



# MTA Yerbilimleri ve Madencilik Dergisi

<https://www.mta.gov.tr/mtayerbilimleri/>



## Yerli linyitlere uygun nem, kül, uçucu madde analizleri için standart metot geliştirilmesi

Abdullah ULAŞ<sup>a\*</sup> ve Veysi KAMAR<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Ankara, Türkiye

<sup>b</sup>Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Ankara, Türkiye

Araştırma Makalesi

Anahtar Kelimeler:

Yerli kömür, Nem, Uçucu, Kül, Yeni standart metot.

**ÖZ**

Türkiye linyitlerinin düşük kalorili ve yüksek kükürt içerikli olmasından dolayı yerli linyitlere uygun olabilecek bir metot geliştirme ihtiyacı doğmuştur. Kömür Analizleri için tüm analizler belirli standart metotlar kullanılarak yapılmaktadır. Yerli linyitlerimize uygun olabilecek standart yöntem geliştirilmesi amacıyla “Afyonkarahisar-Antalya Bölgesi-Trakya Bölgesi ve Orta Anadolu Bölgesi Kömür Aramaları” projelerinden gelen linyitlerden yirmi adet örnek alınmıştır. Bu örneklerden ön çalışma amaçlı nem, kül ve uçucu madde analizleri yapılmış ve yapılan bu analizler çerçevesinde en yüksek ve en düşük ve ara değerlerdeki uçucu ve kül değerlerine sahip beş örnek seçilmiştir. Daha sonra bu örneklerin homojenite testleri yapılmıştır. Numunelerin ideal sıcaklık analiz süreleri belirlenmek amacıyla düşük sıcaklıklardan başlayarak yüksek sıcaklıklara doğru Uçucu madde ve kül analizleri yapılmıştır. Bu analizler, mevcut ASTM ve ISO standartlarında gerçekleştirilerek gerekli karşılaştırmalar yapılmıştır. Yapılan bu çalışmalar sonucunda analizlerde kullanılacak cihazlara göre iki farklı metot geliştirilmiştir. Bu metotlar geliştirilirken aynı yöntemle Türkiye’deki beş farklı laboratuvarlarda analizleri yapılmıştır. Bu laboratuvarlardaki sonuçlar ile bizim sonuçlarımızın Z Skor değerleri, F Testi, T Testi yapılmıştır. Tüm veriler kullanılarak geliştirilen bu iki metotların tekrarlanabilirlik ve uyarlılık limitleri hesaplanmıştır.

Gönderim Tarihi: 08.07.2024

Kabul Tarihi: 20.10.2024

Keywords:

Domestic coal, Moisture, Volatile, Ash, New standard method.

**ABSTRACT**

Since Turkish lignites have low calories and high sulfur content, there was a need to develop a method suitable for domestic lignites. For coal analyzes, all analyzes are carried out using certain standard methods. It is known that standards such as ISO and ASTM are not suitable for coals with lower calories and higher mineral content. In order to develop a standard method suitable for our domestic lignites, twenty samples were taken from the lignites coming from the “Afyonkarahisar-Antalya Bölgesi-Trakya Bölgesi ve Orta Anadolu Bölgesi Kömür Aramaları” projects. Moisture, ash and volatile matter analyzes were made from these samples for preliminary study purposes and within the framework of these analyses, five samples with the highest, lowest and intermediate volatile and ash values were selected. Then, homogeneity tests of these samples were carried out. Volatile matter and ash analyzes were carried out starting from low temperatures to high temperatures in order to determine the ideal temperature analysis times of the samples. These analyzes were carried out in current ASTM and ISO standards and necessary comparisons were made. As a result of these studies, two different methods were developed depending on the devices used in the analysis. The z score values of our results were found with the results in these laboratories. It was proven by performing the f test that the results were the analysis results of the same sample. The repeatability and reproducibility limits of these two methods developed using all these data were calculated.

Received Date: 08.07.2024

Accepted Date: 20.10.2024

Atf Bilgisi: Ulaş, A., Kamar, V. 2025. Yerli linyitlere uygun nem, kül, uçucu madde analizleri için standart metot geliştirilmesi. MTA Yerbilimleri ve Madencilik Dergisi 7, 1-17.

\*Başvurulacak yazar: Abdullah ULAŞ, [abdullah.ulas@mta.gov.tr](mailto:abdullah.ulas@mta.gov.tr)

## 1. Giriş

Kömür, fiziksel ve kimyasal değişimlere bağlı olarak sırasıyla; turba, linyit, alt bitümlü kömür, bitümlü kömür (taşkömürü), antrasit, grafit kömür türleri oluşmaktadır (Vorres, 1984). Kömürleşme ortamındaki basınç ve sıcaklığın artmasına bağlı olarak bünyedeki su, uçucu maddeler azalmakta, karbon oranı, kalori değeri artmaktadır (Ma vd., 1992). Nem içeriği, kül ve uçucu madde içeriği, sabit karbon miktarı, kükürt ve mineral madde içeriklerinin yanı sıra jeolojik, petrografik, fiziksel, kimyasal ve termik özellikler yönünden de kömürler çok çeşitlilik gösterirler (Üçışık Erbilen ve Şahin, 2015).

Bu durum birçok ülkede kömürlerin birbirine benzer özellikler ve yakın değerler temelinde sınıflandırılmasını zorunlu kılmıştır. Kömür üretimi, kullanım ve teknolojisinde ileri ülkeler kendi kömürlerinin özelliklerine göre bir sınıflama yaptıkları gibi uluslararası genel bir sınıflama için ortak standartlar da geliştirmişlerdir. Değişik tipte kömürlerin kullanım amaçlarına göre uluslararası sınıflandırılmasında; ilk olarak 1957 yılında çeşitli ülkelerden üyelerin oluşturduğu Uluslararası Kömür Kurulu'nca birçok ülkeden temin edilen numuneler üzerinde yapılan çalışmalar, Uluslararası Standartlar Örgütü (ISO) tarafından da desteklenerek genel bir sınıflama yapılmıştır. Bu sınıflamada; kalorifik değer, uçucu madde içeriği, sabit karbon miktarı, koklaşma ve kekleşme özellikleri temel alınarak sert ve kahverengi kömürler olarak iki ayrı sınıfa ayrılmıştır (TTK, 2023).

Bilindiği üzere laboratuvarda yapılan tüm analizler belli standart metotlar kullanılarak yapılmaktadır. Bu analizler sırasında uygun sıcaklık, analiz süreleri, hesaplamalar ve elde edilen verilerin birbirleriyle kıyaslanmaları yapılması için yararlanılacak analiz metotları ve rehberler verilmiştir (Beker, 1998; Bolat, vd., 1998; Aygün vd., 2003). Ancak her ülke kendi kaynaklarına uygun yöntemler geliştirmektedir. Laboratuvarlarımızda da uluslararası geçerliliğe sahip bu standart metot ve yöntemler kullanılmaktadır. Türkiye'de bulunan kömür rezervlerinin %80'i linyit adı nitelendirilen kömürlerden oluşmaktadır. Bu yöntemlerin linyitlerin ana özelliği göreceli olarak

yüksek nem içermeleri ve karbon içerikleri düşük olmasıdır (Şentorun ve Küçükbayrak, 1996).

Linyit, Türkiye'de en çok bulunan kömür çeşididir. Toplam linyit rezervimiz, yaklaşık 19,2 milyar tondur. Linyitlerde yüksek kül, kükürt, uçucu madde bulunur ve düşük ısı değerleri 1100 ila 4500 kcal kg<sup>-1</sup> arasında değişir ve bu nedenle esas olarak geleneksel olarak güç üretimi ve ısıtma amaçlı kullanılır ve ciddi çevre sorunlarına neden olur (Önay, 2013).

Bu makaledeki amacımız hem eldeki görevler hem de henüz öngörülmeven uygulamalar için uzun vadeli kullanımları açısından kömürün uygun ve kapsamlı analizinin önemini vurgulamaktır. Bu analizler, kömürün kullanımı için olduğu kadar kömür hazırlama veya kömür temizleme için de önemlidir, çünkü kullanımdan önce mineral veya element geri kazanımı veya reddi için yeni zorluklarla başa çıkmaya çalışıyoruz. Kömür analizine olan ihtiyacı güçlendirmenin bir yolu olarak, maseraller, mineraller ve elementler ve metamorfizma vaka çalışmalarını inceleyeceğiz. Tartışma boyunca, analizler, temsil ettikleri kömür özellikleri ve bunun sonucunda kömürün hazırlanması ve kullanımı arasındaki sinerjiye dikkat ediyoruz. Kömür analizleri kömür biliminin temelidir; uygun analizler olmadan bilim ayakta kalmaz ve kömür bilimi olmadan talihsiz ve maliyetli sonuçlar olabilir (Hower vd., 2022).

## 2. Amaç

Teknolojinin gelişmesiyle analiz yöntemlerinde enstrümental analiz yöntemlere geçiş yapılmıştır. Enstrümental yöntemlerde uygulanan standartların (ASTM, ISO) standardı geliştiren ülkelerin kömür yapısına uygun olarak oluşturulmuştur. Bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Yeni yöntemlerin o teknolojiyi geliştiren ülkelerin kömür kalitesine uygun geliştirildiği gözlenmiştir. Türkiye'de bulunan linyitlerin çoğu düşük kalorifik değerlere sahiptir ve bazıları yüksek miktarda kükürt içerir (Seçer ve Hasanoğlu, 2020). Uygulanan bu yöntemlerin düşük kalorili Türk linyitlerine uygun olup olmadığı dikkat çekmektedir.

Bugüne kadar yapılan analizlerde Türk linyitlerinin ASTM ve ISO standartlarına uygulanan sıcaklık, gaz akışı ve analiz sürelerinin optimum düzeyde oluşturulması, bu analizlerde külleşmenin tam oluşması ve uçucu madde miktarının da tam olarak uzaklaştırabileceğimizi araştırmak istedik. Kullanılan metotlar, daha çok literatürdeki bitümlü ve taş kömürü örnekleri üzerinde durmaktadır. Uluslararası standartlara göre yapılan analizlerde analiz sonuçlarının tekrarlanabilirlik ve uyarılılık limitlerinin kömürlerimizle uygunluğu araştırılmıştır. Linyit kaynağı yaklaşık 19,32 milyar ton olan bu yerli kaynağımızın üzerinde yoğunlaşarak uygun analiz test metodu geliştirilmesi amaçlanmıştır. Numune cinsine ve seçilen standart yöntemine göre uçucu madde analizinin yapıldığı sıcaklık aralıkları farklılık göstermektedir. Bu projede beş farklı numunede farklı cihazlarda farklı sıcaklık ve zaman denenerek yerli linyitlere uygun sıcaklık zaman değerleri bulunmaya çalışılmıştır.

