



**KANGAL LİNYİTİ İLE FINDIK KABUĞU
KARIŞIMLARININ SABİT YATAKTA YAKILMASI**

Seda YILDIRIM

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Melek YILGIN

AĞUSTOS-2017

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KANGAL LİNYİTİ İLE FINDIK KABUĞU
KARIŞIMLARININ SABİT YATAKTA YAKILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Seda YILDIRIM

121118107

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih :10.08.2017

Tezin Savunulduğu Tarih :23.08.2017

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Melek YILGIN (F.Ü)

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Dursun PEHLİVAN (F.Ü)

Prof. Dr. Hüseyin KARACA (İ.Ü)

AĞUSTOS-2017

ÖNSÖZ

"Kangal Linyiti ile Fındık Kabuğu Karışımlarının Sabit Yatakta Yakılması" yüksek lisans tezimde bana öncülük eden, yol gösteren ve her türlü yardımı benden esirgemeyen kıymetli hocam Yrd.Doç. Dr. Melek YILGIN' a, 1992 yılında sabit yatak yakma sistemini tasarlamış değerli hocam Prof. Dr. Dursun PEHLİVAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Laboratuar çalışmalarında bana yardımcı olan Makina Mühendisliği Bölümünden Şef Şerif GÖRGÜN, Teknisyen Mustafa TURAN ve Elektirik Teknikeri Mehmet GÖKÇAL'a teşekkür ederim. Ayrıca maddi manevi her türlü desteklerini hayatım boyunca hissettiğim aileme en içten şükranlarımı sunarım.

Bu çalışmayı, Yüksek Lisans Tezi Araştırma Projesi (Proje no: MF.16.14) kapsamında destekleyen "Fırat Üniversitesi - Bilimsel Araştırma Projeleri (FÜBAP)" birimine teşekkür ederim.

Seda YILDIRIM

Elazığ-2017

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET.....	IV
ABSTRACT.....	VI
ŞEKİLLER LİSTESİ	VIII
TABLolar LİSTESİ	IX
1.GİRİŞ.....	1
2. BİYOKÜTLE	4
2.1. Biyokütlenin Bileşimi	4
2.2. Biyokütle Enerjisinin Kaynakları.....	6
2.2.1 Bitkisel kaynaklar	6
2.2.2. Hayvansal atıklar	7
2.2.3. Endüstri ve şehir atıkları.....	7
2.3. Biyokütle Enerjisinin Avantaj ve Dezavantajları.....	7
2.4. Biyokütle Dönüşüm Teknolojileri.....	8
2.4.1. Biyokütlenin yanması	8
2.5. Dünyada ve Türkiye'de Biyokütle Enerjisi	11
3. KÖMÜR	15
3.1. Kömürün Oluşumu ve Sınıflandırılması	15
3.2. Kömürün Moleküler Yapısı	16
3.3. Kömürün İçerdiği Organik Materyal Dışındaki Bileşenler.....	16
3.4. Kömürün Yanma Mekizması	18
3.4.1. Yanma işlemi süresince kömürün parçalanması.....	20
3.4.2. Karbonun yanması ve gazlaşması.....	21
3.4.3. Fazlar arası ısı transferi.....	22
3.4.4. Gaz fazın radyasyonu	23
3.4.5. Sabit yatağa karşı basınç düşüşü.....	25
4. YAKMA SİSTEMLERİ.....	27
4.1. Sabit Yatakta Yakma Sistemleri	27
4.2. Akışkan Yatakta Yakma Sistemleri	28

4.2.1. Kabarcıklı akışkan yataklı kazanlar.....	29
4.2.2. Dolaşimli akışkan yataklı kazanlar	30
4.3. Pulverize yakıt yakma sistemi.....	31
5. LİTERATÜR TARAMASI.....	33
6. DENEYSEL ÇALIŞMA.....	36
6.1. Örneklerin Hazırlanması ve Analizler	36
6.2. Deney düzeneği.....	37
6.3. Yakma deneyleri	39
7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	41
7.1. Yanma Davranışı.....	44
7.2. Baca Gazı Emisyonu	48
7.2.1. Karbondioksit emisyonu	48
7.2.2. Kükürt dioksit emisyonu	49
7.2.3. NO ve NO _x emisyonu	51
SONUÇLAR.....	55
KAYNAKLAR.....	57
EKLER.....	63
ÖZGEÇMİŞ	67

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KANGAL LİNYİTİ İLE FINDIK KABUĞU KARIŞIMLARININ SABİT YATAKTA YAKILMASI

Seda YILDIRIM

Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
2017,66

Kömürün günümüzde ve gelecekte elektrik üretiminde etkili bir yakıt olacağı açıktır. Ancak kömürün yanma sırasında hava kirliliğini oluşturan kükürt oksitler ile azot oksitlerin yanı sıra sera gazı emisyonları da (CO_2 , CH_4 gibi) önemli bir sorun oluşturmaktadır. Çevre kirliliğine sebep olan bu gazların azaltılmasında daha az maliyetli yöntem kömürün biyokütle ile birlikte yakılmasıdır. Çevre kirliliği yönünden bu gazların azaltılması ve kömür rezervleri göz önüne alındığında biyokütlenin mevcut potansiyeli de dikkate alındığında alternatif bir yakıt olarak kullanılabilir.

Ülkemizde düşük değerli linyit rezervlerinin fazla olması nedeni ile yakma sistemlerinde bu kömürlerin kullanımı kömürden enerji üretim verimini düşürmekte ve çevre kirliliğine neden olmaktadır. Türkiye'nin tarım ülkesi olması nedeni ile biyokütle potansiyeli göz önüne alındığında biyokütle ile düşük değerli linyitlerin birlikte yakılması çevre kirliliğinin ve linyit rezervlerimizin korunması açısından gereklidir. Yakma sistemlerinin ticari boyutta tasarımı için kömür-biyokütle karışımlarının yanma davranışlarının ve baca gazı emisyonlarının incelenmesi önemlidir.

Bu çalışmada, Kangal linyiti ile fındık kabuğunun karışım halinde sabit yatak yakma sisteminde birlikte yakılması araştırıldı. Linyite belirli oranlarda biyokütle ilave edilerek hazırlanan karışımların sabit yatak yakma sisteminde yanma davranışı üzerine sıcaklığın ve

biyokütlenin etkisi ortaya konuldu. Birlikte yakma deneylerinde uçucu maddenin ve karbonun yanma süreleri ile yanma hızları belirlendi. Aynı zamanda yanma sırasında karbon dioksit, kükürt dioksit ve azot oksit emisyonları da ölçüldü.

Ham yakıtlar (%100 linyit ve %100 biyokütle) ile karışımların (%25, %50 ve %75 biyokütle içeren) alev görülme sürelerinin sıcaklık ile azaldığı belirlendi. Karışımların tutuşma sürelerinin karışım içerisindeki biyokütle oranına bağlı olarak azaldığı görüldü. Ham yakıtlar ile karışımların uçucu madde yanma süresi ile uçucu madde yanma hızları arasında ilişki olmadığı ve bu iki yakıtın uçucu madde ayrılma periyodunda biri birini etkilediği sonucuna varıldı. Ham yakıtlar ile karışımların karbon yanma sürelerinin sıcaklık ile azaldığı, karbon yanma hızlarının sıcaklık ile arttığı ve karışımların karbon yanma hızlarının ham yakıtlardan yüksek olduğu görüldü. Karışımındaki linyit oranındaki artışa bağlı olarak yanmamış karbon miktarının yüksek olduğu tespit edildi.

Ham linyitin tek başına yakılması sırasında SO_2 emisyonun biyokütleden yüksek olduğu, biyokütle ile birlikte yakıldığında bu gazın emisyonun biyokütleden dolayı azaldığı görüldü. Yanma sırasında CO_2 emisyonun ham biyoküttele ve karışımlarda yüksek olduğu belirlendi. Biyokütle ile linyitin yapısal farklılıkları nedeni ile NO emisyonunun biyoküttele ve karışımlarda ham yakıtlardan yüksek olduğu gözlemlendi.

Anahtar Kelimeler: Kangal Linyiti, Fındık Kabuğu, Birlikte Yakma, Sabit Yatak

ABSTRACT

Master Thesis

Combustion of Blends of Kangal Lignite and Hazelnut Shells in a Fixed bed

Seda YILDIRIM

Firat University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemical Engineering

2017, 66

It is clear that coal will be an effective fuel in electricity generation today and in the future. However, apart from sulphur oxides and nitrogen oxides which cause air pollution during coal combustion, greenhouse gas emissions (such as CO₂, CH₄) are also important problems. The cost effective method in decreasing these gases which cause air pollution is combustion of coal together with biomass. Decreasing these gases due to air pollution, biomass can be an alternative fuel considering its potential in regard of coal reserves.

Since there are a lot of low value lignite reserves in our country, using these coals in combustion systems decrease energy generation efficiency and causes air pollution. Considering biomass potential of Turkey as an agricultural country, combustion of low value lignite together with biomass is necessary for preventing air pollution and protecting lignite reserves. For commercial design of combustion systems, it is important to analyze combustion behaviours of coal-biomass blends and flue gas emissions.

In this study combustion of Kangal lignite together with hazelnut shell in fixed bed combustion system was analyzed. The effect of temperature and biomass on fixed bed combustion was analyzed when a specific amount of biomass is included in lignite. In co-combustion experiments, combustion times and rates of volatiles and carbon were determined. At the same time, carbon dioxide, sulphur dioxide and nitrogen oxide emissions were also measured during combustion.

It was observed that flame times of raw fuels (100% lignite and 100% biomass) and blends (including 25%, 50% and 75% biomass) decreased with temperature. It was observed that ignition times of blends decreased depending on the biomass ratio. It was concluded that there was no relation between volatiles combustion times and combustion rate of raw fuel and blends and these two fuels have effected each other in volatiles evolution period. It was observed that carbon combustion times of raw fuels and blends decreased with temperature, carbon combustion rates increased with temperature, and carbon combustion rate of blends were higher than raw fuels. Depending on the increase of in lignite ratio in the blend, it was determined that unburned carbon amount is high.

It was observed that SO₂ emissions were higher than biomass during combustion of single raw lignite, and this decreased due to when it is burned together with biomass. It was determined that CO₂ emissions were high in raw biomass and in blends during combustion. It was observed that NO emissions were higher in biomass and blend compared to raw fuel due to structural differences of biomass and lignite.

Key words: Kangal lignite, Hazelnut shell, Co-combustion, Fixed bed

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Bitki hücre duvarı ve lignoselülozik biyokütlenin bileşenleri	5
Şekil 2.2. Teorik alev sıcaklığının odunun nem içeriği ve fazla hava miktarına göre değişimi.....	9
Şekil 2.3. Selülozun piroliz ve yanma reaksiyonları.....	10
Şekil 2.4. Biyokütlenin yanma süreçleri.....	11
Şekil 3.1. Given tarafından kömür için önerilen model yapı.....	16
Şekil 3.2. Kömürün yanma mekanizmasının şematik gösterimi.	19
Şekil 3.3. Sabit yatağa karşı basınç düşüşü	25
Şekil 4.1. Temel yakma sistemleri.	28
Şekil 4.2. Sabit yataklı yakıcılar	28
Şekil 4.3. Kabarcıklı akışkan yataklı kazan.....	30
Şekil 4.4. Dolaşımli akışkan yataklı kazanın şematik gösterimi	31
Şekil 4.5. Doğrudan toz kömür yakma sistemi.....	32
Şekil 6.1. (a) ASTM elek sistemi (b) Mettler LJ 16 Nem tayin cihazı.....	36
Şekil 6.2. Sabit yatak yakma sistemi	38
Şekil 6.3. Testo 340 baca gazı ölçüm cihazı ve probu	38
Şekil 7.1. Ham yakıtlar ile karışımların 600 ve 650 °C sıcaklıklarda zamanla ağırlık değişimleri.....	42
Şekil 7.2. Ham yakıtlar ile karışımların 700, 750 ve 800 °C sıcaklıklarda zamanla ağırlık değişimleri.....	43
Şekil 7.3. Ham yakıtlar ile karışımların CO ₂ konsantrasyonu.....	48
Şekil 7.4. Ham yakıtlar ile karışımların CO ₂ konsantrasyonu.....	49
Şekil 7.5. Ham yakıtlar ile karışımların SO ₂ konsantrasyonu	50
Şekil 7.6. Ham yakıtlar ile karışımların SO ₂ konsantrasyonu	51
Şekil 7.7. Ham örnekler ile karışımların 600 °C'deki NO ve NO _x konsantrasyonu	52
Şekil 7.8. Ham örnekler ile karışımların 700 °C'deki NO ve NO _x konsantrasyonu	52
Şekil 7.9. Ham örnekler ile karışımların 800 °C'deki NO ve NO _x konsantrasyonu	52

TABLolar LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1. Saman ve odundaki hemiselüloz, selüloz ve lignin miktarları.....	5
Tablo 2.2. Bazı lignoselülozik materyallerin kimyasal bileşimleri	6
Tablo 2.3. Biyokütle çevrim yöntemleri, elde edilen yakıtlar ve uygulama alanları	8
Tablo 2.4. Gelişmekte olan ülkelerde pişirme ve ısınma için biyoyakıt kullanan insan sayısı	12
Tablo 2.5. Bazı gelişmekte olan ülkelerin 2010 yılındaki yakacak odun miktarı ile tüketim miktarı.....	12
Tablo 2.6. Dünya elektrik üretiminin kaynaklara göre dağılımı	13
Tablo 2.7. Türkiye'nin 2013 yılındaki yıllık biyokütle enerjisi	14
Tablo 2.8. Türkiye’de yapımı tamamlanan biyokütle ve atık yakıt kaynaklı elektrik üretim tesisleri.....	14
Tablo 2.9. Türkiye’de mevcut ve planlanmış biyokütle enerji potansiyeli	14
Tablo 3.1. Odun, turba ve çeşitli kömür türlerinin kimyasal bileşimleri	15
Tablo 3.3. Çeşitli katı yakıtların yanması sırasındaki gerçekleşen olaylar için verilen kinetik eşitlikler	26
Tablo 4.1. Kömür yakma sistemlerinin karşılaştırılması.....	27
Tablo 6.1. Baca gazı cihazının ölçüm aralığı	39
Tablo 7.1. Kangal linyiti, fındık kabuğu ve karışımların kısa ve elementsel analizi	41
Tablo 7.2. Kangal linyiti , fındık kabuğu ve karışımların uçucu madde yanma süreleri ve yanma hızları	45
Tablo 7.3. Kangal linyiti , fındık kabuğu ve karışımların karbon yanma süreleri ve karbon yanma hızları.....	47

1. GİRİŞ

Dünyanın enerji ihtiyacı nüfus artışı ve endüstrinin gelişmesine bağlı olarak sürekli artış göstermektedir. Uluslar Arası Enerji Ajansı 'na (IEA) göre dünyanın toplam birincil enerji kaynaklarına olan talebi 1973'de 6109 milyon ton'dan 2011 yılında 13133 milyon tona yükselmiştir. Bu enerji ihtiyacı günümüze kadar kömür gibi fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Fosil yakıtların (kömür/turba, petrol ve gaz) toplam birincil enerji kaynakları içerisindeki oranı 2011'de %81.6'dır. Bu oran içerisinde %28.8 kömür ve turbaya aittir (IEA, 2013).

Biyokütle enerjisi yenilenebilir bir enerji kaynağıdır. Dünyadaki biyokütle potansiyeli göz önüne alındığı zaman biyokütle dünyanın enerji ihtiyacının bir kısmını karşılamakta aktif rol oynayacak yakıt olarak karşımıza çıkmaktadır (Varol vd., 2010). Biyokütle terimi hayvan gübresi, bitkilerden elde edilen materyaller (örneğin odun, odun kömürü ve tarımsal atıklar) ve algleri ifade etmektedir. Bitkiler tarafından absorbe edilen güneş enerjisi bitkilerin büyümesi için gerekli olan fotosentez işlemiyle kullanılır. Bu enerji biyokütle enerjisi olarak adlandırılır ve hayvanlarda, tarımsal atıklarda ve bitkilerde depolanır. Bu enerji yakma için biyokütle kullanıldığı zaman enerjiye dönüştürülebilir. Biyokütle enerjisi geleneksel fosil yakıtlara bağımlılığı azaltabilir (Saidur vd., 2011; Abuelnuor vd., 2014) Bazı kimyasal, fiziksel ve biyolojik dönüşüm işlemleri ile biyokütle yanma işlemlerinde kolaylıkla kullanılacak sıvı, katı ve gaz formlarına dönüştürülebilir. Günümüzde biyokütlenin toplam enerji kaynağına katkısının %14 olduğu ve dünyadaki enerji kaynakları içerisinde dördüncü sırada yer aldığı belirtilmektedir (Demirbaş, 2005).

Biyokütle pek çok yönden çevre dostu olarak düşünülmektedirler. İlk olarak biyokütle yakıldığında oluşan CO₂'in miktarında net bir artışa sebep olmaz. Çünkü biyokütlenin yanma süresince dışarı verdiği CO₂ büyümesi sırasında absorbe ettiği CO₂'dir. Bu nedenle biyokütle enerjisi atmosferik CO₂ çevrimine yardımcı olur ve sera etkisine net katkısı bulunmaz (Easterly ve Burnham, 1996; Hein ve Bemtgen, 1998). Biyokütle atıklarının kömür ile birlikte yakılması bu atıkların depolandığı alanda salınan CH₄'ün azaltma yollarından biridir. Metanın küresel ısınmada CO₂'den 21 kat daha tehlikeli olduğu belirtilmektedir. Biyokütlenin pek çok türü çok az veya hiç kükürt

içermedikleri için kömür ile birlikte yakılmaları net SO₂ emisyonunu azaltabilir. Yüksek kükürt içerikli kömürler ile birlikte yakıldığı zaman bu katkı net olarak görülebilir. Aynı zamanda biyokütlenin alkali külü yanma süresince SO₂'nin bir kısmının giderilmesine yardımcı olabilir (Hein ve Bemtgen, 1998; Spliethoff ve Hein, 1998). Genel olarak odunsu biyokütle çok düşük miktarda azot içermektedir. Ayrıca biyokütledeki azotun büyük kısmı yanma sırasında NH radikallerine (başlıca amonyum, amonyak) dönüşür. Amonyum NO'i moleküler N₂'ye dönüşmesini sağladığından NO_x oluşumu daha azdır. Bu nedenle biyokütlenin kömür ile birlikte yakılması daha düşük NO_x oluşumuna da katkıda bulunabilir. Ayrıca depolanmış biyokütle aneorobik olarak uçucu organik asitlerin, CH₄, NH₃, H₂S, amidler, merkaptanlar esterler ve diğer kimyasalların oluşumuna neden olduğundan biyokütlenin yanması ile bu tür kirlilikler azaltılabilir. Sonuç olarak Kömür ile biyokütlenin birlikte yakılması hem çevre hem de enerji üretimi bakımından olumlu bir etkiye sahiptir (Sami vd., 2001).

Türkiye'de 2013 yılı sonu itibariyle linyit rezervi 13,9 milyar ton olarak hesaplanmaktaysa da, 2011 yıl sonu bilgisini vermesi bakımından Dünya Enerji Konseyi istatistiklerinde Türkiye'nin kanıtlanmış işletilebilir linyit rezervi 8,4 milyar ton olarak yer almaktadır. Ülkemizde üretilen linyit kömürleri; elektrik üretimi amacıyla termik santrallerde, sanayi sektörlerinde ve ısınma amaçlı olarak konut ve işyerlerinde tüketilmektedir (URL1, 2015).

Fındık Türkiye'de ticari durumu göz önüne alındığında önemli bir tarım bitkisidir. Türkiye dünyadaki toplam fındık üretiminin %75'lik kısmını oluşturan lider bir ülke durumundadır. 2004 yılı verileriyle 400 000 ton fındık üretilmiştir. Öte yandan, bu üretimin % 33' ünü iç fındık yani kabuksuz fındık oluşturmaktadır (URL2, 2015) Türkiye'nin Karadeniz Bölgesinde yıllık yaklaşık 250 bin ton fındık kabuğu (4.63x10⁹ MJ'a eşit) bulunduğu belirtilmektedir (Doğru vd., 2002). Fındık kabuğu yüksek kalorifik değeri nedeni ile potansiyel bir enerji kaynağıdır. Fındık kabuğu genellikle üretim alanlarına yakın küçük yakma sistemlerinde ve evsel olarak ısınma amacı ile kullanılmaktadır (Haykiri-Acma,H., Yaman, 2008). Fındık kabuğunun tek başına gazlaştırılması, yanması ve pirolizi ile ilgili çalışmaların (Dogru vd., 2002; Haykiri-Acma vd., 2013) yanı sıra fındık kabuğunun linyit ile birlikte pirolizi (Haykiri-Acma ve yaman, 2007), farklı Türk linyitleri ile fındık kabuğunun birlikte yakılmasının incelendiği (Haykiri-Acma ve Yaman, 2008; Kulah, 2010) çalışmalar mevcuttur. Literatürde genel

olarak fındık kabuğu ile linyitlerin (veya kömür) birlikte yanma davranışı TGA tekniğı kullanılarak incelenmiştir.

Türkiye enerjisinin linyite dayalı olması ve Türk linyitlerinin genel olarak çevre üzerinde olumsuz etkileri nedeni ile bu linyitlerin biyokütle ile birlikte yakılması ile ilgili çalışmalar gereklidir. Bu çalışmada, Kangal linyiti ile fındık kabuğundan hazırlanan karışımların sabit yataktaki yanma davranışı ve emisyonu üzerine biyokütle oranının ve yakma sıcaklığının etkisi araştırıldı.



2. BİYOKÜTLE

2.1. Biyokütlenin Bileşimi

Biyokütle veya yaygın ismi ile lignoselülozik maddeler genellikle karmaşık kimyasal yapıya heterojen ham maddelerdir. Yapıları ve bileşimi bitkilerin türlerine ve farklı kısımlarına göre değişir. Örneğin yeşil yaprakların protoplazmalarında kayda değer miktarlarda proteinler ve çok miktarda özütlenabilir maddeler bulunur. Buna karşılık odunsu bitki dokuları mikroskobik olarak bakıldığında hücre duvarlarını oluşturan selüloz (%30-40), hemiselüloz (%25-35) ve lignin (%12-30) gibi ana kimyasal yapılardan oluşur. Belirtilen miktar oranları genel olup, bu aralıklar yumuşak ve sert odunlarda biraz farklıdır (Prins vd., 2006).

