İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ADANA TUFANBEYLİ LİNYİT KÖMÜRÜNÜN TANECİK BOYUTUNUN YANMA ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çağla KURT

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2014

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ADANA TUFANBEYLİ LİNYİT KÖMÜRÜNÜN TANECİK BOYUTUNUN YANMA ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çağla KURT
(506091031)

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Serdar YAMAN

HAZİRAN 2014

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506091031 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Çağla KURT**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **"ADANA TUFANBEYLİ LİNYİT KÖMÜRÜNÜN TANECİK BOYUTUNUN YANMA ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ"** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :	**Prof. Dr. Serdar YAMAN** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
Jüri Üyeleri :	**Prof. Dr. Sadriye OSKAY** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
	Prof. Dr. Sevil YÜCEL Yıldız Teknik Üniversitesi	.....

Teslim Tarihi : **05 Mayıs 2014**
Savunma Tarihi : **13 Haziran 2014**

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın yürütülmesinde bilgilerini ve yardımlarını esirgemeyen, manevi desteklerini her an hissettiğim saygı değer hocam Prof. Dr. Serdar YAMAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca; bilgi ve deneyimleriyle uygun çalışma ortamının oluşturulmasında desteğini esirgemeyen Prof. Dr. Sadriye KÜÇÜKBAYRAK'a ve görüş ve düşüncelerinin yanı sıra laboratuar çalışmalarında da yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Hanzade AÇMA'ya teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarımda yardımlarını ve manevi desteklerini esirgemeyen değerli arkadaşlarım Kimya Yük. Müh. Ayşen AKTÜRK'e, Kimya Yük. Müh. Seza Özge GÖNEN'e, Kimya Yük. Müh. Dilek BAYKAN'a, Kimya Yük. Müh. Ahmet BAYKAN'a, Kimya Yük. Müh. Fulya CEYLAN'a ve Kimya Yük. Müh. Fatih ÇAKIROĞLU'na teşekkür ederim.

Beni bugünlere getiren ve hayatım boyunca bana destek olan aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak çalışmalarım sırasında bana en fazla azim ve gücü veren, güvenini ve desteğini her daim hissettiğim hayat arkadaşım Abdulkadir KURT'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs 2014

Çağla KURT

(Kimya Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **v**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
KISALTMALAR ..... **ix**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xii**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xiii**
ÖZET ..... **xv**
SUMMARY ..... **xvii**
1. GİRİŞ **1**
2. KÖMÜR **5**
2.1 Kömürün Bileşenleri 5
2.1.1 Kömürün organik bileşenleri 5
2.1.2 Kömürün inorganik bileşenleri 7
3. KÖMÜRÜN YANMASI **11**
3.1 Uçucu Maddenin Yanması 12
3.2 Yarıkokun Yanması 13
4. KÖMÜRÜN ÖZELLİKLERİ VE YANMA VERİMİNE ETKİLERİ **17**
4.1 Nem 17
4.1.1 Kömürdeki nemin yanma verimine etkisi 19
4.2 Kül 20
4.2.1 Külün yanma verimine etkisi 21
4.3 Uçucu Madde ve Yanma Verimine Etkisi 22
4.4 Sabit Karbon ve Yanma Verimine Etkisi 23
4.5 Kömürün Elementel İçeriği 23
4.5.1 Karbon ve hidrojen içeriği 23
4.5.2 Azot içeriği 24
4.5.3 Oksijen içeriği 25
4.5.4 Kükürt içeriği 25
4.6 Isıl Değer 26
4.7 Mineral Madde 27
4.7.1 Mineral maddenin yanma verimine etkisi 28
4.8 Gözeneklilik ve Yüzey Alanı 29
4.9 Tanecik Boyutunun Yanma Verimine Etkisi ile İlgili Literatür Çalışmaları 30
5. TERMAL ANALİZ YÖNTEMLERİ İLE YANMA MEKANİZMASININ İNCELENMESİ **33**
5.1 Termogravimetrik ve Diferansiyel Termogravimetrik Analiz Metotları 34
5.1.1 TG ve DTG'nin kömüre uygulanması 34
5.2 Diferansiyel Termal Analiz ve Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi 35
5.2.1 Diferansiyel termal analiz 36
5.2.2 DTA'nın kömüre uygulanması 36
5.2.3 Diferansiyel tarama kalorimetrisi 37

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 39
6.1 Kullanılan Numunenin Tanıtılması 39
6.2 Kullanılan Numunelere Uygulanan Analizler 40
6.2.1 Yanma analizleri 40
6.2.2 Kısa analiz 41
6.2.3 Isıl değer analizleri 41
6.2.4 Yüzey alanı ölçümleri 41
6.2.5 Elementel analiz 42
6.2.6 Mikroyapısal analiz (SEM) 42
6.2.7 FTIR analizleri 43
6.2.8 XRD analizleri 43
6.2.9 Yatak boru fırında yanma deneyleri 43
7. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLARI VE YORUMLANMASI 45
7.1 Numuneleri Kısa ve Elementel Analiz Sonuçları 45
7.2 Numunelerin Isıl Değer Analiz Sonuçları 51
7.3 Numunelerin Yüzey Alanı Ölçümü (BET) Sonuçları 52
7.4 Numunelerin Yanma Sonuçları 53
7.4.1 Orijinal numunenin yanma sonuçları 53
7.4.2 Yatay boru fırın numunelerinin yanma sonuçları 57
7.4.2.1 0.25-0.5 mm tane boyutlu YBF numunelerinin yanma sonuçları 57
7.4.2.2 0.5-1 mm tane boyutlu YBF numunelerinin yanma sonuçları 60
7.4.2.3 5-10 mm tane boyutlu YBF numunelerinin yanma sonuçları 64
7.5 Numunelerin FTIR Analizi Sonuçları 67
7.6 Numunelerim SEM Görüntüleri Sonuçları 73
7.7 Numunelerin XRD Sonuçları 79
8.SONUÇLAR VE ÖNERİLER 85
KAYNAKLAR 89
ÖZGEÇMİŞ 95

KISALTMALAR

ASTM : American Society for Testing and Materials
ATLK : Adana Tufanbeyli Linyit Kömürü
DSC : Differential Scanning Calorimetry
DTA : Differential Thermal Analysis
DTG : Differential Thermal Gravimetry
TEP : Ton Eşdeğer Petrol
TG : Thermogravimetry
TGA : Thermogravimetric Analysis
SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu
BET : Brauner-Emmet-Teller
FTIR : Fourier Kızılötesi Dönüşüm Spektroskopisi
YBF : Yatay Boru Fırın
XRD : X-ray Diffraction
MTEP : Milyon Ton Eşdeğeri Petrol

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1 : Dünya fosil yakıt rezevleri (2012)..... 1
Çizelge 1.2 : Dünya fosil yakıt tüketimi (2012) 2
Çizelge 2.1 : Kömürde bulunan minerallerin sınıflandırılması 8
Çizelge 4.1 : Kömür çeşitlerine uygulanan analiz sonuçları. 18
Çizelge 7.1 : Farklı tane boyutlarındaki orijinal numunenin kısa ve elementel analiz sonuçları 47
Çizelge 7.2 : Yatay boru fırın yanma numunelerinin kısa ve elementel analiz sonuçları 47
Çizelge 7.3 : Orijinal ve yatay boru fırın yanma numunelerin ısıl değerleri(cal/g) 51
Çizelge 7.4 : Orijinal ve termal işleme uğramış numunelerin BET yüzey alanı ölçüm sonuçları (m^2/g) 52
Çizelge 7.5 : Farklı tane boyutlarındaki orijinal numunenin yanma özellikleri. 53
Çizelge 7.6 : 0.25-0.5 mm tanecik boyutlu numunelerin yanma özellikleri 57
Çizelge 7.7 : 0.5-1 mm tanecik boyutlu numunelerin yanma özellikleri..... 61
Çizelge 7.8 : 5-10 mm tanecik boyutlu numunelerin yanma özellikleri..... 64
Çizelge 7.9 : Ana numunenin farklı boyutlarında bulunan mineraller 79
Çizelge 7.10 : 5-10 mm boyut fraksiyonundaki minerallerin fırında kalma süresine göre dağılımı..... 81
Çizelge 7.11 : 1-3.15 mm boyut fraksiyonundaki minerallerin fırında kalma süresine göre dağılımı..... 82
Çizelge 7.12 : 0.25-0.5 mm boyut fraksiyonundaki minerallerin fırında kalma süresine göre dağılımı..... 83

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3.1 : Kömür taneciğinin yarıkoka dönüşümü (a) ilk safha (b) son safha 12
Şekil 3.2 : Heterojen yarıkok yanma mekanizması 13
Şekil 3.3 : Yarıkok yanmasında hız sınırlayıcı bölgeler (a) tepkime hızı-sıcaklık ilişkisi (b) O_2 konsantrasyonu-tanecik merkezinden uzaklık ilişkisi..... 15
Şekil 5.1 : Kömürün kısa analizini gösteren TG eğrisi..... 35
Şekil 6.1 : Retsch AS 200 elek sistemi. 39
Şekil 6.2 : Termal analiz cihazı. 40
Şekil 6.3 : IKA C2000 model kalorimetre..... 41
Şekil 6.4 : Yüzey alanı ölçüm cihazı... 42
Şekil 6.5 : Leco TruSpec® CHN model elementel analiz cihazı ve S modülü... 43
Şekil 6.6 : Yatay boru fırın.. 44
Şekil 7.1 : Farklı tane boyutlarındaki orijinal numunenin TG eğrileri 54
Şekil 7.2 : Farklı tane boyutlarındaki orijinal numunenin DTA eğrileri.. 54
Şekil 7.3 : Farklı tane boyutlarındaki orijinal numunenin DTG eğrileri. 55
Şekil 7.4 : Farklı tane boyutlarındaki orijinal numunenin DSC eğrileri..... 55
Şekil 7.5 : 0.25-0.5 mm boyutlu numunelerin TG eğrileri.. 58
Şekil 7.6 : 0.25-0.5 mm boyutlu numunelerin DTA eğrileri. 58
Şekil 7.7 : 0.25-0.5 mm boyutlu numunelerin DTG eğrileri. 59
Şekil 7.8 : 0.25-0.5 mm boyutlu numunelerin DSC eğrileri..... 59
Şekil 7.9 : 0.5-1 mm boyutlu numunelerin TG eğrileri. 62
Şekil 7.10 : 0.5-1 mm boyutlu numunelerin DTA eğrileri. 62
Şekil 7.11 : 0.5-1 mm boyutlu numunelerin DTG eğrileri. 63
Şekil 7.12 : 0.5-1 mm boyutlu numunelerin DSC eğrileri..... 63
Şekil 7.13 : 5-10 mm boyutlu numunelerin TG eğrileri.. 65
Şekil 7.14 : 5-10 mm boyutlu numunelerin DTA eğrileri. 65
Şekil 7.15 : 5-10 mm boyutlu numunelerin DTG eğrileri. 66
Şekil 7.16 : 5-10 mm boyutlu numunelerin DSC eğrileri..... 66
Şekil 7.17 : Farklı tane boyutlarındaki orijinal numunenin FTIR eğrileri..... 67
Şekil 7.18 : YBF 30 saniye numunelerinin FTIR eğrileri. 69
Şekil 7.19 : YBF 1 dakika numunelerinin FTIR eğrileri. 69
Şekil 7.20 : YBF 2 dakika numunelerinin FTIR eğrileri. 70
Şekil 7.21 : YBF 4 dakika numunelerinin FTIR eğrileri 70
Şekil 7.22 : YBF 8 dakika numunelerinin FTIR eğrileri.. 71
Şekil 7.23 : YBF 16 dakika numunelerinin FTIR eğrileri 71
Şekil 7.24 : YBF 32 dakika numunelerinin FTIR eğrileri. 72
Şekil 7.25 : 0.25 - 0.5 mm boyut fraksiyonunun 30 saniye sonundaki SEM görüntüleri... 73
Şekil 7.26 : 0.25 - 0.5 mm boyut fraksiyonunun 8 dakika sonundaki SEM görüntüleri 73

Şekil 7.27 : 0.5 - 1 mm boyut fraksiyonunun 30 saniye sonundaki SEM görüntüleri.. 74
Şekil 7.28 : 0.5 - 1 mm boyut fraksiyonunun 8 dakika sonundaki SEM görüntüleri 74
Şekil 7.29 : 1 - 3.15 mm boyut fraksiyonunun 30 saniye sonundaki SEM görüntüleri 75
Şekil 7.30 : 1 - 3.15 mm boyut fraksiyonunun 8 dakika sonundaki SEM görüntüleri 75
Şekil 7.31 : 3.15 - 5 mm boyut fraksiyonunun 30 saniye sonundaki SEM görüntüleri 76
Şekil 7.32 : 3.15 - 5 mm boyut fraksiyonunun 8 dakika sonundaki SEM görüntüleri 76
Şekil 7.33 : 5 - 10 mm boyut fraksiyonunun 30 saniye sonundaki SEM görüntüleri 77
Şekil 7.34 : 5 - 10 mm boyut fraksiyonunun 8 dakika sonundaki SEM görüntüleri 77

ADANA TUFANBEYLİ LİNYİT KÖMÜRÜNÜN TANECİK BOYUTUNUN YANMA ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

ÖZET

Dünya nüfusuna ve sanayileşmeye paralel olarak artan enerji ihtiyacının büyük bir kısmı fosil yakıtlardan karşılanmakta ve fosil enerji kaynaklarının rezervleri, artan ihtiyaç ile birlikte giderek azalmaktadır.

Fosil enerji kaynaklarından biri olan kömür dünya enerji üretiminde önemli bir rol oynamaktadır. Kömür, kaynaklarının çok çeşitli ve büyük olmasının yanında, diğer yakıtlara oranla daha ucuz olması nedeniyle de uzun vadede önemli üstünlüklere sahiptir. Ülkemiz fosil yakıt rezervleri içerisinde kömür en büyük paya sahiptir ve ülkemizde kül, kükürt ve nem içeriği yüksek, ısıl değeri düşük olan linyitlerden, kaliteli linyitlere kadar çok çeşitli kömürler bulunmaktadır.

Kömürlerin verimli yakılması, günümüz enerji teknolojisinin en önemli sorunlarından birini oluşturmaktadır. Yanma, kömürün temel yanıcı elemanları C, H, S ile havanın yakıcı elemanı O_2 arasında, yüksek sıcaklıkta ısı ve emisyon oluşumlu, karmaşık bir oksitlenme sürecidir. Kömürün yanması temel olarak üç aşamada gerçekleşmektedir. Birinci aşamada kömürden yarıkok oluşumu ve uçucu madde çıkışı meydana gelirken, ikinci aşamada uçucu maddenin yanması ve üçüncü aşamada yarıkokun yanması olayları gerçekleşmektedir.

Bu çalışmada kömür numunesinin farklı tane boyutları sabit sıcaklıkta ve farklı sürelerde yatay boru fırında tutulmasıyla, yanma süresinin sabit yataklı yakma sistemlerinde yanma davranımına etkisi incelenmiştir. Çalışmada yeni bulunan yüksek rezervli düşük kaliteli Adana Tufanbeyli linyit kömürü kullanılmıştır. İlk olarak 5 farklı tanecik boyutuna ayrılan kömür, daha sonra farklı sürelerde yatay boru fırında 900 ºC'de yakılmıştır. 0.5, 1, 2, 4, 8, 16 ve 32 dakika boyunca yakılan farklı tanecik boyutlu kömürlerin daha sonra kısa analizleri, elementel analizleri, ısıl değerleri ve termal analizleri incelenmiştir.

THE EFFECT OF PARTICLE SIZE ON COMBUSTION BEHAVIOR OF ADANA TUFANBEYLI LIGNITE COAL

SUMMARY

In parallel with the increasing world population and industrialization, a large portion of energy needs are provided by fossil fuels and fossil sources of energy reserves is decreasing along with the growing need.

The big part of the world energy requirement, which increases in parallel with population and industrialization, is provided from fossil fuels. Today, issues which are dealing with the environmental pollution resulting from production and consumption of fossil fuels and restricted reserves of fossil resources are the most important problems.

Coal has a very important share of world energy production. The value of coal seems to be increasing in the near future due to its worldwide distributed reserves. Lignite resources existing in our country are ranging from low quality lignites, which have quite a low calorific value, high moisture and mineral matter contents, to high quality lignites. But, the amount of low quality lignites in the total lignite reserves is extremely high. Using inconvenient combustion systems causes significant reduction in the efficiency of energy production from coal and also environmental pollution. Thus, the development of appropriate technologies for the evaluation of low-quality lignite potential must be one of the most important energy policy of our country.

Coal, one of the fossil energy sources, plays an important role in energy production of world. Besides having a large variety of resources, coal also has significant advantages, such as being cheaper than other fuels, in the long term. In our country, coal has the largest share of fossil fuel reserves and there are a wide range of coals from the lignite coals posessing high ash, sulfur and moisture content with a low calorific value to the high-quality lignite coals.

In our country, dependency to other countries increases directly proportional with the increase in energy demand. Turkey imports 73% of its energy demand and among fossil fuel reserves, coal has the biggest share in our country. However, most of the lignites are low graded lignites having high contents of ash, sulfur and moisture, and low heating values.

Coal is a kind of sedimentary rock which is the most important energy source. This fossil origin rock played an important role in the development of humanity. Although other fuels partially replace the coal, which has the most reserves, coal will be in the service of the humanity.

As in many countries, large part of energy need in our country is met by coal. However, the most of the Turkish coals are low quality lignite which have high ash, sulfur and moisture contents and low calorific value. Turkish lignites are easily break up because of it has fragile character. This fragile character causes problems during storage, transportation, and handling.. Fragile lignites dragged out of the chimney in

the classic grate firing systems. This causes air pollution and loss of energy. Briquetting of the dusts of lignite offers a special opportunity for more efficient usage of this energy source.

Most of lignite coals can easily be converted to dust. The lignite dusts are not suitable to be burned in stoves equipped with grates or central heating furnaces, since they are carried away from chimney without burning, and owing to some difficulties take place during transportation and storage of the coals. Thus, lignite reserves in Turkey are limitedly used as domestic fuels. However, increase in the use of Turkey's own reserves, and decrease in dependency for supplying fuel are possible by briquetting process, which is one of the most efficient process in reducing the conversion of coal to dust.

Reduction of greenhouse gases causing global climate change and elusion of their negative effects are issues waiting for urgent solutions. Chronic deterioration of the environment necessitates the development of mitigation technologies of CO2 emission which is the main actor in greenhouse effect. Fossil fuel combustion greatly increases CO2 concentration of the atmosphere.

Today coal has a very important share in power generation. Also, the value of coal seems to be increasing in the near future due to its worldwide distributed reserves. However, coal is disadvantageous in emitting more CO2 per energy produced than any other fossil fuels. That is why; the capture and the storage of CO2 in coal fired power plants will greatly affect the future of global warming. Coal is physically heterogeneous and chemically complex mixture of organic and inorganic species which undergoes appreciable physico-chemical changes when heat treated. The main studies of coal using thermal analysis techniques include characterisation of high pressures application to coal hydrogenation, catalytic effects due to inorganic substances, combustion, pyrolysis and kinetic analysis. In the selection of coals for combustion it is useful to have knowledge of their combustion characteristics. Ignition and combustion of coal by mechanical stokers, fluidized beds or gasifiers is accompanied by weight loss, thermal decomposition, diffusion and heat transfer. These, in turn, are influenced by the nature of the coal, particle size, density and porosity, all of which govern the thermal processes occurring in the coal.

Thermal analysis methods play an important role in the investigation of useful mineral substances. Their application to the study of coals and its products has increased considerably in the last two decades. Thermogravimetry (TG), differential thermogravimetry (DTG) and the differential scanning calorimetry (DSC) are the methods widely used in characterisation of fossil fuels undergoing combustion or pyrolysis.

An understanding of the oxidation rate of coals at low temperature is important for predicting self-heating and spontaneous combustion. Recent increased utilization of coal has necessitated development in technology to prevent the spontaneous combustion of coal during storage and transport. It is important to understand spontaneous combustion to prevent such occurrences.

The basic process taking place is the exotherimic reaction of coal with oxygen that causes an increase in temperature, with a resultant increase in the reaction rate. If a stockpile is not to burn, then sufficient heat must be transported away to keep its temperature low. Factors significantly affecting the spontaneous combustion of a coal pile are: coal rank, the oxygen content of the coal, the flow rate of the air, particle size, the moisture content of the coal and the humidity of the air. To avoid

spontaneous combustion the practice has been to control the above factors so as to reduce the heatgenerating capacity of the coal. The particle size of coal in the stock pile is an important factor in determining whether or not spontaneous combustion occurs.

Low-rank coals, such as lignites, have low heating values primarily due to high moisture and oxygen contents. This results in high transportation cost per thermal unit of coal. There is considerable interest in the possibility of drying prior to use, transporting or storing in the dry state for extended periods. These coals are highly reactive towards oxygen at ambient temperatures, especially in dry state and hence are highly susceptible to oxidation, moisture re-absorption and spontaneous combustion.

The coal moisture content, oxygen concentration, the distribution of oxygen containing functional groups in coals is some of the major factors affecting spontaneous combustion. Historically, investigations of the effects of coal moisture and air humidity on coal oxidation have been much concerned with the heat of adsorption and desorption of water vapour of lignites in connection with their dewatering because of the high moisture content of such low-rank coals.

One of the major challenges in the present energy technologies is combustion of coals more efficiently. Combustion is a complex oxidation process that occurs between basic combustible elements of coal (i.e., C,H, and S) and burner element of air (e.g., O_2) at high temperature to yield heat and emission. Coal combustion takes place primarily in three phases: (1) formation of semi-coke from coal and release of volatile substances, (2) combustion of volatile substances, and (3) combustion of semi-coke.

In this study, the effect of burning time on combustion behavior at fixed bed combustion systems was examined by placing coal samples having different particle sizes in a horizontal tube furnace at constant temperature for varying periods. For this purpose, a low quality lignite coal from a newly found reserve in Adana Tufanbeyli was used. The coal was first divided into five different particle sizes and then, burned in the horizontal tube furnace at 900°C for varying periods (i.e., 0.5, 1, 2, 4, 8, 16 and 32 min). After that, the as-burned coal samples were characterized based on the results of their proximate analysis, elemental analysis, thermal analysis, calorific value analysis, FTIR analysis, SEM analysis and XRD analysis.

1. GİRİŞ

Toplumların kalkınması, yaşam standartlarının yükselmesi ve sürdürülebilmesi için enerji en önemli parametrelerden biridir. Artan dünya nüfusuna ve endüstriyel gelişmelere paralel olarak enerjiye olan gereksinim giderek artmaktadır. Dünya enerji ihtiyacının önemli bir bölümünü karşılamakta olan fosil enerji kaynaklarının rezervleri, artan ihtiyaca paralel olarak azalmaktadır. Fosil kaynakların dünya üzerindeki rezervleri Çizelge 1.1' de, fosil yakıt tüketim değerleri ise Çizelge 1.2' de verilmiştir [1].

Çizelge 1.1: Dünya fosil yakıt rezervleri (2012) [1].

Bölge	Petrol (milyar ton)	Doğal gaz (trilyon m^3)	Antrasit ve bitümlü kömür (milyar ton)	Alt bitümlü kömür ve linyit (milyar ton)
Kuzey Amerika	33,8	10,8	112,8	132,3
Orta ve Güney Amerika	50,9	7,6	6,9	5,6
Avrupa ve Avrasya	19,0	58,4	93,0	211,6
Orta Doğu	109,3	80,5	1,2	-
Afrika	17,3	14,5	31,5	0,2
Asya	5,5	15,5	159,3	106,5
Toplam	235,8	187,3	404,8	456,2

Türkiye'nin toplam birincil enerji tüketimi içinde fosil yakıtlar % 90 paya sahiptir. Fosil yakıt tüketiminin ise % 80'i ithalat yoluyla karşılanmaktadır. Bu durum, enerji açısından ülkenin dışa bağımlılığını açık bir şekilde ortaya koymaktadır [2].

Kömür, fosil yakıtlar arasında dünyada en çok ve yaygın olarak bulunan enerji kaynağıdır. Bu nedenle kömür, diğer fosil yakıtlara göre giderek artan oranda ve çok daha uzun yıllar dünyanın enerji gereksinimini karşılayacaktır.

2010 yılında dünya birincil enerji arzı içindeki kömürün payı 3472 milyon ton petrol eşdeğeri ve % 27,3'dir. Uluslararası Enerji Ajansı tarafından yapılan tahminlerde 2030 yılında dünya birincil enerji arzı içerisindeki kömürün payının 5110 milyon ton petrol eşdeğeri ve %29,2 olacağı öngörülmektedir. 2011 yılında Türkiye birincil enerji arzı içerisindeki kömürün payı ise 35,8 milyon ton petrol eşdeğeri ve % 31,3'dür. [3].

Çizelge 1.2: Dünya fosil yakıt tüketimi (2012) [1].

Bölge	Petrol (milyon ton)	Doğal gaz (milyar m^3)	Kömür (mtep)
Kuzey Amerika	1016,8	906,5	468,5
Orta ve Güney Amerika	302,2	165,1	28,2
Avrupa ve Avrasya	879,8	1083,3	516,9
Orta Doğu	375,8	411,8	9,9
Afrika	166,5	122,8	97,5
Asya	1389,4	625,0	2609,1
Toplam	4130,5	3314,4	3730,1

Ülkemizde, çok sınırlı doğal gaz ve petrol rezervlerine karşın, 512 milyon tonu görünür olmak üzere, yaklaşık 1,3 milyar ton taşkömürü ve 13,4 milyar tonu görünür rezerv niteliğinde toplam 13,9 milyar ton linyit rezervi bulunmaktadır. Bu miktar dünya kanıtlanmış işlenebilir kömür rezervlerinin %1,8'ini oluşturmaktadır. Linyit rezervlerimiz ise dünya linyit rezervlerinin %7,1'i büyüklüğündedir [3].

Bu çalışmada, Adana-Tufanbeyli linyit kömürü (ATLK) kullanılmıştır. Adana Tufanbeyli linyit havzası yaklaşık 323 milyon ton kömür rezervine sahiptir ve ülkemiz linyit kömürü rezervleri için önemli bir paya sahiptir [3]. Bu çalışmada ATLK numunesi elenerek farklı tane boyutuna ayrılmış ve her bir tane boyutundaki numune farklı sürelerde yatay boru fırında yakılmıştır. Farklı tane boyutlarındaki numunelerin ve yakma sonrası elde edilen numunelerin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla numunelerin nem, kül, uçucu madde, sabit karbon, elementel analiz, ısıl değer, SEM, XRD, BET, FTIR analizleri ve yanma davranımlarını incelemek amacıyla termal analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada ATLK numunesinin farklı tane boyutları sabit sıcaklıkta ve farklı

sürelerde yatay boru fırında yakılarak, yanma süresinin sabit yataklı yakma sistemlerinde yanma davranımına etkisi incelenmiştir.

2. KÖMÜR

2.1 Kömürün Bileşenleri

Kömür, jeolojik zaman süresince kademeli olarak fiziksel ve kimyasal değişimler geçirmiş olan, toprağa gömülü bitkisel atıkların fosilleşmiş kalıntılarından meydana gelen hidrokarbon içeren tortul bir kayaçtır ve cinsine göre farklı oranlarda karbon, hidrojen, azot, oksijen, kükürt ve bunların yanı sıra diğer elementleri ve mineral madde içerir. Rengi kahverengiden siyaha doğru çeşitlilik gösterir ve genellikle katmanlı bir yapıya sahiptir [4]. Kömür, fiziksel olarak heterojendir ve kimyasal olarak organik ve inorganik maddelerin karışımından meydana gelmektedir [5].

Kömürleşme, yüksek sıcaklık ve basınç şartları altında gerçekleşen ve sırasıyla turba, linyit, yarı bitümlü kömür, bitümlü kömür, antrasit ve meta-antrasite dönüşümüyle sonuçlanan bir prosestir [6].

Kömürün bileşimi ve karakteri, onu oluşturan organik ve inorganik bileşenlerin doğası ve oranları ile ilişkilidir. Kömür, organik bileşenleri oluşturan maseral ile litotiplerden ve inorganik bileşenleri oluşturan minerallerden meydana gelir [7].

2.1.1 Kömürün organik bileşenleri

Kömür heterojen bir yapıdadır ve çıplak gözle incelendiğinde iki gruba ayrılır. Bunlardan birincisi, doğada daha fazla bulunan hümik ve bantlı kömürler, ikincisi ise bantlı olmayan, ağır, saprofelik kömürlerdir [8].

Kömürlerde bulunan karakteristik bantlar, onların fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak değişim gösterirler. Çıplak gözle görülebilen bu bantlara litotip denir[9]. Litotipler sadece hümik kömürler olarak adlandırılan hümik yapı içeriği yüksek kömürlerde görülür. Dört çeşit litotip bulunmaktadır. Bunlar; vitren, klaren, düren ve füzendir. Litotipler turba bataklıklarda var olan fizikokimyasal koşulların sonucunda oluşmuştur. Minimum bant kalınlığı 3 mm ile 10 mm arasındadır[8]. Saprofelik kömürler ise, anaerobik veya oksijence fakir ortamlarda oluşurlar ve turbalaşma yerine saprofelleşme geçirirler [9].

Kömürler mikroskopta incelendiğinde, farklı organik bileşenlerden meydana geldikleri görülmektedir. Bu organik bileşenler, değişik bitki dokularının kömürleşmesinden oluşmuştur. Kömürde biçim ve yapısı mikroskobik olarak tanımlanabilen en küçük organik birime maseral adı verilir. Maseraller; vitrinit, liptinit ve inertinit olmak üzere üç gruba ayrılırlar [9].

Vitrinit grubu, kahverengi kömür-linyitlerde hüminit olarak isimlendirilmektedir. Bu grup birçok kömürün en önemli bileşenidir. Vitrinitin özellikleri kömürleşme derecesi ile değişmektedir. Kömürleşme derecesi arttıkça, yansıyan ışıkta rengi siyahımsı griden beyaza kadar değişmektedir [9].

Vitrinit maseralleri, esas olarak lignin ve selülozdan, kısmen de tanin ve koloidal hümik jellerden meydana gelir. Ayrıca protein ve yağ bileşenleri de bu maseral grubunun oluşmasında rol oynar[8]. Vitrinitler % 77-96 karbon, % 1-6 hidrojen, % 1-16 oksijen içermektedir. Uçucu madde oranları % 2-45 arasında değişmektedir [10].

Liptinit grubu, protein, selüloz ve diğer hidrokarbonların bakterilerle bozunması sonucu oluşmaktadır ve iki maseral grubundan daha yüksek hidrojen ve uçucu madde içeriğine, daha düşük yoğunluğa, yansıtmaya ve karbon içeriğine sahiptir. Isı artışı ile kimyasal yapılarındaki parçalanmalar çok hızlı olmakta ve özellikle bitümlü kömürlerde ani olarak gerçekleşmektedir. Kütinit, resinit, alginit, fluorinit ve liptodetrinit maseralleri bu gruba dahildir [9].

Bu maseral grubunun kömürün teknolojik özelliklerine olan etkisi, kömür içeriğindeki oranına bağlıdır. Ayrıca liptinit maseralleri yüksek ısıl değere sahiptir ve oksidasyona olan duyarlılıkları düşük ve hidrojenasyon kapasiteleri de yüksektir [8].

İnertinit masereller daha çok bataklık ortamında oksitlenmiş ya da yanmış organik maddelerden oluşur. Parlak kesitlerde açık gri veya beyaz olarak görülür. Diğer iki maserel grubuna göre daha yüksek yansıtma özelliğine sahiptirler[9]. En yüksek karbon ve en düşük oksijen ve hidrojen içeriği inertinit maserallerinde bulunmaktadır. Ayrıca bu grubun bileşenleri diğer iki gruba göre daha inert yapıdadır [8].

Koklaştırma proseslerinde inertinit reaktivitesi, fizikokimyasal özelliklere, kömürün türüne, tek bir maseralin tane boyutuna ve heterojenliğine bağladır. Daha düşük yansıtma özelliğine ve güçlü flüoresan etkiye sahip inertinit maseralleri, karbonizasyon ve koklaştırma esnasında yüksek reaktivite ve eriyebilirlik eğilimi

gösterirler. Uygun tane boyutuna sahip inertinit maserali, kokun maksimum sertlikte ve hassasiyette olmasını sağlar [8].

Mikrolitotipler, kömür maserallerinin mikroskobik seviyede toplanması sonucu oluşan mikrobantlardır. Mikrolitotipler en az % 5 oranında maseral grubu içerir ve minumum bant kalınlığı 50 μm'dir [8].

2.1.2 Kömürün inorganik bileşenleri

Kömür, tümüyle organik madde içermez ve çeşitli mineralleri de içerir. İnorganik maddeler, belirli kristal yapısı olan katılar, boşluk suyu içerisinde çözünmüş tuzlar veya kömürlerin içinde bulunan organometalik bileşiklerden oluşur [9].

Bu inorganik maddeler, kökenlerine göre üç grupta sınıflandırılırlar [8]. Bunlar:

- Kömürün gözenekleri içerisinde çözünmüş tuzlar ve diğer inorganik maddeler,
- Kömür maserallerinin organik bileşenleriyle birleşmiş inorganik maddeler,
- Kristal yapıda olan veya olmayan inorganik tanecikler.

Mineral madde, kömürdeki tüm minerallerin ve diğer inorganik elementlerin toplamı olarak göz önüne alınmaktadır. Organik olarak bağ yapan karbon, hidrojen, oksijen, azot ve kükürt dışındaki tüm elementler, bu sınıflandırmaya göre mineral madde olarak tanımlanmaktadır. Genelde organik olarak kabul edilen bu beş elementin dördü, kömürde inorganik birleşim halinde de bulunmaktadır. Kalsiyum, magnezyum ve demir karbonatlarda karbon; serbest su ve hidrat suyu olarak hidrojen; oksitlerde, suda, sülfatlarda ve silikatlarda oksijen; sülfürler ve sülfatlarda kükürt bulunmaktadır. Organik yapıyla bağ yapmış inorganik maddeler de mineral madde olarak nitelendirilir [11].

Tablo 2.1'de kömürde bulunan mineraller, kömürde bulunma sıklıkları da belirtilerek sınıflandırılmıştır. Farklı kömür türleri, farklı mineral miktarına sahiptir [12].

Çizelge 2.1 : Kömürde bulunan minerallerin sınıflandırılması [12].

Mineraller	Bulunma Sıklığı	Mineraller	Bulunma Sıklığı
Killi Mineraller		Sülfürler	
İllit	Yaygın – Bol	Kalkopirit	Çok seyrek
Montmorillonit	Seyrek	Pirotit	Çok seyrek
Kaolinit	Yaygın – Bol	Sphalerit	Seyrek
Halloysit	Seyrek	Galen	Seyrek
Demir disülfürler		Sülfatlar	
Pirit	Seyrek – Yaygın	Barit	Seyrek
Markasit	Seyrek – Yaygın	Jipsum	Çok seyrek
Karbonatlar		Silikatlar	
Siderit	Yaygın	Zirkon	Seyrek
Ankerit	Yaygın	Biotit	Çok seyrek
Kalsit	Yaygın	Turmalin	Çok seyrek
Dolomit	Seyrek – Yaygın	Garnet	Çok seyrek
Aragonit	Seyrek	Epidot	Çok seyrek
Oksitler		Tuzlar	
Hematit	Seyrek	Bisofit	Seyrek – Yaygın
Kuvars	Seyrek – Yaygın	Silvin	Seyrek – Yaygın
Magnetit	Çok seyrek	Halit	Seyrek – Yaygın
Rutil	Çok seyrek	Kiserit	Seyrek – Yaygın
Hidroksitler		Fosfatlar	
Limonit	Seyrek – Yaygın	Apatit	Seyrek
Diaspore	Seyrek	Fosforit	Seyrek

Minerallerin bir kısmı, kömür içerisinde makroskobik olarak, bir kısmı ise yüzeyde yumrular halinde bulunabilmektedir. Minerallerin kömür maseralleriyle ilişkisi, ayrıntılı olarak optik mikroskopla veya daha ayrıntılı olarak elektron mikroskobu ile görülebilmektedir [9].

Kömür içerisinde bulunan mineraller, kömürün sınıflanması, test edilmesi, kullanımı ve oluşum ortamlarının belirlenmesi açısından büyük öneme sahiptir [9].

Mineral olmayan inorganik maddeler, kömürün gözenekleri içerisinde çözünmüş maddelerden meydana gelir veya kömürün doğal yapısında bulunur. Bu maddeler, karboksil, fenol veya hidroksil gruplarına bağlı iyonlardır[8].