Linyitlerimizin ISO ve ASTM uluslararası standartlarda verilen ideal değerleri yakalamak için, sıcaklık zaman enerji tasarrufu gibi parametreleri azaltma amacıyla standartlarda verilen kömür özelliklerinden biraz farklı olan linyitlerimiz için herhangi bir standart metot ve yöntem geliştirilebilir miyiz üzerinden bu çalışmayı yapmayı amaçladık.

### 3. Deneysel Yöntem, Veri Toplama ve Analiz

“Afyonkarahisar-Burdur-Isparta-Antalya Bölgesi Kömür Aramaları, Trakya Bölgesi Oligosen Havzası Kömür Aramaları” ve “Orta Anadolu Bölgesi Kömür Aramaları” projelerinden gelen yirmi adet numune seçilerek numune hazırlama işlemleri gerçekleştirilmiştir. Nemli numuneler 40 °C’de ön kurutma uygulandı. Alınan bu örnekler projenin amacına uygun kül, nem ve uçucu madde analizleri yapılmıştır. Beş farklı kömür örneğindeki 105 °C’deki havada kuru nem değerleri belirlenmiştir. 4,75 mm boyutunda kırılan numuneler 2,36 mm tanecik boyuna öğütülerek numune hazır hale getirildi (ASTM D 2013M, 2020; TS ISO 3310-1, 2019).

Yirmi adet numunenin TGA analizleri yapılarak kül değerleri bulunmuştur. Bu örneklerden kül değeri %40, %50, %60 %70, ve %80 civarında olan beş adet

numune seçilmiştir. Bu beş adet numunenin TGA analizleri yapılarak homojenite testleri yapılmıştır.

Homojenlik testi, özellikle ANOVA (varyans analizi) gibi testlerde yaygın olarak kullanılır. Bu test, farklı gruplar arasındaki varyansların eşit olup olmadığını kontrol etmek için kullanılır. Test sonucu  $p > 0,05$  ise homojenlik kapsamı sağlanmış olur (Medium 2023). Bu testlerin sonucunda 5 numunenin de homojenitesinin sağlandığı görülmüştür (ISO Guide 34 2001; ISO Guide 35 2001). AU-1 no.lu numunenin homojenite testi için Anova Tek etken testi, Çizelge 1’de homojenite hesapları verilmiştir. Diğer 4 numunenin homojenite testi de bu şekilde hesaplanmıştır.

#### 3.1. TGA Cihazında Farklı Sıcaklık ve Analiz Süresinde Uçucu Madde Analizi

AU-1 AU-2 AU-3 AU-4 AU-5 numuneleri için 650 °C (25 dk), 750 °C (28dk), 800 °C (30dk), 850 °C (25-31dk), 900 °C (26-33 dk) ve 950 °C (28dk)’ de sıcaklık ve analiz sürelerinin analiz sonucuna etkilerinin belirlenmesi için TGA Leco 700 cihazında uçucu deneyleri yapılmıştır. Tüm numunelerle 6 paralel deney yapılmıştır.

#### 3.2. ASTM D 7582 ve ISO 1178 Standartlarına Göre Uçucu Madde Analizi

Birden fazla numunenin otomatik olarak analiz edilebildiği 5E MVC 6700 uçucu madde analiz cihazında beş kömür numunesinin analizleri 950 °C ve 7 dk standartlara göre yapılmıştır (ASTM D 7582 ve ISO 1178). Analiz sonuçları Çizelge 2’de verilmiştir. Tüm numuneler 6 paralel ile çalışılmıştır. Ayrıca, uçucu madde analizini numune miktarının etkileyip etkilemediği öğrenmek için farklı gramlar alınarak deneyler yapıldı.

#### 3.3. Uçucu Madde Değeri İçin İdeal Sıcaklık ve Analiz Süreleri Grafikleri

TGA cihazında farklı sıcaklık-analiz süresi ve ASTM D 7582-ISO 1178 standartlarına göre yapılan analiz sonuçlarının grafikleri çizildi. Aşağıdaki grafiklerden de görüldüğü gibi 850 °C ve 900 °C’deki değerler standartlara yakın değerler olduğu görülmektedir. Bu veriler ışığında bu iki sıcaklık

Çizelge 1- Homojenite tek yönlü Anova test özeti.

Gruplar	Say	Toplam	Ortalama	Varyans			
Satır 1	2	81,6300	40,8150	0,0221			
Satır 2	2	82,0000	41,0000	0,0648			
Satır 3	2	81,6100	40,8050	0,0685			
Satır 4	2	81,4500	40,7250	0,0481			
Satır 5	2	81,4500	40,7250	0,0313			
Satır 6	2	81,5400	40,7700	0,0392			
Satır 7	2	82,0400	41,0200	0,2450			
Satır 8	2	82,2300	41,1150	0,3784			
Satır 9	2	82,6100	41,3050	0,5305			
Satır 10	2	81,5900	40,7950	0,2813			
Satır 11	2	82,7800	41,3900	0,0578			
Satır 12	2	82,3500	41,1750	0,2521			
Varyans Kaynağı		SS	df	MS	F	P-değeri	F ölçütü
Gruplar Arasında		1,194	11	0,1085	0,6452	0,7620	2,7173
Gruplar İçinde		2,0188	12	0,1682			
Toplam		3,2128	23		F<F ölçütü	HOMOJEN	

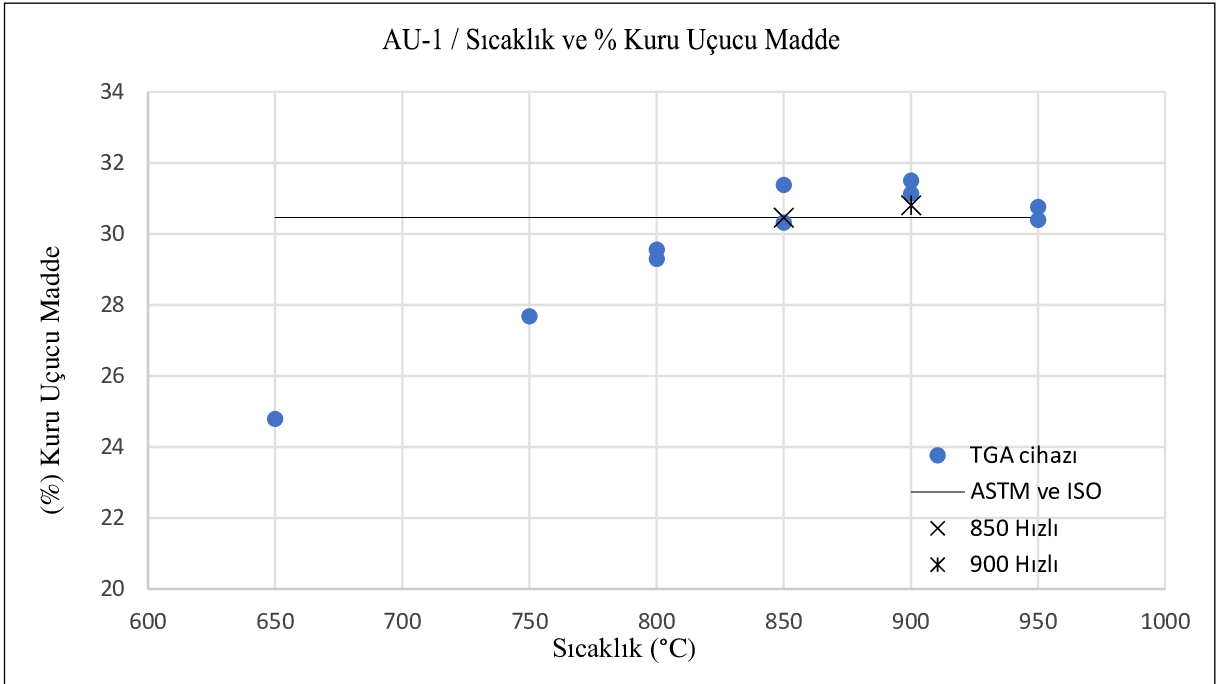
Çizelge 2- Otomatik uçucu cihazında 950 °C’de uçucu madde analiz sonuçları.

Numune No	Numune Miktarı	Miktara Göre Kuru Uçucu (%)	Ortalama Kuru Uçucu (%)	Uçucu sıcaklığı (°C)	Toplam Süre (Isıtma+7dk)
AU-1	0,5 g	30,46	30,46	950	7
	1 g	30,47			
AU-2	0,5 g	26,99	27,14		
	1 g	27,30			
AU-3	0,5 g	22,32	22,37		
	1 g	22,41			
AU-4	0,5g	24,64	24,56		
	1 g	24,49			
AU-5	0,5 g	17,04	17,16		
	1 g	17,29			

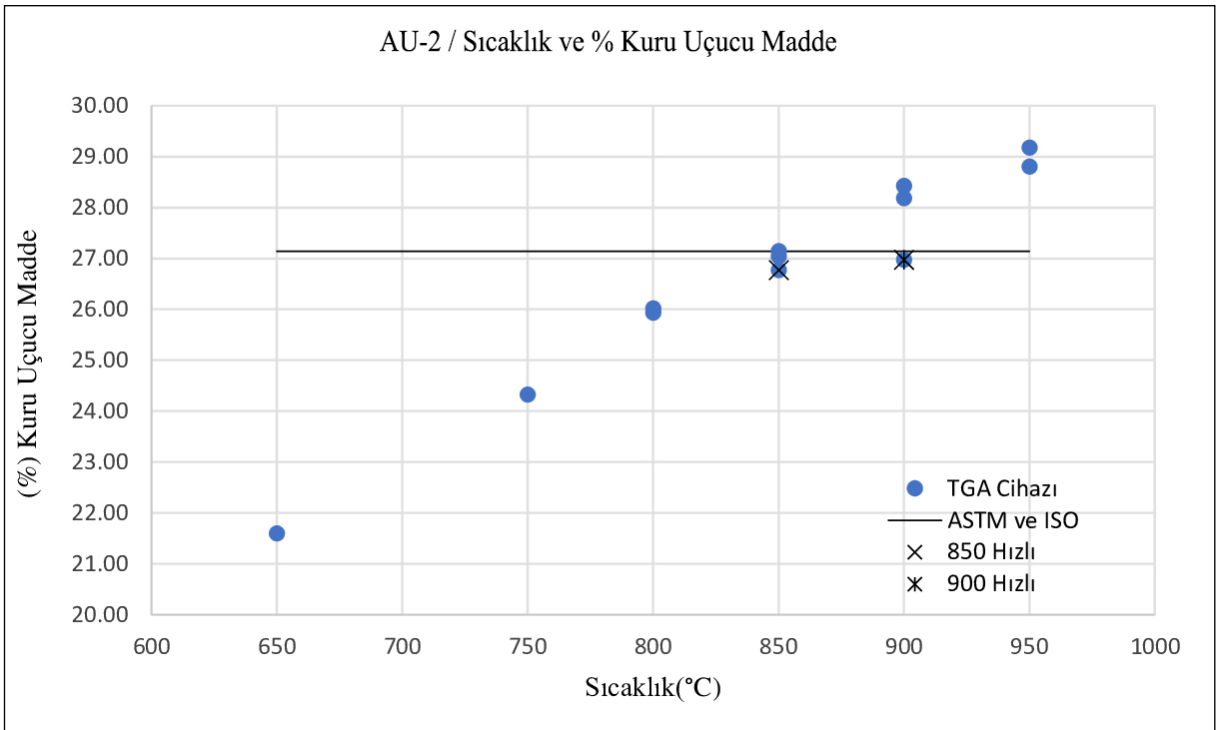
aralığında TGA'nın hızlı programı kullanılarak süreler denenmiş ve ideal süre belirlenmeye çalışılmıştır. Uçucu cihazında da standart yöntemle göre (TS ISO 1172) analizi yapılarak gerçek değerimizin uçucu cihazında çıkan sonuca en yakın olan sıcaklık ve süre alınmıştır. Analizi yapılan beş numunenin Şekil 1-5'te sıcaklık değerlerine karşı %'lik değerle kuru uçucu madde grafiği verilmiştir.

#### 3.4. TGA Cihazında Hızlı Isıtma Programında Uçucu Madde Analizi

Birden fazla numune ve parametrenin (nem, kül ve uçucu madde) otomatik olarak analiz edilebildiği TGA cihazında beş adet kömür numunesinin analizleri yapılmıştır. Yapılan analizlere göre elde edilen uçucu madde miktarının sonuçlarının tüm numunelerde 850 °C ve 900 °C'de ideale yakın olduğu ve bu sıcaklıklarda analiz sürelerine odaklanılmıştır. Analiz sonuçları Çizelge 3'te verilmiştir.



Şekil 1- AU-1 için sıcaklık değerine karşı % kuru uçucu madde grafiği.

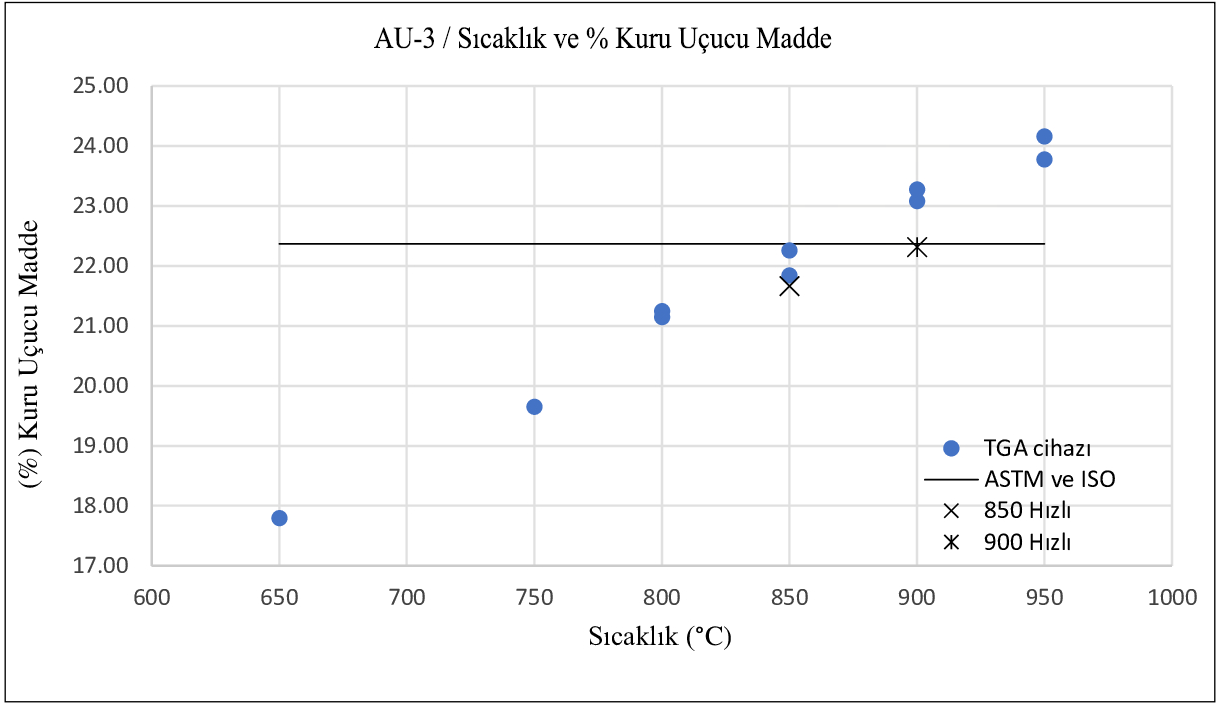


Şekil 2- AU-2 için sıcaklık değerine karşı % kuru uçucu madde grafiği.

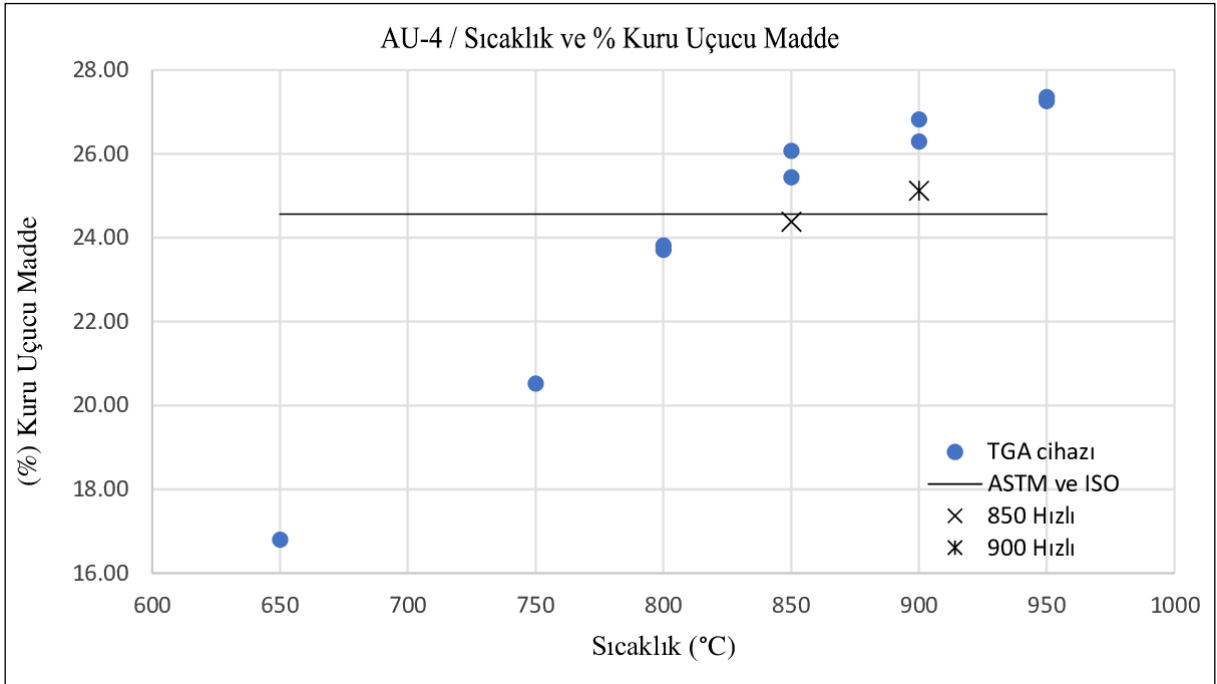
### 3.5. TGA Cihazında Farklı Sıcaklık ve Analiz Süresinde Kül Analizleri

Beş adet numunede farklı sıcaklık ve zaman deneyerek kül analizi için yerli linyitlere uygun

sıcaklık zaman değerlerinin bulunması çalışılmıştır. AU-1 AU-2 AU-3 AU-4 AU-5 numuneleri için 650 °C (1°C/dk, 50-120 dk), 750 °C (1°C/dk, 150-150 dk), 800 °C (1°C/dk, 100-200 dk; 2°C/dk 200dk),



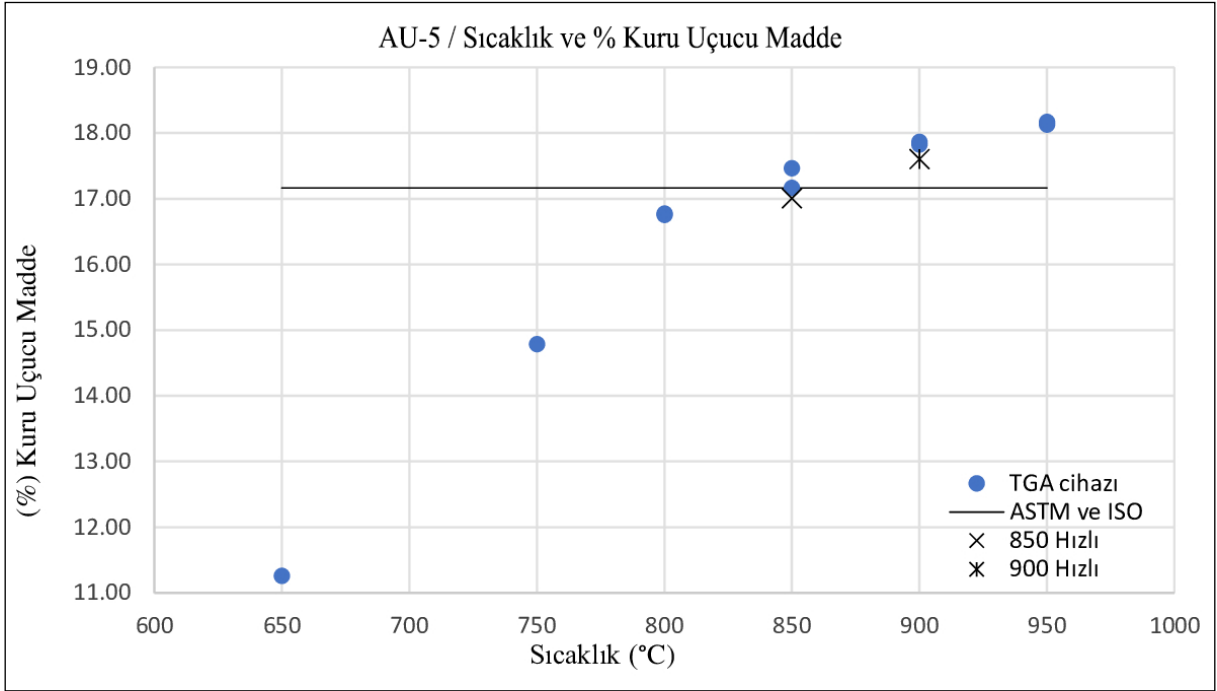
Şekil 3- AU-3 için sıcaklık değerine karşı % kuru uçucu madde grafiği.



