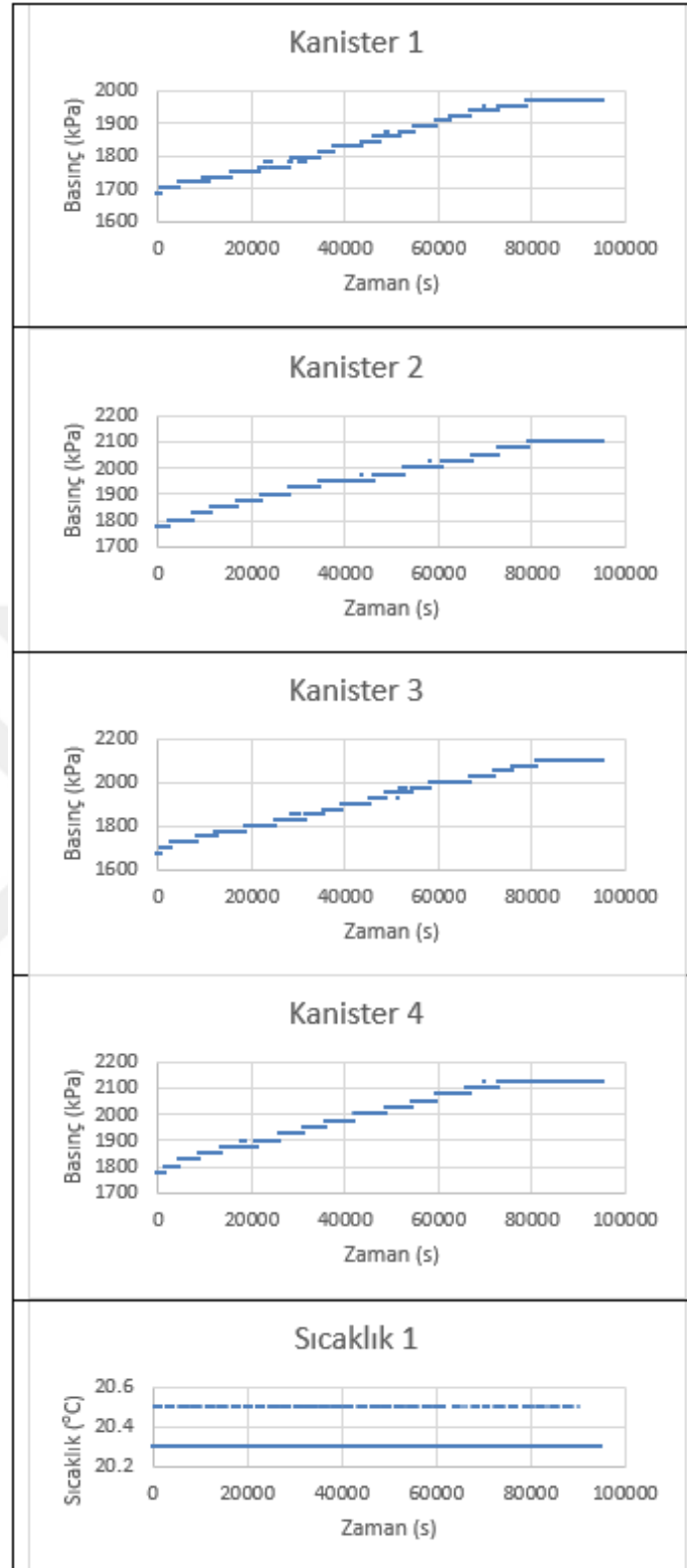
EK D: Linyit örnekleri için CH₄ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri



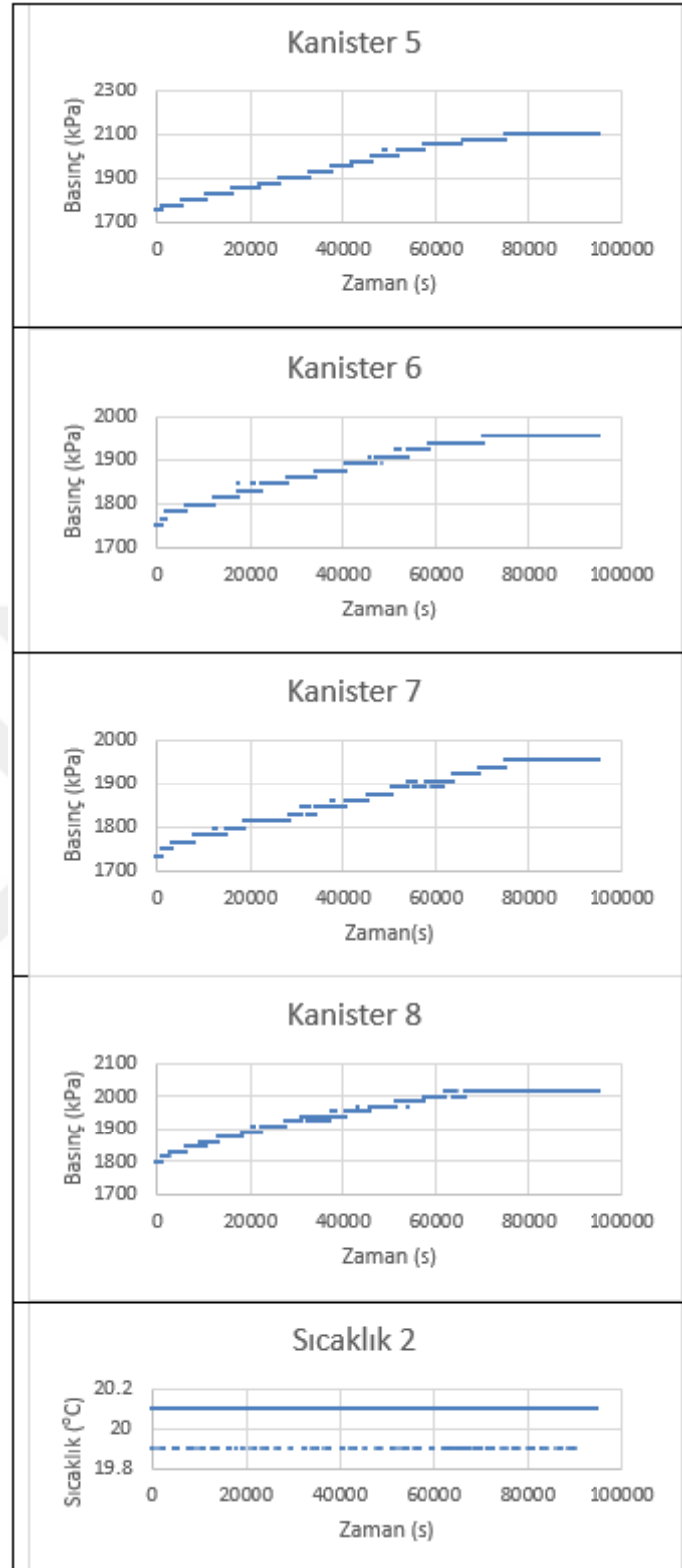
Şekil D.1. Linyit örnekleri için 800 kPa CH₄ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).



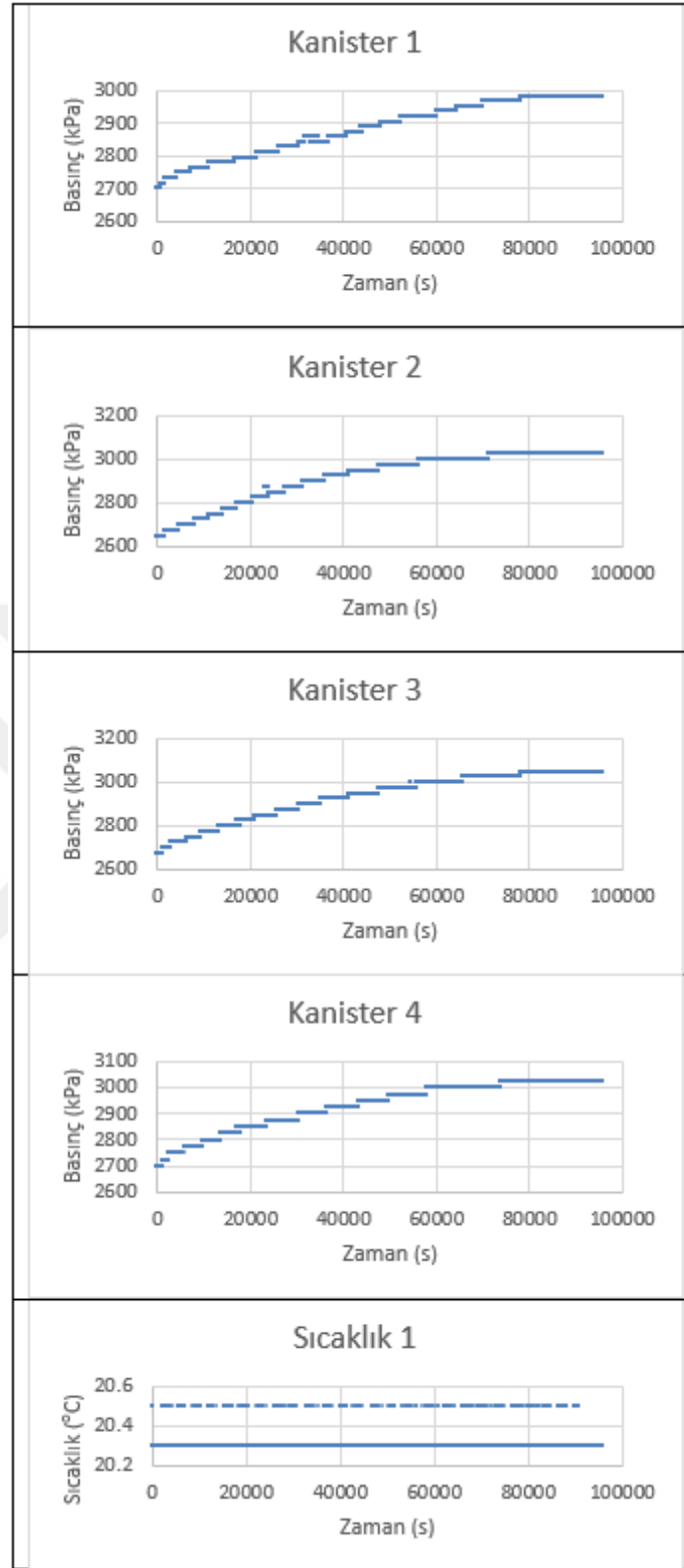
Şekil D.2. Linyit örnekleri için 800 kPa CH_4 gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).



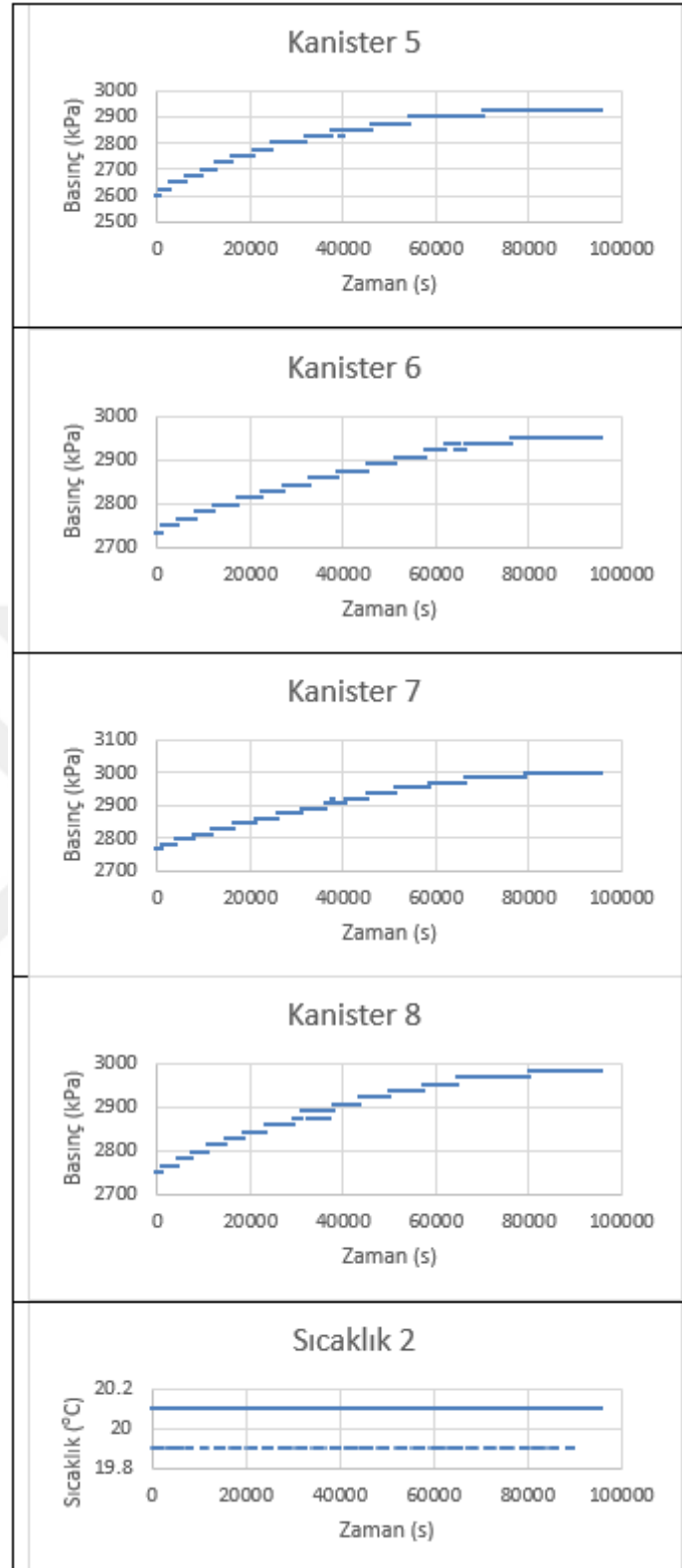
Şekil D.3. Linyit örnekleri için 1600 kPa CH_4 gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).