Kömürün inorganik yapısında bulunan eser elementler kömürler için, madenden çıkarma ve kullanım sırasında, çevresel kısıtlamaların kabul edilmesiyle birlikte daha önemli hale gelmiştir. Sadece kömürdeki eser elementlerin içeriği değil, ayrıca bu eser elementlerin miktarları da önemlidir. Kömürde bulunan arsenik, berilyum, kadmiyum, klor, krom, kobalt, flor, cıva, mangan, nikel, fosfor, kurşun, antimon, selenyum, toryum ve uranyum elementleri tehlikeli kirleticiler içinde yer almaktadırlar [8,12].

Kömürün yanması sonrasında eser elementler dört farklı şekilde ortaya çıkarlar [12]. Bunlar:

- Taban külü,
- Uçucu kül,
- Çapı 5 μm'den küçük olan ince uçucu kül,
- Buhar fazın bir kısmı.

Eser elementlerin emisyonu ve dağılımları; kömürde bulunma şekillerine, mineral maddelerin içeriğine ve dağılımına, yanma ortamında yaratılan türbülans derecesine, emisyon kontrol önlemleri3nin uygulanmasına ve sıcaklık profili gibi fiziksel süreçlere bağlıdır [53].

3. KÖMÜRÜN YANMASI

Dünyadaki kömür rezervlerinin büyük bir kısmı elektrik üretimi için kullanılmaktadır ve bu elektrik üretim süreci temel olarak kömürün yakılmasına dayanmaktadır. Bu tip yakma proseslerinin önemi dünya genelinde kömür kullanımının artmasına sebep olmuştur[6].

Yanma, kömürün temel yanıcı elemanları olan karbon, hidrojen ve kükürt ile havanın oksijeni arasında, yüksek sıcaklıkta ısı ve emisyon oluşumlu, karmaşık bir oksitlenme sürecidir[13].

Kömürün yanması temel olarak üç aşamada gerçekleşmektedir:

1. Kömürün ısınması sonucunda uçucu madde çıkışı ve karbonizasyon,
2. Uçucu maddenin gaz fazında yanması (homojen yanma),
3. Karbonca zengin yarıkokun yanması (heterojen yanma)[14].

Bu aşamalar aşağıdaki reaksiyonlar ile gösterilmektedir[6].

$$\text{Kömür} \longrightarrow \text{Yarıkok} + \text{Uçucu madde} \tag{3.1}$$

$$\text{Uçucu madde } 2(HC) + 3/2\ O_2 \longrightarrow 2CO + H_2O \tag{3.2}$$

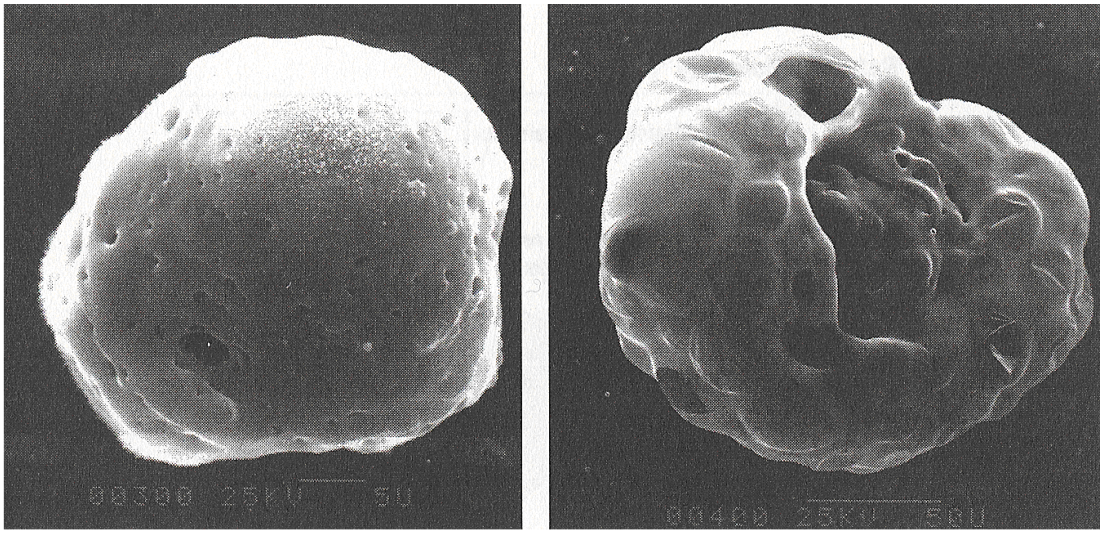
$$2C\ (\text{yarıkok}) + 3/2\ O_2 \longrightarrow CO + CO_2 \tag{3.3}$$

Birinci aşamada kömürden yarıkok oluşumu ve uçucu madde çıkışı meydana gelirken, ikinci aşamada uçucu maddenin yanması ve üçüncü aşamada yarıkokun yanması olayları gerçekleşmektedir. Kısmi yanma sonucu oluşan karbonmonoksit

$$CO + \tfrac{1}{2}\ O_2 \longrightarrow CO_2 \tag{3.4}$$

tepkimesi ile yükseltgenerek karbondioksite dönüşmektedir[6]. Uçucu maddenin yanması homojen fazda gerçekleşirken, yarıkok yanması heterojen reaksiyonlardan oluşur. Yarıkok, karbonca zenginleşmiş, oksijen ve hidrojence fakirleşmiş ve mineral maddenin çoğunu ihtiva eden gözenekli ve heterojen yapıdır. Yarıkok yapısı, yanma reaksiyonlarına ve kül oluşumuna etki eder[42].

Kömürün yakılmasında temel yanma basamağı, kömür taneciklerinin hızlı ısınması ve yanma bölgesi yakınlarında bu kömür taneciklerinin uçucusuzlaşmasıdır. Şekil 3.1'de kömür taneciğinin uçucusunu kaybedip yarıkoka dönüşmesi safhaları görülmektedir [6].



Şekil 3.1 : Kömür taneciğinin yarıkoka dönüşümü (a) ilk safha (b) son safha[6].

Uçucu madde çıkışı ve yanması tamamlanınca, ortamda bulunan oksijen yarıkok yüzeyine ulaşır ve içine difüze olur. Kömürün yanma aşamaları içinde en yavaş gerçekleşeni bu basamaktır. Uçucu madde çıkışı ve yanması kısa süre içerisinde tamamlanırken, yarıkokun yanması dakikalarca sürebilir. Bu sebeple, kömürün yanma kinetiğini yarıkokun yanma basamağı kontrol eder [14].

Kömürün yanma basamakları kömürün özelliklerine, ısıtma hızına ve yarıkokun özelliklerine göre değişiklik gösterir. Bu basamaklar ardışık olarak gerçekleşmektedir; fakat eşzamanlı olarak gerçekleşmesi de mümkündür [14].

3.1 Uçucu Maddenin Yanması

Kömür fırınlarının tasarımı yapılırken, kömürün ısıtılmasıyla serbest kalan uçucu madde miktarı göz önünde bulundurulur. Uçucu maddenin yanma reaksiyonu genel olarak homojen kabul edilir ve saniyenin binde biri içerisinde gerçekleşebilecek kadar hızlı bir prosestir [15].

Kömürün uçucu maddesi; hidrojen, karbon monoksit, metan ve diğer hidrokarbonlar gibi yanıcı gazları, katran buharları ve karbondioksit ile su buharı gibi yanıcı

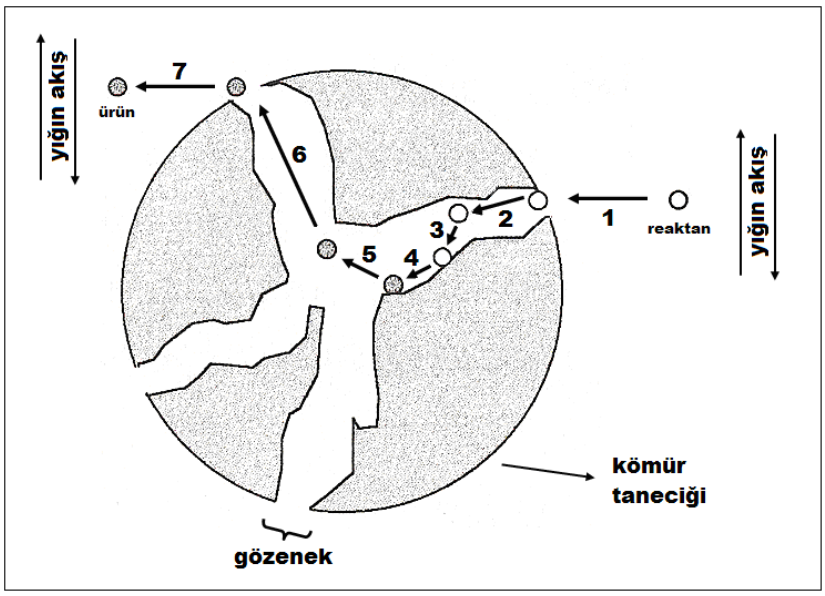
olmayan gazları da içeren bir karışımdır. Kömürün ısıl değerinin %50'si uçucu maddeden kaynaklanmaktadır. Uçucu madde çıkışı sıcaklığa, ısıtma hızına, basınca ve tanecik büyüklüğüne bağlıdır [14].

Kömürün termal bozunması sonucu açığa çıkan uçucu madde, ortam sıcaklığı tutuşma sıcaklıkları üzerindeyse yanmaya başlar. Uçucu maddenin yanması sırasında; oksijenle tepkimeye giren hidrokarbon moleküllerinin kararlı olmayan hidroksil bileşiklerine dönüştüğü, bunların da parçalanarak aldehitleri oluşturduğu, aldehitlerin ise oksitlenerek karbonmonoksit ve hidrojene ayrıştığı saptanmıştır [14].

3.2 Yarıkokun Yanması

Yarıkokun yanma aşaması, uçucu madde çıkışı ve yanma aşamasına oranla çok daha yavaş gerçekleşir. Bu nedenle toplam yanma mekanizmasını kontrol eden basamak yarıkokun yanmasıdır [14,15].

Kömürün fiziksel ve kimyasal özellikleri, tanecik çapı, minerallerin etkisi, tepkimeler sırasında yüzey alanında meydana gelen değişiklikler, yarıkokun parçalanabilme yetisi ve yakma sisteminin sıcaklık ile basıncı, yarıkokun yanmasını etkileyen parametrelerdir [14].



Şekil 3.2 : Heterojen yarıkok yanma mekanizması[6].

Şekil 3.2'de görülen yarıkok yanma mekanizmasında, öncelikle reaktan, kömür taneciği dış yüzeyine difüze olmakta (1) ve daha sonra bu difüzyon gözenek içerisinde devam etmektedir (2). Reaktanın karbon yüzeyinde adsorblanmasının (3) ardından yüzey tepkimeleri gerçekleşir (4) ve ürünler oluşur. Yüzeyden desorbe olan ürünler (5), önce gözenek içinden tanecik yüzeyine (6), daha sonra yığın akışa (7) doğru taşınır[6].

Yarıkok yanma mekanizması en az dört karbon-oksijen reaksiyonu içermektedir[15];

$$C + ½\ O_2 \longrightarrow CO \quad (3.5)$$

$$CO + ½\ O_2 \longrightarrow CO_2 \quad (3.6)$$

$$CO_2 + C \longrightarrow 2CO \quad (3.7)$$

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2 \quad (3.8)$$

Bu reaksiyonların yanında karbon dışındaki atomların da oksidasyon tepkimeleri bulunmaktadır;

$$S + O_2 \longrightarrow SO_2 \quad (3.9)$$

$$H_2 + ½\ O_2 \longrightarrow H_2O \quad (3.10)$$

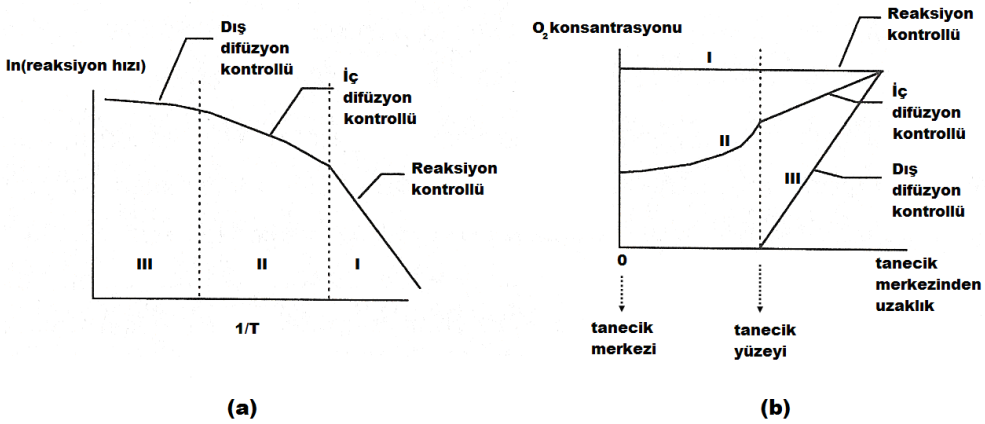
Bu tepkimeler aşağıdaki reaksiyonlarla takip edilir;

$$H_2O + C \longrightarrow CO + H_2 \quad (3.11)$$

$$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2 \quad (3.12)$$

Yarıkok yanmasında hız kontrolü iki prosesle sağlanmaktadır; yarıkok yüzeyindeki karbon ve oksijenin kimyasal tepkime hızı ve oksijenin yığın gaz fazından tanecik yüzeyine kütle transfer hızı [15].

Şekil 3.3'de yarıkok yanma mekanizmasında meydana gelen üç farklı sıcaklık bölgesi görülmektedir. Düşük sıcaklık bölgesinde (I), oksijen yarıkok gözeneklerine kolayca difüze olabilmekte ve toplam yarıkok tepkimesi kimyasal kinetik kontrollü gerçekleşmektedir. Orta sıcaklık bölgesinde (II), kimyasal kinetikler ve oksijen difüzyonu önemli bir role sahiptir ve kimyasal tepkime hızı, gözeneklerdeki oksijen miktarını tanecik merkezinde sıfıra düşürecek seviyededir. Yüksek sıcaklık bölgesinde ise (III), kinetik hızları tüm oksijenin yarıkok yüzeyine tepkimesini sağlayacak büyüklüktedir [6].



Şekil 3.3: Yarıkok yanmasında hız sınırlayıcı bölgeler (a) tepkime hızı-sıcaklık ilişkisi (b) O_2 konsantrasyonu-tanecik merkezinden uzaklık ilişkisi[6].

4. KÖMÜRÜN ÖZELLİKLERİ VE YANMA VERİMİNE ETKİLERİ

4.1 Nem

Gözenekli bir yapıda olan kömür oldukça fazla miktarlarda su içermektedir ve bünyesinde bulunan suyun çeşitli kaynakları mevcuttur. Kömürü meydana getiren bitkisel maddeler, yapılarına fiziksel ve kimyasal olarak bağlı su içerirler ve kömürleşme sürecinde bu su varlığını sürdürmeye devam eder. Ayrıca su çoğu mineralin bünyesinde bulunmaktadır ve buradan kömür damarlarına doğru yayılır. Madenden çıkarıldıktan sonra kömüre uygulanan yıkama işlemi ve depolama ve nakliyat sırasında yağmur, kar gibi hava olaylarına maruz kalınması da kömürün su içermesine sebep olur [4].

Nem, kömürün yapısında bulunan en önemli parametrelerdendir ve kömürün fiziksel ve kimyasal karakteristiğini ve kömür kullanım yöntemlerini etkiler. Nem içeriği reaktiviteye, gazlaştırma, piroliz ve kurutma gibi proseslere, boyut ayrıştırma karakteristiğine, taşınım ekonomisine, tutuşma noktasına ve kömürün yanabilme özelliğine doğrudan etki yapar [20].

Kömürün tüm bu mekanik ve fiziksel özellikleri, içerdiği nem miktarı ile özellikle de bu nemin kömüre ne şekilde bağlı olduğu ile ilgilidir. Nem kömürde bünye nemi, kaba nem ve molekül suyu olmak üzere üç şekilde bulunmaktadır. Adsorpsiyonla ve kapiler kuvvetlerle, yani fiziksel olarak kömüre bağlı olan su, bünye nemini oluşturur. Kömür yüzeyinde tutulan suya kaba nem veya yüzey nemi denir ve kömür yüzeyindeki boşlukları doldurur. Kömürün içerdiği molekül suyu veya hidrat suyu ise kömüre kimyasal olarak bağlıdır. Kömürün toplam nem içeriği içindeki payı düşüktür [16].

Kömürün içerdiği kaba nem; kömür, ağırlığı sabit kalana kadar havayla temasta bırakılmak suretiyle saptanan ağırlık kaybından hesaplanır. Kaba nemi bu şekilde giderilmiş olan kömür, havada kuru olarak adlandırılmaktadır. Kömürün toplam nem içeriği, ya tuvenan ya da havada kuru numune kullanılarak saptanır. Tuvenan kömürün toplam nem içeriğinin, önce kaba, sonra bünye nemlerinin saptanmasıyla, yani iki aşamada bulunması tercih edilir; çünkü öğütme ve diğer hazırlık işlemleri

sırasında kömürün nem içeriğinde meydana gelecek değişiklik sonucunda azalmaktadır [16].

Nem içeriği kömürün yanma ısısını düşürür ve kömürleşme derecesi arttıkça nem miktarı azalır [6]. Tablo 4.1'de farklı yaşlardaki kömürlere uygulanan analizlerde elde edilebilecek değer aralıkları belirtilmiştir.

Çizelge 4.1 : Kömür çeşitlerine uygulanan analiz sonuçları[4].

	Antrasit	Bitümlü Kömür	Yarıbitümlü Kömür	Linyit
Nem (%)	3-6	2-15	10-25	25-45
Uçucu Madde (%)	2-12	15-45	28-45	24-32
Sabit Karbon (%)	75-85	50-70	30-57	25-30
Kül (%)	4-15	4-15	3-10	3-15
Kükürt (%)	0.5-2.5	0.5-6	0.3-1.5	0.3-2.5
Hidrojen (%)	1.5-3.5	4.5-6	5.5-6.5	6-7.5
Karbon (%)	75-85	65-80	55-70	35-45
Azot (%)	0.5-1	0.5-2.5	0.8-1.5	0.6-1.0
Oksijen (%)	5.5-9	4.5-10	15-30	38-48

Kömürdeki toplam nem içeriğini saptamak amacıyla geliştirilmiş olan çok sayıdaki yöntemi şu şekilde sınıflandırmak olasıdır[4,16]:

- Termal Yöntemler: Kömürü, çeşitli şekillerde ve çeşitli gaz atmosferlerinde veya vakumda ısıtmak suretiyle içerdiği nem miktarını saptamaya yönelik yöntemlerdir.
- Desikatör Yöntemi: Kömür, bir nem çekici desikatörde bekletilir ve meydana gelen ağırlık kaybı saptanır. Bu yöntem normal veya düşük basınçta, fakat oda sıcaklığında uygulanır. Desikatör yöntemi en hassas yöntemdir çünkü sadece su yapıdan ayrılır.
- Distilasyon Yöntemleri: Kömür, su ile karışmayan bir çözücü ile geri soğutucu altında kaynatılır. Kömürdeki nem çözücü buharıyla sürüklenerek soğutucuda yoğunlaşır ve dereceli toplama kabında birikerek hacimsel olarak

ölçülür. Ekstraksiyon yönteminde ise suyu kömürden ekstrakte edebilen bir çözücü kullanılır ve daha sonra çözücünün su içeriği saptanarak sonuca varılır.

- Kimyasal Yöntemler: Su doğrudan titrasyona tabi tutulur veya su ve belirli reaktifler arasında kimyasal reaksiyon gerçekleşir.
- Elektriksel Yöntemler: Kömürün dielektrik sabitinin veya direncinin ölçülmesi sonucu nem içeriğinin saptandığı yöntemlerdir.

4.1.1 Kömürdeki nemin yanma verimine etkisi

Kömürün nem içeriğinin yanmaya olan etkisi, kullanılan yakma sistemine doğrudan bağlıdır. Akışkan yataklı yakma sistemleriyle yapılan deneysel ve modelleme çalışmalarında nemin yanmaya etkisi, nemin uçucu maddeler öncesi ve uçucu maddelerle birlikte çıkış süreçleri göz önüne alınarak incelenmiştir [17]. Nemin etkisinin en fazla görüldüğü aşamanın yanmanın başlamadan önceki süreç olduğu, nemin yapıyı terk etmesi sonucu geride kalan kuru kütlenin ısınmasıyla uçucu madde çıkışı ve yanmasının başladığı belirtilmektedir. Nem, uçucu madde yanma sıcaklığına ulaşmayı geciktirmesi ve yapıyı etkilemesi açısından akışkan yatak yanma sürecinde önem taşımaktadır. Ancak iyi karışan ve kararlı yanmanın sürdüğü bir akışkan yatakta, verimin düşmesi ve yayınımların azalması açısından önemli bir etkisi yoktur. Akışkan yataklarda tanecik boyutunun sabit yataklı sistemlere kıyasla çok daha küçük olması bu davranımda etkili olmaktadır. Bu özellik nedeniyle akışkan yataklar, linyit ve su-kömür karışımlarının yakıldığı sistemler olarak geniş bir uygulama alanı bulabilmektedir [17].

Nemin yanmaya olan etkisi pek çok araştırmacı tarafından ısrarla uçucu madde çıkışı ve yanması olaylarıyla sınırlandırılmıştır. Pulverize ateşleme ve stoker ızgaralı sistemlerde, ısı transferinin etkisinin önemli olmadığı kararlı yanma süreçlerinde bu varsayım nem oranı düşük bitümlü kömürler için geçerli olabilir. Ancak nem içeriği yüksek olan düşük kaliteli kömürlerin yakıldığı düşük verimli soba ve kazanlarda, yanmanın kararlı duruma ulaşmadığı aşamalarda nem hava kirliliğini önemli ölçüde artıran bir parametre olmaktadır. Stoker ızgaralı sistemlerde iri ve ince taneciklerin birlikte yakılmaları durumunda su ile ıslatılmış kütlelerin yanma veriminin, ayrışmanın önlenmesi nedeniyle, daha yüksek olduğu görülmüştür [17].

Aynı zamanda nem oranı kömürün ısıl parçalanmasına, kok gazlaşmasına, CO'nun tutuşma hızının artmasına ve alev soğumasına olumlu katkı sağlar. Bu nedenle, belli sınırlar altında kalması kaydıyla, kömürün belli oranda nem içermesi istenir [13].

Kurose ve Arkadaşları [18], yaptıkları bir çalışmada Newland kömürünün nem içeriğinin yanma karakteristiğine etkisini üç boyutlu sayısal simülasyon yöntemiyle incelemişlerdir. Nemin etkisini araştırabilmek için, kömürün nem içeriği yakma havası içerisine buhar enjekte edilerek arttırılmıştır. Yapılan bu çalışmada, kömürdeki nem miktarının artmasıyla, tutuşma sıcaklığı ve NO_x salınımlarının azaldığı ve yakıcı bölge yakınlarında O_2 derişiminin arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca nem miktarındaki artış yanmamış karbon miktarının artmasına ve fırın çıkışında NO_x oluşumunun azalmasına sebep olmuştur [18].

4.2 Kül

Kül, kömürün standartlarca belirlenmiş şartlarda yakılması sonucu geriye kalan inorganik artıktır ve başlıca oksitlerden ve sülfatlardan meydana gelir. Genellikle külün ağırlığı, yanmadan önce kömürün içerdiği mineral madde ağırlığından daha azdır. Kül ile kömürün içerdiği mineral madde birbirlerine karıştırılmamalıdır çünkü kül, mineral maddedeki kimyasal değişimin bir sonucu olarak oluşur [4,19]. Kömürün yanması sonucu, içerdiği mineral maddelerin uğradığı temel değişiklikler şunlardır [16];

- Hidrat suyu kaybı,
- Karbonatların parçalanması,
- Sülfürlerin parçalanması,
- Alkali metal klorürlerin uçucu hale gelmesi,
- Kömürün yanması sonucu oluşan metal oksitlerin, organik ve piritik kükürdün bir kısmını kükürttrioksit halinde tutması,
- Eğer sıcaklık yeterince yüksek ise, oksitler, silikatlar ve serbest silikanın tepkimeye girerek yeni bileşikler oluşturması.

Külün içerisinde bulunan elementler atomik absorpsiyon yöntemiyle tespit edilir ve analiz sonucunda kül bileşenleri oksitleri halinde verilir. Kül analizi sonuçları; cüruf viskozitesiyle sıcaklık arasındaki ilişkiyi, mineralojik saptamaları, termodinamik modellemeleri ve diğer tortulaşma özelliklerini gösterir. Kül analizinde genellikle şu

bileşikler saptanmaktadır; SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, MgO, TiO_2, K_2O, Na_2O, P_2O_5 ve SO_3. Bu bileşikler bütün küllerde serbest veya kompleks bileşikler halinde bulunurlar; fakat derişimleri büyük farklılıklar gösterebilir [16,19].

Külün kökeni kömürün içerdiği mineral maddeler olduğundan, özellikleri mineral maddenin bileşimine ve yanmanın gerçekleştirildiği şartlara bağlıdır. Kömür külünün bileşimi ve rengi geniş bir aralıkta değişir. Kül kömürün istenmeyen bir bileşenidir; yakma alanına taşınır ve işlem sonunda atılır. Kömür külü yapı malzemesi, çimento katkısı ve gaz temizleme proseslerinde adsorbent amaçlarıyla kullanılabilirse de ekonomik değeri düşüktür [4,16].

4.2.1 Külün yanma verimine etkisi

Kül seviyesi yakma sistemlerinin toplam verimlerini belirleyen en önemli faktördür. Kömürdeki kül seviyesinin artmasıyla verim azalır. Yüksek kül içerikli kömürlerin hazırlanması, öğütülmesi ve taşınması için daha fazla enerji gerekmesi ve bu kömürlerin yanma esnasında daha fazla katı atık çıkışına sebep olması verimin azalmasına yol açan etkenlerdir [29].

Yakma sisteminin tasarımının yapılabilmesi, işletilebilmesi ve kömürlerin optimum harmanlama oranlarının belirlenebilmesi için, kullanılacak kömürün külünün bileşiminin, ergime özelliklerinin ve cürufunun viskozite özelliklerinin bilinmesi gerekir [16].

Kömür külünün yakma sistemlerinde ergime eğilimi göstermesi ve sıvı bir cüruf oluşturması kömürün yakıt olarak değerini önemli ölçüde etkiler. Ergimiş cüruf kütlesi içinde kalan yanmamış karbon, yanma veriminin düşmesine neden olur. Ayrıca yakma sistemlerindeki ızgara hava geçişlerinin ergimiş kül, yarı ergimiş kül veya külü oluşturan mineral madde karışımları ile tıkanması durumunda yanma verimi düşer ve baca kayıpları artar. Isıtma yüzeyleri de ergimiş külle kaplanır ve bu ısı transferini engeller, korozyonun meydana gelmesine ve yakma sisteminin ısıl veriminin düşmesine sebep olur [13].

Kül, değirmenlerde, kazan ısıtma yüzeylerinde, kömür-gaz kanallarında, aspiratör kanatlarında ve bacalarda aşınmalara neden olur. Yanma sırasında, oksijen difüzyonunu ve tutuşmayı zorlaştırır, yanma hızını düşürür. Kazan tasarımı yapılırken kömür külünün mekanik ve ısıl özelliklerinin ayrıntılı biçimde dikkate alınması, enerji ekonomisi ve işletme güvenilirliği yönünden büyük önem taşır [13].

Kurose ve Arkadaşları [21] yaptıkları bir araştırmada, kül içeriğinin kömürün yanma özelliklerine etkisini, deneysel ve sayısal çalışmalarla incelemişlerdir. Yapılan araştırmada kütlece kül yüzdeleri % 36, 44 ve 53 olan üç farklı Ikeshima kömürü kullanılmıştır. Sonuç olarak, kül içeriğinin artmasıyla gaz sıcaklığının azaldığı ve yanıcı bölge yakınlarında oksijen tüketiminin ve NO_x oluşumunun yavaşlamaya başladığı belirtilmiştir. Kül içeriğindeki artış fırın çıkışında, NO_x konsantrasyonunun ve yanmamış karbon miktarının artmasına sebep olmuştur. Ayrıca tespit edilen diğer bir bulguya göre, yüksek kül içerikli kömürlerin yavaş yanmasına, kısmen külün yüksek ısı kapasitesine sahip olması, kısmen de kül tabakasının gaz difüzyonunu engellemesi sebep olmuştur [21].

4.3 Uçucu Madde ve Yanma Verimine Etkisi

Uçucu madde, kömürün veya kokun kontrollü şartlarda, oksijensiz ortamda ısıtılmasıyla açığa çıkan nem harici uçucu ürünlerdir. Ana bileşenleri; hidrojen, oksijen, karbon monoksit, metan, diğer hidrokarbonlar ve kömürün ısıl ayrışması sırasında açığa çıkan molekül suyudur [4,19].

Değişik yaşlardaki kömürlerin uçucu maddelerinin bileşimleri ve miktarları önemli farklılıklar gösterir. Kömürün yaşı arttıkça içerdiği uçucu maddenin miktarı azalır ve ayrıca kömürleşme derecesinin azalmasıyla birlikte yanmayan gaz oranları artış gösterir [4,16]. Tanecik boyutunun da kömürün içerdiği uçucu madde oranına etkisi vardır. Tanecik boyutunun düşmesiyle birlikte, uçucuların gözenek difüzyon yol uzunluğu azalır ve böylece gözeneklerde ikincil reaksiyonlar daha az gerçekleşir ve uçucu madde miktarı artar [22].

Kömürün uçucu madde içeriğinin belirlenmesi önemlidir çünkü uçucu madde verileri kömürün yakma veya karbonizasyon için uygunluğunun değerlendirilmesinde kullanılan önemli bir parametredir. Ayrıca uçucu madde; kömürleşme derecelerinin belirlenmesinde kullanılır, tutuşmayı kolaylaştıran bir indikatördür ve kömürün alım, satım işlemlerinde göz önünde bulundurulan özelliklerden biridir [4,19].

Uçucu madde değerleri, kömür yakma sisteminde kullanılacak ekipman ile kömür seçilirken bunlar arasındaki en iyi uyumu sağlamak amacıyla kullanılır. Fırından veya diğer kömür yakma ekipmanlarından dışarı yayılan dumanın miktarının bir göstergesi olarak da uçucu madde değerleri kullanılır. Yakma tesislerinde kullanılan

kömürün uçucu madde içeriği, ortaya çıkan duman emisyonlarını kontrol altına almak için sınırlayıcı bir rol oynayabilmektedir [4].

Kömürün uçucu oranı arttıkça alev boyu, dolayısıyla yanma odası boyutları artar. Verimli bir yanma için yanıcı uçucuların, kömürü tutuşturabilecek ve kömür yatağında veya alev içinde yanmasını tamamlayabilecek seviyede olması istenir [13].

4.4 Sabit Karbon ve Yanma Verimine Etkisi

Kömüre uygulanan kısa analiz; nem, kül ve uçucu madde miktarının bulunmasının ardından sabit karbon miktarının hesaplanmasıyla tamamlanır. Sabit karbon, nem ve uçucu maddenin uzaklaşması sonucunda geriye kalan tortunun kül içermeyen kısmıdır [6].

Kömürün sabit karbon oranının artışı, ısıl değerini, yanma gazlarının oluşumunu ve baca gazındaki CO_2 miktarını artırır. Kömür yanmasından oluşan üç atomlu gazlar (CO_2, H_2O), is ve partiküller, yüksek ışıma özellikleri nedeni ile alev soğumasını kolaylaştırır. Böylelikle, taşkömürü veya antrasit gibi sabit karbon oranı yüksek kömürlerin yakıldığı hacimlerde, ışıma ile büyük ısı aktarımı sağlanabildiğinden, yanma odası boyutu küçülür [13].

4.5 Kömürün Elementel İçeriği

Kömürün kalitesi; yanma şekliyle, açığa çıkan ısı miktarıyla ve geride kalan kül ile ölçülür. Kömürün bu özellikleri karbon, hidrojen ve yanmayan bileşen içeriğiyle belirlenir. Elementel analiz oldukça karmaşıktır ve genel olarak laboratuvar şartlarında gerçekleştirilir. Kömürün karbon, hidrojen, oksijen, azot ve kükürt içeriği elementel analizle belirlenir ve kazan verimini arttırmak için yapılan yanma hesaplamalarında, hava/yakıt akış kontrolünde ve yanma kontrolünde bu analiz sonuçları kullanılır. Kömürün elementel içeriği hakkında bilgi sahibi olmak, yanma prosesinin geliştirilebilmesi için önemlidir ve elementel içerik kömür kalitesinin bir göstergesidir [23].

4.5.1 Karbon ve hidrojen içeriği

Kömürün organik yapısında bulunan karbon ve hidrojen sırasıyla %70-95 ve %2-6 oranındadırlar ve kömürün en önemli bileşenleridir. Kömürdeki karbon ve hidrojenin

hemen hemen hepsi karmaşık organik yapıda bir kısmı da inorganik yapıda bulunurlar. Karbon mineral karbonatların içerisinde ve hidrojen de kömürde bulunan nemin içerisinde de bulunmaktadır [4].

Kömürleşme süreci ilerlerken karbon miktarı artar ve hidrojen/karbon oranı azalır. Kömür yandığı zaman oluşan ısının hemen hemen tamamı içerdiği karbon ve hidrojenin yanması sonucunda oluşmaktadır [16].

Kömürün içerdiği karbon ve hidrojenin saptanması amacıyla geliştirilmiş olan yöntemlerin tümü, belirli ağırlıktaki kömürün kapalı bir sistemde yakılarak oluşan karbondioksit ile suyun adsorpsiyonuna dayanır [16].

Kömürün karbon içeriği ve karbon/hidrojen oranı ile vitrinit yansıması arasında bir ilişki olduğu araştırmacılar tarafından bulunmuştur. Vitrinit yansıması kömür derecesinin bir göstergesi olarak kullanılır. Smith ve Arkadaşları [24] yaptıkları bir çalışmada, Avustralya kömürlerinin vitrinit yansıma değerlerini ölçmüşler ve karbon miktarının artması ve hidrojen içeriğinin azalmasıyla birlikte vitrinit yansıma değerlerinin arttığı sonucuna varmışlardır [24].

4.5.2 Azot içeriği

Kömürdeki azotun, bitkisel ve/veya hayvansal proteinler, azotça zengin bitkiler, bitki alkoloidleri ve klorofilden kaynakladığı genel olarak kabul edilmektedir. Kömürün içerdiği azotun tamamı organik yapıdadır ve büyük kısmı, yüksek molekül ağırlıklı heterosiklik bileşikler içinde yer almaktadır. Kömürün azot içeriği genelde %1-2 arasında değişiklik gösterir [6,16].

Kömürde bulunan ve azot içeren fonksiyonel gruplar şunlardır; Primer, sekonder ve tersiyer aminler, nitriller, piroller, piridinler ve amidler. Aynı yaştan, aynı bölgeden ve hatta aynı damarın kesitinden alınan kömür örneklerinin azot içerikleri geniş aralıklarda değişebilmektedir [16].

Yanma sırasında kömürde bulunan azot, yanma koşullarına ve kullanılan kömürün doğasına bağlı olarak amonyak, elementel azot veya azot oksitlere dönüşebilir. Kömürün yakılmasıyla oluşan NO_x emisyonları, asit yağmurlarına ve fotokimyasal dumanlara sebep olduğu için ciddi bir problemdir. Yakma sistemlerinin tasarımı, hava/kömür oranı, sıcaklık ve kömürün içerdiği azot miktarı, yayılan azot oksit miktarını önemli ölçüde etkilemektedir [4,25].

4.5.3 Oksijen içeriği

Oksijen, kömürün hem organik hem de inorganik yapısında bulunabilir. Organik yapıda bulunan oksijen, hidroksil (ağırlıklı olarak fenol) grupları, karboksil grupları, metoksil grupları ve karboksil grupları içinde yer alır. İnorganik yapıdaki oksijen ise nem, silikatlar, karbonatlar, oksitler ve sülfatların çeşitli formları halindedir [4].

Kömürün oksijen içeriğinin doğrudan saptanması oldukça zordur. Analiz yaparak doğrudan saptamak yerine, kömürde bulunan kuru temeldeki kül, karbon, hidrojen, azot ve kükürt yüzdeleri yüzden çıkarılarak oksijen miktarı hesaplanabilir [16].

4.5.4 Kükürt içeriği

Kükürt, kömür kullanım proseslerinde önemli bir etmendir ve bundan dolayı, kükürt tespitinin hassasiyeti ve duyarlılığını arttırmak gibi, verimliliği iyileştirmek için geliştirilen, yayımlanmış birçok çalışma vardır [4].

Kömürün içerdiği kükürt türleri, organik kükürt ve inorganik kükürt olmak üzere ikiye ayrılır. Kömürde hidrokarbon yapısına bağlı olarak bulunan tüm kükürde organik kükürt denir. Organik kükürt bileşikleri kömürde asıl yapının bir parçası olarak düzgün dağılmış halde bulunurlar. Bu tür kükürdün kökeni, kömürü oluşturan bitkisel maddelerdir. İnorganik kükürt ise kömürde, sülfat, disülfür ve elementel kükürt şekillerinde bulunmaktadır. Kalsiyum, demir, bakır, baryum ve magnezyum tuzları halinde bulunabilen sülfat kükürdü, gevşek kristaller halindedir. Kömürün içerdiği sülfat kükürdünün miktarı oldukça azdır; fakat hava ile temas ettikçe artar. Disülfür kükürdünü büyük ölçüde, FeS_2'nin iki kristal şekilleri olan, pirit ve markazit oluşturur. Pirit ve markazitin kimyasal reaktiviteleri aynı, jeolojik kökenleri ise farklıdır [16].

Kükürt verileri esas olarak kömür temizleme teknolojileri ile ilgili olarak kullanılırlar. Kömürde bulunan inorganik kükürt fiziksel ayırma metotlarıyla giderilebilirken, organik kükürdün giderilebilmesi için şiddetli koşullar altında gerçekleştirilen kimyasal ayırma metotlarına gereksinim vardır[4].

Yüksek kükürt içerikli kömürlerin herhangi bir ön işlemden geçirilmeden yakılması, atmosferdeki kükürt dioksit emisyonlarının artmasındaki en önemli nedenlerden biri olarak görülür. Toplam kükürt verileri, yakıt olarak kömür kullanılması sonucu oluşan kükürt oksit emisyonlarının etkili kontrolü için gereklidir. Kömürün içerdiği

kükürt, sadece hava kirliliğine değil, aynı zamanda yakma ve kazan ekipmanlarının korozyonuna ve cüruf bağlamasına sebep olur. Ayrıca bu kükürt verileri kömürün yakma için uygunluğunun da bir ölçütüdür [4,26].

Kömürün yanmasıyla oluşan kükürt kirleticileri çevre için çok zararlıdır. Kömür yanması sırasında kükürt, SO_2 ve SO_3 gibi kirletici gazlara dönüşür. Kömürün nasıl yakıldığına bakılmaksızın, içerisinde bulunan toplam kükürdün hepsi gaz olarak açığa çıkmaz. Bir kısım kükürt katı bileşenler halinde kül içerisinde tutulur. Külde tutulan kükürt, kömürün bazı özelliklerine göre değişiklik gösterir. Bu özellikler; kömürün çeşidi, kömürde bulunan kükürt miktarı, tutulan kükürdün alkali element içeriği ve bu elementlerin yanma sırasındaki davranışlarıdır. Çevre kirliliğine neden olan yanan kükürt içeriğidir ve kömürün toplam kükürt içeriğinden küldeki kükürt çıkarılarak bulunur [27].

Yanan kükürt, yanma gazındaki SO_2 oranını ve SO_2'nin kısmi basıncını belirler. Ayrıca çiğ noktasının altına düşülmesi durumunda, düşük sıcaklık korozyonu oluşur. Bu oluşum, sistemin işlerliğini düşürür ve sistem ömrünü kısaltır [13].

Atmosfere bırakılan kükürt dioksit miktarı çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik önişlemlerle azaltılabilir. Kömürün yakılmasından önce kükürt içeriğinin belli bir sınırın altına indirilmesi, oluşacak kükürtlü bileşiklerin yanma sonrası tutulmasından daha ekonomiktir [26].

4.6 Isıl Değer

Isıl değer kömürde kimyasal olarak depolanan enerjinin bir göstergesidir ve kömürün yakıt olarak değerini belirleyen önemli bir parametredir. Isıl değer, birim ağırlıktaki kömürün tamamen yanması sırasında açığa çıkan ısı miktarı olarak tanımlanır ve genellikle üst ısıl değer olarak ifade edilir [28,30].

Bir kömürün ısıl değeri, kömürleşme derecesine ve organik yapısına karışmış olan yanmayan maddelerin miktarına bağlıdır. Ayrıca üst ısıl değerin büyüklüğü kömürün nem ve kül içeriği ile ilişkilendirilir. Genç kömürlerin ısıl değerleri düşüktür, çünkü oksijen ve nem içerikleri fazladır [16,30].

Bir kömür örneğinin ısıl değerinin deneysel olarak ölçülmesi için en yaygın yöntem kömürün kalorimetre bombasında yakılmasıdır. Kömür bir bomba içinde, basınç altında ve sabit hacimde oksijen ile yakılarak, açığa çıkan ısı ölçülür. Kalorimetre

bombasıyla saptanan ısıl değer yanma ürünlerinin (karbondioksit ve su gibi) oda sıcaklığına soğutulması ile bulunan değerdir ve bu değerin pratik bir anlamı yoktur. Çünkü bir yakıt yakılırken yanma ürünleri oda sıcaklığına soğutularak dışarı atılmaz. Pratikte sıcak baca gazlarıyla kaybolan sadece duyulur ısı değildir. Aynı zamanda içerdiği su buharının buharlaşma gizli ısısı da kaybedilir. Bu nedenlerle, kalorimetre bombası kullanımı ile saptanan yanma ısısına üst ısıl değer denir. Alt ısıl değer ise tüm suyun yoğunlaşma ısısının üst ısıl değerden çıkarılması yoluyla bulunur [16,28]. Alt ısıl değer gerçeğe daha yakın bir büyüklüktür ve saptanabilmesi için yakıtın hidrojen içeriğinin bilinmesi gerekmektedir. Bu bakımdan aynı cins yakıtlar üst ısıl değerlerine göre kıyaslanabilirler fakat bitümlü kömür, antrasit, petrol, kok gibi farklı türden yakıtların hidrojen içerikleri çok farklı olduğundan kıyaslanırken alt ısıl değerlerinin kullanılması gerekir [16].

Kömürün yanması sonucu açığa çıkan uçucu kül ve taban küllerinin oluşum hızları kömürün ısıl değer gibi özelliklerine ve yanma koşullarına bağlıdır. Durgun ve Genç [31] yaptıkları bir çalışmayla, taban külünün oluşum hızını belirleyen en önemli faktörün kömürün ısıl değeri olduğunu, yüksek nem ve kül içeriğinin ise taban külünün oluşum hızına bir etkisi olmadığını belirtmişlerdir.

4.7 Mineral Madde

Mineral madde, kömürün inorganik bileşeni olarak tanımlanır. Hava veya oksijen ortamında kömürün yanması sonucu açığa çıkan külün ana kaynağı mineral maddedir [4].

Kömürün içerdiği mineral maddeler genel olarak bünye mineralleri ve dış mineraller olarak sınıflandırılırlar. Bünye mineralleri kömürün ana yapısına dağılmış olarak bulunmaktadırlar ve zenginleştirme metotlarıyla kömürden ayrılamazlar. Dış mineraller ise kömürün organik yapısına bağlı değildirler ve fiziksel yöntemlerle kömürden uzaklaştırılabilirler [4].

Kökenlerine veya kömüre katıldıkları zamana göre de mineral madde sınıflandırılması yapılabilir. Kömür mineralleri kökenlerine göre üç gruba ayrılırlar. Bunlar; kaynağı turbanın oluştuğu bataklığın dışında olan ve taneciklerin su veya rüzgar yardımıyla bataklığa taşındığı aşınma kökenli mineraller, bataklık bitkilerinin inorganik bileşenlerinden kaynaklanan bitkisel kökenli mineraller ve bataklık sulu

çözeltisindeki karışımdan kaynaklanan kimyasal kökenli minerallerdir. Mineralleri, kömüre katıldıkları zamana göre ise iki grupta incelemek mümkündür. Turba birikimi aşamasından yumuşak linyit oluşumuna kadar olan süreçte kömüre katılmış olan singenetik mineraller ve sertleşme başladıktan sonra oluşan epigenetik mineraller bu iki grubu oluştururlar [11].

Kömürde bulunan mineral madde, kül içeriğiyle karıştırılmamalıdır çünkü mineral madde orijinal kömürde bulunurken; kül ise bu minerallerin yanma sırasında değişime uğramasıyla oluşan üründür [32].

Kömürün mineral madde içeriği, yanma sırasında kükürt ve ağır metaller gibi zararlı elementlerin emisyonlarına sebep olmasından dolayı önemli bir problemdir. Fakat bazı mineraller önemli doğal kaynaklardır; mesela illit ve kaolinit kağıt üretiminde dolgu maddesi olarak kullanılırlar. Ayrıca, plastik endüstrisi kil mineralleri için önemli bir tüketicidir. Pirit ve markasit gibi mineraller de kimyasal endüstrisinde kullanılan kükürdün önemli kaynaklarıdır [32].

4.7.1 Mineral maddenin yanma verimine etkisi

İçerdiği mineral madde; kömürün üretimini, hazırlanmasını ve kullanımını etkiler. Mineral madde kömür üretim ve taşımacılığında arzu edilmeyen bir yakıt bileşenidir. Kömür hazırlama yöntemlerinin amacı mineral madde içeriğini düşürmek ve verimi arttırmaktır. Fakat kömür hazırlama tekniği ne kadar etkili olursa olsun kömürdeki tüm mineral madde içeriği giderilemez ve arta kalan bu mineraller, kömür kullanımını önemli ölçüde etkiler[4].

Mineral maddeler, kömürün yanmasıyla ortaya çıkan birçok problemin kaynağıdır. Arseno-pirit ve markazit gibi ağır metal safsızlıklarına (Pb ve As gibi) ve yüksek kükürt içeriğine sahip mineraller, çevresel tehlikelerin ana kaynağıdır. Ayrıca mineral madde içeriği yanma tesisinin kirlenmesine ve burada cüruf birikmesine ve yine bir çevresel problem olan külün yüksek miktarlarda oluşmasına sebep olur [32].

Mineral maddenin yakıcının cidarlarında ergiyip sertleşmesi olarak tanımlanan cüruf oluşumu, ısı iletimini azaltır ve fırını terk eden atık gazların sıcaklıklarının yükselmesine neden olur. Cüruf oluşumunun en önemli etkisi, üzerinde cüruf oluşmuş metal parçalarına verdiği zarardan ötürü ısıtıcının bakım masraflarını artırmasıdır [33].

Mineral maddenin endotermik reaksiyonlarla bozunmasından dolayı yanma sırasında kömürün ısıl değeri, artan mineral madde içeriğiyle birlikte azalmaktadır ve bu sebeple yanma esnasında kömür ciddi miktarlarda ısı kaybeder [32].

4.8 Gözeneklilik ve Yüzey Alanı

Kömür gözenekliliği, içerdiği boşluk veya gözenek hacminin yüzdesi olarak tanımlanmaktadır. Kömürde bulunan gözenekler makro, geçiş ve mikro gözenekler olmak üzere üçe ayrılır[42].

- Makro gözenekler, çapları 50 nm'den büyük olan gözeneklerdir.
- Geçiş gözenekleri, çapları 2-50 nm arasında olan gözeneklerdir.
- Mikro gözenekler, çapları 2 nm'den küçük olan gözeneklerdir.

Kömürün karbon içeriği arttıkça, kömürde bulunan gözenek boyutları küçülmektedir. Linyit ve yarı bitümlü kömürlerde daha çok makro gözenek bulunurken, bitümlü kömürlerde geçiş ve mikro gözenekler bulunur. Sıkıştırma ve su uzaklaştırma gibi jeofizik faktörler, gözenekliliği giderek azaltır. Maseral bileşenleri de gözenekliliği etkilemektedir; vitrinit, ağırlıklı olarak mikro gözenekleri içerirken inertinit, geçiş ve makro gözenekleri içerir [34].

Gözenekli bir yapıya sahip olan kömürün, adsorpsiyon ve reaktivite gibi önemli özellikleri yüzey alanından etkilenmektedir. Kömürün yüzey alanı, kömürleşme derecesiyle değişmekte ve linyitlere doğru artan yüzey alanı, koklaşabilen taş kömürlerinde en düşük seviyeye inmektedir [16].

Gözenek boşluklarının geometrisi (gözenek boyut dağılımı ve toplam gözeneklilik) ve spesifik yüzey alanı, gaz için kaya deposu olan kömürün davranışlarını oldukça etkilemektedir. Kömürün gözenekliliği ve gözenek boyut dağılımı, kömürün gaz ve buhar adsorpsiyon kapasitesi, buhar ve sıvıların içinde şişme ve ıslanınca ısı oluşturma gibi önemli özelliklerine etki eder [16,35].

Spesifik yüzey alanı ve gözenek hacmi pulverize kömür taneciklerinin yanması için önemli faktörlerdir. Isı ve kütle transferine etki ederler ve kömür yanması sırasında reaksiyon yüzeyi sağlarlar. Gözenek hacmi ve yüzey alanı arttığında, kömür taneciklerinin yanma prosesi güçlenir ve tam yanma sağlanır [38].

4.9 Tanecik Boyutunun Yanma Verimine Etkisi ile İlgili Literatür Çalışmaları

Kömürün tanecik boyutu ve biçimi, yanma koşullarını, alev davranışını, yanma hızını, yakma sisteminin ısıl kapasitesini, yanma kökenli emisyonları, yakma sistemi yapısını ve yanma odası özelliklerini belirler[13].

Ninomiya ve Ç.A [36], kömürün tanecik boyutunun, kömürün yanması sırasında partikül emisyonuna ve elde edilen kimyasallara etkisini incelemiştir. Bu araştırmada Yanzhou, Zhangji ve Wangfg kömürleri ile çalışılmıştır. Kömürler, ilk olarak kurutulmuş ve sonra 3 tanecik boyutuna (125-250, 63-125, <63 μm) ayrılmışlardır. Yakma işlemi, laboratuvar ölçekli düşey boru fırında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı 1200 °C, kalma süresi 2.4 s'dir ve yakma havası bileşenleri, %20 O_2 - %80 N_2 olarak belirlenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda kömür tanecik boyutunun mineralojik özelliklere etki ettiği tespit edilmiştir. Kömür tanecik boyutunun azalmasıyla birlikte, bünye minerallerinin miktarı azalırken; dış mineral miktarı, 10 μm'den küçük boyutlu kömürlerde belirgin şekilde artmaktadır. Ayrıca kömür tanecik boyutunun yanma sırasındaki partikül emisyonuna etki ettiği de belirtilmiştir. Tanecik boyutunun azalmasıyla, partikül emisyonu artış göstermiştir [36].

Kök ve Ç.A. [37], kömür tanecik boyutunun yanma özelliklerine etkisini araştırmışlardır. Yapılan çalışmada, Çayırhan kömürü 12 farklı tanecik boyutunda incelenmiştir. Termogravimetrik analizler 10°C/min ısıtma hızında ve 900 °C'de gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, tanecik boyutu küçüldüğünde maksimum sıcaklık ve yanma sıcaklığı düşmüştür. Ayrıca tanecik boyutunda azalma, yanma prosesinin sonunda daha fazla tortu kalmasına sebep olmuştur [37].

Xiumin ve Ç.A.'nın [38] yaptığı çalışmada, çok ince pulverize kömür taneciklerinin fiziksel yapıları ve yanma özellikleri incelenmiştir. Araştırmalarda, Çin'in Heskan ve Jincheng bölgelerinden temin edilen, 8 farklı tanecik boyutuna sahip kömürler kullanılmıştır. Yüzey alanı, gözenek hacmi, yanma özellikleri ve SO_2 emisyon analizleri yapılmış ve sonuçlar incelenmiştir. Yapılan araştırmalarda tanecik boyutunun küçülmesiyle yüzey alanının ve gözenek hacminin genişlediği görülmüştür. Ayrıca tanecik boyutu azaldığında, tutuşma sıcaklığı ve yanma için gerekli süre azalmaktadır ve SO_2 emisyonları da azalmıştır [38].

Yu ve Ç.A. [39], kömürün tanecik boyutunun kısa analiz sonuçlarına ve yanma özelliklerine etkisini incelemişlerdir. Çalışmada kullanılan Çin bitümlü kömürü, ilk

olarak öğütülüp kurutulmuş ve üç farklı tanecik boyutuna (63, 100 ve 200 μm) ayrılmıştır. Kısa ve petrografik analizleri yapılan kömür örneği, daha sonra 20 °C/min ısıtma hızında ve 800 °C'de, %20 O_2- %80 N_2 bileşenlere sahip yakma havasında yakılmıştır. Bazı numune özelliklerinin farklı olması maseral etkiden kaynaklanmaktadır. Petrografik analizle, tanecik boyutu azaldığında vitrinit miktarının arttığı ve inertinit miktarının azaldığı sonucuna varılmıştır. Tanecik boyutunun küçülmesiyle, sabit karbon miktarının azaldığı tespit edilen diğer bir sonuçtur. Ayrıca tanecik boyutunun, yanma performansına da önemli bir etkisi vardır. Termal analizler sonucunda, tanecik boyutunun artmasıyla başlangıç sıcaklığı, maksimum sıcaklık ve yanma sıcaklığının arttığı sonucuna varılmıştır [39].

Kizgut ve Ç.A. [40], Türk bitümlü kömürlerini termal analizle karakterize etmişlerdir. Amasra bölgesinden temin edilen kömür örnekleri 4 farklı tanecik boyutuna (75, 105, 150, 210 μm) ayrılmıştır. 10 °C/min ısıtma hızında ve 850 °C'de yakılan kömür örneklerinin yanma profilleri incelenmiştir. Tanecik boyutunun büyümesiyle yanma başlangıç sıcaklığının arttığı ve büyük tanecik boyutlarında uçucusuzlaşmanın başlamasının geciktiği tespit edilmiştir. Kimyasal tutunma ise tanecik boyutunun artmasıyla azalma eğilimi göstermiştir. Gaz akış hızının yanma profiline etki etmediği fakat artışıyla kimyasal tutunmayı da arttırdığı varılan diğer bir sonuçtur [40].

Milligan ve Ç.A. [41], kömürün yanma sıcaklığı profilini ve maseral grupların derişimlerini termogravimetrik analizlerle incelemişlerdir. Çalışma esnasında tanecik boyutunun etkileri de gözlenmiştir. 5 farklı tanecik boyutuna (212, 150, 106, 75, 38 μm) ayrılan kömür örnekleri, 15 °C/min ısıtma hızında ve 900 °C'de yakılmıştır. Artan tanecik boyutuyla birlikte, yanma başlangıç sıcaklığının arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca küçük tanecik boyutlu kömürler için yanma profillerinin daha karmaşık olduğu gözlenmiştir [41].

Kömürün kendiliğinden yanması da kömür derecesi, kömürün oksijen ve nem içeriği ve tanecik boyutu gibi özelliklere bağlıdır. Kendiliğinden yanmanın engellenebilmesi için bu özelliklerin kontrol altında tutulması gerekir. Küçük ve Ç.A. [60], yaptıkları bir çalışmada, Aşkale linyitlerinin tanecik boyutu ve nem içeriğinin kendiliğinden yanma karakteristiğine etkisini incelemişlerdir. Yapılan çalışmada kömür 3 farklı tanecik boyutuna (850-250, 250-125, <125 μm) ayrılmıştır. Kendiliğinden yanma testleri için programlanabilen fırın, 3 tane ısıl çiftle donatılmış 2 paslanmaz çelik

reaktör, hava-azot akış sistemi ve monitörden oluşan bir sistem geliştirilmiştir. Her deney için 60 g kömür tartılıp reaktörlere konmuş ve programlanabilen fırına yerleştirilmiştir. Bir reaktörden 50 cm^3/min akış hızıyla hava, diğer reaktörden de yine aynı akış hızında azot geçirilmiştir. Fırın ısıtma hızı 1°C/min olarak ayarlanmış ve sıcaklık artışı sürekli olarak kaydedilmiştir. Yapılan tüm testler aynı koşullarda 3 kez tekrarlanmıştır. Kömürün içerdiği nemin etkisinin araştırılabilmesi için, numuneler vakum desikatörü içinde nemlendirilmiştir. Kömürün nem içeriği, tanecik boyutunun küçülmesiyle birlikte artış göstermiştir ve nem içeriği arttıkça kömürün kendiliğinden yanma eğilimi de artmıştır. Tanecik boyutunun küçülmesi de kendiliğinden yanma özelliğini arttıran bir diğer etmendir[60].

Yarıkok yanması pulverize kömür yakma sistemleri ve akışkan yataklı yakma sistemleri için önem taşımaktadır ve yarıkok tanecik boyutu yanmaya etki eder. Tanecik yüzeyindeki ısı transfer katsayısı ve oksijen difüzyonu tanecik çapına bağlıdır. Boyutu 100 μm altında olan kömür tanecikleri için yarıkok reaksiyonları kimyasal kontrollüdür. He ve Ç.A. [61], yaptıkları bir çalışmada tek boyutlu yarıkok yanma modeli geliştirmişler ve tanecik boyutunun yanmaya etkisini incelemişlerdir. Geliştirdikleri model, yarıkok gözenek yapısının, yanma ile birlikte ısı ve kütle transferine olan etkisini içermektedir. Genel olarak yarıkok tanecik boyutu küçüldükçe, yanmanın hızlandığı ve buna bağlı olarak yanma süresinin azaldığı sonucuna varmışlardır. Ayrıca tespit edilen diğer bir sonuç da termik santraller için kömür taneciklerinin olabildiğince küçük olması gerektiğidir, çünkü küçük tanecikler belirli bir yanma süresi içinde yanmanın daha verimli olmasını sağlarlar [61].

5. TERMAL ANALİZ YÖNTEMLERİ İLE YANMA MEKANİZMASININ İNCELENMESİ

Termal analiz teknolojisi kömürün ve diğer yanabilen maddelerin yanma karakteristiklerinin öngörülmesi, fiziksel ve kimyasal reaksiyon hızlarının araştırılması için kullanılan bir metottur. İzotermal veya izotermal olmayan durumlarda da uygulanabilen bu teknoloji, hızlı analiz ve basit kullanım gibi çeşitli avantajlara sahiptir. Bu bakımdan, termal analiz teknolojisi son yıllarda oldukça geliştirilmiştir [40,44].

Termal analiz, incelenecek madde kontrollü bir sıcaklık programına maruz kaldığında, maddenin fiziksel özelliklerinde sıcaklığın bir fonksiyonu olarak meydana gelen değişimin incelenmesidir. Termal analiz yöntemleri özellikle polimerlerin, alaşımların, killerin, mineral komplekslerin, seramik malzemelerin ve yakıtların ürün kalite kontrollerinde kullanılır [43,47].

Termal analiz yöntemlerini kullanarak yapılan kömürle ilgili ana çalışmalar; karakterizasyon, inorganik maddelere bağlı katalitik etkiler, yanma, piroliz ve kinetik analizlerdir. Yanma prosesi için kömür seçerken, o kömürün yanma özellikleri hakkında bilgi sahibi olmak gerekir. Kömürün, mekanik kazanlar, akışkan yataklar ya da gazlaştırıcılar aracılığı ile tutuşması ve yanması; kütle kaybı, termal bozunma, difüzyon ve ısı aktarımı ile birlikte gerçekleşir. Bunlar sırasıyla kömürün yapısından, tanecik boyutundan, yoğunluktan ve gözeneklilikten etkilenirler [49].

Termogravimetri (TG), Diferansiyel Termogravimetri (DTG), Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) kömürün yanma karakterizasyonu için sıklıkla kullanılan metotlardır. Sıcaklığa karşı kütle değerlerinin yer aldığı TG eğrilerine dayanarak ağırlık kaybının sıcaklığa bağlı fonksiyonu belirlenir. DTA eğrilerinde nem çıkışına ait endotermik pikler ile yanma prosesine ait ekzotermik pikler görülmektedir. Sıcaklığa karşı türevsel kütle verilerinin bulunduğu DTG eğrileri yanma hızını gösterirken, sıcaklığa karşı ısı akış değerlerinin yer aldığı DSC eğrilerinden endotermik ve ekzotermik prosesleri içeren ısı profili gözlenir [47,48].

5.1 Termogravimetrik ve Diferansiyel Termogravimetrik Analiz Metotları

Termogravimetri ve diferansiyel termogravimetri, kömür ve petrol gibi fosil yakıtların yanmasında ve pirolizinde kullanılan yaygın metotlardır.

Termogravimetrik analiz metotlarında programlı olarak artırılan veya azaltılan bir sıcaklık işlemiyle maddenin kütlesinde meydana gelen değişiklik, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelenir. TG eğrilerine dayanarak, numunenin ağırlığının ısı enerjisinin etkisiyle nasıl değiştiğini saptamak mümkündür. Diferansiyel termogravimetrik analiz ise, ağırlık değişiminin zamana göre birinci türevini deneysel olarak kaydeden teknikleri kapsamaktadır. TG/DTG eğrileri üç reaksiyon bölgesinden meydana gelmektedir. Birinci bölge kömürün içerdiği nemin buharlaşmasını gösterir. İkinci bölge, birincil reaksiyon bölgesi olarak adlandırılırken üçüncü bölge de kömürde bulunan mineral maddenin bozunmasını gösterir [45,49].

5.1.1 TG ve DTG'nin kömüre uygulanması

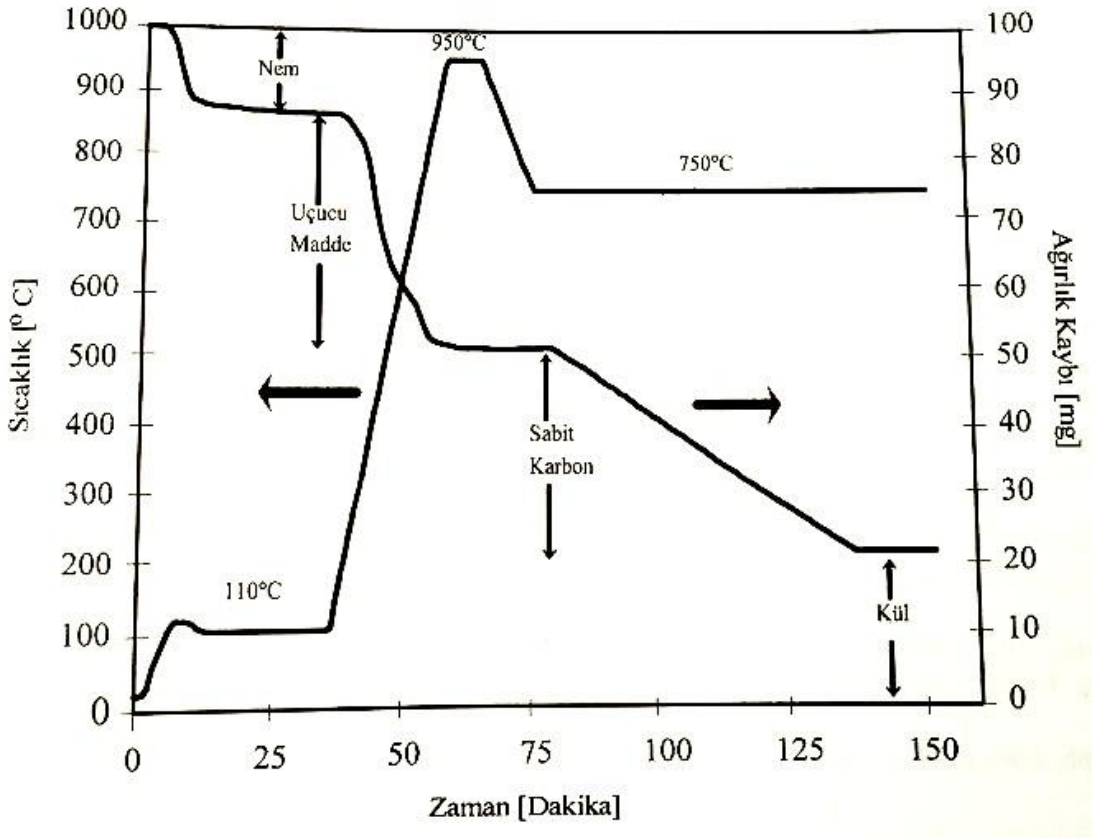
TG ve DTG'den yararlanılarak kömürün yanma profili, kısa analizi, mineral bileşenleri ve kinetik parametreleri saptanabilir. Kömürün yanma profilleri tanecik boyutu, kül içeriği, numune miktarı, ısıtma hızı, gaz akış hızı ve oksijen derişimi gibi numunenin özelliklerine ve deneysel koşullara bağlıdır [40,45].

TG ve DTG eğrilerinden elde edilen yanma profili ile tutuşma ve yanma sıcaklıkları, maksimum kütle kayıp hızı, oksijenin kimyasal tutunma miktarı ve maksimum sıcaklığı ve kinetik parametreler belirlenebilir. Proses hakkında bilgi sahibi olabilmek ve yanma verimini belirleyebilmek için bu bilgiler büyük önem taşır [40,50].

Tutuşma sıcaklığı ve maksimum sıcaklık, bir yanma profilindeki en önemli sıcaklıklardır. Tutuşma sıcaklığı, yanma profilinin ani bir yükselme gösterdiği noktaya karşılık gelir. Tutuşma sıcaklığı kömür derecesine bağlı olarak değişir. Kömür derecesi arttıkça, tutuşma sıcaklığı artar. Tanecik boyutunun küçülmesi tutuşma sıcaklığının düşmesine, uçucu maddenin azalması ise tutuşma sıcaklığının yükselmesine sebep olur. Yanma profilinde, kütle kaybının en yüksek olduğu nokta ise maksimum sıcaklığı gösterir. Yanma profilinin maksimum sıcaklığı, kömür reaktivitesinin bir ölçütüdür; daha düşük maksimum sıcaklıklar, kömürün daha reaktif olduğu anlamına gelir. Yanma profili maksimum sıcaklığı arttıkça, kömürün aktivasyon enerjisi de artmaktadır. Bu sıcaklıktaki kütle kaybı hızı maksimum yanma

hızı olarak adlandırılır. Kömür derecesi arttıkça maksimum yanma hızı azalmaktadır [40,49,51].

TG ve DTG'den yararlanılarak kömürün kısa analizi de gerçekleştirilir. Kömüre uygulanan kısa analiz sırasında yapılan tüm ölçümler özel sıcaklık, süre ve gaz atmosferinde gerçekleşen ağırlık değişimlerini içerdiğinden, TG bu tür analizler için idealdir. Şekil 5.1'de kömürün kısa analizi sonucu belirlenen nem, uçucu madde, sabit karbon ve kül miktarları TG eğrisiyle gösterilmektedir [45].



Şekil 5.1 : Kömürün kısa analizini gösteren TG eğrisi.

5.2 Diferansiyel Termal Analiz ve Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi

Diferansiyel termal analiz ve diferansiyel tarama kalorimetrisi en geniş kullanıma sahip termal analiz yöntemleridir. Yöntemler, numunenin ve inert referans maddenin ısıtılması veya soğutulmasıyla meydana gelen termal değişimlerin gözlenmesi temeline dayanır. Termogravimetrik analizlerden farklı olarak, numunede meydana gelen kütle değişiminden bağımsızdırlar [52].

5.2.1 Diferansiyel termal analiz

Diferansiyel termal analiz yöntemi ile, ısıl açıdan inert davranan bir referans maddeyle (α-alumina vb.) analizi yapılmak istenen numunenin, kontrollü olarak ısıtılan veya soğutulan bir ortamda aynı sıcaklık değişiminin etkisinde bırakıldıklarında, aralarında oluşan sıcaklık farkı kaydedilir [45,52].

DTA yöntemi pratikte, inert referans maddenin sıcaklığıyla analiz edilmesi istenen numunenin sıcaklığı arasındaki farkın kaydedilmesi şeklinde uygulanmaktadır. Numune ile referans maddenin sıcaklıkları arasındaki fark, biri numune diğeri ise referans madde içine daldırılmış diferansiyel ısıl çiftler yardımıyla kaydedilmektedir. Numune ve referans madde içindeki ısı akışı aynı ise, sıcaklık farkı sıfır olmakta ve kaydedici cihaz ana hattı çizmektedir. Numune, ısı alarak veya vererek bir faz değişikliğine uğruyor veya bir parçalanma tepkimesi gerçekleşiyorsa, numune içindeki sıcaklık dağılımı referans maddeninkinden farklı olmakta ve sıcaklık farkları ana hattan sapmalar halinde kaydedilmektedir. Bu sapmanın yönü, numuneyle inert madde arasındaki sıcaklık farkına bağlıdır ve ısıl prosesin yapısını göstermektedir. Endotermik prosesler negatif, ekzotermik prosesler ise pozitif sıcaklık farklarına neden olmaktadır [45,52].

5.2.2 DTA'nın kömüre uygulanması

DTA'dan yararlanılarak kömürle ilgili; tahmini yaş, tutuşma sıcaklığı, çeşitli gaz atmosferlerinde karbonizasyon, kendiliğinden tutuşma eğilimi, mineral bileşenleri, minerallerin faz değişimleri, yanma eğrisi, piroliz, sıvılaştırma, hidrojenasyon, minerallerin ergime sıcaklıkları ile ekzotermik ve endotermik tepkimelerde söz konusu olan ısı gibi özellikler saptanabilir [45].

Yanma prosesi için kömür seçerken, o kömürün yanma özellikleri hakkında bilgi sahibi olmak gerekir. DTA bu amaçla uygulanan en önemli testlerden biridir. DTA'nın kömüre hava ortamında uygulanması sonucu oluşan yanma eğrisinin ekzotermik piki altında kalan alanla kömürün alt ısıl değeri arasında kuvvetli bir ilişki mevcuttur. Bu ilişkiden yararlanılarak, kömürün alt ısıl değeri belirlenebilir. Kömürün içerdiği minerallerin çoğu endotermik olarak ayrıştığından, yanmayı karakterize eden ekzotermik pikler bir ölçüde küçülmektedir. Bu nedenle DTA sonucu elde edilen yanma eğrisi ekzotermik ve endotermik tepkimelerin ortak etkileri sonucunda oluşmaktadır [45].

Kömürün içerdiği mineral bileşenler de DTA yardımıyla saptanabilir. Bu amaçla, önce kömürün organik kısmı düşük sıcaklıklarda oksitlenerek ayrılmakta, kalan mineral bileşenler ise DTA uygulanmak suretiyle, ayrışma veya faz değiştirme sıcaklıkları yardımıyla saptanabilmektedir. Çeşitli minerallerin, kömürün yanma özelliklerine etkilerini araştırmak amacıyla da DTA'dan yararlanılabilmektedir. Bu amaçla, orijinal kömürün ve mineral maddesi giderilmiş kömürün yanma eğrileri kıyaslanmaktadır [45].

5.2.3 Diferansiyel tarama kalorimetrisi

Diferansiyel tarama kalorimetrisi tekniğiyle diferansiyel termal analiz tekniği arasındaki temel fark, diferansiyel tarama kalorimetrisi tekniğinde enerji farkının ölçülmesi, diferansiyel termal analiz tekniğindeyse, sıcaklık farkının ölçülmesidir. Sıcaklık programlaması her iki metotta da aynıdır. Diferansiyel tarama kalorimetrisi, grafikler numune ve referans arasındaki ısı farkının sıcaklığa karşı çizilmesiyle elde edilir. Diferansiyel tarama kalorimetrisi metodu temelde numunenin endotermik reaksiyonlar vermesi varsayımı üzerinde kurulmuştur [43].

Kontrollü bir sıcaklık programı uygulanarak, bir bileşik ve bir referans maddenin enerji girdileri arasındaki farkı ölçmek mümkündür. Örnek madde bir referans maddesi ile belli bir sıcaklık programı altında kontrollü olarak ısıtılır veya soğutulur. Bu sırada eğer referans maddede fiziksel veya kimyasal bir değişiklik oluyorsa ya enerji açığa çıkmakta ya da enerji absorplanmaktadır. Dolayısıyla referans madde ve örnek sıcaklıklarını aynı düzeyde tutabilmek için sistem tarafından örnekten ısı alınması veya örneğe ısı verilmesi gerekmektedir. Bu ısı alışverişi, örnek maddenin geçirdiği dönüşümde söz konusu olan enerji değişimi ile aynıdır [46].

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1 Kullanılan Numunenin Tanıtılması

Yapılan çalışmada Adana-Tufanbeyli açık işletmesinden temin edilen linyit numunesi kullanılmıştır. Adana ilinde kömür aramalarına yönelik araştırmalar 1960-1997 yılları arasında yürütülmüş ve bu çalışmalar sonucunda Adana-Tufanbeyli linyit sahasının rezervi belirlenmiştir. Tufanbeyli bölgesinde bulunan saha yaklaşık 323 milyon ton kömür rezervine sahiptir ve ülkemiz için önemli bir konumdadır[54].

Kömür numuneleri ilk olarak laboratuvar ortamında havada kurutulmuştur. Daha sonra 10, 5, 3.15, 1, 0.5 ve 0.25 mm açıklıklara sahip eleklerden oluşan bir sistemde 5 farklı tane boyutuna göre sınıflandırılmıştır. Kullanılmış olan Retsch AS 200 model eleme sistemi Şekil 6.1'de gösterilmiştir. Sınıflandırma işleminden sonra her bir tane boyutundan homojen olarak numuneler alınmış ve öğütülerek 250 μm altına indirilmiştir.



Şekil 6.1 : Retsch AS 200 elek sistemi.

6.2 Kullanılan Numunelere Uygulanan Analizler

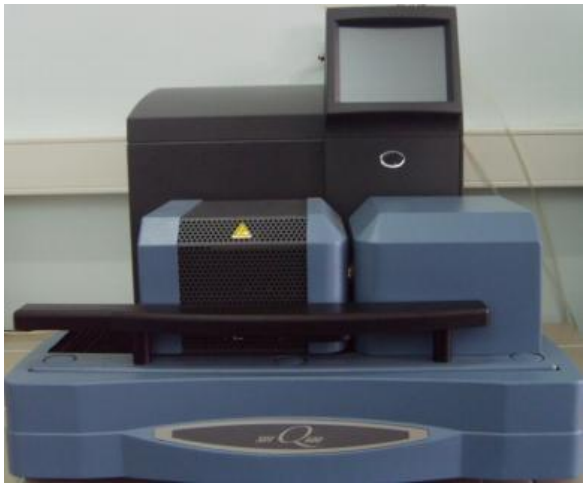
Farklı tanecik boyutlarına ayrılan orijinal numunenin ve her bir boyut fraksiyonunun yatay boru fırında farklı sürelerde yakılmasıyla elde edilen ürünlerinin, yanma analizleri, kısa analizleri, ısıl değer analizleri, yüzey alan analizleri ve elementel analizleri ASTM standartlarına göre yapılmıştır[55-58]. Ayrıca numunelerin genelini ifade edebilecek uygunlukta seçilen bazı numunelerin SEM görüntüleri çekilmiştir.

6.2.1 Yanma analizleri

Deneysel çalışmalarda Şekil 6.2'de gösterilen TA marka, SDT Q600 model termal analiz cihazı kullanılmıştır. Kullanılan cihaz ile DSC, TG, DTA, DTG ölçümü yapılabilmektedir. Pt-Pt/Rh ısıl çiftine sahip olan cihazın çalışma sıcaklığı 1500°C'ye çıkabilmektedir. Numune kabı platinden olup hacmi 40 µL'dir.

Yapılan yanma analizlerinde, 250 µm altına öğütülen numunelerden 10 mg kullanılmıştır. Tüm analizler 40 ^{o}C/min ısıtma hızıyla, 100 mL/min kuru hava akış debisiyle ortam sıcaklığından 900 ^{o}C'ye kadar gerçekleştirilmiştir.

Yanma deneyleriyle numunelerin eş zamanlı olarak TG, DTG, DTA, DSC analizleri gerçekleştirilmiştir. DTA diyagramı ile numunelerin tutuşma sıcaklıkları belirlenirken, DTG ile maksimum yanma hızı sıcaklığı, maksimum yanma hızı, yanma süresi ve yanma verimleri belirlenmiştir.



Şekil 6.2 : Termal analiz cihazı.

6.2.2. Kısa analiz

Kısa analizler Şekil 6.2'de gösterilen termal analiz cihazında gerçekleştirilmiştir. 250 µm altına öğütülen numunelerden 10 mg tartım alınmıştır.

Numuneler, uygulanan kısa analiz deneylerinde, öncelikle 40 mL/min debide azot akımı altında 10 ^{o}C/min ısıtma hızıyla 105 ^{o}C'ye ısıtılarak bu sıcaklıkta nem çıkışının tamamlanması için 10 dakika süreyle bekletilmiştir. Ardından uçucu madde çıkışının gerçekleşmesi için 40 ^{o}C/min ısıtma hızıyla 900 ^{o}C'ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 7 dakika bekletilmiştir. Uçucu madde çıkışı sonrasında, 20 ^{o}C/min'lik soğutma hızıyla sıcaklık 755 ^{o}C'ye düşürülerek azot akımı kesilmiş ve 40 mL/min'lik debide kuru hava beslenmiştir. Bu sıcaklıkta sabit karbonun yanması beklenerek ağırlık kaybı sabitleninceye kadar bekletilmiştir. Kalan ağırlık kül miktarını vermiştir.

6.2.3. Isıl değer analizleri

Tüm numunelerin ısıl değerleri, Şekil 6.3'te gösterilen paslanmaz çelik kalorimetre bombasına sahip olan IKA C2000 model kalorimetre kullanılarak analiz edilmiştir. Analizler sonucunda numunelere ait üst ısıl değerler elde edilmiştir.



Şekil 6.3 : IKA C2000 model kalorimetre.

6.2.4. Yüzey alanı ölçümleri

Yüzey alan ölçümleri granül ya da toz halindeki katı numunelerin üzerine tabaka halinde adsorplanan gaz miktarı ölçülerek yapılmaktadır. Tek tabaka kapasitesinin ve yüzey alanının elde edilmesi için Brunauer, Emmett ve Teller (BET)'in çok katlı adsorpsiyon için geliştirmiş oldukları izoterm modeli kullanılmıştır[59].

Bu çalışmada, orijinal numunenin her bir boyut fraksiyonunun ve orijinal numunelerin yatay boru fırında farklı zamanlarda yakılmasıyla elde edilen ürünlerin BET yüzey alanları, Şekil 6.4'te görülen Quantachrome marka NOVA1200 model bir yüzey alanı ölçer ile belirlenmiştir. Yüzey alanı ölçülecek numune, cam ölçüm kabına konulduktan sonra, vakum uygulanarak 105^{o}C'de gaz giderme işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemden sonra numune, yüzey alanı ölçme bölümüne yerleştirilmiş ve adsorplanan gaz olarak azot kullanılarak, çoklu nokta (6 nokta) BET yöntemi ile numunenin yüzey alanı ölçülmüştür.



Şekil 6.4 : Yüzey alanı ölçüm cihazı.

6.2.5. Elementel analiz

Tüm numunelerin elementel analizleri Şekil 6.5'te görülen Leco TruSpec® CHN model elementel analiz cihazı ve Leco TruSpec® S modülü ile gerçekleştirilmiştir. Elementel analiz ile numunelerin içerdiği karbon, hidrojen, azot ve kükürt oranları belirlenmiş ve oksijen oranı ise hesap yoluyla bulunmuştur.

6.2.6. Mikroyapısal analiz (SEM)

SEM, numunelerin yapılarını yüksek çözünürlükte gösteren çok yönlü bir cihazdır. Görüntülenen şekiller ikincil veya geri saçılmış elektronlar yardımıyla oluşabilmektedir. Bu çalışmada orijinal numunelerin yatay boru fırında 30 saniye ve 8 dakika süreyle tutulmasıyla elde edilen ürünlerin yapısal farklılıkları incelenmiştir. Yapılan çalışmada Hitachi TM1000 Tabletop Microscop marka SEM cihazı kullanılmıştır.



Şekil 6.5 : Leco TruSpec® CHN model elementel analiz cihazı ve S modülü.

6.2.7. FTIR analizleri

Tüm numunelerin FTIR analizleri Perkin Elmer marka, Spectrum One model FTIR (Fourier kızılötesi dönüşüm spektroskopisi) cihazı ile yapılmıştır. 500 cm^{-1} ile 4000 cm^{-1} aralığında belirlenen absorbans değerleri ve literatürde bunlara karşılık gelen fonksiyonel gruplar tespit edilerek, tüm numunelerin fonksiyonel grup dağılımları belirlenmiştir.

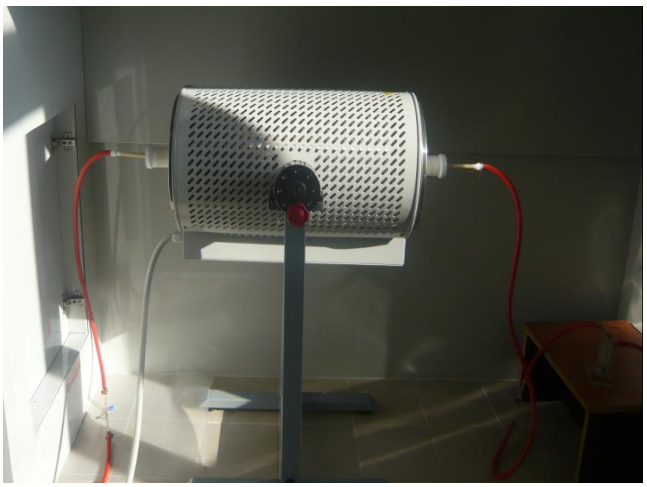
6.2.8. XRD analizleri

XRD tekniğinin uygulanması sayesinde numunelerde bulunan mineraller saptanmıştır. Bu çalışmada orijinal numunenin tüm boyut fraksiyonları ve 30 saniye, 2 dakika ve 8 dakika boyunca yatay boru fırında tutulan 0.25-0.5 mm, 1-3.15 mm ve 5-10 mm boyut fraksiyonlu ürünler incelenmiştir. Panalytical marka X'Pert Pro PW 3040/60 model XRD cihazı çalışmalarda kullanılmıştır.

6.2.9. Yatay boru fırında yanma deneyleri

Yatay boru fırın yanma deneyleri 900 ^{o}C'de ve 7 farklı yanma süresinde gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmada yanma süreleri 0.5, 1, 2, 4, 8, 16 ve 32 dakika olarak ayarlanmıştır. Kullanılan yatay boru fırın Şekil 6.6'da görülmektedir. 250 µm altına öğütülen orijinal numunenin her bir boyut fraksiyonu 5g tartılarak kuvars kayıkçığa homojen bir şekilde konmuştur. Farklı sürelerde gerçekleştirilen yanma işleminden sonra kuvars kayıkçıkta kalan ürünler hava almayan bir kapta toplanmıştır. Her bir yanma ürününün kısa analizi, elementel analizi, ısıl değer ve

yüzey alan ölçümleri, yanma ve mikroyapısal analizleri yapılmış ve elde edilen sonuçlar orijinal numuneye uygulanan analiz sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır.



Şekil 6.6: Yatay boru fırın.

7. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLARI VE YORUMLANMASI

7.1 Numunelerin Kısa ve Elementel Analiz Sonuçları

Farklı tane boyutlarındaki orijinal kömür numunesinin kısa ve elementel analiz sonuçları Çizelge 7.1'de verilmiştir. Her bir tane boyutundaki orijinal numunenin yatay boru fırında 0.5, 1, 2, 4, 8, 16 ve 32 dakika süreyle ve 900^{o}C sıcaklıkta yakılmasıyla elde edilen ürünlerin kısa ve elementel analiz sonuçları ise Çizelge 7.2'de verilmiştir.

Farklı tane boyutlarındaki orijinal numunenin kısa analiz sonuçlarına göre en düşük uçucu madde (%29.18) ve en yüksek kül (%38.89) içeriğinin 0.25-0.5 mm boyut fraksiyonuna ait olduğu belirlenmiştir. Tane boyutu büyüdükçe uçucu madde yüzdesinin artma eğiliminde olduğu kül yüzdesinin ise azalma eğiliminde olduğu gözlenmiştir. Boyut fraksiyonuna bağlı olarak ortaya çıkan bu tür farlılıklar, mineral maddenin belirli fraksiyonlarda daha derişik halde bulunmasından kaynaklanmaktadır.

İncelenen boyut fraksiyonlarının elementel analiz sonuçları ise, tane boyutu ile analiz sonuçları arasında düzenli bir ilişkinin olmadığını ortaya koymaktadır. Karbon, hidrojen ve azot içeriklerinin en yüksek olduğu boyutun 3.15-5 mm boyutu olduğu, en yüksek oksijen içeriğine ise 5-10 mm boyutunun sahip olduğu belirlenmiştir.

Yatay boru fırın deneylerinde elde edilen numunelere uygulanan kısa analiz sonuçlarında, yanma sürelerine bağlı olarak belirgin farklılıklar gözlenmiştir. 0.5 dakika süreyle yanmış olan yatay boru fırın numunelerinde büyük ölçüde kuruma ve kısmen uçucu giderimi sağlanmıştır. Uçucu madde içerikleri, incelenen tüm tane boyutları için orijinal numunenin uçucu madde içeriğinden daha düşük değerlerde bulunmuştur. Uygulanan termal işlem kömürün yapısında bozunmalara neden olmuş ve bu bozunmalara bağlı olarak uçucu madde içeriğinde azalmalar ortaya çıkmıştır. Ancak, uygulanan termal işlemin çok kısa süre boyunca gerçekleşmesi nedeniyle

uçucu madde içeriklerinde meydana gelen azalmalar sınırlı kalmıştır. Ayrıca sabit karbon ve kül içeriklerinin, her bir tane boyutunda orijinal numuneye göre artış gösterdiği belirlenmiştir.

Yatay boru fırında 1 dakika süreyle tutulmuş olan numunelere uygulanan kısa analiz sonuçları incelendiğinde en küçük tane boyutu hariç, diğer tüm boyutlarda daha iyi bir kurumanın sağlandığı görülmektedir. Ayrıca uzayan yanma süresine bağlı olarak uçucu madde giderilmesi de artmıştır. Yanan kısmın artması nedeniyle de sabit karbon içeriğinde azalma ve kül içeriğinde artış meydana gelmiştir. Elementel analiz sonuçları da yatay boru fırında 1 dakika süreyle bekletmenin bazı kimyasal değişimlere yol açtığını gösterse de en belirgin değişimin oksijen içeriklerinde meydana geldiği anlaşılmaktadır. Oksijen içeriklerinde çok önemli düşüşler ortaya çıkmıştır. Hidrojen içerikleri de azalmıştır.

Yakma süresi 2 dakikaya yükseltildiğinde, 1 dakikalık deney sonuçlarına göre tüm tane boyutlarında daha iyi bir kurumanın ve daha fazla uçucu madde gideriminin sağlandığı görülmektedir. En büyük iki tane boyutu haricindeki diğer boyutlar için sabit karbonda azalma trendi devam etmiştir. Kül içeriğindeki artış ise düzenli bir şekilde devam etmiştir. Yakma süresinin 2 dakikaya uzatılması durumunda, oksijen ve hidrojen içeriklerinde daha fazla azalma meydana gelirken, kükürt içeriklerinde artış olduğu tespit edilmiştir.

Deney süresinin 2 dakikadan 4 dakikaya yükselmesi sonucunda incelenen beş tane boyutundan üçü için nem içeriğinde artış olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, 1-3.15 mm boyut fraksiyonu için uçucu madde içeriğinde önemli bir artış meydana gelmiştir. 5-10 mm boyutu için gözlenen artış ise ihmal edilebilir düzeydedir. Tüm boyutlar için sabit karbon içeriğinde belirgin azalmalar söz konusudur. Buna bağlı olarak kül içeriklerinde de artışlar ortaya çıkmıştır. Fırında bekletme süresinin 4 dakikaya yükseltilmiş olmasına rağmen, hala karbon içeriklerinde çok ciddi düşüşler meydana gelmediği saptanmıştır.

Çizelge 7.1 : Farklı tane boyutlarındaki orijinal numunenin kısa ve elementel analiz sonuçları.

Orijinal Numune		Kısa Analiz (%)				Elementel Analiz (%, kuru bazda)				
		Nem	Uçucu Madde	Sabit Karbon	Kül	C	H	N	O	S
Tanecik Boyutu (mm)	0.25-0.5	28.1	29.2	3.8	38.9	17.3	2.8	0.8	22.5	2.5
	0.5-1	31.4	29.4	6.4	32.8	19.4	3.2	0.9	26.0	2.7
	1-3.15	35.6	31.7	3.2	29.5	18.4	2.7	0.9	30.3	1.9
	3.15-5	36.8	34.6	4.7	23.9	26.1	3.8	1.0	28.9	2.4
	5-10	36.4	35.6	4.5	23.5	16.8	2.7	0.8	40.5	2.3

Çizelge 7.2 : Yatay boru fırın yanma numunelerinin kısa ve elementel analiz sonuçları.

0.5 dakika Yatay boru fırın		Kısa Analiz (%)				Elementel Analiz (%) (%, kuru bazda)				
		Nem	Uçucu Madde	Sabit Karbon	Kül	C	H	N	O	S
Tanecik Boyutu (mm)	0.25-0.5	3.4	27.5	4.4	64.7	22.6	2.0	1.0	3.5	3.9
	0.5-1	6.2	27.4	13.3	53.1	26.5	2.6	1.1	9.2	4.0
	1-3.15	5.8	26.3	15.2	52.7	25.4	2.6	1.1	13.2	1.8
	3.15-5	5.1	26.6	17.0	51.3	24.3	2.5	1.1	15.9	2.2
	5-10	6.4	24.1	19.3	50.2	23.4	2.4	1.0	18.3	1.3

1 dakika Yatay boru fırın		Kısa Analiz (%)				Elementel Analiz (%) (%, kuru bazda)				
		Nem	Uçucu Madde	Sabit Karbon	Kül	C	H	N	O	S
Tanecik Boyutu (mm)	0.25-0.5	3.8	26.0	4.2	66.0	20.4	1.3	0.9	7.5	1.3
	0.5-1	2.8	21.1	11.1	65.0	23.3	1.3	0.9	3.4	4.2
	1-3.15	5.3	18.2	14.7	61.8	24.8	1.5	1.0	4.9	2.5
	3.15-5	4.6	22.2	15.1	58.1	24.6	1.5	1.0	9.7	2.3
	5-10	4.3	21.3	16.9	57.5	23.2	1.4	0.9	11.7	2.7

2 dakika Yatay boru fırın		Kısa Analiz (%)				Elementel Analiz (%) (%, kuru bazda)				
		Nem	Uçucu Madde	Sabit Karbon	Kül	C	H	N	O	S
Tanecik Boyutu (mm)	0.25-0.5	3.1	24.6	4.1	68.2	18.3	0.9	0.7	4.9	4.8
	0.5-1	3.3	19.5	10.3	66.9	22.3	1.0	0.8	2.6	4.1
	1-3.15	4.7	15.2	14.4	64.7	26.1	0.9	0.9	1.5	2.7
	3.15-5	2.6	16.7	16.8	63.9	23.1	1.0	0.8	6.7	2.8
	5-10	2.5	17.1	18.4	62.0	22.8	1.0	0.8	9.1	2.7

4 dakika Yatay boru fırın		Kısa Analiz (%)				Elementel Analiz (%) (%, kuru bazda)				
		Nem	Uçucu Madde	Sabit Karbon	Kül	C	H	N	O	S
Tanecik Boyutu (mm)	0.25-0.5	4.0	23.7	2.4	69.9	15.1	0.8	0.6	7.8	2.9
	0.5-1	5.0	18.8	8.8	67.4	20.7	1.0	0.7	2.0	4.7
	1-3.15	3.5	18.7	12.3	65.5	21.2	0.6	0.7	6.0	3.6
	3.15-5	4.5	14.7	14.4	66.4	20.4	0.9	0.7	5.5	3.0
	5-10	2.3	17.4	16.4	63.9	18.7	0.9	0.7	11.2	3.1

8 dakika Yatay boru fırın		Kısa Analiz (%)				Elementel Analiz (%) (%, kuru bazda)				
		Nem	Uçucu Madde	Sabit Karbon	Kül	C	H	N	O	S
Tanecik Boyutu (mm)	0.25-0.5	1.2	12.5	0.3	86.0	6.2	0.5	0.4	3.5	2.4
	0.5-1	1.2	11.3	3.6	83.9	12.3	0.6	0.5	1.7	n/a
	1-3.15	1.4	10.7	4.8	83.1	11.2	0.5	0.5	2.7	0.8
	3.15-5	1.7	12.5	4.9	80.9	12.9	0.7	0.5	2.3	1.3
	5-10	2.2	12.5	5.7	79.6	9.8	0.6	0.5	0.1	7.6

16 dakika Yatay boru fırın		Kısa Analiz (%)				Elementel Analiz (%) (%, kuru bazda)				
		Nem	Uçucu Madde	Sabit Karbon	Kül	C	H	N	O	S
Tanecik Boyutu (mm)	0.25-0.5	0.1	4.1	0.3	95.5	0.8	0.5	0.4	n/a	11.2
	0.5-1	0.1	1.8	0	98.1	0.8	0.4	0.4	n/a	5.4
	1-3.15	0.2	2.1	0	97.7	0.8	0.4	0.3	n/a	2.6
	3.15-5	0.2	4.2	0	95.6	1.0	0.5	0.4	n/a	3.9
	5-10	0.3	5.7	0.1	93.9	1.2	0.4	0.3	0	3.9

32 dakika Yatay boru fırın		Kısa Analiz (%)				Elementel Analiz (%) (%, kuru bazda)				
		Nem	Uçucu Madde	Sabit Karbon	Kül	C	H	N	O	S
Tanecik Boyutu (mm)	0.25-0.5	0.2	3.9	0.1	95.8	0.7	0.5	0.3	n/a	5.5
	0.5-1	0.1	1.3	0.2	98.4	0.7	0.5	0.4	n/a	5.5
	1-3.15	0	1.2	0	98.8	0.7	0.4	0.3	n/a	2.8
	3.15-5	0.1	1.6	0	98.3	0.8	0.5	0.3	n/a	3.9
	5-10	0.1	1.4	0	98.5	0.9	0.5	0.4	n/a	2.6

Deney süresi 8 dakikaya yükseltildiğinde, nem içerikleri büyük ölçüde azalmış ve yaklaşık olarak % 1-2 mertebesindeki değerlere inmiştir. Benzer şekilde özellikle küçük tane boyutlarında uçucu maddenin büyük ölçüde azaldığı belirlenmiştir. Sabit karbon içeriklerinin % 0.27-5.70 gibi oldukça düşük değerlere sahip bir aralığa inmesine bağlı olarak, kül içerikleri de % 79.60-86.01 gibi çok yüksek değerlere sahip bir aralığa yükselmiştir. Elementel analiz sonucunda belirlenen karbon içeriğinde de belirgin bir azalma meydana gelmiştir.

16 dakika süre ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda, tüm tane boyutları için nem içeriğinin % 0,3'ten, sabit karbon içeriğinin ise % 0,4'den daha düşük olduğu tespit edilmiştir. En yüksek uçucu madde içeriğinin, en büyük tane boyutu olan 5-10 mm boyut aralığına sahip numuneye ait olduğu belirlenmiştir. Kül içerikleri ise % 93.94-98.14 aralığında değişmektedir ve en düşük değer en büyük tane boyutunda görülmüştür. Karbon içerikleri ise, tükenme noktasına yaklaşmış olup ve en yüksek karbon içeriğinin % 1.2 ile 5-10 mm boyut aralığında olduğu belirlenmiştir.

Deney süresinin 32 dakika ile en uzun olduğu deneyler sonucunda, ele geçen kalıntıların ihmal edilebilir nem ve sabit karbon içeriklerine sahip oldukları görülmektedir. En küçük tane boyut fraksiyonu olan 0.25-0.5 mm için uçucu madde içeriği % 3.9 ile en yüksek değere sahiptir. Kül içerikleri ise % 95.80-98.80 aralığında değişmektedir. Bu durum, karbon dönüşümünün büyük ölçüde tamamlanarak geriye külün kaldığını ortaya koymaktadır. Buna rağmen karbon, hidrojen, azot ve kükürdün tamamen sıfırlanmadığı, karbonun % 0.7-0.9, hidrojenin % 0.4-0.5, azotun % 0.3-0.4 ve kükürdün % 2.6-5.5 aralığında değişen oranlarda yanmadan geriye kaldığı belirlenmiştir. Kükürdün bu denli yüksek oranda kalmasının nedeni, jips ve kalsit gibi kalsiyum içeren minerallerin kalsiyum sülfat oluşturarak kükürdün külde sülfat halinde tutulmasına neden olmalarından kaynaklanmıştır.

7.2 Numunelerin Isıl Değer Analiz Sonuçları

Farklı tane boyutlarındaki orijinal kömür numunesinin ve her bir tane boyutundaki orijinal numunenin yatay boru fırında 0.5, 1, 2, 4, 8, 16 ve 32 dakika süreyle ve 900^{o}C sıcaklıkta yakılmasıyla elde edilen ürünlerin ısıl değer analiz sonuçları Çizelge 7.3'te gösterilmiştir.

Çizelge 7.3 : Orijinal ve yatay boru fırın yanma numunelerinin ısıl değerleri (cal/g).

		Orijinal Numune	Yanma Süresi (dak)						
			0.5	1	2	4	8	16	32
Tanecik Boyutu (mm)	0.25-0.5	1482	2032	1848	1731	1594	932	0	0
	0.5-1	1752	2501	2151	2027	1949	1244	0	0
	1-3.15	1837	2565	2308	2295	1899	942	0	0
	3.15-5	2202	2440	2367	2180	1861	1130	0	0
	5-10	2513	2577	2198	2173	1714	990	0	0

Orijinal kömür numunesinin ısıl değer analizleri incelendiğinde en yüksek ısıl değerin 2513 cal/g ile 5-10 mm tane boyutu aralığındaki numuneye, en düşük ısıl değerin ise 1482 cal/g ile 0.25-0.5 mm tane boyutu aralığındaki numuneye ait olduğu görülmektedir. 0.25-0.5 mm tane boyutundaki numune en yüksek kül ve en düşük sabit karbon içeriğine sahip olduğundan, en düşük ısıl değere sahip olması kısa analiz sonuçlarıyla uyumluluk göstermektedir.

Tane boyutunun küçülmesiyle birlikte yüzey alanı genişlemekte ve buna bağlı olarak yanma verimi artmaktadır. Bunun sonucunda ısıl değerde azalmalar ortaya çıkar. Orijinal numune ve farklı sürelerde termal işlem görmüş numunelere uygulanan ısıl değer analizi ile en küçük tane boyutunda olan numunelerin en düşük ısıl değere sahip oldukları sonucuna varılmıştır.

Yatay boru fırında farklı sürelerde yakılarak elde edilen yanmış/yanmamış kalıntıların üst ısıl değerleri incelendiğinde yanma süresinin uzamasıyla ısıl değerlerin azaldığı görülmektedir. Yanma süresi uzadıkça yapıdan uzaklaşan uçucu madde miktarı arttığından buna bağlı olarak da ısıl değerler azalmaktadır. En yüksek ısıl değer 2577 cal/g ile 0.5 dakika tutulmuş 5-10 mm tane boyutu aralığındaki

numuneye aittir. 16 ve 32 dakika boyunca 900°C'de tutularak elde edilen kalıntıların yapısı çoğunlukla külden ibarettir ve ısıl değerleri ihmal edilecek kadar düşüktür.

7.3 Numunelerin Yüzey Alanı Ölçümü (BET) Sonuçları

Bu bölümde orijinal ve termal işleme uğramış numunelere uygulanan BET yüzey alanı ölçüm analizleri değerlendirilmiştir. Çizelge 7.4'te numunelere ait yüzey alanı sonuçları görülmektedir.

Çizelge 7.4 : Orijinal ve termal işleme uğramış numunelerin BET yüzey alanı ölçüm sonuçları (m^2/g).

		Orijinal Numune	Yanma Süresi (dak)						
			0.5	1	2	4	8	16	32
Tanecik Boyutu (mm)	0.25-0.5	10.78	30.95	50.19	69.97	114.62	61.33	14.59	3.50
	0.5-1	10.09	25.76	77.31	84.62	106.35	82.23	4.23	1.30
	1-3.15	9.84	32.98	91.00	124.78	176.95	103.82	9.37	1.18
	3.15-5	9.55	52.77	77.73	131.46	141.38	101.71	3.46	1.10
	5-10	9.51	27.36	69.91	98.94	104.96	84.91	5.21	1.04

Orijinal kömür numunesinin yüzey alanı sonuçları incelendiğinde en küçük yüzey alanının 9.51 m^2/g ile 5-10 mm tane boyutu aralığındaki numuneye ait olduğu görülmektedir. Tanecik boyutunun küçülmesiyle yüzey alanı genişlemiştir ve 0.25-0.5 mm tane boyutu aralığındaki numunede 10.78 m^2/g olarak tespit edilmiştir. Farklı sürelerde termal işlem görmüş numunelerde ise yüzey alanları ile incelenen boyut fraksiyonları arasında düzenli bir ilişki bulunamamıştır. En geniş yüzey alanı 4 dakika yatay boru fırında yanan ve 1-3.15 mm tane boyutuna sahip olan numunede 176.95 m^2/g olarak belirlenmiştir.

Yanma sürelerine bağlı olarak yüzey alanı sonuçları incelendiğinde, yanma süresinin uzamasıyla yüzey alanlarının genişlediği, fakat bir süre sonra küçülmenin başladığı görülmektedir. Orijinal numunenin yatay boru fırında 0.5, 1, 2 ve 4 dakika maruz kaldığı termal işlemlerde gazlaştırma etkilidir. Oluşan kalıntıların sabit karbon miktarları çok, gözeneklilikleri yüksek ve yüzey alanları geniştir. Termal işlem süresi 8, 16 ve 32 dakikaya çıkarıldığında ise yanma etkisini göstermeye başlamış ve oluşan

kalıntılar kül ağırlıklı hale gelmiştir. Bunun sonucunda da yüzey alanları küçülmüştür. En küçük yüzey alanı 32 dakika yatay boru fırında yanan ve 5-10 mm tane boyutuna sahip olan numunede 1.04 m^2/g olarak belirlenmiştir.

7.4 Numunelerin Yanma Sonuçları

Bu bölümde farklı boyut fraksiyonlarındaki orijinal numunenin ve her bir tane boyutundaki orijinal numunenin yatay boru fırında farklı sürelerde tutulmasıyla elde edilen yanmış/yanmamış kalıntıların yanma analizlerinin sonuçları verilmiş, elde edilen sonuçlara tane boyutunun ve yanma süresinin etkileri incelenmiştir.

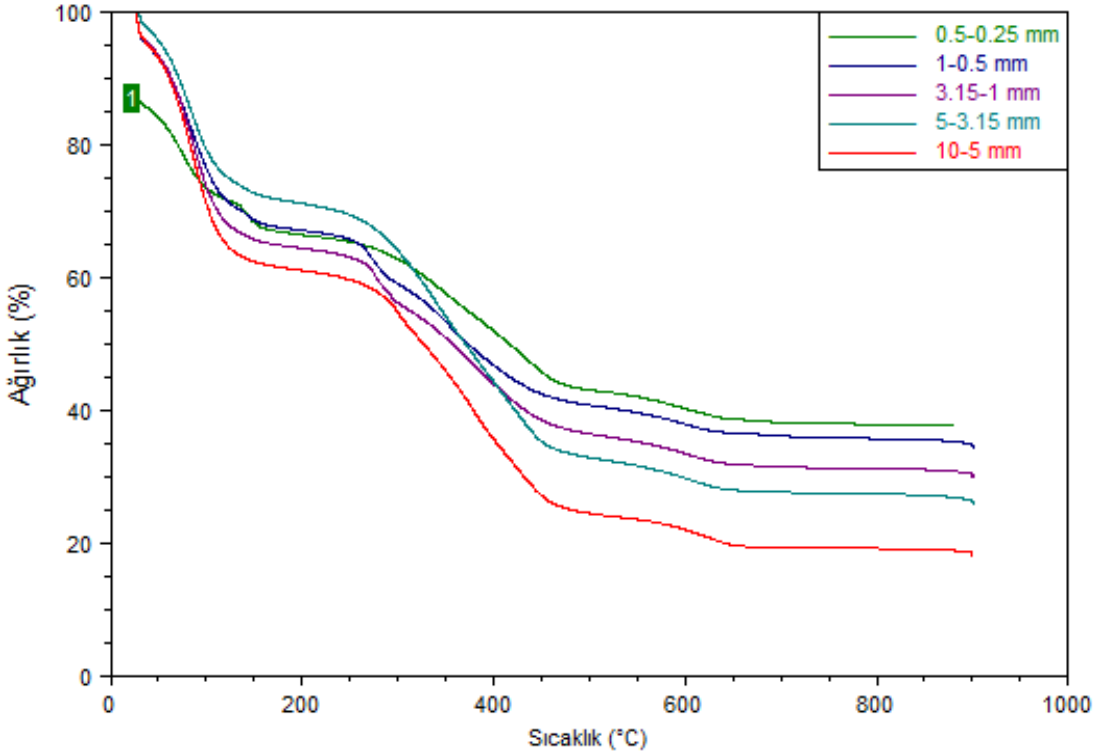
7.4.1 Orijinal numunenin yanma sonuçları

0.25-0.5, 0.5-1, 1-3.15, 3.15-5 ve 5-10 mm tane boyutu aralığındaki orijinal numunenin kuru hava atmosferinde yanmasına ait TG, DTA, DTG ve DSC eğrileri Şekil 7.1-Şekil 7.4'te, bu eğrilerden belirlenen tutuşma sıcaklıkları ve yanma özellikleri ise Çizelge 7.5'te verilmiştir.

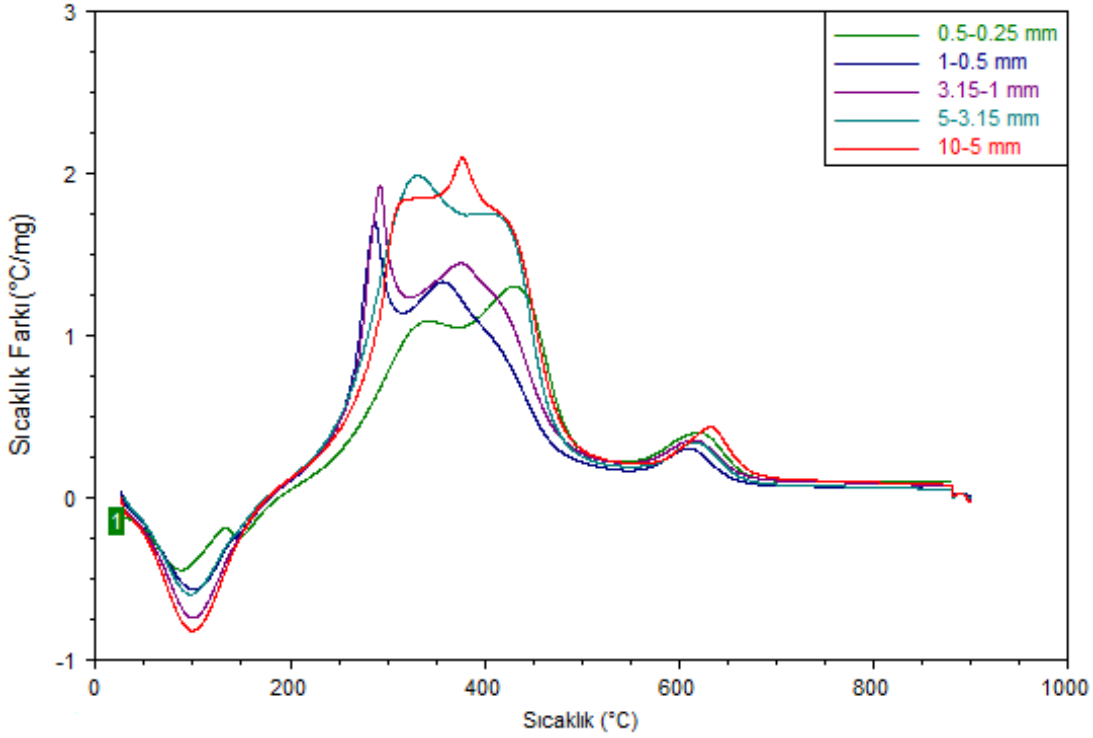
TG eğrisinde nem ile uçucu madde çıkışlarının ve yanma prosesinin neden olduğu ağırlık azalması (Şekil 7.1), DTA eğrisinde nem çıkışına ait endotermik pikler ile yanma prosesine ait ekzotermik pikler (Şekil 7.2), DTG eğrisinde sıcaklığa bağlı olarak bu süreçlerin neden olduğu ağırlık kayıp hızlarındaki değişim (Şekil 7.3), DSC eğrisinde de bu sıcaklık aralığında ortam ile numune arasındaki ısı alışverişi görülmektedir (Şekil 7.4).

Çizelge 7.5 : Farklı tane boyutlarındaki orijinal numunenin yanma özellikleri.

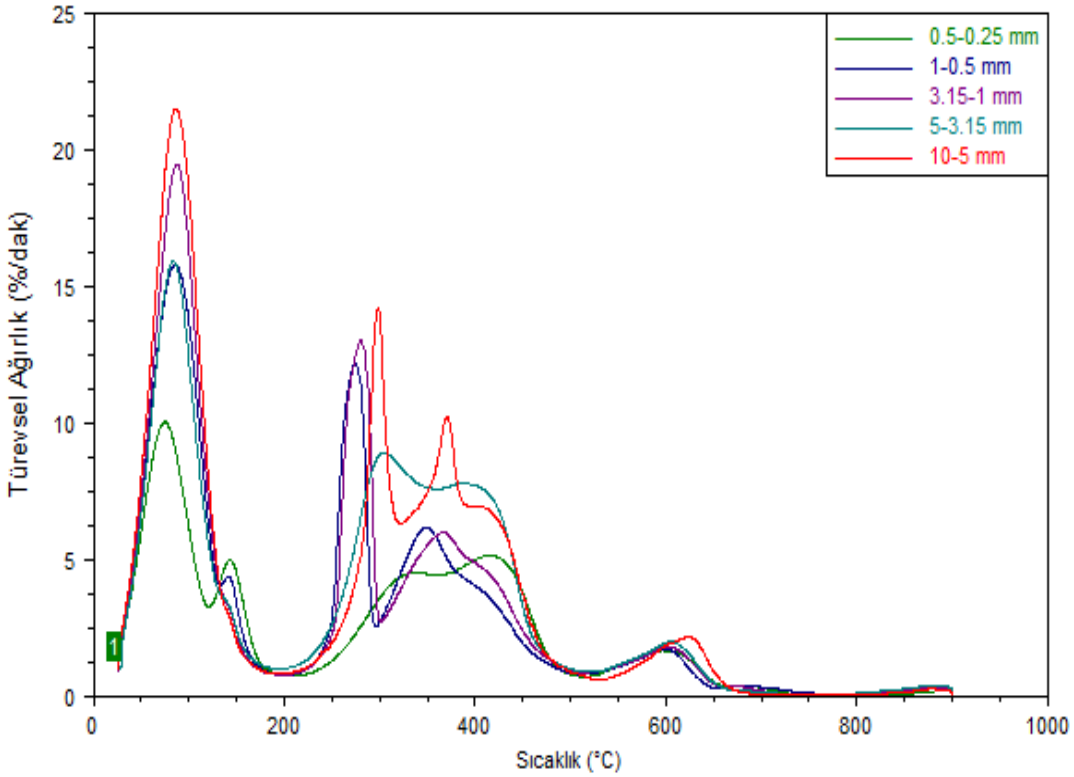
Tanecik boyutu (mm)	Tutuşma sıcaklığı (^oC)	Yanma Süresi (dk)	Yanma Verimi (%)	dm/dt (max) (%/dak)	$T_{max}(^oC)$
10-5	251	14.07	42.42	9.03	298
5-3.15	233	14.08	40.72	14.21	301
3.15-1	254	13.66	31.60	18.97	277
1-0.5	229	12.82	30.76	17.46	272
0.5-0.25	228	11.65	27.59	21.46	260



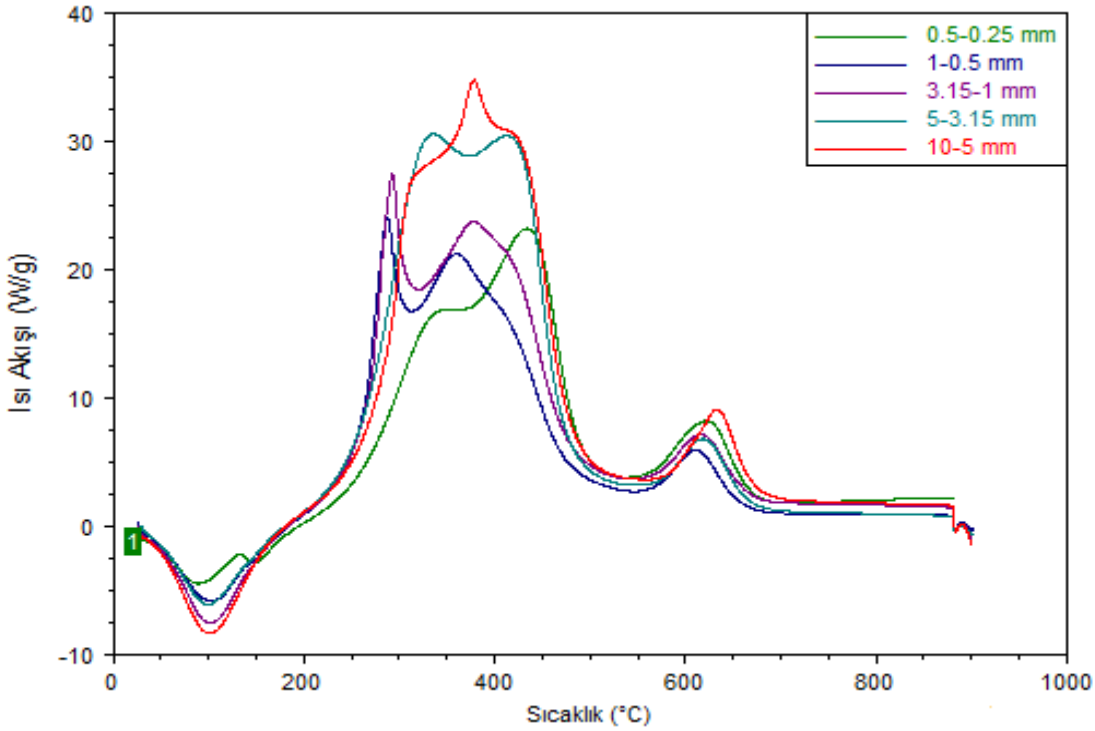
Şekil 7.1 : Farklı tane boyutlarındaki orijinal numunenin TG eğrileri.



Şekil 7.2 : Farklı tane boyutlarındaki orijinal numunenin DTA eğrileri.



Şekil 7.3 : Farklı tane boyutlarındaki orijinal numunenin DTG eğrileri.



Şekil 7.4 : Farklı tane boyutlarındaki orijinal numunenin DSC eğrileri.

10-5 mm tane boyutu aralığındaki orijinal numunede nem çıkışından sonra sıcaklığın yükselmesiyle birlikte uçucu madde çıkışı başlamakta ve uçucu madde, 251 ^{o}C'de tutuşarak homojen gaz fazında yanmaktadır. Uçucu maddenin yanabilen bileşenleri tutuşmanın ardından hızlı bir şekilde yanmakta ve 9.03 %/dk maksimum yanma hızına 298 ^{o}C sıcaklığında ulaşmaktadır. Yanma 700 ^{o}C'ye kadar devam etmekte ve bu sıcaklıkta sona ermektedir. Yanma verimi % 42.42 olarak gerçekleşmektedir.

5-3.15 mm tane boyutu aralığındaki orijinal numunede nem çıkışından sonra sıcaklığın yükselmesiyle birlikte uçucu madde çıkışı başlamakta ve uçucu madde, 233 ^{o}C'de tutuşarak homojen gaz fazında yanmakta ve 14.21 %/dk maksimum yanma hızına 301 ^{o}C sıcaklığında ulaşmaktadır. Yarıkokun yanması ile birlikte heterojen katı gaz tepkimeleri gerçekleşmektedir. Yarıkok yanması uçucu maddenin yanmasından daha yavaş gerçekleşmekte ve ağırlık kayıp hızlarındaki değişim DTG eğrisinde görülmektedir (Şekil 7.3). Yarıkokun yanması 700 ^{o}C'ye kadar devam etmekte ve bu sıcaklıkta sona ermektedir. Yanma verimi % 40.72 olarak gerçekleşmektedir.

3.15-1 mm, 1-0.5 mm ve 0.5-0.25 mm tane boyutu aralığındaki orijinal numunelerde de nem çıkışından sonra sıcaklığın yükselmesiyle birlikte uçucu madde çıkışı başlamakta ve uçucu madde, sırasıyla 254 ^{o}C, 229 ^{o}C ve 228 ^{o}C'de tutuşarak homojen gaz fazında yanmaktadır. 3.15-1 mm tane boyutu aralığındaki orijinal numune, 18.97 %/dk maksimum yanma hızına 277 ^{o}C sıcaklığında ulaşırken 1-0.5 mm tane boyutu aralığındaki numune 17.46 %/dk maksimum yanma hızına 272 ^{o}C sıcaklığında ve 0.5-0.25 mm tane boyutu aralığındaki numune 21.46 %/dk maksimum yanma hızına 260 ^{o}C sıcaklığında ulaşmaktadır. Ayrıca yarıkok yanmasının uçucu maddenin yanmasından daha yavaş gerçekleşmekte olduğu ve ağırlık kayıp hızlarındaki değişim DTG eğrisinde görülmektedir (Şekil 7.3). Yarıkokun yanması 700 ^{o}C'ye kadar devam etmekte ve bu sıcaklıkta sona ermektedir. Yanma verimi sırasıyla % 31.60, % 30.76 ve 27.59 olarak gerçekleşmektedir.

Çizelge 7.5'te en yüksek yanma hızının 21.46 %/dk değeri ile en ince tane boyutlu fraksiyona ait olduğu görülmektedir. Tane boyutunun küçülmesi ile reaktivite giderek arttığından dm/dt (max) değerleri de yükselmiştir. Ayrıca, en yüksek yanma hızlarının gözlemlendiği sıcaklıklar (T_{max}), tanecik boyutunun küçülmesine bağlı

olarak artan reaktivite ile daha düşük sıcaklıklara kaymıştır. Küçük tane boyutlarında yanma verimlerinin düşük çıkmasının nedeni, bu tane boyutlarının mineral maddece zengin olması nedeniyle yanabilen kısmın göreceli olarak azlığından kaynaklanmıştır.

7.4.2 Yatay boru fırın numunelerinin yanma sonuçları

Bu bölümde farklı tane boyutlarındaki orijinal numunenin farklı sürelerde yatay boru fırında yakılmasıyla elde edilen yanmış/yanmamış kalıntıların yanma analizi sonuçları verilmiş ve sabit tane boyutunda farklı yanma sürelerinin yanma özelliklerine olan etkisi incelenmiştir.

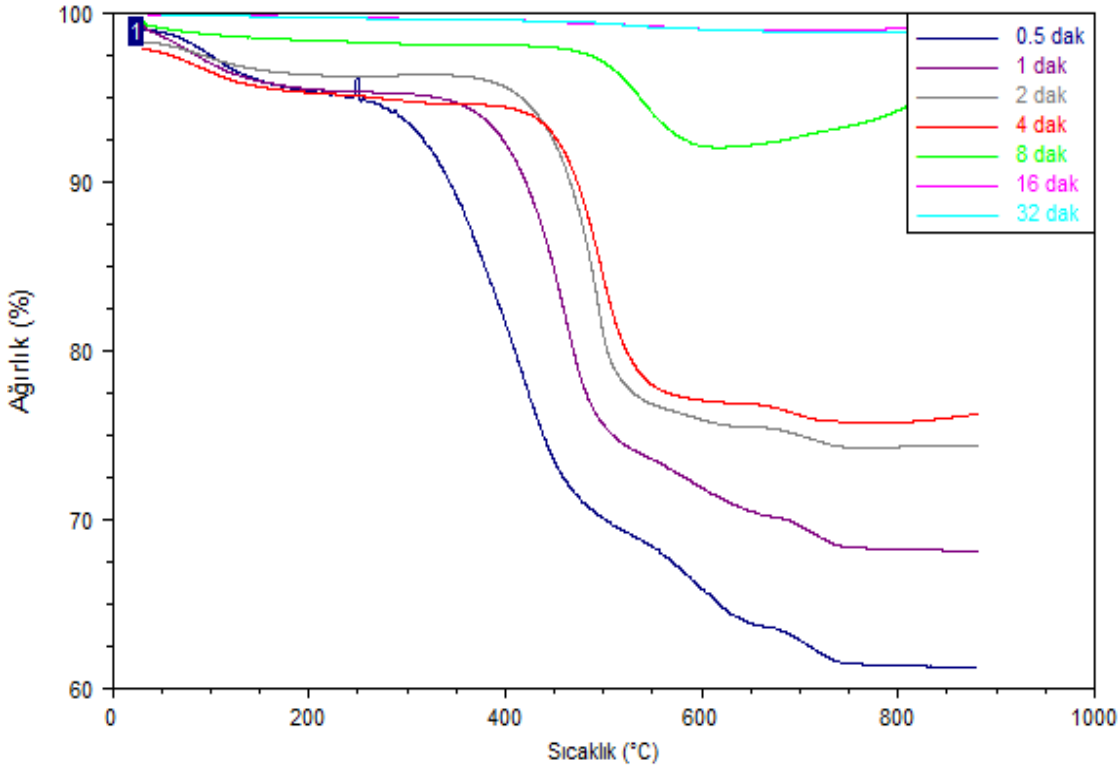
7.4.2.1 0.25-0.5 mm tane boyutlu YBF numunelerinin yanma sonuçları

0.5-0.25 mm tane boyutu aralığındaki orijinal numunenin 0.5, 1, 2, 4, 8, 16 ve 32 dakika süre ile yatay boru fırında 900 ^{o}C sıcaklıkta yanmasıyla elde edilen yanmış yanmamış kalıntıların, kuru hava atmosferinde yanmasına ait TG, DTA, DTG ve DSC eğrileri Şekil 7.5-Şekil 7.8'de, bu eğrilerden belirlenen numunelerin tutuşma sıcaklıkları ve yanma özellikleri Çizelge 7.6'de verilmiştir.

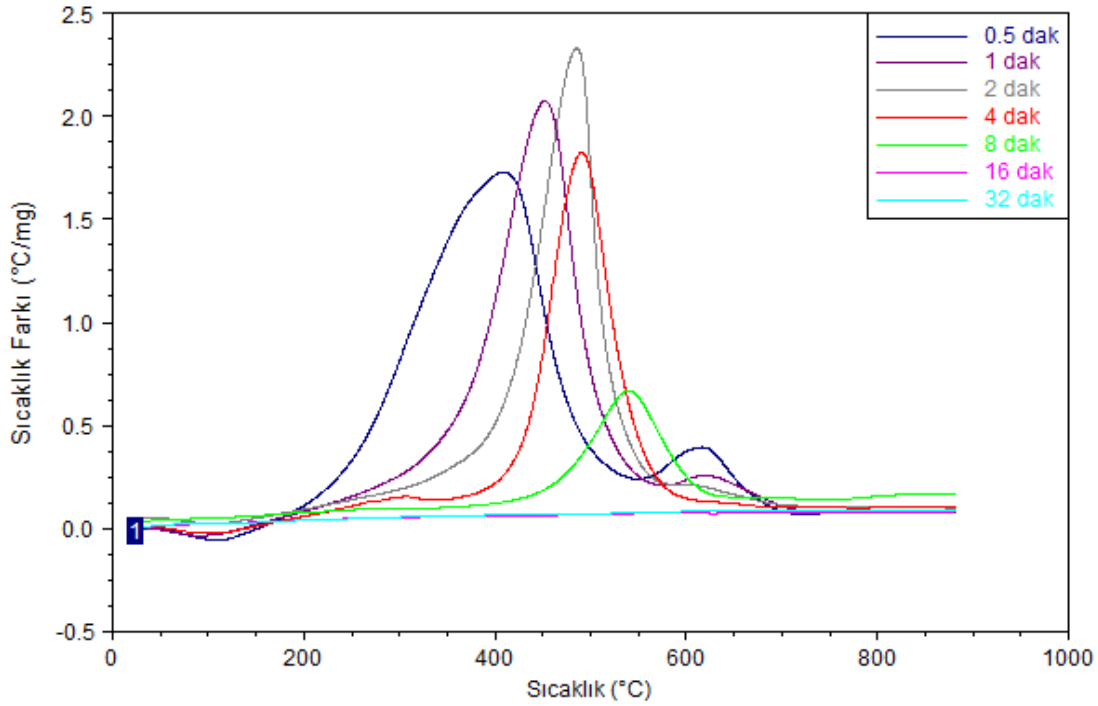
Çizelge 7.6 : 0.25-0.5 mm tanecik boyutlu numunelerin yanma özellikleri.

Yanma süresi (dak)	Tutuşma sıcaklığı (^{o}C)	Yanma Süresi (dk)	Yanma Verimi (%)	dm/dt (max) (%/dak)	T_{max}(^{o}C)
0.5	213	14.00	33.92	9.71	360
1	325	11.16	26.76	11.62	447
2	386	10.73	21.63	13.41	480
4	418	10.95	18.12	10.40	484
8	443	10.85	1.36	2.78	535
16	-	-	-	-	-
32	-	-	-	-	-

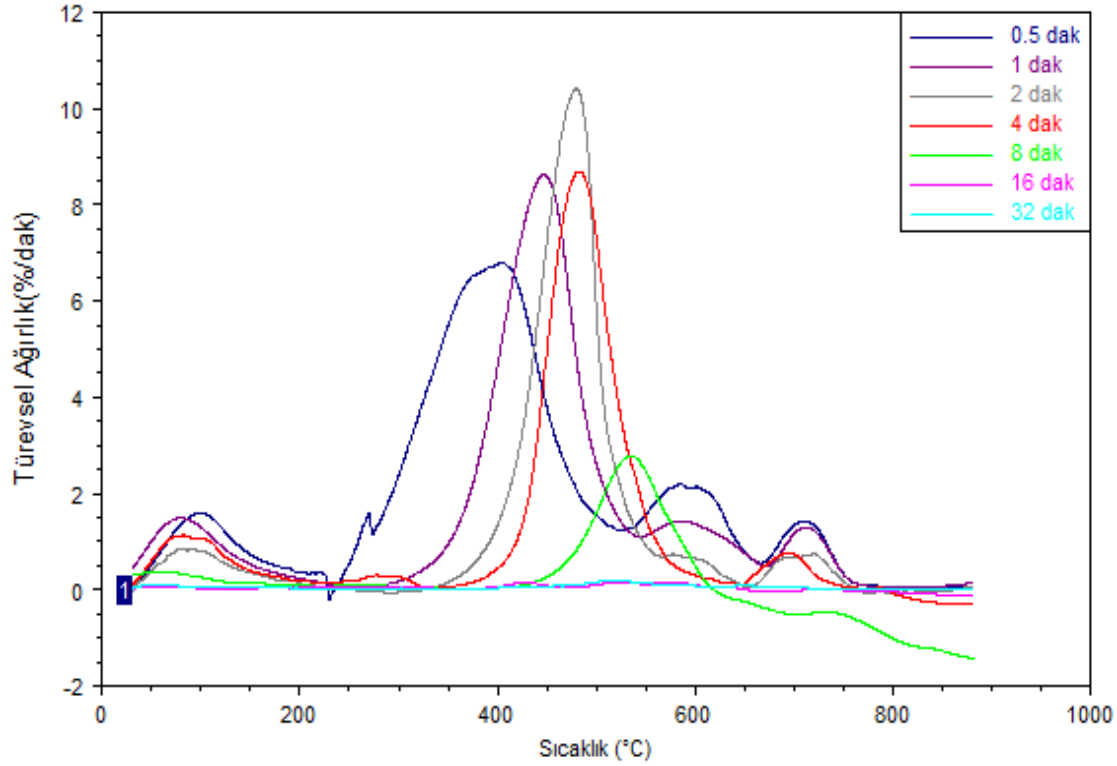
0.25-0.5 mm tane boyutlu YBF numuneleri sıcaklığın yükselmesiyle birlikte Çizelge 7.6'da belirtilen tutuşma sıcaklıklarında tutuşarak homojen gaz fazında yanmakta ve belirtilen maksimum yanma hızlarına, belirtilen en yüksek sıcaklıklarda ulaşmaktadırlar.



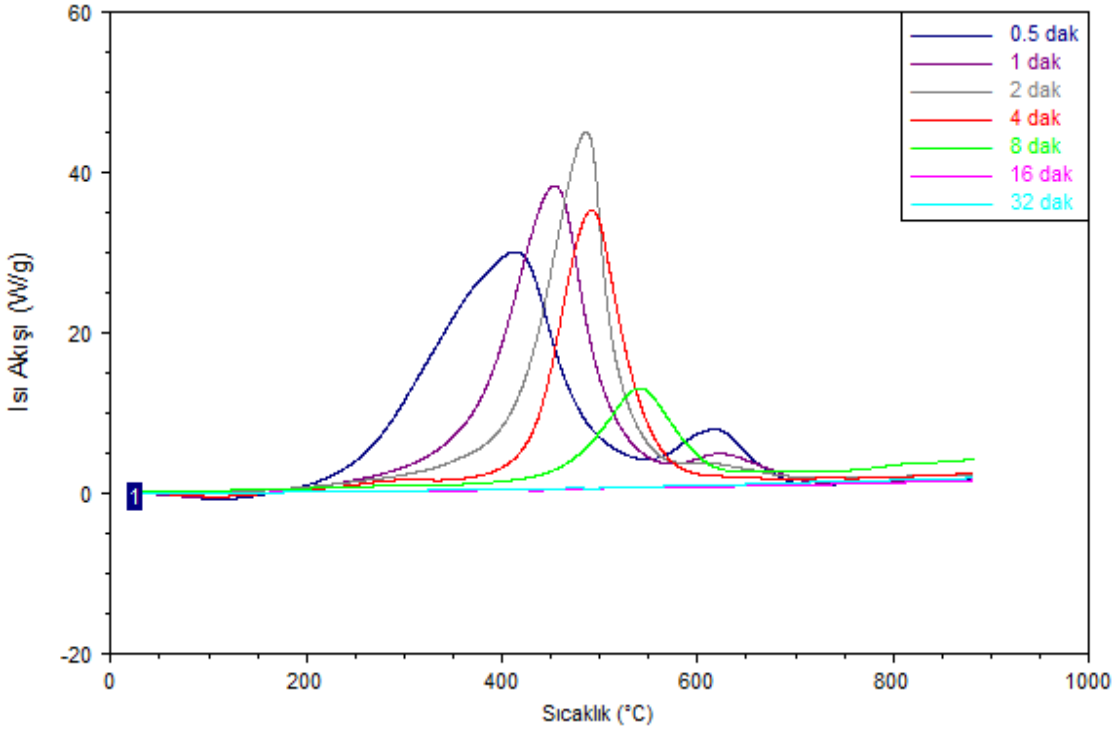
Şekil 7.5 : 0.25-0.5 mm boyutlu numunelerin TG eğrileri.



Şekil 7.6 : 0.25-0.5 mm boyutlu numunelerin DTA eğrileri.



Şekil 7.7 : 0.25-0.5 mm boyutlu numunelerin DTG eğrileri.



Şekil 7.8 : 0.25-0.5 mm boyutlu numunelerin DSC eğrileri.

En yüksek tutuşma sıcaklığı, 443 ^{o}C ile 8 dakika boyunca yanan numuneye aitken, en düşük tutuşma sıcaklığı 213 ^{o}C ile 0.5 dakika yanan numuneye aittir. Yanma süresi uzadıkça tutuşma sıcaklığı da yükselmektedir.

En yüksek maksimum yanma hızı 480 ^{o}C'de 13.41 %/dk ile 2 dakika yanan numuneye aitken, en düşük maksimum yanma hızı 535 ^{o}C'de 2.78 %/dk ile 8 dakika yanan numuneye aittir. Tüm yanma sürelerinde gözlenen maksimum yanma hızları orijinal numune için gözlenen değerden düşüktür. Yanma süresinin uzamasına bağlı olarak kısmen artan maksimum yanma hızları 2. dakikadan sonra düşüşe geçmiş ve bir süre sonra sıfırlanmıştır.

Yanma verimi değerleri incelendiğinde en yüksek yanma veriminin % 33.92 ile 0.5 dakika yanan numuneye ait olduğu, yanma süresinin uzamasıyla verimin azaldığı görülmektedir.

Yanma süreleri 16 ve 32 dakika olan numunelerin TG eğrileri (Şekil 7.5) incelendiğinde, bu numunelere ait piklerde herhangi bir değişimin olmadığı gözlenmiştir. Aynı durum DTA, DTG ve DSC eğrilerinde de görülmektedir. Yatay boru fırında 16 ve 32 dakika boyunca yanan numuneler çoğunlukla kül ihtiva etmektedir ve bu numunelere kuru hava ortamında yanma analizi uygulandığında tutuşmanın olmadığı ve yanmanın gerçekleşmediği görülmektedir. Bu nedenle herhangi bir ağırlık kaybı olmamış ve ısı alışverişi meydana gelmemiştir.

7.4.2.2 0.5-1 mm tane boyutlu YBF numunelerinin yanma sonuçları

0.5-1 mm tane boyutu aralığındaki orijinal numunenin 0.5, 1, 2, 4, 8, 16 ve 32 dakika süre ile yatay boru fırında 900 ^{o}C sıcaklıkta yanmasıyla elde edilen yanmış yanmamış kalıntıların, kuru hava atmosferinde yanmasına ait TG, DTA, DTG ve DSC eğrileri Şekil 7.9-Şekil 7.12'de, bu eğrilerden belirlenen numunelerin tutuşma sıcaklıkları ve yanma özellikleri Çizelge 7.7'de verilmiştir.

0.5-1 mm tane boyutlu YBF numuneleri sıcaklığın yükselmesiyle birlikte Çizelge 7.7'de belirtilen tutuşma sıcaklıklarında tutuşarak homojen gaz fazında yanmakta ve belirtilen maksimum yanma hızlarına, belirtilen en yüksek sıcaklıklarda ulaşmaktadırlar.

Çizelge 7.7 : 0.5-1 mm tanecik boyutlu numunelerin yanma özellikleri.

Yanma süresi (dak)	Tutuşma sıcaklığı (^oC)	Yanma Süresi (dk)	Yanma Verimi (%)	dm/dt (max) (%/dk)	T_{max}(^oC)
0.5	219	15.40	35.84	8.78	368
1	333	13.47	30.21	9.75	450
2	398	9.60	25.22	11.24	484
4	425	8.57	23.13	9.20	498
8	445	10.33	11.48	6.03	542
16	-	-	-	-	-
32	-	-	-	-	-

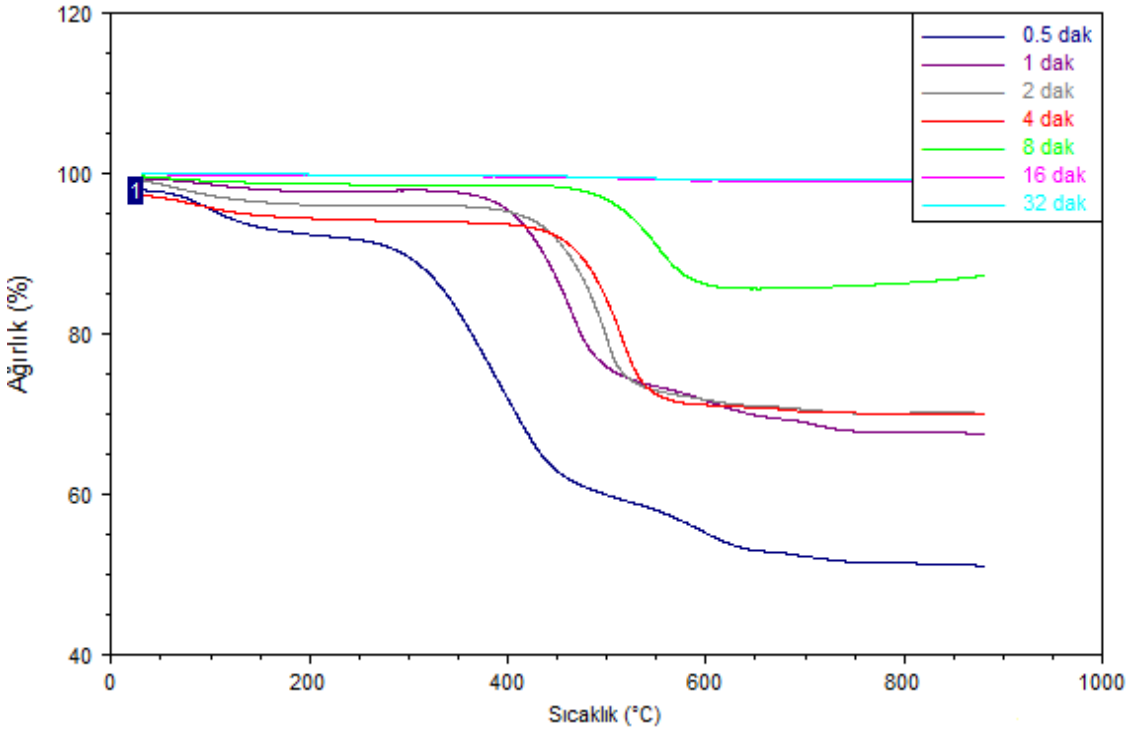
En yüksek tutuşma sıcaklığı, 445 ^oC ile 8 dakika boyunca yanan numuneye aitken, en düşük tutuşma sıcaklığı 219 ^oC ile 0.5 dakika yanan numuneye aittir. Yanma süresi arttıkça tutuşma sıcaklığı da yükselmektedir.

En yüksek maksimum yanma hızı 484 ^oC'de 11.24 %/dk ile 2 dakika yanan numuneye aitken, en düşük maksimum yanma hızı 542 ^oC'de 6.03 %/dk ile 8 dakika yanan numuneye aittir. Tüm yanma sürelerinde gözlenen maksimum yanma hızları orijinal numune için gözlenen değerden düşüktür. Yanma süresinin artmasına bağlı olarak kısmen artan maksimum yanma hızları 2. dakikadan sonra düşüşe geçmiş ve bir süre sonra sıfırlanmıştır.

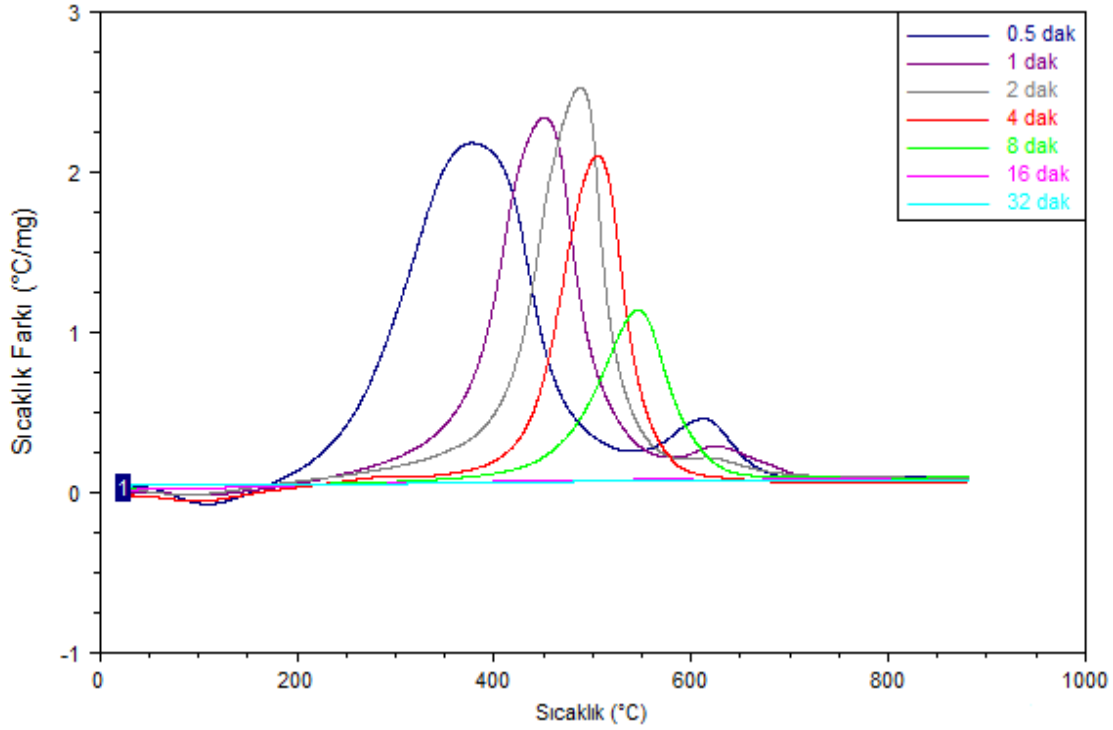
Yanma verimi değerleri incelendiğinde en yüksek yanma veriminin % 35.84 ile 0.5 dakika yanan numuneye ait olduğu, yanma süresinin artmasıyla verimin azaldığı görülmektedir. 0.25-0.5 mm tane boyutlu YBF numunelerinin yanma verimleriyle karşılaştırıldığında ise tüm yanma süreleri için yanma verimlerinin arttığı gözlenmiştir. Bu durum, küçük tane boyutlarının daha reaktif olmaları sebebiyle, yatay boru fırın aşamasında organik maddenin büyük oranlarda bozunarak inorganik mineral madde açısından zenginleşmesinden ve yanabilen kısmın azalmasından kaynaklanabilir.

Yanma süreleri 16 ve 32 dakika olan numunelerin TG eğrileri (Şekil 7.9) incelendiğinde, bu numunelere ait piklerde herhangi bir değişimin olmadığı gözlenmiştir. Aynı durum DTA, DTG ve DSC eğrilerinde de görülmektedir. Yatay boru fırında 16 ve 32 dakika boyunca yanan numuneler çoğunlukla kül ihtiva etmektedir ve bu numunelere kuru hava ortamında yanma analizi uygulandığında

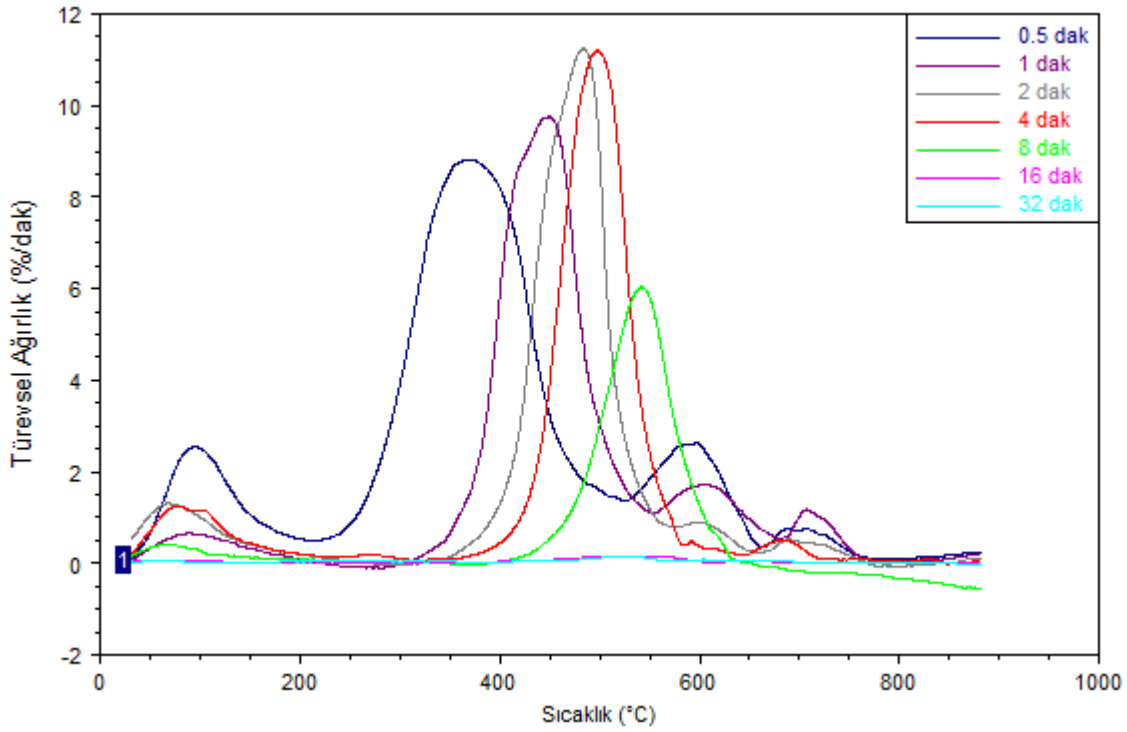
tutuşmanın olmadığı ve yanmanın gerçekleşmediği görülmektedir. Bu nedenle herhangi bir ağırlık kaybı olmamış ve ısı alışverişi meydana gelmemiştir



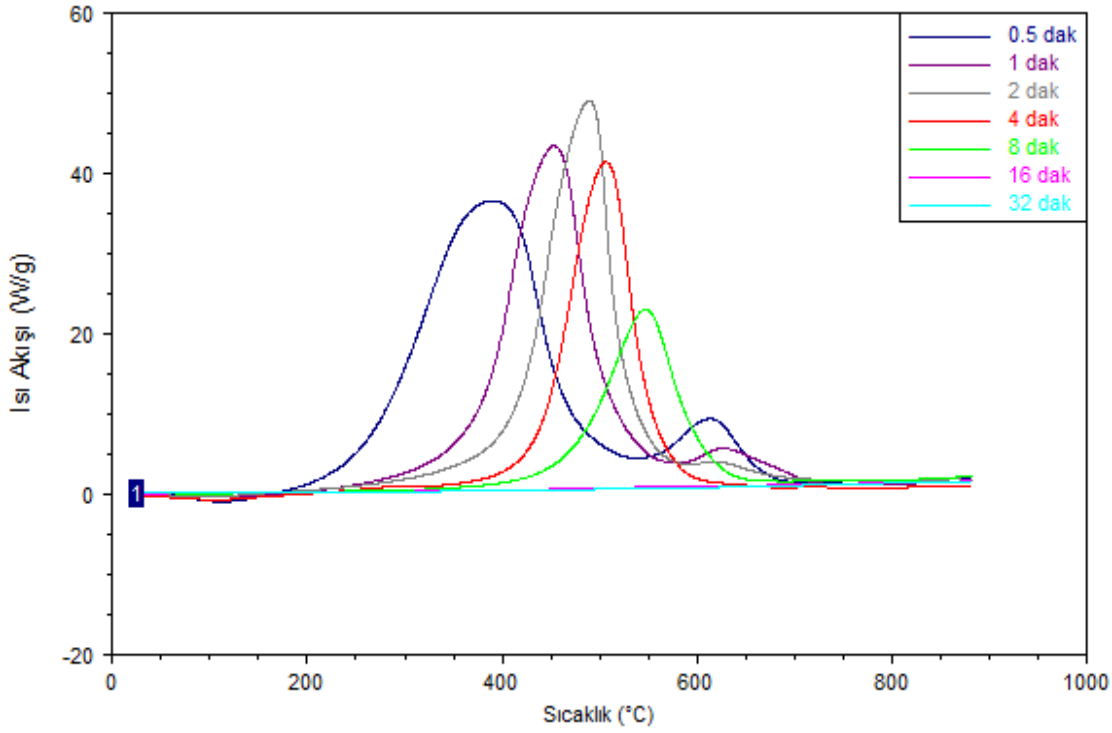
Şekil 7.9 : 0.5-1 mm boyutlu numunelerin TG eğrileri.



Şekil 7.10 : 0.5-1 mm boyutlu numunelerin DTA eğrileri.



Şekil 7.11 : 0.5-1 mm boyutlu numunelerin DTG eğrileri.



Şekil 7.12 : 0.5-1 mm boyutlu numunelerin DSC eğrileri.

7.4.2.3 5-10 mm tane boyutlu YBF numunelerinin yanma sonuçları

5-10 mm tane boyutu aralığındaki orijinal numunenin 0.5, 1, 2, 4, 8, 16 ve 32 dakika süre ile yatay boru fırında 900 ^{o}C sıcaklıkta yanmasıyla elde edilen yanmış yanmamış kalıntıların, kuru hava atmosferinde yanmasına ait TG, DTA, DTG ve DSC eğrileri Şekil 7.13-Şekil 7.16'de, bu eğrilerden belirlenen numunelerin tutuşma sıcaklıkları ve yanma özellikleri Çizelge 7.8'de verilmiştir.

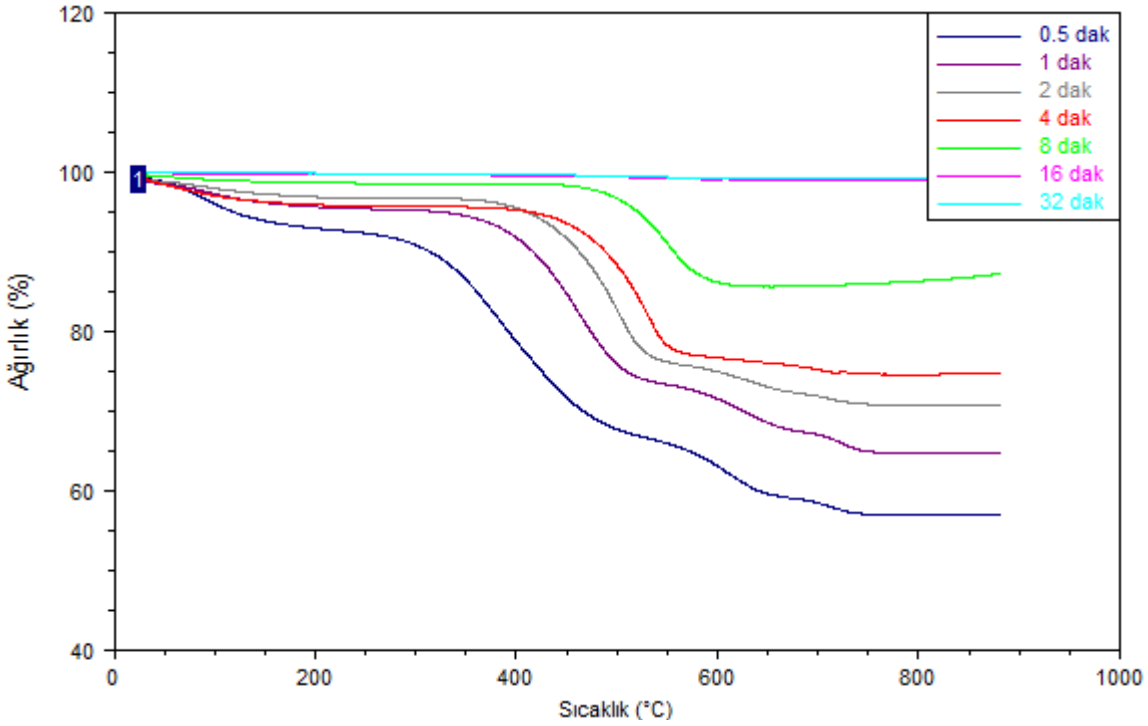
5-10 mm tane boyutlu YBF numuneleri sıcaklığın yükselmesiyle birlikte Çizelge 7.8'de belirtilen tutuşma sıcaklıklarında tutuşarak homojen gaz fazında yanmakta ve belirtilen maksimum yanma hızlarına, belirtilen en yüksek sıcaklıklarda ulaşmaktadırlar.

Çizelge 7.8 : 5-10 mm tanecik boyutlu numunelerin yanma özellikleri.

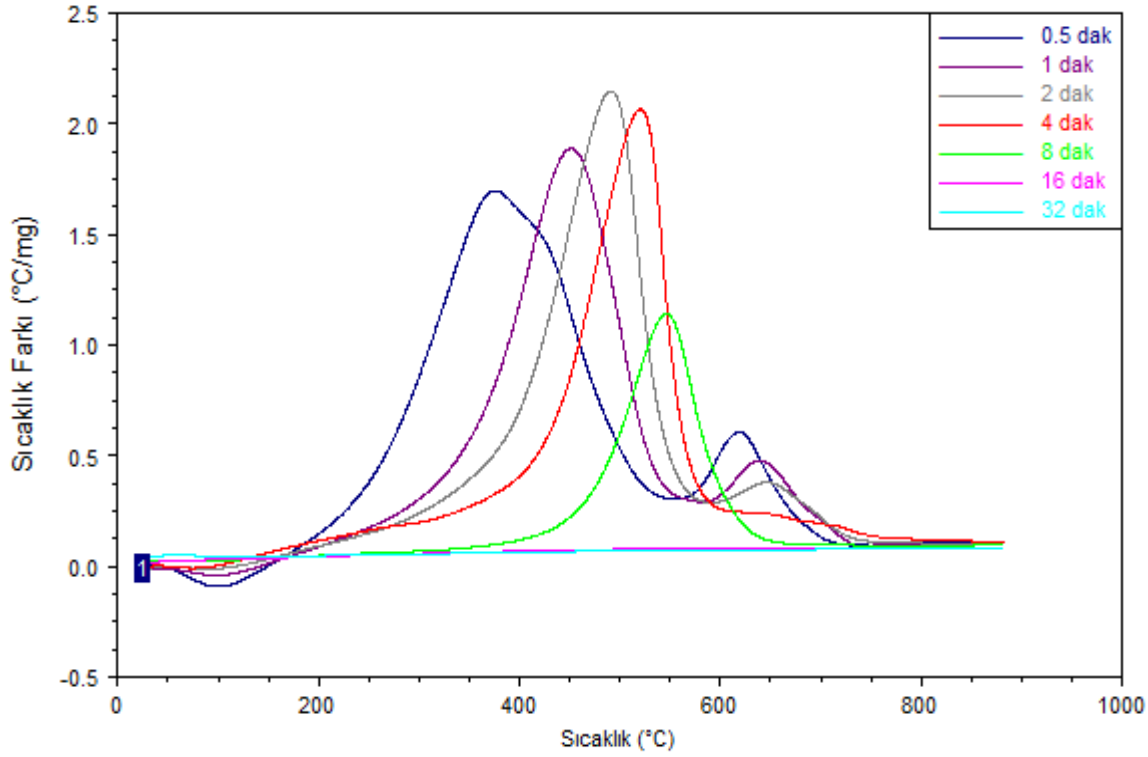
Yanma süresi (dak)	Tutuşma sıcaklığı (^{o}C)	Yanma Süresi (dk)	Yanma Verimi (%)	dm/dt (max) (%/dk)	T_{max}(^{o}C)
0.5	210	14.20	36.77	6.40	368
1	312	12.78	31.40	7.44	447
2	359	11.06	26.79	8.22	487
4	389	10.57	12.15	6.03	542
8	447	10.16	11.83	4.35	554
16	-	-	-	-	-
32	-	-	-	-	-

En yüksek tutuşma sıcaklığı, 447 ^{o}C ile 8 dakika boyunca yanan numuneye aitken, en düşük tutuşma sıcaklığı 210 ^{o}C ile 0.5 dakika yanan numuneye aittir. Yanma süresi arttıkça tutuşma sıcaklığı da yükselmektedir.

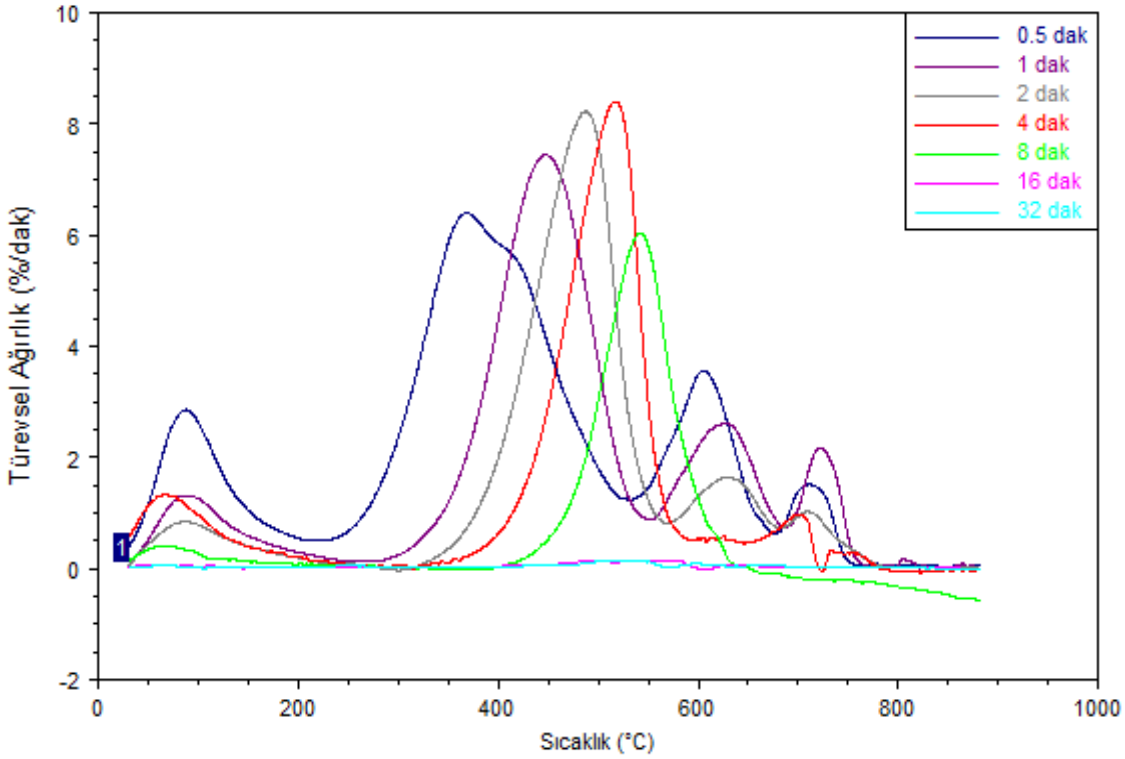
En yüksek maksimum yanma hızı 487 ^{o}C'de 8.22 %/dk ile 2 dakika yanan numuneye aitken, en düşük maksimum yanma hızı 554 ^{o}C'de 4.35 %/dk ile 8 dakika yanan numuneye aittir. Tüm yanma sürelerinde gözlenen maksimum yanma hızları orijinal numune için gözlenen değerden düşüktür. Yanma süresinin artmasına bağlı olarak kısmen artan maksimum yanma hızları 2. dakikadan sonra düşüşe geçmiş ve bir süre sonra sıfırlanmıştır.



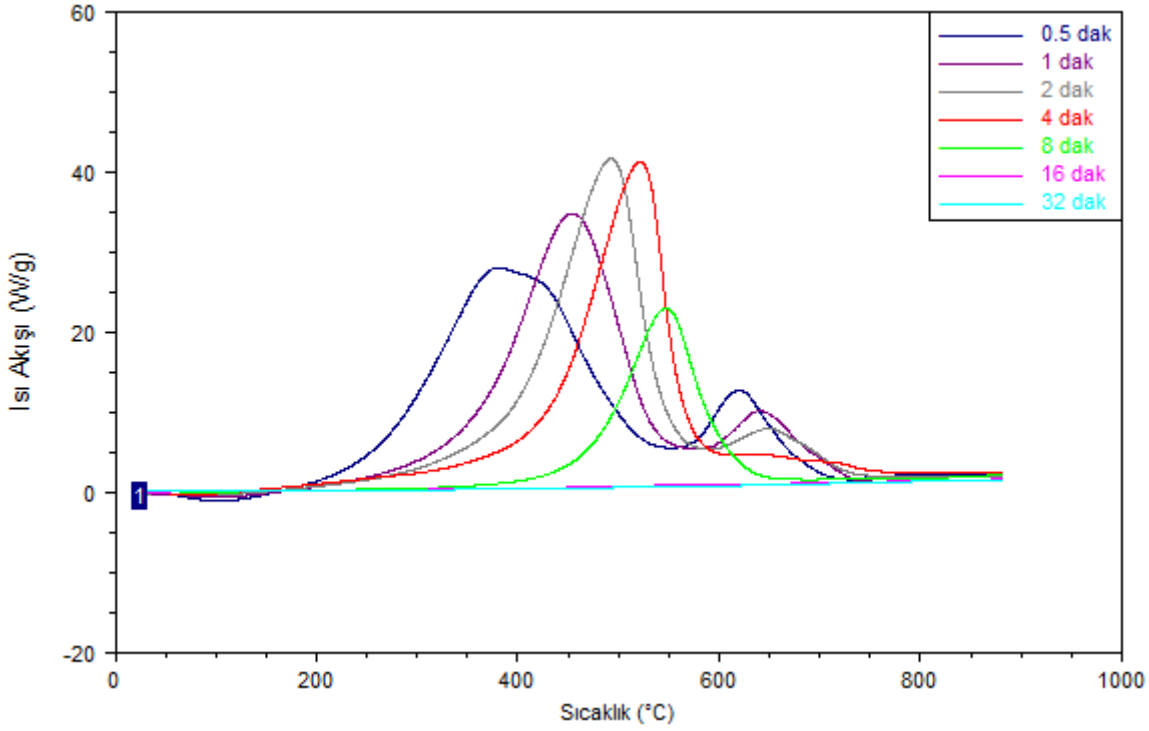
Şekil 7.13 : 5-10 mm boyutlu numunelerin TG eğrileri.



Şekil 7.14 : 5-10 mm boyutlu numunelerin DTA eğrileri.



Şekil 7.15 : 5-10 mm boyutlu numunelerin DTG eğrileri.

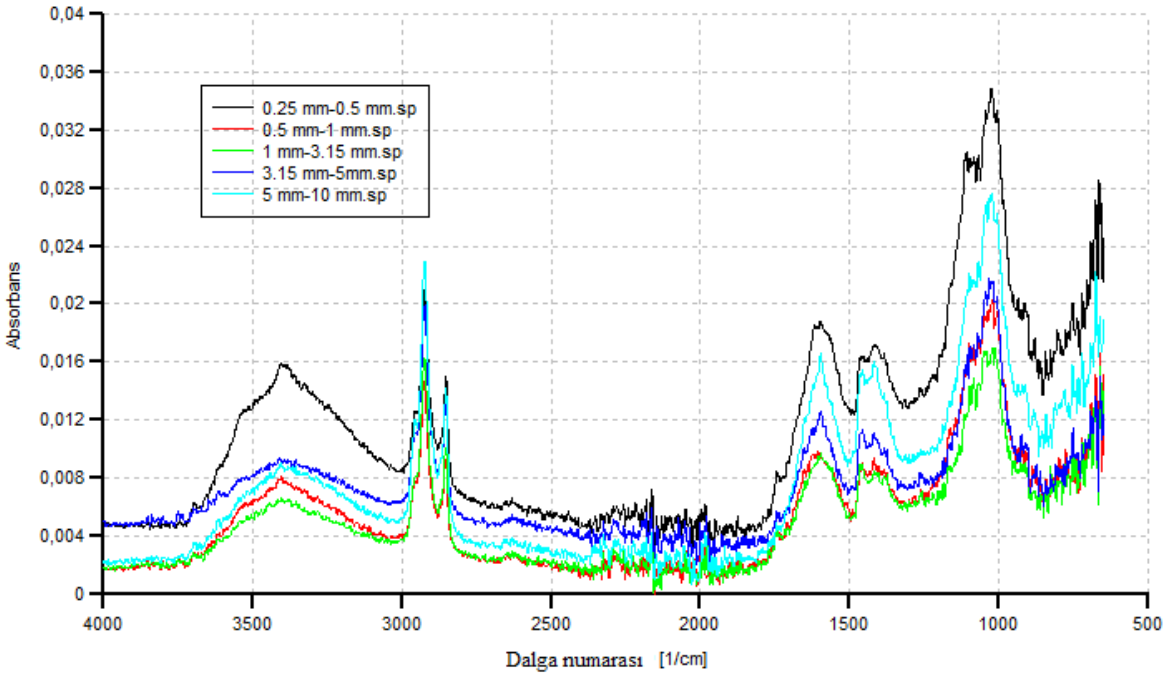


Şekil 7.16 : 5-10 mm boyutlu numunelerin DSC eğrileri.

Yanma verimi değerleri incelendiğinde en yüksek yanma veriminin % 36.77 ile 0.5 dakika yanan numuneye ait olduğu, yanma süresinin artmasıyla verimin azaldığı görülmektedir. 0.5-0.1 mm tane boyutlu YBF numunelerinin yanma verimleriyle karşılaştırıldığında ise tüm yanma süreleri için yanma verimlerinin arttığı gözlenmiştir. Bu durum, küçük tane boyutlarının daha reaktif olmaları sebebiyle, yatay boru fırın aşamasında organik maddenin büyük oranlarda bozunarak inorganik mineral madde açısından zenginleşmesinden ve yanabilen kısmın azalmasından kaynaklanabilir.

Yanma süreleri 16 ve 32 dakika olan numunelerin TG eğrileri (Şekil 7.13) incelendiğinde, bu numunelere ait piklerde herhangi bir değişimin olmadığı gözlenmiştir. Aynı durum DTA, DTG ve DSC eğrilerinde de görülmektedir. Yatay boru fırında 16 ve 32 dakika boyunca yanan numuneler çoğunlukla kül ihtiva etmektedir ve bu numunelere kuru hava ortamında yanma analizi uygulandığında tutuşmanın olmadığı ve yanmanın gerçekleşmediği görülmektedir. Bu nedenle herhangi bir ağırlık kaybı olmamış ve ısı alışverişi meydana gelmemiştir.

7.5 Numunelerin FTIR Ölçüm Sonuçları



Şekil 7.17 : Farklı tane boyutlarındaki orijinal numunenin FTIR eğrileri.

Farklı tane boyutlarındaki orijinal numunelere ait FTIR eğrileri Şekil 7.17'de görülmektedir. FTIR eğrilerinin 500-1000 cm^{-1} dalga numarası aralığında görülen absorbanslar genellikle mineral maddeden ve C-H bağlarının vibrasyonundan (titreşme) kaynaklanmaktadır [62]. "Finger Print Bölgesi" adı verilen bu bölgedeki pikler çoğu zaman dikkate alınmamaktadır.

1050 cm^{-1} civarında en yüksek absorbans değerleri gözlemlenmiş olup, söz konusu absorbans C-O-C bağlarına ait vibrasyonlardan kaynaklanmıştır [62]. Düşük kömürleşme dereceli genç kömürlerin oksijen içerikleri oldukça yüksektir ve bu özellikten dolayı termal reaktiviteleri yüksek kömürleşme dereceli kömürlere göre daha fazladır. Linyit yapısında yer alan oksijenli yapılar nedeniyle, söz konusu dalga numarası civarında yüksek absorbans değerleri ortaya çıkmaktadır.

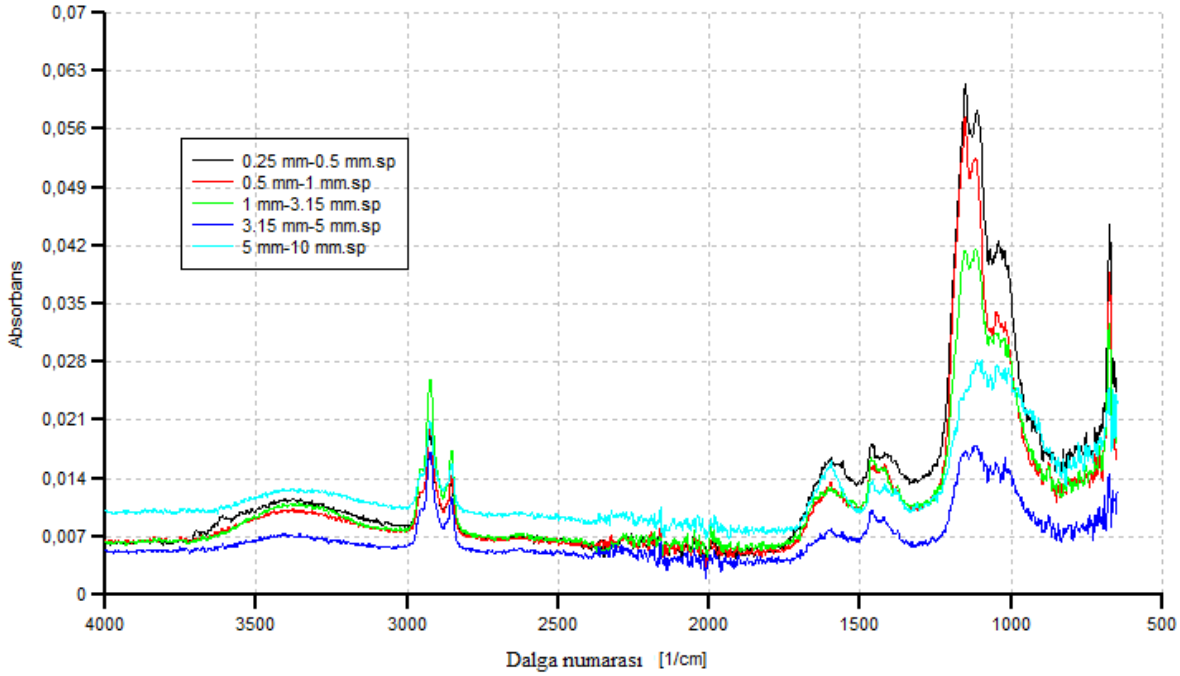
1400 cm^{-1} civarında gözlemlenen absorbans ise, O-H bağlarına ait bükülme (bending) ve vibrasyonlar [63] ile C=C bağlarından [62] kaynaklanmıştır. Benzer şekilde, yaklaşık 1600 cm^{-1} dalga numarasında maksimum değerine ulaşan pik de, C=C olefinik çift bağlarının gerilmesinden (stretching) ve vibrasyonundan kaynaklanmıştır [62,63]. Kömürün organik yapısının önemli bir bölümünü oluşturan C=C bağları, kömür yapısı için karakteristik pikler oluşturmaktadır. Bu nedenle, yakma işlemi sonrasında ele geçen kül/yanmamış kömür karışımlarında bu piklere ait absorbans değerlerinin karşılaştırılmasının mantıklı olacağı söylenebilir.

2000-2500 cm^{-1} aralığındaki absorbans değerleri göreceli olarak düşük değerlerdedir ve bu aralığın 2200 cm^{-1} dalga boyu civarında görülen absorbanstan N-H-O molekülleri arasındaki gerilme ve bükülmelerin sorumlu olduğu liteatürde yer almaktadır [63].

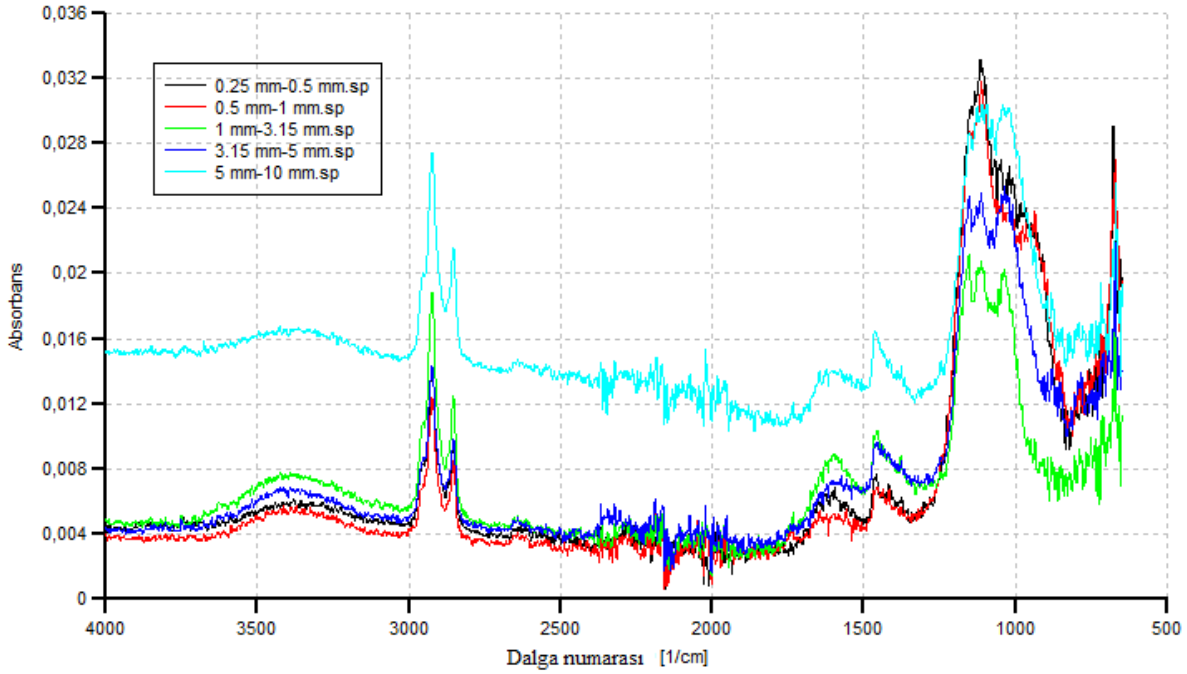
2900 cm^{-1} civarında oldukça güçlü pikler oluşmuştur. 2864-2987 cm^{-1} aralığında meydana gelen piklerin genel olarak karbon ve hidrojen arasındaki bağlardan kaynaklandığı kabul edilmektedir. C-H bağlarının gerilmesi, aromatik halkadaki CH_3 yapıları, alifatik CH_2 ve alifatik CH_3 yapıları bu aralıkta absorbans oluşturmaktadır [63,64]. Kömürün yakılması sonucunda söz konusu C-H bağlarının tahrip olması nedeniyle, yakma işlemi sonrasında bu bölgede oluşan absorsiyon değerlerinde azalma ortaya çıkması beklenmelidir.

3350-3400 cm^{-1} dalga numarası aralığında gözlemlenen absorbans ise, genellikle O-H bağlarındaki gerilmelerden kaynaklanır ve bunun nedeni kömürün nem içeriğidir.

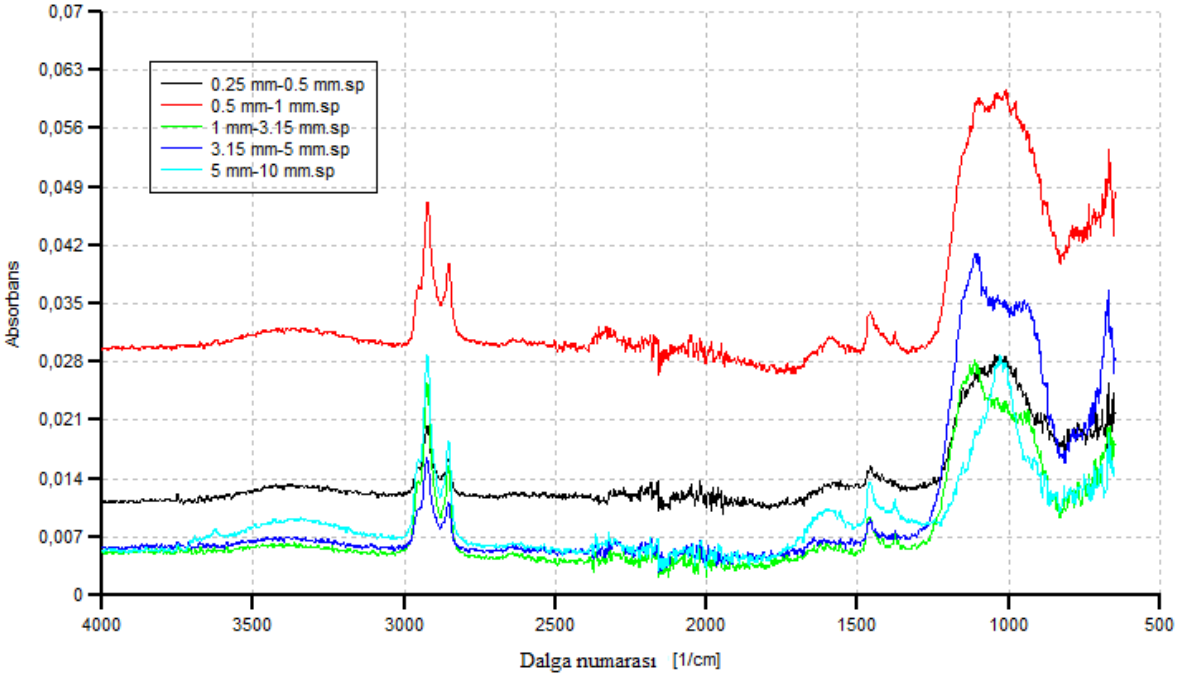
Ayrıca, N-H ve C-H bağlarındaki gerilmelerinin az da olsa bu absorbansta etkisinin olduğu bilinmektedir [63,64].



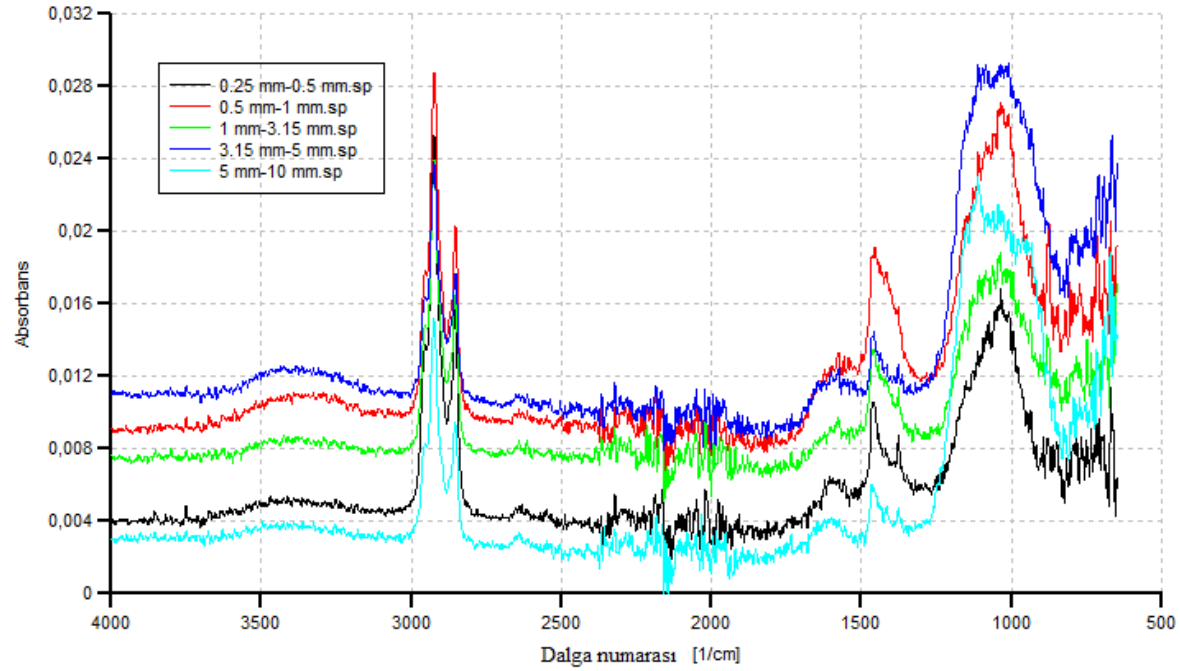
Şekil 7.18 : YBF 30 saniye numunelerinin FTIR eğrileri.



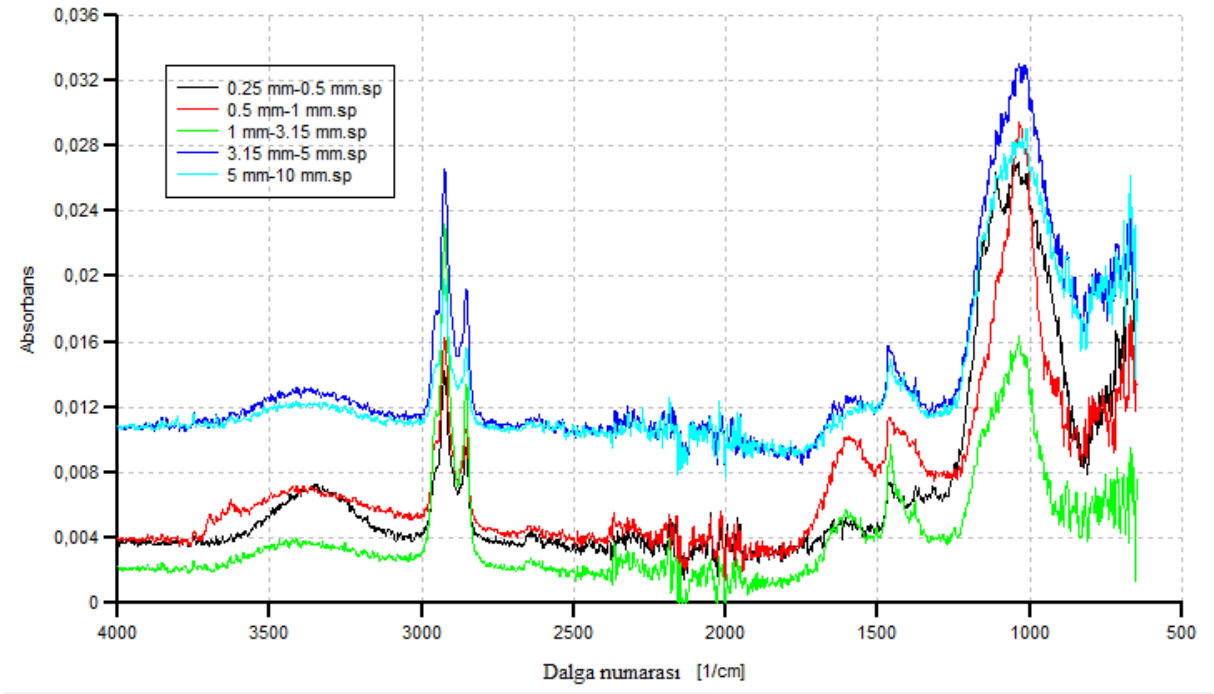
Şekil 7.19 : YBF 1 dakika numunelerinin FTIR eğrileri.



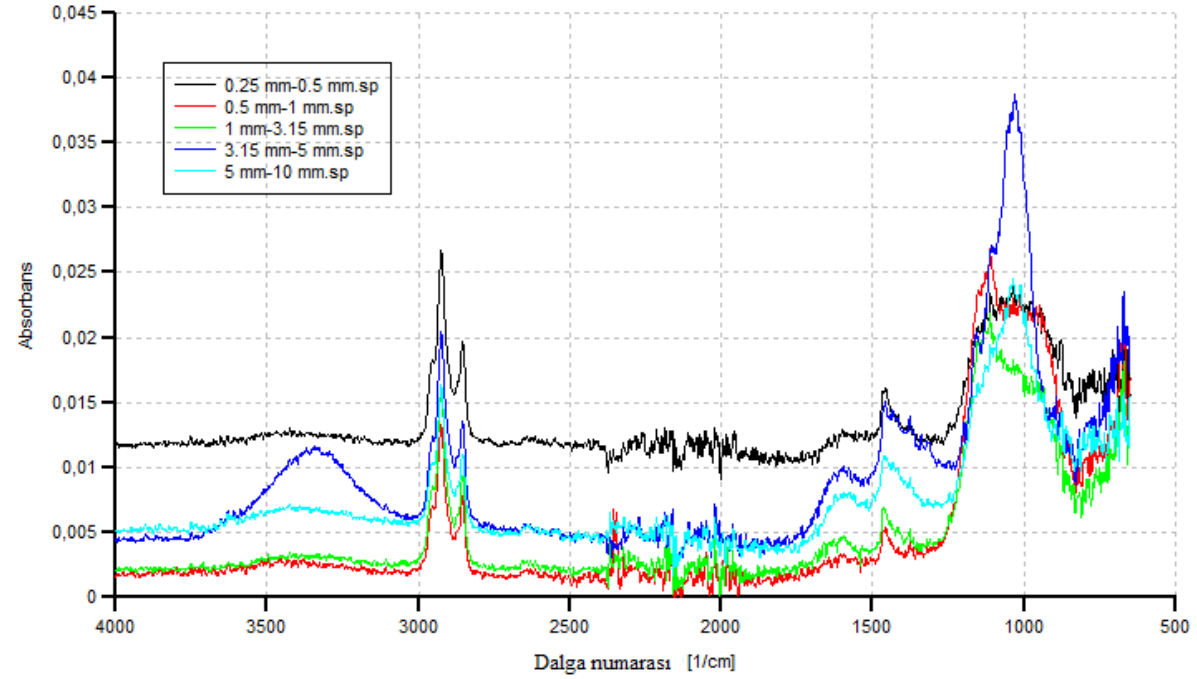
Şekil 7.20 : YBF 2 dakika numunelerinin FTIR eğrileri.



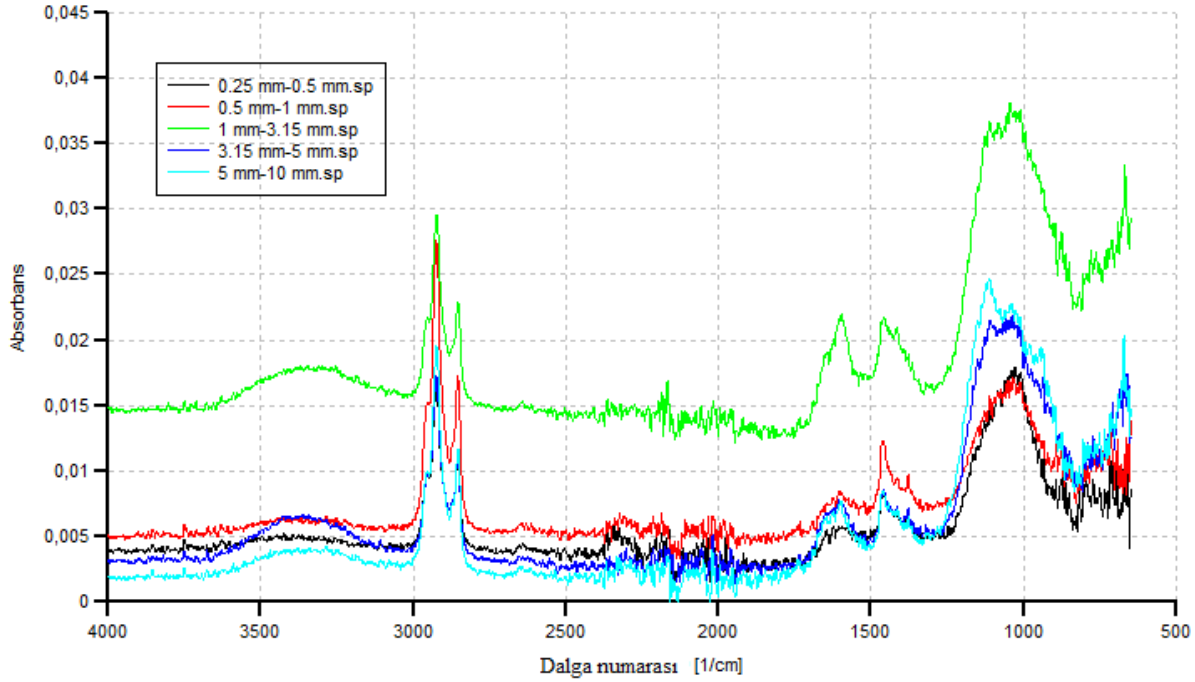
Şekil 7.21 : YBF 4 dakika numunelerinin FTIR eğrileri.



Şekil 7.22 : YBF 8 dakika numunelerinin FTIR eğrileri.



Şekil 7.23 : YBF 16 dakika numunelerinin FTIR eğrileri.



Şekil 7.24 : YBF 32 dakika numunelerinin FTIR eğrileri.

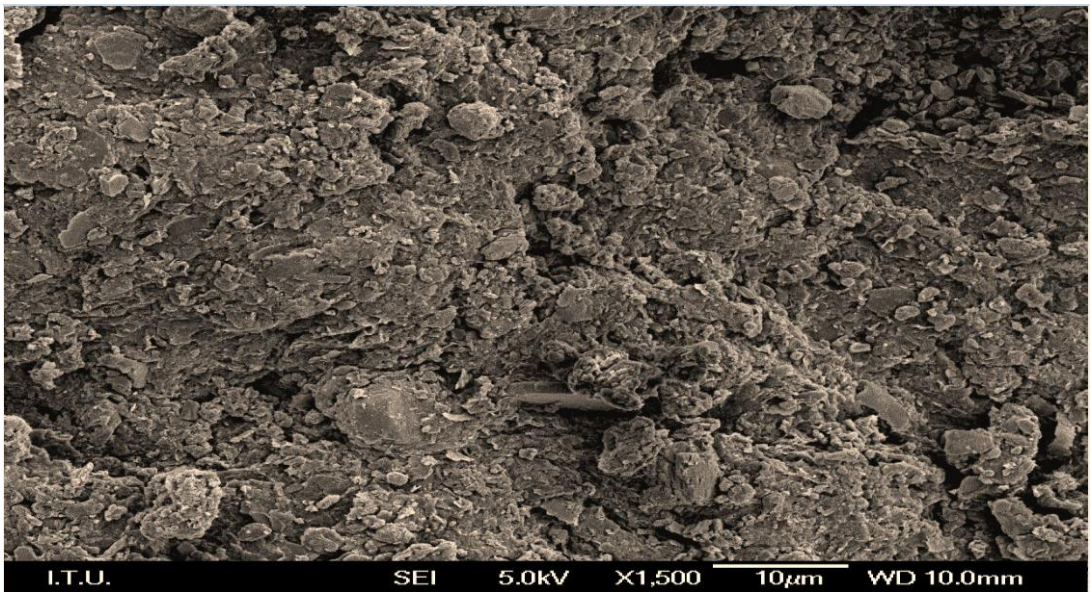
Şekil 7.18-7.24'de farklı sürelerle uygulanan ısıl işlemler sonucunda ele geçen farklı tane boyutlarındaki katı ürünlere ait FTIR eğrileri görülmektedir. Orijinal numunelere göre en bariz değişimin 3350-3400 cm^{-1} aralığında olduğu söylenebilir. Bu farklılık uygulanan işlemin kömürün nemini gidermesinden kaynaklanmıştır.

Ayrıca, 1400 ve 1600 cm^{-1} bölgelerindeki absorbanslarda da karbon içeriğinde meydana gelmeye başlayan azalma nedeniyle zayıflama gözlemlenmektedir. Ancak, uygulanan ısıl işlem neticesinde linyitin nem ve uçucu madde içeriklerinde meydana gelen azalmalar nedeniyle geriye kalan inorganik madde ve sabit karbon içeriklerinde önce göreceli bir zenginleşme meydana gelmektedir. Daha sonra organik kısmın yanmasına bağlı olarak mineral madde daha da zenginleşmektedir. Özellikle uzun bekleme süreli işlemler için elde edilmiş FTIR eğrilerinde görülen pikler mineral maddeyi oluşturan çeşitli inorganik bileşiklere ait olan piklerdir.

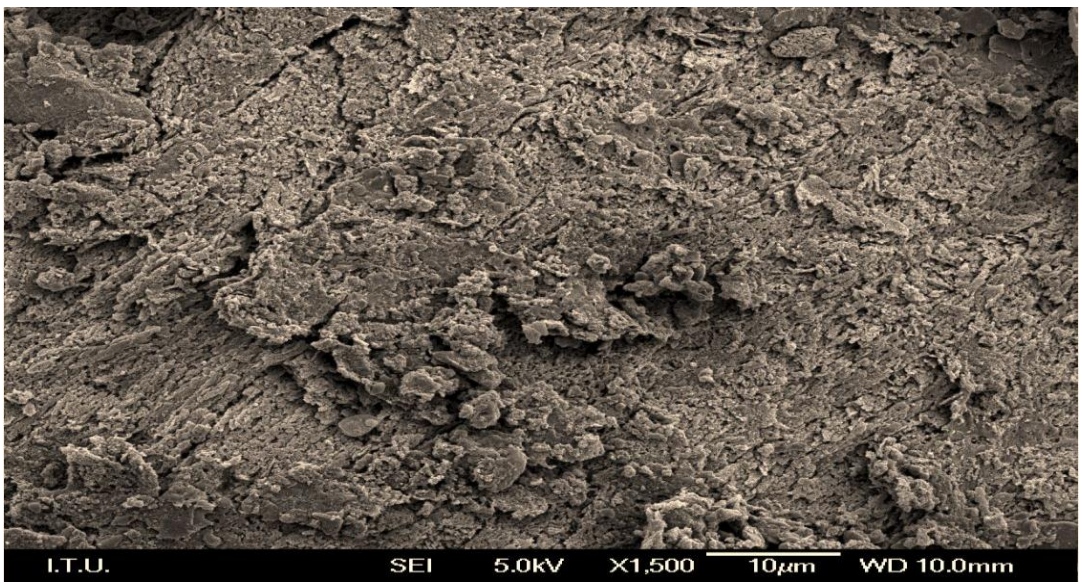
Termal işlem görme neticesinde zenginleşen bazı minerallere ait FTIR eğrileri için karakteristik dalga numaraları şöyledir: 400 cm^{-1} hematit, 700 cm^{-1} genel olarak inorganik yapı, 800 cm^{-1} kuvars, 900 cm^{-1} kaolinit, 1000 cm^{-1} kaolinit, 1150 cm^{-1} sülfat ve jips, 3600-3700 cm^{-1} kaolinit [65].

7.6 Numunelerin SEM Görüntüleri Sonuçları

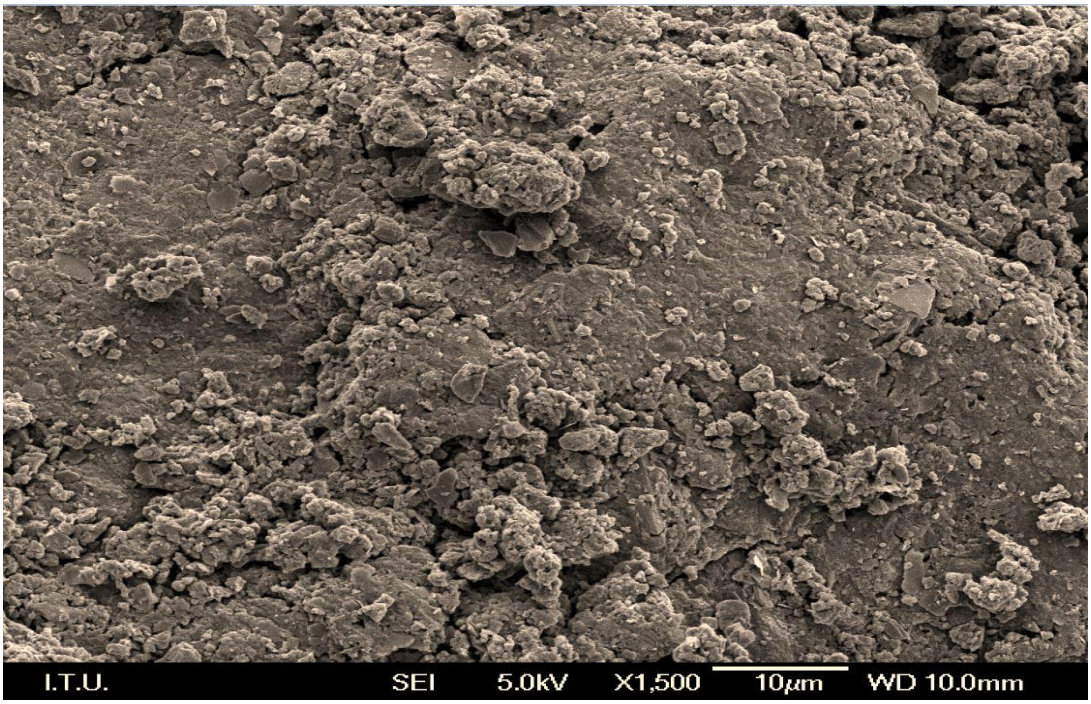
Yakma işleminin uygulandığı sürenin kömürün mikrografik yapısına etkisini incelemek amacıyla, kömürün her bir boyut fraksiyonunun 30 saniye ve 8 dakika süreyle fırında tutulduğu deneylerden geriye kalan numunelerin SEM görüntüleri karşılaştırılmıştır. Şekil 7.25-7.34'de söz konusu yakma süreleri için SEM görüntüleri verilmiştir.



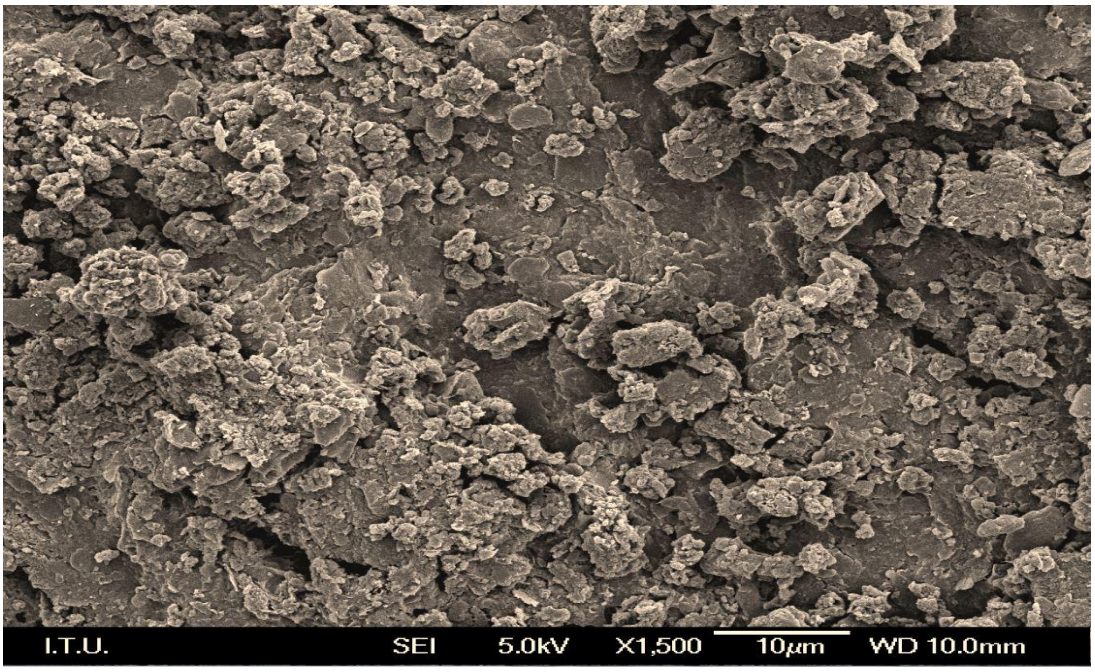
Şekil 7.25 : 0.25-0.5 mm boyut fraksiyonunun 30 saniye sonundaki SEM görüntüleri.



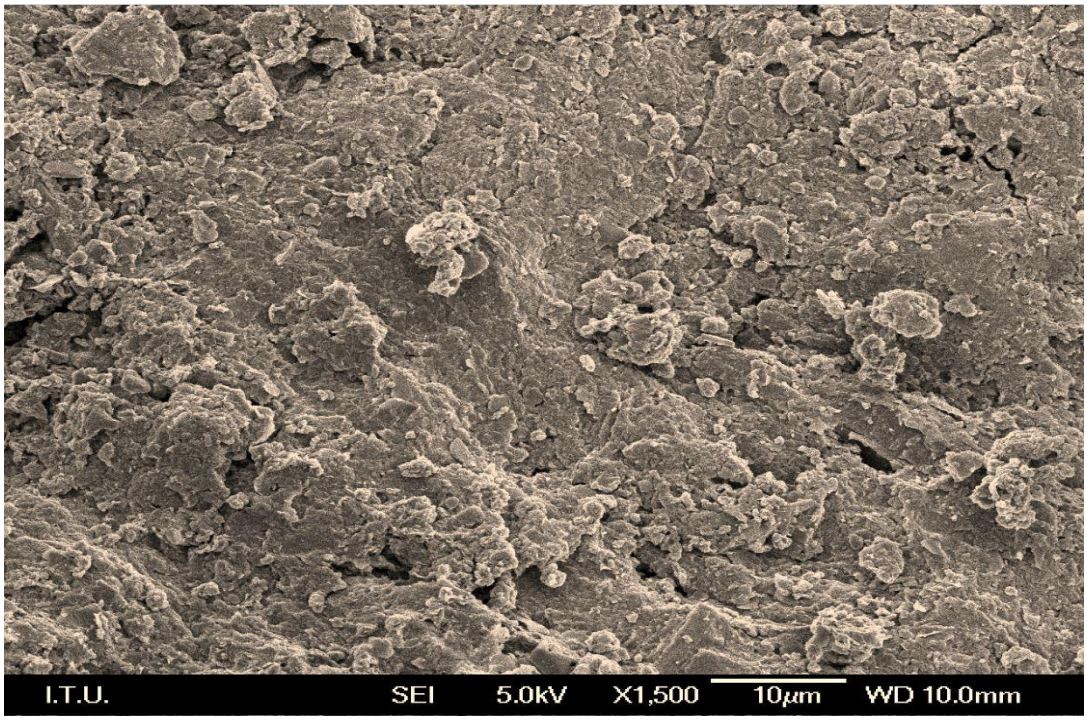
Şekil 7.26 : 0.25-0.5 mm boyut fraksiyonunun 8 dakika sonundaki SEM görüntüleri.



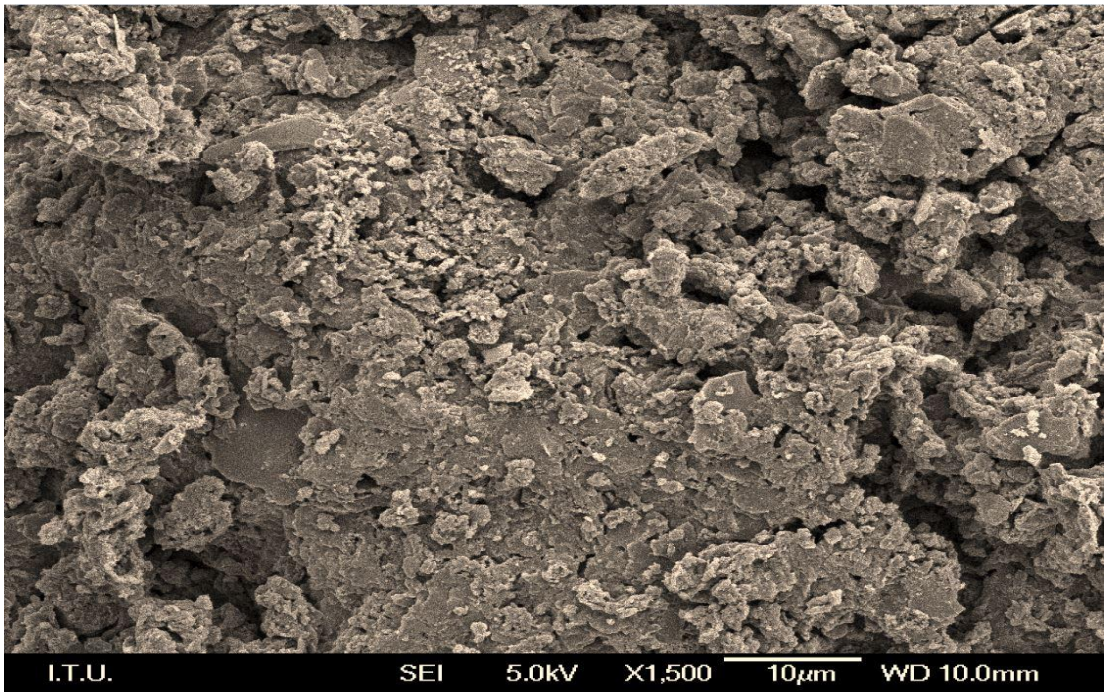
Şekil 7.27 : 0.5-1 mm boyut fraksiyonunun 30 saniye sonundaki SEM görüntüleri.



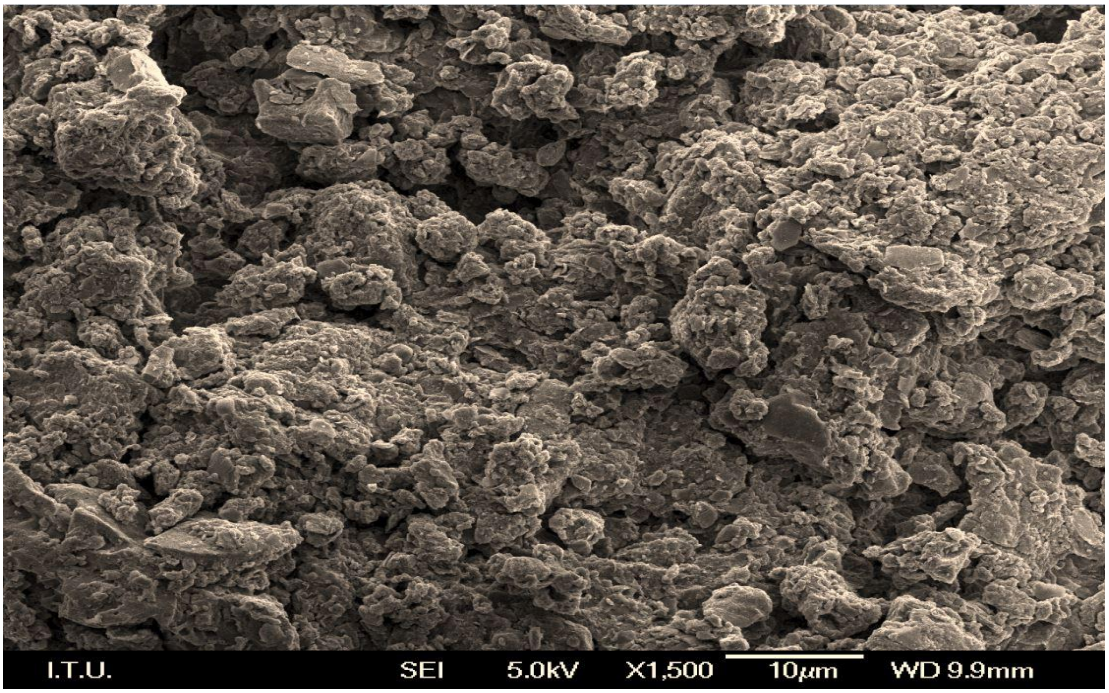
Şekil 7.28 : 0.5-1 mm boyut fraksiyonunun 8 dakika sonundaki SEM görüntüleri.



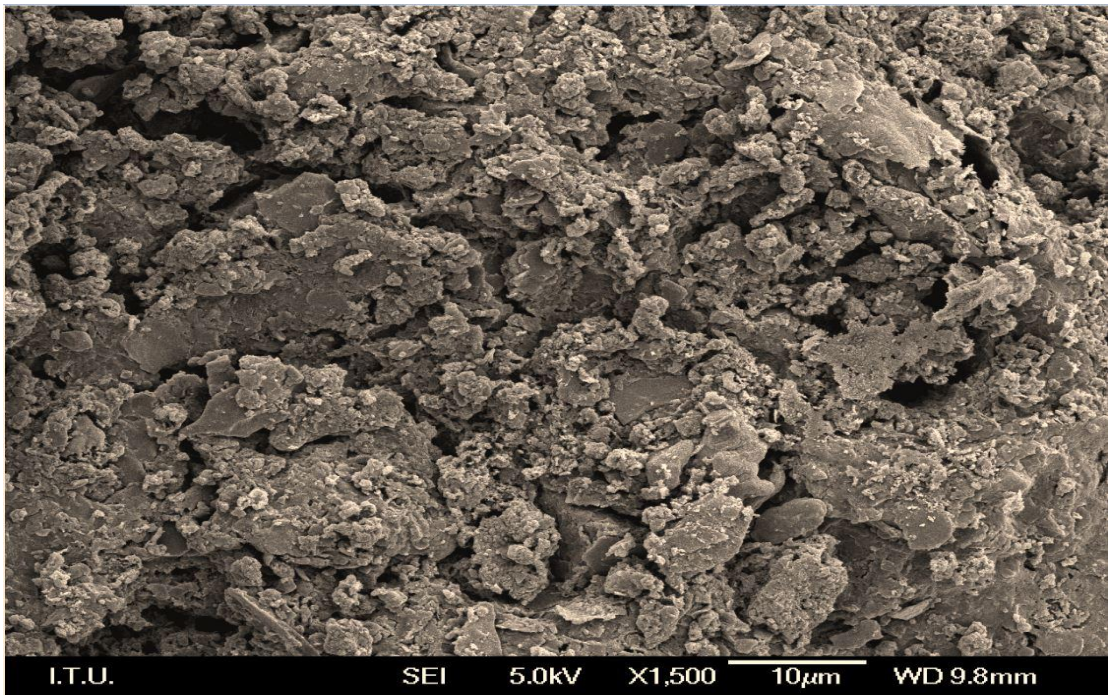
Şekil 7.29 : 1-3.15 mm boyut fraksiyonunun 30 saniye sonundaki SEM görüntüleri.



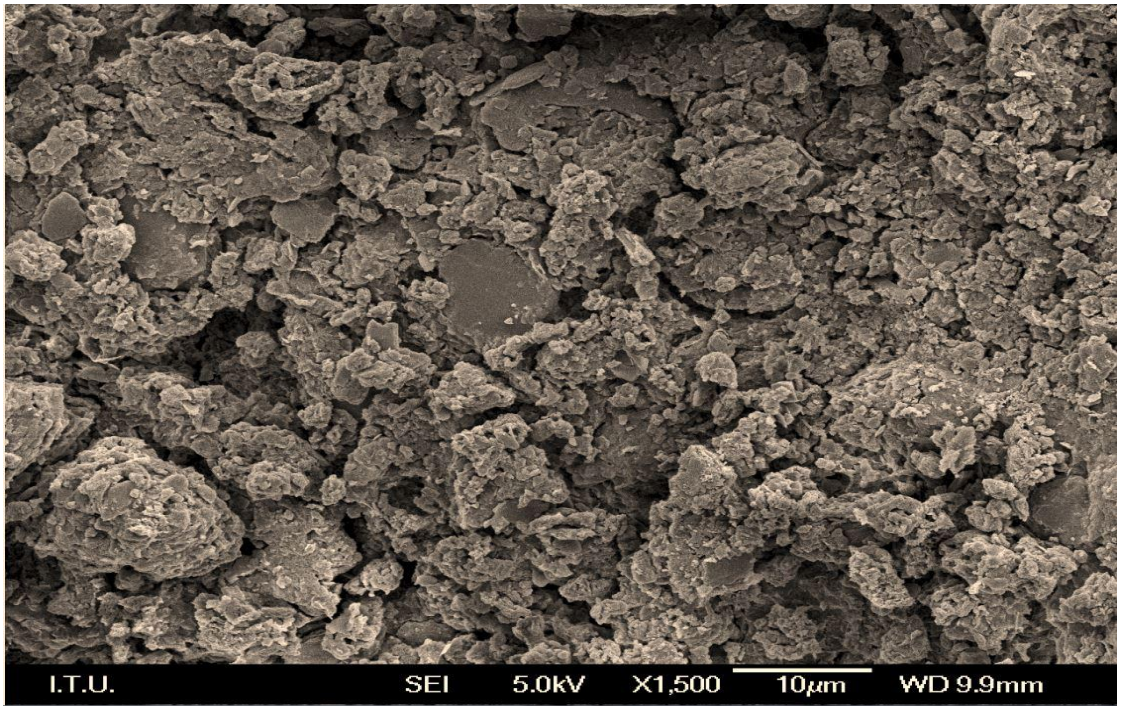
Şekil 7.30 : 1-3.15 mm boyut fraksiyonunun 8 dakika sonundaki SEM görüntüleri.



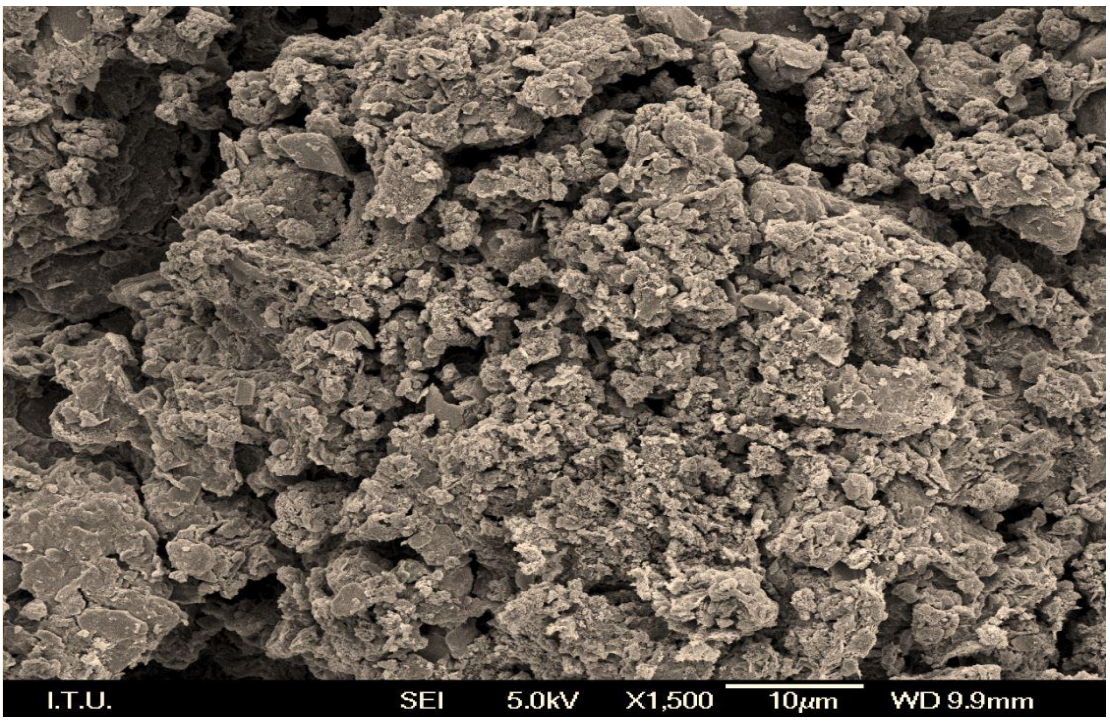
Şekil 7.31 : 3.15-5 mm boyut fraksiyonunun 30 saniye sonundaki SEM görüntüleri.



Şekil 7.32 : 3.15-5 mm boyut fraksiyonunun 8 dakika sonundaki SEM görüntüleri.



Şekil 7.33 : 5-10 mm boyut fraksiyonunun 30 saniye sonundaki SEM görüntüleri.



Şekil 7.34 : 5-10 mm boyut fraksiyonunun 8 dakika sonundaki SEM görüntüleri.

Kömür fraksiyonlarının 900°C'deki fırında farklı sürelerle bekletilmesi, kül içeriklerinde artışa, uçucu madde ve sabit karbon içeriklerinde ise azalmaya yol açtığından, 8 dakika süreyle fırında bekletilen numunelerin kül içeriklerinin belirgin şekilde arttığı ve % 79.6-86.0 aralığında değiştiği kısa analiz sonuçlarından anlaşılmıştı. SEM görüntüleri ise, fırında 8 dakikalık bekleme süresi sonunda ele geçen kalıntının 30 saniye sonunda ele geçen kalıntıya göre daha parlak ve açık renkte olduğunu ortaya koymaktadır. Bu durum, bir malzemedeki inorganik bileşenlerin oranı ile söz konusu malzemenin ışığı yansıtma özelliği arasında güçlü bir ilişki olmasından kaynaklanmaktadır. İnorganik maddelerce zengin numunelerin ışığı yansıtma özelliği nedeniyle elektron mikroskobu görüntüleri daha parlak şekilde görülmektedir.

Ayrıca, farklı boyutlardaki numunelerin fırında bekleme süresine bağlı olarak görünümlerinde diğer bazı değişimlerin de meydana geldiği belirlenmiştir. Fırında bekleme süresinin 30 saniyeden 8 dakikaya uzaması halinde (0.25-0.5 mm) boyutundaki numuneden ele geçen kalıntının daha düz bir yüzeye sahip hale geldiği; (0.5-1 mm) boyutundaki numuneden ele geçen kalıntının ise daha ince tanecikli hale geldiği ve birkaç mikrometre boyutundaki çok ince taneciklerce zenginleştiği görülmektedir. (1-3.15 mm) boyutunda ise, kalıntı daha gözenekli bir yapıya dönüşmüştür.

7.7 Numunelerin XRD Sonuçları

XRD tekniğinin uygulanması sayesinde, hem kömürün içerdiği minerallerin kömürün boyut fraksiyonlarına bağlı olarak nasıl değiştiği, hem de farklı sürelerle yanma işleminden geçirilmiş farklı boyutlardaki kömür fraksiyonlarındaki minerallerin nasıl bir değişime uğradığı belirlenmeye çalışılmıştır. Çizelge 7.9'da, termal işleme uğramamış ana numunenin farklı boyut fraksiyonlarında belirlenen mineraller sıralanmıştır.

Çizelge 7.9 : Ana numunenin farklı boyutlarında bulunan mineraller.

Numune	**Bulunan Mineraller (En Fazladan En Aza Sırasıyla)**
5 - 10 mm, Ana Numune	Kuvars [SiO_2], Jips [$(CaSO_4)2H_2O$], Kalsit ($CaCO_3$), Muskovit [$KAl_2Si_3Al_{10}(OH)_2$], Albit [$Na(AlSi_3O_8)$], Paligorskit [$Mg_5Si_8O_{20}(OH)_28H_2O$], Kaolinit-montmorillonit [$Na_{0.3}Al_4Si_6O_{15}(OH)_64H_2O$
3.15 - 5 mm, Ana Numune	Kuvars [SiO_2], Jips [$(CaSO_4)2H_2O$], Montmorillonit-22A [$Na_{0.3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2\ 8H_2O$], Kalsit ($CaCO_3$), Muskovit [$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$], Kaolinit [$Al_4(OH)_8(Si_4O_{10})$], Enstatit ferroan, syn [$(Fe_{0.084}Mg_{0.916})\ (Fe_{0.414}Mg_{0.586})Si_2O_6$]
1 - 3.15 mm, Ana Numune	Kuvars [SiO_2], Jips [$(CaSO_4)2H_2O$], Montmorillonit-22A [$Na_{0.3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2\ 8H_2O$], Muskovit-1 [$KAl_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$], Kaolinit-Montmorillonit [$Na_{0.3}Al_4Si_6O_{15}(OH)_64H_2O$
0.5 - 1 mm, Ana Numune	Kuvars [SiO_2], Jips [$(CaSO_4)2H_2O$], Montmorillonit [$(Na,Ca)_{0.3}(Al,Mg)_2\ Si_4O_{10}(OH)_2\ H_2O$] Kaolinit-Montmorillonit [$Na_{0.3}Al_4Si_6O_{15}(OH)_6\ 4H_2O$] İllit-2 [$K_{0.7}Al_{2.1}(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$]
0.25 - 0.5 mm, Ana Numune	Jips [$(CaSO_4)2H_2O$], Kuvars [SiO_2], Kalsit ($CaCO_3$), Muskovit-1 [$KAl_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$], İllit-2 [$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$]
0.25mm altı, Ana Numune	Jips [$(CaSO_4)2H_2O$], Kuvars [SiO_2], Montmorillonit [$(Na,Ca)_{0.3}\ (Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2\ H_2O$] Bayerit, syn [$Al(OH)_3$]

5-10 mm boyut aralığındaki işlem görmemiş ana numunede bulunan en önemli iki mineral türünün sırasıyla kuvars ve jips olduğu görülmektedir. Bu durum, silisyum oksit ve kalsiyum sülfatlı inorganik yapıların mineral madde içerisinde önemli bir yer teşkil ettiğini ortaya koymaktadır. Kalsiyumun ayrıca karbonat halinde (kalsit) de bulunduğu görülmektedir. Killi mineraller grubundaki muskovit, albit, paligorskit ve kaolinit-montmorillonit tarzı minerallerinin de yapıda bulunduğu belirlenmiştir.

Ana numunenin 3.15-5 mm aralığında değişen boyut fraksiyonunda da kuvars ve jips mineralleri en önemli mineraller durumundadır ve onları montmorillonit, kalsit, muskovit, enstatit ferroan mineralleri izlemektedir. Bu mineraller arasında montmorillonit ve enstatit ferroan mineralleri, 5-10 mm boyut fraksiyonunda bulunmayan minerallerdir ve bu durum farklı boyut fraksiyonlarındaki inorganik yapıların birbirinden ne kadar farklı olabileceği durumunu ortaya koymaktadır. Benzer şekilde, 1-3.15 mm boyut fraksiyonunda yer alan en önemli dört mineralin 3.15-5 mm boyut fraksiyonundaki mineraller ile önem sırası bakımından tamamen aynı olduğu, enstatit yapısının demir içermeyen bir bileşik halinde olduğu ve kaolinitin kaolinit-montmorillonit bileşiği halinde bulunduğu tespit edilmiştir.

0.5-1 mm boyutunda da kuvars ve jips, en önemli iki mineral durumunu korumuştur. Onları montmorillonit, kaolinit-montmorillonit ve illit gibi çeşitli kil mineralleri izlemiştir. Daha ince tane boyutlarına inildiğinde ise, durumda değişiklik meydana gelmiş ve jips hem 0.25-0.5 mm boyut aralığı hem de 0.25 mm'nin altı için en önemli mineral durumunda gelmiştir. Jipsin ardında kuvarsın ikinci önemli mineral durumunda olduğu görülmektedir.

Yanma süresinin kömürün içerdiği minerallere etkisini incelemek amacıyla, 5-10 mm, 1-3.15 mm ve 0.25-0.5 mm boyut fraksiyonlarının 900°C'deki yanma koşulları altında 30 saniye, 2 dakika ve 8 dakika sürelerle bekletilmesinin etkileri incelenmiş ve sonuçlar Çizelge 7.10, Çizelge 7.11 ve Çizelge 7.12'de sunulmuştur.

Çizelge 7.10 : 5 – 10 mm boyut fraksiyonundaki minerallerin fırında kalma süresine göre dağılımı.

Numune	**Bulunan Mineraller (En Fazladan En Aza Sırasıyla)**
5 - 10 mm, Ana Numune	Kuvars [SiO_2], Jips [$(CaSO_4)2H_2O$], Kalsit ($CaCO_3$), Muskovit [$KAl_2Si_3Al_{10}(OH)_2$], Albit [$Na(AlSi_3O_8)$], Paligorskit [$Mg_5Si_8O_{20}(OH)_28H_2O$], Kaolinit-Montmorillonit [$Na_{0.3}Al_4Si_6O_{15}(OH)_64H_2O$
5 - 10 mm, 30 saniye	Kuvars [SiO_2], Kalsiyum Magnezyum Alüminyum Silikat HydrOksit [$Ca(Mg_2\ Al\ )(Al_{2.8}\ Si_{1.2})O_{10}(OH)_2$], Muskovit [$KAl_2Si_3Al_{10}(OH)_2$], Montmorillonit-22A [$Na_{0.3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2\ 8H_2O$], Kalsiyum Karbonat [$CaCO_3$], Titanomagnetit, syn [$Fe_{2.25}Ti_{0.75}O_4$], Korindon, syn [$Al_2O_3$]
5 - 10 mm, 2 dakika	Kuvars [SiO_2], Oldhamit, syn [CaS], Kalsit ($CaCO_3$), Muskovit [$KAl_2Si_3Al_{10}(OH)_2$], Albit [$Na(AlSi_3O_8)$], Paligorskit M [$Mg_5(Si_4O_{10})_2(OH)_28H_2O$],
5 - 10 mm, 8 dakika	Kuvars [SiO_2], Oldhamit, syn [CaS], Hematit, syn [Fe_2O_3], Kalsit ($CaCO_3$), Anhidrit [$CaSO_4$], Muskovit [$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$], Albit [$Na(AlSi_3O_8)$]

Çizelge 7.10'da verilen sonuçlar karşılaştırıldığında, yakma işleminin uygulandığı süreye bağlı olarak mineral madde yapısında değişimlerin meydana geldiği görülmektedir. 5-10 mm boyut fraksiyonuna sahip olan numunenin 900°C'de 30 saniye süre ile fırında bekletilmesi sonucunda jips ve paligorskit yapılarının parçalanarak diğer mineral formlarına dönüştüğü anlaşılmaktadır. Kuvars ve muskovit yapıları ise varlığını sürdürebilmiştir. Kaolinit-montmorillonit ortak yapısı da montmorillonit-22A yapısını oluşturmuştur. Söz konusu yapısal dönüşümler sonucunda kalsiyum-magnezyum-alüminyum- silikat- hidroksit, kalsiyum karbonat, titanomagnetit ve korindon gibi yeni yapılar oluşmuştur.

Fırında bekleme süresinin 2 dakika olduğu deney sonuçlarından ele geçen numunelerde de kuvars ve muskovit yapılarının hala varlıklarını sürdürdükleri belirlenmiştir. Bu arada; kalsit, albit ve paligorskit gibi yeni mineral türlerinin

oluştuğu saptanmıştır. Ayrıca, kükürdün kalsiyum tarafından tutulduğu gösteren oldhamit mineralinin de kuvarstan sonraki en önemli inorganik yapı olduğu bulunmuştur.

Fırında bekleme süresinin 8 dakikaya yükseltilmesinin 2 dakika bekletmeye göre en belirgin etkisi, hematit mineralinin oluşmuş olmasıdır. 8 dakika sonunda belirlenen en önemli üç mineralden ikisini oksit minerallerinin oluşturmuş olması, yanmanın daha etkin gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır. Kömürün tamamen yakıldığı durumlarda ele geçen külün sadece oksit minerallerinden (SiO_2, CaO, MgO, Na_2O, K_2O, Al_2O_3, TiO_2 gibi) oluştuğu bilinmektedir [66]. Bunun sonucu olarak, kömürün 8 dakika fırında bekletilmesi, paligorskit mineralinin parçalanmasına yol açmış ve muskovit dışında kompleks bir yapı kalmamıştır.

Çizelge 7.11 : 1-3.15 mm boyut fraksiyonundaki minerallerin fırında kalma süresine göre dağılımı.

Numune	**Bulunan Mineraller (En Fazladan En Aza Sırasıyla)**
1 – 3.15 mm, Ana Numune	Kuvars [SiO_2], Jips [$(CaSO_4)2H_2O$], Montmorillonit-22A [$Na_{0.3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2\ 8H_2O$], Muskovit-1 [$KAl_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$], Enstatit [$Mg_2(Si_2O_6)$], Kaolinit-Montmorillonit [$Na_{0.3}Al_4Si_6O_{15}(OH)_6 4H_2O$
1 – 3.15 mm, 30 saniye	Kuvars [SiO_2], Montmorillonit-22A [$Na_{0.3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2\ 8H_2O$], Kalsit ($CaCO_3$), Korindon [$Al_2O_3$], Enstatit [$Mg_2(Si_2O_6)$], Muskovit-3 [$(K,Na)\ (Al,Mg,\ Fe)_2\ (Si_{3.1}\ Al_{0.9})O_{10}(OH)_2$], Kaolinit-1 [$Al_2Si_2O_5(OH)_4$]
1 – 3.15 mm, 2 dakika	Kuvars [SiO_2], Oldhamit, syn [CaS], Hematit, syn [Fe_2O_3], Korindon [Al_2O_3], Muskovit-1 [$KAl_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$], Albit, calcian, ordered [$(Na,\ Ca)Al(Si,Al)_3O_8$] Paligorskit M [$Mg_5(Si_4O_{10})_2(OH)_2(H_2O)_8$] Leonit [$K_2Mg(SO_4)_2\ 4H_2O$]
1 – 3.15 mm, 8 dakika	Kuvars [SiO_2], Oldhamit, syn [CaS], Hematite, syn [Fe_2O_3], Anhidrit [$CaSO_4$], Albit [$Na(AlSi_3O_8)$], Bloedit [$Na_2Mg(SO_4)_2(H_2O)_4$]

1-3.15 mm boyut fraksiyonunun yanma ortamında 30 saniye süreyle tutulması, ikinci önemli mineral durumundaki jips mineralinin parçalanması için yeterli olmuşken, diğer mineral türlerinin tamamı yapılarını sürdürmeye devam etmiştir. Ayrıca, kalsit mineralinin de oluştuğu tespit edilmiştir.

Bekleme süresinin 2 dakikaya yükseltilmesi, montmorillonit ve kaolinit gibi killi minerallerin parçalanmasına yol açmıştır. Kükürt ve kalsiyumun birleşmesinden meydana gelen oldhamit minerali ve bir demir oksit minerali olan hematit oluşmuştur. 2 dakika sonunda varlığı tespit edilebilen mineral sayısının işlem görmemiş ana numuneye veya diğer bekleme sürelerine göre daha fazla sayıda olduğu görülmektedir. 8 dakika sonunda ise meydana gelen parçalanmalar nedeniyle mineral çeşitliliğinde azalma meydana gelmiştir. 2 dakika sonunda hala varlığını sürdüren muskovit minerali 8 dakika sonunda ortadan kalkmıştır. Kuvars, silisyumun en kararlı haldeki oksit minerali olduğundan her durumda en önemli mineral olarak kalmaya devam etmiştir.

Çizelge 7.12 : 0.25-0.5 mm boyut fraksiyonundaki minerallerin fırında kalma süresine göre dağılımı.

Numune	**Bulunan Mineraller (En Fazladan En Aza Sırasıyla)**
0.25 – 0.5 mm, Ana Numune	Jips [$(CaSO_4)2H_2O$], Kuvars [SiO_2], Kalsit ($CaCO_3$), Muskovit-1 [$KAl_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$], İllit-2 [$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$]
0.25 – 0.5 mm, 30 saniye	Kuvars [SiO_2], Kalsiyum Sülfat [$CaSO_4$] Kalsit [$CaCO_3$], Muskovit 2 [$KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$] Kalsiyum Sülfat Hydrate [$CaSO_4$) (H_2O) Sodyum Alüminyum Silikat [$Na(AlSi_2O_6)$]
0.25 – 0.5 mm, 2 dakika	Kalsiyum Sülfat [$CaSO_4$], Kuvars [SiO_2], Kalsiyum Karbonat [$CaCO_3$] Bassanit, syn [$CaSO_4\ 0.5H_2O$] Muskovit 2 [$(K_{0.82}Na_{0.18})\ (Fe_{0.03}Al_{1.97})\ (AlSi_3)\ O_{10}\ (OH)_2$]
0.25 – 0.5 mm, 8 dakika	Kuvars [SiO_2], Oldhamit, syn [CaS], Kalsiyum Sülfat [$CaSO_4$] Hematit, syn [Fe_2O_3], Albit [$Na(AlSi_3O_8)$], Demir Magnezyum Oksit [Fe_2MgO_4] Enstatit [$Mg_2(Si_2O_6)$]

0.25-0.5 mm boyut fraksiyonunu daha büyük boyutlu fraksiyonlardan ayıran en belirgin özelliği, jips mineralinin kuvars mineralinden bile daha baskın halde olmasıdır. Yanma koşulları altında jips minerali molekül suyunu kaybederek kalsiyum sülfat yapısına dönüşmüştür. Bekleme süresinin uzunluğuna bağlı olarak büyük moleküllü mineraller ise daha küçük moleküllü minerallere dönüşmüştür. 8 dakika sonunda, kalsiyumun kükürtlü ve sülfatlı bileşikleri dışında sadece oksit minerallerine rastlanmıştır.

8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Ülkemizin önemli linyit kömürü rezervlerinden birini teşkil eden Adana Tufanbeyli linyitinin diğer linyit yataklarına göre çok yakın bir zamanda bulunmuş olması sebebiyle, bu linyit üzerinde henüz yeterince çalışma yapılamadığı ve literatürde Adana Tufanbeyli linyitinin yakıt özellikleri ve yanma karakteristikleri üzerinde kapsamlı bir çalışmanın bulunmadığı bilinmektedir.

Bu yüksek lisans tezi kapsamında, Adana-Tufanbeyli linyitinin 5 farklı boyut fraksiyonu (0.25-0.50 mm, 0.50-1 mm, 1-3.15 mm, 3.15-5 mm ve 5-10 mm) için detaylı bir karakterizasyonu yapılmış olup, yakıt özellikleri, mineral yapısı, yanma karakteristiği ve yanma reaktivitesi gibi önemli özellikleri hakkında detaylı bilgi üretilmiştir.

Her bir boyut fraksiyonunun fiziksel ve kimyasal özelliklerinin yanı sıra, 900^0C'deki yatay boru fırında farklı sürelerle bekletilmesinin linyit numunesinin özelliklerine etkileri pek çok açıdan araştırılmış ve bu özelliklerin işlem görmemiş orijinal numunedeki özellikler ile karşılaştırılması gerçekleştirilmiştir.

Farklı tane boyutlarındaki orijinal numuneye ve yatay boru fırın deneylerinden ele geçen kalıntılara uygulan kısa analiz, ısıl değer yüzey alanı ölçümü sonuçlarına göre;

- Orijinal numunede en düşük uçucu madde (%29.18) ve en yüksek kül (%38.89) içeriğinin 0.25-0.5 mm boyut fraksiyonuna ait olduğu belirlenmiştir. Tane boyutu büyüdükçe uçucu madde yüzdesinin artma eğiliminde olduğu kül yüzdesinin ise azalma eğiliminde olduğu gözlenmiştir. Boyut fraksiyonuna bağlı olarak ortaya çıkan bu tür farlılıklar, mineral maddenin belirli fraksiyonlarda daha derişik halde bulunmasından kaynaklanmıştır.
- Adana Tufanbeyli linyitine ait farklı boyut fraksiyonlarının 0.5 dakika süre ile boru fırında 900^0C'de tutulmasının kömüre olan etkisinin nem içeriğinin uzaklaşması ve kısmen uçucu giderimi ile sınırlı kaldığı belirlenmiştir. Fırında bekleme süresinin uzamasına bağlı olarak uçucu madde ve sabit

karbon içeriklerinde giderek artan azalmalar meydana gelmiştir. 32 dakika sonunda ise, büyük ölçüde külden ibaret olan bir kalıntı ele geçmiştir.

- Orijinal numunede en yüksek üst ısıl değerin 2513 cal/g ile 5-10 mm tane boyutu aralığındaki numuneye, en düşük üst ısıl değerin ise 1482 cal/g ile 0.25-0.5 mm tane boyutu aralığındaki numuneye ait olduğu bulunmuştur. Tane boyutunun küçülmesiyle yanma verimi artmış ve ısıl değerde azalmalar meydana gelmiştir. Yatay boru fırında farklı sürelerde yakılarak elde edilen yanmış/yanmamış kalıntıların üst ısıl değerleri incelendiğinde yanma süresinin uzamasıyla ısıl değerlerin azaldığı görülmektedir. Yanma süresi uzadıkça yapıdan uzaklaşan uçucu madde miktarı arttığından buna bağlı olarak da ısıl değerler azalmaktadır. En yüksek ısıl değer 2577 cal/g ile 0.5 dakika tutulmuş 5-10 mm tane boyutu aralığındaki numuneye aittir. 16 ve 32 dakika boyunca 900°C'de tutularak elde edilen kalıntıların yapısı çoğunlukla külden ibarettir ve ısıl değerleri ihmal edilecek kadar düşüktür.
- En küçük yüzey alanının 9.51 m^2/g ile 5-10 mm tane boyutu aralığındaki numuneye ait olduğu, tanecik boyutunun küçülmesiyle yüzey alanının genişlediği ve 0.25-0.5 mm tane boyutu aralığındaki numunenin 10.78 m^2/g kadarlık bir yüzey alanına sahip olduğu saptanmıştır. Farklı sürelerde termal işlem görmüş numunelerde ise yüzey alanları ile incelenen boyut fraksiyonları arasında düzenli bir ilişki bulunamamıştır.

Orijinal ve yatay boru fırından elde edilen numunelerin yanma sonuçlarına göre;

- Termal analiz yönteminin uygulanması sonucunda elde edilen yanma profillerinden (TGA, DTG, DSC, DTA eğrileri), farklı tane boyutlarındaki işlem görmemiş linyit numunelerinin ve bu numunelerin farklı sürelerle yatay boru fırında yakılması sonucunda ele geçen kalıntıların termal reaktivitleri birbirleri ile mukayese edilmiş olup; tutuşma sıcaklığı, yanmanın sona erdiği sıcaklık, en yüksek yanma hızı vb veriler elde edilerek, Adana Tufanbeyli linyitinin yanma özelikleri hakkında detaylı bilgi üretilmiştir.
- Orijinal numunelerin yanma sonuçlarında en yüksek yanma hızının 21.46 %/dk değeri ile en ince tane boyutlu fraksiyona ait olduğu görülmektedir. Tane boyutunun küçülmesi ile reaktivite giderek arttığından dm/dt (max) değerleri de yükselmiştir. Ayrıca, en yüksek yanma hızlarının gözlemlendiği

sıcaklıklar (T_{max}), tanecik boyutunun küçülmesine bağlı olarak artan reaktivite ile daha düşük sıcaklıklara kaymıştır. Küçük tane boyutlarında yanma verimlerinin düşük çıkmasının nedeni, bu tane boyutlarının mineral maddece zengin olması nedeniyle yanabilen kısmın göreceli olarak azlığından kaynaklanmıştır.

- Yatay boru fırında farklı sürelerde yakılarak elde edilen yanmış/yanmamış kalıntıların yanma sonuçları incelendiğinde tane boyutunun küçülmesiyle en yüksek yanma hızlarında yükselmeyle birlikte en yüksek yanma hızlarına ait sıcaklıklarında azalma olduğu gözlenmiştir.
- Tüm yanma sürelerinde gözlenen maksimum yanma hızları orijinal numune için gözlenen değerden düşüktür. Ayrıca yanma süresinin uzamasıyla verimin azaldığı görülmektedir. Yanma süreleri 16 ve 32 dakika olan numunelerin TG eğrileri incelendiğinde, bu numunelere ait piklerde herhangi bir değişimin olmadığı gözlenmiştir. Aynı durum DTA, DTG ve DSC eğrilerinde de görülmektedir. Yatay boru fırında 16 ve 32 dakika boyunca yanan numuneler çoğunlukla kül ihtiva etmektedir ve bu numunelere kuru hava ortamında yanma analizi uygulandığında tutuşmanın olmadığı ve yanmanın gerçekleşmediği görülmektedir. Bu nedenle herhangi bir ağırlık kaybı olmamış ve ısı alışverişi meydana gelmemiştir.

Numunelerin SEM, FTIR ve XRD sonuçlarına göre;

- Uygulanan termal işlemin linyitin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile termal reaktivitesi üzerindeki etkilerini araştırmak amacıyla gerçekleştirilmiş olan FTIR, XRD ve SEM teknikleri ile incelemeler de işlem görmüş ve işlem görmemiş numuneler arasında pek çok açıdan farklılıklar meydana geldiğini ortaya koymuştur. Her bir boyut fraksiyonunda yer alan mineraller de belirlenerek linyitin inorganik yapısı aydınlatılmıştır. Ayrıca, yakma işleminin uygulandığı süreye bağlı olarak mineral madde yapısında da değişimlerin meydana geldiği tespit edilmiştir.
- Orijinal numunede 1050 cm^{-1} civarında en yüksek absorbans değerleri gözlemlenmiş olup, söz konusu absorbans C-O-C bağlarına ait vibrasyonlardan kaynaklanmıştır. 3350-3400 cm^{-1} dalga numarası aralığında gözlemlenen absorbans ise, genellikle O-H bağlarındaki gerilmelerden kaynaklanır ve bunun nedeni kömürün nem içeriğidir.

- Farklı sürelerle uygulanan ısıl işlemler sonucunda ele geçen farklı tane boyutlarındaki katı ürünlere ait FTIR eğrilerinde orijinal numunelere göre en bariz değişimin 3350-3400 cm^{-1} aralığında olduğu söylenebilir. Bu farklılık uygulanan işlemin kömürün nemini gidermesinden kaynaklanmıştır.
- Yatay boru fırından elde edilen numunelerin SEM görüntülerine göre fırında 8 dakikalık bekleme süresi sonunda ele geçen kalıntının 30 saniye sonunda ele geçen kalıntıya göre daha parlak ve açık renkte olduğu ortaya çıkmaktadır. Bu durum, bir malzemedeki inorganik bileşenlerin oranı ile söz konusu malzemenin ışığı yansıtma özelliği arasında güçlü bir ilişki olmasından kaynaklanmaktadır.
- Orijinal numunenin farklı tane boyutlarında bulunan mineraller incelendiğinde en önemli iki mineral türünün kuvars ve jips olduğu görülmektedir. Değişik minerallerin bulunması ise farklı boyut fraksiyonlarındaki inorganik yapıların birbirinden ne kadar farklı olabileceğini ortaya koymaktadır.
- Yatay boru fırın numuneleri incelendiğinde tüm boyut fraksiyonlarının yanma ortamında 30 saniye süreyle tutulmasının önemli mineral durumundaki jips mineralinin parçalanması için yeterli olduğu gözlenmiştir. Kuvars ise silisyumun en kararlı haldeki oksit minerali olduğundan hemen her durumda en önemli mineral olarak kalmaya devam etmiştir.

Elde edilen sonuçlar, Adana Tufanbeyli linyitinin 900^0C'de 30 saniye veya 1 dakika gibi kısa sürelerle tutularak ön işlemden geçirilmesi halinde, nem içeriğinin düşmesine bağlı olarak daha yüksek sabit karbon içeriğine kavuşacağını göstermektedir. Bu durum, uygulanan termal işlemin yakıt özelliklerini az da olsa iyileştiren bir uygulama olarak önerilebileceğini göstermektedir. Ayrıca, bu çalışma kapsamında bulunmayan ve 5-10 mm'nin üzerindeki boyut fraksiyonlarının da sonraki bir çalışmada ele alınmasının yararlı olabileceği önerisi yapılabilir.

KAYNAKLAR

[1] Url-1 <*http://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/statistical-review/ statical_ review_ of_ world_energy_2013.pdf >, alındığı tarih 22.05.2014.*

[2] T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı, 2007. *Dokuzuncu kalkınma planı madencilik özel ihtisas komisyonu raporu,* Ankara.

[3] Url-2 <http://www.enerji.gov.tr/yayinlar_raporlar/Sektor_Raporu_TKI_2012. pdf >, alındığı tarih 22.05.2014

[4] Speight, J.G., 2005. *Handbook of coal analysis*, John Wiley & Sons, Inc., New York.

[5] Kök, M.V., Özbas, E., Hicyilmaz, C. and Karacan, Ö., 1997. Effect of particle size on the thermal and combustion properties of coal, *Thermochimica acta*, **302,** 125-130.

[6] Williams, A., Pourkashanian, M. and Jones, J.M., 2000. Combustion and Gasification of Coal, Taylor&Franscis, New York.

[7] Karayiğit, A.İ. and Köksoy, M., 1998. Kömür Oluşumu ve Sınıflandırılması, *Kömür, Özellikleri, Teknolojisi ve Çevre* İlişkileri, 59-70, Kural, O., Özgün Ofset Matbaacılık A.Ş., İstanbul, Türkiye.

[8] Ruiz, I.S. and Crelling, J.C., 2008, *Applied coal petrology*, Elsevier, Academic Press, Amsterdam.

[9] Karayiğit, A.İ., 1998. Kömür Petrografisi, *Kömür, Özellikleri, Teknolojisi ve Çevre* İlişkileri, 71-86, Kural, O., Özgün Ofset Matbaacılık A.Ş., İstanbul, Türkiye.

[10] Url-3 <http://www.tki.gov.tr/dosyalar/komur_petrografisi.pdf>, alındığı tarih 11.10.2010.

[11] Yaman, S. ve Küçükbayrak, S., 1998. Kömürün İçerdiği Mineral Maddenin Kömürün Kullanımına Etkileri, *Kömür, Özellikleri, Teknolojisi ve Çevre* İlişkileri, 139-148, Kural, O., Özgün Ofset Matbaacılık A.Ş., İstanbul, Türkiye.

[12] Taylor, G.H., 1998. *Organic petrology*, Gebrüder Borntraeger, Berlin.

[13] Durmaz, A., 1998. Kömürün Yanması, *Kömür, Özellikleri, Teknolojisi ve Çevre* İlişkileri, 353-394, Kural, O., Özgün Ofset Matbaacılık A.Ş., İstanbul, Türkiye.

[14] Açma, H., 1999. Kömürün mineral içeriğinin yanma özelliklerine etkisi, *Doktora Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[15] Miller, B.G., 2005. *Coal Energy Systems*, Elsevier, Academic Press, Amsterdam.

[16] Meriçboyu, A., Beker, Ü. ve Küçükbayrak, S., 1998. Kömürün Kullanımını Belirleyen Önemli Özellikleri, *Kömür, Özellikleri, Teknolojisi ve Çevre* İlişkileri, 149-164, Kural, O., Özgün Ofset Matbaacılık A.Ş., İstanbul, Türkiye.

[17] Atakül, H., Okutan, H., Arısoy, A. ve Ekinci, E., 1996. Kömür Neminin Yanmaya ve Emisyona Etkisi, *İkinci Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, İstanbul, Türkiye, 09.09-13.09.

[18] Kurose, R., Tsuji, H. and Makino, H., 2001. Effects of moisture in coal on pulverized coal combustion characteristics, *Fuel*, **80,** 1457-1465.

[19] Miller, B.G. and Tillman, D.A., 2008. *Combustion engineering issues for solid fuel systems*, Elsevier, Academic Press, Amsterdam.

[20] Erdöl, N., Çalli, L., Okutan, H., Arisoy, A. and Ekinci, E., 1999. Effect of coal moisture on particulate emission in a fixed bed combustion appliance, *Fuel Processing Technology*, **58,** 109-117.

[21] Kurose, R., Ikeda, M. and Makino, H., 2001. Combustion characteristics of high ash coal in a pulverized coal combustion, *Fuel*, **80,** 1447-1455.

[22] Mathews, J.P., Hatcher, P.G., and Scaroni, A.W., 1997. Particle size dependence of coal volatile matter: is there a non-maceral-related effect?, *Fuel*, **76,** 359-362.

[23] Saptoro, A., Yao, H.M., Tade, M.O. and Vuthaluru,H.B., 2008. Prediction of coal hydrogen content for combustion control in power utility using neural network approach, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **94,** 149-159.

[24] Smith, J.R. and Smith, J.W., 2007. A relationship between the carbon and hydrogen content of coals and their vitrinite reflectance, *International Journal of Coal Geology*, **70,** 79-86.

[25] Xu, W.C. and Kumagai, M., 2002. Nitrogen evolution during rapid hydropyrolysis of coal, *Fuel*, **81,** 2325-2334

[26] Yaman, S., Çelik, M.S. ve Küçükbayrak, S., 1998. Kömürün Kükürdünün Giderilmesi, *Kömür, Özellikleri, Teknolojisi ve Çevre* İlişkileri, 337-352, Kural, O., Özgün Ofset Matbaacılık A.Ş., İstanbul, Türkiye.

[27] Sheng, C., Xu, M., Zhang, J. and Xu, Y., 2000. Comparison of sulphur retention by coal ash in different types of combustors, *Fuel Processing Technology*, **64,** 1-11.

[28] Majumder, A.K., Jain, R., Banerjee, P. and Barnwal, J.P., 2008. Development of a new proximate analysis based correlation to predict calorific value of coal, *Fuel*, **87,** 3077-3081

[29] Huang, Y., McMullan, J.T. and Williams, B.C., 2000. Influences of coal type on the performance of a pressurised fluidised bed combustion power plant, *Fuel*, **79,** 1595-1601.

[30] Patel, S.U., Kumar, B.J., Badhe, Y.P., Sharma, B.K., Saha, S., Biswas, S., Chaudhury, A., Tambe, S.S. and Kulkarni, B.D., 2007. Estimation of gross calorific value of coals using artificial neural Networks, *Fuel*, **86,** 334-344.

[31] Durgun, D. and Genc, A., 2009. Effects of coal properties on the production rate of combustion solid residue, *Energy*, **34,** 1976-1979.

[32] Shirazi, A.R., Börtin, O., Eklund,L. and Lindqvist, O., 1995. The impact of mineral matter in coal on its combustion, and a new approach to the determination of the calorific value of coal, *Fuel*, **74,** 247-251.

[33] Akar, G., 2009. Kömür mineral madde içeriğinin yanma prosesindeki etkilerinin incelenmesi, *Doktora Tezi*, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, Türkiye.

[34] Rodrigues, C.F. and Lemos de Sousa, M.J., 2002. The measurement of coal porosity with different gases, *International Journal of Coal Geology*, **48,** 245-251.

[35] Radlinski, A.P., Mastalerz, M., Hinde, A.L., Hainbuchner, M., Rauch, H., Baron, M., Lin, J.S., Fan, L. and Thiyagarajan, P., 2004. Application of SAXS and SANS in evaluation of porosity, pore size distribution and surface area of coal, *International Journal of Coal Geology*, **59,** 245-271.

[36] Ninomiya, Y., Zhang, L., Sato, A. and Dong, Z., 2004. Influence of coal particle size on particulate matter emission and its chemical species produced during coal combustion, *Fuel Processing Technology*, **85,** 1065-1088.

[37] Kök, M.V., Özbas, E., Hicyilmaz, C. and Karacan, Ö., 1997. Effect of particle size on the thermal and combustion properties of coal, *Thermochimica Acta*, **302,** 125-130.

[38] Xiumin, J., Chuguang, Z., Che, Y., Dechang, L., Jianrong, Q. and Jubin, L., 2002. Physical structure and combustion properties of super fine pulverized coal particle, *Fuel*, **81,** 793-797.

[39] Yu, D., Xu, M., Sui, J., Liu, X., Yu, Y. and Cao, Q., 2005. Effect of coal particle size on the proximate composition and combustion properties, *Thermochimica Acta*, **439,** 103-109.

[40] Kizgut, S. and Yilmaz, S., 2003. Characterization and non-isothermal decomposition kinetics of some Turkish bituminous coals by thermal analysis, *Fuel Processing Technology*, **85,** 103-111.

[41] Milligan, J.B., Thomas, K.M. and Crelling, J.C., 1997. Temperature-programmed combustion studies of coal and maceral group concentrates, *Fuel*, **76,** 1249-1255.

[42] Sadhukhan, A.K., Gupta, P. and Saha, R.K., 2009. Characterization of porous structure of coal char from a single devolatilized coal particle: Coal combustion in a fluidized bed, *Fuel Processing Technology*, **90,** 692-700.

[43] Gündüz, T., 2002. *Termal Analiz Metotları-Instrümental Analiz*, Gazi Kitabevi, Ankara, Türkiye.

[44] Ming-gao, Y., Yan-min, Z. and Chang, L., 2009. Thermal analysis of kinetics of coal oxidation, *Procedia Earth and Planetary Science*, **1,** 341-346.

[45] Küçükbayrak, S., 1998. Kömürün Isıl Analizi, *Kömür, Özellikleri, Teknolojisi ve Çevre* İlişkileri, 113-126, Kural, O., Özgün Ofset Matbaacılık A.Ş., İstanbul, Türkiye.

[46] Saydut, A., 2005. Güneydoğu Anadolu Asfaltit ve Kömürlerinin Pirolizi ile Sıvı Yakıt Eldesi ve Karakterizasyonu, *Doktora Tezi*, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır,Türkiye.

[47] Iordanidis, A., Georgakopoulos, A., Markova, K., Filippidis, A. and Kassoli-Fournaraki, A., 2001. Application of TG-DTA to the study of Amynteon lignites, northern Greece. *Thermochimica Acta*, **371,** 137-141.

[48] Fu-min, R., Feng, Y., Ming, G. and Min, Y., 2010. Combustion characteristics of coal and refuse from passenger trains, *Waste Management*, **30,** 1196-1205.

[49] Ozbas, K.E., Hicyilmaz, C., Kök, M.V. and Bilgen, S., 2000. Effect of cleaning process on combustion characteristics of lignite, *Fuel Processing Technology*, **64,** 211-220.

[50] Yanfen, L. and Xiaoqian, M., 2010. Thermogravimetric analysis of the co-combustion of coal and paper mill sludge, *Applied Energy*, **87,** 3526-3532.

[51] Açma, H., Meriçboyu, A. and Küçükbayrak, S., 2002. Combustion reactivity of different rank coals, *Energy Conversion and Management*, **43,** 459-465.

[52] Laye, P.G., Differential Thermal Analysis and Differential Scanning Calorimetry, in *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*, 55-57,

[53] Vejahati, F., Xu, Z. and Gupta, R., 2010. Trace elements in coal: Associations with coal and minerals and their behavior during coal utilization, *Fuel*, **89,** 904-911.

[54] Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi, 2010. *Enerji Raporu*, Ankara, Türkiye.

[55] ASTM–D 5142–09. 2009, Test methods for proximate analysis of the analysis sample of coal and coke by instrumental procedures, In *Annual Book of ASTM Standards* (Vol. 05.06), West Conshohocken, PA: American Society for Testing and Materials.

[56] ASTM–D 5865–07A. 2009, Test method for gross calorific value of coal and coke, In *Annual Book of ASTM Standards* (Vol. 05.06), West Conshohocken, PA: American Society for Testing and Materials.

[57] ASTM–D 5373–08. 2009, Test methods for instrumental determination of carbon, hydrogen, and nitrogen in laboratory samples of coal, In *Annual Book of ASTM Standards* (Vol. 05.06), West Conshohocken, PA: American Society for Testing and Materials.

[58] ASTM–D 4239–08. 2009, Test methods for sulfur in the analysis sample of coal and coke using high-temperature tube furnace combustion methods, In *Annual Book of ASTM Standards* (Vol. 05.06), West Conshohocken, PA: American Society for Testing and Materials.

[59] Webb, P. A., Orr, C., 1997. Analytical methods in fine particle technology, micromeritics instrument corporation, USA, pp.60-62.

[60] Küçük, A., Kadıoğlu, Y. and Gülaboğlu, M.Ş., 2003. A study of spontaneous combustion characteristics of a Turkish lignite: particle size, moisture of coal, humidity of air, *Combustion and Flame*, **133,** 255-261.

[61] He, R., Suda, T., Fujimori, T. and Sato, J., 2003. Effects of particle sizes on transport phenomena in single char combustion, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **46,** 3619-3627.

[62] Fu, P., Hu, S., Xiang, J., Li, P., Huang, D., Jiang, L., Zhang, A. and Zhang, J., 2010. FTIR study of pyrolysis products evolving from typical agricultural residues, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **88,** 117-123

[63] El-Hendawy, A.N.A., 2006. Variation in the FTIR spectra of a biomass under impregnation carbonization and oxidation conditions, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **75,** 159-166

[64] Sharma, R.K., Wooten, J.B., Baliga, V.L. and Hajaligol, M.R., 2001. Characterization of chars from biomass-derived materials:peçtin chars, *Fuel*, **80,** 1825-1836

[65] Yaman, S. and Küçükkbayrak, S., 1997. Sulfur removal from lignite by oxydesulfurization using fly ash, *Fuel*, **76,** 73-77.

[66] Kucukbayrak, S., Ersoy, M.A., Haykiri, A.H., Guner, H., Urkan, K., Investigation of the relation between chemical composition and ash fusion temperatures for some Turkish lignites, *Fuel Science and Technology International*, **11(9**), 1231-1249, 1993

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Çağla KURT

Doğum Yeri ve Tarihi: Bursa / 02.06.1986

Adres: Başakşehir / İstanbul

Lisans Üniversite: Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği