

## **Kömürde Gaz Birikmesini Kontrol Eden Parametreler-Genel Bakış**

### **The Controlling Parameters of Gas Accumulation in Coalbeds-a Review**

Gülbin GÜRDAL (\*)  
M. Namık YALÇIN (\*\*)

#### **ÖZET**

Son yıllarda, gerçekleştirilen araştırma programları ve geliştirilen yeni üretim teknikleri, neden olduğu grizu patlamaları ile bir sorun olan metan gazının, yeni bir enerji kaynağı olarak değerlendirilmesini gündeme getirmiştir.

Kömür kökenli doğal gaz olarak tanımlanan bu kaynağın değerlendirilmesindeki temel yaklaşım, kömür damarları içinde birikmiş olan metan gazının, açılacak kuyular yardımıyla üretilmesidir. Bu kapsamda, gerek gaz miktarının belirlenebilmesi ve gerekse üretim sürecinin verimli olarak planlanması, birikmenin özelliklerinin bilinmesini zorunlu kılmaktadır.

Bu bildiriye, kendine has gözeneklilik yapısı ve adsorpsiyon yeteneği sonucu aynı zamanda hazne kaya özellikleri taşıyan kömür damarlarında, gaz birikmesini kontrol eden parametreler, özellikle gözeneklilik, gözenek boyut dağılımı ve iç yüzey alanı ile bu parametrelerin ölçümlerinde kullanılan yöntemler anlatılmıştır.

#### **ABSTRACT**

Recent research activities and new production technologies enabled the consideration of coalbed methane which is normally recognized as a hazard to coal mining as an alternative energy resource.

Here is the basic idea the production of methane through deep wells using suitable production techniques. Both for the definition of gas amount and for a realistic planning of the production the related properties of coal as a reservoir which control the gas accumulation have to be known.

In this paper these controlling parameters, particularly porosity, pore size distribution and surface area of coals and methods of their determination are presented.

(\*) Jeoloji Yük. Müh., TÜBİTAK, Marmara Araştırma Merkezi, Yer Bilimleri Bölümü P.K.21 41470 Gebze-KOCAELİ.

(\*\*) Doç.Dr., Jeoloji Yük. Müh., TÜBİTAK, Marmara Araştırma Merkezi, Yer Bilimleri Bölümü P.K.21 41470 Gebze-KOCAELİ.

## 1. GİRİŞ

Petrol ve doğal gaz oluşumuna yönelik araştırmalar, organik madde içeren çökel kayaların, yeterli bir sıcaklıkta belirli bir süre kaldıklarında, organik maddenin geçirdiği bir dizi fiziko-kimyasal değişimler sonucu gaz oluşturdıklarını göstermiştir (1). Benzer şekilde, içindeki mimik kökenli organik madde ile bir ana kaya olarak nitelendirilebilecek kömürde de doğal gaz oluşumu söz konusudur. Kömürlerin gaz oluşturma potansiyeli, kömür miktarının yanısıra, kömürleşme derecesine de bağlıdır. Bir diğer ifade ile gaz oluşumu organik maddenin sıcaklık ve zamana bağlı olarak gelişen olgunluğu ile kontrol edilmektedir. Kömürleşme olayı sırasında; %95 den fazla metan, ayrıca çok düşük miktarlarda yüksek hidrokarbon (etan, propan vb.), %3 den az karbondioksit, nitrojen ve su oluşmaktadır (2).

Kömür klasik ana kayalardan farklı özelliklere sahip olduğundan, oluşan gaz aynı zamanda kömür içinde birikebilmektedir. Bu fark, kömürün kendine has gözenek yapısından kaynaklanmaktadır. Hazne kaya niteliği gösteren kömürlerin gözenek sistemi, özellikle mikrogözenek sistemi, gazın birikmesi ve hareketini denetleyen adsorpsiyon kapasitesi, perméabilite ve difüzyon gibi fiziksel özellikleri, doğrudan etkilemektedir.

Zonguldak Havzasında, sürdürülen çalışmaların ilk sonuçları havzada kömüre bağlı bir doğal gaz potansiyelini desteklemektedir (3,4). Bu çalışmalar çerçevesinde; kömürün miktar ve yayılımının saptanması, gaz oluşumuna potansiyelinin araştırılması, havza gelişiminin modellenmesi ile gazın kömürdeki birikme ve göçmesi gibi araştırma konuları ele alınmaktadır. Bu çalışmada kömür damarlarında gaz birikmesini kontrol eden parametrelerin ve bunların belirlenmesine yönelik yöntemlerin genel bir değerlendirilmesi yapılacaktır.

## 2. KÖMÜRDE DOĞAL GAZ BİRİKMESİNİN MEKANİZMALARI

Kömür içerisinde kapanlanmış metan üç şekilde bulunmaktadır:

- 1) Organik yüzeylerde (kömür yüzeyinde) adsorplanmış gaz molekülleri olarak
- 2) Gözenek ve çatlaklar içerisinde serbest gaz fazı olarak ve
- 3) Gözenek ve çatlak suyu içerisinde erimiş olarak.