Şekil 4- AU-4 için sıcaklık değerine karşı % kuru uçucu madde grafiği.

850 °C (3° C/dk, 83dk ve 250 dk; 4 °C/dk 62 ve 130dk), 900 °C (3 °C/dk, 100-300 dk) ve 900 °C (2°C/dk, 150-300 dk), 950 °C (3°C/dk 116-300dk) ve 950 °C (2 °C/dk 175-350dk) farklı sıcaklık ve

süreler denenerak kül analizleri yapılmıştır. Beş numunenin sıcaklık ve analiz süreleri ve farklı özellikteki numunelere göre gösterdiği davranışlar aşağıdaki grafikte gösterilmiştir.



Şekil 5- AU-5 için sıcaklık değerine karşı % kuru uçucu madde grafiği.

Çizelge 3- TGA cihazında 850 °C ve 900 °C’de hızlı ısıtma programında uçucu madde analiz sonuçları.

Numune No	Ortalama Kuru Uçucu (%)	Uçucu Sıcaklığı (°C)	Toplam Süre (Isıtma+7dk)
AU-1	30,46	850	25 --> 107 16 °C/dk’da; 107 --> 850 °C 48 °C/dk’da; ve 107 --> 900 °C 50 °C/dk’da (15 dk ısıtma + 7 dk sabit = 22 dk toplam)
	30,81	900	
AU-2	26,77	850	
	26,98	900	
AU-3	21,67	850	
	22,32	900	
AU-4	24,89	850	
	25,12	900	
AU-5	17,01	850	
	17,61	900	

### 3.6. Kül Fırınında ASTM D 3174 ve TS ISO 1171 Standardına Göre Kül Analizi

ASTM D3174 ve TS ISO 1171 katı mineral yakıtlar-kül miktarı tayini ve standardına göre beş farklı numunenin kül analizleri yapılmıştır. Ayrıca, kül içeriğini numune miktarının etkileyip etkilemediği öğrenmek için farklı gramlar alınarak paralel deneyler yapıldı. Çizelge 4 ve Çizelge 5’de kül analiz sonuçları verilmiştir.

### 3.7. Kül Değeri İçin İdeal Sıcaklık ve Analiz Süreleri Grafikleri

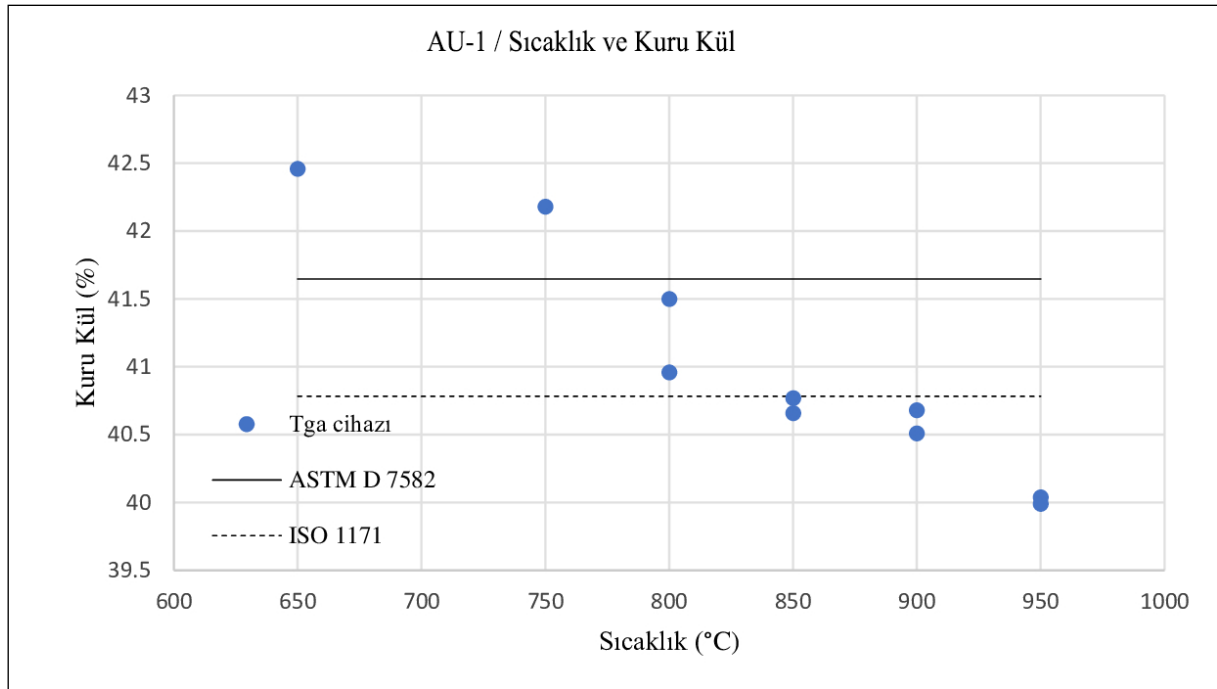
Beş farklı numunenin farklı cihazlarda ve sıcaklıklardaki analiz sonuçlarına göre grafikleri çizilerek kül değeri için ideal sıcaklık ve analiz süresi değerlerine ulaşılmaya çalışılmıştır. Bulunan bu değerler mevcut ASTM D 7582 2015, ISO 1171 standartları ile kıyaslanması grafiksel olarak yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 6 ve 10’da verilmiştir.

Çizelge 4- ASTM D 3174 standardına göre kül analiz sonuçları.

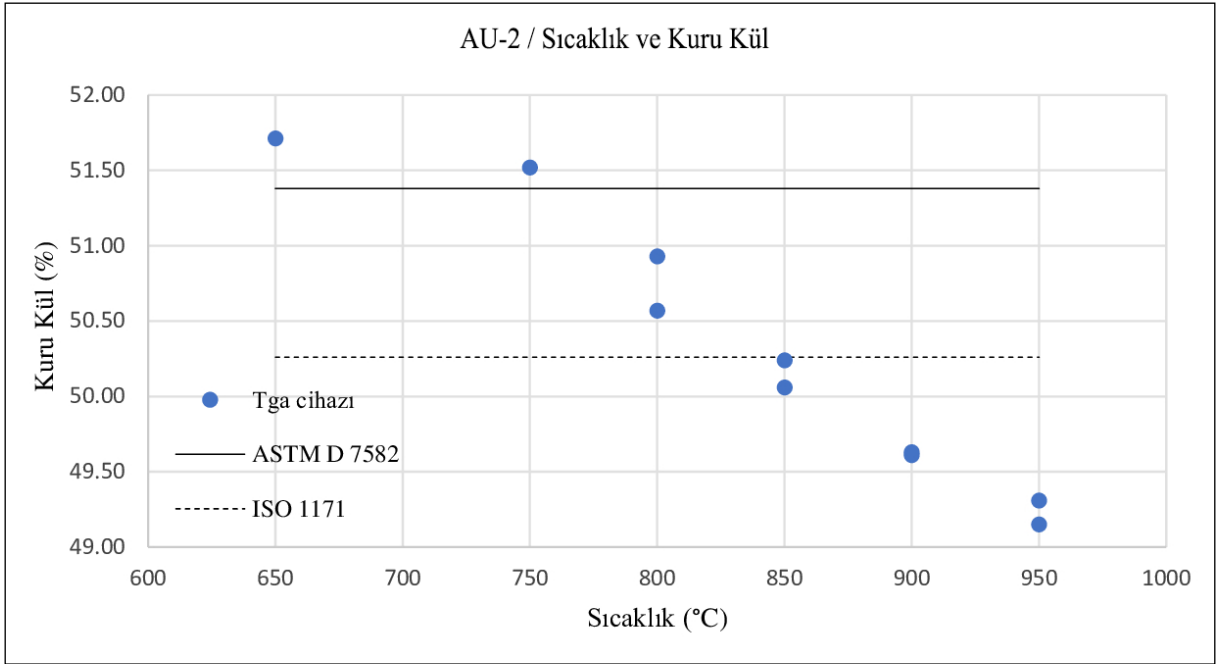
Numune No	Numune Miktarı (g)	Miktara Göre Ortalama Kuru Kül (%)	Kuru Kül (Genel Ortalama)	Külleştirme Sıcaklığı (°C)	Toplam Süre (Isıtma+Bekleme)
AU-1	0,5 g	41,55	41,65	750	25 °C --> 500 °C 8 °C/dk'da; 500 °C --> 750 °C 4 °C/dk'da; (120 dk ısıtma + 120 dk sabit = 240 dk toplam)
AU-1	1 g	41,74			
AU-2	0,5 g	51,41	51,38	750	
AU-2	1 g	51,35			
AU-3	0,5 g	63,14	63,17	750	
AU-3	1 g	63,21			
AU-4	0,5 g	73,43	73,37	750	
AU-4	1 g	73,30			
AU-5	0,5 g	84,39	84,29	750	
AU-5	1 g	84,20			

Çizelge 5- TS ISO 1171 analiz standardına göre kül analiz sonuçları.