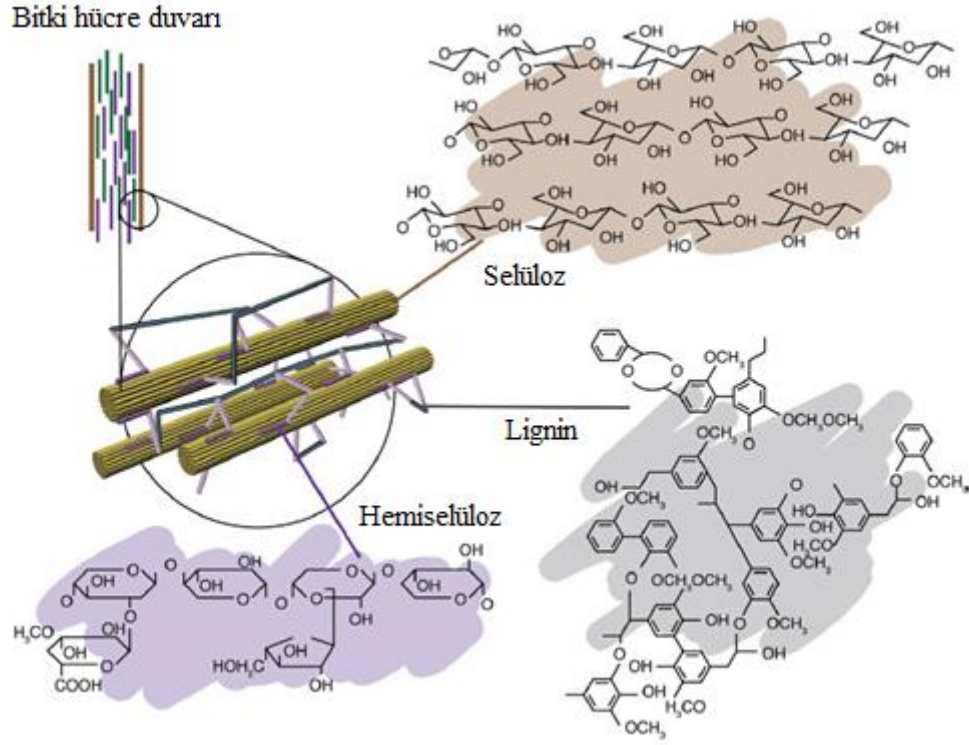
Tablo 2.1'de saman ve odunun bitki hücre duvarındaki selüloz, hemiselüloz ve lignin miktarları verilmektedir. Yumuşak odun, sert odun ve samana göre yüksek lignin içeriğine sahiptir. Sert ve yumuşak odun arasındaki ana fark hemiselüloz fraksiyonudur. Yumuşak odun hemiselülozları %60-70 glikomannan ve %15-30 arabinogalaktan, buna karşılık sert odun hemiselülozları %80-90 4-O-metil glukoronoksilan (ksilan) bulundurur. Şekil 2.1'de lignoselülozik biyokütlenin bileşenleri gösterilmiştir.

Selüloz

Bitkilerde en fazla bulunan ve en basit yapıya sahip olan, aynı zamanda hücre duvarı yapısında yer alan yapısal polisakkaritlerin en önemlilerinden birisi selülozdur. Selüloz, glikoz ünitelerinin β -1,4 glikosidik oksijen köprüleri ile bağlanması sonucu oluşmuş bir homopolimerdir. Selülozdaki hidroksil gruplar ham biyokütlenin higroskopik davranışını etkileyen hidrojen bağlarının oluşumunu etkilemektedir. Selülozun higroskopik yapısı selüloz zincirleri arasındaki boşluğun artırması nedeni ile biyokütle şişmektedir. Selülozun termal dayanımı hemiselülozdan daha yüksektir ve 240-350 °C arasında termal olarak parçalandığı belirtilmektedir.

Tablo 2.1. Saman ve odundaki hemiselüloz, selüloz ve lignin miktarları (Knudsen vd., 2004)

	% Bileşim (ağırlıkça)		
	Saman	Yumuşak odun	Sert odun
Selüloz	33-45	35-50	45-50
Hemiselüloz	20-25	25-30	20-25
Lignin	15-20	27-30	20-25



Şekil 2.1. Bitki hücre duvarı ve lignoselülozik biyokütlenin bileşenleri (Tumuluru vd., 2011)

Hemiselüloz

Lignoselülozik maddelerin selülozdan sonraki en önemli bileşenleri hemiselülozdur. Selüloz gibi kristalin bir yapıya sahip değildir. Hemiselüloz başlıca glikoz, mannoz ve galaktoz gibi heksozlar ile ksiloz ve arabinoz gibi pentozlardan oluşmaktadır. Odunun üç ana bileşeni arasında ısıya en duyarlı olanı hemiselülozdur. Hemiselülozun termal parçalanması 130-260 °C arasında meydana gelmektedir. Hemiselüloz, selülozdan bazı özellikleri ile ayrılır. Odunun diğer elemanlarından ayrıldıktan sonra seyreltik alkali çözeltisinde ve kaynayan suda çözünebilirler.

Lignin

Lignin aromatik, amorf ve dallanmış yapıya sahip odun bileşenidir. Lignin selüloz, hemiselüloz ve pektin arasındaki hücre duvarındaki boşlukları doldurmaktadır. Ligninin yapısı karmaşıktır ancak genel olarak p-kumaril alkol, sinapil alkol ve koniferil alkol üç fenil propan monomerinin ko-polimeridir. Ligninin bozunması 280-500 °C aralığındadır.

Bazı lignoselülozik materyallerin selüloz, hemiselüloz ve lignin içerikleri Tablo 2.2'de verilmiştir.

Tablo 2.2. Bazı lignoselülozik materyallerin kimyasal bileşimleri (Demirbaş, 1996)

Lignoselülozik Materyal	Selüloz (%)	Hemiselüloz (%)	Lignin (%)
Çay atığı	30,2	19,9	40,0
Buğday sapı	28,8	39,1	18,6
Fındık kabuğu	25,9	29,9	42,5
Çiğit kabuğu	59,0	17,0	24,0
Fıstık sapı	36,0	43,0	21,0
Mısır koçanı	52,0	32,0	15,0
Kayın ağacı	45,8	31,8	21,9
Ladin ağacı	50,8	21,2	27,5
Tütün sapı	42,4	28,2	27,0
Soya sapı	33,0	53,0	14,0
Tütün yaprağı	36,3	34,4	12,1
Zeytin kabuğu	24,0	23,6	48,4

2.2. Biyokütle Enerjisinin Kaynakları

Bitkisel kaynaklar, hayvansal atıklar, şehir ve endüstri atıkları enerji üretiminde kullanılabilecek biyokütle kaynakları olarak sınıflandırılabilir.

2.2.1 Bitkisel kaynaklar

Orman ürünleri, bazı su otları, algler, 5-10 yıl arasında büyüyen ağaç türlerini içeren enerji ormanları ve enerji (C4) bitkileri bitkisel kaynaklardır. Şeker kamışı, tatlı sorgum, mısır gibi bitkiler diğer bitkilere göre karbondioksit ve suyu daha iyi kullanmaları, kuraklığa karşı daha dayanıklı ve foto sentetik verimleri yüksek olan enerji bitkileridir. Bu bitkilerden alkol ve değişik yakıtlar üretilmektedir. Bitki artıkları, fındık ve ceviz kabuğu, prina, ayçiçeği kabuğu, çiğit ve mısır gibi artıklar Türkiye'de enerji amacıyla değerlendirilmektedir. Bitkisel kaynaklı biyokütleden elde edilen etil alkol ve metil alkol

alternatif yakıt çeşitleri olarak özellikle gelişmekte olan ülkelerde, petrol ürünleri yerine kullanılmaya başlamıştır. Etanol üç farklı biyokütleden üretilmektedir.

1. Karbonhidratlardan (şeker kamışı, melas, sorgum)
2. Nişastalar (mısır, patates)
3. Selülozlu bitkiler (odun, zirai artıklar)

Alkol karışumlu benzin ve bitkisel yağ karışumlu motorin dışında, bazı enerji bitkilerinden elde edilen yağlar, dizel yakıtı yerine kullanılabilir (Uskan, 2009).

2.2.2. Hayvansal atıklar

Tezek, hayvansal gübrenin samanla karıştırılarak kurutulması ile elde edilir ve köylerde yakıt olarak kullanılır. Aynı zamanda hayvansal gübrenin oksijensiz ortamda fermentasyonu ile üretilen biyogazın dünyada kullanımı da oldukça fazladır. Biyogaz % 55-70 metan, %30-45 karbondioksit ve çok az miktarda hidrojen sülfür ve su içermektedir. Biyogazın ısı değeri karışım içerisindeki metan miktarına bağlı olarak 1900 ile 27500 kJ/m³ arasında değişmektedir (Uskan, 2009).

2.2.3. Endüstri ve şehir atıkları

Depolanan çöpler ve su arıtma tesislerinde oluşan arıtma çamurları aerobik mikro organizmalar tarafından ayrıştırılır ve metan gazına dönüştürülür. Sera etkisinin oluşumunda etkili rol oynayan metan gazı oluşum sırasında kontrol altına alınarak değerlendirme yoluna gidilir. Bu amaçla, çöp depolama alanlarında sondaj boruları yardımı ile oluşan gazlar toplanır ve arıtılarak gaz jeneratörüne gönderilerek elektrik elde edilir..

Gaz içerisinde % 35-60 metan, %35-55 karbondioksit, % 0-20 arasında azot olarak değişmektedir. Gazın 1 m³ 'ünün ısı değeri 18-27 MJ/Nm³ arasında değişmektedir. Gazın bileşimi ve ısı değeri toplanan çöpün bileşimine bağlı olarak değişir. Çöp ve katı atıkların yüksek sıcaklıklarda yakılması ile elde edilen enerji ısı enerjisi olarak veya elektrik üretiminde değerlendirilmektedir (Uskan, 2009).

2.3. Biyokütle Enerjisinin Avantaj ve Dezavantajları

Biyokütle kaynakları; tarımsal, ormansal ve kentsel atıklar, endüstriyel atıklar, enerji bitkileri ve biyolojik atıklar olmak üzere sınıflandırılabilir. Biyokütle; her yerde kolayca bulunabilmesi, büyük bir potansiyele sahip olması, karbondioksit emisyonu açısından nötr bir yakıt olması, kömüre göre daha düşük kül, kükürt ve azot içeriğine sahip olması, atık

biyokütlenin kullanılabilmesinden dolayı ucuz enerji kaynağı gibi özelliklerinden ötürü önemli bir yenilenebilir enerji kaynağı durumundadır.

Biyokütle potansiyeli göz önüne alındığında kömürün yerine alternatif bir enerji kaynağı olarak etkin bir şekilde kullanılmasında bir takım zorluklar vardır. Kömür ile karşılaştırıldığında düşük yoğunluğu, yüksek nem içeriği ve heterojen yapısı nedeni ile depolama, muhafaza edilme gibi dezavantajlara sahiptir. Düşük yığın yoğunluğu ve ısı değeri nedeni ile biyokütlenin enerji yoğunluğu kömürün onda biridir (Kumar vd., 2017).

2.4. Biyokütle Dönüşüm Teknolojileri

Biyokütleyle uygulanan dönüşüm teknikleri ve bu tekniklerle elde edilen ürünlerin uygulama alanları Tablo 2.3'de verilmiştir. Biyokütleden çevrim sonunda başlıca biyo-motorin, biyo-etanol, biyo-gaz gibi ana ürünler ile gübre, hidrojen gibi yan ürünler elde edilmektedir. Aynı zamanda biyokütleden mobilya, kağıt, yalıtım malzemesi yapımı gibi alanlarda da yararlanılmaktadır. Biyokütlenin termokimyasal dönüşümü süreçleri yanma, gazlaştırma, piroliz, sıvılaştırma ve kritik üstü akışkan ekstraksiyonudur. Bu çalışmada yanma işlemi detaylandırılacaktır.

Tablo 2.3. Biyokütle çevrim yöntemleri, elde edilen yakıtlar ve uygulama alanları (Uskan, 2009)

Biyokütle	Çevrim yöntemleri	Yakıtlar	Uygulama alanları
Orman artıkları	Havasız çürütme	Biyogaz	Elektrik üretimi, ısınma
Tarım artıkları	Piroliz	Etanol	Isınma, ulaşım araçları
Enerji bitkileri	Doğrudan yakma	Hidrojen	Isınma
Hayvansal atıklar	Fermantasyon, havasız çürütme	Metan	Isınma, ulaşım araçları
Organik çöpler	Gazlaştırma	Metanol	Uçaklar
Algler	Hidroliz		Sentetik yağ, Roketler
Enerji ormanları	Biyofotoliz	Motorin	Ürün kurutma
Bitkisel ve hayvansal	Esterleşme reaksiyonları	Motorin	Ulaşım araçları, ısınma, yağlar

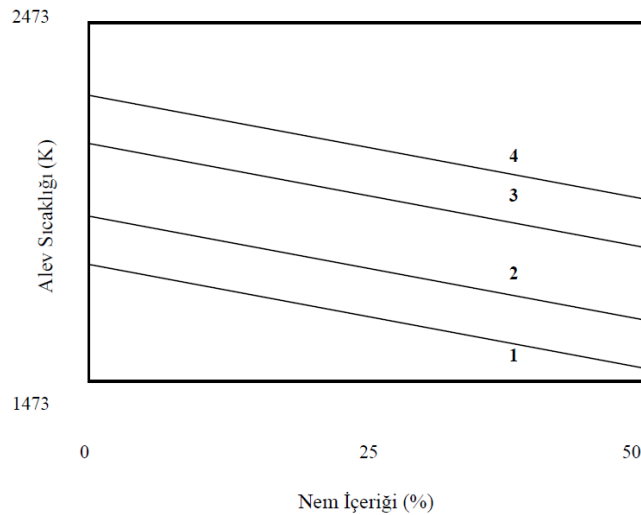
2.4.1. Biyokütlenin yanması

Yakma işlemi biyokütleyle uygulanan prosesler içerisinde en önde gelen teknolojidir. Toplam biyokütle enerjisinin % 95'in den fazlası, biyokütlenin doğrudan yakılması sonucunda elde edilmektedir. Biyokütle ile oksijenin hızlı bir şekilde kimyasal tepkimeye girmesi sonucu enerji açığa çıkması ve bu sırada organik maddenin oksitlenerek su ve karbondioksit açığa çıkarması biyokütlenin yanma sürecidir. Normal koşullar altında

biyokütle yakıldığında, ortamda yeterli oksijen mevcut ise, görünebilir radyasyon halinde bir alev meydana gelir. Alev içerisindeki sıcaklık; tepkime süresinin, yanma hızının, alev hızının ve çevreye transfer olan enerjinin bir fonksiyonudur. Farklı nem içeriğine sahip odunun fazla hava kullanılarak yakılmasına ait teorik alev sıcaklıkları Şekil 2.2 'de görülmektedir. Biyokütlerde 1773 K gibi yüksek alev sıcaklıklarına çıkmak için yakıtın kuru olması ve hava fazlasının düşük tutulması gerekmektedir (Meteoğlu, 2006).

Lignoselülozik maddeler doğrudan yanıcı değildir. Ancak, yeterince güçlü bir enerji kaynağı veya pilot ateşleme altında odun, gaz fazında alevlenme ile yanan uçucu ürünlere parçalanır. Karbon atığı, yüzey oksidasyonu ile nispeten daha düşük hızda yanar veya parlama şeklinde yanma gerçekleşir. Direkt yanma işleminde, odun ortamda yeterli oksijen bulunması durumunda yanar ve enerji salınır. Odunun yanması aşağıdaki 3 basamakta gerçekleşir.

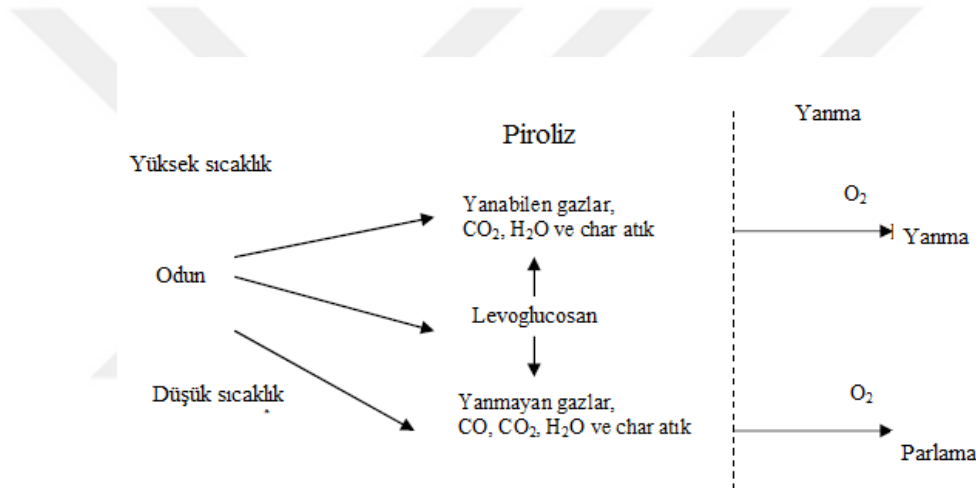
- İlk olarak, ısı ile odun yakıtındaki su buharlaşır,
- İkinci olarak, uçucu hidrokarbonların çıkışı gerçekleşir ve ısının verilmesiyle oksijen ile yanma gerçekleşir.
- Son olarak, daha fazla ısı salınır ve yüksek sıcaklıklarda sabit karbon ile oksijenin reaksiyonu sonucu yanma tamamlanır.



Şekil 2.2. Teorik alev sıcaklığının odunun nem içeriği ve fazla hava miktarına göre değişimi (Hava Fazlası: 1: %30, 2: %20, 3: %10, 4: %0) (Meteoğlu, 2006)

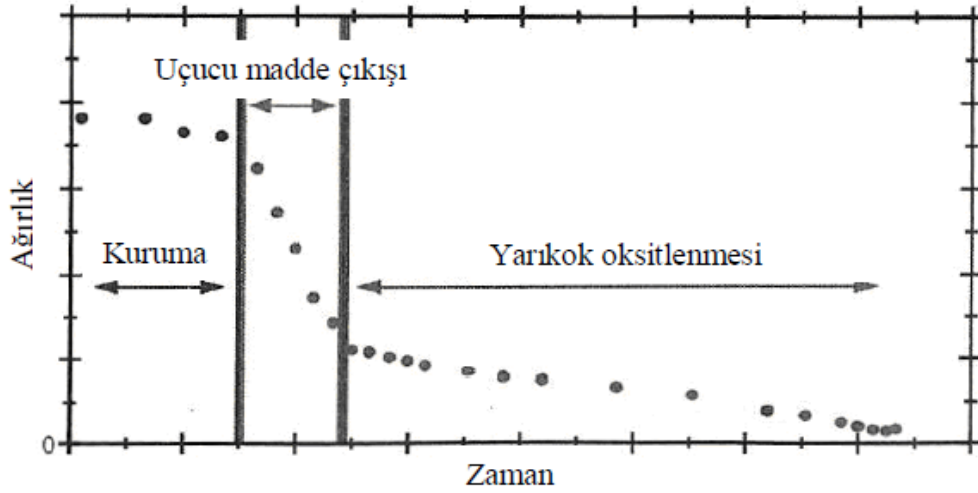
Odun yüksek sıcaklıklara maruz kaldığında odunun yapısında değişimler meydana gelir. Yapıda meydana gelen değişimler sıcaklığa ve zamana bağlıdır. 100°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kimyasal bağlar parçalanır. Bağların parçalanması sıcaklığın artması ile artış gösterir. 100-200°C arasında karbondioksit, eser miktarda organik bileşikler ve su buharı

gibi yanmayan ürünler oluşur. 200°C'nin üzerinde selüloz parçalanarak alevlenen uçucular oluşur. Uçucu bileşenlerin hava ile karışması ve tutuşma sıcaklığına ısıtılması durumunda yanma gerçekleşir. Bu reaksiyonlardan enerji katıya salınır, piroliz ve yanma reaksiyonları gerçekleşir. Yanan karışım görünür bölgedeki radyasyonu yaymak için yeterli enerjiyi biriktirirse alevli yanma meydana gelir. 450°C'nin üzerinde bütün uçucu materyaller yanar ve geriye katı aktif karbon kalır. Bu karbon CO, CO₂ ve H₂O ile okside olur. Bu nedenle bu karbonun oksidasyonu akkor olarak adlandırılır. Şekil 2.3' de selülozun piroliz ve yanma reaksiyonları verilmiştir. Odunun termal reaksiyonları bileşimine bağlı olarak değişebilir. Hemiselüloz selülozdan daha az kararlıdır ve yanmayan gazları salar. Lignin selülozdan daha fazla karbon üretir. (Yorulmaz, 2006).



Şekil 2.3. Selülozun piroliz ve yanma reaksiyonları (Schniewind, 1989; Yorulmaz, 2006).

Şekil 2.4'de katı biyokütlenin yanmasına ait mekanizma görülmektedir. Uçucu maddenin çıkışı ve yanma basamağı çok hızlı olduğundan biyokütlenin yanma kinetiğini yarı kokun yanma basamağı kontrol eder. Biyokütlenin yakma sistemlerinde yakılması sırasında dikkat edilmesi gereken durumlar bulunmaktadır. Bu durum biyokütlenin yapısal farklılığından kaynaklanmaktadır. Kömür ile kıyaslandığında biyokütlenin ısı değeri, tanecik yoğunluğunun ve yığın yoğunluğunun kömürden düşük olması biyokütlenin enerji katkısı başına düşen nakliye, depolama ve sahada taşıma maliyetlerini yükseltmektedir. Aynı zamanda biyokütlenin enerji yoğunluğunu artırmak için küçük parçalara ayırma, sıkıştırma (yoğunlaştırma) ve kurutma işlemleri gerekmektedir. Bu durumlar yakma sistemlerinin boyutları açısından önemlidir (Baykan, 2011).



Şekil 2.4. Biyokütlenin yanma süreçleri (Baykan, 2011)

2.5. Dünyada ve Türkiye'de Biyokütle Enerjisi

Enerji, refah seviyesinin yükselmesi ve ekonomik kalkınmada önemli bir vasıta olarak görülmektedir. Tarihsel veriler ekonomik kalkınma ile enerji arasında güçlü bir ilişki olduğunu göstermiştir. Son yirmi yılda çevresel problemlerdeki artış dünya nüfusu, tüketim ve sanayileşmedeki artışlardan kaynaklanmaktadır. Sürdürülebilir kalkınma için karşılaştığımız çevre sorunlarına çözüm getirmek açısından uzun vadeli potansiyel girişimler gerekmektedir. Bu konuda, yenilenebilir enerji kaynakları en verimli ve etkili kaynaklardan biri gibi görünmektedir. Bu nedenle yenilenebilir enerji ile sürdürülebilir kalkınma arasında güçlü bir bağ mevcuttur (Kaygusuz ve Kaygusuz, 2002).

Kömür, petrol ve doğal gazın hepsi milyonlarca hatta yüz milyonlarca yıl önce çürüyen bitkiler ve hayvanlardan oluşan fosil yakıtlardır. Bu yakıtların rezervleri tükenmektedir. Yenilenebilir enerji kaynakları (güneş, hidroelektrik, biyokütle, rüzgar, okyanus ve jeotermal enerji) ise tükenmezdir ve çevre üzerinde pek çok faydaları olan geleneksel enerji kaynaklarıdır. Bu kaynaklar çalışma sırasında çevreyi kirleticiler gaz ve sıvı kirleticiler salmaz. Biyokütle enerjisi, yakıt odunu, tarım atıkları, hayvan atıkları, odun kömürü ve biyolojik kaynaklardan türetilen diğer kaynakları içermektedir. Dünya nüfusunun yaklaşık yarısı ısınma ve pişirme amacıyla kullandığı bu yakıt günümüzde dünyadaki enerji tüketiminin %14'ünü oluşturmaktadır. Biyokütle bazı gelişmekte olan ülkelerde enerji ihtiyacının %90'dan fazlasını karşılamakta bir çok gelişmekte olan

ülkelerde ana enerji kaynağıdır (Kaygusuz ve Kaygusuz, 2002). Gelişmekte olan ülkelerde yaklaşık 2,3 milyar insan pişirme ve enerji ihtiyacını biyokütleden (yakacak odun ve odun kömürü) karşılamaktadır (Keles vd., 2017). Gelişmekte olan ülkelerde enerji ihtiyacını biyokütleden sağlayan insan sayısı Tablo 2.4'de ve bu ülkelerdeki yakacak odun tüketimi Tablo 2.5'de verilmiştir.