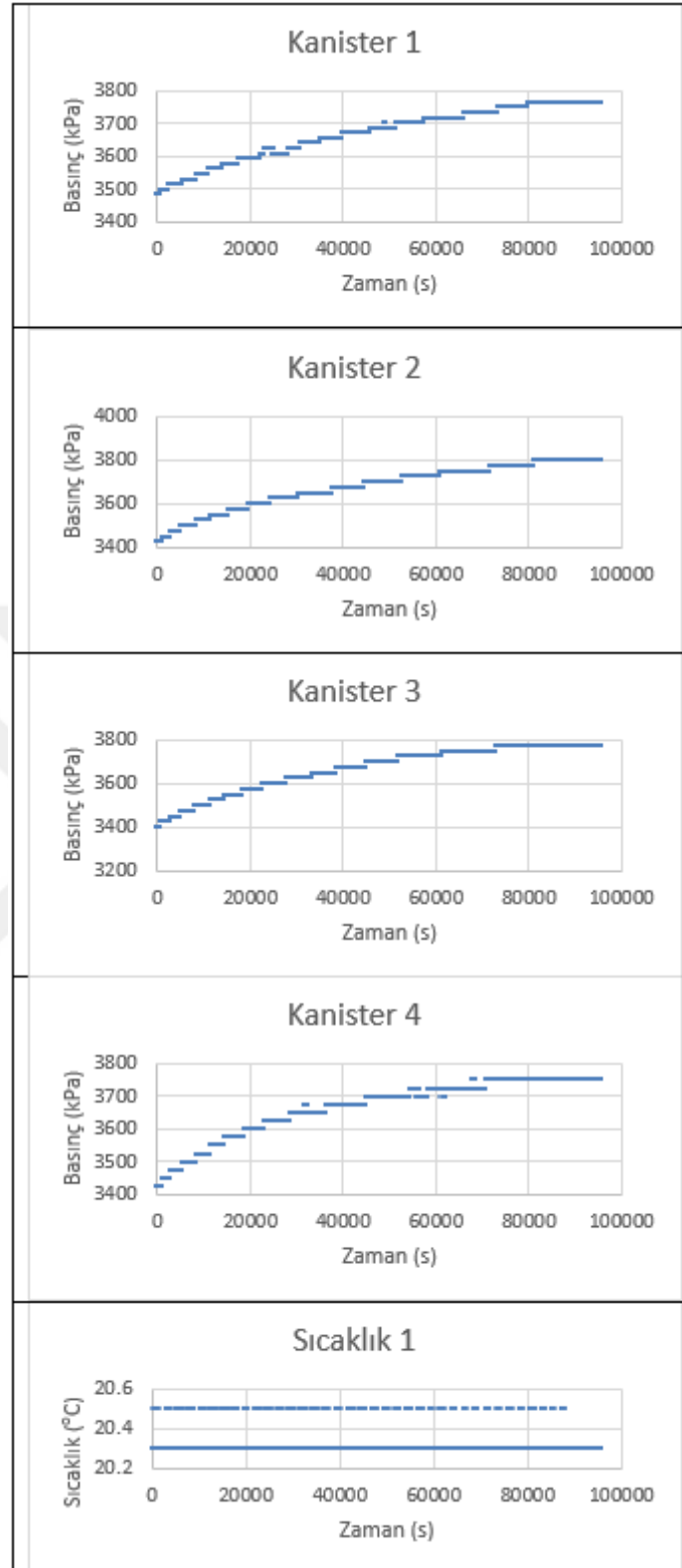
Şekil D.4. Linyit örnekleri için 1600 kPa CH_4 gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).



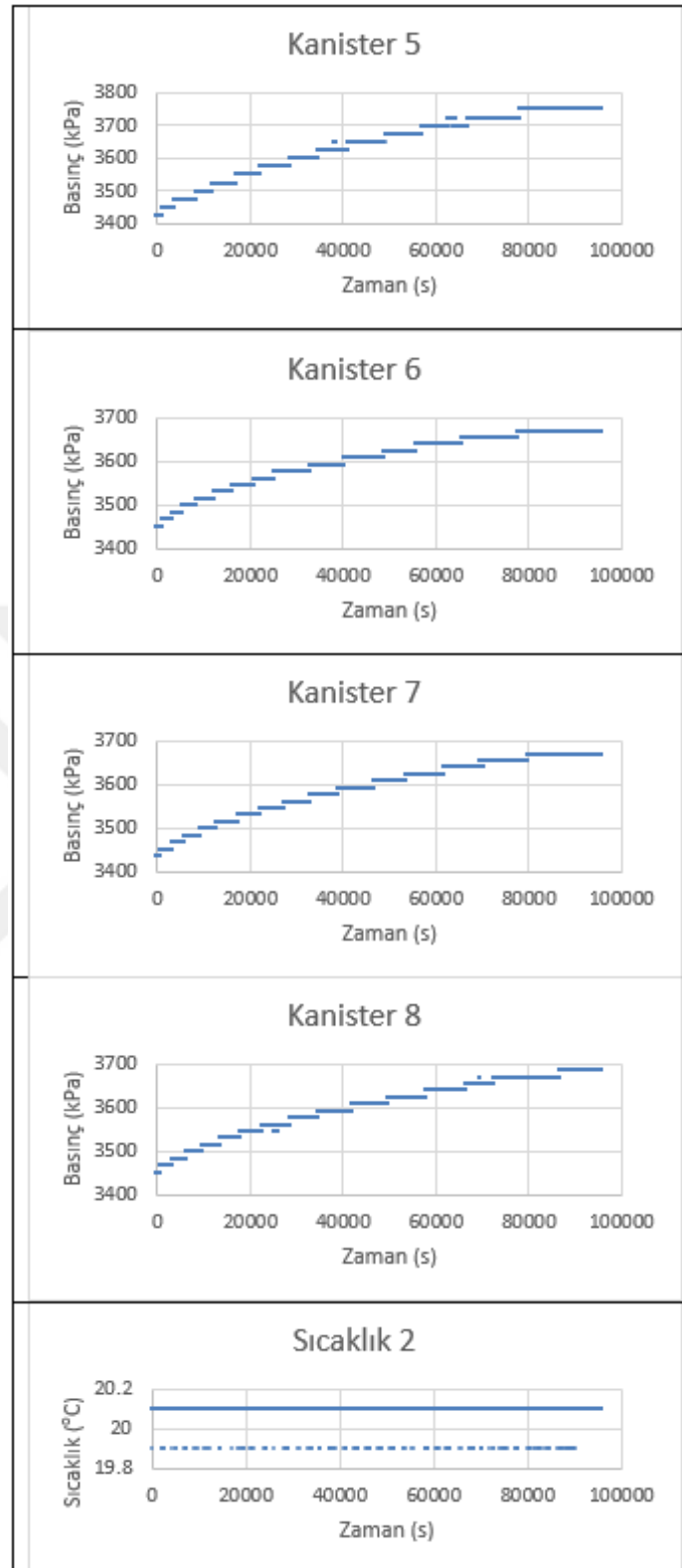
Şekil D.5. Linyit örnekleri için 2400 kPa CH_4 gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).



Şekil D.6. Linyit örnekleri için 2400 kPa CH_4 gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).

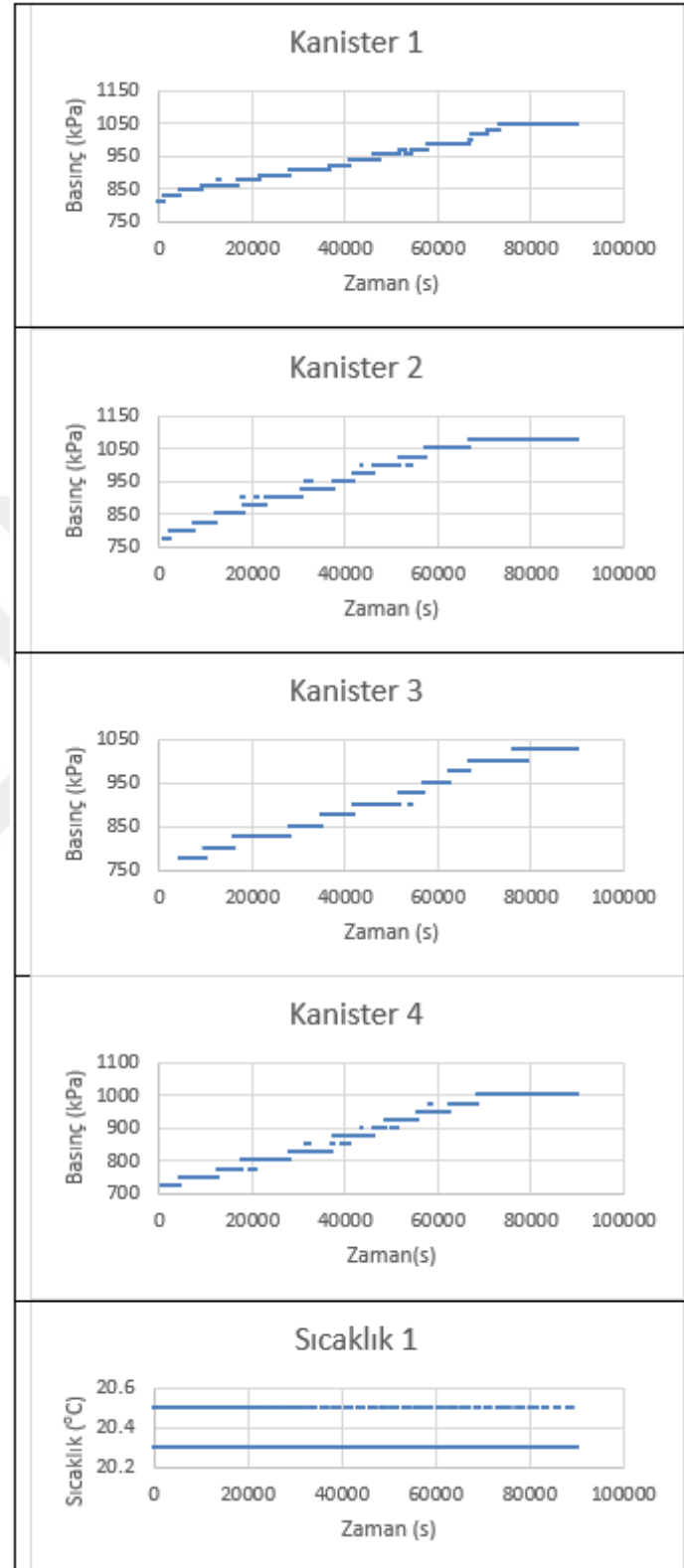


Şekil D.7. Linyit örnekleri için 3200 kPa CH_4 gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).

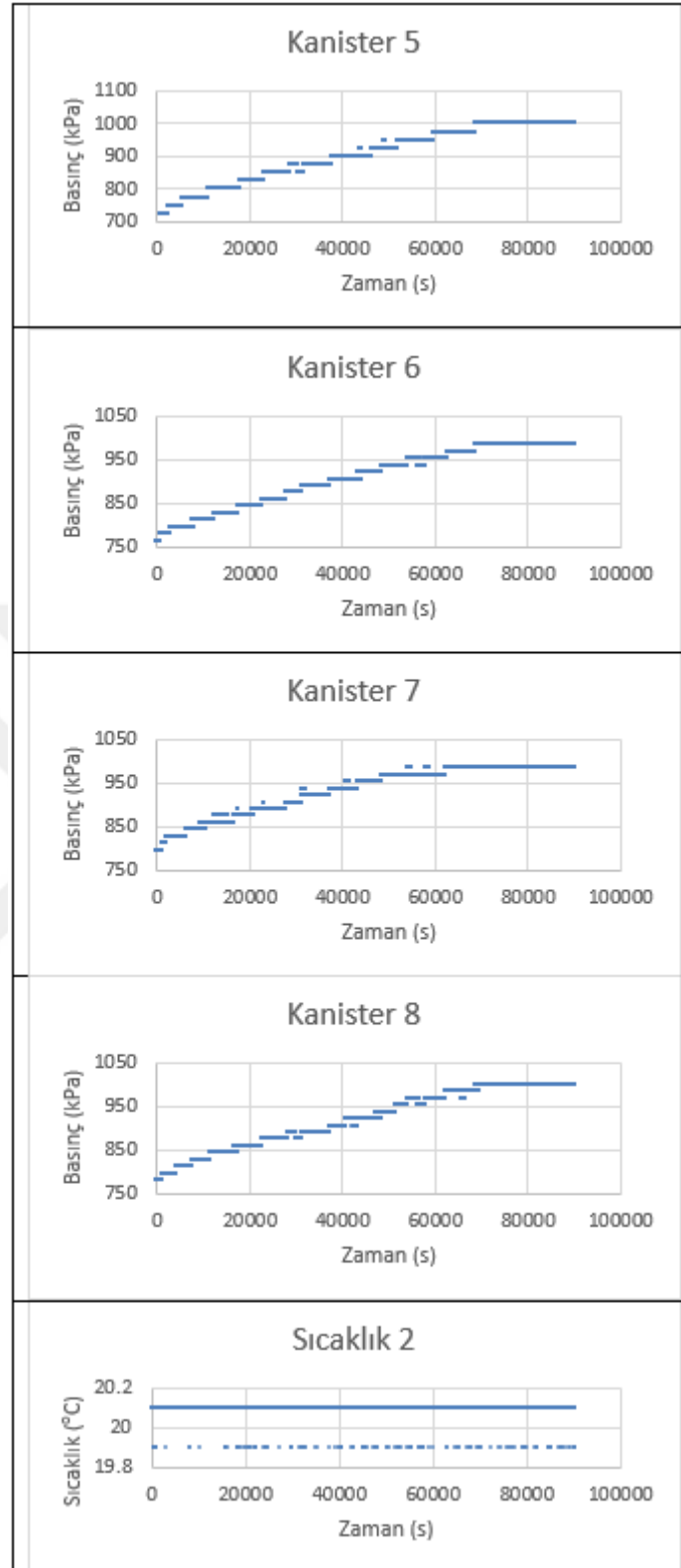


Şekil D.8. Linyit örnekleri için 3200 kPa CH_4 gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).

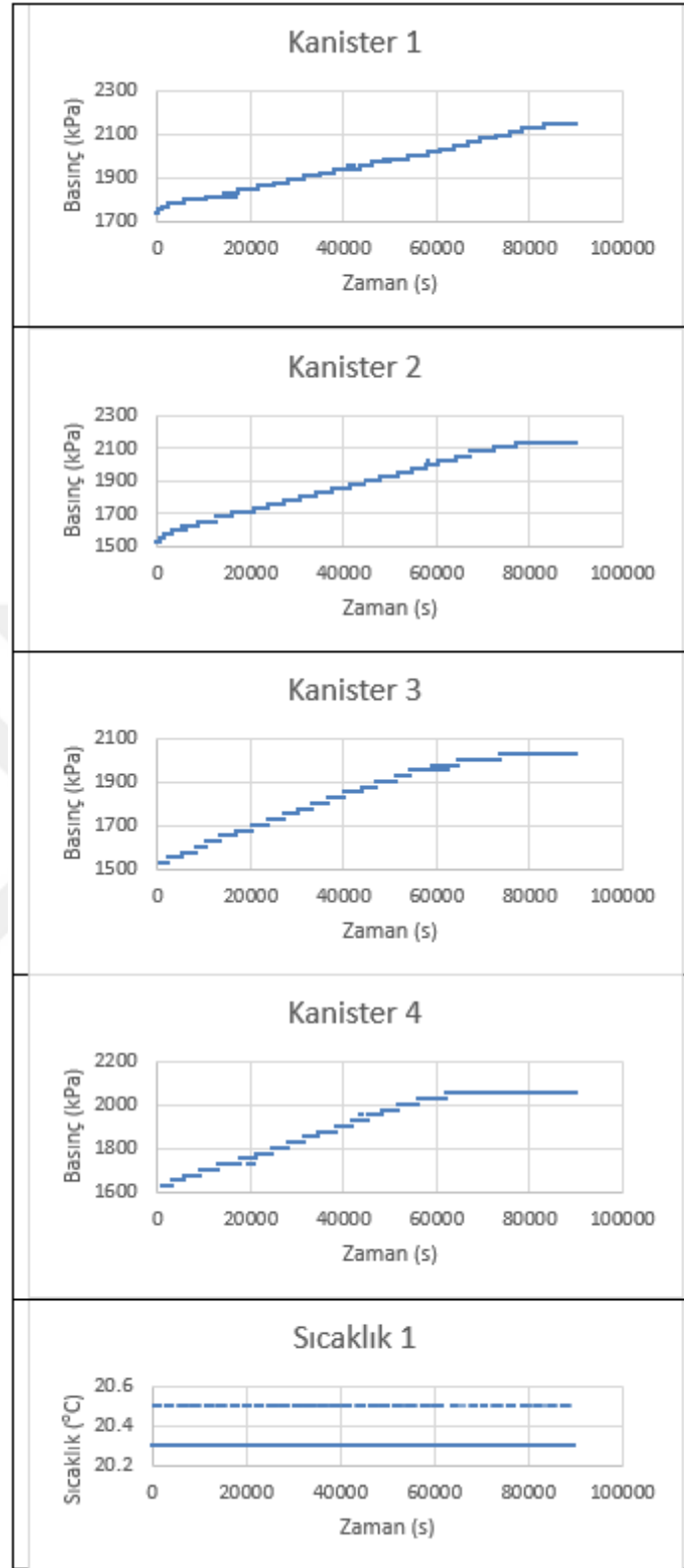
EK E: Linyit örnekleri için CO₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri



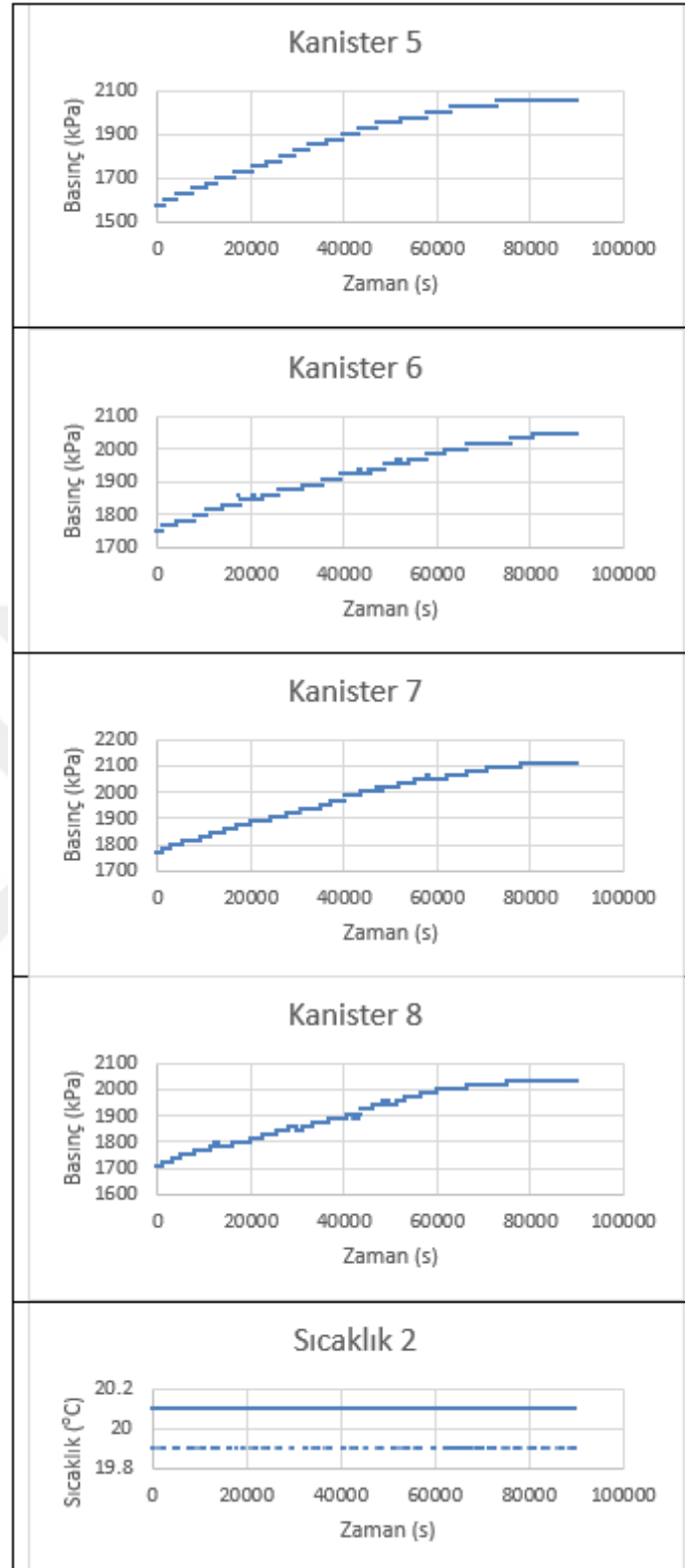
Şekil E.1. Linyit örnekleri için 800 kPa CO₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).



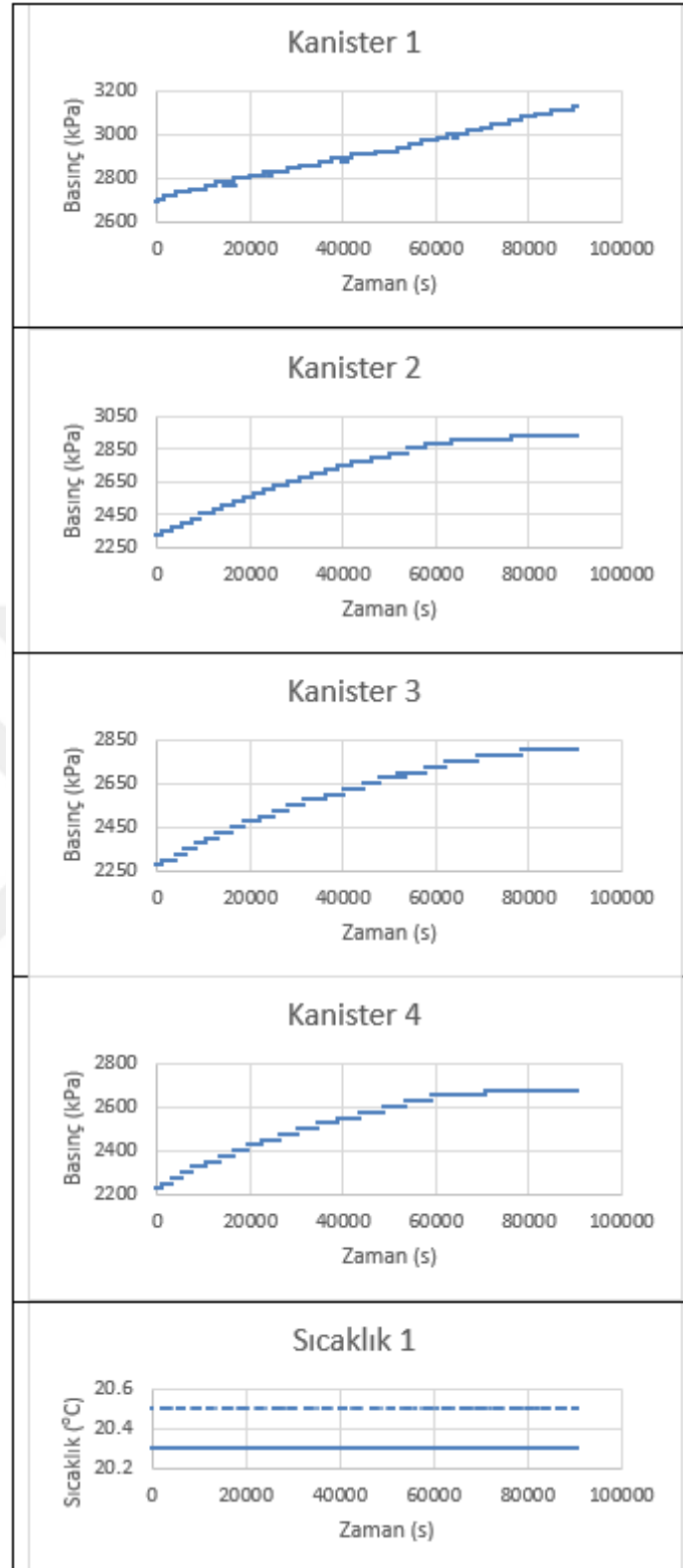
Şekil E.2. Linyit örnekleri için 800 kPa CO₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).



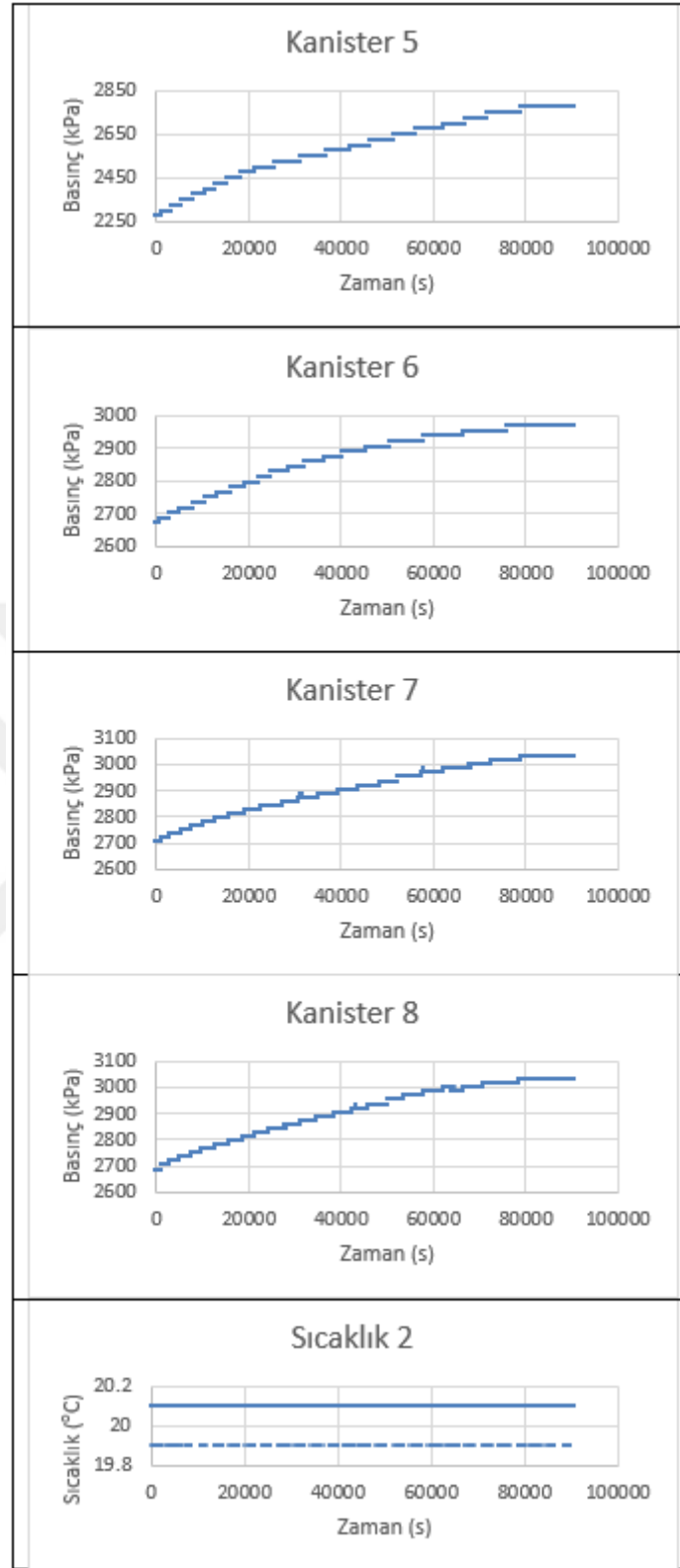
Şekil E.3. Linyit örnekleri için 1600 kPa CO₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).



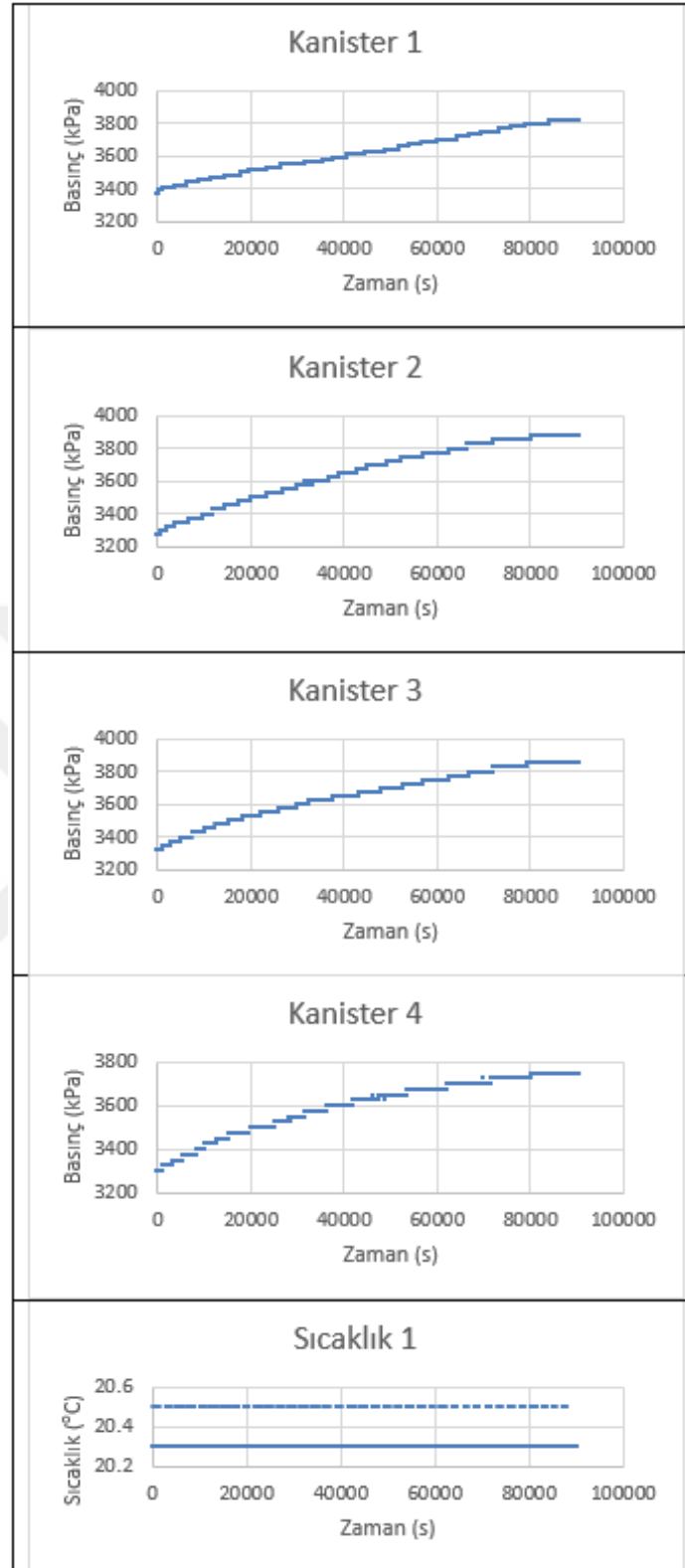
Şekil E.4. Linyit örnekleri için 1600 kPa CO₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).