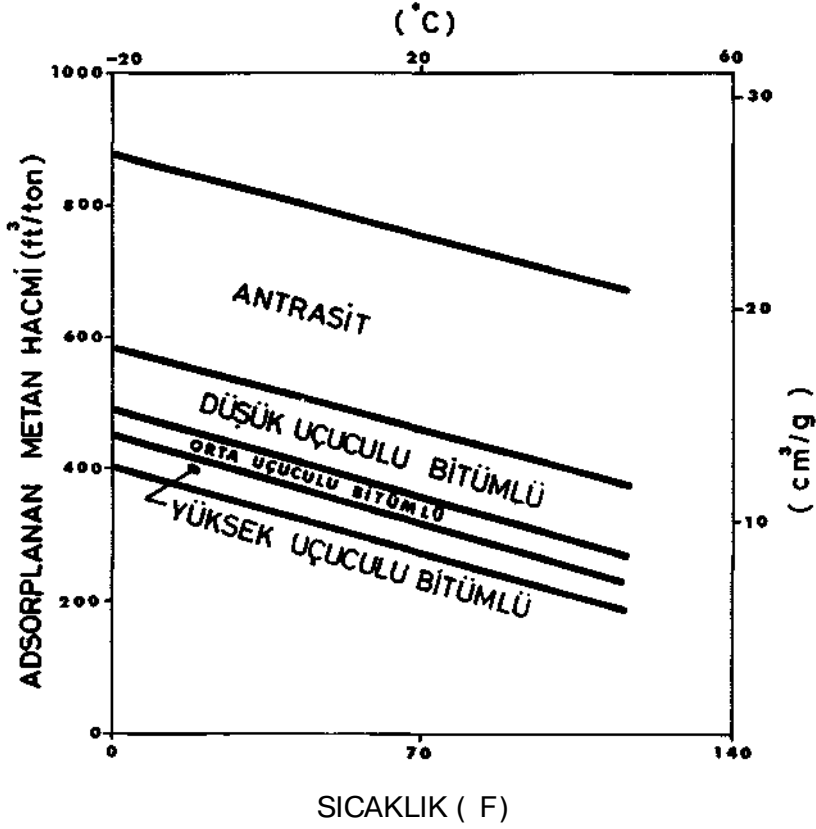
Kömürde oluşan gaz önce adsorpsiyon yoluyla tutulmaktadır. Adsorplama kapasitesinin üzerine çıktığı durumlarda, gaz formasyon suyu içerisinde erimekte ve/veya serbest gaz olarak gözenek ve çatlaklarda birikmektedir.

Hidrokarbonların özellikle metan'ın suda eriyebilirliği basman etkisi ile artarsa da, eriyebilen toplam miktar oldukça düşüktür. Bu, 25° C de 24±1 ppm olarak bulunmuştur (1). Serbest gaz fazı olarak biriken metan ise difüzyon ve göçün etkilerine açık olduğundan, birikmede bu fazın payı da çok büyük değildir. Bu nedenlerle birikmedeki en etkili mekanizmanın adsorpsiyon olduğu söylenebilir.