Dünya'da biyokütleden elde edilebilecek yıllık enerjinin, 1,120,000 MW'lık kısmı samandan, 500,000 MW'lık kısmı hayvan atıklarından, 1,360,000 MW'ı orman atıklarından, 2,400,000 MW'ı çöplerden ve 17,700,000 MW'ı şeker kamışı, odunsu bitkiler gibi enerji tarlalarından olmak üzere yaklaşık toplam 23,100,000 MW gibi büyük bir potansiyele sahiptir. Brezilya, biyokütle kullanımı açısından dünyada ki en iyi örneklerden biridir. Brezilya'da yaklaşık 5 milyon taşıt, 1989'dan beri yakıt olarak benzin yerine şeker kamışı veya benzeri ürünlerden elde edilen saf biyoetanolü, yine bir çok araç da benzin/etanol karışımını kullanmaktadır (Uskan,2009).

Tablo 2.4. Gelişmekte olan ülkelerde pişirme ve ısınma için biyoyakıt kullanan insan sayısı (Milyon) (Keles vd., 2017)

Ülke/Bölge	2010	2020	2030
Çin	701	689	645
Endonezya	152	138	124
Asya'nın geri kalanı	131	136	145
Hindistan	582	597	632
Güney Amerika'nın geri kalanı	124	165	187
Latin Amerika	92	86	72
Afrika	579	806	823
Toplam	2361	2617	2628

Tablo 2.5. Bazı gelişmekte olan ülkelerin 2010 yılındaki yakacak odun miktarı ile tüketim miktarı (PJ) (Keles vd., 2017)

Ülke	Yakacak odun kaynağı	Yakacak odun tüketimi
Endonezya	1934	1920
Malezya	124	141
Filipinler	390	500
Tayland	412	540
Vietnam	470	470
Bangladeş	410	414
Çin	2720	2730

Zimbabve, 1983-1990 yılları arasında, şeker kamışından ürettiği 40 milyon litre etanolü üretmiştir. Üretilen bu etanol taşıtlarda yakıt olarak kullanılmıştır. Hindistan'da çeşitli büyüklükte bir milyondan fazla biyogaz üretim tesisi bulunmaktadır. Çin'de büyüklüğü 10 kW'ın üzerinde 800 biyogaz üretim tesisinin toplam kapasitesi 8500 kW dolayındadır. İsveç, enerjisinin %16'sı gibi büyük bir kısmını biyokütleden elde etmektedir. Amerika'a toplam enerjinin % 2'sini biyokütleden sağlamakta olup biyoenerji kaynaklı elektrik üretimi 9000 MW'ı geçmiş durumdadır. Dünyadaki elektrik üretimlerinin kaynaklarına göre dağılımlar Tablo 2.6 'da verilmiştir (Uskan,2009).

Türkiye enerji ithal eden bir ülkedir. Enerji ihtiyacının yarısından fazlası ithalatla sağlanmaktadır. Petrol, toplam birincil enerji tüketimi içinde en büyük paya sahiptir. Türkiye'nin linyit başta olmak üzere geniş kömür rezervleri bulunmaktadır. İspatlanmış linyit rezervleri 8,0 milyar ton olmakla beraber tahmini toplam olası rezerv miktarı 30 milyar ton olarak belirtilmektedir. Afşin-Elbistan, Soma ve Tunçbilek 'de bulunan linyitlerin çoğunun kül içeriği % 14 - 42, nem içeriği % 15- 50 ve uçucu madde içeriği % 16-38 arasında değişmektedir (Kaygusuz ve Kaygusuz, 2002).

Tablo 2.6. Dünya elektrik üretiminin kaynaklara göre dağılımı (2000) (Uskan, 2009)

	Dünya	ABD ve Kanada
Net elektrik üretimi, TWh	15,391	3,609
Yaklaşık % paylar:		
Kömür+petrol+gaz	64	65
Hidrogüç	17	13
Nükleer	17	19
Biyokütle ve diğer	2	2

Türkiye coğrafik konumu nedeni ile yenilenebilir enerji kaynakları bakımından büyük bir potansiyele sahiptir. Son zamanlarda odun, fındık kabuğu, atık kağıt, çay atıkları, tarımsal atıklar, saman gibi biyokütle atıkların kullanımı için girişimlerde bulunulmuştur. Bu tarımsal atıklar gazlaştırma işlemi ile hidrojen zengin gaz ürünlere dönüştürülebilir. Türkiye'deki toplam enerji miktarı ile karşılaştırıldığında biyokütle tüketimi %22'den %14'e düşmektedir. Biyokütle kullanımındaki bu azalma sıvılaştırılmış petrol gazı (LPG) kullanımından kaynaklanmaktadır. Yerli enerji tüketimi toplam enerji

tüketiminin % 27'sini oluşturur ve yaklaşık% 35'i biyokütle bazlı yakıtlardır. Türkiye'nin 2013 yılı için geri kazanılabilir biyoenerji potansiyeli Tablo 2.7'de görüldüğü gibi yaklaşık 33 Mtoe olarak tahmin edilmektedir. Türkiye'deki biyogaz üretim potansiyeli yaklaşık 1,5-2,0 Mtoe olduğu tahmin edilmektedir. Yenilenebilir enerji üretiminde biyogaz üretim miktarı çok düşük olması nedeni ile ihmal edilebilir (Keles vd., 2017). Türkiye’de yapımı tamamlanan biyokütle ve atık yakıt kaynaklı elektrik üretim tesisleri Tablo 2.8'de verilmiştir. Türkiye'nin mevcut ve planlanmış biyokütle miktarı Tablo 2.9'da verilmiştir.

Tablo 2.7. Türkiye'nin 2013 yılındaki yıllık biyokütle enerjisi (Keles vd., 2017)

Biyokütle	Yıllık potansiyel (Milyon ton)	Enerji değeri (Mtoe)
Bitkiler	60	20,0
Orman atıkları	20	5,4
Tarımsal sanayi kalıntıları	10	3,0
Odun endüstri kalıntıları	5	1,6
Hayvansal atıklar	6	1,4
Diğer	9	1,6

Tablo 2.8. Türkiye’de yapımı tamamlanan biyokütle ve atık yakıt kaynaklı elektrik üretim tesisleri (Uskan, 2009).

Kurum Adı	Bölgesi	Yeri	Kapasite (MW)	Yakıt tipi
Aksa Enerji	Bursa	Bursa	1,2	Çöp
Belka	Ankara	Ankara	3,2	Biyogaz
İstaç	İstanbul	Kemerburgaz	5	Çöp

Tablo 2.9. Türkiye'de mevcut ve planlanmış biyokütle enerji potansiyeli

Yıllar	Modern biyokütle (ktoe)	Klasik biyokütle (ktoe)	Toplam (ktoe)
2012	2121	5364	7485
2014	2543	5082	7625
2016	2854	4856	7710
2018	3284	4568	7852
2020	3598	4234	7832
2022	3860	3976	7836
2024	4086	3785	7871
2026	4472	3556	8028
2028	4732	3322	8054
2030	4940	3300	8240
Toplam	39840	53773	93613

3. KÖMÜR

3.1. Kömürün Oluşumu ve Sınıflandırılması

Kömür başlıca karbon, hidrojen, oksijen, kükürt ve azot içeren kompleks kimyasal yapıya sahip bir materyaldir. Kömür, yanabilen maddeler, nem, asıl mineral maddeler (suda çözünmüş tuzlardan kaynaklı) ve toprakla karışması nedeniyle içerdiği külden ibaret olan bitkinin yaşlanmış formudur. Kömürün oluşumu aşağıdaki sırayı takip etmektedir:

Bitki örtüsü → turba → linyit → alt bitümlü → bitümlü → antrasit

Bitki materyalleri yüksek selüloz ve molekül ağırlığına sahiptir. Bitkiler öldükten sonra uzun süre yoğun bataklık koşullarında yüksek sıcaklık ve basınca maruz kalırlar. Aneorobik bakteriler bitkilerin turbaya dönüşmesine yardımcı olurlar. Turba yatağındaki sıcaklık ve basıncın artmasıyla oksijen ve hidrojen içeriğini düşüren kimyasal parçalanma başlar. Bu nedenle dönüşüm süreci ilk olarak linyit daha sonra alt bitümlü, bitümlü ve sonunda antrasittir. C/O ve C/H oranı bu dönüşüm süresince artmaktadır. Kömürün oluşum süresi yaklaşık 200-300 milyon yıldır (Sami vd., 2001). Kömürlerin kimyasal bileşimleri Tablo 3.1’de verilmiştir.

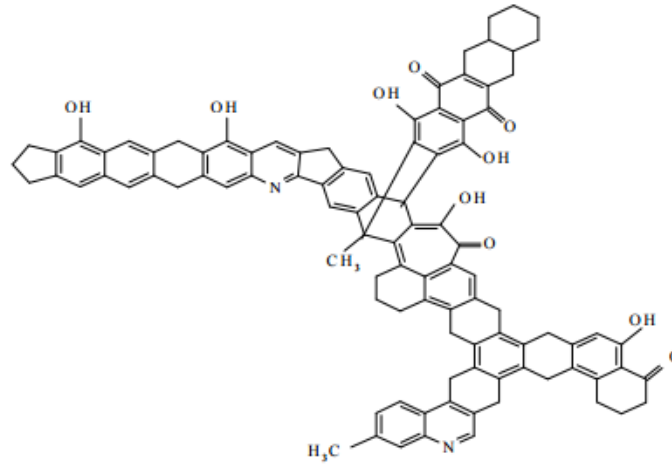
Tablo 3.1. Odun, turba ve çeşitli kömür türlerinin kimyasal bileşimleri (Baştürkücü, 2011).

Tür	Ham durumdaki nem, %	Kuru ve külsüz baza göre, %			
		Karbon	Hidrojen	Oksijen	900 °C'de uçucu madde
Odun	20	50	6,0	42,5	75
Turba	90	60	5.5	32.3	65
Kahverengi kömür	60-40	60-70	~5.0	> 25	>50
Linyit	40-20	65-75	~5.0	16-25	40-50
Alt bitümlü	20-10	75-80	4.5-5.5	5-20	18-40
Bitümlü	10	75-90	4.5-5.5	5-20	18-40
Yarı bitümlü	< 5	90-92	4.0-4.5	4-5	5-20
Antrasit	< 5	92-94	3.0-4.0	3-4	1-5

Kömürün rankı kömürdeki uçucu madde ve sabit karbona işaret etmektedir. Kömür inert ortamda ısıtıldığı zaman yanabilen gazlar katının parçalanması nedeni ile dışarı salınırlar. Bu durum piroliz olarak adlandırılır. Katıda geriye kalan kısım karbon olarak adlandırılır ve sabit karbon ihtiva etmektedir. Kömürün rankı uçucu madde azalması ile artmaktadır ve kömür yaşlandıkça kömürün rankı artmaktadır (Baştürkücü, 2011).

3.2. Kömürün Moleküler Yapısı

Kömürün moleküler yapısı için kabul gören model kovalent modeldir. Bu model de, kömür molekülleri etil, eter ve sülfid köprüleri gibi kovalent bağlarla birbirlerine çapraz olarak bağlanmaktadır. Kömürün sıvılaştırılma çalışmalarından elde edilen bilgiler ışığında aromatik içerikleri fazla olan kömürlerde aromatik birimlerin birbirlerine eter köprüleri ile kovalent olarak bağlı oldukları belirtilmiştir. Given tarafından önerilen model, , piridin tipi halkalar, kinonlar, bir veya iki üyeli halkalar, hidroksil ve karbonil gruplarını içermektedir. Given tarafından önerilen model Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Wiser tarafından öne sürülen model ise metilen ve eter köprüleri ile birbirlerine bağlanmış küçük aromatik halkalar içermektedir (Sönmez, 2006).



Şekil 3.1. Given tarafından önerilen model yapı (URL3)

3.3. Kömürün İçerdiği Organik Materyal Dışındaki Bileşenler

Kömürdeki organik materyal dışındaki bileşenler nem, mineral madde ve kükürt olarak üç kısma ayrılabilir. Bu bileşenlerin bir kısmı kömüre bağlı, bir kısmı da serbest halde bulunur.

Nem

Nem, kömürde yüzey nemi ve bünye nemi olmak üzere iki farklı şekilde bulunur. Her iki nem kömürün toplam nemini ihtiva eder. Adhezyon nemi, taneler arası nem ve adsorpsiyon nemi yüzey nemini, kapiler nem ise bünye nemini oluşturmaktadır.

Kömürün rankı arttıkça bünye nemi azalmaktadır. Örneğin turbalar % 75'in üzerinde, yumuşak linyitler % 35 -75 ve sert linyitler % 10-35 arasında nem içermektedir. Taşkömürü ve antrasitlerin nem oranı ise %1-2 arasındadır. Kömürün yüzey nemi, hava sıcaklığı ve havanın higroskopik nem oranına bağlı olarak, termik işlemlere gerek duyulmaksızın giderilebilmektedir. Kömürün nakliye masraflarını düşürmek, ısıl değerini yükseltmek amacıyla kömürün kurutulması gerekir. Ayrıca kömürdeki suyun varlığı gazlaştırma işleminde, uçucu maddenin tutuşma sıcaklığı, biriktilenebilme gibi özellikleri üzerinde olumsuz rol oynar (Baştürkücü, 2011).

Mineral madde

Kömürün yakılmasından sonra, yanmamış halde kalan ve büyük oranda silisyum, alüminyum ve demir oksitlerinden ibaret olan külün kömürlerde bulunuşu bünye külü ve harici kül olmak üzere iki türlüdür: Bünye külü, kömürü oluşturan bitkilerden gelen inorganik maddelerdir. Kömürdeki toplam külün % 2-3' ünü oluşturur. Kömürü oluşturan bitkilerin dışında kömüre karışan kil, şist, kumtaşı, kireçtaşı gibi yabancı maddeler ise harici külü oluşturur. Bu yabancı maddeler kömürleşme esnasında ya da kömürleşmeden sonra kömür damarları içindeki çatlak ve kırıklardan kömürün yapısına karışabilir. Bunlar, kömür içinde mikroskopik parçalar halinde bulunabileceği gibi, damarlar ve tabakalar halinde de bulunabilir. Ayrıca, yabancı maddeler, üretim esnasında tavan ve taban yantaşlarından da tüvenan kömüre karışabilir. Bunların tümü harici külü oluştururlar. Zenginleştirme yöntemleriyle bünye külü tamamen uzaklaştırılamazken harici kül tamamen uzaklaştırılabilmektedir.

Kömür külündeki SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , P_2O_5 , $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ gibi oksitlerin küldeki içeriği, kömürün oluştuğu jeolojik şartlara bağlıdır. Taş kömürü külünde SiO_2 , linyit külünde CaO ' e sıklıkla rastlanmaktadır. Bu durum linyit külünün bazik karakterli olduğunu göstermektedir. kömür külünün ergime derecesi baziklik derecesi arttıkça düştüğünden dolayı termik santral kazanlarında cüruflaşma problemine sebep olmaktadır (Baştürkücü, 2011).

Kükürt

Kömürlerde kükürt organik ve inorganik olmak üzere iki şekilde bulunur. Kükürt kokun kalitesini düşürdüğü gibi kazanlarda korozyona sebep olmaktadır. Aynı zamanda kömürün yanması sırasında ortaya çıkan SO_2 gazı çevre kirliliğine sebep olmaktadır. İnorganik kükürt fiziksel zenginleştirme yöntemlerle kömürden uzaklaştırılabilirken, organik kükürdü uzaklaştırmak için kimyasal zenginleştirme yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Ancak fazla miktarda kimyasal madde tüketimi, bu yöntemin kullanım alanını sınırlamaktadır.

Organik kükürt: Kömürdeki hidrokarbon yapıya bağlı olarak bulunan kükürde organik kükürt denilmektedir. Organik kükürdün kaynağı, kömürü oluşturan bitkilerdir. Toprakta sülfatlar halinde alınan kükürt, bitkilerin organik yapısına yerleşir ve kömürleşme sona erdiğinde de organik bileşikler halinde kalır. Böylece organik kükürt, kömürün yapısında yer alarak onun bir parçasını durumuna dönüştür ve kendisini bağlayan kimyasal bağlar koparılmadıkça kömürden ayrılamaz.

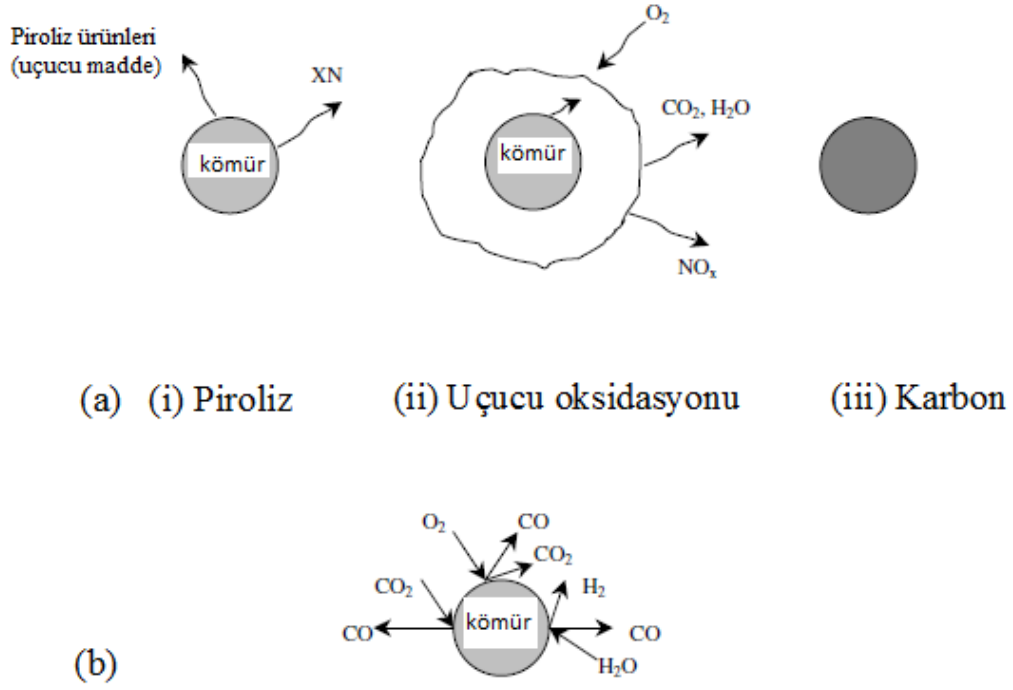
İnorganik kükürt : Kömürdeki inorganik kükürt bileşikler SO_2 ve sülfatlardan meydana gelir. Büyük bir kısmı pirit halinde, diğer kısmı da, demir, sodyum ve magnezyum elementlerinin sülfat tuzları halinde bulunmaktadır (Baştürkücü, 2011).

3.4. Kömürün Yanma Mekanizması

Fosil yakıtların yakılmaları sonucu ısı enerjisi yanında karbon içeren bazı atıklar da oluşur. Sonuç olarak enerji üretiminin günümüzde yaşantımızı tehdit eden bir takım sonuçları da vardır. Yanma sonucu oluşan CO_2 ve H_2O yanında atmosfere yayılan kirleticiler genel olarak uçucu partiküller, SO_2 , NO_x , CO , C_mH_n ve organik bileşikler olarak sınıflandırılabilir.

Kömürün piroliz ve yanması sırasındaki mekanizmalar Şekil 3.2'de verilmiştir. Kömür partikülleri bir fırına yerleştirildiği zaman kömür ısınır ve piroliz işlemi (kömürün termal parçalanması) başlar. Piroliz olayı kısmen buharlaşmaya benzetilebilir. Ancak bu olay buharlaşmaya göre daha yavaş kimyasal bir işlemdir. Pirolizin meydana geldiği sıcaklık yakıt tipi ve ısıtma hızına bağlıdır. Tipik olarak bitümlü kömürlerin $<100\text{ }^\circ\text{C/s}$ ısıtma hızında yaklaşık 700 K 'deki kütle kaybı %1 civarındadır. Bu sıcaklık hidrokarbonlar için tutuşma sıcaklığıdır. Yüksek ısıtma hızlarında ($>10,000\text{ }^\circ\text{C/s}$) pirolizin 1500 K 'de

başlayacağı öne sürülmektedir. Piroliz ürünleri CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , CO , CO_2 , H_2 , H_2O gibi daha hafif uçuculardan daha ağır tar ürünlere kadar uzanmaktadır. Örneğin 1300 K'de linyit kömürlerinden salınan uçucuların %3' ü CH_4 ve %38'i CO ve CO_2 'dir. 100 °C/s gibi orta ısıtma hızlarında piroliz işlemi 1200 °C'de meydana gelir (Sami vd, 2001).



Şekil 3.2. Kömürün yanma mekanizmasının şematik gösterimi.(a) Piroliz ürünlerin oksidasyonu ve karbon (b) Karbon tanecikleri için heterojen reaksiyonlar (Annamalai ve Ryan, 1993).

Uçucu maddelerin yanı sıra genel olarak XN olarak gösterilen ve NH_3 , HCN ve diğer azotlu bileşikleri içeren formda azotlu bileşikler salınır. Yakıttan salınan azottun oksidasyonu ile atmosferik azotu ayırmak için NO_x olarak adlandırılan azot oksitlere dönüşür (Sami vd., 2001).

Uçucu bileşenler çıktığı zaman tanecik çevresindeki gaz filmi içinde oksidasyona uğrar (Şekil 3.2a). Uçucu madde yanma süresince gaz faz sıcaklığı tanecik sıcaklığından çok yüksektir. Uçucu bileşenlerin yanması sırasında oksijenin karbon yüzeyine geçişi ve karbonun oksidasyonu engellenir (Sami vd., 2001).

Pirolizden sonra geriye kalan kısım sabit karbondur. Karbon, gaz türleri ile heterojen reaksiyonlara maruz kalır. Heterojen reaksiyonlar aşağıdaki şekilde gerçekleşir.

- (i) katı tanecik yüzeyine gaz fazında oksitlenmiş türlerin difüzyonu,

- (ii) gaz fazı türlerinin adsorpsiyonu,
- (iii) adsorbe edilen türlerin kimyasal reaksiyonu,
- (iv) katı oksitlerin desorpsiyonu,
- (v) sınır boyunca gaz fazı ürünlerinin difüzyonu,

Karbon veya katıya oksijen transferi O_2 , CO_2 veya H_2O ile gerçekleşir. Karbonun yanması aşağıda verilen reaksiyonların bir veya birkaçı ile gerçekleşir:



Yüksek sıcaklıklarda etkili oksijen transferi (3.1) no'lu reaksiyon mekanizması ile gerçekleşir. Genel olarak 2073 K'de buhar ile karbonun reaksiyonu CO_2 ile karbonun reaksiyonundan 50 kat daha hızlı olduğu bulunmuştur. 1150 K gibi düşük sıcaklıklarda reaksiyon (3.3) ve (3.4) 'ün aynı hızda ilerlediği ve 1100 ve 1200 K arasında reaksiyon (3.1)' in reaksiyon (3.3)'den 10^4 - 10^5 kez daha hızlı ilerlediği belirtilmiştir. Reaksiyon (3.2) düşük sıcaklıklarda (yani tutuşma şartlarında) önemli iken reaksiyon (3.1) yanma şartları altında önemlidir (Sami vd., 2001).

Kömür taneciğinin tutuşması homojen ve heterojen olarak gerçekleşir. Uçucu bileşenlerin çıkışı erken olursa oksijeni iç gözenek yüzey alanından kaldırabilir. Bu yüzden heterojen tutuşma engellenir. Kömür homojen olarak tutuşursa uçucu bileşenler gaz fazında yanar ve tanecik yüzeyine oksijenin ulaşması engellendiğinden yanma tamamlanmaz. Oksijen daha sonra tanecik yüzeyine ulaşabilir (Sami vd., 2001).

3.4.1. Yanma işlemi süresince kömürün parçalanması

Sabit yataklarda kömürün yanmasının modellenmesi için yanma işlemi süresince meydana gelen fiziksel ve kimyasal işlemlerin incelenmesi gereklidir. Kömür ısıtıldığı zaman 100-200 °C sıcaklık aralığında nemi buharlaşır, 350 °C 'de depolimerizasyona

maruz kalır ve kararsız bir sıvı olan yapışkan bir faza dönüşür. Yumuşama fazı olarak adlandırılan bu faz her zaman meydana gelmeyebilir. Bu durum kömür taneciklerinin kendi hacimlerinin genişlediği durum yani kömür taneciklerinin şişmesi ile ilişkilidir ve yüksek ısıtma hızlarında gözlemlenebilir. Yaklaşık 500 °C'de sıvı hidrokarbonların emisyonu sonucu kömür katılaşmaya uğrar. Kömürün yumuşama fazı aşamasında aglomerasyon meydana gelir ve 400-700 °C sıcaklık aralığında kömürden CO, CO₂, H₂, H₂O ve hidrokarbonlar salınır. Sıcaklık 800 °C civarına ulaştığı zaman katı fazdan geriye kalan ve karbon olarak adlandırılan kısmın yanma reaksiyonu başlar. Yakma sıcaklığındaki ilave artış katı yakıtın yüzeyinin soğumasına neden olan endotermik reaksiyonların da meydana gelmesine neden olur.

Yanma işlemi sonunda geriye kalan kısım tam olarak yanmayan karbon ile birlikte küldür. Kömürün yanmayan kısmı karbonatlar, sülfidler, oksitler ve hidroksitler gibi minerallerdir. Mineral maddelerin %50 den daha fazla kısmını alumina ve silikatlar oluşturur. Mineral maddelerin hepsi külde kalmaz bir kısmı (yaklaşık %10) buharlaşır. 1100°C gibi yüksek sıcaklıklarda kül partikülleri sinterleşebilir. Sinterleşme etkisi yanma işlemi süresince istenmeyen bir olaydır. Sinterleşen maddeler kömür yatağına havanın penetrasyonunu engelleyebildiği gibi yakıt besleyicilerinin arızalanmasına yol açabilir (Buczyński, 2011) .

3.4.2. Karbonun yanması ve gazlaşması

Katı ve gaz faz arasındaki temas yüzey alanında meydana gelen bu reaksiyonlar endotermik ve ekzotermik olarak iki gruba ayrılır:

Ekzotermik reaksiyonlar (3.1), (3.2) ve (3.5) no'lu reaksiyonlardır.



Endotermik reaksiyonlar ise (3.3) ve (3.4) no'lu reaksiyonlardır.

Katı yakıt yatağındaki bir sonraki çok önemli kimyasal işlem gaz faz ile karbon arasındaki reaksiyonlardır. Katı ve gaz faz arasındaki temas yüzey alanında meydana gelen bu reaksiyonlar endotermik ve ekzotermik olarak iki gruba ayrılır. Katı yakıtın yanmasının kinetik parametrelerin yanı sıra heterojen reaksiyonların hızlarına, gaz substratların konsantrasyonuna, gazların difüzyon hızlarına ve partikül boyutuna bağlı olduğu

belirtilmektedir. Karbon yanma reaksiyonu birinci mertebe reaksiyon olarak düşünölmektedir.



$$r_r = k_f A_z C_g \quad (3.7)$$

Burada:

r_r -heterojen reaksiyonun hız sabiti, $kmol/m^3s$

A_z -taneciğın spesifik yüzey alanı, m^2/m^3

C_g -karbon yüzeyindeki oksijen konsantrasyonu, $kmol/m^3$

Reaksiyon hız sabiti (k_r) genellikle Arrhenius eşitliğı kullanılarak hesaplanır:

$$k_r = k_o \exp\left(-\frac{E}{RT_s}\right) \quad (3.8)$$

Karbon gazlaşma reaksiyonu karbon yanma reaksiyonunda 3.6 ve 3.7 eşitliklerine göre birinci mertebe olarak yazılır.



3.4.3. Fazlar arası ısı transferi

Pulverize kömürün yanmasında her iki fazın sıcaklığı aynı alınmasına karşın mm veya cm büyüklüğündeki partiküller için durum farklıdır. Büyük partiküller yavaş bir şekilde ısınır ve bu nedenle yalnızca fazlar arası sıcaklık farkları olmaz aynı zamanda katı maddede önemli bir sıcaklık gradyenti meydana gelir. Fazlar arası ısı transfer hızını belirlemek için ısı transfer katsayısını tespit etmek gerekir. Isı transfer katsayısı α aşğıdaki formülle tespit edilmektedir.

$$Nu = \frac{\alpha \cdot d_s}{k_g} \quad (3.10)$$

Burada:

d_s - karakteristik uzunluk, m

k_g - gazın termal iletkenliđi, W/mk

Nu -Nusselt sayısı

α - ısı transfer katsayısı , W/m² K

Zorlanmış konveksiyon durumunda Nusselt sayısı Re ve Pr sayıları arasındaki ilişki $Nu=f(Re,Pr)$ ile tespit edilmektedir.

Gaz ve katı arasındaki ısı transfer katsayısının nasıl hesaplanacağı üzerine iki model ileri sürölmüştür. İlk model gazın tek bir partiköl etrafında aktığı zamanı göz önüne almaktadır. Tek bir partiköl ve akan gaz arasındaki ısı transferi partiköllerden yapılmış bir yakıt yatağı içerisinde akan gazınkinden daha az yoğunudur. Gazın aktığı kanalların hidrolik çapı temeline dayanmaktadır. Gözenekli bir yatak için bu çap aşağıdaki ilişki kullanılarak tespit edilebilir (Bes, 2005).

$$d_h = \left(\frac{\epsilon}{1-\epsilon} \right) \cdot \frac{V_s}{S_s} \quad (3.11)$$

V_s - sabit yataktaki katı fazın hacmi, m³

S_s -gaz-katı faz arasındaki temas yüzey alanı, m²

Yatak porozitesi ‘‘ ϵ ’’ aşağıdaki formülle belirlenir.

$$\epsilon = \frac{V_c - V_s}{V_c} \quad (3.12)$$

3.4.4. Gaz fazın radyasyonu

Katı ve gaz fazlar arasındaki ısı transferi yalnızca konveksiyonla olmaz. Isının bir kısmı partiköl yüzeylerinden radyasyon ile emilir ve daha sonra gaz tarafından absorbe olur. Radyatif değişimde esas katkıyı sağlayan CO₂ ve H₂O ana moleküllerdir. Havanın O₂ ve N₂’u radyasyona saydamdır (transparent). Katı yatak boşluklarını dolduran gazın emisivitesi partiköller arasındaki serbest boşlukların boyutlarına ve şekillerine bağlıdır. Örneğin kübik şekilde düzenlenmiş olan partiköller arası ortalama optik mesafe aşağıdaki eşitlikle verilebilir.

$$s = 0,9 \frac{4 \cdot V_{\text{gaz}}}{S_{\text{partikül}}} = \frac{\left(1 - \frac{\pi}{6}\right) \cdot d_s}{\pi} \approx 0,152 \cdot d_s \quad (3.13)$$

Burada:

V_{gaz} - tanecikler arasındaki boşluk hacmi, m^3

$S_{\text{partikül}}$ - Bir taneciğin yüzey alanı, m^2

d_s - tanecik çapı m

Gazın emissivite formülü (Buczyński, 2011):

$$e_g = A \cdot e^{-BT} \quad (3.14)$$

A,B -Boyutsuz katsayılar

T -Gazın sıcaklığı, K

Radyasyon ısı transfer katsayısı α_r aşağıdaki formül ile hesaplanır.

$$\alpha_r = 4 \cdot \frac{1}{\frac{1}{e_g} + \frac{1}{e_s} - 1} \cdot \sigma \cdot T^3 \quad (3.15)$$

Burada:

α_r -radyasyon ısı transfer katsayısı, W/m^2K

e_g -gazın emissivitesi

e_s -taneciğin dış yüzeyinin emissivitesi

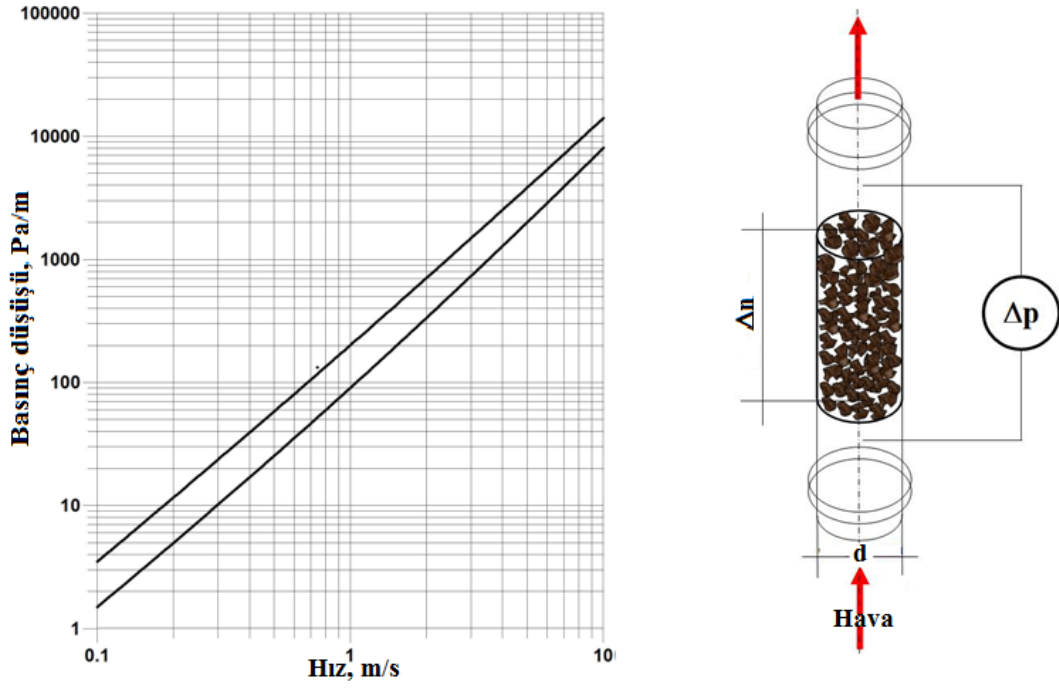
T -gaz sıcaklığı, K

Radyasyonla ısı tranfer katsayısının tanecik boyutu ile azaldığı sıcaklık ile arttığı belirtilmektedir. 0,01-0,02 m boyutunda tanecik ve 1000 °C altındaki sıcaklıkta ısı transfer katsayısının değeri 5 W/m^2K iken konveksiyonla ısı transfer katsayısının değeri 120 W/m^2K 'dir.

Çeşitli katı yakıtların yanması sırasındaki gerçekleşen olaylar için verilen kinetik eşitlikler Tablo 3.3'de verilmiştir.

3.4.5. Sabit yatağa karşı basınç düşüşü

Sabit yataktaki basınç düşüşünün verildiği Şekil 3.4'de basınç düşüşünün tanecik boyutu ile azaldığı gaz hızı ile arttığı görülmektedir. Sabit yataktaki hava hızının 1m/s'den 2 m/s ve 600°C'de tanecik boyutunun 0,01'den 0,04 m' ye değiştiği durumda basınç düşüşü 100 Pa/m'den 1000 Pa/m'a ulaşmaktadır (Bes, 2005).



Şekil 3.3. Sabit yatağa karşı basınç düşüşü (600°C, $d_p = 0,02\text{m}$ üst eğri, $d_p = 0,04\text{m}$ alt eğri) (Bes, 2005)

Tablo3.3. Çeşitli katı yakıtların yanması sırasındaki gerçekleşen olaylar için verilen kinetik eşitlikler

	Katı yakıt	Buharlaştırma	Uçucu salımı	Karbon yanması $C + O_2 \rightarrow 2CO$	Karbon gazlaşması $C + CO_2 \rightarrow 2CO$
I (Johansson,2007a)	Biyokütle	$1,6 \cdot 10^{27} \exp(-2500/T)$	$1,3 \cdot 10^9 \exp(-16875/T)$	$1,715 \exp(-9000/T)$	$3,42 \exp(-1500/T)$
II (Zaho vd., 2005)	Saman		$1,56 \cdot 10^{10} \exp(-16600/T)$	$8620 \cdot \exp(-15900/T)$	-
III (Boiko ve Pachkovskii, 2004)	Kahverenkli kömür	$4,01 \exp(-14,4/RT)$	$1,4 \cdot 10^5 \exp(-106,9/RT)$	$11000 \cdot \exp(-113/RT)$	$790000 \cdot \exp(-214/RT)$
IV (Chan vd., 1985)	Biyokütle dp=(3-15) mm	$5,13 \cdot \exp(-88/RT)$	$1,52 \cdot 10^7 \exp(-139,7/RT)$	-	$3,42 \cdot \exp(-130/RT)$
V (Cooper ve Hallet, 2000)	Kömür çarı dp=20 mm	-	-	$860 \cdot \exp(-18000/T)$	$10400 \cdot \exp(-178/RT)$
VI (Johansson vd., 2007a; Johansson vd., 2007b)	Odun dp=(5-40) mm	$1,6 \cdot 10^{27} \cdot \exp(-25000/T)$	$1,3 \cdot 10^8 \exp(-16875/T)$ $2,2 \cdot 10^8 \exp(-16009/T)$ $1,1 \cdot 10^7 \exp(-14602/T)$	$1,715 \cdot T \cdot \exp(-9000/T)$	$3,42 \cdot T \cdot \exp(-15000/T)$
VII (Ye vd, 1988)	Avustralya kömürü dp=(0,8-4,1) mm	-	-	-	$1327 \cdot \exp(-10945/T)$
VIII (Buczyński, 2011)	Küçük tanecikler (400-2200)°C Antrasit dp=15 mm Antrasit (600-860)°C Kömür dp=15 mm, (600-800)°C Kömür Kömür dp=15 mm, < 2000°C Karbon dp=15 mm, (600-800)°C	-	-	$150 \cdot \exp(-83,8/RT)$ $140000 \cdot \exp(-132/RT)$ $5000 \cdot \exp(-97,6/RT)$ $1600000 \cdot \exp(-148,7/RT)$ $1000 \cdot \exp(-85,1/RT)$ $15000000 \cdot \exp(-243/RT)$ $4000 \cdot \exp(-97,6/RT)$	
IX (Buczyński, 2011)	Kömür			$410000 \cdot \exp(-247,6/RT)$ $890 \cdot \exp(-115,2/RT)$ $3000 \cdot \exp(-167,62/RT)$ $6940 \cdot \exp(-185,4/RT)$ $1100 \cdot \exp(-176/RT)$ $4450 \cdot \exp(-135,8/RT)$	

4. YAKMA SİSTEMLERİ

Yanma işlemi, hangi sistemde gerçekleşirse gerçekleşsin, yakıt ile havanın karışmasını sağlayarak yakıtın içerisindeki kimyasal enerjiyi açığa çıkartma işlemidir. Yanma işleminin verimli olarak gerçekleşebilmesi için yakma sisteminin üç temel ölçütü sağlaması gerekir. Bunlar 3T olarak bilinen (Turbulance, Temperature, Time) yanma için yeterli türbülans, yeterli sıcaklık ve yeterli zaman anlamına gelmektedir. Tablo 4.1'de başlıca kömür yakma teknolojilerindeki yakıt ve sistem özellikleri karşılaştırılmaktadır (Dülger, 2007). Şekil 4.1'de temel yakma sistemleri verilmiştir.

Tablo 4.1. Kömür yakma sistemlerinin karşılaştırılması (Dülger, 2007)

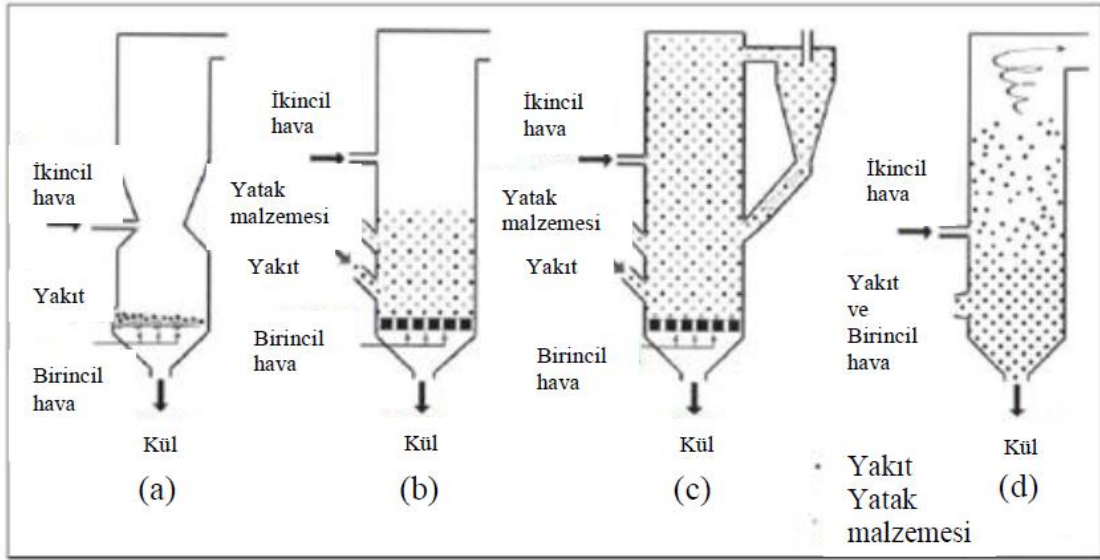
	Izgaralı sistemler	Kabarcıklı akışkan yatak sistemleri	Dolaşımli akışkan yataklı sistemleri	Pulverize/Toz yakma sistemleri
Yatak yüksekliği veya yakıt tabakasının kalınlığı (m)	0,2	1-2	15-40	27-45
Tane boyutu (dp)	6-40mm	0-6mm	0-6mm	75 µm
Hava fazlası (%)	20-30	20-25	10-20	15-30
Birim alan başına üretilen ısı (MW/m ²)	0.5-1,5	0.5-1,5	3-5	4-6
Hava hızı (m/s)	1.2	1.5-2,5	4-12	4-6
Katı hareketi yönü	Durağan	Her yöne	Genellikle yukarı	Genellikle yukarı bazen aşağıya
Gaz hareketi	Yukarıya	Yukarıya	Yukarıya	Yukarıya
Katı-gaz karışımı	İyi-ters	Çok iyi	Çok iyi	Çok iyi-paralel
Parçalanma sürüklenme	Az	Biraz	Biraz	Önemli Ölçüde
Sıcaklık gradyeni	Büyük	Çok büyük	Küçük	Önemli değil
Aglomerasyon	Önemli ölçüde	Olabilir	Önemli değil	Önemli değil

4.1. Sabit Yatakta Yakma Sistemleri

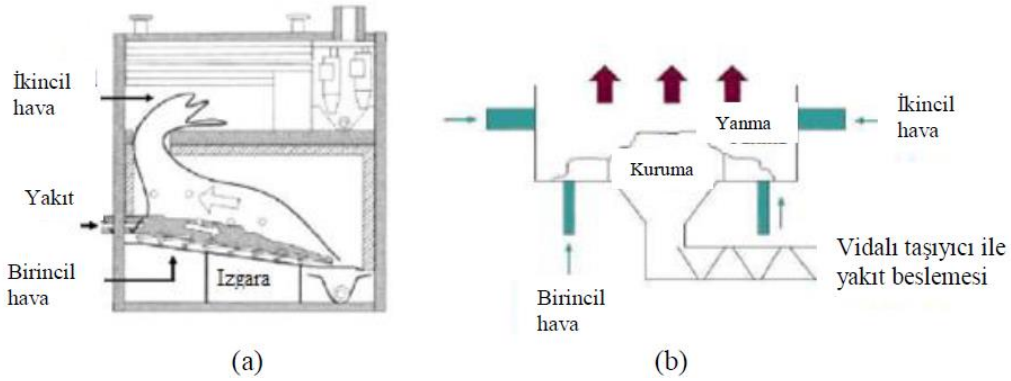
Izgaralı yakma sistemleri olarak da bilinen sabit veya kesikli yatakta yakma sistemleri klasik sistemler olarak adlandırılır. Sabit yatak sistemlerini elle yüklemeli ve mekanik yüklemeli olarak iki ana grupta toplamak mümkün olduğu gibi büyük ve küçük kapasiteli sistemler olarak da ayırmak mümkündür. Izgaralı ve altan beslemeli sabit yatak türleri Şekil 4.2'de görülmektedir.

Izgaralı kazanlarda parçacık boyutu pulverize kazanlara göre epeyce yüksektir (2530 mm). Parçacıklar hareketli ızgaranın üstünde havanın ve yanma gazlarının içinden aktığı sabit bir yatak oluşturur. Sıcaklıkların 1600 °C'yi aştığı bu sistemlerde yakıtın ocak içinde kaldığı süre ızgaranın hızına bağlıdır. Sabit yataklarda yanma süresi tanecik büyüklüğüne

bağlı olarak dakikalardan saatlere kadar değişebilir. Her ne kadar yatak bağımsız parçalardan oluşmuşsa da, ahenkli bir gözenekli blok gibi davranır. Sabit yatak yakma sistemlerinin üst bölümüne yerleştirilen hava jetleri giren katı yakıtın üniform ateşlenmesini sağlar. Beslenen birincil hava yatak boyunca ilerlerken kuruma, gazlaşma ve yarıkok yanması gerçekleşir. Oluşan yanabilir gazlar ise ikincil hava beslemesi ile yanar.



Şekil 4.1. Temel yakma sistemleri; (a) sabit yatakta yakma, (b) kabarcıklı akışkan yatakta yakma, (c) dolaşimli akışkan yatakta yakma, (d) pulverize yakıt yakma (Baykan, 2011).



Şekil 4.2. Sabit yataklı yakıcılar; (a) ızgaralı (b) alttan beslemeli.

4.2. Akışkan Yatakta Yakma Sistemleri

Akışkan yatakta yakma teknolojisinde parçacık boyutu pulverize yakıt yakma ve sabit yatakta yakma sistemindeki parçacık boyutunun ortasına düşmektedir. Genel olarak 12 mm'den küçük boyuta kırılan yakıt, yatak malzemesi içindeki oranları yaklaşık %2

olacak şekilde beslenerek, yukarı doğru akan hava sayesinde akışkanlaşan yatak malzemesi içinde tutuşarak yanmaya başlar. Yatak malzemesi, yakıtın külü, SO₂ gazının tutulması için yatak bölgesine beslenen kireçtaşı, kalsiyum sülfat ve bazen de kumdan oluşmaktadır. Yataktaki katıların sıcaklığı 750-900°C aralığında olurken, hava ve yakıt besleme hızı ayarlanarak gereken miktarda enerjinin elde edilmesinde süreklilik sağlanır .