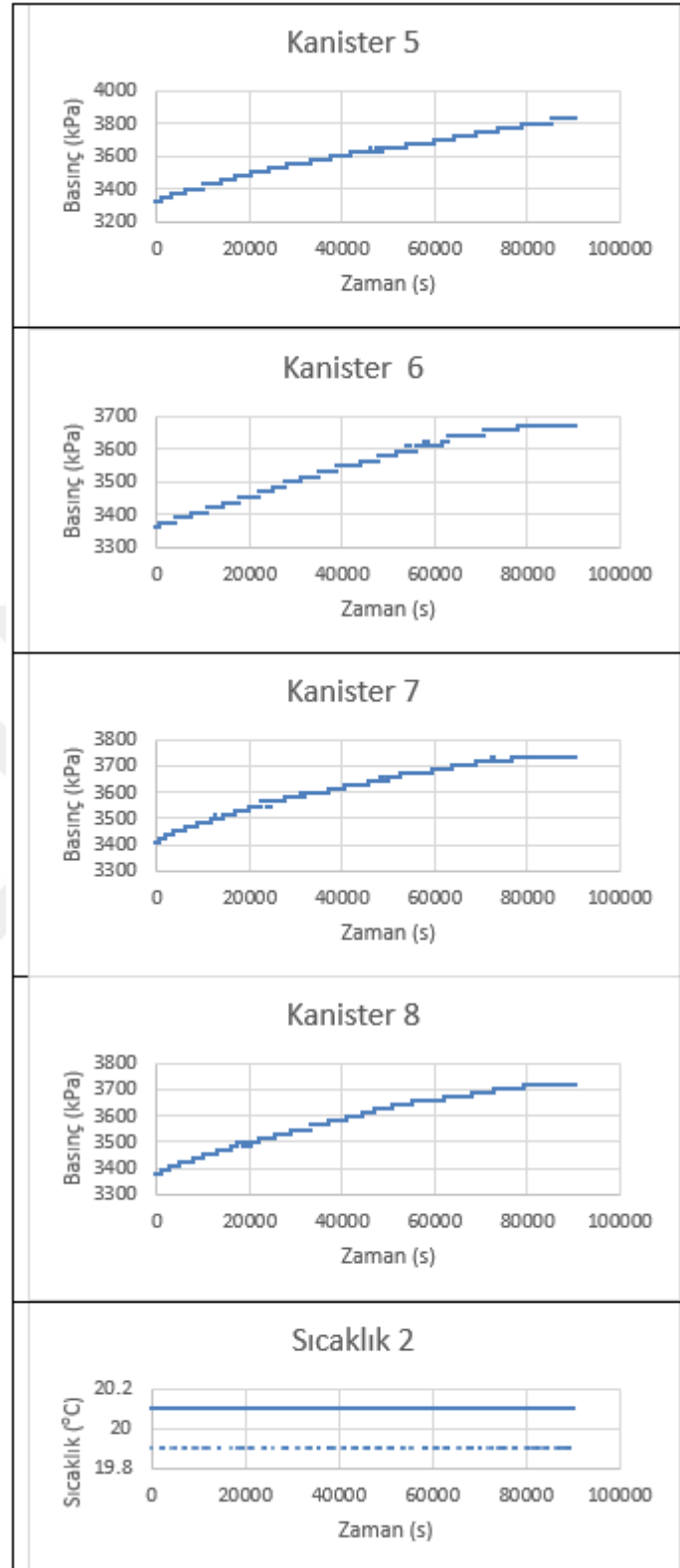
Şekil E.5. Linyit örnekleri için 2400 kPa CO₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).



Şekil E.6. Linyit örnekleri için 2400 kPa CO₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).

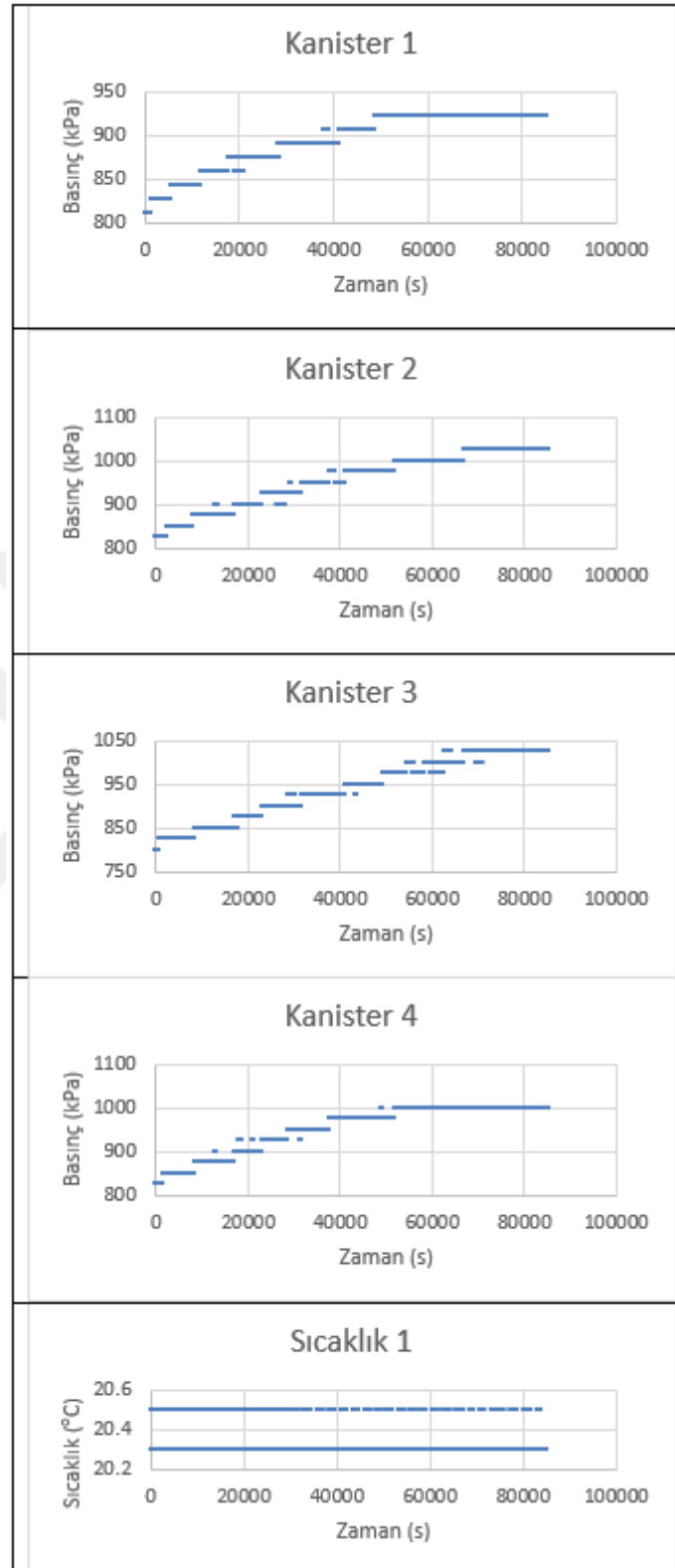


Şekil E.7. Linyit örnekleri için 3200 kPa CO₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).

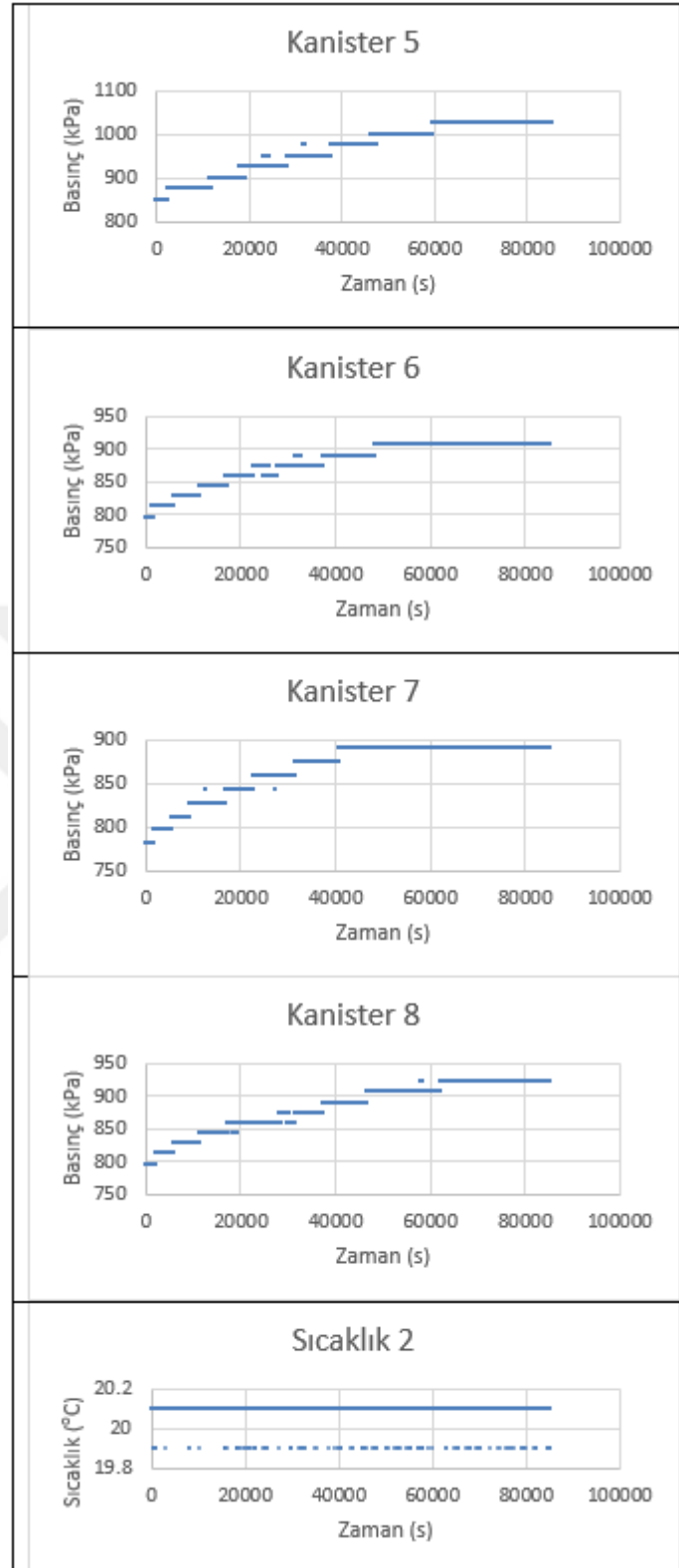


Şekil E.8. Linyit örnekleri için 3200 kPa CO₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).

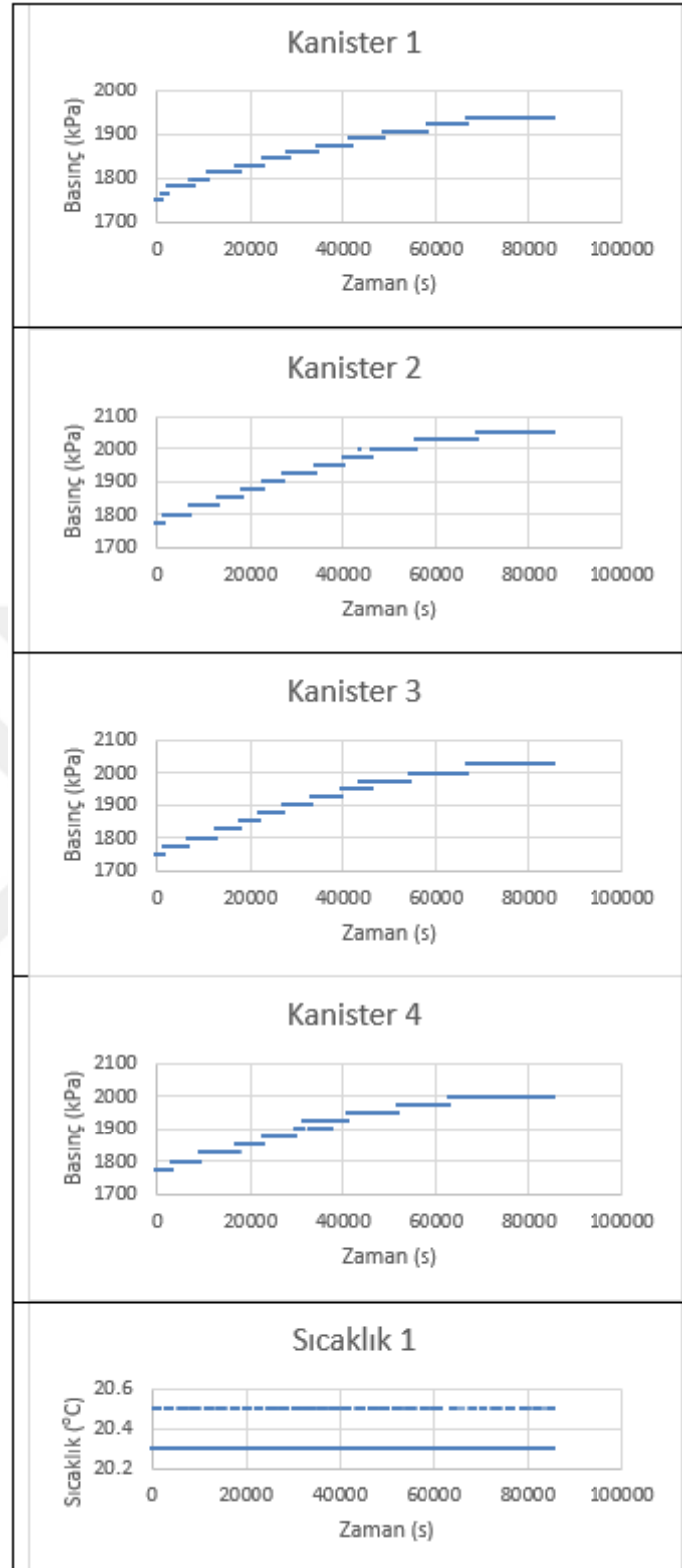
EK F: Linyit örnekleri için N₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri



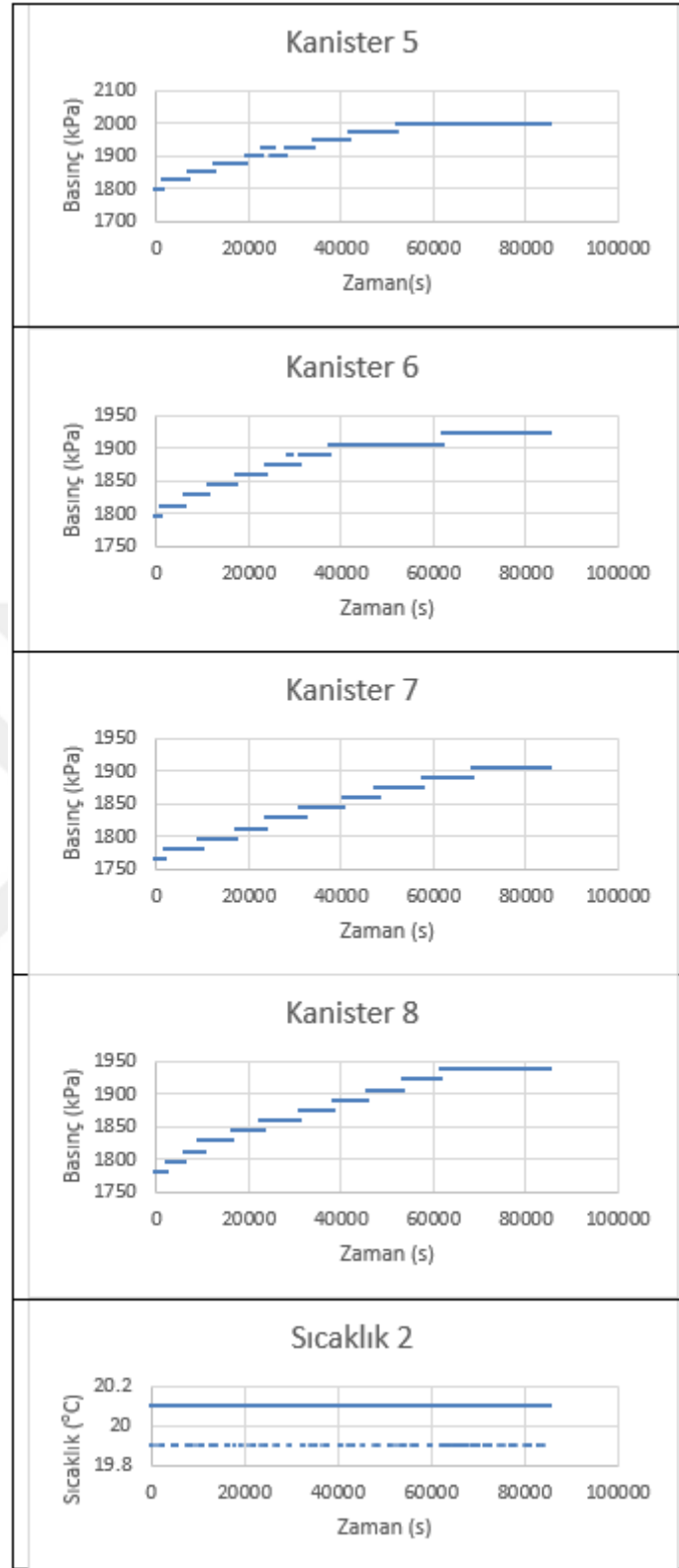
Şekil F.1. Linyit örnekleri için 800 kPa N₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).