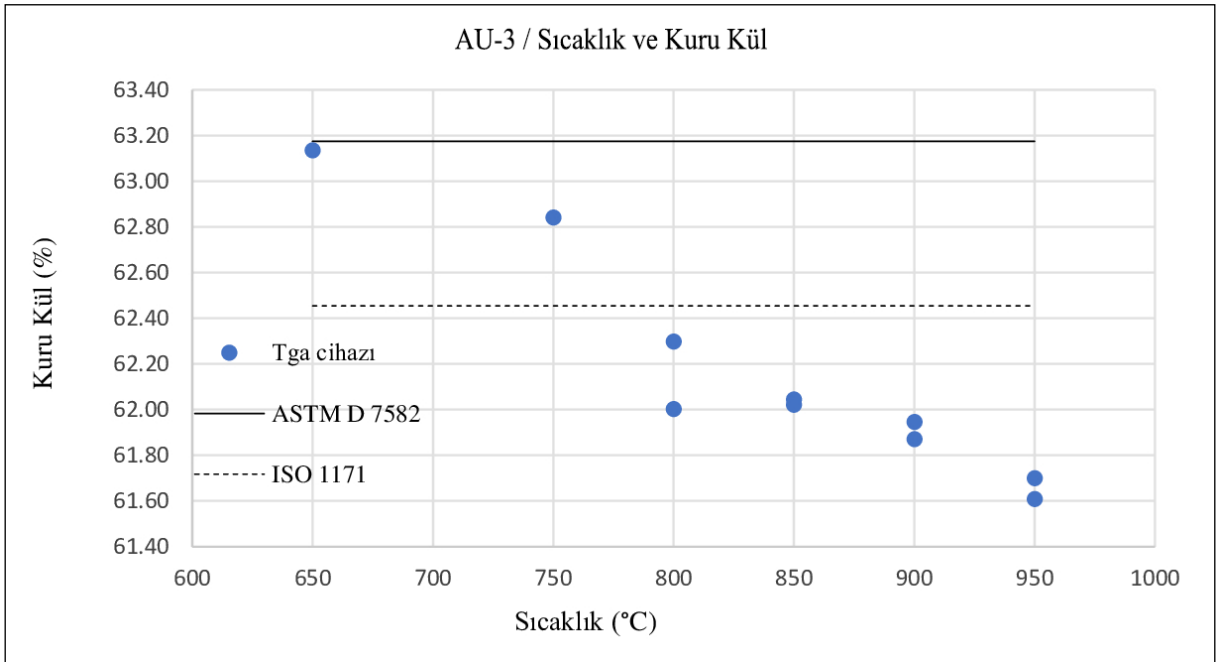
Numune No	Numune Miktarı (g)	Miktara Göre Ortalama Kuru Kül (%)	Kuru Kül (Genel Ortalama)	Külleştirme Sıcaklığı (°C)	Toplam Süre (Isıtma+Bekleme)
AU-1	0,5 g	40,79	40,78	815	25 °C--> 500 °C 16 °C/dk'da 500 °C--> 815 °C 4 °C/dk'da; (120 dk ısıtma + 120 dk sabit = 240 dk toplam)
	1 g	40,77			
AU-2	0,5 g	50,23	50,26	815	
	1 g	50,29			
AU-3	0,5 g	62,46	62,45	815	
	1 g	62,45			
AU-4	0,5 g	72,21	72,24	815	
	1 g	72,27			
AU-5	0,5 g	83,41	83,50	815	
	1 g	83,59			



Şekil 6- AU-1 için sıcaklık değerine karşı % kuru kül grafiği.



Şekil 7- AU-2 için sıcaklık değerine karşı % kuru kül grafiği.

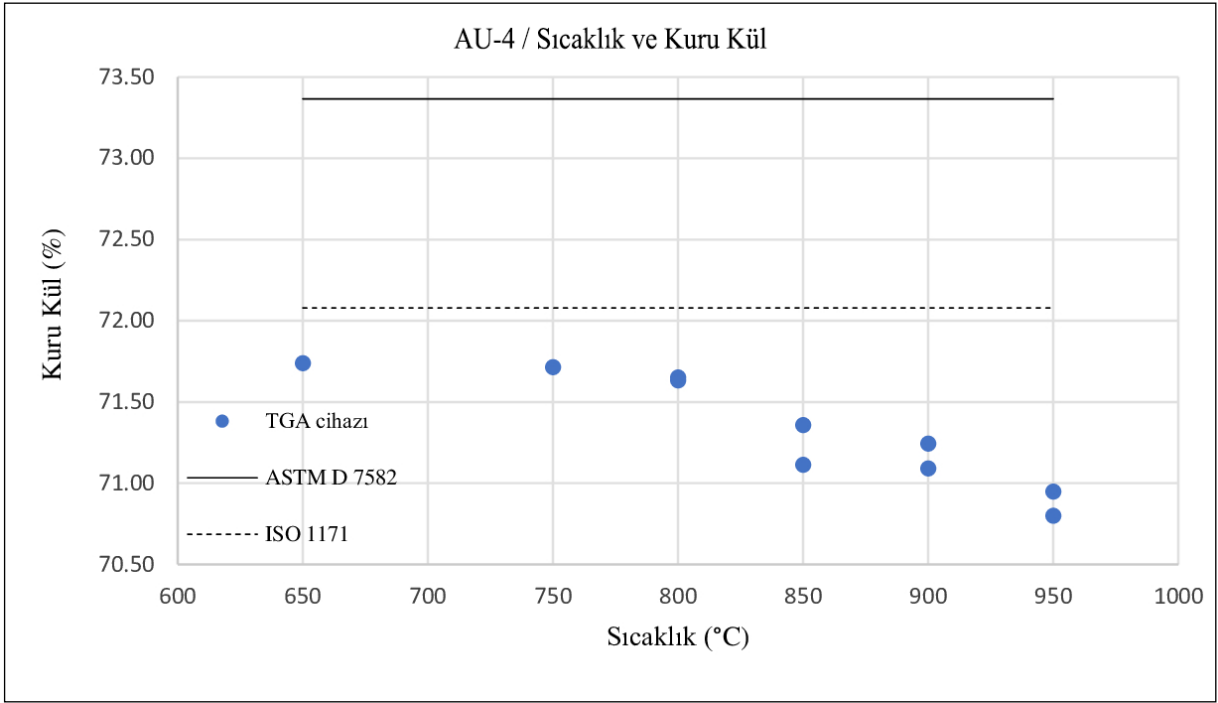


Şekil 8- AU-3 için sıcaklık değerine karşı % kuru kül grafiği.

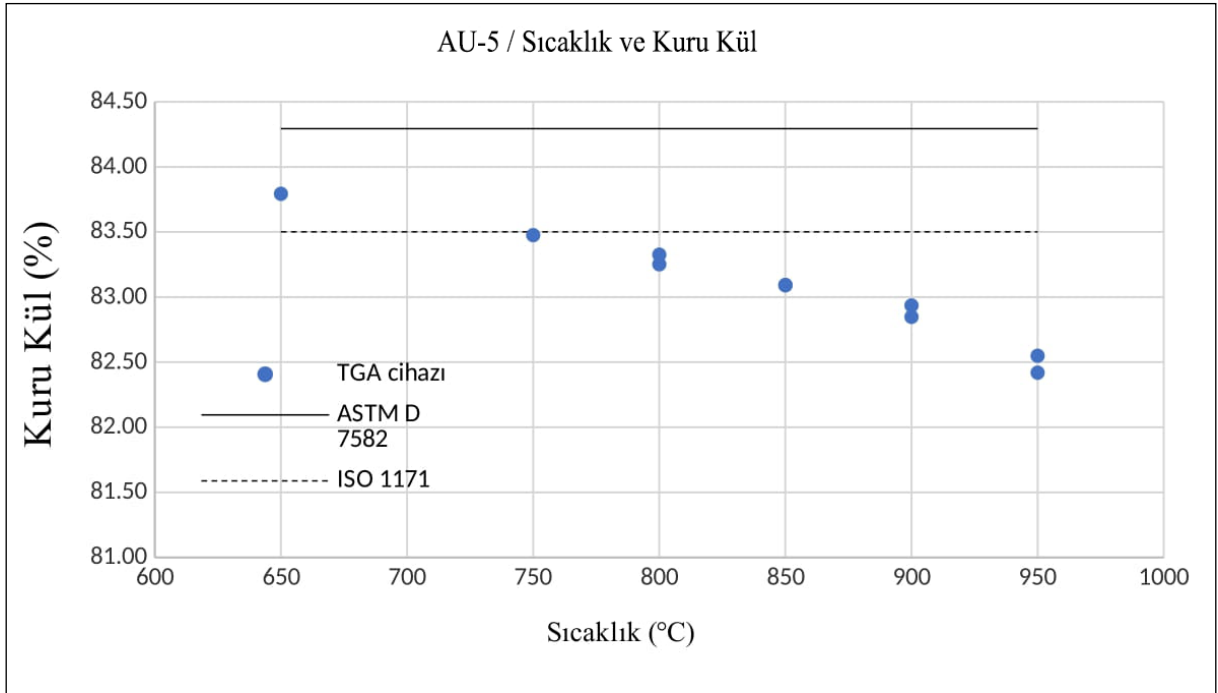
Grafiklerde de görüldüğü gibi genellikle yerli linyitlerimiz 800 °C ve 850 °C arasında görülmektedir. ISO 1171 (815 °C) standardına yakın olduğu için ideal kül sıcaklığımızı 815°C olarak belirleyebiliriz.

### 3.8. Test Metotlarının Belirlenmesi

Farklı özellikte olan beş linyit numunesinin analizleri farklı parametreler (sıcaklık, analiz süresi ve gaz akış hızları) denenerek ideal değerler bulunmaya çalışılmıştır. Bu beş örnek aynı zamanda



Şekil 9- AU-4 için sıcaklık değerine karşı % kuru kül grafiği.



Şekil 10- AU-5 için sıcaklık değerine karşı % kuru kül grafiği.

uluslararası standartlara göre (ISO, ASTM) yapılarak gerekli kıyaslamalar grafiksel olarak yapılmıştır. Bu karşılaştırmalar sonucunda ideal değerler belirlenmiştir. Daha sonra ideal olarak belirlenen şartlarda yaptığımız çalışmaların doğruluğunu

ispatlamak için ISO ve ASTM standartlarına uyan sonuçların tutarlılığı için, farklı disiplinlerde çalışan akredite beş farklı laboratuvarında da analizler yapılarak bizim sonuçlara uygun sonuçların bulunduğunun ispatı F Testi, T Testleri ve Z Skor sonuçları ile

belirlenmiştir. Elde edilen değerlerin karşılaştırmaları grafiksel olarak sunulmuştur. Yapılan tüm bu analizler sonucunda yerli linyitlere uygun nem, kül ve uçucu madde analizleri için ideal değerler elde edilmiştir. Analizler sonucunda otomatik sistemler için test metodu 1, manuel kül fırınları için test metodu 2 yöntemlerinin ideal olduğu görülmüştür. Bu test metodlarının ideal sıcaklık zaman ve kullanılacak gazlara ilişkin veriler Çizelge 6'da verilmiştir.

### 3.8.1. Test Metodu-1

Analiz yapılırken nem, uçucu madde ve kül analizi otomatik tartım alan ve birden fazla numuneyi bir arada yapan otomatik sistemler (termogravimetric analiz cihazları TGA) kullanılıyorsa; Termogravimetric analizler, örnek kütlesi, sıcaklık, zaman ve gaz akış hızı gibi fonksiyonunun tekrarlı bir şekilde kaydedilmesidir. Makro gravimetric analizlerde yaklaşık olarak 1 g örnek miktarı kullanılır. Bütün kütle ölçümleri bir istemle yürütülmektedir. Tipik analizlerde, sıcaklık normal olarak ortam sıcaklığından belirli bir sıcaklığa yükseltilmekte ve belirlenmiş bir zaman süresince o sıcaklıkta tutulmaktadır. Kütle değişimi, tüm süreçte aralıklarla düzenli olarak kaydedilmektedir. Kömür termogravimetric analizleri için nem ve kül analizleri, cihaz çalışma parametreleri içinde belirlenmiş sabit bir kütleyle ulaşıncaya bitirilir. Alternatif olarak, nem ve kül ölçümlerinde, belirlenmiş sabit bir zaman süresinde ısıtma sonrasında ölçümün tamamlandığı düşünülür.

İyi laboratuvar çalışması, analitik metodlar arasında karşılıklı uyumun kontrolünü gerektirir. Eğer uygun bulunmazsa, ya kullanılan cihaz kalibre edilmeli veya cihaz sonuçları denklik sağlamak için ayarlanmalıdır. Alternatif olarak, çok sayıda kömür tipi test edildiğinde cihaz değeri bilinen bileşende parametre aralığı belirlenmiş sertifikalı referans madde ile kalibre edilmelidir (TS EN ISO/IEC 17025-2020).

### 3.8.2 Test Metodu-2

Analiz yapılırken fırın kullanılarak her analiz ve parametreleri birbirinden bağımsız şekilde yapılıyorsa;

**Nem Analizi:** Boş numune kabı 0,1 mg hassasiyetle tartılır, analiz numunesinden yaklaşık 1g numune, analiz örneği kabına eşit şekilde konularak tartımı yapılır. Tartımı alınan numune 104 °C ile 110 °C sıcaklığındaki fırına konulur. 1 saat fırında bekletilir. Daha sonra fırından çıkarılarak numune desikatöre konularak oda sıcaklığına kadar bekletilir. Kroze soğuduğunda 0,1mg hassasiyetle tartılır.

**Uçucu Madde Analizi:** Boş numune kabı 0,1 mg hassasiyetle tartılır. Yaklaşık 1 g analiz numunesi, numune kabına eşit şekilde yayılır.

Silika veya porselen kap kullanılıyorsa bu kap, ilk kütlesi tayin edilmeden önce 950 °C ± 25 °C sıcaklığa kadar ısıtılmalı, bu sıcaklıkta 15 dakika süre ile muhafaza edilmeli ve daha sonra desikatörde analiz için soğutulmalıdır.

Numune kabının kapağı kapatılarak atmosfer ile teması kesilecek şekilde kapağı kapatılır. Numune kap ve kapağın tartımı alınır. Tartımı alınan numune 950 °C ±25 °C sıcaklığa ayarlanmış fırına koyulur. Fırının sıcaklığı numunenin fırına konulup çıkarılması esnasında sıcaklık bir miktar düşecektir. Fırının 950 °C ± 25 °C sıcaklığa ulaştıktan sonra 7 dakika beklenir ve fırından çıkarılır. Yakma işlemi tamamlandığında, numune kabı fırından çıkarılır ve 10 dakika süreyle soğumaya bırakılır. 10 dakikalık soğutmanın sonunda kap, bir desikatöre konur ve oda sıcaklığına kadar soğumaya bırakılır. Kap soğuduğunda, 0,1 mg yaklaşımla tartılır.

**Kül Analizi:** Boş numune kabı 0,1 mg hassasiyetle tartılır, Analiz numunesinden yaklaşık 1 g numune, numune kabına içerisine eşit şekilde yayılır ve numunenin tartım alınır.

Çizelge 6- Birden çok analiz yapıldığı otomatik sistemler için analiz parametreleri.

Analiz	İlk Sıcaklık (°C)	Son Sıcaklık (°C)	Isıtma Hızı (°C/dk)	Artış Süresi (dk)	Bekleme Süresi (dk)	Toplam Süre (dk)	Gaz
Nem	25	107	16	00:05	01:00	01:05	Azot
Uçucu Madde	107	900	50	00:15	00:07	00:22	Azot
Kül	600	815	3,58	01:00	02:00:00	03:00:00	Oksijen

Silika veya porselen kap kullanılıyorsa, bu kap, ilk kütlesi tayin edilmeden önce, 815 °C ±10 °C sıcaklığa kadar ısıtılmalı, bu sıcaklıkta 15 dakika süre ile muhafaza edilmeli ve daha sonra desikatörde analiz için soğutulmalıdır.

Tartımı alınan numune oda sıcaklığındaki fırına yerleştirilir. Fırın, 60 dakikada 500 °C ±10 °C sıcaklığa çıkacak şekilde ayarlanır. Linyitler için bu sıcaklıkta 60 dakika bekletilir. Fırın 815 °C ±15 °C sıcaklığa ulaşana kadar ısıtmaya devam edilir. Bu sıcaklıkta en az 60 dakika süre kalacak şekilde bekletilir. Yakma işlemi tamamlandığında, numune kabı fırından çıkarılır ve 10 dakika süreyle soğumaya bırakılır. 10 dakikalık soğutmanın sonunda, kap bir desikatöre konur ve oda sıcaklığına kadar soğumaya bırakılır. Kap soğuduğunda, 0,1 mg yaklaşımla tartılır.

### 3.8.3. Test Metodu-1 ve Test Metodu-2'nin Sonuçlarının Hesaplanması

Bilgisayar kontrollü makro termogravimetrik analizler, bilgisayar sonuçların otomatik olarak hesaplanmasının yapılması için programlanmıştır. Aşağıda, kullanılan hesaplama denklemleri verilmiştir.

N: Yüzde nem hesabı

$N = [(M_1 - M_2) / M_1] * 100$  ( $M_1$ = Kullanılan örneğin kütlesi,  $M_2$ = Nem testinde kurutulduktan sonra test örneği kütlesi)

Uçucu madde nem ve kül analizi ile beraber yapılıyorsa, U: yüzde uçucu madde hesabı

$U = [(M_2 - M_3) / M_1] * 100$  ( $M_3$ = Uçucu madde testinde ısıtma sonrası test örneğinin kütlesi)

Uçucu madde, tek olarak ayrı yapılıyorsa ve test örneği analiz örnek şişesinden alınmıyorsa, uçucu madde hesaplanması:

$D = (M_1 - M_3) / M_1 * 100$  (D= Kütle kaybı %)

$U = D - N$

K: Yüzde kül hesabı

$K = [(M_4 - M_5) / M_1] * 100$  ( $M_4$ = Kroze ve kül kalıntısının kütlesi  $M_5$ = Boş kroze kütlesi)

$H = 100 - (M + A + V)$  (H: Sabit karbon yüzdesinin hesaplanması). Bütün değerler için aynı nem referansı alınır.

### 3.9. Kesinlik

Numunelerin ortalamaları, standart sapmaları hesaplanarak Çizelge 7'de 5 adet numunenin nem, kül ve uçucu madde için tekrarlanabilirlik(r) ve uyarlık(R) değerleri verilmiştir.

### 3.10. Sapmalar

TGA sistemleri ile belirlenen uçucu madde verimlerinin sertifikalı uçucu madde değerlerine sahip referans malzeme kullanılarak kalibrasyon (veya düzeltme) faktörleri belirlenerek sıklıkla düzeltme yapılması gerekmektedir. Her laboratuvar, her makro TGA sistemi ile bu kalibrasyon faktörlerini belirlemek zorundadır. Bu standart test yönteminin geliştirilmesi sırasında gerçekleştirilen sağlamlık testi ve laboratuvarlar arası çalışmada toplanan diğer veriler, farklı test koşulları altında ölçülen parametrelerin değerleri arasında herhangi bir sapma olmadığı ya da küçük ve önemsiz olduğu Z Skor tablolarında görülmektedir.

### 3.11. Karşılaştırma Testleri

Yapılan bu çalışmanın analiz sonuçlarının karşılaştırılması için numuneler kömür alanında ölçüm alınacak parametrelerde akredite olmuş kamu, özel sektör ve enstitü gibi farklı disiplinlerde çalışan 6 farklı laboratuvara gönderilerek analizleri yapılmıştır. Numunelerin farklı laboratuvarlara göndererek yapılan analizlerin ASTM ve ISO standartlarına uygun olup olmadığını, F Testi, T Testi ve Z Skor gibi istatistikî hesapların yapılmasıyla doğruluk sağlanmıştır.

Çizelge 7- Linyitler için tekrarlanabilirlik (r) ve uyarlık (R) limitleri.

Analiz Parametresi	r	R
Nem	0,15	0,41
Kül (Kuru Baz)	0,36	1,61
Uçucu Madde (Kuru Baz)	0,61	2,89

### 3.11.1. Karşılaştırma Testleri Performans Değerlendirme

Bu laboratuvarların analizlerinin birbirleri ile arasındaki farkın en büyük olduğu iki laboratuvarın (lab 5 ve lab 6) kül analizleri seçilerek F (iki set ölçüm verilerinin aynı ölçüm verileri olup olmadığını belirlemek için kullanılır) ve t (iki farklı metod sonucunun ikili karşılaştırılması) testi sonuçları karşılaştırmaları yapılmıştır. Her laboratuvar için 5 adet ölçüm yapılmış ve bu ölçümlerin ortalama standart sapma ve varyansları hesaplanmıştır. Çizelge 8'de F ve T Testi sonuçları verilmiştir.

Çizelgede verilen sonuçlardan  $F < F_{kritik}$  olduğundan iki set ölçüm verilerinin aynı ölçüm verileri olduğu görülmüştür. Aynı zamanda  $t < t_{kritik}$  olduğundan aynı

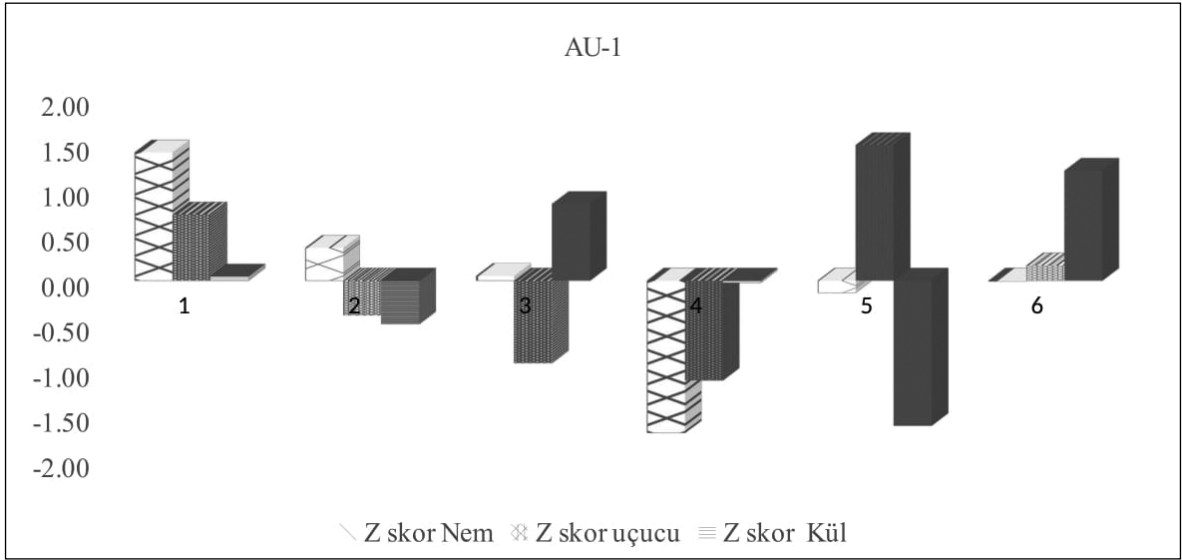
analiz numunesinin iki farklı metodun analiz sonuçları karşılaştırılmış ve aynı analiz sonuçları olduğu görülmüştür.

Performans değerlendirme için (Z Skor) test referans değeri belirlenir, test için referans standart sapma belirlenir ve laboratuvar sonucundan Z Skoru hesaplanır.

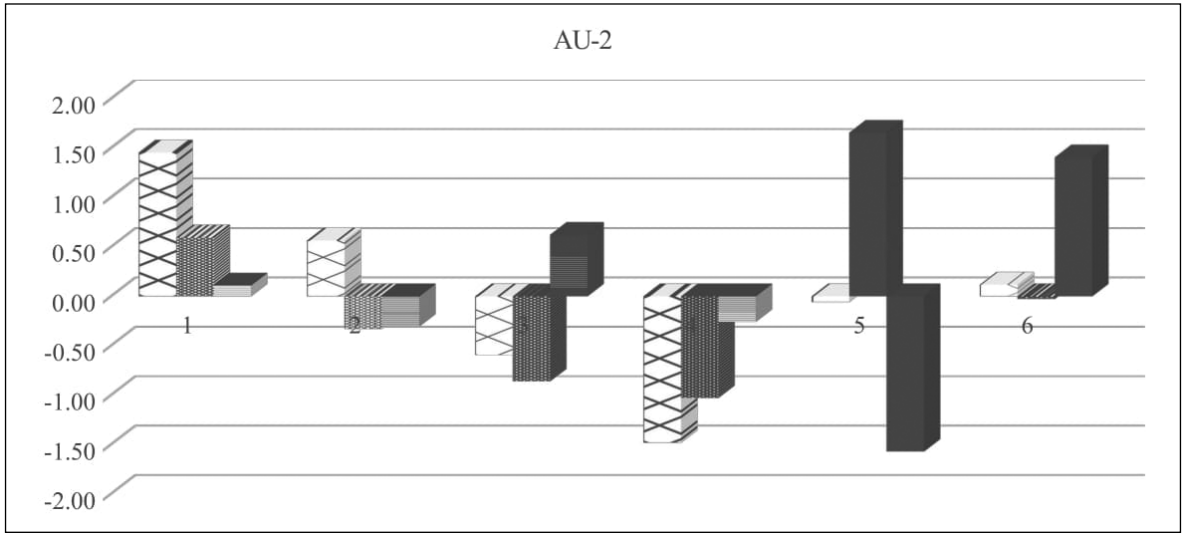
Yapılan bu değerlendirmeler sonucunda beş farklı numunenin nem kül ve uçucu madde parametrelerinde Z Skor değerleri uygun limitler de çıktığı gözlemlenmiştir (ISO Guide 34, ISO Guide 35). Beş numunenin altı laboratuvardaki nem, kül ve uçucu madde Z Skor değerleri hesaplanarak Şekil 11-15'deki Z Skor grafikleri çizilmiştir.

Çizelge 8- F ve T testi için iki laboratuvarın ölçümleri.

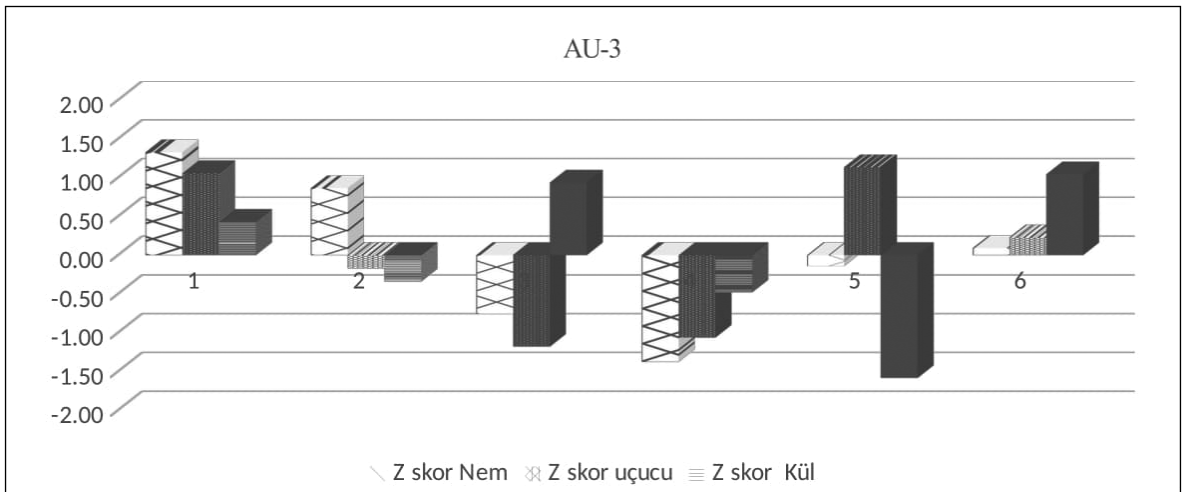
	Laboratuvar 5	Laboratuvar 6
Analiz	Kuru Kül (%)	Kuru Kül (%)
Ortalama	49,2060	51,0729
STD	0,0796	0,3194
Varyans	0,0063	0,1020
F-Test Varyanslar İçin İki Örnek		
	Değişken 1	Değişken 2
Ortalama	49,2060	51,0729
Varyans	0,0063	0,1020
Gözlem	5	5
df	4	4
F	0,0620	
P(F<=f) tek-uçlu	0,0098	
F Kritik iki-uçlu	0,1565	
T - Test: Eşit Varyanslar Varsayarak İki Örnek		
	Değişken 1	Değişken 2
Ortalama	49,2060	51,0729
Varyans	0,0063	0,1020
Gözlem	5	5
Birikimli Varyans	0,054176186	
Öngörülen Ortalama Farkı	0	
df	8	
t Stat	-12,6817	
P(T<=t) tek-uçlu	0,0001	
t Kritik tek-uçlu	1,8595	
P(T<=t) iki-uçlu	0,0001	
t Kritik iki-uçlu	2,3060	



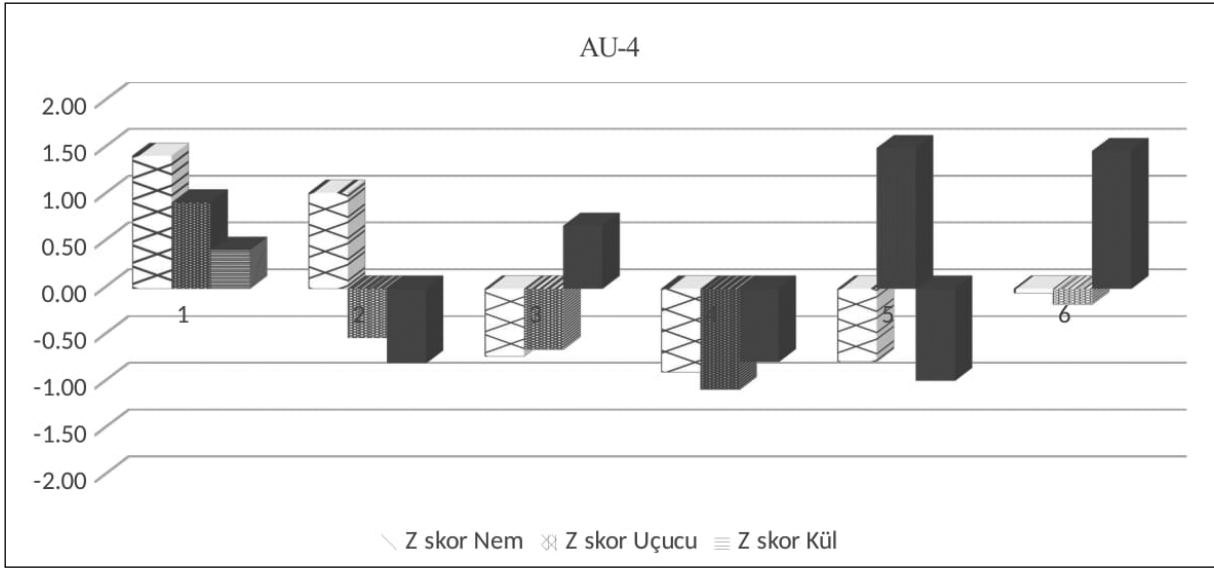
Şekil 11- AU-1 için laboratuvarların nem, kül ve uçucu madde için Z Skor grafiği.



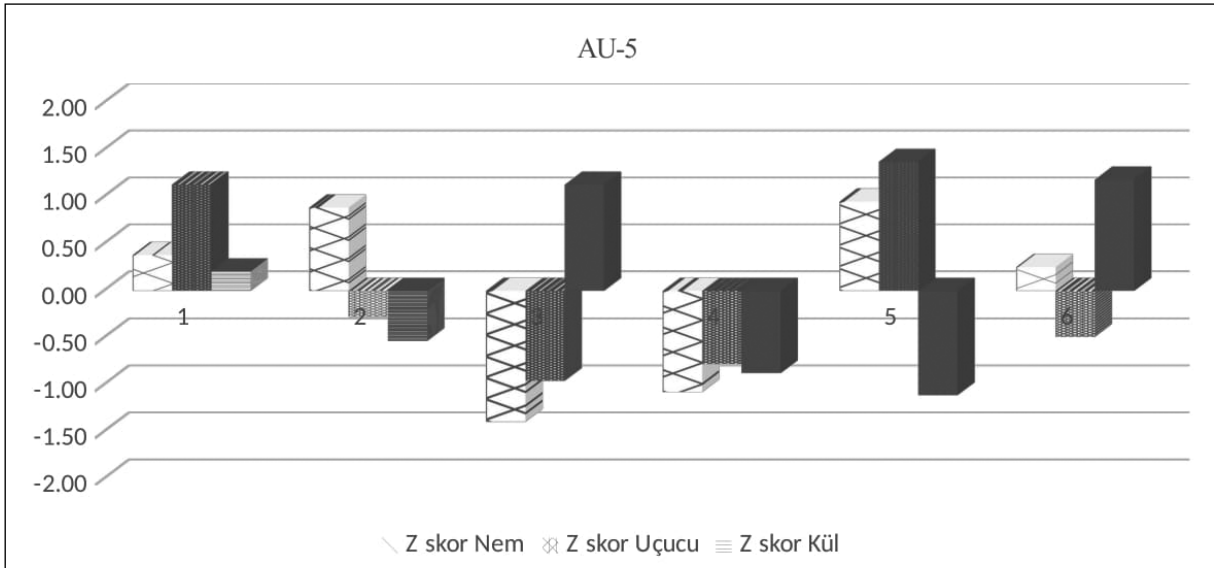
Şekil 12- AU-2 için laboratuvarların nem, kül ve uçucu madde için Z Skor grafiği.



Şekil 13- AU-3 için laboratuvarların nem, kül ve uçucu madde için Z Skor grafiği.



Şekil 14- AU-4 için laboratuvarların nem, kül ve uçucu madde için Z Skor grafiği.



Şekil 15- AU-5 için laboratuvarların nem, kül ve uçucu madde için Z Skor grafiği.

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışma kapsamında alınan örnekler “Afyonkarahisar-Burdur-Isparta-Antalya Kömür Bölgesi Aramaları”, “Trakya Bölgesi Oligosen Havzası Kömür Aramaları” ve “Orta Anadolu Bölgesi Kömür Aramaları” projelerinden gelen kömür örneklerinden seçildi. Alınan bu örneklerin yerli linyitlere uygun özelliklere sahip ve ülkemizin kömürlerini temsil edecek şekilde olmasına dikkat edilmiştir.

Bu sahalardan alınan 20 adet örnek ASTM D 2013 kömür numunesi hazırlama standardına göre hazırlanmıştır. Gerçekleştirilen numune hazırlama prosesinden sonra TGA analizleri yapılarak, örnek sayısı beş adede indirilmiştir. Bu örnekler kaliteliden kalitesize (kül değeri düşük kalori değeri yüksek) göre sıralanarak kodlar verilmiştir. Bu örneklerin homojen hazırlanıp hazırlanmadığı kontrol edilmek için homojenite testleri yapılmıştır. Homojenliği ispatlanan bu örneklerde ideal nem, kül ve uçucu madde miktarlarının belirlenmesi için sıcaklık, analiz

süreleri denenerek ideal sonuçlar üretilmeye hazır hale getirilmiştir.

Bu örnek numunelerde nem analizi için 105 °C olan standart sıcaklık alınmıştır. Bu analiz parametresi numunenin özelliğine göre farklılık göstermediği için literatürde de ve bütün standartlarda da 105 °C de analiz yapıldığı için sıcaklık ve süreleri değiştirilmeden aynı sıcaklık ve analiz süresi kullanılmıştır. Bu parametrenin analizleri tekrarlanabilirlik ve uyarlık limitlerinin belirlenmesi için yapılmıştır. Uçucu madde ve kül değeri için 650 °C, 750 °C, 800 °C, 900 °C ve 950 °C gibi farklı sıcaklıklar ve farklı analiz süreleri denenmiştir. Aynı zamanda kütle miktarlarının analiz sonuçlarına etkisini de görmek için farklı kütle miktarları kullanılarak analizler yapılmıştır. Yapılan tüm analizler paralel çalışılmıştır. Bu beş adet numune, yayında olup da kullanılan ASTM ve ISO standartlarına göre de nem, kül ve uçucu madde analizleri yapılmıştır. Bu analizlerin doğruluğunun yapılması için numuneler beş farklı disiplinde çalışan farklı laboratuvarlara gönderilip analizler birbiriyle kıyaslanarak belirlenen şartların doğruluğu, laboratuvarlar üretilen sonuçların aynı veriler olduğu yapılan istatistiki çalışmalarla ispatlanmıştır.

Tüm numunelerde yapılan analizlerde kullanılan cihazlara göre iki farklı analiz metodu ve linyitler için tekrarlanabilirlik ve uyarlık limitleri belirlenmiştir. İki metot için analiz şartları ve deneylerin nasıl yapılacağı Test Metodu 1 ve Test metodu 2 de detaylı bir şekilde verilmiştir.

Standart Metot geliştirirken ölçümlerimizin doğru yapılıp yapılmadığını kontrol etmek adına, ISO ve ASTM standartlarına göre yapılan analizlerin (nem, kül ve uçucu madde) Z Skor değerleri, karşılaştırma testleri, tekrarlanabilirlik ve uyarlık limit değerleri laboratuvarlar arası karşılaştırma testleri ile yapılmıştır.

Bu çalışmada yerli linyitlere uygun olabilecek metotlar denenmiştir. Uçucu madde ve kül içeriği için; madde miktarlarının değiştirilmesi sonuçları etkilemediği yeni metotların gelişimine uygun olmadığı görülmüştür. Uçucu ve kül parametreleri için

uygun sıcaklıklar tespit edilmiştir. Uçucu için ideal olan sıcaklıklar (900 °C) uygun süre ise 22 dk olarak belirlenmiştir. Sıcaklığın artmasıyla da ASTM ve ISO ya yakın uçucu değerler elde edildiği görülmüştür.

İdeal kül sıcaklığı ve süresinin belirlenmesi için seçilen örneklerde sıcaklık zaman grafikleri çizilmiştir. En uygun sıcaklık 815 °C en uygun süre ise toplamda 3 saat olarak belirlenmiştir. Yerli linyitler için yapılan bu çalışmada sıcaklık ve süreler azaltularak enerjiden ve zamandan tasarruf edilebileceği görülmüştür. Buna ek olarak, yerli kaynağımız olan linyitlerle ilgili ileride yapılacak çalışmalara literatüre katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Ayrıca yapılan çalışmalar, özellikle kalitesi düşük (yüksek kül ve düşük kalorili) yerli linyitlerde sıcaklık ve analiz süresi arttıkça uluslararası yöntem ve standartlardaki ideale yakın değerler elde edildiği görülmüştür. Yüksek kalori düşük kül içerikli Kaliteli kömürlerde ideal değerler, daha düşük sıcaklık ve daha kısa sürelerde analiz elde edildiği görülmektedir.

### **Katkı Belirtme**

Bu çalışma Yerli Linyitlere Uygun Nem, Kül ve Uçucu Madde Analizleri İçin Standart Metot Geliştirilmesi” adlı bu çalışma Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Maden Analizleri ve Teknolojisi (MAT) Dairesi Başkanlığı bünyesindeki proje kapsamında gerçekleştirilmiştir. Bu makalenin geliştirilmesinde katkı koyan Agah KÖKER, Dr. Berna OZANSOY KASAP ve Kömür Birimi personeline teşekkür ederiz.

### **Değinen Belgeler**

- Aygün, A., Yenisoy-Karakaş, S., Duman, I. 2003. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshell and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties, Microporous and Mesoporous Materials 66, 189-195.
- Beker, Ü.G. 1998. Kömür: Özellikleri, Teknolojisi ve Çevre İlişkileri. İTÜ, 785 s.
- Bolat, E., Sağlam, S., Pişkin, S. 1998. Chemical Demineralization of a Turkish High Ash Bituminous Coal, Fuel Proc. Techn. 57, 93-99.

- Hower, J.C., Finkelman, R.B., Eble, C.F., Arnold, B.J. 2022. Understanding coal quality and the critical importance of comprehensive coal analyses. *International Journal of Coal Geology* 263, 104120. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2022.104120>
- Ma, S., Hill, J.O., Heng, S. 1992. A Thermal Analysis Study of the Influence of Exchangeable Cations on the Pyrolysis of Victorian Brown Coal. *Thermochemica Acta* 197, 79-89.
- Medium 2023. <https://medium.com/@ilkerbayri2000/homojenlik-testi-c1d071fd398f>, 7.10.2024
- Önay, Ö. 2021. The Effect of Pyrolysis Temperature on Coprolysis of Lignite and Pistachio Seed in a Fixed-bed Reactor. *International Journal of Geology* 15, 49-52.
- Seçer, A., Hasanoğlu, A. 2020 Tunçbilek Linyitinin Sorgum Biyokütlesi ve Biyokütle Hidrolizati ile Birlikte Gazlaştırılması Süleyman Demirel University Journal of Natural and Applied Sciences Volume 24, Issue 1, 57-63, 2020
- Şentorun, Ç., Küçükbayrak, S. 1996. Effect of Mineral Matter on the Burning Profile of Lignites, *Thermochemica Acta*, Vol. 285, pp.35-46.
- TTK.2023 <https://www.taskomuru.gov.tr> > ttk > 2023/05 2022 yılı taşkömürü sektör raporu Türkiye Taşkömürü Kurumu
- Üçışık Erbilen, S., Şahin, G. 2015. Enerji coğrafyası kapsamında Türkiye’de linyit. *Eastern Geographical Review* 20 (33), 135-160. <https://doi.org/10.17295/dcd.07598>.
- Vorres, K.S. 1984. *Mineral Matter and Ash in Coal*, American Chemical Society.