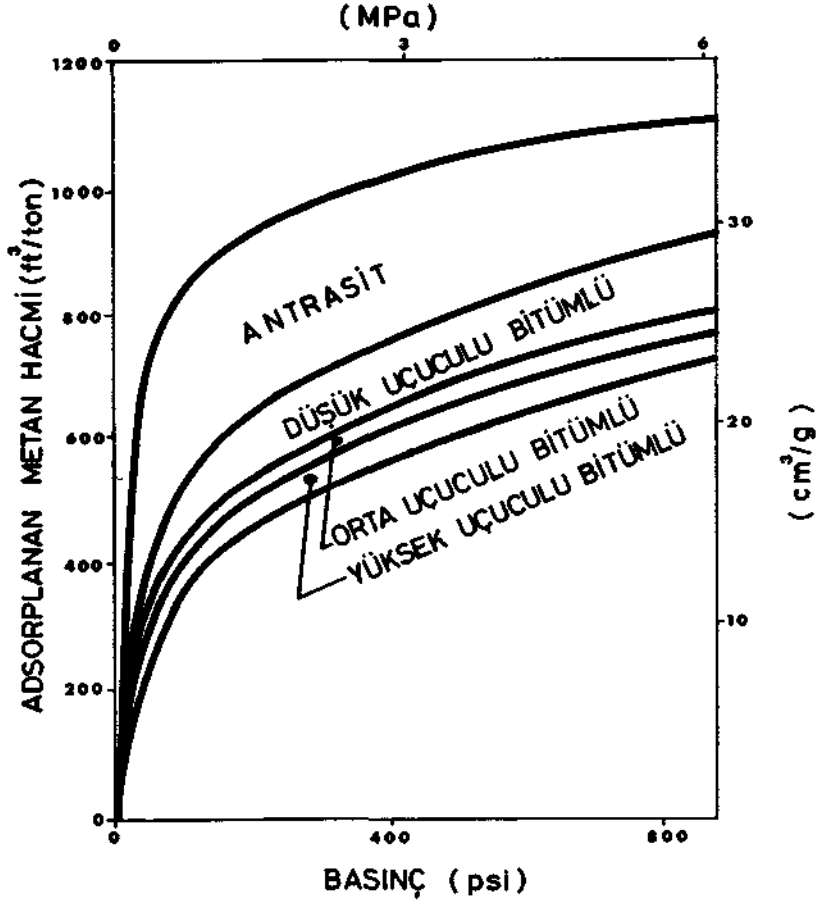
Kömürde adsorpsiyon ile biriken gazın miktarı, içyüzey alanının ölçümü ile hesaplanır. İç yüzey alanı mikrogözenekliliğin bir fonksiyonu olarak gelişmektedir (5). Kömürleşme derecesi, mikrogözenekliliği ve metan adsorpsiyonunu etkilemektedir. Yüksek uçuculu bitümlü kömürlerden, orta-düşük uçuculu bitümlü kömürlere doğru gözeneklilik azalır. Olgunluğun artması ile, örneğin antrasit de gözeneklilik değerleri tekrar yükselmektedir. Adsorpsiyon kapasitesi de buna bağlı olarak değişmektedir (5).

Bunun yanısıra, artan sıcaklık değerleri kömür tarafından adsorplanabülen gaz miktarını düşürür (Şekil 1,2). Yapılan deneyler, 10 mPA sabit basınç ve düşük sıcaklıklarda (29-50°C) adsorplanan metan miktarının, yüksek sıcaklıklarda (100°C) adsorplanan metan miktarından iki kez daha fazla olduğunu göstermiştir. Bu nedenle, olgunluğu yüksek kömürler, özellikle antrasit, düşük ısı akısının bulunduğu bölgelerde büyük bir miktarda adsorplanmış gaz içermektedir.

Adsorbe edilen gaz miktarı iç yüzey alanı ile kontrol edildiğinden, bunu denetleyen kömürün iç yapısına ait özelliklerin ortaya konması, dolayısıyla gözenek hacmi, gözenek boyut dağılımı gibi parametrelerin bilinmesi gerekmektedir.



Şekil 1. Sıcaklığın fonksiyonu olarak adsorplanabülen metan miktarı. (R.R Wyman'dan 1984, (6))



Şekil 2. Basınç ve kömürleşme derecesinin fonksiyonu olarak adsorplanabülen metan miktarı (Kim'den 1977 değiştirilerek,(6))

### 3. KÖMÜRÜN İÇ YAPISI

Kömürün organik ve inorganik büşenlerden oluşan çökel bir kaya olduğu bilinmektedir. Organik büşenlere ait fiziksel ve kimyasal yapılar kömürün farklı özelliklerinden sorumludur.

Polimerik (polymeric) bir karaktere sahip kömürün kimyasal yapısı fiziksel iç yapıyı da etkilemektedir. Özellikle, gözeneklilik, gözenek boyut dağılımı ve yüzey alan gibi fiziksel parametreler büyük ölçüde bu kimyasal yapıdan etkilenmektedir.

### 3.1. Gözeneklilik

Kömürlerde bulunan gözeneklilik, matris (birincil) gözenekliliği ve kırık gözeneklilik^dir. Gözeneklilik kömürlerde (aperature-cavity) kırık-oyuk tip olarak gelişmiştir. Bu karmaşık iç yapının varlığı, düzensiz bağlantılı kanallar ve çeşitli geometrideki boyut ve yönelime sahip oyuklar ile karakterize edilmektedir.

Taramalı Elektron Mikroskobu, (SEM-Scanning Electron Microscope) ile kömürlerin gaz depolama kapasitesi ve iletme yeteneği araştırılmış ve kömürlerin gaz depolama kapasitesi, üç ana gözenek tipinin fonksiyonu olarak belirlenmiştir (6).

#### a- Matris Gözenekliliği (Matrix Porosity)

Kömürlerde gazın çoğunluğu matris gözenek sistem içinde adsorbe edilir. Oldukça küçük olan bu sistem içindeki gazın hareketi difüzyon kurallarıyla denetlenir.

#### b- Piteral Gözenekliliği (Phyteral Porosity)

Piteraller kömürleşmiş bitki fosilleridir. Binoküler ve taramalı elektron mikroskop büyütmelerinde kolayca görülebilirler. Piteraller, özellikle basınç etkisinin bulunmadığı koşullarda % 50 gibi yüksek bir gözenek alanına sahip olabilirler. Bu tür gözeneklilik, basıncı altında oldukça düşmektedir. Piterallerin gözenekliliğe katkıda bulunabilirliği olmasına rağmen, permabiliteye etkileri kuşkuludur.

#### c- Kırık Gözenekliliği (Fracture Porosity)

Kömürde gaz iletimi için kırık gözenekliliği oldukça önemlidir. Genellikle üç grup kırık (cleat) gözlenmektedir. Bunlardan biri genellikle en iyi gelişmiş ve en sürekli olan (face cleat) dir. Diğer kırıkların (butt cleat ve horizontal cleat), gelişimi daha zayıf olmasına rağmen, yine de etkili olabilirler. Geçirgen olan kırıklar arası alan ve kırıkların genişliği, kömürden gaz üretimini kontrol eden önemli parametrelerdir.

Kömürlerde bulunan makrogözeneklilik ve kırıklar, tektonik yükselmeler, ayrışma sonucu veya işletme-esnasında gelişebilir (6). Benzer olgunluk gösteren yüzeye yakın kömürler ile büyük derinliklerdeki kömürlerin gözenekliliği karşılaştırılır. Bunlarda mikrogözenekliliğinin eşit olduğu, daha büyük gözeneklerin ise yüzeye yakın kömürlerde arttığı saptanmıştır. Bu, derinlikle artan basınca bağlı olarak makrogözenekliliğin azalması nedeniyledir.

Kömürlerin gözenekliliği, önemli ölçüde kömürleşme derecesine bağlı olmakla birlikte, maseral bileşiminden de etkilenmektedir. Yüksek uçucum bitümlü kömürlerde yapılan çalışmalar, vitrinitin 20-200 Angstrom boyutlarında iyi gelişmiş bir gözenek yapılaşma, inertinitin ise 50-500 Angstrom arasında oldukça gözenekli sayılabilecek bir yapıya sahip olduğunu göstermiştir (7).

Kömürde gözeneklerin boyut dağılımı oldukça geniş bir spektruma sahiptir. Gözenek boyutlarının bu özelliği gözenekliliğin sınıflandırılarak kullanımını gerektirmiştir.

The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAL)(1972), farklı boyutlardaki gözenekleri şu şekilde sınıflandırmıştır (7).

- 1- makrogözenekler, >500 Angstrom
- 2- mezogözenekler (geçişgözenekleri), 20 - 500 Angstrom arası
- 3- mikrogözenekler, 8 - 20 Angstrom
- 4- altmikrogözenekler, <8 Angstrom

### 3.2. Gözenek Boyut Dağılımı

Gözenek boyut dağılımı ve özellikle mikrogözenek boyut dağılımının doğru olarak saptanmasında en büyük problem, gözenek şekilleri hakkındaki yetersiz bilgiler ve adsorpsiyon verilerine ait belirsizlikler ile ilgilidir.

Gözenek boyut dağılımını belirlemek için gaz adsorpsiyonu (nitrojen ve CO<sub>2</sub>), civa porozimetresi, helyum ve diğer sıvıların yoğunluğu, X ışın ve nötron dağılımı ve elektron mikroskobu gibi farklı yöntemler uygulanmaktadır.

#### 3.2.1, Nitrojen Adsorpsiyonu

-196°C da nitrojen adsorpsiyonu, gözenekleri 100 nm nin (1 Angstrom = 0.1nm) altında olan katı cisimlerin, gözenek boyut ve hacim ölçümlerinde kullanılan bir yöntemdir. Bu uygulamanın güçlüğü, -196°C de difüzyonun oldukça yavaş gelişmesi ve dengeye ulaşmak için uzun bir sürenin gerekmesidir.

#### 3.2.2. Civa porozimetresi

Civa porozimetresi kullanımında prensip, çeşitli sıcaklıklarda uygulanan basınç değişimleri ile katılar içine nüfuz eden civa hacminin belirlenmesidir. Gözenek boyutu Washburn eşitliği ile ilişkilidir. Washburn eşitliği;

$$p = -2 \gamma \cos\theta / r \quad [1]$$

**P** = maximum basınç

**γ** = Cıvanın yüzey gerilimi

**θ** = Civa ve gözenek duvarı arasındaki değme açısıdır.

**θ** = 140° ve **γ** = 480 dyn/cm alınarak yukardaki eşitlik kullanıldığında,  $r = 106/p$  gibi bir ilişki belirlenir.

Gözenek boyut dağılımı için porozimetre verileri yüksek basınçlarda elde edilir. Bu yüksek intrüzyon basınçtan, kömür taneciklerinin kırılmasına ve bazı kapalı gözenek hacimlerinin açılmasına neden olabilmektedir. Ayrıca, kömürün sıkışabilir olması tanecikler arası gözenekliliğin değerlendirilmesinde kısıtlayıcı olmaktadır. Civa, sistemin ancak makrogözeneklerine tesir edebilmektedir, oysa helyum ile yapılan çalışmalarda makro ve mikro gözenek boyutlarına ait veriler elde edilebilmektedir.

Gan vd.(8) leri deneysel verileri kullanarak, gözenek hacminin gözenek boyutlarına göre dağılımını şu şekilde belirlemiştir:

- Toplam açık gözenek hacmi (VT), helyum ve civa yoğunluklarından hesap edilebilir.
- 300 Angstrom dan büyük gözeneklerin hacmi (V-), civa porozimetresi kullanılarak
- 300-12 Angstrom boyutlarındaki gözeneklerin hacmi (V<sub>1</sub>), nitrojen izotermelerinin adsorpsiyon değerleri kullanılarak
- 12 Angströmden küçük gözeneklerin hacmi (V<sub>2</sub> ise,

$$V_3 = V_T - (V_1 + V_2) \quad [2]$$

bağıntısı ile bulunabilir. Bu yolla elde edilen sonuçlar, değişik olgunluktaki kömürler için şu şekilde gruplandırılmıştır:

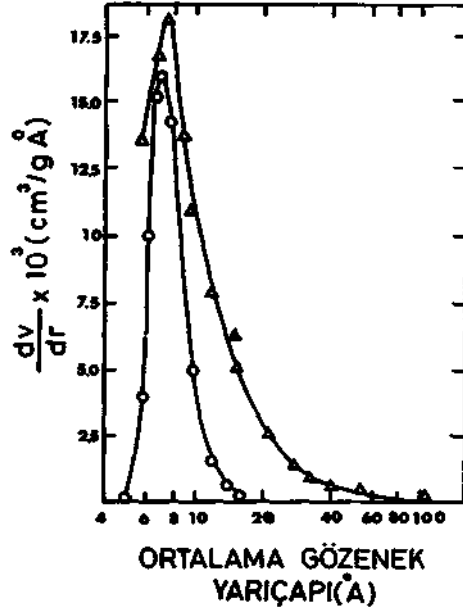
- a) Karbon içeriği s % 75 olan kömürlerde gözeneklilik, çoğunlukla makrogözeneklerden
- b) % 75-84 karbon içerikli kömürlerde makrogözenekler ve geçiş gözeneklerinden ve
- c) % 85-91 karbon değerlerinde ise çoğunlukla mikrogözeneklerden oluşmaktadır.

### 3.2.3. Karbondioksit (CO<sub>2</sub>) Adsorpsiyonu

25°C de CO<sub>2</sub>, adsorpsiyon izotermeleri kullanılarak, kömürlerin gözenek boyut dağılımı ve mikrogözeneklerin efektif yüzey alanı belirlenebilmektedir (Şekil 3). -78°C de CO<sub>2</sub>, adsorpsiyon izotermeleri kullanılarak belirlenen toplam yüzey alanları ile mikrogözenek alanları arasında bir uyum vardır. Bu uyum kömürlerde toplam yüzey alanlarının mikrogözenek alanlarına bağlı olarak geliştiği göstermektedir (8).

Benzen ve karbondioksit adsorpsiyon verileri, Dubinin eşitliğine uygulanmıştır (9,10). Buna göre yapılan farklı bir gözenek boyut dağılımının sınıflaması şöyledir:

- 1- Mikrogözenekler (gözenek boyutları 20 Angström den küçük)
- 2- Geçiş gözenekleri (gözenek boyutu 20 - 200 Angstrom arasında)
- 3- Makrogözenekler (gözenek boyutları 200 Angström den büyük)



Şekil 3. CO, adsorpsiyon izotermelerinden elde edilen gözenek boyut dağılımı, o Medek's yöntemi, A danstan ve Inkle/s yöntemi (Debelak ve Shrodot 1979.(9)).

### 3.2.4. SAXS ve TEM

Düşük açılı X-ışın dağılımı (SAXS) ve Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM), kömürlerdeki gözenekliliğin saptanmasında genel gaz adsorpsiyonu ve yoğunluk ölçümleri yöntemlerinin yanısıra, yaygın olarak kullanılmaktadır. Transmisyon Elektron Mikroskopunun diğer yöntemlere göre avantajı, gözeneklerin geometrik özelliklerinin doğrudan gözlemlenebilmesi ve bu yolla özel maseraller ile gözenek dağılım ilişkilerinin belirlenebilmesidir. Ayrıca, elektron mikroskopların in sağladığı yüksek büyütmelerde mikro yapıların gözlenmesi mümkündür ve gelişen teknik ile örnek hazırlama metodları bu yöntemin kullanımını kolaylaştırmaktadır.

SAXS (Düşük açılı X-ışın dağılımı) ve Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM) ile gözenek boyut dağılım değerleri,

- <2 nm değerler için, mikrogözenekler
- 2-50 nm arası, geçiş gözenekleri ve
- >50 nm den büyük değerler, makrogözenekler olarak belirlenmiştir.



### 3.2.5. Metanol Adsorpsiyonu

20°C de metanol adsorpsiyon izotermleri, karbon içeriği % 64-91 arasında değişen kömürlerde, mikrogözeneklerdeki yüzey alan ve gözenek hacim dağılımını belirlemek için kullanılır. Gözenek boyut dağılımlarından hesaplanan mikrogözeneklerin yüzey alan değerleri PD (Polanyi-Dubin) ve BET (Brunauer-Emmett- Teller) eşitliklerinden hesaplanan alanlar ile oldukça uyumludur. Saptanan mikrogözeneklerin boyutları 5.5-6.8 Angstrom arasında değişmektedir.

## 33. iç Yüzey Alanı

Kömürlerin iç yüzey alanları; kömürlerin sıvılarla etkileşimi esnasında gelişen ısının ölçülmesi, adsorplanan gaz veya buhar miktarlarının sıcaklık ve basıncın fonksiyonu olarak elde edilmesi, düşük açılarda X-ışın dağılımı ve nükleer manyetik rezonans spektroskopisi gibi yöntemlerle belirlenmektedir.

### 3.3.1. Islatma Isısı

Kömürün iç yüzey alanını belirlemek için kullanılan en eski yöntem ıslatma ısısının ölçümüne dayanmaktadır. Bu yöntem, gazı alınmış katı bir numunenin metanol gibi bir sıvı içine batırıldığında yüzey alanının ıslanması ve sistemin sıcaklığının yükselmesi prensibine dayanır. Kömür, metanol gibi sıvı içine daldırıldığında şişmeye başlar. Şişme işlemi endotermik bir olaydır. Bununla birlikte, kömür yüzeyi ve sıvı arasındaki etkileşimin tesiri ile daha fazla bir enerji ekzotermik olarak gelişir. Bu etkileşimin sonucu ıslatma ısısı olarak belirlenir. Sıcaklığın artması, sıvı tarafından ıslatılan toplam yüzey alanının büyüklüğü ile doğru orantılıdır.

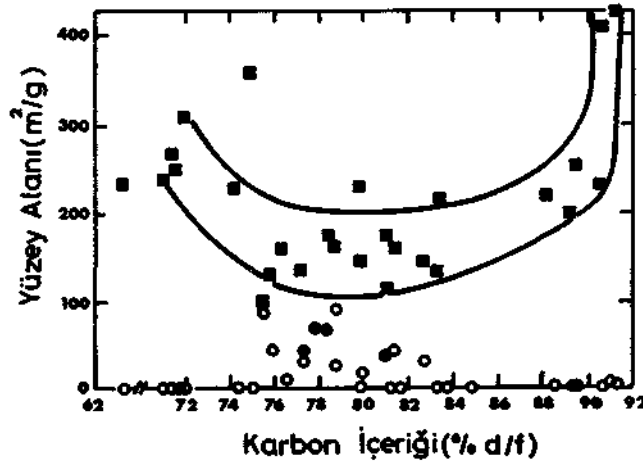
Kömürlerin yüzey alanlarını belirlemek için metanol'un tercih edilmesinin nedeni moleküllerinin küçüklüğü ve ıslanma ısısına hızla ulaşabilmesidir. Çalışmalar, ıslanma ısısının % 95 nin ilk 10 dakika ve % 90 nın ise 25 dakikada geliştiğini göstermiştir(II). Bununla birlikte metanolün hidroksil grubu ile kömür yüzeyindeki oksijen içeren fonksiyonel gruplar arasında özel bir etkileşim söz konusudur (9-12) . Bu etkileşim yeni yüzey alanları yaratmaktadır . Ayrıca, ıslanmanın fiziksel ısısı, metanol-kömür etkileşimi sonucu gelişen ısının artmasına neden olmakta ve birim alan için açığa çıkan ısı, kömürdeki oksijen içeren fonksiyonel grupların konsantrasyonuna ve kömürleşme derecesine bağlı olarak gelişmektedir. Bu tür olumsuz nedenlerden dolayı, geçmişte yaygın olarak kullanılan bu yöntem artık kullanılmamaktadır.

### 33.2. Gaz Adsorpsiyonu

Gaz adsorpsiyonundan yararlanarak yüzey alanını saptamak için çeşitli yöntemler önerilmiştir. Yüzey alanının belirlenmesinde, öncelikle sorbentin yüzeyini tek bir tabaka ile kaplamak için gereken molekül sayısının bulunması gerekir. Eğer bu büyüklük tek bir molekülün adsorpsiyonu ile işgal edilen alanla çarpılırsa, yüzey alanı elde edilir (Şekil 4.).

BET (Brunauer - Emmett - Teller), DP (Dubinin - Polanyi) ve Langmuir gibi farklı teoriler içiyüzey alanı ölçümleri için kullanılmıştır. Teorilerin kullanımı ile elde edilen yüzey alanı

değerlerindeki farklılıklar şöyle açıklanabilir. Nitrojen (Azot) izotermi ve BET eşitliği kullanımı ile belirlenen yüzey alan değerleri, beklenen değerlerden daha düşüktür. Çünkü, N- adsorpsiyonu ile kömürün sadece makro, geçiş ve nispeten büyük olan mikrogözeneklerinin yüzey alanı ölçülebilmektedir. Bir başka tanımla 5 Angströmden daha büyük olan gözeneklerin oluşturduğu bir yüzey alanı söz konusudur (9). Nitrojen molekülleri, aktive olmuş difüzyon prosesi ve/veya gözeneklerin büzülmesi nedeniyle mikrogözenek sistemine girememektedir.



Şekil 4. Kömürlerin karbon içeriklerine göre farklılaşan N, ve CO, yüzey alan değerleri o, N-; (Gan,1972) m CO<sub>2</sub>; •, N<sub>2</sub> (Nandi ve Walker 1972,(9))

Günümüzde en çok kullanılan yöntem oda sıcaklığındaki (10° C veya 25° C) karbondioksit adsorpsiyonu ve Dubinin-Polonyi (DP) denklemine dayanmaktadır. Karbondioksit (CO<sub>2</sub>) kullanılarak yapılan çalışmalar ile daha büyük yüzey alanları saptanmış ve tüm yüzeylere CO<sub>2</sub> in girebildiği sonucuna varılmıştır (9,10).

Dubinin-Polonyi denklemi kullanılarak adsorplanan gaz hacmi şu şekilde bulunmaktadır.

$$\text{Log}(V) = \text{log}V_s - \frac{0.434BT^2}{\beta} * \left(\text{log} \frac{P_s}{P}\right)^2 \quad [3]$$

- P = Denge basıncı
- V = Mikrogözenek kapasitesi
- P<sub>s</sub> = Adsorbantın doymuşluk buhar basıncı
- β = Adsorbantın ilgi katsayısı
- T = Adsorpsiyon sıcaklığı
- V = Denge basıncında adsorplanan miktar
- B = Bir sabit

Kömür damarlarının gaz içeriklerinin deneysel ölçümler yapılarak hesaplanamadığı durumlarda, Langmuir eşitliği adlı ampirik bir bağıntı kullanılır. Bu eşitlik kullanılırken, damarların nem, kül, sabit karbon ve uçucu madde miktarları ile sahanın sıcaklık ve basınç değerlerinin saptanması gerekmektedir.

Karbon içerikleri % 72.7 ve % 95.2 oranında değişen kömürlerde, 20 C° de su adsorpsiyon izotermelerinden yararlanılarak da yüzey alan ölçümleri yapılmıştır. Bulunan değerler, CO- ile saptanan yüzey alan değerlerinden daha düşüktür. Bu, su ve CO<sub>2</sub> moleküllerinin adsorpsiyon kuvvetleri arasındaki farktan kaynaklanmaktadır. Bir karbon yüzeyi uçucu madde ve inorganik bileşenler olmaksızın hidrofobik doğadadır (9). Bunlar su moleküllerinin adsorpsiyonunda kuvveti minimize etmektedir. Bu yüzden karbon yüzeylerinin büyüklüğü su adsorpsiyonunda ikincil bir rol oynamaktadır.

### 3.3.3. Küçük Açılı X-Işın Dağılımı (SAXS)

Kömürlerin yüzey alanı ölçümlerinde SAXS tekniğinin kullanıldığı çalışmalar da gerçekleştirilmiştir (9,10). Bu yöntemde, gözenek boyutlarının bir sınırlaması söz konusu değildir. Çünkü X-ışınları gözenek çapını belirleyebilmektedir.

X-Işın dağılımı, incelenen örneğin farklı bölgelerinde elektron yoğunluğundaki değişimlerden etkilenir. Işın dağılımı, gözenek ve mineral bileşenlerde birbirinden bağımsız gelişir. Mineral maddelerin ışın dağılımına etkileri oldukça az ve ihmal edilebilir düzeydedir.

SAXS ve gaz adsorpsiyon ölçümlerine dayanan yüzey alan değerleri karşılaştırıldığında, farklı yorumlara neden olabilecek sonuçlar elde edilmiştir. Farkların çoğunun kömürleşme derecesinin bir fonksiyonu olan gözenek yapısından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır (9).

### 3.3.4. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi

Isı kapasitesi, moleküler hareketin nükleer manyetik rezonans gözlemleri, kömürlerdeki suyun donma noktası gibi konular farklı kömür tipleri için çalışılmıştır (10,11). Değişik sıcaklıklardaki ısı kapasitesi ölçümlerinden, farklı olgunluktaki kömürlerin değişen oranlarda "donabilen" ve "donmayan" su içerdikleri saptanmıştır. Ayrıca, kömürün yüzey alanı ile "donmayan" su miktarı arasında bir orantının bulunması gerektiği tartışılmıştır. Nükleer manyetik rezonans gözlemleri ile yan bitümlü ve linyit örnekleri için elde edilen yüzey alan değerleri, (CO<sub>2</sub>) ile belirlenen yüzey alan değerlerinden yüksektir. Farklılığın nedeninin, düşük dereceli kömürlerin nem içeriklerinin gaz adsorpsiyonu ölçümlerine olan etkisi ve tüm suyun sadece gözeneklerde değil, bir miktarının da organik yapılarda bulunmasının olabileceği belirtilmiştir (10).

## 4. SONUÇLAR

Kömür damarlarında gaz birikmesinin en etkili mekanizması adsorpsiyondur. Diğer mekanizmalardan suda erime, çok küçük miktarlar için söz konusudur. Serbest gaz fazındaki birikmeler ise, makrogözenekler ile kırık ve çatlaklara bağlı boşluklarda bulunur. Bu tür birikmelerin boyutları oluşan gaz miktarı ve örtü kayanın etkinliğiyle denetlenir.

Adsorpsiyon, kömürlerin yüzey alan büyüklüğü ile doğru orantılı olduğundan, bunu belirleyen gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımı gibi özelliklerin ölçümü, adsorpsiyon kapasitesinin saptanması için gereklidir.

Bu amaçla çok sayıda yöntem kullanılmakta ise de, uygulamalar bu parametrelere ait kesin ve tek bir doğru değerin her koşulda elde edilemediğini göstermiştir. Bu nedenle, uygun yöntemin seçimi önemlidir. Ayrıca, farklı yöntemlerin birlikte kullanılmasının ve sonuçlarının karşılaştırılmasının da yarar büyüktür. Kömürlere ait bu parametrelerle ilgili veriler değerlendirilirken, kullanılan örnek hazırlama yöntemleri ile ölçümlerin gerçekleştiği koşullar mutlaka göz önüne alınmalıdır.

Zonguldak Havzası'nda kömür kökenli doğal gaz potansiyelinin belirlenmesi amacıyla sürdürülen çalışmalar kapsamında; tanıtılan yöntemler kullanılarak gaz birikmesini denetleyen parametrelerin belirlenmesi çalışmalarına başlanmıştır.

#### KAYNAKLAR

1. TİSSOT, B.P. and WELTE, D.H, Petroleum Formation and Occurrence, Springer, Berlin, 2nded\, 1984, 699 pp.
2. GRAY, L, Reservoir Engineering in Coal Seams: Part 1- The Physical Process of Gas Storage and Movement in Coal Seams; SPE Reservoir Engineering, Feb. 1987, p.28-34.
3. YALÇIN, M.N, Kömür Kökenli Doğal Gaz., Türkiye 7. Kömür Kongresi Bildiriler Kitabı/TMMOB Maden Mühendisleri Odası Zonguldak Şubesi, 1990, p.245-260.
4. YALÇIN, M.N., Geology and Coal Occurrence of Zonguldak Basin as a Potential Source for Coalbed Methane; Annual Convention, AAPG, Dallas, Texas, U.S.A., Am.Assoc.Pet.Geol.Bull., 1991, p.697
5. MAHAJAN, O.P., and WALKER, P.L., DOE Tech. Rep.FE.2030-TR7, 1978, p.4-51
6. WYMAN, R.E., Gas Resources in Elmworth Coal Seams Elmworth, Case Study of a Deep Basin Gas Field, ed., John A. Masters., Case study of a Deep Basin Gas Field, AAPG Memoir 38, p.173-187.
7. RIGTHMIRE, C.T., Coalbed Methane Reseource; Coalbed Methane Reseources of the United States, Rightmire, CT., Eddy, C.E. and Kirr, J.N., AAPG Studies Geology Series # 17, 1984, p.114.
8. SHARKEY, A.G, and McCARTNEY, J.T., Physical properties of Coal and Products; Chemistry of Coal Utilization, Martin A. Elliot., ed., 1981, p. 173-186.
9. MAHAJAN, O.P., and WALKER, P.L, Porosity of Coals and Coal Products; Analytical Methods For Coal and Coal Products, Vol.1, 1978, p. 125-160.
10. GRIME, W.R., The Physical Structure of coal ; Coal Science., Voll., Martin L. Gorbaty, John W. Larsen, Irving Wender ., ed., 1982, p.21-43
11. MAHAJAN, O.P., Coal Porosity, Coal Structure, Robert A. Meyers., ed., 1982, p.51-84.
12. KÜÇÜKBAYRAK, S., KADIOĞLU, E., KEMAL, M, Kömürün Fiziksel ve Diğer Bazı Teknolojik Özellikleri; Kömür, Orhan Kural., ed., 1991, p.75-97.