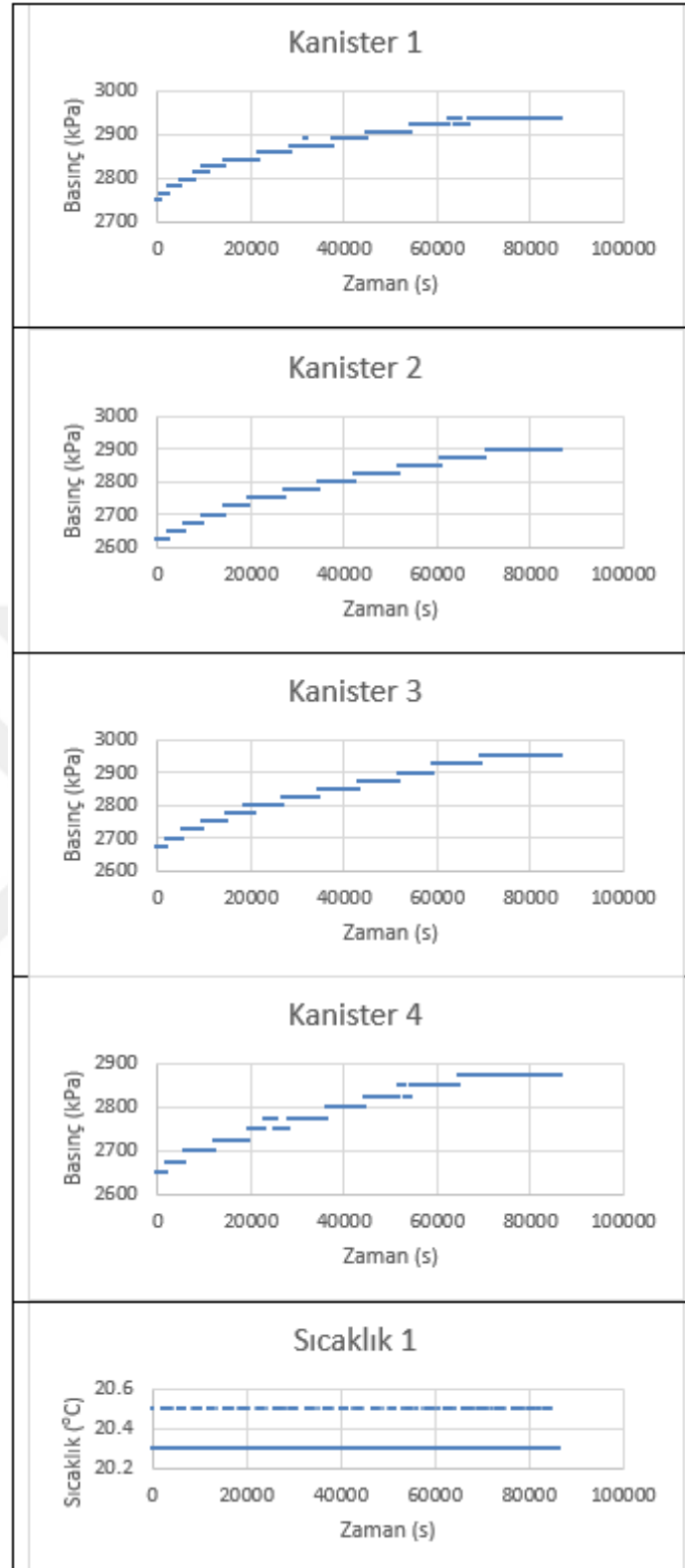
Şekil F.2. Linyit örnekleri için 800 kPa N_2 gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).



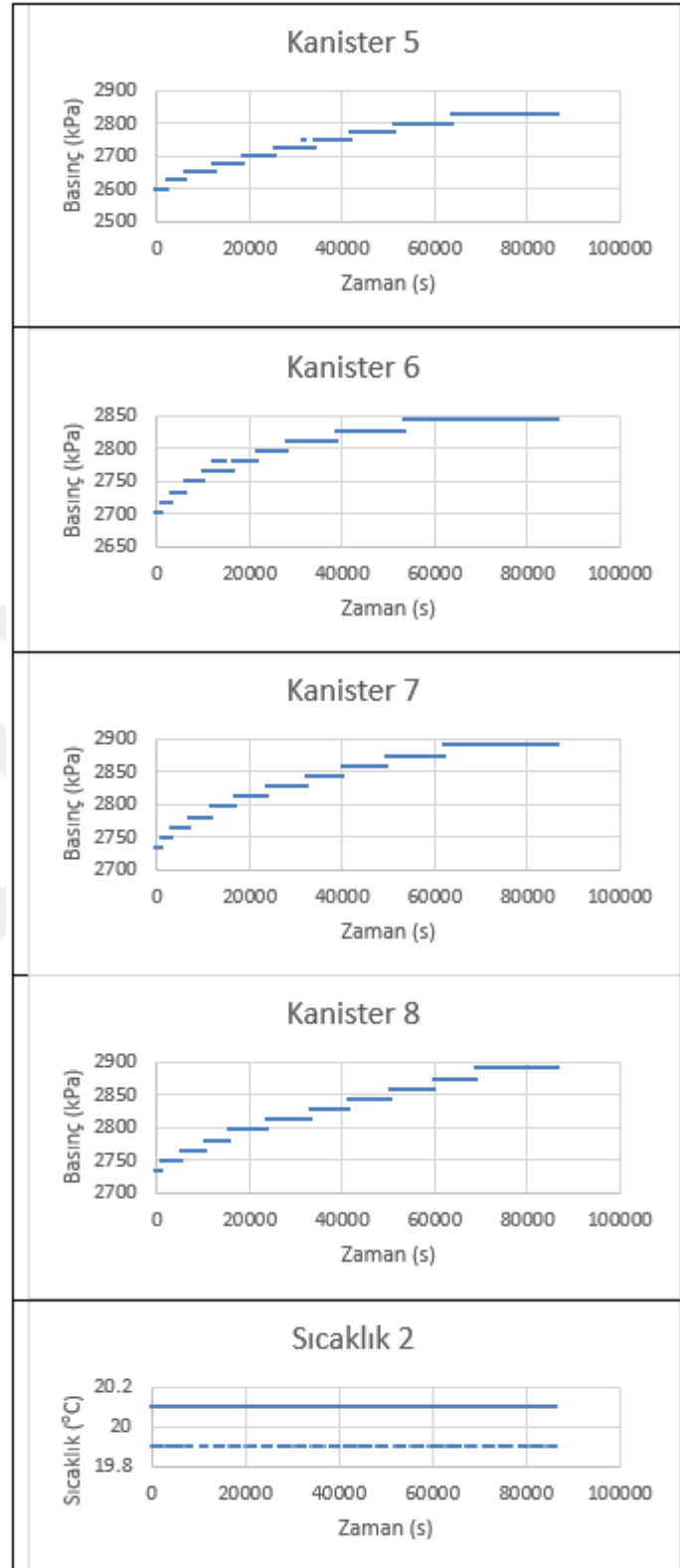
Şekil F.3. Linyit örnekleri için 1600 kPa N₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).



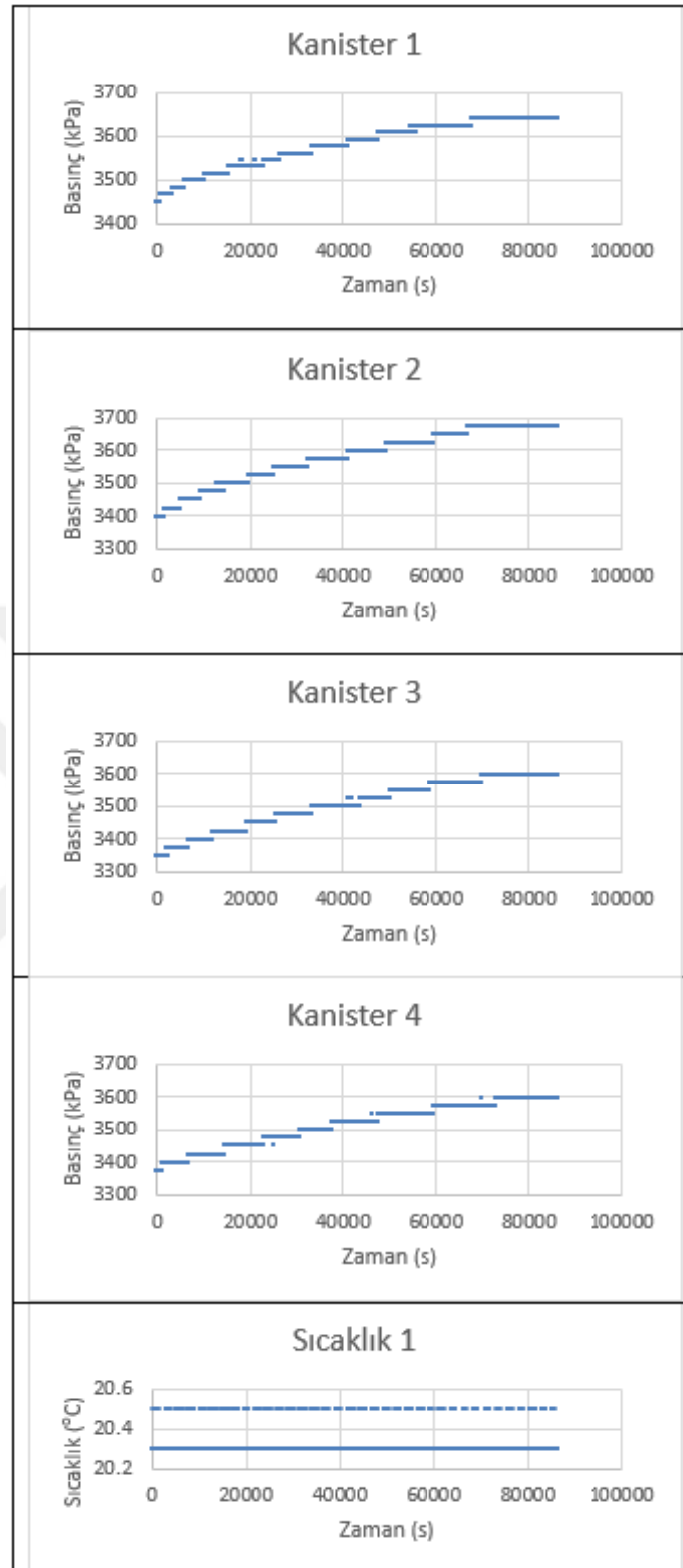
Şekil F.4. Linyit örnekleri için 1600 kPa N₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).



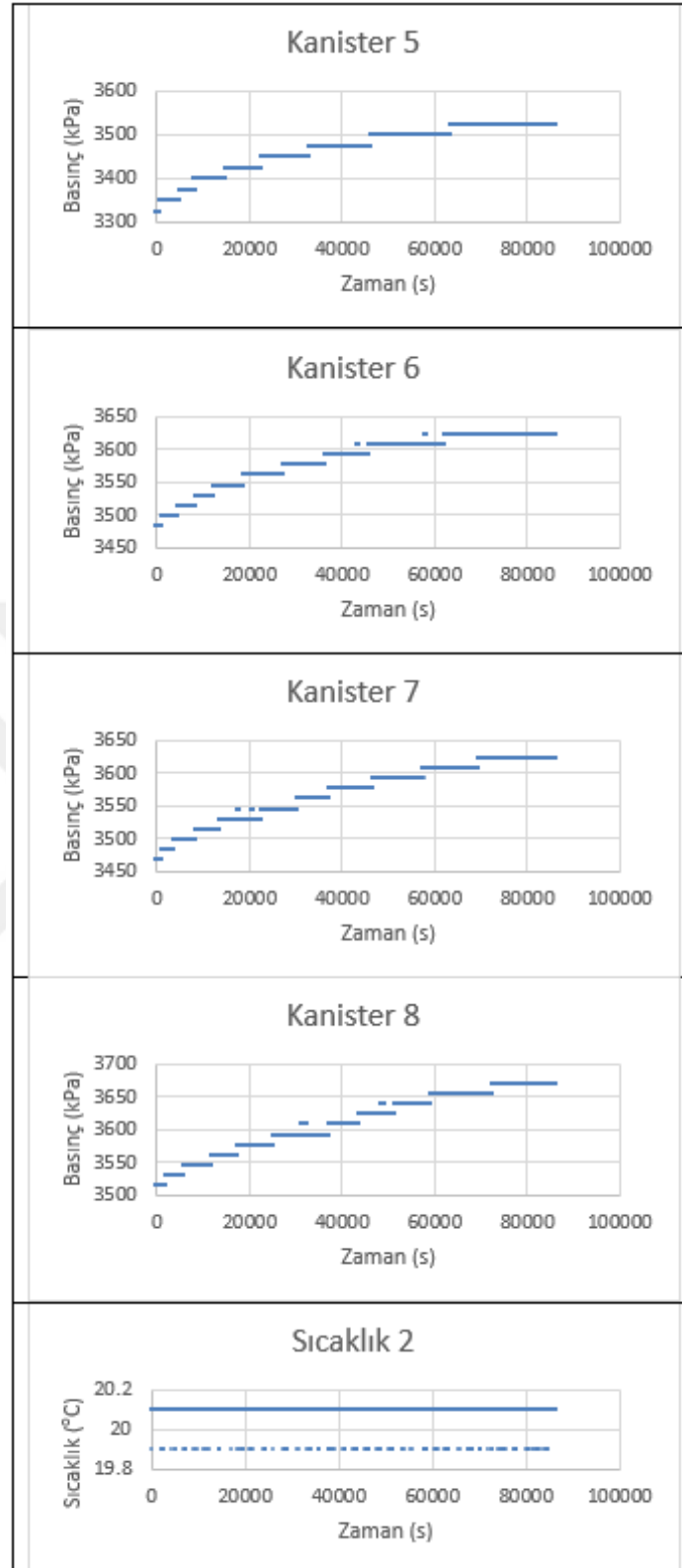
Şekil F.5. Linyit örnekleri için 2400 kPa N₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).



Şekil F.6. Linyit örnekleri için 2400 kPa N₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).



Şekil F.7. Linyit örnekleri için 3200 kPa N₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 1-4, Sıcaklık 1).



Şekil F.8. Linyit örnekleri için 3200 kPa N₂ gazı desorpsiyonuna ait basınç-sıcaklık-zaman grafikleri (Kanister 5-8, Sıcaklık 2).

EK G: Linyit Örnekleri Basınç Değişim Tabloları (Desorpsiyon)

Karbondioksit

Basınç	c.1.0.			c.1.1.			c.1.2.			c.1.3.			c.1.4.			c.2.0.			c.2.1.			c.2.2.		
	İlk Basınç (kPa)	Son Basınç (kPa)	Fark (kPa)	İlk Basınç (kPa)	Son Basınç (kPa)	Fark (kPa)	İlk Basınç (kPa)	Son Basınç (kPa)	Fark (kPa)	İlk Basınç (kPa)	Son Basınç (kPa)	Fark (kPa)	İlk Basınç (kPa)	Son Basınç (kPa)	Fark (kPa)	İlk Basınç (kPa)	Son Basınç (kPa)	Fark (kPa)	İlk Basınç (kPa)	Son Basınç (kPa)	Fark (kPa)	İlk Basınç (kPa)	Son Basınç (kPa)	Fark (kPa)
5 bar	531	437	94	550	400	150	525	450	75	575	475	100	550	475	75	515	453	62	515	453	62	515	453	62
10 bar	968	765	203	999	725	275	924	650	275	974	700	275	949	700	250	921	718	203	937	781	156	953	750	203
15 bar	1312	1031	281	1249	824	425	1249	775	475	1249	824	425	1249	800	450	1312	1046	265	1343	1062	281	1327	1031	297
20 bar	2092	1718	375	2049	1499	550	1949	1474	475	2049	1624	425	1999	1549	450	2030	1749	281	2046	1733	312	2030	1718	312
25 bar	2483	2092	390	2448	1899	550	2224	1749	475	2423	1999	425	2349	1899	450	2436	2155	281	2217	1905	312	2342	2030	312
30 bar	3029	2623	406	2973	2423	550	2948	2473	475	2948	2523	425	2898	2448	450	2951	2670	281	2967	2655	312	2998	2686	312
34 bar	3326	2920	406	3448	2898	550	3423	2948	475	3448	3023	425	3373	2923	450	3232	2951	281	3279	2967	312	3310	2998	312
38 bar	3685	3279	406	3873	3323	550	3848	3373	475	3898	3473	425	3823	3373	450	3763	3482	281	3779	3467	312	3716	3404	312

Metan

Basınç	c.1.0.			c.1.1.			c.1.2.			c.1.3.			c.1.4.			c.2.0.			c.2.1.			c.2.2.		
	İlk Basınç (kPa)	Son Basınç (kPa)	Fark (kPa)	İlk Basınç (kPa)	Son Basınç (kPa)	Fark (kPa)	İlk Basınç (kPa)	Son Basınç (kPa)	Fark (kPa)	İlk Basınç (kPa)	Son Basınç (kPa)	Fark (kPa)	İlk Basınç (kPa)	Son Basınç (kPa)	Fark (kPa)	İlk Basınç (kPa)	Son Basınç (kPa)	Fark (kPa)	İlk Basınç (kPa)	Son Basınç (kPa)	Fark (kPa)	İlk Basınç (kPa)	Son Basınç (kPa)	Fark (kPa)
5 bar	484	437	47	550	525	25	525	475	50	525	475	50	550	525	25	515	484	31	531	500	31	515	484	31
10 bar	984	812	172	1099	924	175	1074	824	250	1049	824	225	1074	899	175	999	858	141	984	859	125	984	828	156
15 bar	1421	1187	234	1549	1274	275	1499	1174	325	1499	1224	275	1524	1274	250	1452	1280	172	1437	1250	187	1452	1280	172
20 bar	1921	1656	265	2074	1749	325	1999	1649	350	2049	1749	300	2024	1724	300	1999	1827	172	2014	1811	203	2046	1843	203
25 bar	2514	2249	265	2498	2148	350	2523	2173	350	2498	2198	300	2548	2248	300	2514	2311	203	2530	2311	219	2514	2295	219
30 bar	3029	2764	265	3048	2698	350	3023	2673	350	2998	2698	300	3023	2723	300	3029	2826	203	3061	2842	219	3076	2857	219
34 bar	3389	3124	265	3423	3073	350	3398	3048	350	3423	3123	300	3448	3148	300	3435	3232	203	3451	3232	219	3467	3248	219
38 bar	3763	3498	265	3823	3473	350	3848	3498	350	3823	3523	300	3773	3473	300	3795	3592	203	3826	3607	219	3841	3622	219

Azot

Basınç	c.1.0.			c.1.1.			c.1.2.			c.1.3.			c.1.4.			c.2.0.			c.2.1.			c.2.2.		
	İlk Basınç (kPa)	Son Basınç (kPa)	Fark (kPa)	İlk Basınç (kPa)	Son Basınç (kPa)	Fark (kPa)	İlk Basınç (kPa)	Son Basınç (kPa)	Fark (kPa)	İlk Basınç (kPa)	Son Basınç (kPa)	Fark (kPa)	İlk Basınç (kPa)	Son Basınç (kPa)	Fark (kPa)	İlk Basınç (kPa)	Son Basınç (kPa)	Fark (kPa)	İlk Basınç (kPa)	Son Basınç (kPa)	Fark (kPa)	İlk Basınç (kPa)	Son Basınç (kPa)	Fark (kPa)
5 bar	484	453	31	525	475	50	500	475	25	550	525	25	525	500	25	531	515	16	515	500	16	484	468	16
10 bar	953	843	109	1049	849	200	999	800	200	1024	849	175	1099	924	175	968	874	94	953	843	109	984	859	125
15 bar	1405	1265	141	1524	1274	250	1474	1249	225	1499	1299	200	1574	1374	200	1452	1343	109	1452	1327	125	1468	1327	141
20 bar	1952	1780	172	2074	1799	275	1949	1699	250	2024	1824	200	2024	1824	200	2030	1905	125	2046	1905	141	1968	1811	156
25 bar	2530	2342	187	2498	2224	275	2473	2224	250	2448	2249	200	2498	2299	200	2561	2436	125	2592	2436	156	2561	2405	156
30 bar	2983	2795	187	2973	2698	275	2948	2698	250	2898	2698	200	2923	2723	200	3076	2951	125	3123	2967	156	3014	2858	156
34 bar	3404	3217	187	3398	3123	275	3348	3098	250	3323	3123	200	3348	3148	200	3498	3373	125	3529	3373	156	3451	3295	156
38 bar	3716	3529	187	3798	3523	275	3773	3523	250	3723	3523	200	3748	3548	200	3841	3716	125	3826	3670	156	3810	3654	156

EK H:Linyit Örnekleri Basınç Değişim Tabloları (Desorpsiyon)

Karbondioksit

Basınç	c.1.0.			c.1.1.			c.1.2.			c.1.3.			c.1.4.			c.2.0.			c.2.1.			c.2.2.		
	İlk Basınç (kPa)	Son Basınç (kPa)	Fark (kPa)	İlk Basınç (kPa)	Son Basınç (kPa)	Fark (kPa)	İlk Basınç (kPa)	Son Basınç (kPa)	Fark (kPa)	İlk Basınç (kPa)	Son Basınç (kPa)	Fark (kPa)	İlk Basınç (kPa)	Son Basınç (kPa)	Fark (kPa)	İlk Basınç (kPa)	Son Basınç (kPa)	Fark (kPa)	İlk Basınç (kPa)	Son Basınç (kPa)	Fark (kPa)	İlk Basınç (kPa)	Son Basınç (kPa)	Fark (kPa)
8 bar	812	578	234	750	425	325	725	425	300	700	400	300	700	400	300	765	547	219	796	609	187	781	562	219
16 bar	1733	1327	406	1524	924	600	1499	974	525	1599	1149	450	1574	1099	475	1749	1452	297	1765	1421	344	1702	1374	328
24 bar	2686	2249	437	2324	1724	600	2274	1749	525	2224	1774	450	2274	1774	500	2670	2374	297	2701	2374	328	2686	2342	344
32 bar	3373	2936	437	3273	2673	600	3323	2798	525	3298	2848	450	3323	2823	500	3357	3045	312	3404	3076	328	3373	3029	344

Metan

Basınç	c.1.0.			c.1.1.			c.1.2.			c.1.3.			c.1.4.			c.2.0.			c.2.1.			c.2.2.		
	İlk Basınç (kPa)	Son Basınç (kPa)	Fark (kPa)	İlk Basınç (kPa)	Son Basınç (kPa)	Fark (kPa)	İlk Basınç (kPa)	Son Basınç (kPa)	Fark (kPa)	İlk Basınç (kPa)	Son Basınç (kPa)	Fark (kPa)	İlk Basınç (kPa)	Son Basınç (kPa)	Fark (kPa)	İlk Basınç (kPa)	Son Basınç (kPa)	Fark (kPa)	İlk Basınç (kPa)	Son Basınç (kPa)	Fark (kPa)	İlk Basınç (kPa)	Son Basınç (kPa)	Fark (kPa)
8 bar	796	640	156	849	650	200	824	550	275	849	600	250	874	675	200	828	671	156	812	671	141	843	671	172
16 bar	1686	1405	281	1774	1449	325	1674	1249	425	1774	1424	350	1749	1399	350	1749	1546	203	1733	1515	219	1796	1577	219
24 bar	2701	2420	281	2648	2274	375	2673	2299	375	2698	2374	325	2598	2274	325	2733	2514	219	2764	2530	234	2748	2514	234
32 bar	3482	3201	281	3423	3048	375	3398	3023	375	3423	3098	325	3423	3098	325	3451	3232	219	3435	3201	234	3451	3217	234

Azot

Basınç	c.1.0.			c.1.1.			c.1.2.			c.1.3.			c.1.4.			c.2.0.			c.2.1.			c.2.2.		
	İlk Basınç (kPa)	Son Basınç (kPa)	Fark (kPa)	İlk Basınç (kPa)	Son Basınç (kPa)	Fark (kPa)	İlk Basınç (kPa)	Son Basınç (kPa)	Fark (kPa)	İlk Basınç (kPa)	Son Basınç (kPa)	Fark (kPa)	İlk Basınç (kPa)	Son Basınç (kPa)	Fark (kPa)	İlk Basınç (kPa)	Son Basınç (kPa)	Fark (kPa)	İlk Basınç (kPa)	Son Basınç (kPa)	Fark (kPa)	İlk Basınç (kPa)	Son Basınç (kPa)	Fark (kPa)
8 bar	812	703	109	824	625	200	800	575	225	824	650	175	849	675	175	796	687	109	781	671	109	796	671	125
16 bar	1749	1562	187	1774	1499	275	1749	1474	275	1774	1549	225	1799	1599	200	1796	1671	125	1765	1624	141	1780	1624	156
24 bar	2748	2561	187	2623	2349	275	2673	2399	275	2648	2423	225	2598	2374	225	2701	2561	141	2733	2577	156	2733	2577	156
32 bar	3451	3264	187	3398	3123	275	3348	3098	250	3373	3148	225	3323	3123	200	3482	3342	141	3467	3310	156	3513	3357	156

EK I: Linyit Örnekleri Hesaplama Tabloları (Desorpsiyon)

Karbondioksit

Cihazlar	c.1.0.	c.1.1.	c.1.2.	c.1.3.	c.1.4.	c.2.0.	c.2.1.	c.2.2.
Boş hacim (lt)	2.63	2.4	2.49	2.59	2.53	2.45	3.42	3.72
Örnek miktarı (kg)	0.42	0.475	0.48	0.45	0.45	0.45	0.45	0.475

	c.1.0.		c.1.1.		c.1.2.		c.1.3.		c.1.4.		c.2.0.		c.2.1.		c.2.2.	
	Basınç	Adsorbe olmuş miktar (m ³ /t)	Basınç	Adsorbe olmuş miktar (m ³ /t)	Basınç	Adsorbe olmuş miktar (m ³ /t)	Basınç	Adsorbe olmuş miktar (m ³ /t)	Basınç	Adsorbe olmuş miktar (m ³ /t)	Basınç	Adsorbe olmuş miktar (m ³ /t)	Basınç	Adsorbe olmuş miktar (m ³ /t)	Basınç	Adsorbe olmuş miktar (m ³ /t)
5 bar	5.31	5.97	5.50	7.70	5.25	3.95	5.75	5.85	5.50	4.29	5.15	3.46	5.15	4.83	5.15	4.98
10 bar	9.68	12.93	9.99	14.12	9.24	14.50	9.74	16.09	9.49	14.29	9.21	11.24	9.37	12.07	9.53	16.17
15 bar	13.12	17.90	12.49	21.83	12.49	25.05	12.49	24.86	12.49	25.72	13.12	14.70	13.43	21.73	13.27	23.63
20 bar	20.92	23.87	20.49	28.25	19.49	25.05	20.49	24.86	19.99	25.72	20.30	15.56	20.46	24.14	20.30	24.88
25 bar	24.83	24.86	24.48	28.25	22.24	25.05	24.23	24.86	23.49	25.72	24.36	15.56	22.17	24.14	23.42	24.88
30 bar	30.29	25.86	29.73	28.25	29.48	25.05	29.48	24.86	28.98	25.72	29.51	15.56	29.67	24.14	29.98	24.88
34 bar	33.26	25.86	34.48	28.25	34.23	25.05	34.48	24.86	33.73	25.72	32.32	15.56	32.79	24.14	33.10	24.88
38 bar	36.85	25.86	38.73	28.25	38.48	25.05	38.98	24.86	38.23	25.72	37.63	15.56	37.79	24.14	37.16	24.88

Metan

Cihazlar	c.1.0.	c.1.1.	c.1.2.	c.1.3.	c.1.4.	c.2.0.	c.2.1.	c.2.2.
Boş hacim (lt)	2.63	2.4	2.49	2.59	2.53	2.45	3.42	3.72
Örnek miktarı (kg)	0.42	0.475	0.48	0.45	0.45	0.45	0.45	0.475

	c.1.0.		c.1.1.		c.1.2.		c.1.3.		c.1.4.		c.2.0.		c.2.1.		c.2.2.	
	Basınç	Adsorbe olmuş miktar (m ³ /t)	Basınç	Adsorbe olmuş miktar (m ³ /t)	Basınç	Adsorbe olmuş miktar (m ³ /t)	Basınç	Adsorbe olmuş miktar (m ³ /t)	Basınç	Adsorbe olmuş miktar (m ³ /t)	Basınç	Adsorbe olmuş miktar (m ³ /t)	Basınç	Adsorbe olmuş miktar (m ³ /t)	Basınç	Adsorbe olmuş miktar (m ³ /t)
5 bar	4.84	2.98	5.50	1.28	5.25	2.64	5.25	2.93	5.50	1.43	5.15	1.73	5.31	2.41	5.15	2.49
10 bar	9.84	10.94	10.99	8.99	10.74	13.18	10.49	13.16	10.74	10.00	9.99	7.78	9.84	9.66	9.84	12.44
15 bar	14.21	14.92	15.49	14.12	14.99	17.14	14.99	16.09	15.24	14.29	14.52	9.51	14.37	14.48	14.52	13.68
20 bar	19.21	16.91	20.74	16.69	19.99	18.45	20.49	17.55	20.24	17.14	19.99	9.51	20.14	15.69	20.46	16.17
25 bar	25.14	16.91	24.98	17.97	25.23	18.45	24.98	17.55	25.48	17.14	25.14	11.24	25.30	16.90	25.14	17.41
30 bar	30.29	16.91	30.48	17.97	30.23	18.45	29.98	17.55	30.23	17.14	30.29	11.24	30.61	16.90	30.76	17.41
34 bar	33.89	16.91	34.23	17.97	33.98	18.45	34.23	17.55	34.48	17.14	34.35	11.24	34.51	16.90	34.67	17.41
38 bar	37.63	16.91	38.23	17.97	38.48	18.45	38.23	17.55	37.73	17.14	37.95	11.24	38.26	16.90	38.41	17.41

Azot

Cihazlar	c.1.0.	c.1.1.	c.1.2.	c.1.3.	c.1.4.	c.2.0.	c.2.1.	c.2.2.
Boş hacim (lt)	2.63	2.4	2.49	2.59	2.53	2.45	3.42	3.72
Örnek miktarı (kg)	0.42	0.475	0.48	0.45	0.45	0.45	0.45	0.475

	c.1.0.		c.1.1.		c.1.2.		c.1.3.		c.1.4.		c.2.0.		c.2.1.		c.2.2.	
	Basınç	Adsorbe olmuş miktar (m³/t)	Basınç	Adsorbe olmuş miktar (m³/t)	Basınç	Adsorbe olmuş miktar (m³/t)	Basınç	Adsorbe olmuş miktar (m³/t)	Basınç	Adsorbe olmuş miktar (m³/t)	Basınç	Adsorbe olmuş miktar (m³/t)	Basınç	Adsorbe olmuş miktar (m³/t)	Basınç	Adsorbe olmuş miktar (m³/t)
5 bar	4.84	1.99	5.25	2.57	5.00	1.32	5.50	1.46	5.25	1.43	5.31	0.86	5.15	1.21	4.84	1.24
10 bar	9.53	6.96	10.49	10.27	9.99	10.55	10.24	10.24	10.99	10.00	9.68	5.19	9.53	8.45	9.84	9.95
15 bar	14.05	8.95	15.24	12.84	14.74	11.86	14.99	11.70	15.74	11.43	14.52	6.05	14.52	9.66	14.68	11.19
20 bar	19.52	10.94	20.74	14.12	19.49	13.18	20.24	11.70	20.24	11.43	20.30	6.92	20.46	10.86	19.68	12.44
25 bar	25.30	11.93	24.98	14.12	24.73	13.18	24.48	11.70	24.98	11.43	25.61	6.92	25.92	12.07	25.61	12.44
30 bar	29.83	11.93	29.73	14.12	29.48	13.18	28.98	11.70	29.23	11.43	30.76	6.92	31.23	12.07	30.14	12.44
34 bar	34.04	11.93	33.98	14.12	33.48	13.18	33.23	11.70	33.48	11.43	34.98	6.92	35.29	12.07	34.51	12.44
38 bar	37.16	11.93	37.98	14.12	37.73	13.18	37.23	11.70	37.48	11.43	38.41	6.92	38.26	12.07	38.10	12.44

EK J: Linyit Örnekleri Hesaplama Tabloları (Desorpsiyon)

Karbondioksit

Cihazlar	c.1.0.	c.1.1.	c.1.2.	c.1.3.	c.1.4.	c.2.0.	c.2.1.	c.2.2.
Boş hacim (lt)	2.63	2.4	2.49	2.59	2.53	2.45	3.42	3.72
Örnek miktarı (kg)	0.42	0.475	0.48	0.45	0.45	0.45	0.45	0.475

	c.1.0.		c.1.1.		c.1.2.		c.1.3.		c.1.4.		c.2.0.		c.2.1.		c.2.2.	
	Basınç	Desorbe olmuş miktar (m ³ /t)	Basınç	Desorbe olmuş miktar (m ³ /t)	Basınç	Desorbe olmuş miktar (m ³ /t)	Basınç	Desorbe olmuş miktar (m ³ /t)	Basınç	Desorbe olmuş miktar (m ³ /t)	Basınç	Desorbe olmuş miktar (m ³ /t)	Basınç	Desorbe olmuş miktar (m ³ /t)	Basınç	Desorbe olmuş miktar (m ³ /t)
8 bar	8.12	14.92	7.50	16.69	7.25	15.82	7.00	17.55	7.00	17.14	7.65	12.11	7.96	14.48	7.81	8.12
16 bar	17.33	25.86	15.24	30.81	14.99	27.68	15.99	26.33	15.74	27.14	17.49	16.43	17.65	26.55	17.02	17.33
24 bar	26.86	27.85	23.24	30.81	22.74	27.68	22.24	26.33	22.74	28.57	26.70	16.43	27.01	25.35	26.86	26.86
32 bar	33.73	27.85	32.73	30.81	33.23	27.68	32.98	26.33	33.23	28.57	33.57	17.29	34.04	25.35	33.73	33.73

Metan

Cihazlar	c.1.0.	c.1.1.	c.1.2.	c.1.3.	c.1.4.	c.2.0.	c.2.1.	c.2.2.
Boş hacim (lt)	2.63	2.4	2.49	2.59	2.53	2.45	3.42	3.72
Örnek miktarı (kg)	0.42	0.475	0.48	0.45	0.45	0.45	0.45	0.475

	c.1.0.		c.1.1.		c.1.2.		c.1.3.		c.1.4.		c.2.0.		c.2.1.		c.2.2.	
	Basınç	Desorbe olmuş miktar (m ³ /t)	Basınç	Desorbe olmuş miktar (m ³ /t)	Basınç	Desorbe olmuş miktar (m ³ /t)	Basınç	Desorbe olmuş miktar (m ³ /t)	Basınç	Desorbe olmuş miktar (m ³ /t)	Basınç	Desorbe olmuş miktar (m ³ /t)	Basınç	Desorbe olmuş miktar (m ³ /t)	Basınç	Desorbe olmuş miktar (m ³ /t)
8 bar	7.96	9.94	8.49	10.27	8.24	14.50	8.49	14.63	8.74	11.43	8.28	8.65	8.12	10.86	8.43	13.68
16 bar	16.86	17.90	17.74	16.69	16.74	22.41	17.74	20.48	17.49	20.00	17.49	11.24	17.33	16.90	17.96	17.41
24 bar	27.01	17.90	26.48	19.26	26.73	19.77	26.98	19.01	25.98	18.57	27.33	12.11	27.64	18.11	27.48	18.66
32 bar	34.82	17.90	34.23	19.26	33.98	19.77	34.23	19.01	34.23	18.57	34.51	12.11	34.35	18.11	34.51	18.66

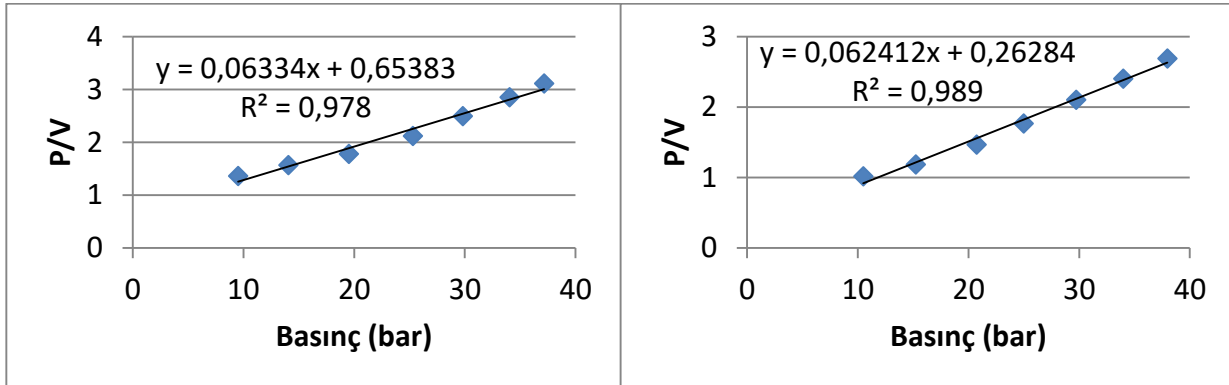
Azot

Cihazlar	c.1.0.	c.1.1.	c.1.2.	c.1.3.	c.1.4.	c.2.0.	c.2.1.	c.2.2.
Boş hacim (lt)	2.63	2.4	2.49	2.59	2.53	2.45	3.42	3.72
Örnek miktarı (kg)	0.42	0.475	0.48	0.45	0.45	0.45	0.45	0.475

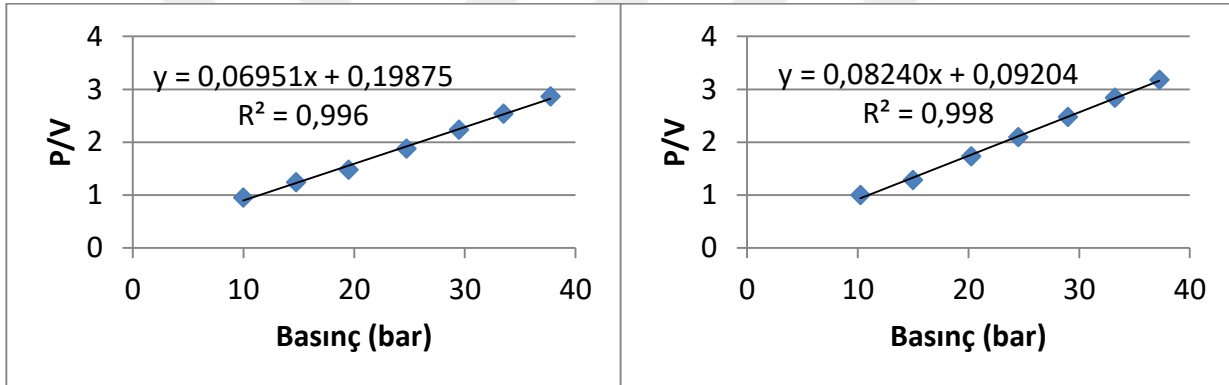
	c.1.0.		c.1.1.		c.1.2.		c.1.3.		c.1.4.		c.2.0.		c.2.1.		c.2.2.	
	Basınç	Desorbe olmuş miktar (m³/t)	Basınç	Desorbe olmuş miktar (m³/t)	Basınç	Desorbe olmuş miktar (m³/t)	Basınç	Desorbe olmuş miktar (m³/t)	Basınç	Desorbe olmuş miktar (m³/t)	Basınç	Desorbe olmuş miktar (m³/t)	Basınç	Desorbe olmuş miktar (m³/t)	Basınç	Desorbe olmuş miktar (m³/t)
8 bar	8.12	6.96	8.24	10.27	8.00	11.86	8.24	10.24	8.49	10.00	7.96	6.05	7.81	8.45	7.96	9.95
16 bar	17.49	11.93	17.74	14.12	17.49	14.50	17.74	13.16	17.99	11.43	17.96	6.92	17.65	10.86	17.80	12.44
24 bar	27.48	11.93	26.23	14.12	26.73	14.50	26.48	13.16	25.98	12.86	27.01	7.78	27.33	12.07	27.33	12.44
32 bar	34.51	11.93	33.98	14.12	33.48	13.18	33.73	13.16	33.23	11.43	34.82	7.78	34.67	12.07	35.13	12.44

EK K: Langmuir Eğrileri ve Langmuir Parametreleri

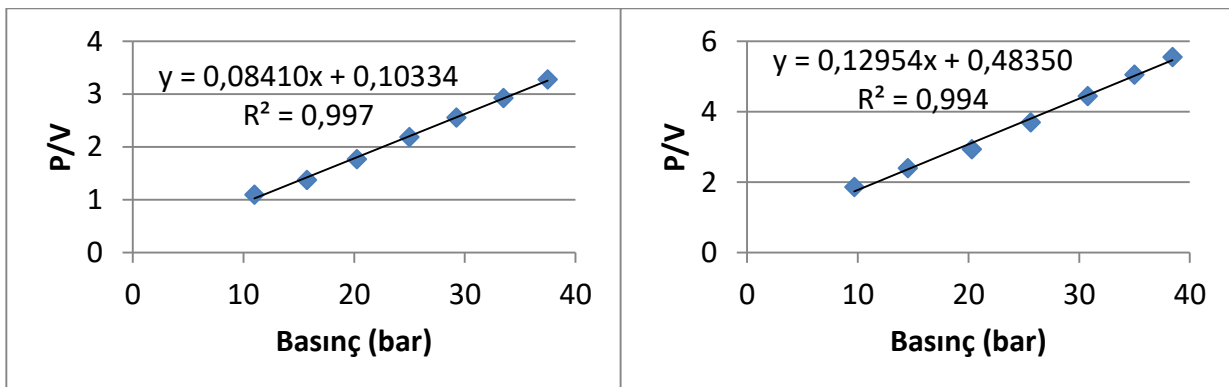
Azot



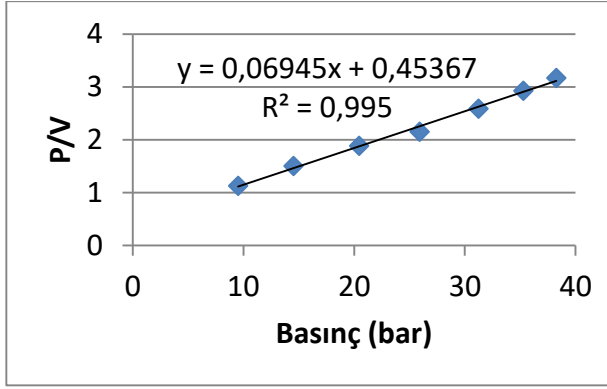
Şekil K.1 Dursunbey Örneği Langmuir Eğrisi (Azot). Şekil K.2 Saray Örneği Langmuir Eğrisi (Azot).



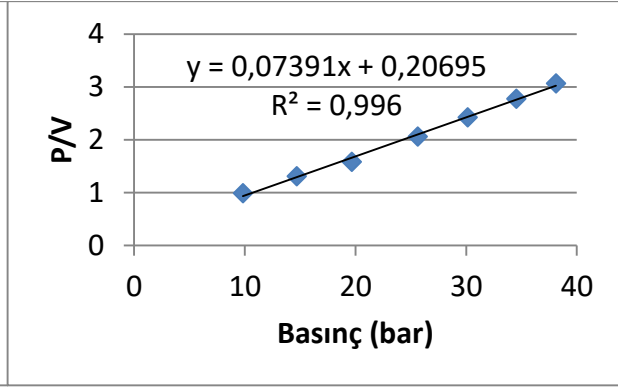
Şekil K.3 Milas-Ekizköy Örneği Langmuir Eğrisi (Azot). Şekil K.4 Ermenek Örneği Langmuir Eğrisi (Azot).



Şekil K.5 Ilgın Örneği Langmuir Eğrisi (Azot). Şekil K.6 Gürmin-Merzifon Örneği Langmuir Eğrisi (Azot).

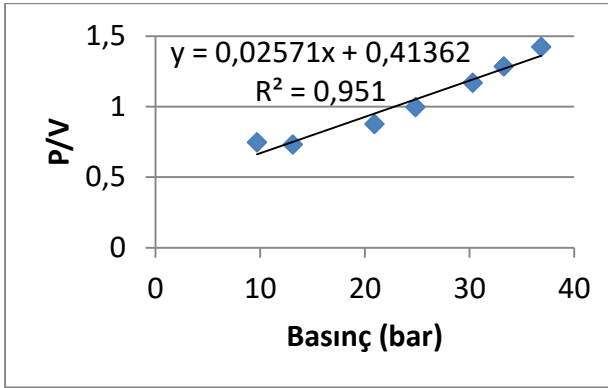


Şekil K.7 Çayırhan Örneği Langmuir Eğrisi (Azot). (Bakınız Şekil 5.89)

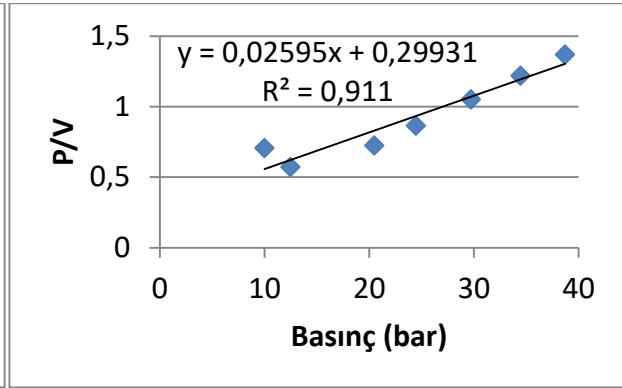


Şekil K.8 Yatağan Örneği Langmuir Eğrisi (Azot).

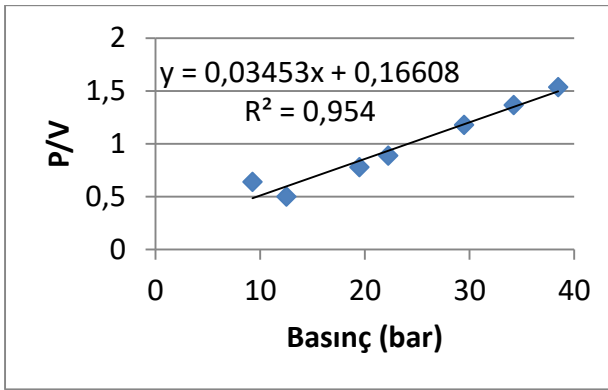
Karbondioksit



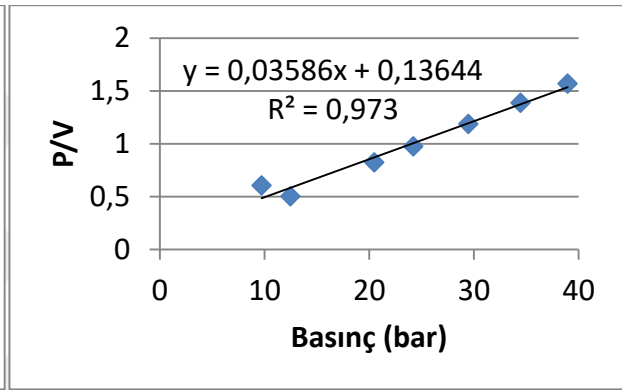
Şekil K.9 Dursunbey Örneği Langmuir Eğrisi (Karbondioksit).



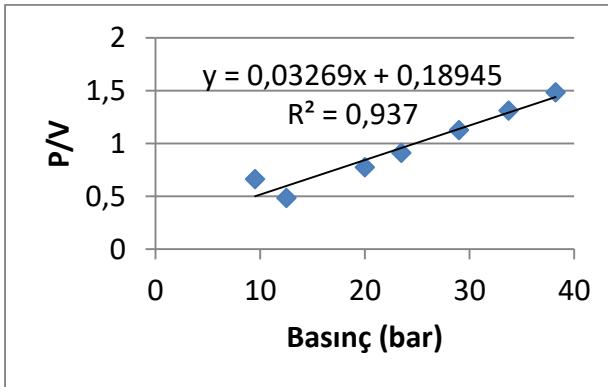
Şekil K.10 Saray Örneği Langmuir Eğrisi (Karbondioksit).



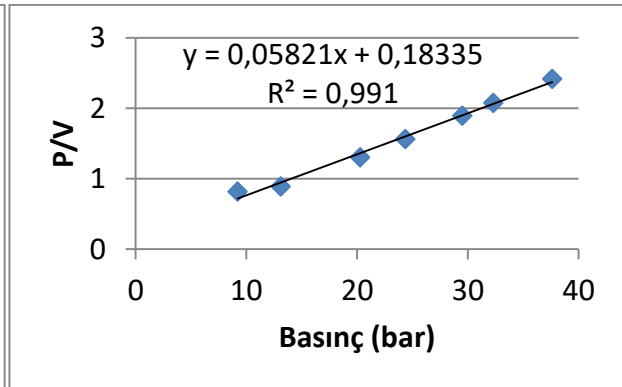
Şekil K.11 Milas-Ekizköy Örneği Langmuir Eğrisi (Karbondioksit).



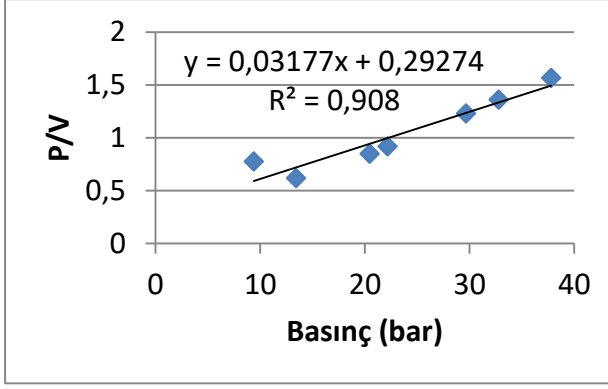
Şekil K.12 Ermenek Örneği Langmuir Eğrisi (Karbondioksit).



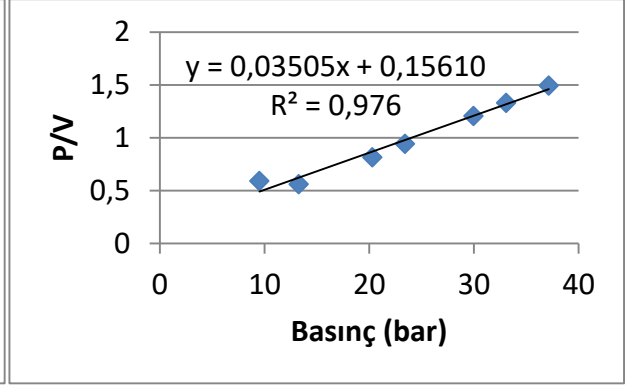
Şekil K.13 Ilgın Örneği Langmuir Eğrisi (Karbondioksit).



Şekil K.14 Gürmin-Merzifon Örneği Langmuir Eğrisi (Karbondioksit).

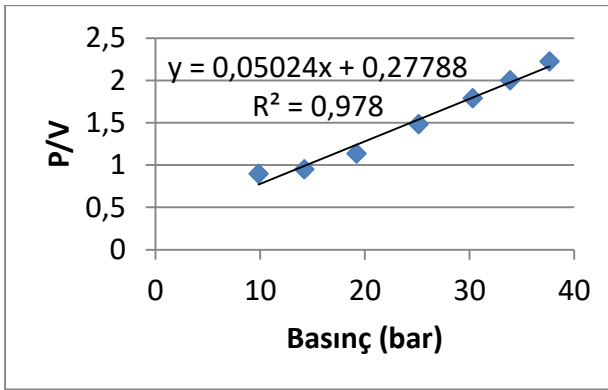


Şekil K.15 Çayırhan Örneği Langmuir Eğrisi (Karbondiyoksit).

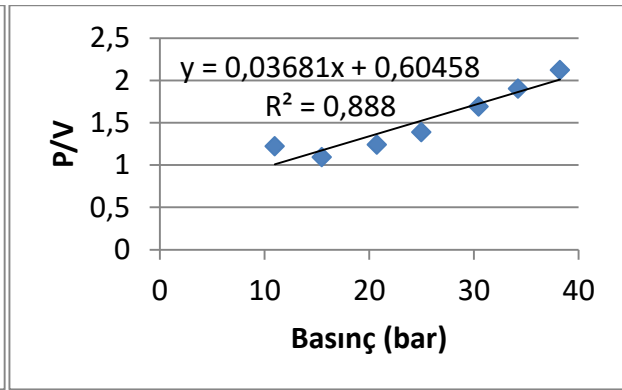


Şekil K.16 Yatağan Örneği Langmuir Eğrisi (Karbondiyoksit).

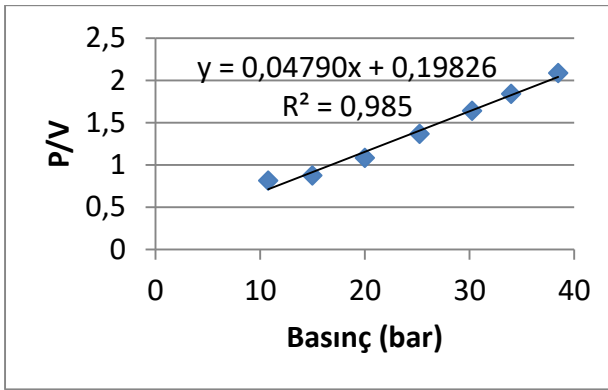
Metan



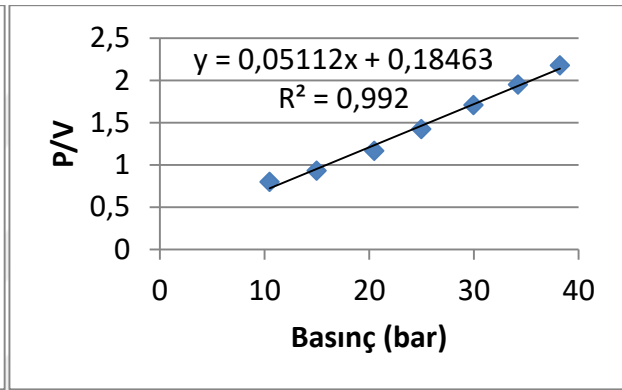
Şekil K.17 Dursunbey Örneği Langmuir Egrisi (Metan).



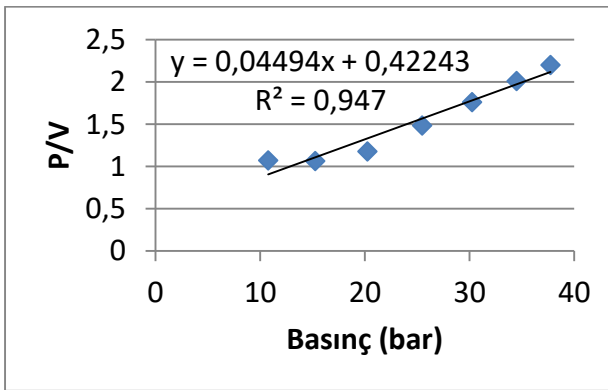
Şekil K.18 Saray Örneği Langmuir Egrisi (Metan).



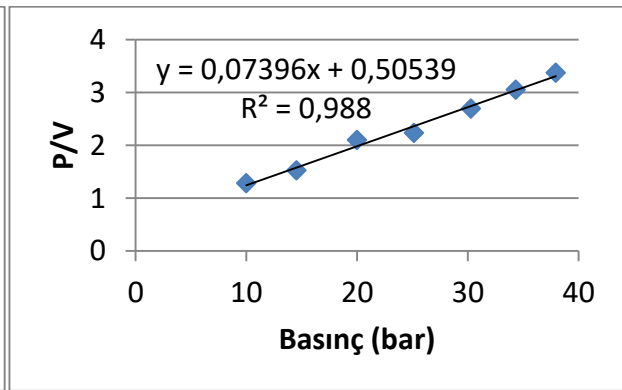
Şekil K.19 Milas-Ekizköy Örneği Langmuir Egrisi (Metan).



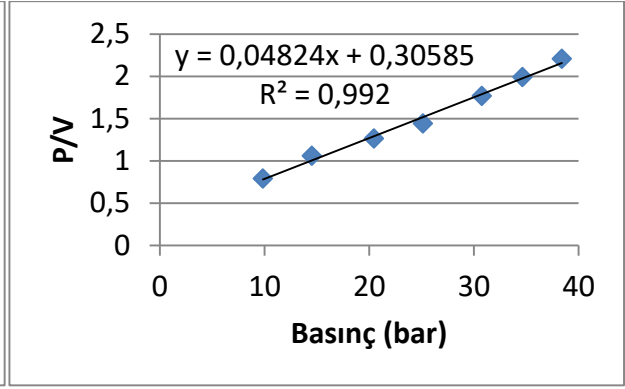
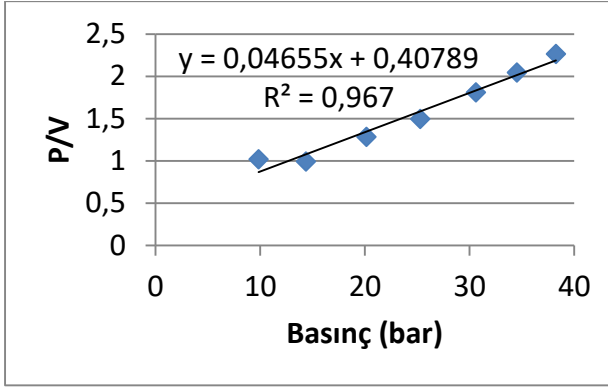
Şekil K.20 Ermenek Örneği Langmuir Egrisi (Metan).



Şekil K.21 Ilgın Örneği Langmuir Egrisi (Metan).



Şekil K.22 Gürmin-Merzifon Örneği Langmuir Egrisi (Metan).



Şekil K.23 Çayırhan Örneği Langmuir Eğrisi (Metan).

Şekil K.24 Yatağan Örneği Langmuir Eğrisi (Metan).



ÖZGEÇMİŞ

Mehmet BİLEN Bolu’da doğdu, ilk, orta ve lise öğrenimini Bursa’da tamamladı. 2004 yılında girdiği Orta Doğu Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü’nden 2011 yılında mezun oldu. Mezun olduktan sonra ÖYP (Öğretim Üyesi Yetiştirme Programıyla) Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama Anabilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. 2013 yılında aynı bölümde yüksek lisansını tamamladı. 2013 yılında Bülent Ecevit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalında doktora programına başvurdu ve 2014 yılında evlendi.

ADRES BİLGİLERİ

Adres : Z.B.E.Ü. Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü
İncivez - ZONGULDAK

Tel : 0372 257 40 10 - (1154)

E-posta : mehmet.bilen@beun.edu.tr / mehmetubilen@yandex.com