Katı yakıtın sistemde kalma süresinin uzun olması ve yüksek kütle transferi sayesinde akışkan yataklı yakıcılarda kömür ya da diğer katı yakıtlar, konvansiyonel yakma proseslerinden çok daha düşük sıcaklıklarda verimli olarak yakılabilir. Yakıt parçacıkları yandıkça boyutları küçülür ve havanın kaldırma kuvveti ağırlıklarını yenecek boyuta ulaştıklarında, hava tarafından taşınarak yanma odasının dışına çıkarlar. Uçucu kül diye adlandırılan bu parçacıklar çıkışta tutularak yatağa geri gönderilebilir ve bu durumda yanmasını tamamlamamış parçacıklar için yeni yanma süresi sağlanmış olur. Bu sebeplerden dolayı, akışkan yatakta karbon yanma verimi %98'in üstünde olmaktadır. Akışkan yataklı kazanlar akışkanlaştırma koşullarına bağlı olarak kabarcıklı (KAYK) ve dolaşımli (DAYK) akışkan yataklı kazanlar olmak üzere ikiye ayrılır (Baykan, 2011).

4.2.1. Kabarcıklı akışkan yataklı kazanlar

Akışkan yataklı kazanlarda, yakıcıya beslenen, kırıcılardan geçirilmiş yakıt ve kireçtaşı parçacıkları, alttaki dağıtıcı plakadan geçerek yanma odasına giren ve yukarı doğru akmakta olan hava akımında asılı kalırlar. Minimum akışkanlaşma koşullarını sağlayan gaz debisinin üstüne çıkıldıkça, yatak içerisinde kabarcıklar ortaya çıkmaya başlar. Kabarcıkların, taneciklerin yatak içerisinde dolaşımını sağlaması ile katı taneciklerin kazan içerisinde mükemmel bir şekilde karışması mümkün olur. Bu kazanlarda katı-gaz karışımının gerçekleştiği yatak bölgesi ile yukarıda bulunan serbest bölge arasında kalan yatak yüzeyi oldukça belirgindir. Yanma sonucu oluşan uçucu kül, gazla beraber sürüklenir ve nispeten daha iri parçalar siklonda, ince taneler de daha ileride bir elektrostatik ya da torba filtrede tutulur. Siklonda tutulan uçucu külün, yatak bölgesine tekrar beslenmesiyle, yanma ve kükürt tutma verimlerinin artması sağlanır.

Kabarcıklı akışkan yataklı kazanlarda (Şekil 4.3), kazan borularının bir bölümü yanmanın gerçekleştiği yatak bölgesinin içine yerleştirilerek 800-900 °C civarında sabit sıcaklık sağlanır. Kazanın diğer bölümlerinde uygun yerlere de baca gazlarının ısısından maksimum seviyede istifade edilecek şekilde kazan boruları yerleştirilir. Kabarcıklı

akışkan yataklı kazanlar özellikle yüksek kapasitelerde uygulanmazken, dolaşimli sistemler tercih edilmektedir (Baykan, 2011).

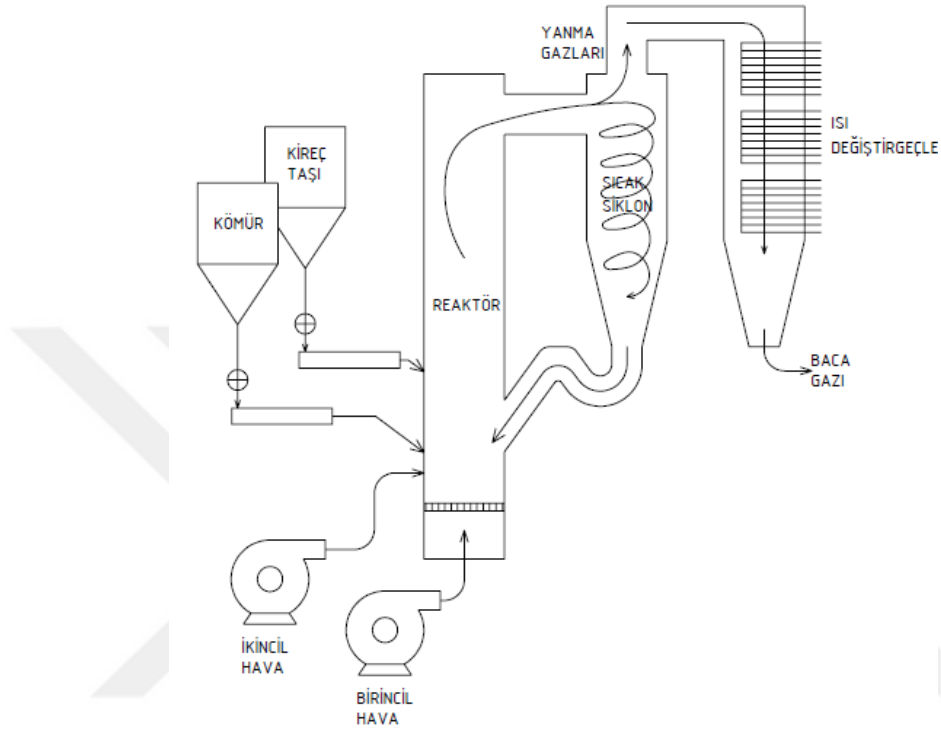


Şekil 4.3. Kabarcıklı akışkan yataklı kazan (Baykan, 2011).

4.2.2. Dolaşimli akışkan yataklı kazanlar

Şekil 4.4'de gösterilen dolaşimli akışkan yataklı kazanlarda, küçük tanecik boyutu ve yüksek gaz hızları sebebiyle yatak ve serbest bölge ayrımı belirgin bir şekilde yapılamaz. Bir başka deyişle, gaz hızları kabarcıklı sistemlerdekinin ($\sim 2\text{m/s}$) 2-3 katı daha fazla olduğu için, parçacıkları rahatlıkla sürükleyerek, taneciklerce yoğun ve seyrek bölgeleri ayıran belirli bir yüzeyin oluşması engellenir. Bu sistemlerde, yanma havasının kademeli olarak beslenmesiyle yanmanın tüm kazan boyunca sürmesi sağlanır. En alttan giren hava miktarı toplam havanın %60 - %75'ini oluştururken, geri kalan hava daha yukarı seviyelerden ikincil hava olarak sisteme verilir. Yanma $840\text{-}900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'da gerçekleşirken, ince tanecikler ($<450\text{ mikron}$) $4\text{-}6\text{ m/s}$ yanma gazı hızıyla yakıcının dışına taşınırlar. Bu parçacıklar genelde yanma odası çıkışına yerleştirilen siklon tarafından tutularak yanma odasına geri gönderilir. Böylece 'dolaşım' gerçekleşmiş olur. Parçacık dolaşımı, parçacıkların ısısından maksimum yararlanarak yakıcı duvarlarına verimli ısı transferini ve kazanı terk eden parçacıkların geri dönmesi ile yakıtta yanma, kireçtaşına da kükürt tutması için yakıcı içinde daha uzun kalma süresini sağlamış olur. Ayrıca, geri döndürülen parçacık debisinin yanma gazı debisinden çok daha yüksek olması, yanma odası sıcaklığının stabil

kalmasını sağlar. Yatağın içine yerleştirilmiş kazan boruları bulunmayan bu sistemlerde borular yanma odasının duvarlarına ve gaz yolu üzerine yerleştirilir. Kazan duvarlarındaki borular gereken ısıyı sistemden alırken, sıcaklığın da belirtilen düzeyde kalması için dengeyi sağlarlar (Baykan, 2011).



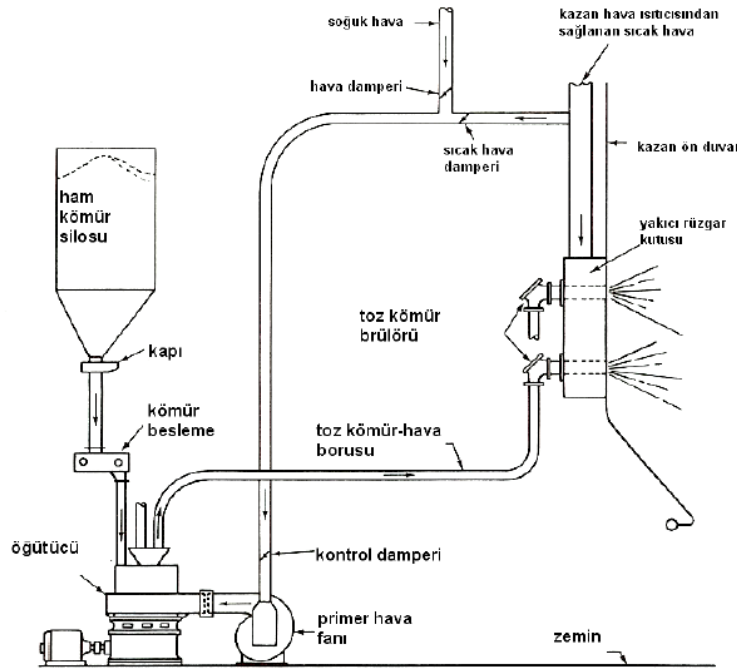
Şekil 4.4. Dolaşimli akışkan yataklı kazanın şematik gösterimi (Dülger, 2007).

4.3. Pulverize yakıt yakma sistemi

Güç üretim tesislerinde kullanılan, katı yakıtın yakma havasının bir kısmı ile taşındığı, sürüklemeli sistemlere pulverize yakma sistemleri denir. Katı yakıt çok küçük boyutlara öğütülür (taneciklerin %80'i 200 μm 'dan küçüktür), sonra primer hava ile yakma başlığına sürüklenir ve yanma odasına püskürtülür. Tanecik boyutu çok küçük olduğundan 1400 °C'ye kadar alev sıcaklığının olduğu yakma kamarasına girdiğinde uçucu maddeler yakıttan çok çabuk ayrıldığı için taneciğin içine doğru ısınma hızı artar. Taneciklerin boyutu çok küçük olduğundan, kazan içinde kalma süreleri yanma gazlarınıninkine çok yakındır .

Bu yakma metodunun dezavantajı, sıcaklığın 1400°C'ye yükselmesi sonucu külde bulunan bazı minerallerin ergiyerek bir tabaka oluşturmasıdır. Kül tanecikleri kazanın konvektif ısı transfer bölümüne girdiğinde hala ergimiş halde ise, soğutma tüpleri üzerinde yapışkan tortular oluşturur ve yüksek sıcaklıkta korozif etki gösterir (Baykan, 2011).

Doğrudan toz kömür yakma sistemi Şekil 4.5'de verilmiştir. Doğrudan yakmalı sistemde ham kömür silodan besleme ünitesine gelir, sonra öğütücüde toz haline öğütülür, primer hava ile akışkanlaştırılarak yakıcıya sevk edilir. Toz kömür-primer hava karışımı kömür nozulundan girer. Rüzgar tüneli veya salyangoz diye adlandırılan ünite de havayı teğetsel akışa yönlendiren kanatlar bulunur. Bu kanatlar sekonder havaya bir türbülans kazandırarak nozuldan gelen toz-kömür primer hava ile iyi karışım yapmasını sağlar. Başlangıçta yanma bir yağ veya gaz yakıcı ile sağlanır. Bu ilk ateşleme ünitesi toz kömürün kendiliğinden tutuşmasını garanti edecek belirli bir zaman aktif tutulur sonra kapatılır (URL-4).



Şekil 4.5. Doğrudan toz kömür yakma sistemi (URL-4)

5. LİTERATÜR TARAMASI

Soma linyitine ağırlıkça %5, 10 ve 20 oranlarında ay çekirdeği kabuğu ve fındık kabuğu ilave edilerek hazırlanan -250 μ boyutuna sahip karışımların yanma ve termal reaktiviteleri incelenmiştir. Bu çalışma kuru hava ve oksijen şartları altında oda sıcaklığından 900 °C'ye 40 °C/dk ısıtma hızında TGA tekniği kullanılarak yürütülmüştür. Çalışmada biyokütle türlerinin ve linyitin yanma ve yanma reaktivitesinin kuru hava ve oksijen şartları altında oldukça farklı olduğu belirlenmiştir. Oksijenin kullanıldığı çalışmada linyitin yanması sırasındaki ekzotermik reaksiyonların %5-%20 oranında biyokütle ilavesi ile kontrol edilebileceği görülmüştür (Haykiri-Acma vd., 2010).

Elbistan linyiti, fındık kabuğu ve bu yakıtların ağırlıkça %2, 4, 6, 8, 10 ve 20 oranında fındık kabuğu ilavesi ile hazırlanan karışımların yavaş yanma koşullarında her bir yakıtın ve karışımların yanma özellikleri TGA ile incelenmiştir. Örnekler 20 K/dk ısıtma hızında ortam sıcaklığından 1173 K'e kuru hava şartlarında ısıtılmıştır. Bu çalışmada her bir yakıtın yanma özelliklerinin yüksek şekilde belirgin olarak ayırıcı olduğu ve linyitin tek başına yakılması ile karşılaştırıldığında biyokütle ilavesinin uçucu ve gaz fazı yanmasını etkilediği belirtilmiştir. Linyite %8'e kadar biyokütle ilavesinin beklenen teorik değerlerden daha iyi bir yanma sağladığı ve %10 biyokütle ilavesinin yanmayı azalttığı ve %20 biyokütle ilavesinin yanma üzerinde daha olumlu etki yarattığı sonucuna varılmıştır. (Haykiri-Acma ve Yaman, 2008).

Farklı Türk linyitleri ile fındık kabuğunun da içerisinde bulunduğu farklı biyokütle türleri ile birlikte TGA tekniğinin kullanıldığı çalışmada linyitler ile odunun %25, %50 ve %75 karışımları hazırlanmıştır. Yakıt örneklerin termal davranışı 25 °C'den 1100 °C'ye 20 oc/dk ısıtma hızında kuru havanın kullanıldığı TGA cihazında yürütülmüştür. Bu çalışmada örnekler 1100 °C'ye ulaşıldıktan sonra bu sıcaklıkta 30 dk bekletilmiştir. Linyit örneklerinin tutuşma sıcaklığının uçucu madde içeriğinin artması ile azaldığı, biyokütlenin linyit örneklerine göre daha reaktif olduğu, tutuşma sıcaklıklarının linyitten daha düşük olduğu ve biyokütlenin yaklaşık %80-90'nının uçucu madde olarak yandığı belirlenmiştir. Linyitin odun ile birlikte yakıldığı deneylerde en yüksek biyokütle ihtiva eden karışımın daha reaktif olduğu, biyokütlenin düşük ranklı linyitlerin reaktivitesini geliştirdiği ve karışım içerisindeki biyokütlenin ilk olarak tutuşmaya başladığı linyitin ise daha sonra yandığı vurgulanmıştır (Varol vd., 2010).

Farklı biyokütle türleri ile linyitin yanma davranışlarının dinamik şartlar altında hava atmosferinde 25-850 °C sıcaklık aralığında TGA analizi ile yürütülen çalışmada işlem 300 °C' ye 3 °C/dk ısıtma hızında ve 850 °C'ye 10 °C/dk ısıtma hızında ısıtılmış ve ağırlık kayıpları ve hızları zaman ve sıcaklığa bağlı olarak kaydedilmiştir. Aynı zamanda bu çalışmada biyokütle ile linyitten %5, 10 ve 20 biyokütle içeren karışımlar hazırlanmıştır. Çalışmada %78'in üzerinde uçucu madde içeren biyokütlenin 236-270 °C arasında tutuştuğu buna karşın %53 uçucu madde içeren linyitin 274 °C'de tutuştuğu belirtilmiştir. Linyit ile her bir biyokütlenin karışım halinde yakılması linyitin tutuşma indeksini ve ağırlık kaybını arttırdığı ve yanma zamanını kısalttığı vurgulanmıştır. Ayrıca çalışmada çam iğneleri ile linyitin tutuşma benzerliklerine dikkat çekilmiştir (Vamvuka vd., 2010).

Beypazarı linyiti, findık kabuğu ve ağırlıkça %20, 30, 40 ve 50 oranlarında findık kabuğu içeren karışımların termal davranışları ve yanma kinetikleri TGA ile incelenmiştir. Farklı ısıtma hızlarında 298 K'den 1173 K'e ısıtıldığında uçucu ve kömür yanma basamağı ile birlikte karbon oksidasyonu olarak iki yanma kısmına ayrılmıştır. Kömürün termal parçalanma sıcaklığının karışım halinden daha yüksek olduğu karışımdan yüksek olduğu ve aktivasyon enerjisinin karışımdaki biyokütle oranına bağlı olduğu ve %20 biyokütle içeren karışıma ait aktivasyon enerjisinin en düşük olduğu belirlenmiştir (Kocabaş-Ataklı vd., 2015).

Moon ve diğerleri üç farklı kömür ile (düşük ve yüksek ranklı kömürler ve alt bitümlü kömür) ile biyokütlenin (odun peleti) öğütülmesinden hazırlanan karışımları 9/1, 8/2, 7/3 ve 6/4 (kömür/biyokütle) TGA ve pulverize yakma sisteminde yakmışlardır. Bu çalışmada, %10 biyokütle oranının düşük ranklı kömürün yanma etkisini arttırdığı ancak yüksek ranklı kömürün yanması üzerinde bir etkiye sahip olmadığını belirtmişlerdir. Ayrıca bu çalışmada düşük ranklı kömür ile biyokütlenin birlikte yakılması uçucu madde yanması ve tutuşma sıcaklığı üzerinde sinerjik etki yarattığı da vurgulanmıştır (Moon, 2013).

Kömür ile biyokütlenin birlikte yakıldığı ve baca gazı emisyonunun incelendiği çalışmalar literatürde mevcuttur. Kükürt içeriği yüksek linyit ile nem içeriği yüksek çeşitli katı atığın (MSW) kabarcıklı akışkan yataкта yakıldığı çalışmada CO emisyonunun sisteme beslenen hava miktarına bağlı olduğu SO₂ emisyonunun katı atığın uçucu madde miktarına bağlı olarak azaldığı belirtilmiştir. NO emisyonunun katı atığın karışım içerisindeki oranına bağlı olarak artışının düşük olduğu belirtilmiştir. (Suksankraisorn vd., 2004).

Biyokütle/kömür ve petrokok/kömür karışımlarının birlikte CBF sisteminde yakıldığı CO/NO/N₂O/SO₂ emisyonu üzerine yakma sıcaklığı ve hava miktarının incelendiği çalışmada sisteme verilen hava miktarı ile CO emisyonunda azalma olduğu ve NO ve N₂O emisyonlarında artış olduğu vurgulanmıştır. Azot ve kükürt içeriği yüksek petrokokun karışım içerisindeki oranı arttıkça SO₂ ve NO_x emisyonun arttığı belirtilmiştir (Wang vd., 2016).

Farklı biyokütle türlerinin düşük ranklı kömür ile 90/10, 80/20, 70/30 ve 60/40 (linyit/biyokütle) oranlarında hazırlanmış karışımların en düşük SO₂ emisyonun %20 muz ağacı atıklarından hazırlanmış karışımında olduğu gözlenmiştir (Siddique vd., 2016).

Biyokütle ve kömürün sabit yatak yakma sisteminde O₂/CO₂ atmosferinde birlikte yakıldığı çalışmada O₂ konsantrasyonunun artması ile NO emisyonunun arttığı ve %10-30 biyokütle içeren karışımında NO emisyonunun ve dönüşümün azaldığı belirtilmiştir (Pu vd., 2016).

Okalıptus kabuğu ve linyit karışımlarının (%20, 40, 60 ve 80 biyokütle) TG-MS tekniğinin kullanıldığı çalışmada ısıtma hızı ve karışımdaki biyokütle oranı ile tutuşma ve yanma indekslerinin arttığı belirtilmiştir. Linyite biyokütle ilavesinin CO₂, SO₂ ve NO₂ emisyonunu azalttığı ve yanma sırasında sinerjik etkinin olduğu da vurgulanmıştır (Yu vd., 2016).

6. DENEYSEL ÇALIŞMA

6.1. Örneklerin Hazırlanması ve Analizler

Çalışmada kullanılan Kangal linyiti (KL), Türkiye Kömür İşletmesinden (TKİ) temin edildi. Biyokütle olarak kullanılan fındık kabuğu (FK) ticari olarak temin edilen fındığın (Giresun ilinde yetişen) kabuğudur. Linyit ve fındık kabuğu ilk olarak havanda öğütüldü. Öğütülmüş numuneler 105 °C'lik etüvde 24 saat kurutuldu. Linyit örneğine kurutma işlemi azot atmosferinde uygulandı. Kurutulmuş örnekler daha sonra Retsch marka eleme sisteminde (Şekil 6.1a) elendi. Örnekler eleme işlemi sonrası -100 mesh'lik tane boyutu ile -8+16 mesh tane boyutları ağızları kilitli poşetlerde deneylerde kullanılıncaya kadar muhafaza edildi.

Kısa analiz için ham yakıtların (%100 linyit ve %100 fındık kabuğu) -100 mesh tane boyutundan %25, %50 ve %75 biyokütle ihtiva eden miktarları homojen bir şekilde karıştırılarak hazırlandı. Ham yakıtlar (%100KL ve %100FK) ile karışımların uçucu madde ve kül içerikleri sırası ile ASTM-D3175 ve ASTM-D3174 standartlarına göre belirlendi. Sabit karbon miktarı ise farktan hesaplandı.



Şekil 6.1. (a) ASTM elek sistemi (b) Mettler LJ 16 Nem tayin cihazı

Ham yakıtlar yakma işleminde kullanılmadan önce nem içerikleri Mettler LJ 16 nem tayin cihazında (Şekil 6.2b) belirlendi. Bir terazi ve bir ısıtıcı bulunduran cihaz, örneğin başlangıç ağırlığını ve kurutma işlemi süresince ağırlık kaybını hesaplayarak % nem oranını hesaplar. Nem tayininde ham örneklerin -100 mesh tane boyutu kullanıldı. Nem tayini için ham örneklerden yaklaşık 2-3 g cihazın örnek koyma haznesine yaydırılarak koyuldu. Cihaz 105 °C'ye ayarlandı ve ekranda okunan % nem değeri sabit kalıncaya kadar kurutma işlemi sürdürüldü.

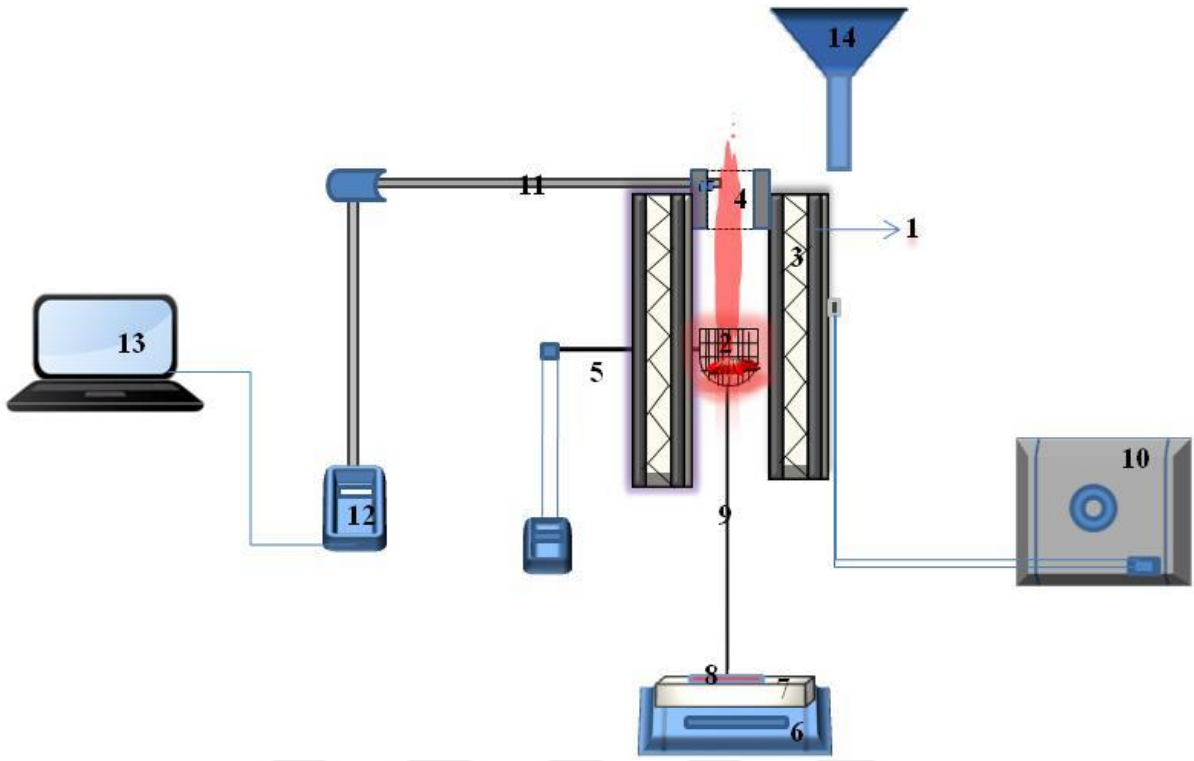
Linyit ve fındık kabuğunun karbon, hidrojen, azot ve kükürt içerikleri İnönü Üniversitesi, Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezinde CHNS-932 (LECO) Elementel Analiz Cihazı ile belirlendi.

6.2. Deney düzeneği

Yakma işlemleri 89 mm çapında 121 mm yüksekliğinde içinden direnç telleri geçirilmiş refrakter malzeme bulunan silindirik kesitli dikey bir kamarada yürütüldü. Fırın içerisindeki 35 mm çapındaki kamara içerisine 30 mm çapında paslanmaz çelikten yapılmış elek sepet 25 cm uzunluğundaki çelik çubuğun ucuna takılmış olarak bir destek üzerine sabitlendi. Sepet ve destek yanma sırasındaki ağırlık değişimlerinin kaydedilmesi amacı ile üzerinde ayna bulunan terazi üzerine yerleştirildi. Fırının ısıtılması değişik voltaj transformatörü yardımı ile sağlandı. Çalışma sıcaklığı yakma kamarasındaki sepet ile temas etmeyecek şekilde sepete yakın bir şekilde yerleştirilen termočift (NiCr) ile izlendi.

Yanma sırasında baca gazı emisyonu (SO₂, NO_x ve CO₂) Testo 340 Model baca gazı analiz cihazı ile belirlendi. Baca gazı ölçüm probu 700 mm uzunlukta olup 1000 °C'ye sıcaklıklara kadar dayanıklıdır. Analizör ünitesinin üzerinde baca gazının içerisindeki nemi tutan kondensat tutucu ve baca gazı probunda baca gazı içerisindeki tozu tutan filtre sistemi bulunmaktadır. Cihazın probu yakma kamarası üzerindeki çelik kapak üzerinden yakma kamarasının ortasına gelecek şekilde yerleştirildi. Cihaza ait gaz ölçüm verileri belirli aralıklarla , bilgisayarda Excel dosyası olarak kaydedildi.

Sabit yatak yakma sistemi Şekil 6.2'de , baca gazı analiz cihazı ve probu Şekil 6.3'de ve baca gazı ölçüm aralıkları Tablo 6.1'de verilmiştir.



Şekil 6.2. Sabit yatak yakma sistemi: 1.Refrakter tuğla; 2.Sepet; 3.Direnç teli; 4.Çelik kapak; 5.Termoçift; 6.Terazi; 7.Destek; 8.Ayna; 9. Sepet çubuğu; 10.Gerilim değıştirici; 11.Prob; 12.Gaz analizörü; 13.Bilgisayar; 14. Örnek besleme hunisi



Şekil 6.3. Testo 340 baca gazı ölçüm cihazı ve probu

Tablo 6.1. Baca gazı cihazının ölçüm aralığı

Değişken	Ölçüm aralığı	Hassasiyet
Sıcaklık (seçilen baca gazı probuna bağlı olarak değişir)	-40,0...+ 1200,0°C	±% 0,5
O ₂ (oksijen)	0,0... %25,0 (hacimsel)	± % 0,8
CO ₂ (karbondioksit)	0,0...%CO _{2max}	Hesaplanan değişken
NO (azotmonoksit)	0...3000ppm	± % 5
Düşük seviyelerde NO	0...300ppm	± 2ppm (39,9ppm'e kadar) ±% 5 (40ppm...300ppm)
NO ₂ (azotdioksit)	0...500ppm	± % 5
SO ₂ (kükürtdioksit)	0...5000ppm	± % 5

6.3. Yakma deneyleri

Yakma işleminde kullanılan örnek boyutu -8+16 mesh olduğundan karışım içerisindeki linyit ile biyokütle oranlarından emin olmak için her bir karışım deneye başlamadan önce toplam karışım miktarı 1 g olacak şekilde tartılarak hazırlandı. Örneklerin tane boyutu sistem içerisine yerleştirilen sepetin elek açıklığına göre seçildi.

Yakma deneylerinde fırın ilk olarak çalışma sıcaklığına ulaştıktan sonra yaklaşık 10-15 dk çalışma sıcaklığında (± 10 °C) olduğundan emin olduktan sonra fırın içerisindeki sepet üzerine -8 + 16 mesh tane boyutuna sahip 1 gr örnek besleme hunisi ile boşaltıldığı anda kronometre çalıştırıldı. Sepet üzerindeki numunenin ağırlığı zamana bağlı olarak kaydedilirken uçucu madde çıkışı sırasındaki tutuşma yani alev görünme ve alev sönme olayları destek üzerine yerleştirilmiş olan ayna yardımı ile gözlemlendiği anda bu yanma olaylarına ait süreler de kaydedildi. Yanma sırasında tanelerin ağırlık değerleri uçucu madde yanma periyodunda her 5 s'de bir karbon yanma periyodunda her 10 s'de bir teraziden okunarak kaydedildi. Belirli bir deney alev görülme ve alev sönme zamanlarının yaklaşık aynı değerde olması dikkate alınarak en az iki defa tekrarlandı. Yakma işlemi sonunda yanmamış karbon miktarını belirlemek amacı ile sepet içerisindeki kısmın ağırlığı belirlendi.

Yakma işlemi sırasında baca gazı analiz cihazının probu yanma sırasında ağırlık değişimlerini belirlemede olumsuz etki yaratması nedeni ile baca gazı ölçümleri üçüncü bir yakma deneyinde belirlendi. Baca gazı ölçümü sırasında alev görülme ve alev sönme zamanları yakma işleminin yapıldığı belirli bir deneyde ± 2 s fark dikkate alınarak aynı

şartların olduğu varsayıldı. SO₂, NO, NO_x ve CO₂ ölçümleri uçucu madde yanma peryodunda (alev görölme ve alev sönme süresince) gaz analiz cihazına bağlı bilgisayarda her 5 s'de bir Excel dosyasına kaydedildi. Her bir yakma işleminden sonra cihaz, temizlenmesi için 15 dk. süre ile çalıştırıldı.

Ham yakıtların (%100 KL ve %100 FK) ve karışımların (%25, %50 ve %75 FK ihtiva eden) yanma davranışları 600, 650, 700, 750 ve 800 °C sıcaklıklarda incelendi. Yanma hız verileri her bir örneğin belirtilen sıcaklıklarda en az iki defa yakılması ile elde edildi. Yanma sırasındaki SO₂, NO_x ve CO₂ gaz emisyonları 600, 700 ve 800 °C'de ölçüldü.

Uçucu madde ve karbon yanma hızları yanma sırasında kaydedilen ağırlık değişimi eğrilerinin ortalama eğimleri ve başlangıç miktarlarından $R=(1/W_0)(dW/dt)_{ort.}$ eşitliği kullanılarak hesaplandı. Burada W₀ örneğin uçucu madde veya sabit karbon miktarını temsil etmektedir.

7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Kangal linyiti (KL), fındık kabuğu (FK) ve bunlardan hazırlanan karışımların kısa analiz sonuçları ile ham yakıtların elementel analiz sonuçları Tablo 7.1'de verilmiştir. Kangal linyiti ile fındık kabuğunun nem içeriği nem tayin cihazında %6,1 ve %6,2 olarak belirlendi.

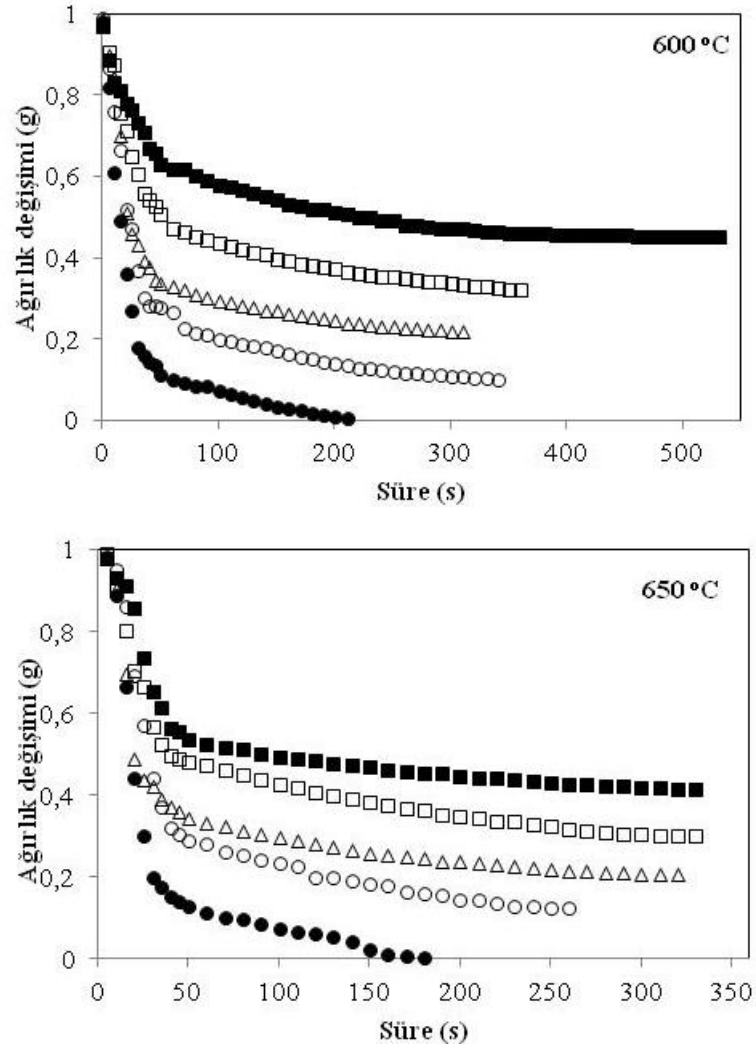
Tablo 7.1'deki kısa analiz sonuçları linyitin uçucu bileşen miktarının biyokütleden düşük, kül içeriğinin ise yüksek olduğunu göstermektedir. Karışımların deneysel olarak belirlenen uçucu madde ve kül içerikleri ham yakıtlar (%100 KL ve %100 FK) arasındadır ve karışımdaki biyokütle oranındaki artışa bağlı olarak uçucu madde ve kül içerikleri ham biyokütleyle yaklaşmaktadır. Tabloda parantez içerisinde verilen değerler ham yakıtların uçucu madde ve kül oranları dikkate alınarak hesaplanan ve beklenen değerleri göstermektedir.

Karışımların deneysel olarak belirlenmiş uçucu madde miktarları beklenen değerlerden yüksektir. Karışımların deneysel olarak belirlenmiş kül içeriklerinin ise beklenen değerlere yakın olduğu ve mevcut farkların deneysel hatalardan kaynaklandığı söylenebilir. Tablo 7.1'de biyokütle ile karşılaştırıldığında linyitin kükürt içeriğinin yüksek, oksijen içeriğinin düşük olduğu ve azot içeriğinin hemen hemen biyokütleyle yakın olduğu görülmektedir.

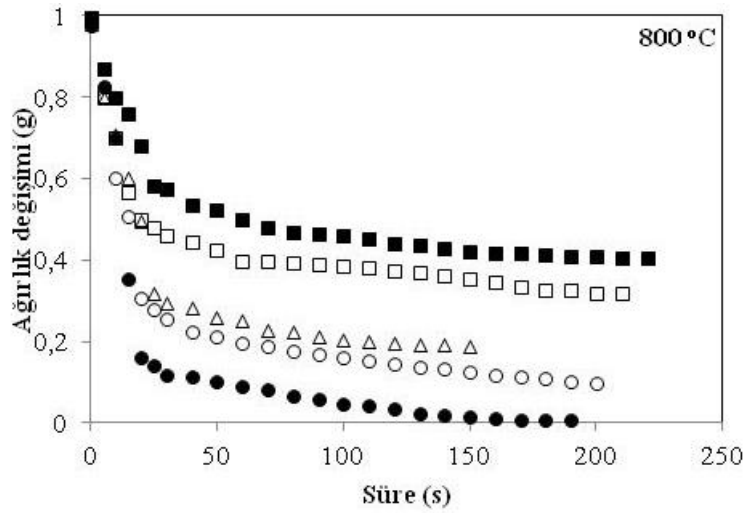
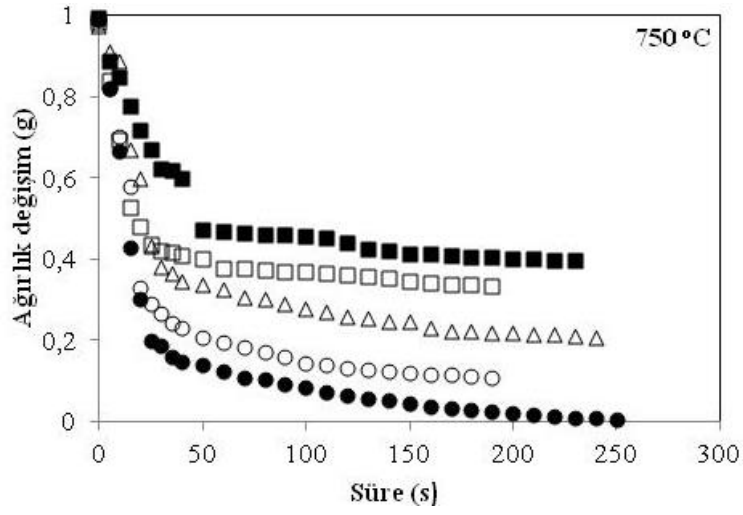
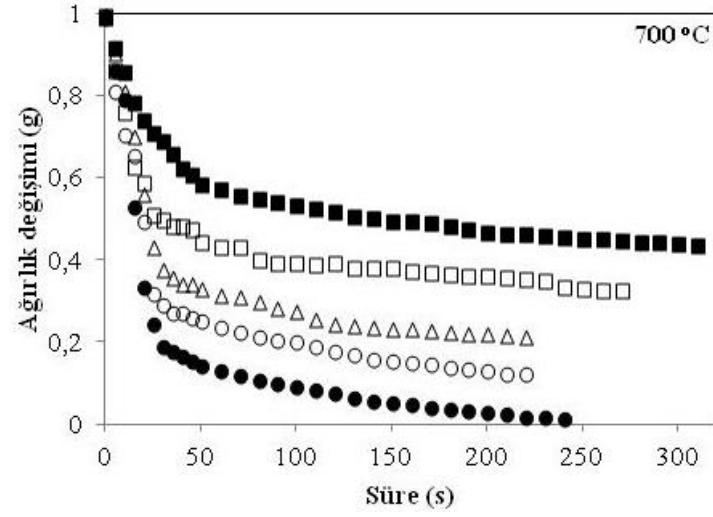
Tablo 7.1. Kangal linyiti, fındık kabuğu ve karışımların kısa ve elementsel analizi
(*: Farktan belirlendi.)

Kısa analiz (%)					
Örnek		Uçucu+nem		Kül	Sabit karbon*
%100 KL		50.9		24.5	24.6
%25 FK-%75 KL		61.3 (57.9)		17.1(18.7)	21.6
%50 FK-%50 KL		69.8 (64.9)		12.7(12.9)	17.5
%75FK-%25 KL		73.7 (71.9)		8.4(7.2)	17.9
%100 FK		78.9		1.4	19.7
Elementel analiz (% , nemsiz-külsüz temel)					
	C	H	N	S	O*
KL	66.7	6.2	1.3	6.9	18.9
FK	51.7	6.0	1.1	0.1	41.1

Ham yakıtlar ile (%100 KL ve %100 FK) karışımların farklı yakma sıcaklıklarında zamanla ağırlık değişimleri Şekil 7.1 ve 7.2' de gösterilmiştir. Grafiklerde ham yakıtlar ile karışımların her bir yakma sıcaklığında uçucu madde ve karbon yanma peryodu olarak iki farklı yanma bölgesi belirgin olarak izlenebilir. Linyit ile biyokütlenin yapısal farklılığı grafiklerde açıkça görülmektedir. Linyit ile biyokütlenin yanma sırasındaki ağırlık kayıpları incelendiğinde uçucu madde yanma peryodunda biyokütlenin kütle kaybı oldukça yüksektir. Linyit ile biyokütlenin yapısal farklılığı 600-700 °C grafiklerde görülmektedir. Linyit bu sıcaklıklarda biyokütleden daha uzun bir sürede yanmaktadır. Karışımlar, her bir yakma sıcaklığında ham örnekler arasında bir değişim sergilemekte ve karışım içerisindeki linyit veya biyokütle oranındaki artışa bağlı olarak zamanla ağırlık değişimleri ham örneklerle yaklaşımaktadır.



Şekil 7.1. Ham yakıtlar ile karışımların 600 ve 650 oC sıcaklıklarda zamanla ağırlık değişimleri (●:%100FK, ■:%100KL, □:%25FK, Δ:%50FK, ○:%75FK)



Şekil 7.2. Ham yakıtlar ile karışımların 700, 750 ve 800 oC sıcaklıklarda zamanla ağırlık değişimleri (●:%100FK, ■:%100KL, □:%25FK, △:%50FK, o:%75FK)

7.1. Yanma Davranışı

Ham linyit ve biyokütle ile bu yakıtlardan hazırlanan karışımların 600- 800 °C sıcaklık aralığında uçucu madde yanma peryoduna ait alev görülme zamanı (tutuşma zamanı), uçucu madde yanma süresi ve uçucu madde yanma hızları Tablo 7.2'de verilmiştir. Yakma sıcaklığının 600 °C olduğu durumda linyitin alev görülme süresinin 39 s olması buna karşın fındık kabuğunun 6 s olması bu iki yakıtın yapısal farklılığından kaynaklanmaktadır. Literatürde biyokütleden uçucu bileşenlerin 300 °C'nin altındaki sıcaklıklarda buna karşın kömürde 350 °C'nin üstünde salındığı belirtilmektedir (Kulah, 2010). Dolayısı ile biyokütle tanelerinin yanma sırasında kısa bir sürede parçalanma sıcaklığına ulaşması nedeni ile taneler etrafında uçucu bileşen konsantrasyonunun kısa bir sürede gerçekleştiği söylenebilir. Ham linyitin ise parçalanma sıcaklığının yüksek olması nedeni ile linyit tanelerinin parçalanma sıcaklığına ulaşmaları daha uzun sürede gerçekleşebilir. Ham yakıtların alev görülme zamanı beklenen durumu sergilemekte ve sıcaklık ile azalmaktadır. Bu durum özellikle linyit örneğinde oldukça belirgindir. Uçucu madde yanma süresi biyokütlerde yakma sıcaklığından hemen hemen etkilenmez iken linyitin uçucu madde yanma süresi 600-800 °C sıcaklık aralığında düzenli bir değişim sergilememektedir. Ham linyitin uçucu madde yanma süresinin 600 °C'de düşük olması bu sıcaklıkta uçucu bileşenlerin yakıtı terk etmediğini gösterebilir. Ham yakıtların uçucu madde yanma hızı beklenildiği gibi sıcaklık ile artış göstermektedir. Ancak bu yakıtların uçucu madde yanma süreleri ile uçucu madde yanma hızları arasında bir ilişki mevcut değildir. Bu durum alev görülme zamanından öncede uçucu bileşen çıkışı olması nedeni ile uçucu madde yanma süresi ile hız arasında bir ilişki kurulamayacağını göstermektedir.

Tablo 7.2'de görüldüğü gibi biyokütle-lyinyit karışımlarının alev görülme süreleri ham yakıtlar arasındadır. Ham yakıtlar ile karşılaştırıldığında karışımların uçucu madde yanma süreleri 750 °C'de elde edilen yanma süreleri hariç, ham yakıtlardan yüksektir. Bu durum iki yakıtın birlikte yakılması sırasında sinerjik etki nedeni ile uçucu madde yanma peryodun da farklı bir yakıt gibi davrandığını gösterebilir. Karışım içerisindeki biyokütlenin varlığı yanma sırasında biyokütlenin daha önce parçalanması nedeni ile uçucu maddenin ayrılması esnasında açığa çıkan ısıнын linyit tanelerinin daha kısa sürede parçalanma sıcaklığına ulaşmasını sağlayabilir (Abbas vd., 1994). 600 °C yakma sıcaklığında linyit oranının yüksek olduğu %25 FK içeren karışımın alev görülme süresinin kısalması ve uçucu madde yanma süresinin ham linyite göre uzun olması bu durumu destekleyebilir. Ayrıca %50 FK içeren karışımın uçucu madde yanma süresinin genel

olarak diğer karışımlardan yüksek veya düşük olması (600 °C'de) iki yakıtın yanma sırasında biri birini etkilediğini gösterebilir.

Tablo 7.2. Kangal linyiti (KL), fındık kabuğu (FK) ve karışımların uçucu madde yanma süreleri ve uçucu yanma hızları

Örnek	Sıcaklık (°C)	Alev görülme süresi (s)	Uçucu madde yanma süresi (s)	Uçucu madde yanma hızı (s ⁻¹).10 ²
%100 KL	600	39	12	0,98
%25FK-%75KL		16	31	1,71
%50FK-%50KL		17	26	1,93
%75FK-%25KL		13	33	2,03
%100 FK		6	31	2,66
%100 KL	650	18	35	1,37
%25FK-%75KL		9	33	1,87
%50FK-%50KL		8	34	2,00
%75FK-%25KL		8	26	2,84
%100 FK		5	23	3,67
%100 KL	700	14	27	1,77
%25FK-%75KL		5	29	2,28
%50FK-%50KL		5	30	2,50
%75FK-%25KL		4	29	2,84
%100 FK		5	25	3,42
%100 KL	750	10	29	2,07
%25FK-%75KL		4	25	2,61
%50FK-%50KL		3	26	2,86
%75FK-%25KL		4	22	3,39
%100 FK		2	25	3,73
%100 KL	800	6	25	2,55
%25FK-%75KL		2	27	2,77
%50FK-%50KL		2	32	2,65
%75FK-%25KL		2	27	3,32
%100 FK		2	22	4,43

Her bir yakma sıcaklığında karışımların uçucu madde yanma sürelerinin biyokütle oranına bağlı olarak fazla değişmediği dikkat çekicidir. Karışımların uçucu madde yanma hızları ham yakıtlar arasındadır ve biyokütle oranındaki artış bağlı olarak artmaktadır. Genel olarak karışımların uçucu madde yanma hızlarının sıcaklık ile arttığı ve karışımlarda da uçucu madde yanma süresi ile uçucu madde yanma hızı arasında ilişki kurulamayacağı görülmektedir.

Ham yakıtların ve karışımların farklı yakma sıcaklıklarındaki karbon yanma süreleri ile karbon yanma hızları Tablo 7.3'de verilmiştir. Ham yakıtların karbon yanma sürelerinin sıcaklık ile azaldığı ve linyitin karbon yanma süresinin biyokütleden yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum Tablo 7.1'de görüldüğü gibi linyitin karbon içeriğinin biyokütleden yüksek olmasından ve yapı olarak farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Ham yakıtların karbon yanma hızları karbon yanma süresindeki azalmaya bağlı olarak artmaktadır.

Biyokütle-lyinit karışımlarının karbon yanma süreleri 750 °C sıcaklık dışında ham yakıtlar arasındadır ve sıcaklık ile bu süre azalmaktadır. Karışımların karbon yanma hızları sıcaklık ile düzenli bir değişim sergilememekte ve 700 °C'ye kadar azalmakta ve sonra sıcaklık ile artmaktadır. Karışımlara ait karbon yanma hızları 650 °C'den sonra düzenli bir değişim sergilemektedir. Bu durum düşük yakma sıcaklığında linyitin parçalanma sıcaklığına daha uzun bir sürede ulaşması nedeni ile uçucu bileşenlerin büyük oranda karbon yanma periyodunda etkili olmasından kaynaklanabilir. Bu durumun özellikle linyit oranı yüksek olan %25 ve %50 FK içeren karışımlarda görülmesi bunu doğrulamaktadır.

Tablo 7.3'de belirtilen atık miktarı yanmamış karbonu ve külü ihtiva etmektedir. Ham linyitin deney sonrası belirlenen atık miktarı sıcaklık ile azalmasına karşın Tablo 7.1'de belirtilen kül içeriğinden oldukça yüksektir. Bu durum yanma sırasında linyitin kül içeriğinin yüksek olması nedeni ile oksijenin karbon yüzeyine difüzyonun engellemesi ve yanmamış karbonun atık içerisinde olduğunu göstermektedir. Karışımların deney sonrası atık miktarının özellikle %25 ve %50 FK içeren karışımlarda deneysel olarak belirlenen kül içeriğinden yüksek olması biyokütlenin daha kısa sürede parçalanması nedeni ile ortamdaki oksijen konsantrasyonunun hızla tükenmesi ve bu durumun linyitin homojen ve heterojen yanma reaksiyonlarını etkilediğini gösterebilir. Literatürde biyokütlenin küldeki yanmamış karbon miktarını arttırdığı belirtilmiştir (Bhuiyan ve Naser, 2015).

%75 FK içeren karışımın atık miktarının deneysel olarak belirlenen kül miktarına yakın olması literatür ile uyumludur (Varol vd., 2010).

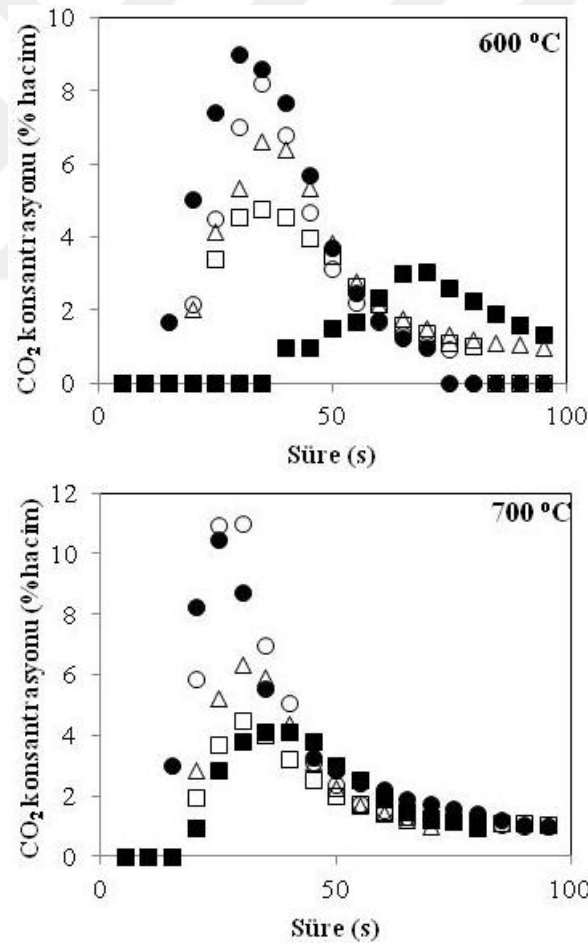
Tablo 7.3. Kangal linyiti (KL), fındık kabuğu (FK) ve karışımların karbon yanma süreleri ve karbon yanma hızları

Örnek	Sıcaklık (°C)	Karbon yanma süresi (s)	Karbon yanma hızı (s ⁻¹).10 ³	% Atık
%100 KL	600	465	1,47	45,6
%25 FK-%75KL		377	2,10	31,1
%50FK-%50KL		352	2,62	23,1
%75FK-%25KL		345	2,67	11,2
%100 FK		289	3,25	0,6
%100 KL	650	443	1,62	43,8
%25 FK-%75KL		368	1,87	29,1
%50FK-%50KL		342	3,20	20,7
%75FK-%25KL		308	3,96	12,1
%100 FK		263	3,55	1,0
%100 KL	700	369	2,03	42,4
%25FK-%75KL		356	2,38	30,3
%50FK-%50KL		336	2,85	21,1
%75FK-%25KL		310	3,35	10,6
%100 FK		273	3,30	1,2
%100 KL	750	242	2,03	40,9
%25FK-%75KL		305	3,23	31,4
%50FK-%50KL		294	3,70	20,9
%75FK-%25KL		268	4,19	11,0
%100 FK		246	3,81	1,2
%100 KL	800	285	3,25	41,7
%25FK-%75KL		266	3,24	28,8
%50FK-%50KL		252	4,00	20,5
%75FK-%25KL		239	4,18	10,4
%100FK		233	4,06	0,9

7.2. Baca Gazı Emisyonu

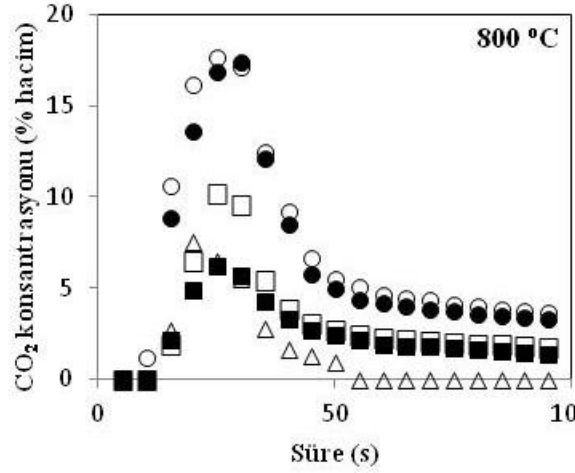
7.2.1. Karbondioksit emisyonu

Ham yakıtların ve karışımların 600, 700 ve 800 °C'deki uçucu madde yanma peryodunda açığa çıkan CO₂ konsantrasyonunun sıcaklık ve biyokütle oranına bağlı olarak değişimi Şekil 7.3 ve 7.4'de gösterilmiştir. Yanma sırasında tutuşma gerçekleşinceye kadar ortamda karbondioksit olmadığı görülmektedir. Linyit ile karşılaştırıldığında biyokütlenin hem uçucu bileşen miktarının yüksek olması hem de yapısal olarak linyitten farklı olması nedeniyle karbondioksit emisyonu sıcaklık ile belirgin olarak değişmektedir. Ham linyitteki artış özellikle 700 ve 800 °C'de fark edilir düzeydedir.



Şekil 7.3. Ham yakıtlar ile karışımların CO₂ konsantrasyonu (●:%100FK, ■:%100KL, □:%25FK, Δ:%50FK, ○:%75FK)

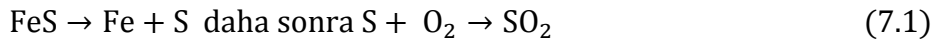
%25 FK içeren karışımın 600 °C sıcaklıktaki emisyonun yüksek olması karışım içerisindeki biyokütlenin ilk olarak tutuştuğunu ve çıkan ısının linyitin parçalanma sıcaklığına kısa sürede geldiğini gösterebilir. %75 FK içeren karışımın ham biyokütleyle yakın emisyon vermesi biyokütlenin linyitten daha önce yandığını da göstermektedir.



Şekil 7.4. Ham yakıtlar ile karışımların CO₂ konsantrasyonu (●:%100FK, ■:%100KL, □:%25FK, △:%50FK, ○:%75FK)

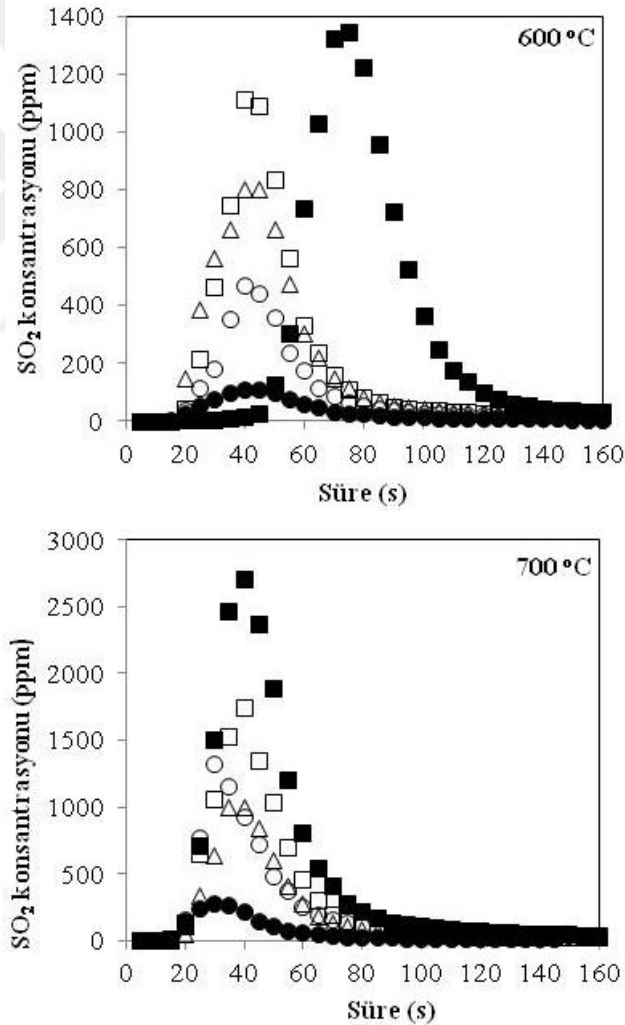
7.2.2. Kükürt dioksit emisyonu

Ham yakıtların ve karışımların 600, 700 ve 800 °C'deki uçucu madde yanma peryodunda açığa çıkan SO₂ konsantrasyonunun sıcaklık ve biyokütle oranına bağlı olarak değişimi Şekil 7.5 ve 7.6' da verilmiştir. Ham linyit maksimum SO₂ konsantrasyonuna 700 °C'de ulaşmaktadır. Yanma süresince SO₂ oluşumu kömürün yüzeyine yakın bir şekilde bağlı olan alifatik tioller RSH, tioeterler RSR ve antrasen kükürt RSSR' gibi organik kükürtlü bileşikler ile ve piritik kükürdün küçük bir kısmının (7.1) denklemine göre parçalanması ile oluşmaktadır (Jin vd., 2016).

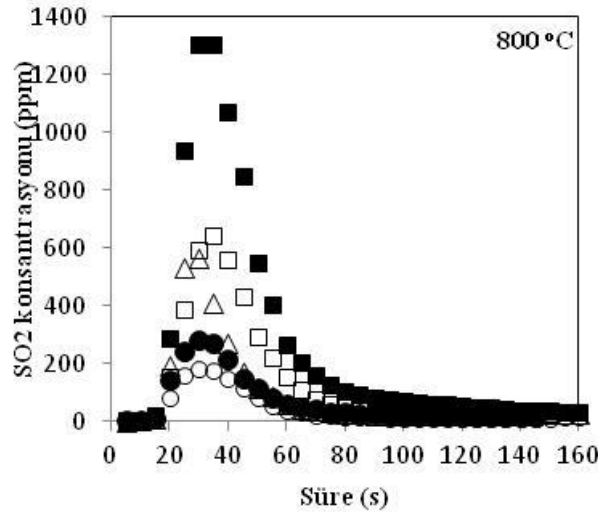


Karışımların SO₂ emisyonu bütün yakma sıcaklıklarında karışım içerisindeki biyokütle oranındaki artışa bağlı olarak azalma göstermektedir. Bu durum Tablo 6.1'de görüldüğü gibi biyokütlenin uçucu madde içeriğinin yüksek ve kükürt içeriğinin düşük olması nedeniyle SO₂ emisyonunun karışımlarda azaldığını göstermektedir. Ham linyit ve karışımların 800 °C'deki SO₂ konsantrasyonu 700 °C' deki emisyonlara göre azalma göstermiştir. Bu durum küldeki kalsiyumun aktif kükürdü tutmada sorbent olarak rol

aldığını gösterebilir. Literatürde özellikle biyokütle külündeki kalsiyum ve potasyumun SO_2 emisyonunu azalttığı belirtilmektedir (Armesto vd., 2003). Ancak çalışmada kullanılan biyokütlenin kül içeriği göz önüne alındığında bu durum kömür külündeki kalsiyum içeriğinden kaynaklanabilir (Yilgin ve Pehlivan, 2009). Ham linyitin 800°C 'de SO_2 emisyonundaki düşüşte bunu doğrulamaktadır. Fırın sıcaklığı arttıkça ham yakıtların tutuşma süreleri arasındaki farkın azalması yani ham örneklerin parçalanması arasındaki farkın azalması özellikle linyitten kaynaklı SO_2 konsantrasyonunda azalmaya neden olmaktadır. Ayrıca %50 FK içeren karışımın SO_2 emisyonunun 800°C 'de %25 FK içeren karışıma benzer SO_2 emisyonu vermesi bu iki yakıtın karışım halinde farklı bir yakıt gibi davrandığını gösterebilir.



Şekil 7.5. Ham yakıtlar ile karışımların SO_2 konsantrasyonu (●:%100FK, ■:%100KL, □:%25FK, △:%50FK, ○:%75FK)

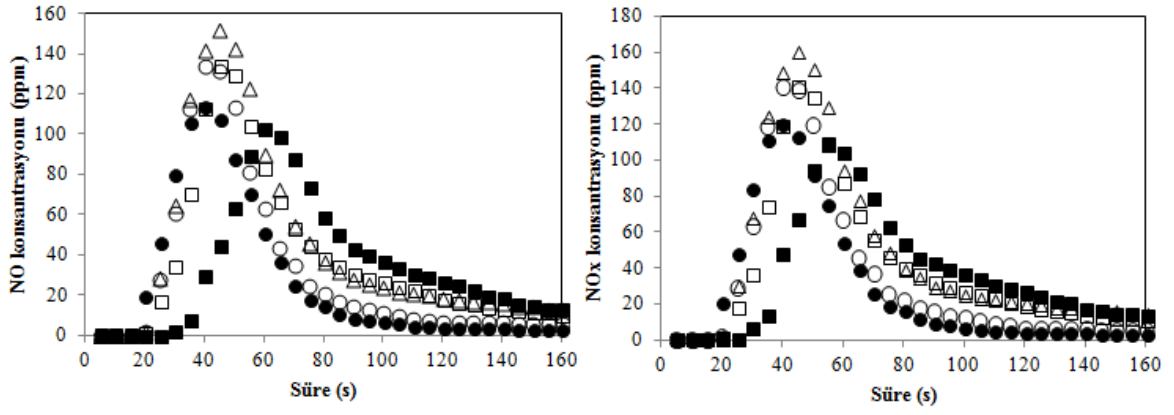


Şekil 7.6. Ham yakıtlar ile karışımların SO₂ konsantrasyonu (●:%100FK, ■:%100KL, □:%25FK, △:%50FK, ○:%75FK)

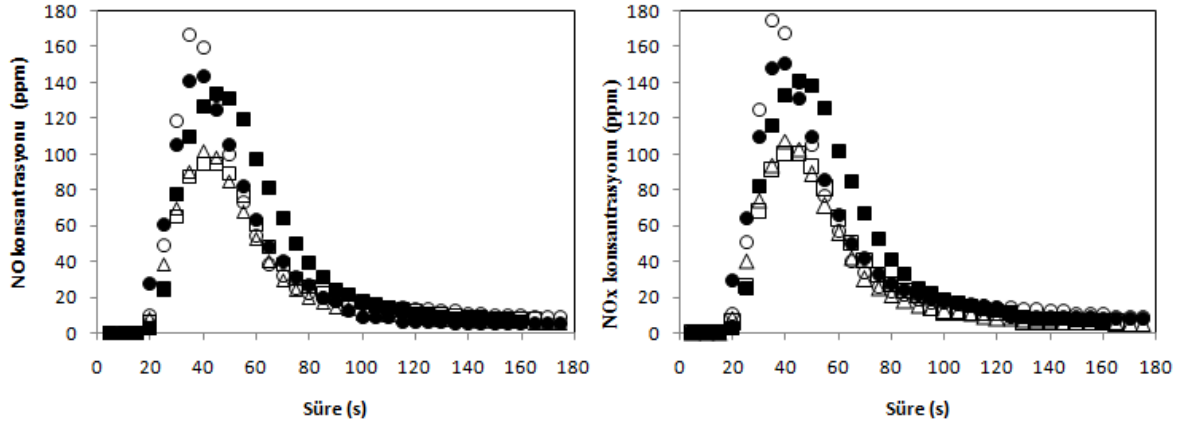
7.2.3. NO ve NO_x emisyonu

Ham yakıtların ve karışımların 600, 700 ve 800 °C'deki uçucu madde yanma periyodunda NO ve NO_x (NO ve NO₂) konsantrasyonlarının sıcaklık ve biyokütle oranına bağlı olarak değişimi Şekil 7.7, 7.8 ve 7.9 'da gösterilmiştir. Yanma sırasında NO oluşumu ve NO azalması ile ilişkili reaksiyonlar (7.2) -(7.7) nolu denklemlerle belirtilmiştir (Winter vd., 1999; Armesto vd., 2003).

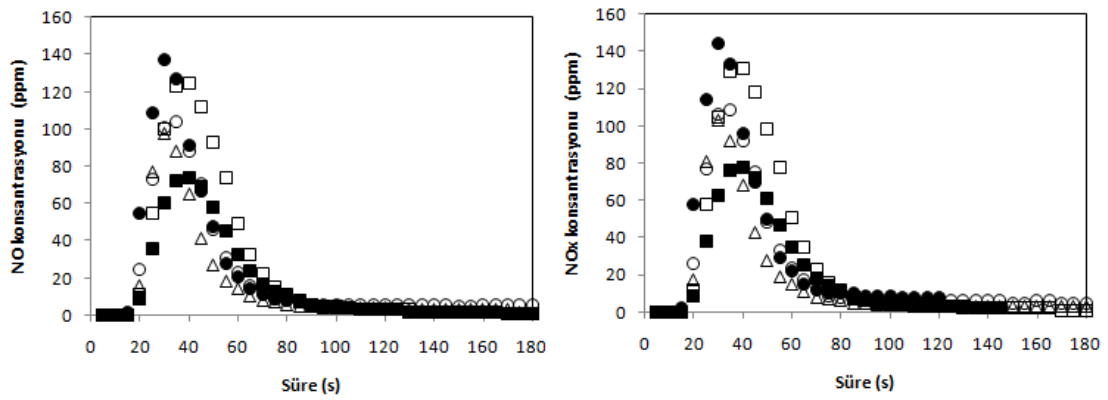
Ham yakıtların, NO konsantrasyonlarının 600 ve 700 °C'de yapısal farklılıklarına rağmen biri birine yakın olması yanma sırasında NH₃ emisyonundan kaynaklanabilir. Azot içeren bileşikler başlıca biyokütlerde alifatik yapıli azotlu bileşikler (amino ve amonyum) kömürde ise aromatik yapıli (piridin ve pirolük yapıli) olarak bulunmaktadır (Winter vd., 1999). Yanma sırasında azotun bitümlü kömürlerde HCN formunda alt bitümlü ve linyitte ise NH₃ formunda çıktığı belirtilmektedir (Hämäläinen and Aho, 1995). NO emisyonun başlıca kaynağı amonyaktır. Ham linyitten salınan NO konsantrasyonu sıcaklık ile düzenli bir değişim sergilememekte ve 800 °C'de belirgin olarak azalmaktadır. Ham biyokütleden salınan NO konsantrasyonu ise 700 ve 800 °C'de sabit kalmaktadır. Bu sıcaklıkta salınan NO emisyonu 600 °C'deki NO konsantrasyonundan yüksektir. Bu durum ham biyokütlerde aromatik yapıli azotlu bileşiklerin düşük miktarda olduğunu ve bu yakıttan azotun daha çok NH₃ şeklinde çıktığı ve NH₃ ise (7.2) nolu reaksiyona göre oksitlendiğini gösterebilir.



Şekil 7.7. Ham örnekler ile karışımların 600 °C'deki NO ve NOx konsantrasyonu (●:%100FK, ■:%100KL, □:%25FK, △:%50FK, ○:%75FK)



Şekil 7.8. Ham örnekler ile karışımların 700 °C'deki NO ve NOx konsantrasyonu (●:%100FK, ■:%100KL, □:%25FK, △:%50FK, ○:%75FK)



Şekil 7.9. Ham örnekler ile karışımların 800 °C'deki NO ve NOx konsantrasyonu (●:%100FK, ■:%100KL, □:%25FK, △:%50FK, ○:%75FK)

Ham linyitte ise yüksek sıcaklıkta (800 °C) NO konsantrasyonundaki azalma yüksek sıcaklıkta (7.3) ve (7.7) nolu reaksiyonlara göre NO konsantrasyonunu azaltıcı reaksiyonların gerçekleştiğini gösterebilir.



Yüksek sıcaklıklarda NCO aşağıdaki reaksiyonla NO'ya dönüşmektedir:



Yüksek sıcaklıkta yakma sistemindeki CO ve karbon arasında NO konsantrasyonunu azaltan aşağıdaki reaksiyon gerçekleşir.



Aynı zamanda sıcaklığın artması ile yakıttaki azotun N₂O 'ya NCO' nun NO'e dönüşümü nedeni ile azalmaktadır.



Karışımların NO emisyonu 600 °C'de ham yakıtlardan yüksektir. Bu durum biyokütlenin bu sıcaklıkta kısa sürede tutuşması nedeniyle açığa çıkan ısının linyiti kısa sürede parçalanma sıcaklığına ulaşmasını sağlamaktadır. Sıcaklık düşük olmasına karşın linyitten salınan NH₃'ın NO'ya dönüşmesi ve kısmen de olsa linyitten kaynaklı HCN'ün yakıtın gözeneklerinde (7.9) no'lu denkleme göre NH₃ oluşturabilir. Ham linyitin ve %25FK, %50FK içeren karışımların NO emisyonunun karbon yanma periyodunda devam etmesi de bu durumu gösterebilir.



Tablo 4.1'de görüldüğü gibi bu iki yakıtın azot miktarının yakın olması, biyokütleden kaynaklı radikallerin ortamda fazla olması nedeniyle (7.2) ve (7.3) nolu denklemlere göre NO oluşumu hızlanabilir. Karışımdaki biyokütlenin çok kısa sürede tutuşması ve açığa çıkan ısısında kömürün parçalanma sıcaklığına yükselmesini sağlaması sonucu bir kısım aromatik yapıların parçalandığını gösterebilir.

Karışımların 700 °C'deki NO emisyonu %75FK içeren karışım dışında ham yakıtlardan düşüktür. Bu durumun HCN'in kısa sürede çıkışı ve denklem (7.8)'e göre NCO'nun NO'ya dönüşmeden ortamda özellikle NH₃'den kaynaklı NO ile reaksiyonu sonucu NO miktarı azalabilir.

Karışımların 800 °C'deki NO emisyonu karışım içerisindeki biyokütle oranına göre düzenli bir değişim sergilememektedir. Biyokütle oranının %75 olduğu karışımın NO emisyonundaki azalma biyokütle oranının yüksek olması nedeni ile NH₃ ve NO arasındaki (7.3) no'lu ve (7.6) nolu reaksiyonların fazla olduğunu gösterebilir. %25 FK içeren karışımda ise sıcaklığın oldukça yüksek olması nedeni ile gerekli radikallerin ortamda bulunduğu ve ya bu karışımın farklı bir yakıt gibi davrandığı söylenebilir.

NO ve NO_x konsantrasyonlarının biri birine yakın olması NO_x içerisinde başlıca NO olduğunu göstermektedir.

SONUÇLAR

Kangal linyiti, fındık kabuğu ve bu yakıtlardan hazırlanan karışımların sabit yatak yakma sisteminde yakılması sonucu yakma sıcaklığının ve karışımdaki biyokütlenin yanma davranışı ve baca gazı emisyonu üzerine etkisinin incelendiği çalışmada aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır:

- Karışımların deneysel olarak belirlenen uçucu madde miktarlarının beklenen değerlerden yüksek olduğu görülmektedir.
- Ham linyitin tutuşma süresi sıcaklık ile belirgin olarak kısalmaktadır. Ham yakıtlar arasındaki yapısal farklılık tutuşma süresinde açıkça görülmektedir.
- Karışımların tutuşma süreleri (alevlenme süresi) çalışma sıcaklıklarında ham yakıtların tutuşma süreleri arasında kalmaktadır.
- Ham yakıtların ve karışımların uçucu madde yanma hızları sıcaklık ile azalmakta ve karışımdaki biyokütle ve linyite bağlı olarak ham yakıtla yaklaşmaktadır.
- Ham yakıtlar ile karışımların uçucu madde yanma süreleri ile uçucu madde yanma hızları arasında ilişki olmadığı görülmektedir.
- Ham yakıtlar ile karışımların karbon yanma süreleri sıcaklık ile karışımdaki biyokütle oranına bağlı olarak ham biyokütleyle yaklaşmaktadır.
- Ham yakıtlar ile karışımların karbon yanma hızları sıcaklık ile artmakta ancak karışımların karbon yanma hızlarının ham yakıtlar arasında olmadığı görülmektedir.
- Deney sonrası atık miktarı yanmamış karbon miktarının yüksek olduğunu göstermektedir. Karışımdaki biyokütle oranının yüksek olduğu karışımda (%75 FK) yanmamış karbon miktarı düşüktür.
- Ham linyitin SO₂ emisyonu ham biyokütleden yüksek ve sıcaklık ile artmaktadır. Karışımların SO₂ emisyonundaki azalmanın karışımdaki biyokütlenin varlığından kaynaklanmaktadır.
- Karbondioksit emisyonunun ham biyoküttelede yüksek olduğu ve karışımdaki biyokütle oranına bağlı olarak ham biyokütleyle yaklaşmaktadır.
- Ham linyitin NO emisyonu sıcaklık ile düzenli bir değişim sergilememekte ve azotlu bileşikler bu yakıtta daha çok NH₃ formunda çıkarak oksitlendiğini göstermektedir.

- Karışımların NO emisyonu sıcaklık ve biyokütleyle bağı olarak düzenli bir değışim göstermemektedir.
- NOx emisyonu başlıca NO emsiyonundan kaynaklanmaktadır.



KAYNAKLAR

- Abbas, T., Costen, P., Kandamby, N.H., Lockwood, F.C. and Qu, J.J.,** 1994. The influence of burner injection mode on pulverized coal and biomass co-fired flames, *Combust. Flame*, **99** 617-625.
- Abuelnuor, A.A.A., Wahid ,M.A., Hosseini, S.E., Saat, A., Saqr, K.M., Sait, H.H. and Osman, M.,** 2014. Characteristics of biomassin flameless combustion: Areview, *Renew. Sustain. Energy*, **33**, 363–370.
- Annamalai, K. and Ryan, W.** 1993. Interactive processes in gasification and combustion II. Isolated carbon, coal and porous char particles. *Prog. Energy .Combust. Sci.* **19**, 383–446.
- ASTM D 3174-04,** 2004. Standart test method for ash in the analysis sample of coal and coke from coal, Gaseous Fuels; Coal and coke, section 05-Petroleum Products, Lubricants and Fossil Fuels, Volume 05.06, Annual Book of ASTM Standarts, Eston, M.D. USA.
- ASTM D 3175-02,** 2002. Standart test method for volatile matter in the analysis sample of coal and coke from coal, Gaseous Fuels; Coal and coke, section 05-Petroleum Products, Lubricants and Fossil Fuels, Volume 05.06, Annual Book of ASTM Standarts, Eston, M.D. USA.
- Armesto, L., Bahillo, A., Cabanillas, A., Veijonen, K. J. , Otero, A. Plumed and L. Salvador.** 2003. Co-combustion of coal and olive oil industry residues in fluidised bed Co-combustion of coal and olive oil industry residues in fluidised bed. *Fuel*, **82** 993–1000.
- Baştürkücü, H.** 2011. Falcon Ayırıcısı ile Kömürden Kükürdün Uzaklaştırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Baykan, A.** 2011. Düşey Boru Fırında Biyokütlenin Termal Davranımlarının İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.

- Bes, A.** 2005. Dynamic Process Simulation of Limestone Calcination in Normal Shaft Kiln, *Ph.D Thesis*,, Magdeburg University.
- Bhuiyan, A.A. and Naser, J.** 2015. CFD modelling of co-firing of biomass with coal under oxy-fuel combustion in a large scale power plant, *Fuel*, **159**, 150–168.
- Boiko, E. and Pachkovskii, S.** 2004. 2004. A kinetic model of thermochemical transformation of solid organic fuels, *Russ. j Appl. Chem.*, **77**, 1547-1555.
- Buczyński, R.** 2011. Investigation of fixed-bed combustion process in small scale boilers, *Ph.D. Thesis*, Gliwice - Clausthal-Zellerfeld.
- Chan, W., Kelborn, M., and Krieger, B.,** 1985. Modeling and experimental verification of physical and chemical processes during pyrolysis of large biomass particle, *Fuel*, **64**
- Cooper, J. and Hallet, W.** 2000. A numerical model for packed bed combustion of char particles, *Chem.Eng. Sci.* , **55**, 4451- 4460.
- Demirbas, A.** 1996. Yields of oil products from thermochemical biomass conversion processes. *Energ. Convers. Manage.*, **39**, 685-690.
- Demirbas, A.** 2005. ,Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **31**,171–92.
- Dogru, M., Howarth, C.R., Akay, G., Keskinler, B. and Malik, A.A.** 2002. Gasification of hazelnut shells in a downdraft gasifier, *Energy* , **27**, 415–427.
- Dülger, S.** 2007. Akışkan yataklı kömür yakma sistemlerinde otomatik kontrol tasarım ve uygulaması, *Yüksek Lisans Tezi*, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Easterly, J.L. and Burnham, M.** 1996. Overview of biomass and waste fuel resources for power production. *Biomass. Bioenergy.*, **10**, 79-92.

- Hämäläinen, J.P. and Aho, M.J.** 1995. Effect of fuel composition on the conversion of volatile solid fuel-N to N_2O and NO . *Fuel* ,**74**, 1922–1924.
- Haykiri-Acma, H. and Yaman, S.** 2007. Synergy in devolatilization characteristics of lignite and hazelnut shell during co-pyrolysis, *Fuel* ,**86**, 373–380.
- Haykiri-Acma, H. and Yaman, S.** 2008. Effect of co-combustion on the burnout of lignite/biomass blends: A Turkish case study, *Waste Mana Waste Manage* , **28**, 2077–2084.
- Haykiri-Acma, H., A.Z. Turan, A.Z., Yaman, S. Kucukbayrak, S.** 2010. Controlling the excess heat from oxy-combustion of coal by blending with biomass, *Fuel. Process. Technol.* , **91**, 1569–1575.
- Haykiri-Acma, H., Baykan, A., Yaman, S. and Kucukbayrak, S.** 2013. Effects of fragmentation and particle size on the fuel properties of hazelnut shells, *Fuel*, **112**, 326–330.
- Hein, K.R.G. and Bemtgen, J.M.** 1998. EU clean coal technology, cocombustion of coal and biomass. *Fuel Process. Technol.*, **54**, 159-69.
- Jin, Y., Li, Y. and Liu, F.** 2016. Combustion effects and emission characteristics of SO_2 , CO , NO_x and heavy metals during co-combustion of coal and dewatered sludge, *Front. Environ. Sci. Eng.* , **10**, 201–210.
- Johansson, R., Thumman, H., and Leckner, B.** 2007a. Sensitivity analysis of a fixed bed combustion model, *Energ. Fuel.*, **21**, 1493-1503.
- Johnsson, R., Thunman, H. and Leckner, B.** 2007b. Influence of intra particle gradients in modeling of fixed bed combustion, *Combust. Flame*, **149**, 49 - 61.
- Kaygusuz, K. and Kaygusuz, A.** 2002. Renewable energy and sustainable development in Turkey, *Renew Energ*, **25**, 431–453.
- Keles, S., Bilgen, S. Kaygusuz, K.** 2017. Biomass energy source in developing countries, *J. Eng. Appl. Sci.*, **6**, 566-576.
- Key World Energy Statistics**, 2013. International Energy Agency (IEA).

- Knudsen, J.N. and Jensen, P.A.,** 2004. Dam-Johansen, K. Transformation and release to the gas phase of Cl, K, and S during combustion of annual biomass. *Energ. Fuel.*, 18, 1385–1399.
- Kocabaş, -Ataklı, Z.Ö., Firuze Okyay-Öner, F. and Yürüm, Y.** 2015. Combustion characteristics of Turkish hazelnut shell biomass, lignite coal, and their respective blends via thermogravimetric analysis *J Therm Anal Calorim* **119**, 1723–1729.
- Kulah, G.** 2010. Validation of a FBC model for co-firing of hazelnut shell with lignite against experimental data, *Exp. Therm fluid Sci*, **34**, 646–655.
- Kumar, L., Koukoulas, A.A. Mani, S. and Satyavolu, J.,** 2017. Integrating torrefaction in the wood pellet industry: A Critical Review, *Energ. Fuel.*, **31**, 37–54.
- Meteoğlu, M.** 2006. Çeşitli Biyokütle Numunelerinin Yanma Özelliklerinin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Moon, C., Sung, Y., Ahn, S., Kim, T., Choi, G. and Kim, D.** 2013. Effect of blending ratio on combustion performance in blends of biomass and coals of different ranks, *Exp. Therm fluid Sci*, **47**, 232–240.
- Prins, M. J., Ptasninski, K. J. and Janssen, F. J. J. G.,** 2006. More efficient biomass gasification via torrefaction, *Energy*, **31**, 3458-347.
- Pu, G., Zhu, W., Zhou, H., Lei, Q., Zhang, Z. and Liu, J.** 2015. Co-combustion characteristics of inferior coal and biomass blends in an oxygen-enriched atmosphere, *BioResources*, **10**, 1452-1461.
- Saidur, R., Abdelaziz, E.A, Demirbas, A., Hossain, M.S. and Mekhilef, S.** 2011. A review on biomass as a fuel for boilers, *Renew Sustain Energy* **15**, 2262-89.
- Sami, M., Annamalai, K. and Wooldridge, M.** 2001. Co-firing of coal and biomass fuel blends, *Prog. Energy Combust. Sci.* , 27, 171–214.
- Schniewind A.P.,** 1989. Concise Encyclopedia of Wood and Wood Based Materials, 1st edition, Pergamon Press, Elmsford, 271-273.

- Siddique, M., Soomro, S.A., Aftab, A. Qaisrani¹, Z.N., Jatoi, A.S., Asadullah, Khan, G. and Kakar, E.** 2016. Comparative study of coal and biomass co-combustion with coal burning separately through emissions analysis, *Pak. J. Anal. Environ. Chem.* **17**, 18 – 22.
- Spliethoff, H. and Hein, K.R.G.** 1998. Effect of co-combustion of biomass on emissions in pulverized fuel furnaces. *Fuel Process. Technol.*, **54**, 189-205.
- Sönmez, Ö.** 2006. Kömür ve Maseral Gruplarının Çeşitli Çözücülerde Şişme Davranışları ve Sıvılaşma Ezerine etkileri, *Doktora Tezi*, Ç.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Suksankraisorn , K., Patumsawad, S., Vallikul, P., B. Fungtammasan, B. and Accary, A.,** 2004. Co-combustion of municipal solid waste and Thai lignite in a fluidized bed, *Energ. Convers. Manage.*, **45**, 947–962.
- Tumuluru, J.S., Sokhansanj, S., Hess, J.R., Wright,C.T. and Boardman, R.D.,** 2011. A review on biomass torrefaction process and product properties for energy applications, *Ind. Biotechnol.*, **7**,384-401.
- Uskan , B.** 2009. Odun Talaşının Hidrotermal Dönüşümünden Elde Edilen Kimyasalların Karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, A.Ü.,Fen Bilimleri Enstitüsü.
- URL-1**www.enerji.gov.tr/File/?...ROOT%2F1%2FDocuments%2FSektör%20Raporu
Erişim tarihi :28.07.2015
- URL-2**[http://www.ordutb.org.tr/admin/dosya/gurbuz_mizrak\(fib\).pdf](http://www.ordutb.org.tr/admin/dosya/gurbuz_mizrak(fib).pdf) Erişim Tarihi: 31.07.2015
- URL-3** <https://books.google.com.tr/books?isbn=1439836485> Erişim Tarihi: 31.07.2017
- URL-4** http://www.erkurum.edu.tr/Content/Yuklemeler/Personel/Bayram_SAHIN/fosil_yakit Erişim Tarihi: 06.08.2017.
- Vamvuka, D., Chatib,N.E., Sfakiotakis, S.,** 2011. Measurements of ignition point and combustion characteristics of biomass fuels and their blends with lignite, *Combustion 2011 (2015) Conference Paper* · January 2011.

- Varol, M., Atimtay, A.T., Bay, B. and Olgun, H.** 2010. Investigation of co-combustion characteristics of low quality lignite coals and biomass with thermogravimetric analysis, *Thermochim. Acta.*, **510**, 195-210.
- Wang, Y., Niu, Y., Sun, P., Hui, S., Liu, R., Wang, Z. and Zhang, X.** 2016. Effects of air distribution on furnace temperature and CO/NO/N₂O/SO₂ emissions in a lab-scale CFB furnace cofiring both biomass/coal and petroleum coke/coal, *Asia-Pac. J. Chem. Eng* , **11**, 492-499
- Winter, F., Wartha, C. and H. Hofbauer, H.** 1999. NO and N₂O formation during the combustion of wood, straw, malt waste and peat, *Bioresource. Technology.* **70**, 39-49.
- Ye, D., Agrew, J. and Zhang, D.** 1988. Gasication of a South Australian low rank coal with carbon dioxide and steam: kinetics and reactivity studies, *Fuel*, **77**, 1209 - 1219.
- Yilgin, M. and Pehlivan, D.** 2009. Volatiles and char combustion rates of demineralised lignite and wood blends, *Appl. Energ*, **86**, 1179–1186.
- Yorulmaz (Yurdakul), S.** 2006. Investigation of emissions and combustion kinetics of waste wood samples with thermal and spectral methods, Middle East Technical University, *The Degree of Master*.
- Yu, D., Chen, M., Wei, Y., Niu, S., and Xue, F.** 2016. An assessment on co-combustion characteristics of Chinese lignite and eucalyptus bark with TG–MS technique, *Powder. Technol.*, **294**, 463–471
- Zaho, H., Jensen, A., Glarborg, P., Jensen, P. and Kavaliauskas, A.** 2005. Numerical modeling of straw combustion in a fixed bed, *Fuel*, **84**, 389-403.

EKLER

Ek.1. Örneklerin Kısa Analizleri

Uçucu madde miktarının belirlenmesi işleminde 900°C’de sabit tartıma getirilmiş krezelere yaklaşık 2 gram -100 mesh tane boyutundaki örnekler konuldu. Krezelerin ağzı kapatılarak 900°C’ye ön ısıtılmış fırında 7 dakika bekletildi. Desikatörde soğutulan krezelerin ağırlık farkından uçucu madde miktarı belirlendi.

$$(Uçucu\ madde + nem)(\%) = \frac{m_k - (m_2 - m_1)}{m_k} \cdot 100 \quad (E. 1)$$

Bu eşitlikte:

m_2 : 950°C’de uçucu madde giderildikten sonra kroze ve numune miktarı, (g)

m_k : Kroze konulan örnek miktarı, (g)

m_1 : Krozenin başlangıç ağırlığı, (g)

Kül analizinde ise uçucu maddesi giderilmiş krezelerin kapakları açılarak 750 °C’de sabit tartıma gelinceye kadar fırında bekletildi. Ağırlık farkından kül miktarı belirlendi.

$$Kül (\%) = \frac{(m_3 - m_1)}{m_k} 100 \quad (E. 2)$$

Bu eşitlikte:

m_1 : Krozenin başlangıç ağırlığı, (g)

m_3 : Krozenin kül ile birlikte ağırlığı, (g)

m_k : Kroze konulan örnek miktarı, (g)

Sabit karbon miktarı (SK) ise farktan hesaplandı.

$$SK (\%) = 100 - [\%(UMM + NM) + \%Kül] \quad (E. 3)$$

Burada:

UMM: Uçucu madde oranı (%)

NM: Nem oranı (%)

$$X_B = \frac{FK}{100} \cdot (X_{FK}) + \frac{100 - FK}{100} \cdot (X_{KL}) \quad (E. 4)$$

Burada;

X_B : Karışım için beklenen kül veya uçucu madde miktarı,

FK: Karışımındaki fındık kabuğunun yüzdesi,

X_{FK} : Ham biyokütlenin uçucu madde veya kül miktarı,

X_{KL} : Ham linyitin uçucu madde veya kül miktarı,

Ek-2 Uçucu Madde ve Karbon Yanma Hızlarının Hesaplanması

$$\text{Uçucu madde yanma hızı} = \frac{E}{(U. M.) * m} \quad (E. 5)$$

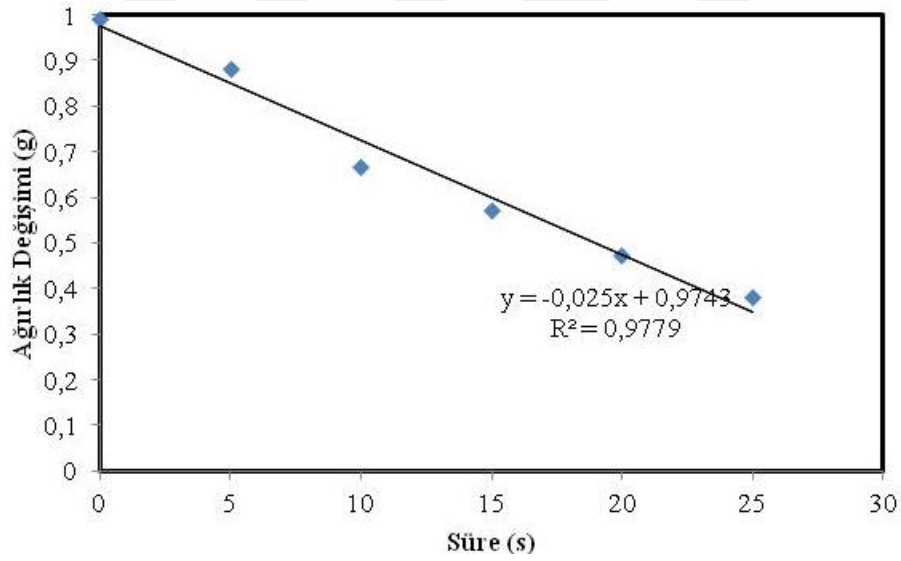
$$\text{Karbon yanma hızı} = \frac{E}{(C. M.) * m} \quad (E. 6)$$

E= Eğim

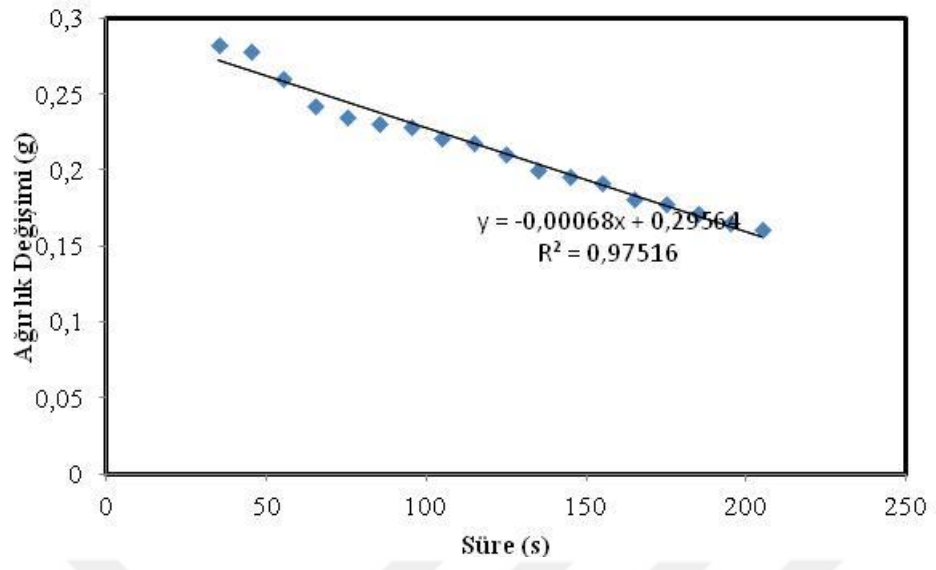
U.M.=Uçucu madde oranı (%)

C.M.=Sabit karbon oranı (%)

m=Örneğin başlangıç ağırlığı (g)



Şekil E.1. Uçucu madde yanma peryoduna ait ağırlık değişimi



Şekil E.2. Karbon yanma peryoduna ait ağırlık değişimi

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Seda YILDIRIM

Doğum Yeri : ELAZIĞ

Eğitim Durumu

Lise : 2006-Mehmet Akif Ersoy Lisesi

Lisans : 2012-Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya
Mühendisliği

Lisans : 2013-Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre
Mühendisliği

2016- İstanbul Kültür Üniversitesi Hukuk Fakültesi

Yüksek Lisans : 2017-Fırat Üniversitesi Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı