İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KÖMÜRÜN KENDİ KENDİNE ISINMASININ VE TUTUŞMASININ MODELLENMESİ, SİMÜLASYONU VE DENEYSEL İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Burhan YÖRÜK

Makina Mühendisliği Anabilim Dalı

Makina Mühendisliği Programı

AĞUSTOS 2021

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KÖMÜRÜN KENDİ KENDİNE ISINMASININ VE TUTUŞMASININ MODELLENMESİ, SİMÜLASYONU VE DENEYSEL İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Burhan YÖRÜK
(503142014)

Makina Mühendisliği Anabilim Dalı

Makina Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ahmet ARISOY

AĞUSTOS 2021

İTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 503142014 numaralı Doktora Öğrencisi Burhan YÖRÜK, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "KÖMÜRÜN KENDİ KENDİNE ISINMASININ VE TUTUŞMASININ MODELLENMESİ, SİMÜLASYONU VE DENEYSEL İNCELENMESİ" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :	**Prof. Dr. Ahmet ARISOY** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
Jüri Üyeleri :	**Prof. Dr. Yakup Erhan BÖKE** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
	Doç. Dr. Abdullah FİŞNE İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
	Prof. Dr. Hasan Alpay HEPERKAN İstanbul Aydın Üniversitesi	.....
	Doç. Dr. Fehmi AKGÜN TÜBİTAK	.....

Teslim Tarihi : 20 Temmuz 2021
Savunma Tarihi : 24 Ağustos 2021

Aileme,

ÖNSÖZ

Kendi kendine tutuşma, uzun yıllar boyunca kömür madenleri için en tehlikeli sorun olarak karşımıza çıkmaktadır. Günümüzde teknolojik gelişmelerle paralel olarak bu gibi karmaşık olayları daha ayrıntılı inceleme ve ilgili hesaplamaları kısa sürede yapabilme şansına sahibiz.

Akademik kariyerimin şekillenmesinde ve ilerlemesinde büyük emeği olan ve hiçbir desteğini esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Ahmet ARISOY'a; deneysel çalışmalarda sayısız tecrübesini benimle paylaşan Dr. B. Basil BEAMISH'e; deney düzeneklerinin finansmanı, numunelerin temini ve analizlerindeki desteği için Doç. Dr. Abdullah FİŞNE'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Koşulsuz destekleri ve karşılıksız sevgileri için annem, babam, kardeşlerim ve dostum Ahmet ERKALP'e minnettarım.

Temmuz 2021

Burhan YÖRÜK
(Makina Yüksek Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **vii**
İÇİNDEKİLER ..... **ix**
KISALTMALAR ..... **xi**
SEMBOLLER ..... **xiii**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xv**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xvii**
ÖZET ..... **xix**
SUMMARY ..... **xxi**
1. GİRİŞ **1**
1.1 Tezin Amacı 1
1.2 Literatür Araştırması 1
1.2.1 Düşük sıcaklıklarda oksidasyon 2
1.2.2 Etki eden faktörler 3
1.2.3 Deneysel yöntemler 4
2. DENEYSEL ÇALIŞMA **7**
2.1 Numunelerin Alınması ve Saklanması 7
2.2 Numunelerin Kısa Kimyasal Analizi 7
2.3 Adyabatik Deney Düzeneği 8
2.4 R_{70} deneyi 14
2.5 Kuluçka deneyi 17
2.6 Kurutma Deney Düzeneği 19
3. MATEMATİK MODEL **23**
3.1 Korunum Denklemleri 24
3.2 Reaksiyon Kinetiği 26
3.3 Kuruma – Nem Çıkışı Kinetiği 30
3.3.1 Bağlı nem 31
3.3.2 Kütle taşınım katsayısı h_m 33
3.3.3 Kuruma için enerji dengesi 35
4. SİMÜLASYON ÇALIŞMASI **37**
4.1 Reaksiyon Kinetiği Modelinin Doğrulanması 37
4.2 Kuruma Kinetiği Modelinin Doğrulanması 38
4.3 Kömür Numunelerinin Kendi Kendine Isınmasının Simülasyonu 40
5. SONUÇLAR **49**
KAYNAKLAR **51**
EKLER **55**
ÖZGEÇMİŞ **63**

KISALTMALAR

ASTM : American Society for Testing and Materials
DSC : Differential Scanning Calorimetry
DTA : Differential Thermal Analysis
HMI : Human Machine Interface
kb : Kuru bazlı
kmmb : Kuru – mineral maddesiz bazlı
OECD : Organisation for Economic Co-operation and Development
or : Ham bazlı
PID : Proportional, Integral, Derivative
PLC : Programmable Logic Controller
SSR : Solid State Relay
TGA : Thermo-gravimetric analysis

SEMBOLLER

$\boldsymbol{\alpha}$: Kömür yatağının sıkılık derecesi [m^3/m^3]

$\boldsymbol{A}$: Pre-eksponansiyel faktör [s-1]

$\boldsymbol{A_1}$: Pre-eksponansiyel yaşlanma faktörü

$\boldsymbol{c_p}$: Özgül ısınma ısısı [J/kgK]

$\boldsymbol{C_o}$: Boyutsuz kısmi basınç

$\boldsymbol{d}$: Çap [m]

$\boldsymbol{d_h}$: Hidrolik çap [m]

$\Delta\boldsymbol{H_w}$: Buharlaşma gizli ısısı [J/kg]

$\Delta\boldsymbol{H_o}$: Oksijen – kömür reaksiyonu ısısı [J/kg]

$\boldsymbol{D_{eff}}$: Efektif difüzyon [m^2/s]

$\boldsymbol{D_{Knud}}$: Knudsen difüzyonu [m^2/s]

$\boldsymbol{\varepsilon}$: Oksidasyon için etkinlik katsayısı

$\boldsymbol{\varepsilon_2}$: Kömür buharlaşma yüzeyi oranı

$\in$: Boşluk oranı

$\boldsymbol{E}$: Aktivasyon enerjisi [J/mol]

$\boldsymbol{h_c}$: Isı taşınım katsayısı [W/m^2K]

$\boldsymbol{h_m}$: Kütle transferi katsayısı [m/s]

$\boldsymbol{k}$: Reaksiyon hızı [s^{-1}]

$\boldsymbol{k_t}$: Isıl difüzyon oranı

$\boldsymbol{\lambda}$: Isı iletim katsayısı [W/mK]

$\boldsymbol{L_o}$: Karakteristik uzunluk [m]

$\boldsymbol{M_A}$: Molar kütle [kg/mol]

$\boldsymbol{P}$: Basınç [Pa]

$\boldsymbol{\rho}$: Yoğunluk [kg/m^3]

$\boldsymbol{R}$: Kömür parçacığı yarıçapı [m]

$\boldsymbol{Re}$: Reynolds sayısı

$\boldsymbol{R_u}$: Universal gaz sabiti [J/molK]

$\boldsymbol{R_w}$: Su buharı için gaz sabiti [J/kgK]

$\boldsymbol{\sigma}$: Karakteristik buharlaşma katsayısı

$\boldsymbol{Sc}$: Schmidt sayısı

$\boldsymbol{Sh}$: Sherwood sayısı

$\boldsymbol{\tau}$: Zaman sabiti [s^{-1}]

$\boldsymbol{T}$: Sıcaklık [K]

$\boldsymbol{U}$: Boş silindirde ortalama hız [m/s]

$\boldsymbol{U_p}$: Gözenekli ortamda ortalama hız [m/s]

$\boldsymbol{V}$: Hacim [m3]

$\boldsymbol{\dot{V}}$: Gaz hızı [m/s]

$\boldsymbol{V_o}$: Boyutsuz yüzey sıcaklığı

$\boldsymbol{w}$: Nemli kömürde nem oranı [kg_w/kg_c]

$\boldsymbol{w_m}$: Kömür içerisinde monomoleküler nem oranı [kg_w/kg_c]

Alt İndisler

$\boldsymbol{c}$: Kömür

$\boldsymbol{g}$: Gaz

$\boldsymbol{o}$: Oksijen

$\boldsymbol{p}$: Gözenek

$\boldsymbol{s}$: Doymuş

$\boldsymbol{T}$: Toplam

$\boldsymbol{w}$: Su

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Numunelerin kısa analiz test sonuçları. **8**
Çizelge 2.2 : A kömürü için R_{70} deney sonucu. **15**
Çizelge 2.3 : B kömürü için R_{70} deney sonucu. **16**
Çizelge 3.1 : Doyma basıncı bağıntısı için katsayı değerleri [52]. **32**
Çizelge 4.1 : A kömürü için reaksiyon hızı katsayıları. **37**
Çizelge 4.2 : Numuneler için elde edilen ve hesaplanan reaksiyon ve kuruma kinetiği parametreleri. **43**

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Deneysel çalışmalarda kullanılan numune örneği. **7**
Şekil 2.2 : Adyabatik fırın deney düzeneği şematiği. **8**
Şekil 2.3 : Adyabatik fırın deney düzeneği. **9**
Şekil 2.4 : Reaktör. **9**
Şekil 2.5 : Kontrol ünitesi. **10**
Şekil 2.6 : PLC ladder diyagramı. **11**
Şekil 2.7 : Ana kontrol HMI ekranı. **13**
Şekil 2.8 : PID kalibrasyon ekranı. **13**
Şekil 2.9 : A kömürü için R_{70} deney grafiği. **15**
Şekil 2.10 : B kömürü için R_{70} deney grafiği. **16**
Şekil 2.11 : A kömürü için kuluçka deney sonucu. **18**
Şekil 2.12 : B kömürü için kuluçka deney sonucu. **19**
Şekil 2.13 : Kurutma deney düzeneği şematiği. **20**
Şekil 2.14 : Kurutma deney düzeneği. **21**
Şekil 2.15 : A kömürü için kurutma deney sonucu. **21**
Şekil 3.1 : Fiziksel modelin şematik gösterimi. **23**
Şekil 3.2 : Nemli bir kömürün kuluçka testi sırasında zamana bağlı sıcaklık değişimi. **28**
Şekil 3.3 : Aynı kömürün kuluçka testi için reaksiyon hızı grafiği. **28**
Şekil 3.4 : Linyitin nem içeriğine bağlı desorpsiyon ısısı [20]. **31**
Şekil 4.1 : A kömürü için R70 deneyi ile belirlenen reaksiyon hızı değişimi ile model tahmininin (önerilen teorik ifade) karşılaştırması. **38**
Şekil 4.2 : A kömürünün 80ºC'de 10 mL/dak gaz debisindeki nem oranı değişimi. **39**
Şekil 4.3 : A kömürünün 80ºC'de 10 mL/dak gaz debisinde kuruma hızı. **39**
Şekil 4.4 : A kömürü için izotermal kuruma deney sonuçları ve model tahminleri. **40**
Şekil 4.5 : Simülasyon için akış diyagramı. **42**
Şekil 4.6 : B kömürünün %9.3 nemde kuluçka testi için reaksiyon kinetiği grafiği. **43**
Şekil 4.7 : A kömürü için kuluçka deneyi model tahmini ve deney sonucu. **44**
Şekil 4.8 : B kömürü için kuluçka deneyi model tahmini ve deney sonucu. **45**
Şekil 4.9 : B kömürünün %9.3 nem oranı için kuluçka deneyi model tahmini ve deney sonucu. **45**
Şekil 4.10 : A kömürü için sıcaklık – nem ilişkisi. **46**
Şekil 4.11 : %12 nem içeren B kömürü için sıcaklık – nem ilişkisi. **47**
Şekil 4.12 : %9.3 nem içeren B kömürü için sıcaklık – nem ilişkisi. **47**
Şekil 4.13 : Farklı kömürler için yaşlanma etkisi katsayısı. **48**

KÖMÜRÜN KENDİ KENDİNE ISINMASININ VE TUTUŞMASININ MODELLENMESİ, SİMÜLASYONU VE DENEYSEL İNCELENMESİ

ÖZET

Kömürün ocak koşullarında kendi kendine ısınması, tutuşması ve yanmasının tahmin edilmesi henüz tam çözülmüş bir problem değildir. Olaya etkiyen çok sayıda parametre vardır. Özellikle kömürün kendi kendine tutuşmaya yatkınlığı/reaktivitesi ve içerisindeki mevcut orijinal nemin miktarı birinci derecede etkili parametrelerdir.

Bu tez kapsamında ocak koşullarına mümkün olduğu kadar yakın koşullarda, kömürün kendi kendine ısınması ve tutuşması teorik ve deneysel olarak incelenmiştir. Kömür içindeki nemin etkisi dâhil pek çok parametrenin etkisini göz önüne alabilen yeni bir model geliştirilmiştir.

Deneysel çalışmalar için adyabatik fırın deney düzeneği ve thermo – balance deney düzeneği imal edilmiştir. Geliştirilen kontrol algoritması ile adyabatikliğin daha kritik olduğu düşük sıcaklıklarda 0.1ºC'ye kadar adyabatik ortam elde edilmiştir.

İşletmelerin yardımıyla elde edilen ve kısa analizi yapılan numuneler üzerinde önce R_{70} ardından da kuluçka deneyleri yapılmıştır. R_{70} deneyi ile çok riskli grupta bulunduğu belirlenen A numunesinde, kuluçka deneyinde de 40 saat sonunda ısıl sürüklenme gözlemlenmiştir. Ancak riskli olduğu düşünülen B numunesinde özgün nem içeriğinin buharlaşma süreci sıcaklık artışını baskılamış ve ısıl sürüklenme gözlemlenmemiştir. Dolayısıyla kömürün içsel reaktivitesinin bir sonucu olan R_{70} deneylerinin tek başına yeterli olmadığı ve nem etkileşimlerinin derinlemesine incelenmesi gerektiği sonucuna ulaşılmıştır.

Kömürün kendi kendine tutuşmasını, oksidasyon ve buharlaşma arasındaki ısı dengesi belirler. Bu nedenle modelde reaksiyon kinetiği ve buharlaşma/nem çıkışı kinetiği ayrıntılı olarak ele alınmıştır. Fiziksel modelde, ise adyabatik fırın koşulları esas alınmıştır.

Bu çalışmada, yaşlanma etkisi dahil edilmiş yeni bir reaksiyon kinetik modeli önerilmektedir. Önerilen model için gerekli parametrelerin deneysel olarak nasıl elde edileceği 3. Bölümde ayrıntılarıyla verilmiştir. Kuruma – nem çıkışı kinetiği ifadesi ise temel kütle taşınım denklemi, monomoleküler seviyede bağlı nemi de içerecek şekilde düzenlenerek elde edilmiştir. Gerekli parametreler Reynolds sayısı sıfıra yaklaşırken bir küre etrafındaki akış için geçerli olan kütle geçişi bağıntılarıyla hesaplanmıştır.

Tezin simülasyon bölümünde, öncelikle önerilen reaksiyon kinetiği modeli, R70 deneyleri kullanılarak doğrulanmıştır. Kuruma kinetiği modelinin doğrulanması için thermo – balance deneyi ile 80ºC'de gerekli parametreler elde edilmiş, diğer sıcaklık ve debilerde modelle elde edilen sonuçlar deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Teklif edilen teorik ifadeler, deneysel olarak ölçülen veriyi oldukça başarılı bir şekilde tahmin etmiştir.

Geliştirilen simülasyon programı kömür numuneleri için yapılan kuluçka deneylerinin simülasyonu için çalıştırılmıştır. İçsel reaktivitesi oldukça yüksek olan A numunesi için modelin ısıl sürüklenme zamanı ve kendi kendine ısınma eğrisi tahmini, deneysel sonuçla oldukça uyumludur. Daha güvenli olarak tanımlanabilecek, düşük reaktiviteye ve yüksek nem içeriğine sahip B numunesinin davranışını ise model oldukça başarılı bir şekilde tahmin etmiştir.

Bu tezde önerilen model ve yöntem kullanılarak, kömürün kendi kendine tutuşma yatkınlığının belirlenmesinde en etkili yöntem olarak görülen ve haftalarca sürebilen kuluçka testleri çok kısa bir süre içerisinde tamamlanarak, simüle edilen kömür için tam bir sıcaklık – zaman değişimi elde edilebilir.

MATHEMATICAL MODELLING, SIMULATION AND EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF SELF – HEATING AND SELF – IGNITION OF COAL

SUMMARY

Self-heating and ignition behavior of coal under mine conditions is a complex phenomenon and not yet fully understood. There are many parameters that effect this behavior. Intrinsic reactivity and moisture content are the most important factors.

The aim of this study is to examine the self – heating and ignition of moist coal experimentally and theoretically. A new reaction kinetics expression has been proposed covering the whole low temperature region of coal self-heating. Also, a comprehensive evaporation/drying model has been developed and validated to express the moisture removal rate of coal during self-heating. By combining these two improvements for describing the self-heating process a more robust mathematical model has been developed.

There are many experimental methods available to assess coal spontaneous combustion propensity. Incubation test method has been adopted for benchmarking throughout the coal industry for hazard management assessment in recent years. Incubation testing can measure the time taken to reach thermal runaway for coals across the rank spectrum. Since the coal is tested in its as-received moisture state the test enables the competing effects of coal oxidation and moisture removal to be measured, in other words the on-going heat balance between these two processes as a function of time and temperature.

An experimental setup; consists of a perfectly insulated reaction vessel, an adiabatic oven, which is controlled automatically to maintain the oven temperature equal to that of coal in the reaction vessel, and a heat exchanger for preheating the gas to the oven temperature; has been constructed for his study. All heating elements, flow rates, valves are controlled with PLC and relevant data is uploaded to a computer for data logging. A heating control algorithm has been developed and maintains a ± 0.1ºC adiabatic environment for critical low temperature oxidation phase.

Self-heating of coal starts with adsorption of oxygen on the fresh coal surfaces at low temperatures. A decrease in oxidation/reaction rate is observed in the early stages of the process. Reactive sites, that adsorb oxygen, are responsible for this behavior. In weathered or pre-oxidized coals, oxygenated complexes deactivate these reactive sites. The main problem for determining the reaction rate of a moist coal is the complexity of representing active sites in the model. During the initial stages of oxidation, active sites bind the oxygen on the inner surfaces of the coal and oxygenated compounds form on the surfaces. These active sites become deactivated after prolonged contact with oxygen. This process has been represented as an ageing effect in the model.

Moisture evaporation and removal from coal structure has a strong effect on self-heating behavior of moist coal. Latent heat of evaporation absorbs heat from coal and

inhibits the temperature rise and delays or prevents the thermal runaway. Therefore it is crucial to analyze the evaporation thoroughly for a complete modelling of the self-heating of a moist coal.

In previous studies, rate of evaporation of moisture has been determined by using equilibrium moisture content with a linear function of relative humidity of the surrounding air and coal moisture content. This expression of evaporation cannot be used in modeling self-heating incubation tests since the test is performed with dry oxygen and air flow rate and particle size have not been incorporated.

In this study, a bound water resistance term has been introduced in the model for the first time by modifying the basic mass convection of moisture.

A thermo-balance and a climatic chamber are used to validate the drying kinetics model. A series of experiments have been performed changing the temperature and flow rate with the same coal.

In the first experiment, coal has been dried under 10 mL/min flow rate of nitrogen at 80ºC. Weight change of coal has been continuously recorded with a 1-minute interval. This experiment has been used to derive σ, the characteristic evaporation constant, of the model.

Temperature and gas flow rate are the key parameters for drying. Changing these parameters, two more series of experiments have been carried out with the same coal. It has been dried (at 90ºC under 10 mL/min flow rate) and (at 80ºC under 50 mL/min flow rate) to validate the temperature and flow rate dependent parameters of the model. Model predictions are found to be acceptable.

R_{70} test is used to validate the reaction kinetics model for dried coal since there are no interactions other than oxygen – coal reactions. The model predicts the experimentally measured trend perfectly.

Simulations have been carried out using an arbitrary-precision arithmetic algorithm in MATLAB for derived mathematical model. Model predictions of thermal runaway time and shape of the self-heating curve fit well with the experimental results for a highly reactive coal. However, the model predicts a moisture shoulder around 105ºC, while experimental results show that this shoulder is around 95ºC. When the coal temperature reaches this value, the sample begins to lose heat with increasing evaporation and the temperature stays at that level for almost a day.

The moisture shoulder temperature is difficult to predict due to the highly nonlinear nature of kinetic rate terms. A slight change on the rates has significant impact on heat balance between oxidation and evaporation which is directly related to this temperature. For highly reactive, low rank coals, rate coefficients should be determined more precisely.

To highlight this behavior, a less reactive high moisture containing coal sample has been investigated. The self-heating incubation test result records that temperature increases to a maximum of 63.9ºC, then no thermal runaway occurs, even after 90 hours. The model predicts this behavior very well.

This new model provides a better theoretical understanding of the self-heating incubation behaviour of moist coal. The first and main improvement in the model is related to the reaction kinetics of the moist coal oxidation. This new reaction kinetics model considers both incubation (slow self-heating with time) and the fast initial oxidation phases. Both these spontaneous combustion phases are controlled by the

intrinsic coal reactivity and moisture heat balance. As such, moist coal reactivity depends on the moisture present in the coal (both in the pore spaces and on the internal pore surfaces) and more importantly it depends on the moisture removal/drying rate. Reactivity increases with the drying rate of moist coal. Hence, a fast dried coal sample has a higher reactivity than a slow dried coal sample. This implies realistic moist coal spontaneous combustion propensity can only be measured by tests conducted on the coal in its as-received moisture state.

The other important improvement in the model concerns evaporation and moisture removal from the moist coal, which creates a heat loss mechanism that determines the moist coal self-heating behaviour. When the evaporation rate is too high during the incubation period, the moist coal cannot reach the thermal runaway state

The new model produces accurate simulations of the self-heating behaviour of both dry and moist coal. It can be used to determine if thermal runaway is possible and in what timeframe it occurs. This has been validated from adiabatic testing results for different coals.

An additional benefit of the new model is that it can be used to shorten the duration of present incubation testing, since these can often take several days or even weeks to reach completion. Once the self-heating of the sample reaches the moisture shoulder phase, the oven temperature can be set to maintain a slightly elevated temperature, thus shortening the drying time of this phase. The last section of the test through to thermal runaway can then be completed by switching the oven back to adiabatic tracking conditions. The results obtained from the first and last stage of the experiment can then be fed into the model to produce the entire time-temperature history of the coal self-heating.

1. GİRİŞ

1.1 Tezin Amacı

Kömür, geçmişte olduğu gibi günümüz endüstriyel toplumu için de önemli enerji kaynaklarından birisi olmayı sürdürmektedir. Yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilgi günden güne artsa da; kömür, günümüz birincil enerji arzında % 28'lik payıyla petrolden sonra en çok kullanılan enerji kaynağıdır [1]. Enerji tüketimi için yapılan tahminler, 2050 yılına kadar özellikle OECD üyesi olmayan ülkelerin artan enerji ihtiyaçlarıyla paralel olarak kömür kullanımında artış öngörmektedir [2].

Kömür üretiminde karşılaşılan en önemli güvenlik sorunu gerek açık işletmecilikte gerekse yeraltı işletmeciliğinde, kömürün kendi kendine tutuşmasıdır. İstenmeyen bu durumun öngörülmesi ve önlenmesi üzerine yapılacak çalışmaların hem ekonomik açıdan hem de güvenlik açısından önemli olduğu düşünülmektedir.

Kömürün ocak koşullarında kendi kendine ısınması, tutuşması ve yanmasının tahmin edilmesi henüz tam çözülmüş bir problem değildir. Olaya etkiyen çok sayıda parametre vardır. Özellikle kömürün kendi kendine tutuşmaya yatkınlığı/reaktivitesi ve içerisindeki mevcut orijinal nemin miktarı birinci derecede etkili parametrelerdir.

Bu tez kapsamında ocak koşullarına mümkün olduğu kadar yakın koşullarda, kömürün kendi kendine ısınması ve tutuşması teorik ve deneysel olarak incelenmiştir. Kömür içindeki nemin etkisi dâhil pek çok parametrenin etkisini göz önüne alabilen yeni bir model geliştirilmiştir. Bu model özellikle nemli kömürün kendi kendine tutuşma zamanını öngörebilecek kabiliyettedir. Bu sayede güvenli yeraltı kömür işletmeciliğine önemli bir katkı getirilmiştir.

1.2 Literatür Araştırması

Oksijen, hidrojen, azot ve kükürt gibi elementlerle karbonun oluşturduğu fonksiyonel gruplar ve kimyasal bağlar, kömürü kompleks bir organik moleküle dönüştürür. Kömürün kendi kendine ısınması ve tutuşmasında en önemli proses ise bu kompleks molekülün düşük sıcaklıklardaki oksidasyonudur. Oksijenin gözeneklerde taşınması,

adsorpsiyonu ve çeşitli bileşikler oluşturması bu prosesi daha karmaşık hale getirmektedir [3, 4].

1.2.1 Düşük sıcaklıklarda oksidasyon

Kömür – oksijen bileşimi teorisi, kendi kendine ısınma mekanizmasının açıklanmasında günümüzde geniş çapta kabul görmüştür. Bu teoriye göre kömür – oksijen reaksiyonu; fiziksel absorpsiyon, kimyasal adsorpsiyon ve kimyasal reaksiyon aşamalarından oluşur. Fiziksel absorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon düşük sıcaklıklarda ısı üretiminde etkilidir. Oksijenle temas eden kömür yüzeyinde adsorpsiyon sonucu, aldehit, metoksil, alkil, hipoalkil grupları gibi çeşitli aktif gruplar oluşur. Bu gruplar oluşurken çevreye ısı verilir [5].

Kömürün düşük sıcaklıklardaki oksidasyonu 20. yüzyıl başlarında incelenmeye başlanmıştır. Genel olarak deneysel yöntemlere dayanan bu çalışmalara örnek olarak Scott ve Jones'un 1937'deki çalışması verilebilir [6]. Bu çalışmada 100^{o}C gibi nispeten yüksek bir başlangıç sıcaklığı seçilmiş ve 3 gün boyunca oksidasyon sonucu ulaşılan sıcaklık ile tüketilen oksijen ve üretilen karbondioksit ve karbonmonoksit miktarları ölçülmüştür. Gaz ölçümüne dayanan benzer çalışmalar sonucunda, düşük sıcaklıklarda oksidasyonla üretilen karbonmonoksitin kömürün kendi kendine tutuşmasının önceden saptanmasında en etkili parametre olduğu sonucuna varılmıştır [7].

Reaksiyon kinetiğinin ifade edilmesi ile ilgili erken dönem çalışmaları Schmidt - Elder denklemi ve Elovich denklemi üzerinde yoğunlaşmıştır [8, 9]. Ancak bu iki denklemin de daha düşük sıcaklıklar ve oksijen difüzyonunun çok sınırlı kaldığı durumlarda, deneysel verilerle tam uyum göstermediği anlaşılmıştır [10, 11]. Kömür sıcaklığının yükselmesiyle birlikte kimyasal adsorpsiyon başlar. Fiziksel absorpsiyon tersinirken, kimyasal adsorpsiyon tersinmezdir. Bu yüzden kömürün oksidasyonu daha yüksek sıcaklıklarda Elovich ifadesine uymaya başlamaktadır [12].Bunun sonucu olarak özellikle kömür yığınlarının modellenmesinde Arrhenius denklemi reaksiyon hızı ifadesi için kullanılmıştır [11, 13, 14]. Yakın dönemde ise Arısoy ve Beamish (2015), oksidasyonun nonlineer yapısından dolayı Arrhenius formunun düşük sıcaklık oksidasyonu için uygun olmadığı, bu prosesin 6. dereceden bir polinomla ifade edilmesi gerektiğini göstermişlerdir [15].

Kendi kendine tutuşmanın modellenmesinde en temel ve basit yaklaşım Frank-Kamenetskii teorisidir [16]. Bu teoride kuru kömür; tek boyutlu ve taşınım ihmal edilmiş bir fiziksel domainde Arrhenius formuyla ifade edilen bir reaksiyona uğramaktadır.

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x}\right) + QAexp\left[-\frac{E}{RT}\right] \quad (1.1)$$

Bu denklemin sürekli rejimde boyutsuz çözümüyle Frank-Kamenetskii (F-K) parametresi elde edilmiştir. Bu denklem, kendi kendine tutuşmanın analitik olarak çözülebileceği tek modelidir. Buradan elde edilecek parametre, seçilen geometri için kritik değerden büyükse, sistem güvensizdir ve kendi kendine tutuşma görülecektir.

Frank-Kamenetskii teorisi, düşük sıcaklıktaki oksidasyon için önemli olarak görülen, gazdaki oksijen konsantrasyonu, taşınım, buharlaşma – yoğuşma, oksijenin ve nemin difüzyonu, adsorpsiyonu gibi birçok faktörü içermemektedir [14].

1.2.2 Etki eden faktörler

1994'e kadar geliştirilen modellerde bu yaklaşım sürdürülmüştür. Modeller ya reaksiyon hızı kontrollü ya da difüzyon hızı kontrollü olarak geliştirilmiştir. Ancak kömürün kendi kendine tutuşması, kömürdeki ısı üretimi ile ısı kaybı dengesinin bir sonucudur. Isı üretiminin ısı kaybından baskın olması kömür sıcaklığının artışı ile sonuçlanır. Isı kaybında etkili en önemli parametre ise buharlaşmadır. Kömürde nem etkileşimleri birçok araştırmacı tarafından çalışılmıştır [17–22]. Akgün ve Arısoy (1994) yaptıkları çalışmada bu iki faktörle birlikte buharlaşmayı modelleyerek nemli kömürler için uygulamışlardır [11].

Kömürün nem gibi içsel özellikleri kendi kendine ısınmasında ve tutuşmasında en belirleyici faktördür. Nemin yanında mineral içeriği kömürün ısıl iletkenliğini artırarak ısıl dağılımı etkiler ve oksijen adsorpsiyonunu sınırlandırabilir [23].

Pirit içeriği ise diğer minerallere göre farklı davranış göstermektedir. Arısoy ve Beamish (2015) yaptıkları çalışmalarda nemli kömürde piritin hızlı bir ısıl sürüklenmeye neden olduğunu göstermişlerdir [24]. Burada piritin cinsi ve kömür içinde dağılımı önemlidir. Kuru kömürde bu etki görülmemektedir.

Kömürün kimyasal bileşimi, oksijen adsorpsiyonunu ve bazı organik bileşiklerle reaksiyonunu doğrudan etkilediği için önemli bir parametre olarak düşünülebilir.

Kömürün rankının artması ile aromatik bileşimler ve sabit karbon artar. Buna karşılık rankın düşmesi alkil, hidroksil, karboksil gibi aromatik olmayan grupların artması, bunun sonucunda da oksijenin daha kolay bağlanması demektir. Bu yüzden düşük ranklı kömürler kendi kendine tutuşmaya daha yatkındır [25, 26].

1.2.3 Deneysel yöntemler

Kömürün kendi kendine tutuşma yatkınlığının belirlenmesi için birçok deneysel yöntem geliştirilmiştir. Bunları büyük ölçekli ve küçük ölçekli deneyler olarak 2 kategoriye indirgemek mümkündür. Büyük ölçekli deneyler zorluk ve maliyet gibi nedenlerle çok tercih edilmemektedir [27].

Küçük ölçekli deneyler ise kimyasal bileşim analizleri, termokinetik yöntemler ve fırın içerisinde kontrollü oksidasyon yöntemleri olarak sınıflandırılabilir. Kimyasal bileşim analizleri genel olarak kömür içerisindeki elementlerin, yapıların ya da yüzey özelliklerinin belirlenmesinde etkilidir. Ancak bu yöntemle kendi kendine tutuşma için tutarlı bir sınıflandırma yapılamaz [26].

DTA, DSC, TGA gibi termokinetik yöntemler ise kömürün düşük sıcaklıklardaki oksidasyon kinetiğinin belirlenmesinde sıkça kullanılmaktadır [3]. Ancak bu yöntemlerin de etkili faktörlerin çoğunu dikkate alma kapasitesi olmadığından, maden koşullarında kömürün kendi kendine tutuşma davranışının belirlenmesinde doğru sonuçlar vermeleri beklenemez.

Fırın içerisinde kontrollü oksidasyon yöntemlerinden kesişim noktası sıcaklığı testi, adyabatik fırın testi ve tel sepet testi literatürde en çok kullanılan yöntemlerdir. Kesişim noktası testi, sabit bir oranda sıcaklığı artırılan fırında bulunan kömürün sıcaklığının oksidasyon sonrasında fırın sıcaklığını yakaladığı noktanın belirlenmesi ilkesine dayanır. Birçok araştırmacı bu yöntemi kendi kendine tutuşma yatkınlığının belirlenmesinde kullanmıştır [28–32].

Tel sepet testi ise kendi kendine ısınma yatkınlığı olan maddelerin depolanması ve taşınmasında gerekli olan standartlar için kullanılan bir yöntemdir (EN15188, VDI2263, vb.). Bu test sabit bir fırın sıcaklığında yapılır ve sepet içerisindeki poroz malzemenin merkez sıcaklığının fırın sıcaklığıyla kıyaslanması ilkesine dayanmaktadır. Dolayısıyla kömürün ısınma geçmişi ve davranışı hakkında bir bilgi vermez [33].

Adyabatik fırın testleri Humphreys (1979)'den başlayarak son yıllarda düşük sıcaklıklarda kömürün oksidasyonu ve kendi kendine tutuşma yatkınlığının belirlenmesinde geniş bir uygulama alanı bulmuştur [26, 34, 35]. Burada sabit bir debiyle beslenen oksijen kömürün oksidasyonuna neden olmaktadır. Adyabatik koşullar nedeni ile kuru kömürle yapılan R_{70} testlerinde açığa çıkan ısı kömür sıcaklığını artırmaktadır. Nemli kömürle yapılan kuluçka testlerinde ise açığa çıkan ısı aynı zamanda nemin buharlaşmasında kullanılmaktadır. Dolayısıyla gerek düşük sıcaklık bölgesini içermesi, gerekse kendi kendine ısınma davranışını göstermesi bakımından adyabatik testler literatürde oldukça kabul görmüştür [14, 35–38].

2. DENEYSEL ÇALIŞMA

2.1 Numunelerin Alınması ve Saklanması

Deneylerde standartlara uygun olarak temin edilen karot numuneleri kullanılmıştır. Karot halindeki kömür numuneleri, deneyler için gereken yaklaşık 1 kg'lık uygun parçalara ayrılmıştır. Numuneler maden işletmelerinin yardımıyla temin edilmiştir.

Numuneler alınırken; karotiyerden çıkan sağlam en az 30 cm uzunluğunda bir karot parçası seçilir ve karotun üstü temizlenerek paketlemeye hazır hale getirilir. Daha sonra numunenin bütün yüzeyleri streç film tabakası ve alüminyum folyo ile sıkıca sarılır. Alüminyum folyo tabakasının üstü koli bandı ile tamamen hava geçirmez bir katman oluşturmak üzere sağlamlaştırılır (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 : Deneysel çalışmalarda kullanılan numune örneği.

Bu şekilde hazırlanan numuneler sondaj sahasındaki şantiyede soğuk bir ortamda saklanmalıdır. Laboratuvara ulaşan numuneler deney yapılacak zamana kadar derin dondurucuda -18ºC sıcaklıkta bekletilmiştir.

2.2 Numunelerin Kısa Kimyasal Analizi

Sondajlardan alınan numunelerin nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon değerleri İTÜ Maden Mühendisliği Bölümü, Maden Havalandırması ve İş Güvenliği Laboratuvarında yapılmıştır.

Numunelerin analize hazırlanması ve analizler "ASTM D2013/D2013M-12; D3173-11; D3174-12; D3175-11" standartlarına göre yapılmıştır. Söz konusu analizler için ilk olarak numuneler çeneli kırıcıda 1 cm boyutuna kadar kırılır. Sonra etüvde 107°C'de ısıtılarak ±0,10 okuma aralığına gelene kadar nem analizi yapılır. Numuneler 250 µm altına öğütülür ve örnek kaplarının kapakları kapalı olacak şekilde 950°C'de 7 dakika yakılarak (oksijensiz ortamda) uçucu madde değerleri hesaplanır. Kül analizi için örnekler bir saat 500°C de ve iki saat 750°C' de yakılarak (oksijenli ortamda) ±0,10 okuma aralığına gelene kadar kül değerleri hesaplanır. Nem, kül ve uçucu madde değerleri ağırlıkça yüzde olarak verilir ve toplamları yüzden çıkarılarak sabit karbon değeri hesaplanır. Bu tez çalışmasında kullanılan kömür numunelerinin kısa analiz sonuçları Çizelge 2.1'de verilmiştir.

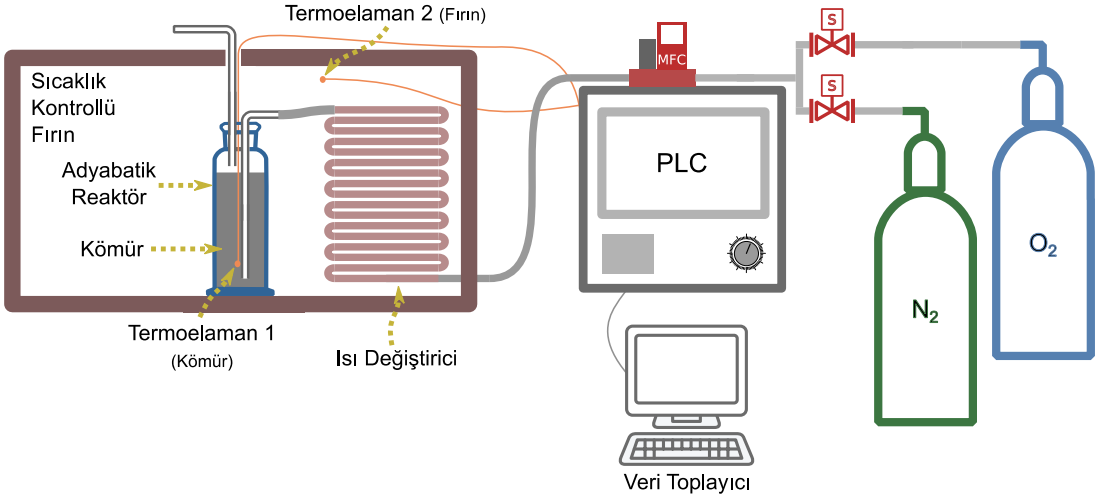
Çizelge 2.1 : Numunelerin kısa analiz test sonuçları.

Numune	Nem (%, or)	Kül (%, kb)	Uçucu Madde (%, kmmb)	ASTM Rankı
Kömür A	30	24.4	49.2	subC
Kömür B	12	4.5	36.7	hvCb

or: *ham bazlı;* ***kb:*** *kuru bazlı;* ***kmmb:*** *kuru – mineral maddesiz bazlı*

2.3 Adyabatik Deney Düzeneği

Adyabatik test metotları, kömürün kendi kendine tutuşma yatkınlığının incelenmesinde standart haline gelmiş yöntemlerdir [14]. Bu çalışmada kullanılan adyabatik fırın deney düzeneği Şekil 2.2 ve Şekil 2.3'de gösterilmiştir.



Şekil 2.2 : Adyabatik fırın deney düzeneği şematiği.

Deney düzeneği genel hatlarıyla; iyi yalıtılmış bir reaktörden, bir fırından, reaktöre beslenen gazı kömür sıcaklığına getirebilmek için ön ısıtma yapan bir ısı değiştiriciden ve bütün sistemi hassas bir şekilde kontrol eden bir kontrol ünitesinden oluşmaktadır.



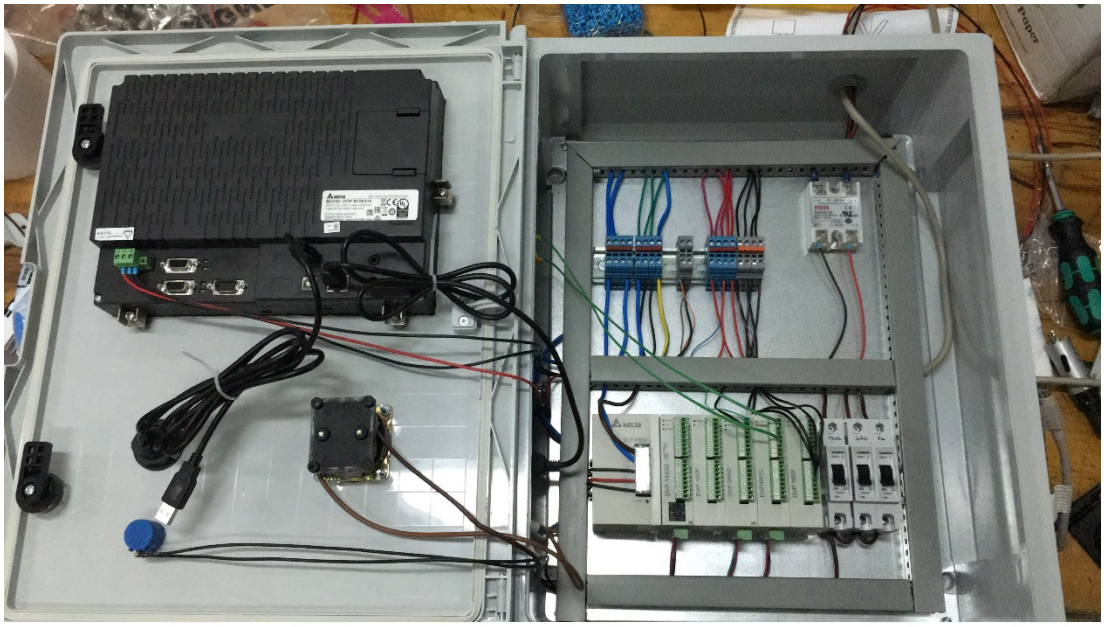
Şekil 2.3 : Adyabatik fırın deney düzeneği.

Kömürün düşük sıcaklıklarda ve adyabatik bir ortamda oksidasyonunu sağlamak için iletim, taşınım ve ışınımla ısı kayıp ve kazançlarının engellenmesi gerekmektedir. Bu amaçla; yansıtıcı yüzeylere sahip, cidarlar arası vakumla yalıtılmış, çift cidarlı, cam bir termos şişesi reaktör olarak kullanılmıştır (Şekil 2.4). Oksijen ise yeterince uzun (yaklaşık 16 m), bakır borudan imal edilmiş sarmal bir ısı değiştiriciden geçip kömür sıcaklığına ulaştıktan sonra reaktöre beslenmektedir. Fırın sıcaklığı da anlık olarak kömür sıcaklığını takip etmekte ve böylece kömürün çevreye ısı kaybı veya çevreden ısı kazancı engellenmiş olmaktadır.



Şekil 2.4 : Reaktör.

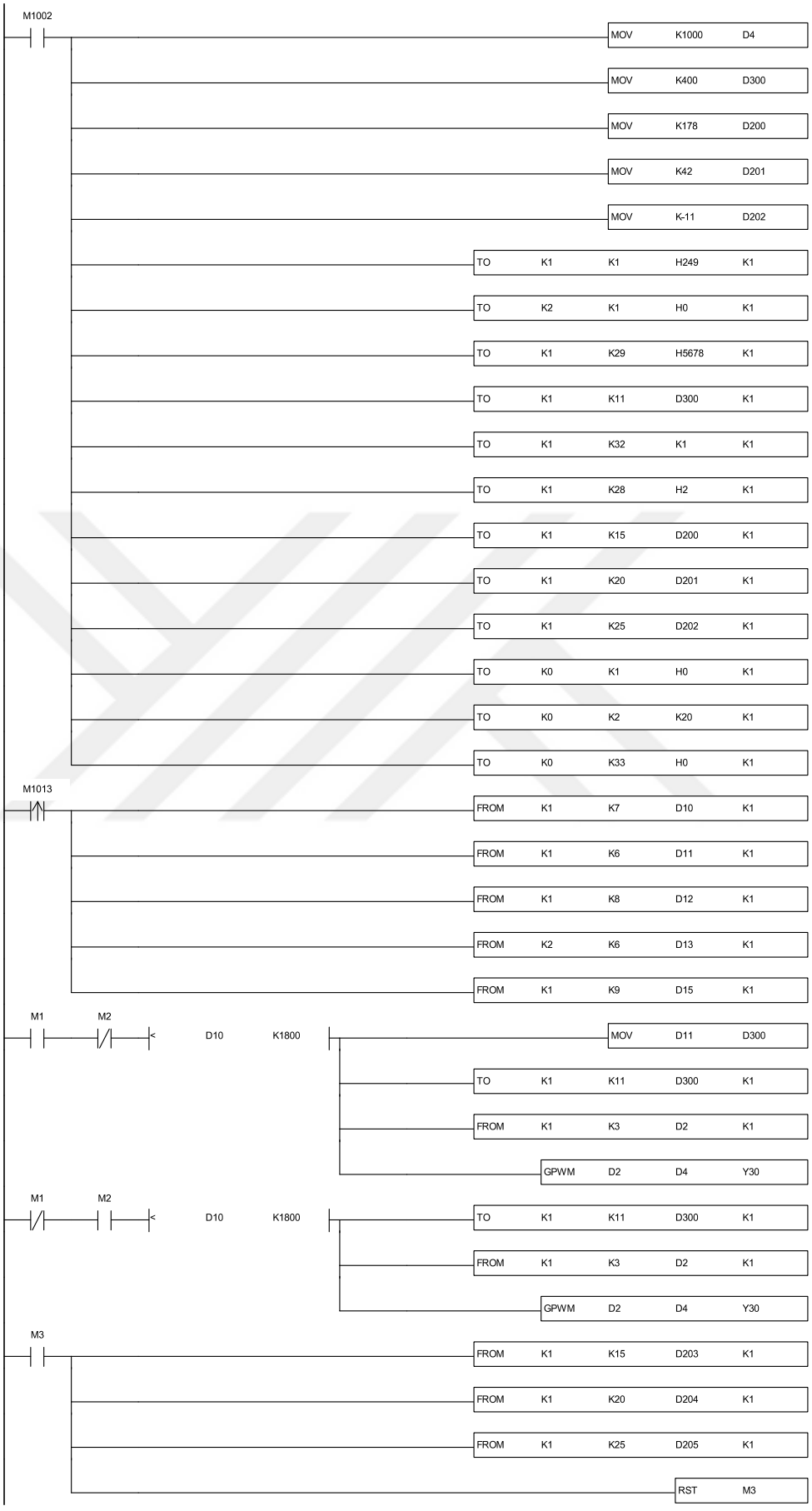
Adyabatik test yöntemlerinde doğruluğu etkileyen en önemli faktör bütün sıcaklıkların hassas bir şekilde kontrol edilmesi gerekliliğidir. Bu çalışma için geliştirilen kontrol ünitesi Şekil 2.5'de görülebilir. Kontrol ünitesi genel hatlarıyla işlemci, röle ve transistor giriş – çıkış, sıcaklık giriş ve analog giriş – çıkış birimlerinden oluşmaktadır. Isıtıcı gücü SSR modülü ile kontrol edilmektedir. Data toplama ve ara yüz bağlantıları ise insan – makine ara yüzü (HMI) cihazıyla yapılmaktadır.



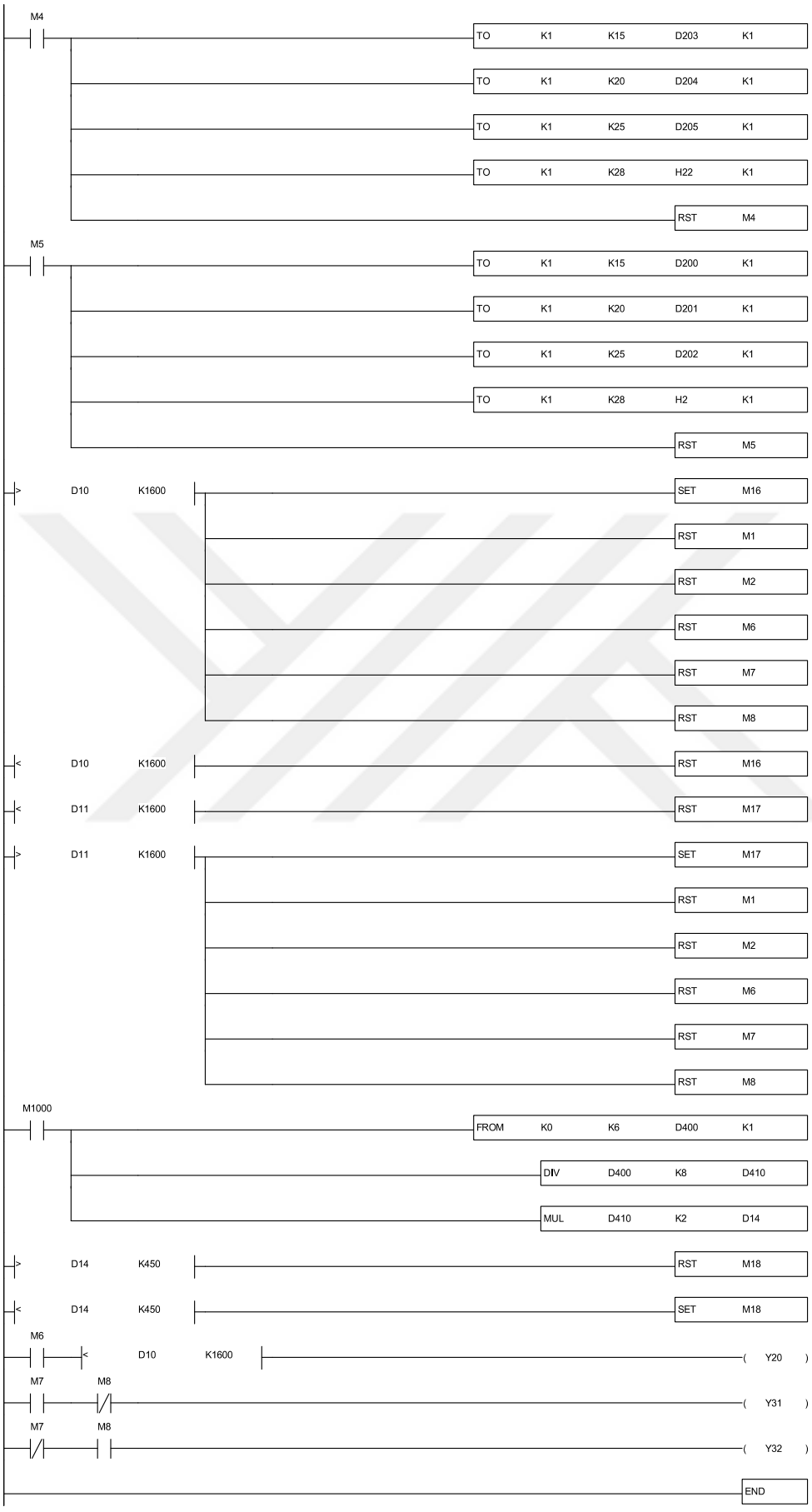
Şekil 2.5 : Kontrol ünitesi.

Geliştirilen fırın otomasyonu temel olarak ısıtma modu ve adyabatik moddan oluşmaktadır. Adyabatik mod ve ısıtma modu Şekil 2.6'da verilen ladder diyagramından da görüleceği üzere sırasıyla mühürlenmiş M1 ve M2 kontakları ile kontrol edilmektedir. Her iki modda kapatılan kontak Y30 çıkışını aktifleştirmektedir. Bu çıkış ısıtıcıları kontrol eden katı hal rölesi için PWM sinyali üretmektedir.

Fırın sıcaklık kontrolü için M3, M4 ve M5 blokları ile gösterilen bir PID algoritması geliştirilmiştir (Şekil 2.6). Burada 3 farklı karakteristik durumdan söz edilebilir. Birinci durumda hedef sıcaklık sabittir. Fırın ısıtma modunda belirlenen deney başlangıç sıcaklığına ulaşmalıdır. Bu aşama için sıcaklık stabilitesi ve hassasiyeti çok önemli değildir. Adyabatik mod giriş değeri olarak sabit bir sıcaklık yerine dinamik olarak değişen kömür sıcaklığını kullanmaktadır. Deney başlangıcı ise deney doğruluğu için en kritik safhadır. Bu aşamada sıcaklık değişimi fazla değildir. Ancak fırın sıcaklığının kömür sıcaklığından az da olsa sapması, kömür için adyabatik ortam



Şekil 2.6 : PLC ladder diyagramı.

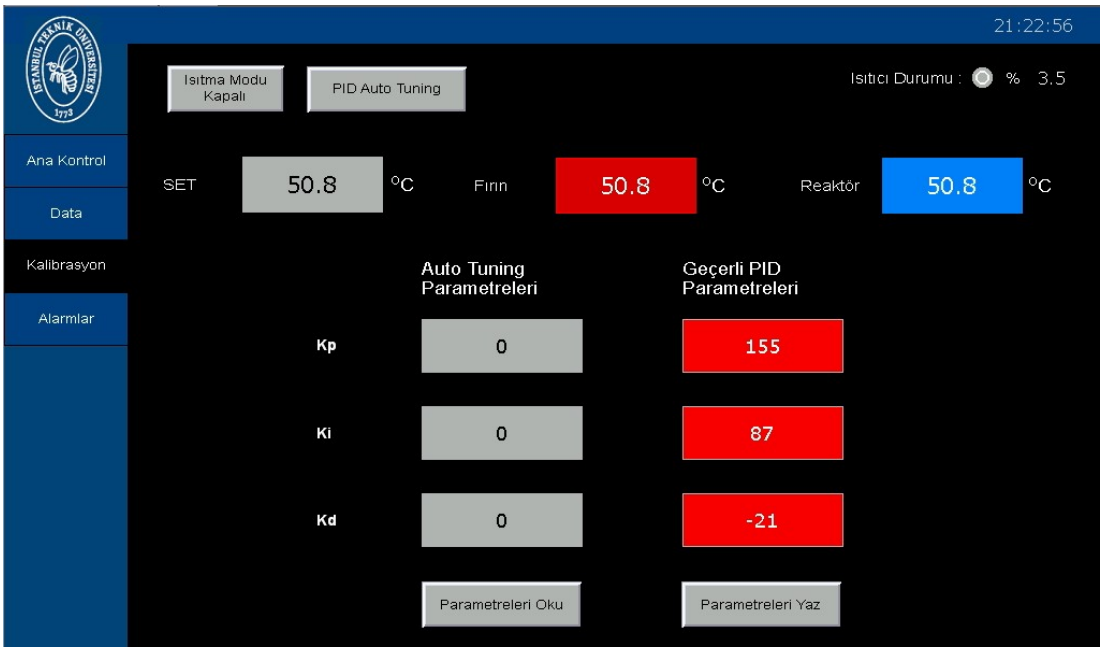


Şekil 2.6 (devam) : PLC ladder diyagramı.

şartını bozmaktadır. Dolayısıyla seçilecek PID parametreleri hataya hızlı tepki verirken hedef sıcaklık etrafında salınım yapmak yerine stabiliteyi hedeflemelidir. Son aşama ise sıcaklıkta hızlı bir değişimin gözlemlendiği, ısıl sürüklenmeye yakın aşamadır. Burada adyabatik durumun korunması için fırın hataya hızlı tepki vermek zorundadır. Adyabatik moddaki bu iki farklı hedef sıcaklık karakteristiği deneyin farklı aşamaları için farklı PID parametreleri kullanılması ihtiyacı doğurmaktadır. PID ve ana kontrol için tasarlanan HMI ekranları Şekil 2.7 ve Şekil 2.8'de gösterilmiştir.



Şekil 2.7 : Ana kontrol HMI ekranı.



Şekil 2.8 : PID kalibrasyon ekranı.

Ana kontrol ekranında ısıtma ve adyabatik modlar arasında geçiş yapılabilir, oksijen ve azot akışını kontrol eden selenoid vanalar ve kütlesel akış kontrolörü kumanda edilebilir. Kalibrasyon ekranı ise PID parametrelerinin otomatik olarak belirlenmesi ve deneyin farklı aşamaları için farklı parametreler kullanılmasına imkân sağlamaktadır.

Deney düzeneğinde sıcaklıklar için ölçüm belirsizliği, K tipi termoeleman ve PLC sıcaklık modülü ile 1.5ºC + %0.2; gaz debisi, ALICAT MC-100SCCM kütlesel debi kontrolörü ile okunan değerin %0.8'i + ölçüm aralığının %0.2'si (50 mL/dak debi için toplam 0.5 mL/dak) olarak verilebilir.

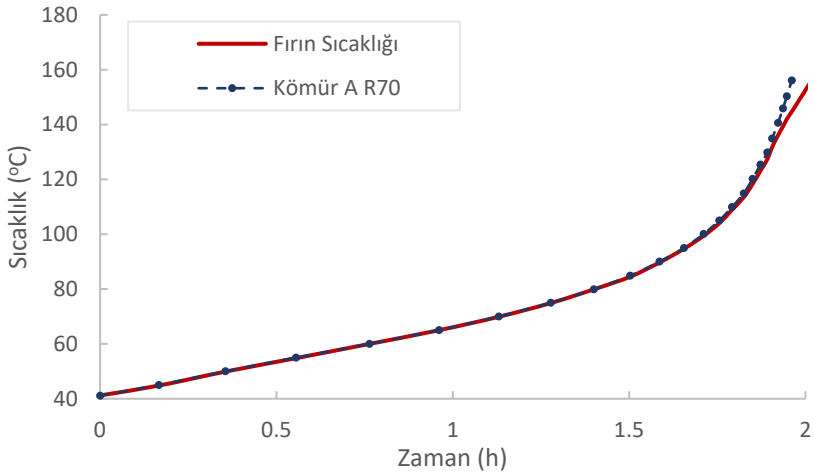
2.4 R_{70} deneyi

R_{70} kendi kendine ısınma indeksi, Avustralya kömür endüstrisi tarafından 1979'dan beri kömürün kendi kendine tutuşmasının değerlendirilmesinde standart bir parametre olarak kullanılmaktadır [14, 34].

Standart R_{70} testi için 200 μm'den daha küçük parçacık boyutuna kırılmış kömür örnekleri 110ºC'de azot ortamında kurutulur. Kömür soğutulduktan sonra adyabatik fırına transfer edilir, reaksiyon şişesine konur. Kömür sıcaklığı azot atmosferinde 40ºC'de stabilize edildikten sonra fırın adyabatik moda alınır ve 50 mL/dak debi ile reaktöre oksijen beslenir. Fırın sıcaklığı, oksidasyon sonrası yükselen kömür sıcaklığını hassas olarak takip eder. Kömür sıcaklığı 180ºC'ye ulaştığında ise oksijen beslemesi kesilerek deney sonlandırılır. Deney düzeneğinde tüm ısıtma elemanları, debiler ve vanalar PLC ile kontrol edilir ve bütün elde edilen data yorumlanmak üzere bir veri toplayıcı bilgisayara transfer edilir [35]. R70 test metodu; kömürün kendi kendine tutuşma yatkınlığının belirlenmesinde düşük sıcaklık bölgesinin kullanıldığı tek metottur [15].

Bu çalışmada ele alınan kömürlerin kendi kendine tutuşma yatkınlıklarının belirlenmesinde R_{70} testleri kullanılmıştır. Şekil 2.9, Şekil 2.10, Çizelge 2.2 ve Çizelge 2.3'de bu çalışmada ele alınan numuneler için R_{70} deney sonucu görülmektedir.

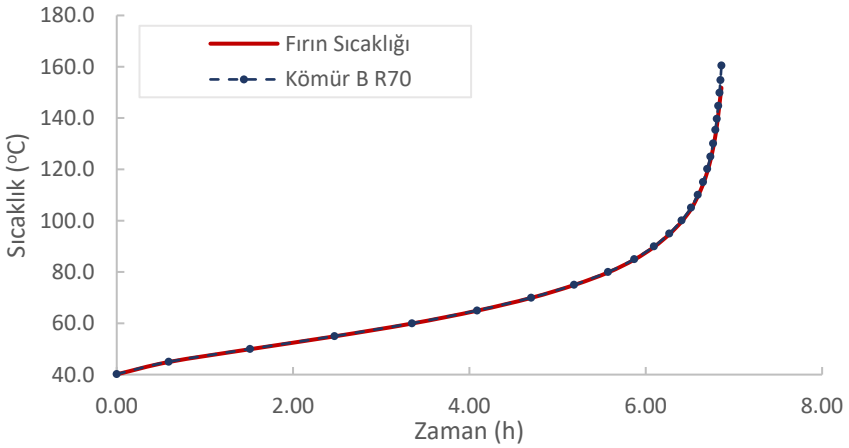
A kömürü Çizelge 2.2'den görüleceği üzere 41.1ºC'den 70ºC'ye 1.130556 saatte (67.83 dakika) ulaşmıştır. Buradan kömürün R_{70} indeksi 25.56 ºC/h olarak hesaplanabilir.



Şekil 2.9 : A kömürü için R_{70} deney grafiği.

Çizelge 2.2 : A kömürü için R_{70} deney sonucu.

Zaman (h)	**Kömür Sıcaklığı (°C)**	**Fırın Sıcaklığı (°C)**
0	41.1	41.2
0.17	45	44.8
0.36	50	49.9
0.56	55	54.8
0.76	60	60
0.96	65	65
1.13	70	69.9
1.28	75	74.9
1.40	79.9	79.9
1.50	84.9	84.5
1.59	90	89.7
1.66	95	94.7
1.71	100.1	99.4
1.76	105	104
1.79	109.9	108.9
1.83	114.9	113.5
1.85	120.2	118.3
1.87	125.4	123.1
1.89	129.8	127.3
1.91	134.9	131.8
1.92	140.6	136.1
1.94	145.9	139.3
1.95	150.3	142
1.96	156.1	144.7
1.97	161	146.9
1.98	165.9	149.2
1.99	171.2	151.4
2.00	175.5	153.2
2.01	180.1	154.8



Şekil 2.10 : B kömürü için R_{70} deney grafiği.

Çizelge 2.3 : B kömürü için R_{70} deney sonucu.

Zaman (h)	**Kömür Sıcaklığı (ºC)**	**Fırın Sıcaklığı (ºC)**
0.00	40.2	40.1
0.59	45.0	44.9
1.51	50.0	49.9
2.47	55.0	54.9
3.35	60.0	59.9
4.09	65.0	64.9
4.70	70.0	69.9
5.19	75.0	74.9
5.57	80.0	79.8
5.87	85.0	84.8
6.09	90.0	89.7
6.27	95.0	94.7
6.41	100.1	99.6
6.51	105.1	104.5
6.59	110.1	109.4
6.65	115.1	114.2
6.70	120.2	119.0
6.73	125.0	123.5
6.76	130.1	128.3
6.79	135.4	133.0
6.81	139.7	136.8
6.82	144.8	141.3
6.84	149.9	145.5
6.85	154.8	148.7
6.86	160.5	151.8

B kömürünün R_{70} indeksi ise benzer yöntemle 6.34 ºC/h olarak bulunur. Literatürde yer alan sınıflandırmalara göre her iki numune de yüksek risk grubuna girmektedir [39, 40].

R_{70} testi, öğütülmüş kuru kömürle ve adyabatik şartlarda yapıldığı için elde edilen sonuç doğrudan testi yapılan kömürün içsel reaktivitesinin bir sonucudur [40]. Dolayısıyla geliştirilen reaksiyon kinetiği modelinin doğrulanmasında kullanılabilir.

R_{70} testinin başarılı bir şekilde yapılması, adyabatik ortamın ne ölçüde sağlandığıyla doğrudan ilişkilidir. Her iki deney sonucu incelendiğinde, kömür sıcaklığının artış hızı yaklaşık 0.17 ºC/dakika iken fırın sıcaklığı kömür sıcaklığını 0.1ºC hatayla takip edebilmektedir. Bu sıcaklık artış hızı ve takipteki çok düşük hata payı, çok reaktif bir kömür olan A numunesi için yaklaşık 85ºC değerine kadar geçerlidir. Buradan, kullanılan adyabatik fırın deney düzeneğinin R_{70} deneyleri için uygun olduğu görülmektedir.

Kömür sıcaklık artış hızı yaklaşık 1.66 ºC/dakikaya ulaştıktan ve ısıl sürüklenme (thermal runaway) başladıktan sonra ise düzeneğin adyabatik hatası 1ºC'ye ulaşmaktadır. Bu sıcaklık artış hızına A kömürü için 109ºC'de, B kömürü için 117ºC'de ulaşılmaktadır (Çizelge 2.2, Çizelge 2.3). Ancak takipteki farkın bu yüksek sıcaklıklarda artması, R_{70} testlerinin hassasiyetini etkilemez.

2.5 Kuluçka deneyi

Nem içeriği, kömürün kendi kendine ısınmasında önemli bir rol oynar. Nem, kömürün kendi kendine ısınma hızını artırabilir ya da azaltabilir. Buharlaşma, kömürden yeteri kadar ısı çektiğinde kömür sıcaklığının yükselmesini baskılayabilir ve bazı durumlarda sıcaklığın düşmesine de neden olabilir [41]. Alternatif olarak, kömür nem varlığında oksijenle daha hızlı tepkimeye girebilir [38].

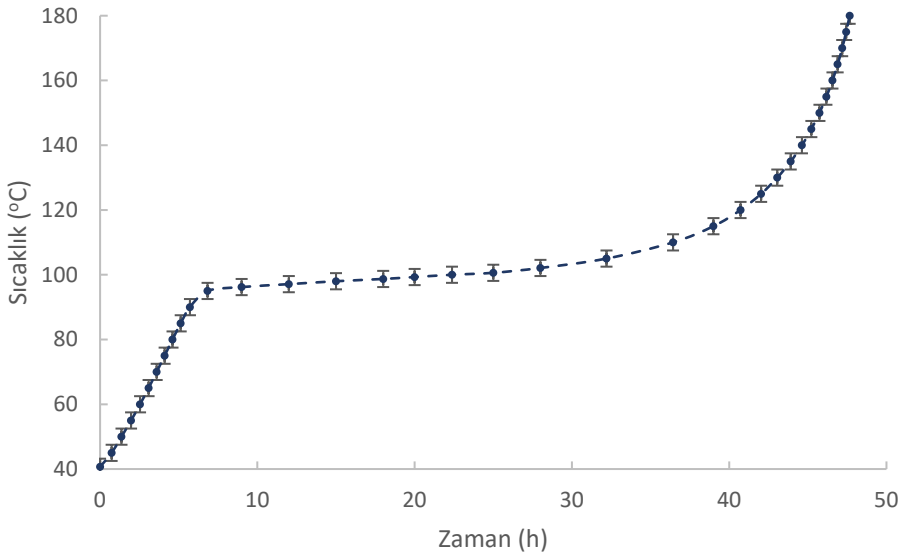
Bu sebeple, kömürün kendi kendine tutuşmasının yatkınlığının daha doğru belirlenebilmesi için kömür madendeki özgün nem içeriği ile test edilmelidir. Beamish ve Beamish (2011), nemli kömürün kendi kendine tutuşmasının kıyaslanması için kuluçka testi adında yeni bir yöntem önermişlerdir [42].

Kuluçka deneyi kömürün kendi kendine ısınma davranışı hakkında da bilgi verdiği için diğer yöntemlere göre üstündür. Kesişim noktası sıcaklığı ve bağıl tutuşma sıcaklığı gibi yöntemler kömürün ısınma geçmişi hakkında bilgi vermez ve yüksek sıcaklıklarda elde edilen ve kömürün ısıl sürüklenmeye maruz kaldığı nokta hakkında tek bir değer verir. Ayrıca her iki yöntemde de kömür zorla ısıtmaya maruz bırakılır. Benzer olarak, uluslararası kömür ve kendi kendine tutuşma yatkınlığı olan maddelerin

taşınmasında zorunlu olarak istenen tel sepet deneyi de 140°C gibi yüksek bir sıcaklıkta yapılmaktadır. Dolayısıyla bu yöntemler maden şartlarında kendi kendine ısınma başlangıcından ısıl sürüklenmeye kadar olan davranışı göstermek yerine kömürün tutuşma davranışını göstermektedir [33]. Kuluçka deneyi, bütün bu avantajları göz önüne alındığında bu çalışma için temel deneysel yöntem olarak seçilmiştir.

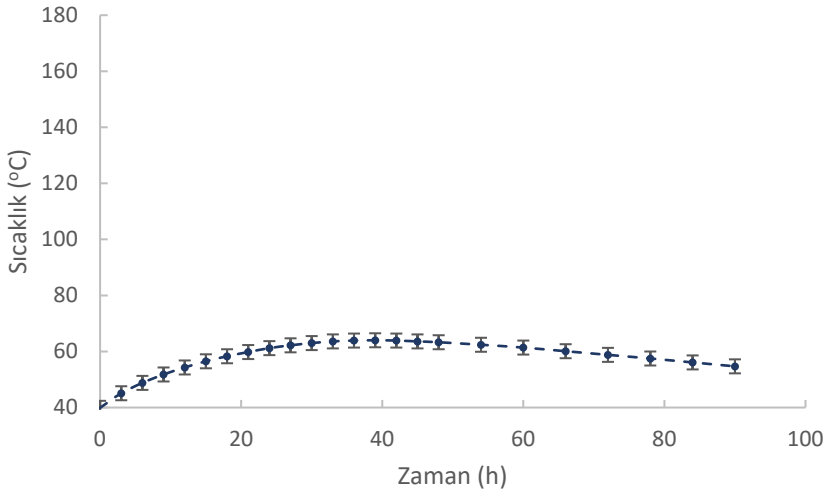
Bu test yöntemi temel olarak; yine 200 µm parçacık boyutuna öğütülmüş numunelerin kurutulmadan, özgün nem içeriği ile 10 mL/dak oksijen debisiyle R_{70} test yöntemi baz alınarak gerçekleştirilmesine dayanmaktadır. Numuneler dondurucudan çıkarıldıktan sonra oksijen teması minimumda tutularak öğütülür ve doğrudan reaktöre alınır. Numunenin deney başlangıç sıcaklığına getirilmesi esnasında özgün nem değerini korumak için azot gazı akışı kullanılmaz. Kömür sıcaklığı gaz akışı olmayan koşullarda 40°C'ye ulaştığında reaktöre oksijen beslenmeye başlanır ve deney başlatılır.

Şekil 2.11'den görüleceği üzere, kuluçka deneyinde oldukça yüksek içsel reaktiviteye sahip A kömürünün sıcaklığı yaklaşık 6 saat gibi kısa bir süre içinde 90°C mertebesine ulaşmıştır. Bu sıcaklıklarda artan buharlaşma hızı ile sıcaklık artışı baskılanmış ve kömür sıcaklığı yaklaşık 1 gün boyunca bu sıcaklıklarda seyretmiştir. Sonrasında kömür içerisinde kalan nem miktarının azalması ile buharlaşma hızı azalmış ve oksidasyon tekrar baskın hale gelmiştir. Bunun sonucu olarak 40. saat sonrası ısıl sürüklenme (thermal runaway) gözlenmiştir.



Şekil 2.11 : A kömürü için kuluçka deney sonucu.

Daha düşük içsel reaktiviteye sahip B kömüründe ise 90 saat sonrasında bile ısıl sürüklenme görülmemiştir ve sıcaklık düşüş eğilimindedir (Şekil 2.12). Deney başlangıcında ilk 40 saatte oksidasyon sonucu sıcaklık yaklaşık 64ºC'ye kadar çıkmıştır. Bu aşamadan sonra, aktif bölgelerin deaktive olması ile düşen reaktivite ve buharlaşma için çekilen ısının birleşik etkisiyle sıcaklık kademeli olarak düşmeye başlamıştır.



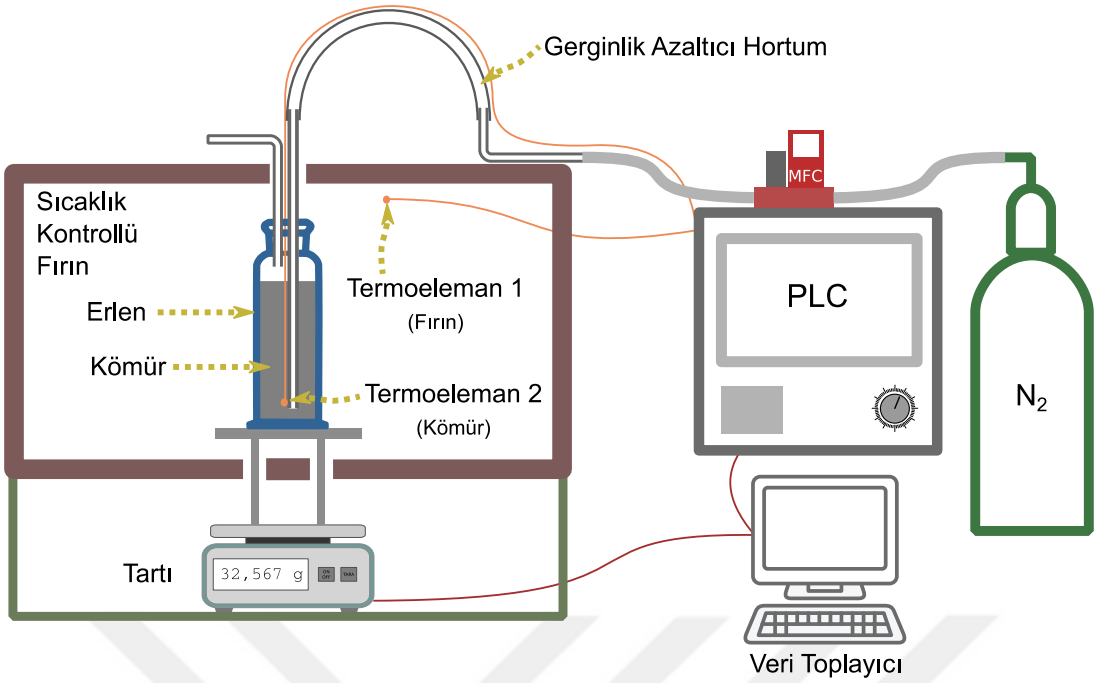
Şekil 2.12 : B kömürü için kuluçka deney sonucu.

B kömürü, tek başına R_{70} indeksi ile değerlendirildiğinde 6.34ºC/h ile riskli kategoriye girmektedir. Ancak kuluçka deney sonucundan da görüldüğü üzere, özgün nem içeriğinin buharlaşma süreci sıcaklık artışını baskılamış ve ısıl sürüklenme gözlemlenmemiştir. R_{70} indeksine göre riskli sayılan bir kömür maden şartlarında gerçekleşen kendi kendine ısınma davranışına göre risksiz sayılabilir.

2.6 Kurutma Deney Düzeneği

Kuluçka deneyleri için en önemli parametre özgün nem içeriğinin buharlaşmasıdır. Modelleme çalışmalarında ise buharlaşma hızının belirlenmesi gerekmektedir. Düşük ranklı kömürlerin kurutma kinetiklerinin incelenmesinde genellikle sıcaklık kontrollü oda ile thermo-balance deney düzeneği kullanılmaktadır [43]. Bu çalışmada kurutma deneyleri için kullanılan test düzeneği Şekil 2.13'de görülmektedir.

Kömür kuluçka deneyinde olduğu gibi 200 µm boyutunda kırılır ve alüminyum bir şişeye transfer edilir. Şişe izotermal kurutma yapmak üzere sıcaklık kontrollü bir fırın içerisinde bulunan bir platforma yerleştirilir. Platform bir tripod üzerinde doğrudan hassas bir tartıya bağlıdır (Şekil 2.14).



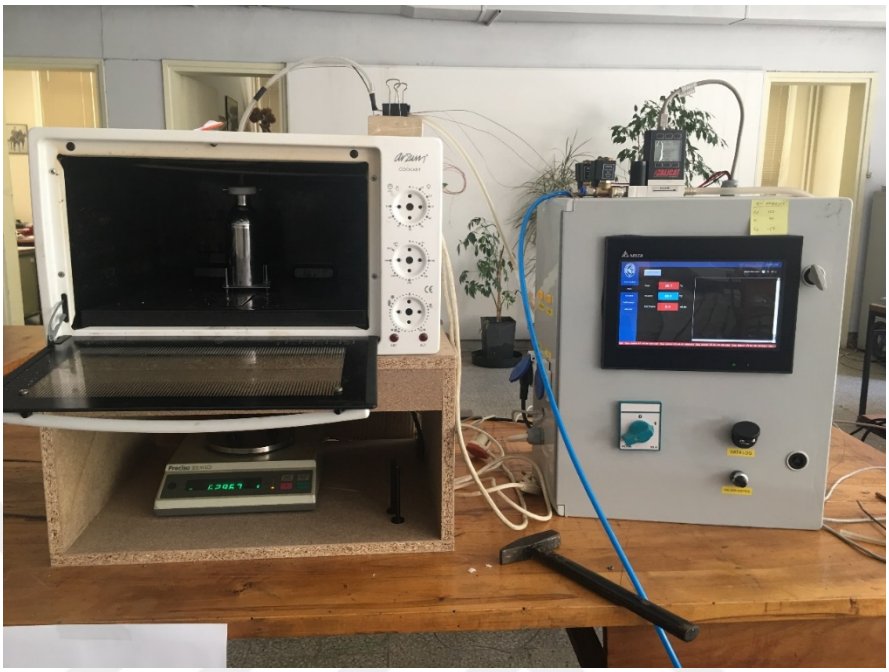
Şekil 2.13 : Kurutma deney düzeneği şematiği.

Oksidasyonu engellemek için kurutma azot ortamında yapılmaktadır. Azot; dikey eksende serbest hareket eden, yatay yükleri ise en aza indirecek şekilde bağlanmış çok ince ve hafif bir silikon hortumla şişeye beslenmektedir. Gerginlik azaltıcı bu hortumun etkenliği, şişe içerisine 100 g saf su konularak test edilmiştir. Saf su, benzer deney şartlarında tamamen buharlaştırılmış ve zaman – kütle dataları kayıt altına alınmıştır. Sonuç olarak sistemin doğruluğu %0.02 olarak hesaplanmıştır.

Bu deney düzeneğinde de bütün proses PLC tarafından kontrol edilmektedir. Kuluçka deneyindeki sıcaklık ve debi ölçümü belirsizlikleri bu düzenek için de geçerlidir. Bu düzenekte ek olarak, kütle ölçümleri 2.5 mg belirsizliği bulunan Precisa Gravimetrics hassas tartısıyla yapılmıştır.

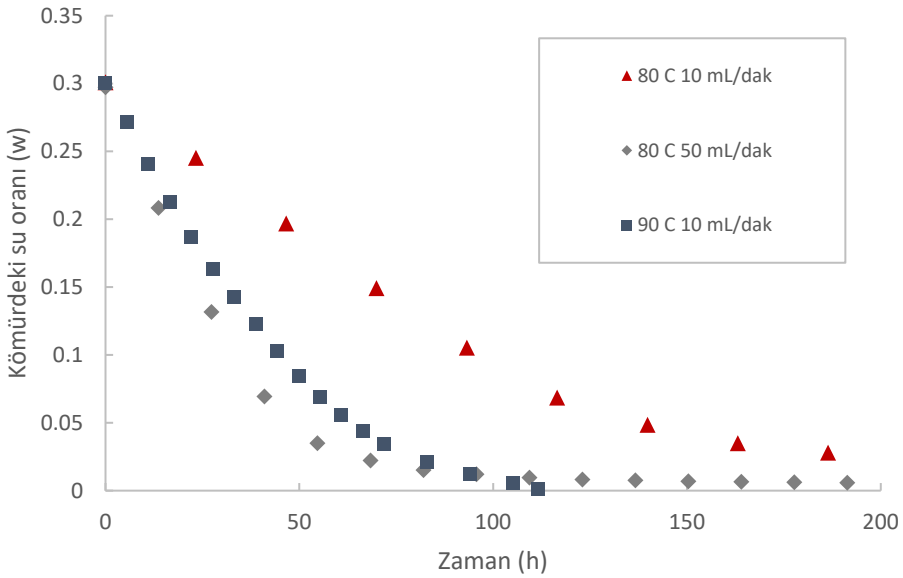
Şekil 2.15, A kömürü için farklı sıcaklık ve gaz debilerinde yapılan deney sonuçlarını göstermektedir. Bu çalışmada önerilen kinetik model parametrelerini elde etmek üzere A kömürü öncelikle sabit 80ºC sıcaklıkta ve 10 mL/dak azot beslenerek kurutulmuş ve kömürdeki toplam kütle değişimi zamana bağlı olarak kaydedilmiştir. Daha sonra geliştirilen modelin doğrulanmasında kullanılmak üzere aynı deney yine 10 mL/dak debi için 90ºC'de tekrarlanmıştır. Son deneyde ise debi 50 mL/dak'ya çıkartılmış ve 80ºC'de kurutma datası elde edilmiştir. Deney sonucundan görüleceği üzere %30 başlangıç nemine sahip kömür 80ºC'de 200 saat boyunca kurutulmuş ancak içerisinde %2 civarında bir nem kalmıştır. Sıcaklık sabit tutulurken gaz debisinin

yükseltilmesiyle buharlaşma hızı artmış ve takribi 100 saat sonunda kömür tamamen kurumuştur. Gaz debisi 10 mL/dak'da sabit tutulup sıcaklık 10ºC artırıldığında ise daha hızlı bir kuruma gözlenirken, tam kuruma yine 100 saat sonunda gerçekleşmiştir.



Şekil 2.14 : Kurutma deney düzeneği.

Bu noktadan sonra ölçülen sabit 0.3 mg nem gerek deney düzeneğindeki gerilmelerin gerekse hassas tartının belirsizliğinden çok daha düşük olduğu için göz ardı edilebilir. Elde edilen bu kuruma davranışları, ilerleyen bölümlerde kuruma kinetiği modelinin oluşturulmasında ve doğrulanmasında kullanılacaktır.



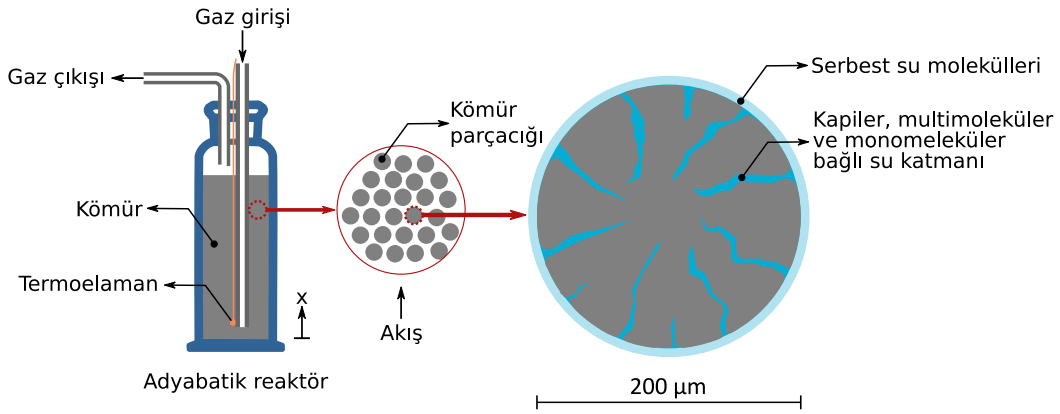
Şekil 2.15 : A kömürü için kurutma deney sonucu.

3. MATEMATİK MODEL

Kömürün kendi kendine tutuşması birçok karmaşık fiziksel ve kimyasal olayın birlikte değerlendirilmesini gerektirmektedir. Kendi kendine tutuşma, kömürün düşük sıcaklıklarda oksijenle ısı veren bir reaksiyona girmesinin sonucudur. Bu reaksiyonla üretilen ısı çevreye kaybolan ısıdan daha yüksekse, kömür sıcaklığında yükselme meydana gelmektedir. Yükselen sıcaklıkla hızlanan oksidasyon sonucunda daha fazla ısı açığa çıkmakta ve kömür sıcaklığının artışı hızlanmaktadır. Bu ısıl sürüklenme sonucu bir noktadan sonra sıcaklık artık üstel olarak artışa geçmektedir ve kömür tutuşmaktadır. Dolayısıyla ısı kaybının azalması ve adyabatik koşullara yaklaşılması kömürün kendi kendine tutuşma ihtimalini güçlendirmektedir [44].

Matematik modelin dayandığı fiziksel modelde, adyabatik fırın koşulları esas alınmıştır. Adyabatik (ısı kaybı olmayan) bir reaksiyon şişesi (reaktör) içinde 200 µm tanecik çapında öğütülmüş kömür bulunmaktadır. Kömür tanecikleri belirli bir d çapında ve L uzunluğunda bir yatak oluşturmaktadır. Bu kömür daha önce hiçbir şekilde havayla temas etmemiştir. Bütün hazırlık işlemleri Azot atmosferi altında gerçekleşmiştir. Kömür yatağı, yine Azot atmosferi altında istenilen başlangıç sıcaklığına getirilir. Bu koşullarda, t=0 anında reaktördeki kömür yatağından, belirli bir debide oksijen (veya hava) geçirilmeye başlanır.

Temel alınan fiziksel model Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1 : Fiziksel modelin şematik gösterimi.

Matematik modelin kurulmasında yapılan kabuller şu şekildedir:

(a) Model zamana bağlı ve bir boyutludur.

(b) Dikey, silindirik bir reaktör göz önüne alınmıştır.

(c) Kömür parçacıkları küreseldir ve reaktör hacminde uniform olarak dağılmıştır.

(d) Kömür yığını izotropiktir ve dolgulu yatak olarak modellenmiştir.

(e) Ortalama kömür parçacığı çapı 200 μm değerindedir.

(f) Parçacık çapı olay/işlem sırasında değişmemektedir.

(g) Nem kömür ve yatak içerisinde uniform olarak dağılmıştır.

(h) Işınımla ısı geçişi ihmal edilmiştir.

(i) Bütün yoğunlukların sabit kaldığı kabul edilmiştir.

Kömürün kendi kendine tutuşmasını, oksidasyon ve buharlaşma arasındaki ısı dengesi belirler. Bu nedenle modelde reaksiyon kinetiği ve buharlaşma/nem çıkışı kinetiği ayrıntılı olarak ele alınacaktır.

3.1 Korunum Denklemleri

Kömürün kendi kendine tutuşması, uygun sınır şartları ve ilk şartlar altında, 5 adet zamana bağlı diferansiyel denklem kullanılarak modellenebilir. Bu denklemler temel olarak enerji ve kütle korunumu denklemleridir. Oksijen ve nemin kütle korunumu, gaz içerisinde sabit yığın akış olarak modellenmiştir. Enerji korunumu ve nemin kütle korunumu, gaz fazı ve katı faz (kömür içerisinde) için ayrı ayrı yazılırken, oksijen korunumunda sadece serbest akış göz önüne alınmıştır. Denklemlerde temel kaynak terimleri oksidasyon ve buharlaşmaya bağlı ısı ve kütle değişimleridir. Bunun yanında kömür içerisinde iletim ve kömür – gaz arasında taşınımla ısı geçişi modele dahil edilmiştir.

Şekil 3.1'de verilen fiziksel model baz alınarak yatak hacmi için normalize edilmiş korunum denklemleri şu şekilde yazılabilir;

Oksijen korunumu;

$$(1-\alpha)\frac{\partial \rho_o}{\partial t} + (1-\alpha)\dot{V}\frac{\partial \rho_o}{\partial x} = -(1-\alpha)\varepsilon k \rho_o \qquad (3.1)$$

Kömürde enerji korunumu;

$$\alpha\rho_c c_{pc}\frac{\partial T_c}{\partial t} = \alpha\lambda_c\frac{\partial^2 T_c}{\partial x^2} + \frac{3}{R}\alpha h_c\left(T_g - T_c\right) - \alpha\frac{\varepsilon_2 h_m \sigma(P_s - P)}{R_w T_c w_m L_o} w\Delta H_w + (1-\alpha)\varepsilon k\rho_o \Delta H_o \quad (3.2)$$

Gaz fazında enerji korunumu;

$$(1-\alpha)\rho_g c_{pg}\frac{\partial T_g}{\partial t} + (1-\alpha)\dot{V}\rho_g c_{pg}\frac{\partial T_g}{\partial x} = -\frac{3}{R}\alpha h_c(T_g - T_c) \quad (3.3)$$

Kömürde nem korunumu;

$$\rho_c . L_0\frac{dw}{dt} = \varepsilon_2 h_m\frac{1}{R_w T}\sigma\frac{w}{w_m}[p_s(T) - p] \quad (3.4)$$

Gaz fazında nem korunumu;

$$(1-\alpha)\frac{\partial w_g}{\partial t} + (1-\alpha)\dot{V}\frac{\partial w_g}{\partial x} = \alpha\frac{\varepsilon_2 h_m \sigma(P_s - P)}{R_w T_c w_m L_o \rho_g} w \quad (3.5)$$

Hal denklemi;

$$w_g = \frac{m_w}{m_g} = \frac{M_{Aw}}{M_{Ag}}\frac{P}{(P_o - P)} \quad (3.6)$$

Bu denklemlerde 5 bilinmeyen bulunmaktadır: ρ_o, oksijen yoğunluğu (kg_{O2}/m^3_g); T_c ve T_g sırasıyla kömür ve gaz sıcaklıklarını (K); w_c ve w_g, kömürdeki ve gazdaki nem oranlarını göstermektedir (kg_w/kg_c).

Genel olarak reaksiyonun gerçekleşebileceği kömür iç yüzeylerinin tamamı, her zaman oksijenle temas halinde değildir ve bu etkinin göz önüne alınması gerekir. Bu etki, etkinlik katsayısı ε olarak denklem 3.1 ve 3.2'de modele dahil edilmiştir [45]. Ancak modelde kömür parçacık çapı 200 μm ve sıcaklık çok düşük olduğu için reaksiyon hızı, oksijenin kömür içindeki difüzyon hızından bağımsızdır. Dolayısıyla, etkinlik katsayısı bu model için ihmal edilebilir [11, 27].

Birbirine bağlı bu 5 denklem için ilk şartlar sabittir ve şu şekilde verilebilir;

$t=0 \rightarrow \rho_o=\rho_{o,b}$, $T_c=T_{c,b}$, $T_g=T_{g,b}$, $w=w_b$, $w_g=w_{g,b}$

Sınır şartları ise;

x=0 → $\rho_o=\rho_{o,giriş}$, $\lambda_c \frac{\partial T_c}{\partial x} = h_c(T_g - T_c)$, $T_g=T_{g,giriş}$, $\frac{dw}{dx} = 0$, $w_g=w_{g,giriş}$

x=L → $\frac{d\rho_o}{dx} = 0$, $\frac{\partial T_c}{\partial x} = 0$, $\frac{\partial T_g}{\partial x} = 0$, $\frac{dw}{dx} = 0$, $\frac{dw_g}{dx} = 0$

olarak yazılabilir.

3.2 Reaksiyon Kinetiği

Denklem 3.1 ve 3.2'de görülen reaksiyon hızı, k tanımlanmalıdır. Kömürün düşük sıcaklıklarda, etrafındaki oksijenle olan heterojen reaksiyon hızının (k) belirlenmesinde, yaygın olarak Arrhenius denklemi kullanılmaktadır. Bu denklem yüksek sıcaklıklardaki homojen yanma reaksiyonları için geçerli olsa da, difüzyon hızının reaksiyon hızından çok daha büyük olduğu, dolayısıyla reaksiyonu, reaksiyon hızının kontrol ettiği heterojen reaksiyonlar için de kullanılabilir [11, 15, 46].

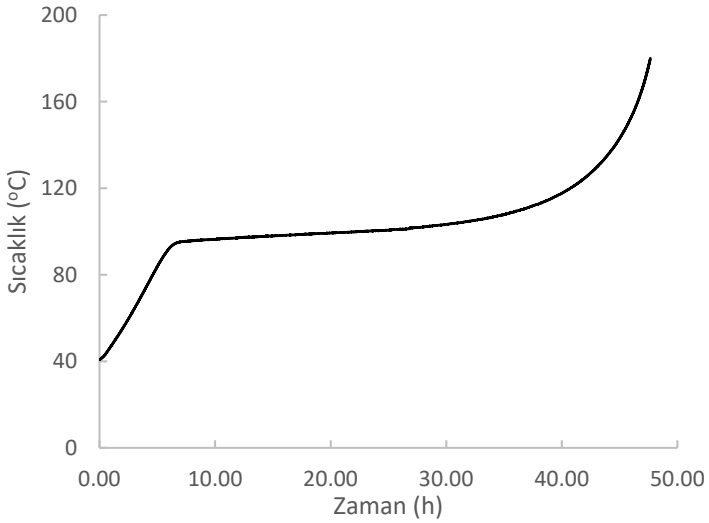
Düşük sıcaklıklarda taze kömür yüzeylerine oksijenin adsorpsiyonu yoluyla kömürün kendi kendine ısınması başlar. Prosesin erken dönemlerinde oksidasyon / reaksiyon hızında zamanla bir düşüş görülür. Kömür yüzeyinde oksijeni adsorbe eden reaktif bölgeler bu davranıştan sorumludur. Adsorpsiyon oksijenin yüzeye bu aktif noktalara kimyasal bağlarla bağlanması olarak tanımlanmaktadır ve gazların fiziksel olarak yüzeye bağlanması olan absorpsiyondan farklıdır, çok daha kuvvetli bir bağdır. Aktif site adı verilen bu bağ noktalarının sayısı başlangıçta maksimum değerdedir. Bu aktif noktalara oksijen bağlandığında deaktive olurlar. Dolayısıyla oksijen adsorpsiyonu ilerledikçe aktif nokta sayısı ve hız düşer. Havayla temas etmiş – önceden oksitlenmiş kömürlerde oluşan oksijenize kompleksler bu reaktif bölgeleri deaktive ederler [47]. Bu aşamada reaksiyon hızı Arrhenius formunda ifade edilemez. Ancak bağlı oksijenin yüzeyde esas olarak karbonla reaksiyona girerek yeni ürün oluşturması ve bu ürünün koparak gaz fazına geçmesiyle bu noktalar yeniden aktive olurlar. Sonuç olarak yükselen sıcaklığın belirli bir değere ulaşması ve şartların uygun olması durumunda aktif sitelerin sayısıyla ilgili dengeye ulaşılır ve hızlı oksidasyon süreci gelişir. Bu süreç genellikle 70 ºC üzerinde görülür ve reaksiyon hızı Arrhenius formuna yaklaşır [15]. Dolayısıyla Arrhenius denklemi kömürün düşük sıcaklıklardaki oksidasyonunda bütün sıcaklık değişimi bölgelerinin modellenmesinde yeterli değildir.

Arısoy ve Beamish, kuru ya da fırında kurutulmuş kömürün reaksiyon hızının 6. dereceden bir polinomla ifade edilebileceğini önermişlerdir [15]. Kuru kömürün reaksiyon hızı, oksidasyon dışında başka bir etkileşim olmadığı için, sıcaklık artış hızına polinomal bir ifadenin uydurulmasıyla elde edilebilir. Ancak nemli kömür için bu durum geçerli değildir.

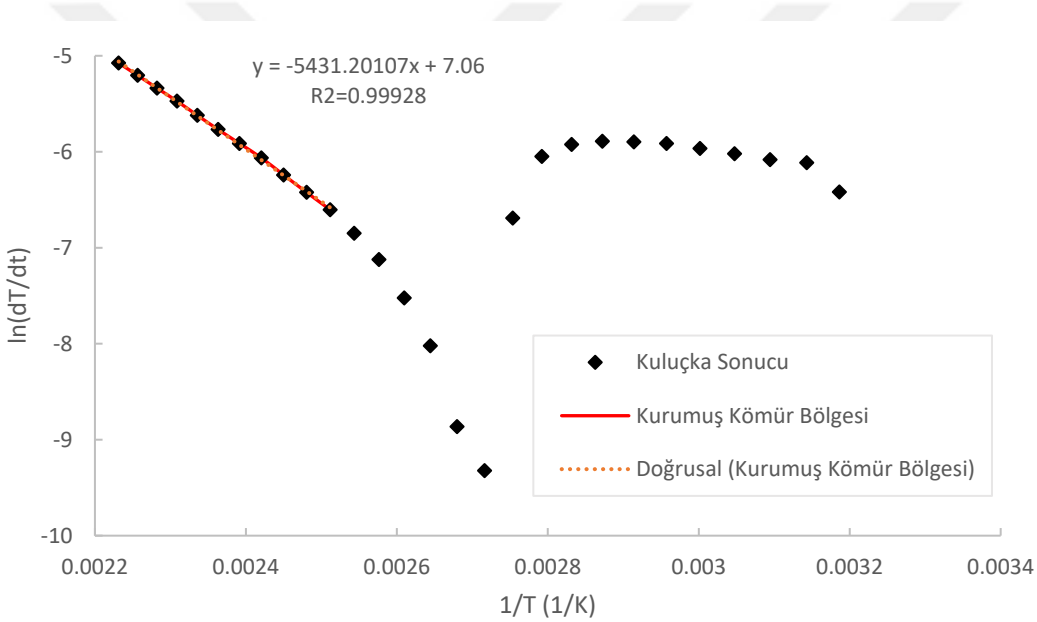
Gözenek yüzeylerine tutunan nem, oksijenin reaktif iç yüzeylere ulaşmasına engel olur. Ek olarak hızlı kurutma sırasında, buharlaşma ve nemin transferi, kapiler yapıyı ve gözenek yapısını bozarak kömürün reaktivitesinin değişmesine neden olur. Azot ortamında ön kurutma yapılmış kömür, gözeneklerde daha fazla reaksiyona hazır yüzey bulundurduğu için herhangi bir işlemden geçmemiş nemli kömürden çok daha reaktiftir. Buharlaşma ya da kurutma işlemi bu gözenek yapısının değişmesine doğrudan etki etmektedir. Örneğin, R_{70} testi için hazırlanan kömür yüksek sıcaklıkta kurutulduğunda hızlı buharlaşma ve yüksek su buharı basıncı, bu yüzey artışını hızlandırır. Bu şekilde kurutulmuş kömür, nemli kömürden daha reaktiftir.

Nemli kömürün kuluçka testinde ise hızlı bir ön kurutma işlemi yoktur. Kendi kendine ısınma sırasındaki buharlaşma hızı ve kömürden nem/buhar çıkış hızı düşüktür. Kuruma ve nem çıkışı bazı durumlarda yüzlerce saati bulabilmektedir. Bu şekilde nem çıkışı olan kömürde gözenek yapısı deformasyonu oldukça düşük olup kömürün reaktivitesinin artışı sınırlı kalmaktadır. Dolayısıyla düşük reaktivite ve nem çıkışının ısı dengesine etkisi nedeniyle R_{70} testinden elde edilen polinomal ya da Arrhenius formundaki reaksiyon hızı ifadeleri kuluçka testlerinin modellenmesinde kullanılamaz.

Şekil 3.2'de nemli bir kömürün kuluçka testi için sırasında sıcaklık – zaman değişimi verilmiştir. Sıcaklık 98 ^{o}C değerine ulaştıktan sonra bir sıcaklık platosu oluşmakta ve sıcaklık uzun süre bu değerde beklemektedir. Ancak bu süre sonunda, kuruma nedeniyle buharlaşma (ve bu yolla ısı çekişi) azalmakta ve oksidasyon daha baskın hale gelmektedir. Isıl sürüklenme (thermal runaway) ancak 40 saat sonrası meydana gelmektedir. Sıcaklık yaklaşık 130 ^{o}C değerine ulaştığında kömür tamamen kurumuştur ve tutuşma meydana gelir. Sıcaklık-Zaman değişiminden elde edilen reaksiyon hızı sıcaklık grafiği Şekil 3.3'de verilmiştir. Buradan görüldüğü gibi 130^{o}C sıcaklıktan sonra, reaksiyon hızı Arrhenius formuna uymaktadır.



Şekil 3.2 : Nemli bir kömürün kuluçka testi sırasında zamana bağlı sıcaklık değişimi.



Şekil 3.3 : Aynı kömürün kuluçka testi için reaksiyon hızı grafiği.

Nemli kömürün reaksiyon hızı ifadesinin geliştirilmesinde en büyük sorun, farklı bölgelerin ve buradaki proseslerin tanımlanmasından kaynaklanmaktadır. Oksidasyonun erken evrelerinde, oksijen kömürün iç yüzeylerindeki aktif bölgelere bağlanır ve yüzeylerde oksijenli bileşikler oluşur. Bu bir kimyasal bağlanma (kemisorpsiyon veya adsorpsiyon) işlemidir. Bu proses modelde yaşlanma etkisi ile temsil edilebilir. Sıcaklığın yükseldiği bölgelerde ise reaksiyon hızı Arrhenius formuna yakınsamaktadır.

Bu çalışmada, yaşlanma etkisi dahil edilmiş yeni bir reaksiyon kinetik modeli önerilmektedir (Denklem (3.7)).

$$\frac{\partial T_c}{\partial t} = \frac{(1-\alpha)\varepsilon\rho_o\Delta H_o}{\alpha\rho_c c_{pc}} exp\left[-\frac{E}{RT_c}\right].(1 + A_1.exp[-t.\tau]) \quad (3.7)$$

$$\frac{\partial T_c}{\partial t} = Aexp\left[-\frac{E}{RT_c}\right].(1 + A_1.exp[-t.\tau]) \quad (3.8)$$

Bu denklemlerde A, E, A_1 ve τ katsayıları Şekil 3.3'de verilen reaksiyon hızı grafiği yardımı ile belirlenebilir. Şekil 3.2'de verilen sıcaklık değişimi yardımıyla Şekil 3.3'deki sıcaklığa bağlı reaksiyon hızı değişimi elde edilir. Grafiğin başlangıçtaki ve sondaki bölgeleri kullanılarak denklem 3.8'deki parametreler belirlenebilir.

Denklem 3.8'de her iki tarafın logaritması alınırsa;

$$ln\left(\frac{\partial T_c}{\partial t}\right) = lnA - \left[\frac{E}{RT_c}\right] + ln(1 + A_1.exp[-t.\tau]) \quad (3.9)$$

$t \rightarrow \infty$ kurumuş kömür bölgesinde denklem 3.9;

$$ln\left(\frac{\partial T_c}{\partial t}\right) = lnA - \left[\frac{E}{RT_c}\right] \quad (3.10)$$

halini alır. *lnA ve –E/R* değerleri bu bölgeye uygulanan doğrusal bir regresyonla belirlenir. t=0 halinde ise A_1 katsayısı denklem 3.11 yardımıyla elde edilir.

$$ln\left(\frac{\partial T_c}{\partial t}\right) = lnA - \left[\frac{E}{RT_c}\right] + ln(1 + A_1) \quad (3.11)$$

Son olarak τ katsayısına ise $t \rightarrow 0$ durumu için denklem 3.14 yardımıyla ulaşılır.

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(ln\left(\frac{\partial T_c}{\partial t}\right)\right) = \frac{\partial}{\partial t}\left(lnA - \left[\frac{E}{RT_c}\right] + ln(1 + A_1.exp[-t.\tau])\right) \quad (3.12)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(ln\left(\frac{\partial T_c}{\partial t}\right)\right) = \frac{\partial}{\partial t}\left(ln(1 + A_1.exp[-t.\tau])\right) \quad (3.13)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(ln\left(\frac{\partial T_c}{\partial t}\right)\right) = -\frac{A_1\tau}{A_1 + \exp(t.\tau)} \quad (3.14)$$

3.3 Kuruma – Nem Çıkışı Kinetiği

Buharlaşma ve nem çıkışı, kömürün kendi kendine tutuşması davranışına etki eden en önemli faktörlerden birisidir. Buharlaşma kömürden ısı (gizli ısı) çekerek sıcaklığın yükselmesini sınırlandırmakta, geciktirmekte ya da tamamen engel olmaktadır. Bu yüzden kömürün kendi kendine tutuşmasının bütün bir şekilde modellenebilmesi için buharlaşma ve nem çıkışının detaylı olarak analiz edilmesi gereklidir.

Önceki çalışmalarda buharlaşma hızı, kömürü çevreleyen gazdaki bağıl nem ve kömür nem içeriğinin lineer bir fonksiyonu olan denge nemi ifadesi kullanılarak modellenmiştir [11, 24, 41, 42, 48].

$$r_w = \rho_s K_w (w^* - w) \tag{3.15}$$

$$w^* = C_1 \frac{\varphi^2}{C_2 - \varphi^2} \tag{3.16}$$

Denklem 3.15'de verilen bu ifade, özellikle kuluçka testlerinin kuru ve saf oksijenle yapılması nedeniyle kömürün kendi kendine tutuşma davranışının modellenmesinde kullanılması doğru değildir. Ayrıca gaz akış hızı ya da parçacık boyutu gibi büyüklüklerin denge nemi ifadesinde yer almaması nedeniyle, bu ifadenin bütüncül bir modelde kullanılması doğru değildir. Daha teorik bir yaklaşıma ihtiyaç vardır.

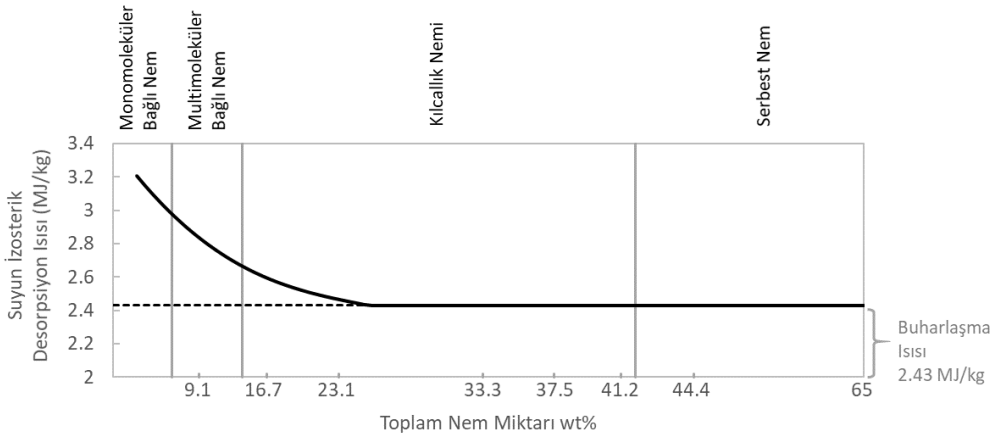
Nem – kömür etkileşimleri çok karmaşıktır. Düşük ranklı kömürlerde nem çeşitli formlarda bulunabilir. Donabilen ya da donamayan (freezable – nonfreezable) nem, serbest (free) nem, yüzey (surface) nemi, yığın (bulk) nem, kılcallık (capillary) nemi, içkin (inherent) nem, higroskopik (hygroscopic) nem, birleşik (combined) nem ya da bağlı (bound) nem terimlerinin hepsi literatürde kömürdeki nem formlarını ifade etmek için kullanılır. Genel kabul gören görüş ise kömür içindeki nemin bağlı (bound) ve kılcallık formlarında olduğudur [49, 50]. Bu iki formun dışında, kömür yığınlarında kömür dış yüzeylerinde yüzey nemi bulunabilir.

Yüzey nemi kömürün dış yüzeylerinden buharlaşır. Kılcallık nemi ise kılcallık kuvvetleri ile buharlaşma yüzeyine ulaşmalıdır. Buharlaşma yüzeyi buharlaşma hızına ve kılcallık neminin taşınım katsayısına bağlı olarak kömür içerisinde de bulunabilir. Kılcallık neminin taşınım hızı buharlaşma hızından çok daha yüksekse, buharlaşma kömür parçacığı dış yüzeyinde devam eder. Bu durumda kömürde herhangi bir konsantrasyon dağılımı oluşmaz ve kılcallık nemi kömür içerisinde sürekli homojen

bir dağılım gösterir. Ancak taşınım hızı buharlaşma hızından çok düşük olursa (teorik olarak sıfıra yakın) daralan (shrinking) bir kılcallık nemi durumu meydana gelebilir. Bu iki sınırlayıcı durum kömürün parçacık boyutuyla doğrudan ilişkilidir. Kuluçka testlerindeki gibi, kömür parçacığının çok küçük olduğu durumlarda ilk senaryo; parçacık boyutunun çok büyük olduğu kömür yığınlarında ise ikinci senaryo geçerlidir.

3.3.1 Bağlı nem

Bağlı nem, genellikle kömürün özelliklerine ve çevre koşullarına bağlı olan denge nemine karşılık gelmektedir. Bu nem yüzeylere bağlanmış durumdadır. Bağlı nemin ayrılması aşaması genellikle ayrı olarak ele alınmaktadır. Nemin çıkış hızı bu aşamada çok daha yavaştır. Bu tür nemi buharlaştırmak için bağ enerjileri kadar daha fazla ısı verilmesi gerekmektedir. Şekil 3.4'den de görüleceği üzere Serbest nemin ve kılcallık neminin buharlaşması için sadece buharlaşma gizli ısısı kadar ısı gerekmektedir. Bağlı nem bölgesine ulaşıldığında ise buharlaşma için gerekli ısı artmaya başlamaktadır. İzosterik ısıdaki bu artış, suyu desorbe etmek için daha fazla ısıya ihtiyaç duymasıyla açıklanabilir. Bağlı nem bölgesinde kuru hale yaklaştıkça ihtiyaç duyulan ısı çok hızlı artmaktadır. Suyun kömürle olan moleküler seviyedeki bağlarını koparmak için yüksek enerji seviyelerine ihtiyaç duyması, bu etkinin gözlemlenmesine neden olmaktadır [51].



Şekil 3.4 : Linyitin nem içeriğine bağlı desorpsiyon ısısı [20].

Açık kömür yığınının yağmur gibi ıslatıcı etkiler dikkate alındığında; serbest yüzey nemi, kılcallık nemi ve bağlı nem olarak 3 çeşit nem içeriğine sahip olduğu varsayılabilir. Ancak laboratuvar testleri için doğrudan madenden alınan numunelerde serbest yüzey nemi bulunmaz.

Temel kütle taşınım denklemi düzenlenerek küresel bir kömür parçacığından olan buharlaşma Arısoy, Beamish ve Yoruk (2017) tarafından denklem 3.17 ile ifade edilmiştir [41].

$$\rho_c V \frac{dw}{dt} = A_0 \varepsilon_2 h_m \frac{1}{R_w T} fw[p_s(T) - p] \tag{3.17}$$

$$\rho_c . L_0 \frac{dw}{dt} = \varepsilon_2 h_m \frac{1}{R_w T} fw[p_s(T) - p] \tag{3.18}$$

Burada; w, parçacıktaki nemi; ρ_c, kömür yoğunluğunu; A_0, kömür parçacığının yüzey alanını; V ise parçacık hacmini göstermektedir. Karakteristik uzunluk olan $L_0 = V/A_0$, küresel parçacık için $r_0/3$'e eşittir.

Kömür yığını ya da dolgulu yatak düzeni içerisindeki kömür parçacık yüzeyinin sadece belirli bir kısmı gaz akışına maruz kalmaktadır ve buharlaşma bu kısım üzerinde gerçekleşmektedir. Modelde bu oran ε_2 sembolüyle temsil edilmiştir. Teorik olarak bu oranı belirlemek mümkün değildir. Ancak model tahminlerini deneysel sonuçlarla kıyaslayarak bu oran belirlenebilir. Bu oran parçacık boyutu ve yatağın sıkılık (compactness) derecesine bağlıdır.

p, su buharının kısmi buhar basıncı ve p_s kömür yüzeyindeki su buharı doyma basıncıdır. Doyma basıncı 0 – 200 ºC arası sıcaklıklar için denklem 3.19'da verildiği şekliyle Çizelge 3.1 kullanılarak hesaplanabilir [52].

$$lnp_s(T) = \frac{C_8}{T} + C_9 + C_{10}T + C_{11}T^2 + C_{12}T^3 + C_{13}lnT \tag{3.19}$$

Çizelge 3.1 : Doyma basıncı bağıntısı için katsayı değerleri [52].

Katsayı	Değer
C_8	-5.8002206×10^{3}
C_9	1.3914993
C_{10}	$-4.8640239 \times 10^{-2}$
C_{11}	4.1764768×10^{-5}
C_{12}	1.4452093×10^{-8}
C_{13}	6.5459673

Bağlı nem yüzeye kimyasal ve fiziksel bağlarla bağlanmıştır. Suyun yüzeyden desorbe olması için bu bağların kırılması gereklidir. Dolayısıyla desorpsiyon için gerekli olan

bu fazladan ısı ihtiyacıyla paralel olarak, kömür nem içeriği bağlı nem seviyesine ulaştığında, kuruma hızı yavaşlamaktadır. Modelde bağlı nemin bu etkisi f katsayısı ile denklem 3.20'de verilmiştir.

$$f = 1 - 10^{-\frac{w}{w_b}} \tag{3.20}$$

Boyutsuz bu sayı bağlı nemin etkisini tam olarak temsil edememektedir. Bu çalışmada bağlı nem direnci olarak adlandırılan yeni bir terim (w/w_m) kuruma modeline dahil edilmiştir. Önerilen yeni model denklem 3.21'de verilmiştir.

$$\rho_c . L_0 \frac{dw}{dt} = \varepsilon_2 h_m \frac{1}{R_w T} \sigma \frac{w}{w_m} [p_s(T) - p] \tag{3.21}$$

Burada; w_m, monomoleküler seviyede bağlı nemi; σ, karakteristik buharlaşma katsayısını göstermektedir.

3.3.2 Kütle taşınım katsayısı h_m

Denklem 3.21'de görülen kütle taşınım katsayısı teorik olarak literatürden bulunabilir. Kuluçka testleri 10 mL/dak gibi çok düşük debilerde yapılmaktadır. Bu kadar düşük debilerde ve 200 µm gibi çok küçük parçacık çaplarında Reynolds sayısı sıfıra çok yakın olmaktadır. Çoğu ısı ve kütle geçişi bağıntıları bu bölgede geçerli değildir. C.H.J. Johnson (1962), Reynolds sayısı sıfıra yaklaşırken bir küre etrafındaki akış için geçerli olan kütle geçişi bağıntılarını denklem 3.22'de verildiği şekliyle önermiştir [53].

$$Sh = [1 + 0.5\, Re.Sc]C_o + k_t V_o \tag{3.22}$$

Bu denklemde V_o ve C_o sırasıyla boyutsuz yüzey sıcaklığı ve basıncı olarak verilmiştir.

$$V = \frac{(T - T_\infty)}{T_\infty} \qquad C = \frac{P_1 - P_{1,\infty}}{P} \tag{3.23}$$

Burada; P_1, yüzey sıcaklığındaki su buharının doyma basıncı; P, toplam basıncı; $P_{1,\infty}$, serbest akıştaki su buharının kısmi basıncını; T, yüzey sıcaklığını; k_t ise termal difüzyon oranını göstermektedir. Adyabatik koşullarda serbest akış sıcaklığı ile kömür yüzey sıcaklığı birbirine çok yakın olacağı için termal difüzyon ihmal edilebilir.

Johnson (1962) denklem 3.22'de verilen bağıntıyı tek kürenin üzerindeki kütle transferi için önermiştir. Denklem 3.22, ampirik bir düzenleme faktörü yardımıyla dolgulu yataklar için kullanılabilir [54].

$$f(\in) = 1 + 1.5(1-\in) \tag{3.24}$$

$$Sh = f(\in)Sh_h \tag{3.25}$$

$\in$, dolgulu yataklarda boşluk oranı olmak üzere;

$$\in = 1 - \frac{V_s}{V_T} \tag{3.26}$$

Reynolds ve Sherwood sayıları dolgulu yataklar için şu şekilde yazılabilir;

$$Re_h = \frac{U_p d_h \rho}{\mu} = Re\frac{1}{1-\in} \tag{3.27}$$

$$Sh_h = \frac{h_m . d_h}{D_w} = Sh\frac{\in}{1-\in} \tag{3.28}$$

Bu bağıntılarda; d_h, hidrolik çap ve U_p, gözenekli yapıdaki ortalama hız;

$$d_h = d\frac{\in}{1-\in} \tag{3.29}$$

$$U_p = U/\in \tag{3.30}$$

olarak yazılabilir.

Sherwood sayısının, dolayısıyla kütle taşınım katsayısının hesaplanmasındaki bir başka zorluk da difüzyon hızının tanımlanmasındaki karmaşıklıktır. Ortalama 200 μm çapındaki parçacıklardan oluşan dolgulu bir yatakta gaz fazının ve buharın difüzyonundaki ortalama serbest yol (mean free path), parçacık üzerindeki gözenek boyutlarından çok daha büyüktür. Dolayısıyla kütle taşınımındaki sürükleyici kuvvetlerde gözenek duvarlarındaki çarpışmalar daha baskındır. Bu proses Knudsen difüzyonu olarak bilinmektedir [55, 56]. Çok küçük kömür parçacıkları için difüzyon rejimi Knudsen difüzyonuna dönmektedir [3]. Küresel bir parçacık için Knudsen difüzyonu;

$$D_{Knud} = \frac{d_p}{3}\sqrt{\frac{8R_uT}{\pi M_A}} \tag{3.31}$$

olarak tanımlanır. Ancak akış boyunca her zaman ortalama serbest yolun gözenek boyutundan büyük olması beklenemez. Ayrıca hacimsel (bulk) difüzyonla Knudsen difüzyonu arasındaki geçiş her zaman belirgin değildir. Difüzyona bu iki prosesin birlikte yaptığı katkı efektif difüzyon olarak tanımlanabilir [55].

$$D_{eff} = \frac{1}{\frac{1}{D_{wo}} + \frac{1}{D_{knud}}} \tag{3.32}$$

Sonuç olarak gözenekli ortam için kütlesel difüzyon şu şekilde tanımlanabilir;

$$D_w = \frac{D_{eff}\emptyset^2}{\sqrt{3}} \tag{3.33}$$

3.3.3 Kuruma için enerji dengesi

Kömürde serbest nemin buharlaşması için gerekli olan ısı sıcaklığa bağlı olarak sabit kalmaktadır. Ancak bağlı nemin buharlaşması adsorpsiyon nedeniyle ek ısıya ihtiyaç duymaktadır. Bu ek ısı doğrudan adsorbe olan nem miktarıyla değişmektedir. Bu değişim Şekil 3.4'de verilmişti. Bu grafiğe 6. dereceden uydurulan eğri, kömür nemine bağlı olarak buharlaşma ısısının değişiminin genel bir formu olarak kabul edilmiştir.

$$\begin{aligned}\frac{H}{H_{fw}} = {} & 0.00016443\left({}^{W}/_{W_m}\right)^6 - 0.00414295\left({}^{W}/_{W_m}\right)^5 \\ & +0.04138939\left({}^{W}/_{W_m}\right)^4 - 0.20766944\left({}^{W}/_{W_m}\right)^3 \\ & +0.54374118\left({}^{W}/_{W_m}\right)^2 - 0.68878375\left({}^{W}/_{W_m}\right) + 1.31801454\end{aligned} \tag{3.34}$$

Burada H, izosterik desorpsiyon ısısını; H_{fw}, sıcaklığa bağlı buharlaşma gizli ısısını, w_m ise bağlı nem miktarını göstermektedir.

4. SİMÜLASYON ÇALIŞMASI

4.1 Reaksiyon Kinetiği Modelinin Doğrulanması

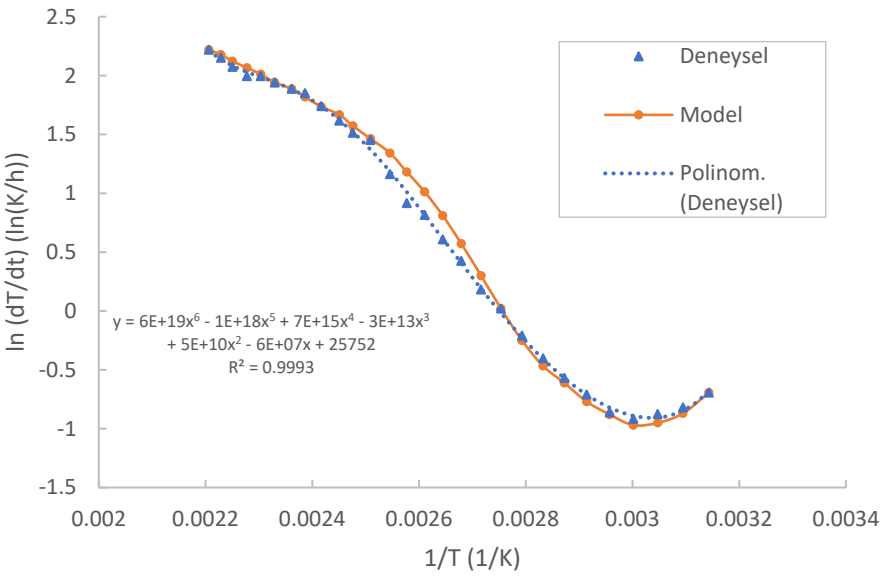
Denklem 3.8 ile önerilen reaksiyon hızı ifadesinin doğrulanması için A kömürü kullanılmıştır. Öncelikle daha basit ve özel olan kurutulmuş numune ile yapılan R_{70} testi ele alınmıştır. A kömürü için yapılan R_{70} adyabatik fırın testi sonuçları Şekil 2.9'da verilmiştir. Bu deneysel verilerden A kömürü için reaksiyon hızı – sıcaklık verisi elde edilmiş ve Şekil 4.1'de gösterilmiştir.

Denklem 3.8 ile önerilen reaksiyon hızı ifadesini A kömürüne uygulamak için denklemde gerekli olan A, E, A_1 ve τ katsayıları bu kömür için belirlenmelidir. Bu katsayılar Bölüm 3.2' de bahsedildiği şekilde, R_{70} testi koşullarında hesaplanarak, A kömürü için aşağıdaki değerler bulunmuştur:

Çizelge 4.1 : A kömürü için reaksiyon hızı katsayıları.

Katsayı		Değer
Pre-eksponansiyel reaksiyon faktörü [s^{-1}]	A	1164
Aktivasyon enerjisi [J/mol]	E	45155
Pre-eksponansiyel yaşlanma faktörü	A_1	33.7
Zaman sabiti [s^{-1}]	τ	2.8×10^{-5}

Buna göre bu katsayılar Denklem 3.8'de yerine konularak, reaksiyon hızı değişimi teorik olarak bulunmuş ve yine Şekil 4.1'de işaretlenmiştir. Ayrıca literatürde geniş kabul gören, kuru kömür için reaksiyonun hızının 6. dereceden bir polinomla ifadesi de karşılaştırma amacıyla aynı şekle eklenmiştir. Burada görüleceği üzere, model (teklif edilen teorik ifade) deneysel olarak ölçülen veriyi oldukça başarılı bir şekilde tahmin etmektedir.



Şekil 4.1 : A kömürü için R70 deneyi ile belirlenen reaksiyon hızı değişimi ile model tahmininin (önerilen teorik ifade) karşılaştırması.

4.2 Kuruma Kinetiği Modelinin Doğrulanması

Kuruma kinetiği modelinin doğrulanması için öncelikle karakteristik buharlaşma katsayısı (σ) kömür için belirlenmelidir. Denklem 3.21 yeniden düzenlendiğinde;

$$\frac{dw}{dt} = \frac{\varepsilon_2 . h_m . \sigma . [p_s(T) - p]}{R_w . T . \rho_c . L_0 . w_m} . w \tag{4.1}$$

Sabit sıcaklık ve gaz debisi için denklemin sağ tarafındaki katsayı sabittir;

$$\frac{\varepsilon_2 . h_m . \sigma . [p_s(T) - p]}{R_w . T . \rho_c . L_0 . w_m} = C \tag{4.2}$$

Dolayısıyla;

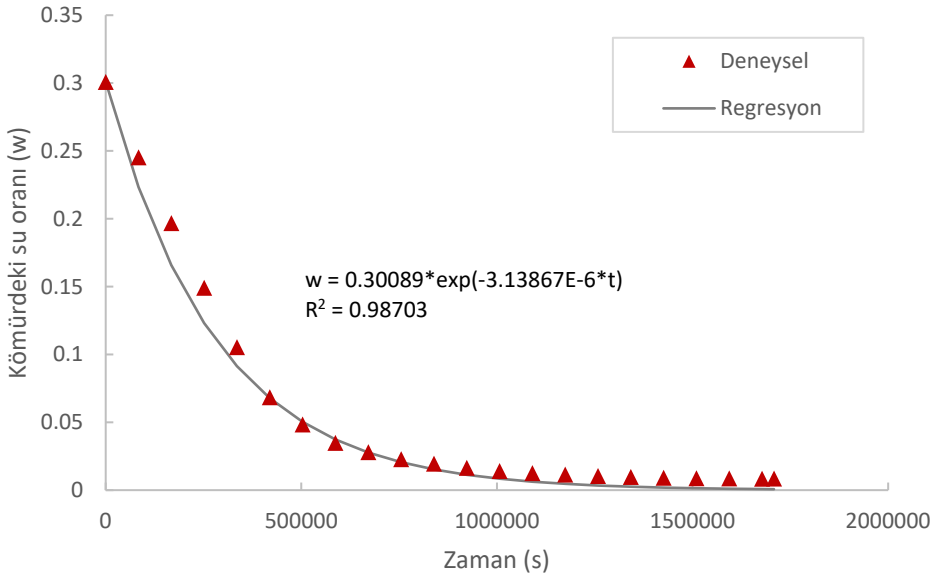
$$\frac{dw}{w} = Cdt \tag{4.3}$$

$$\ln(w) = \ln(w_0) + Ct \tag{4.4}$$

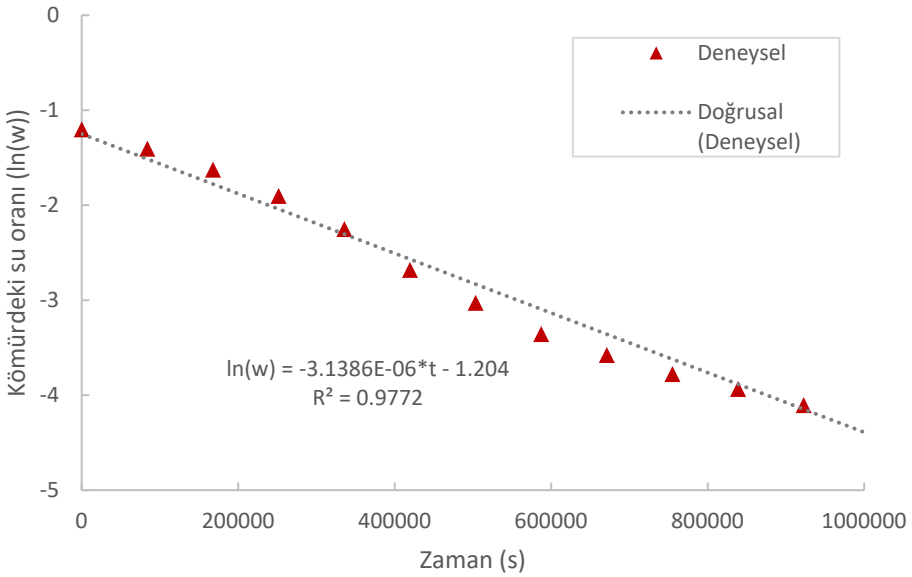
$$w = w_0 e^{Ct} \tag{4.5}$$

olarak yazılabilir. A kömürünün 80ºC'de 10 mL/dak azot debisi ile yapılan kurutma deney sonucu Şekil 4.2'de verilmiştir. Bu sonuçtan elde edilen ln(w) – zaman grafiği Şekil 4.3'de verilmiştir. Burada görüleceği üzere sabit C katsayısı, ln(w) – zaman

değişiminin eğimidir ve doğrusaldır. A kömürü için $w_0 = 0.30$ alınırsa C katsayısı = -3.13867x10^{-6} olarak bulunabilir.



Şekil 4.2 : A kömürünün 80ºC'de 10 mL/dak gaz debisindeki nem oranı değişimi.



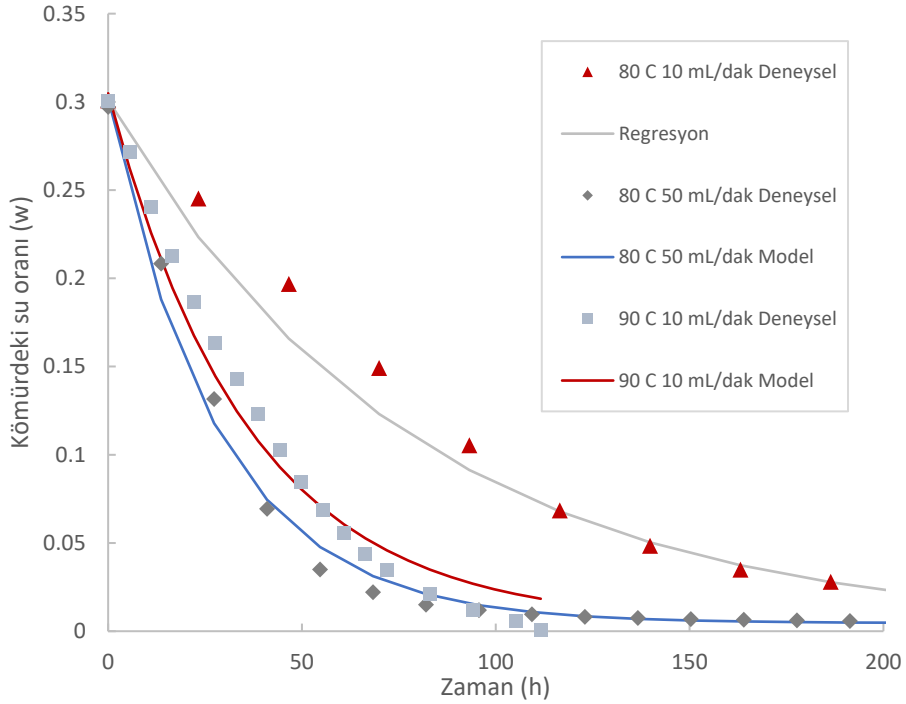
Şekil 4.3 : A kömürünün 80ºC'de 10 mL/dak gaz debisinde kuruma hızı.

Denklem 4.2'de $R_w, T, \rho_c, L_0, w_m, h_m, \varepsilon_2$ ve $P_s(T)$ parametreleri izotermal koşullar ve sabit debi hali için sabittir. Deneyde kullanılan saf Azot gazı içerisindeki nemin kısmi basıncı P, ihmal edilebilir. h_m katsayısı denklem 3.28'de verildiği şekliyle 80ºC ve 10 mL/dak debi için hesaplanmıştır. Karakteristik uzunluk L_0 küresel bir parçacık için $d_p/6$, $\varepsilon_2$değeri 0.7 ve w_m değeri 0.4% olarak alınabilir [41]. Doyma basıncı sıcaklığın bir fonksiyonudur ve 80ºC için denklem 3.19'dan belirlenebilir. Bu hesaplamalar

sonucunda A kömürü için karakteristik buharlaşma katsayısı $3.141x10^{-3}$ olarak bulunmuştur.

Sıcaklık ve gaz debisi, kuruma için en önemli iki parametredir. Bu parametreler değiştirilerek aynı kömürle iki yeni izotermal kuruma deneyi yapılmıştır. İlk deneyde gaz debisi sabit tutularak sıcaklık 90°C'ye çıkartılmış, ikinci deneyde ise sıcaklık 80°C'de tutularak gaz debisi 50 mL/dak değerine yükseltilmiştir.

Her iki farklı deney için ilk deneyde tespit edilen karakteristik buharlaşma katsayısı kullanılarak, teklif edilen denklem 4.1 yardımıyla, kuruma hızları hesaplanmış ve Şekil 4.4'de verilmiştir. Aynı şekilde deneysel olarak ölçülen değerler de işaretlenmiştir. Buradan görüleceği üzere model tahminleri (teklif edilen hız ifadesi) deneysel verilere oldukça yakın sonuç vermektedir.



Şekil 4.4 : A kömürü için izotermal kuruma deney sonuçları ve model tahminleri.

4.3 Kömür Numunelerinin Kendi Kendine Isınmasının Simülasyonu

Denklem 3.1ve 3.6'da verilen matematik modelde diferansiyel denklem takımı analitik olarak çözülemez. Bu denklemlerin çözümü ancak sonlu fark yöntemleri kullanılarak sayısal olarak yapılabilir. Çözüm algoritması geliştirilmeden önce denklemlerin ayrıklaştırılması gerekmektedir.

Oksijen korunumunun ayrıklaştırılmış denklemi;

$$\frac{1}{dt}\left(\rho_o^i - \rho_{o,b}^i\right) + \frac{\dot{V}}{dx}\left(\rho_o^i - \rho_o^{i-1}\right) + \varepsilon k \rho_o^i = 0 \tag{4.6}$$

Kömürde enerji korunumunun ayrıklaştırılmış denklemi;

$$\begin{aligned} &\frac{\rho_c c_{pc}}{dt}\left(T_c^i - T_{c,b}^i\right) - \frac{\lambda_c}{dx^2}\left(T_c^{i+1} - 2T_c^i + T_c^{i-1}\right) \\ &-\frac{3}{R} h_c\left(T_g^i - T_c^i\right) + \frac{\varepsilon_2 h_m \sigma\left(P_s^i - P^i\right)}{R_w T_c w_m L_o} \Delta H_w w^i \\ &-\frac{(1-\alpha)}{\alpha} \varepsilon k \Delta H_o \rho_o^i = 0 \end{aligned} \tag{4.7}$$

Gaz fazında enerji korunumunun ayrıklaştırılmış denklemi;

$$\frac{\rho_g c_{pg}}{dt}\left(T_g^i - T_{g,b}^i\right) + \frac{\dot{V}\rho_g c_{pg}}{dx}\left(T_g^i - T_g^{i-1}\right) + \frac{3}{R(1-\alpha)} \alpha h_c (T_g^i - T_c^i) = 0 \tag{4.8}$$

Kömürde nem korunumunun ayrıklaştırılmış denklemi;

$$\frac{1}{dt}\left(w^i - w_b^i\right) - \frac{\sigma \varepsilon_2 h_m \left[P_s{}^i - P^i\right]}{\rho_c . L_0 R_w w_m T_c^i} w^i = 0 \tag{4.9}$$

Gaz fazında nem korunumunun ayrıklaştırılmış denklemi;

$$\frac{1}{dt}\left(w_g^i - w_{g,b}^i\right) + \frac{\dot{V}}{dx}\left(w_g^i - w_g^{i-1}\right) - \frac{\alpha}{(1-\alpha)} \frac{\varepsilon_2 h_m \sigma \left[P_s{}^i - P^i\right]}{R_w w_m L_o \rho_g T_c^i} w^i = 0 \tag{4.10}$$

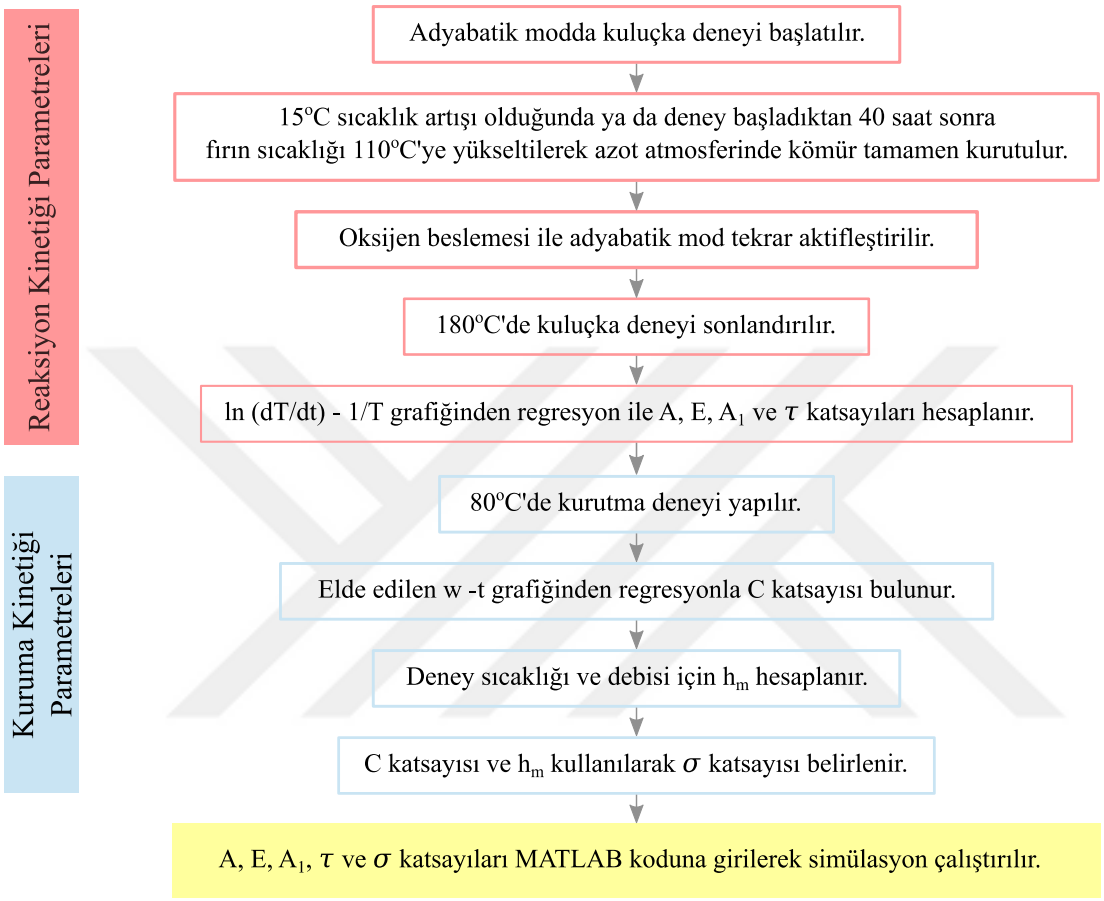
Ayrıklaştırılmış hal denklemi;

$$w_g^i - \frac{M_{Aw}}{M_{Ag}} \frac{P^i}{(P_o - P^i)} = 0 \tag{4.11}$$

olarak kapalı halde yazılabilir. Ayrıklaştırılan bu denklemlerde i üst indisi, x ekseni boyunca tahmin edilecek noktayı göstermektedir. Alt indis olarak verilen b ise, aynı noktanın bilinen ve bir zaman adımı önceki değeridir. Bu denklemlerde indis kullanılmadan gösterilen bütün parametreler zamana ve konuma bağlı değişmeyen sabitlerdir. Sınır şartları da benzer şekilde ayrıklaştırılmıştır.

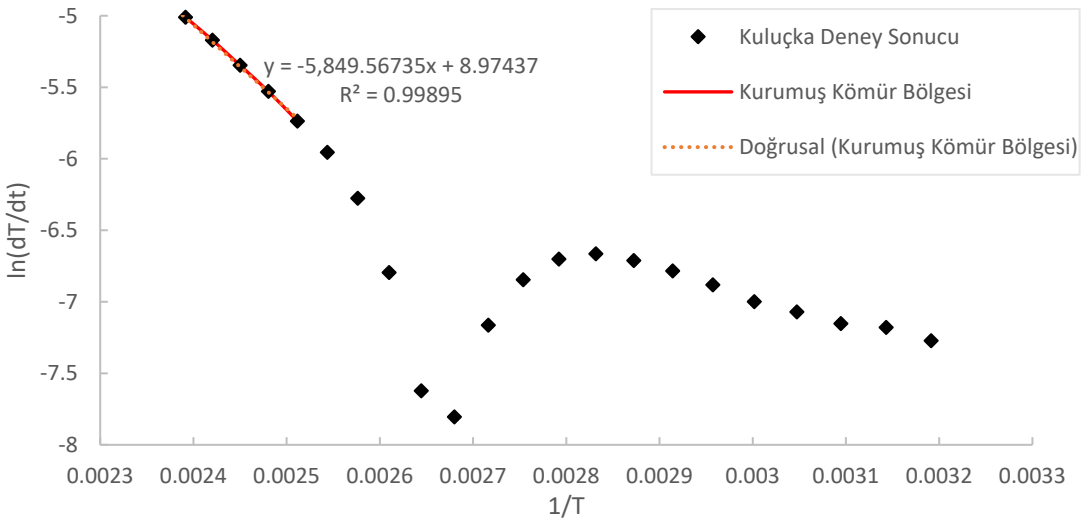
Ayrıklaştırılmış bu denklemler, zaman adımları boyunca konum boyutu taranarak dilemsel aritmetik algoritma (arbitrary-precision arithmetic algorithm) yardımı ile EK A'da bir örneği verilen MATLAB koduyla çözülmüştür.

Simülasyonda izlenen adımlar Şekil 4.5'de görülen akış diyagramında verilmiştir.



Şekil 4.5 : Simülasyon için akış diyagramı.

Geliştirilen simülasyon programı daha önce ifade edilen A ve B kömürleri için yapılan kuluçka deneylerinin simülasyonu için çalıştırılmıştır. Her iki kömür için deney sonuçları önceki bölümde verilmişti. Simülasyonda kullanılacak kinetik parametrelerin hesaplanmasında yararlanılan kömür kinetiği grafikleri A kömürü için Şekil 3.3'de verilmişti. B kömürü için ise Şekil 4.6'da verilmiştir. B kömürünün doğal nemi %12 değerindedir. Ancak bu kömürün tamamen kuruması oldukça uzun süreceği için kömür %12 nemden %9.3 neme kadar azot ortamında yüksek sıcaklıkta kurutulmuş ve kinetik verinin elde edildiği kuluçka testi bu şartlarda başlatılmıştır. Dolayısıyla B kömürü için %12 ve %9.3 nemde olmak üzere iki farklı deney bulunmaktadır.



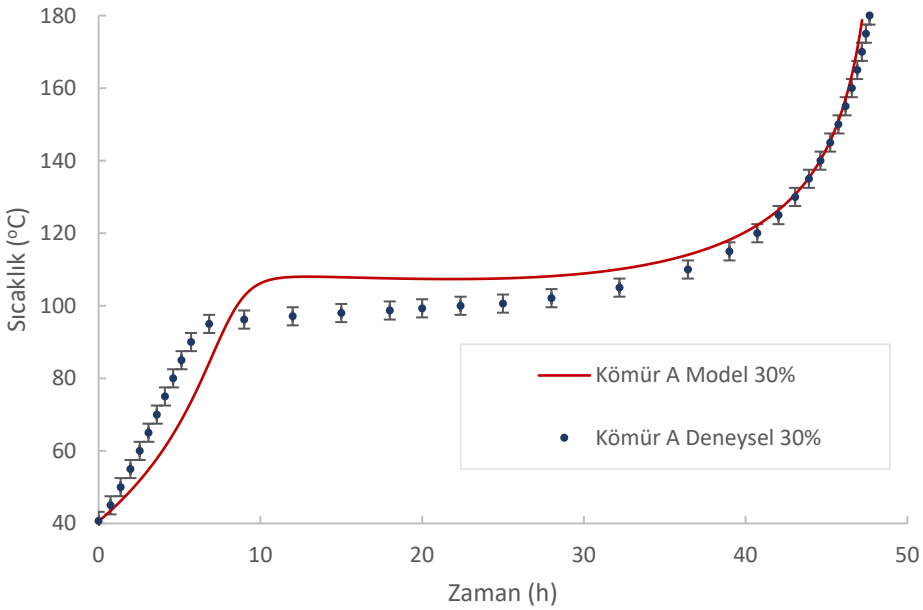
Şekil 4.6 : B kömürünün %9.3 nemde kuluçka testi için reaksiyon kinetiği grafiği.

Bu 3 deneyin simülasyonu için kullanılan parametreler Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2 : Numuneler için elde edilen ve hesaplanan reaksiyon ve kuruma kinetiği parametreleri.

Numune		A Kömürü	B Kömürü	B Kömürü
R_{70} değeri [°C/h]		25.56	6.34	6.34
Nem miktarı [kg_w/kg_c]	w	30.0%	12.0%	9.3%
Pre-eksponansiyel reaksiyon faktörü [s^{-1}]	A	1164	5134	7898
Aktivasyon enerjisi [J/mol]	E	45155	48633	48633
Pre-eksponansiyel yaşlanma faktörü	A_1	33.7	11.34	11.34
Zaman sabiti [s^{-1}]	τ	$2.8x10^{-5}$	$2.8x10^{-5}$	$2.8x10^{-5}$
Karakteristik buharlaşma katsayısı	σ	$3.141x10^{-3}$	$4.4x10^{-3}$	$6.4x10^{-3}$

A kömürü için model tahmini ve deney sonuçları Şekil 4.7'de verilmiştir. Bu kömürün R_{70} değeri= 25.56°C/h olup, %30 başlangıç nemine sahiptir. İçsel reaktivitesi oldukça yüksek olan bu kömür hızlı bir biçimde kendi kendine ısınmakta ve 40 saat sonunda kömür tamamen kuruduğunda ısıl sürüklenmeye maruz kalmaktadır.

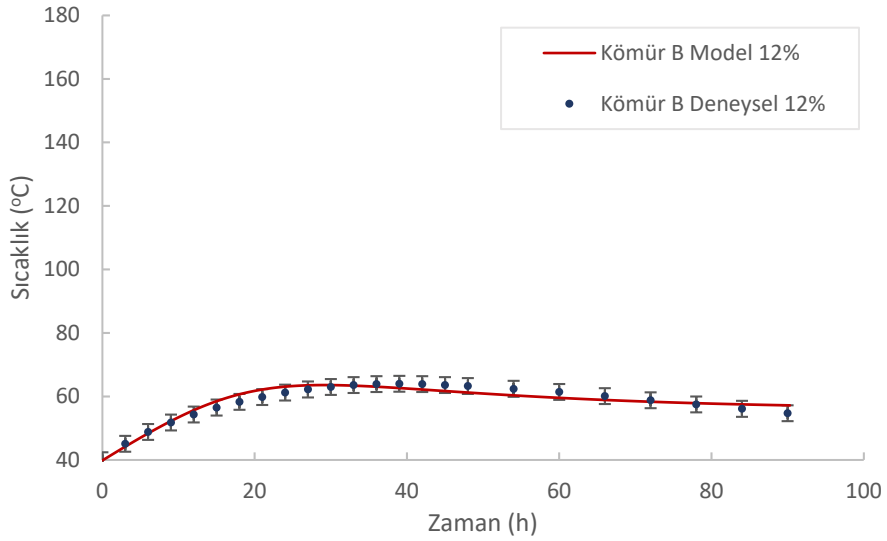


Şekil 4.7 : A kömürü için kuluçka deneyi model tahmini ve deney sonucu.

Bu kömür için modelin ısıl sürüklenme zamanı ve kendi kendine ısınma eğrisi tahmini, deneysel sonuçla oldukça uyumludur. Ancak model sıcaklık değişiminin yataylaştığı nem omzunu 105°C civarlarında tahmin ederken deneysel sonuçlar bu omzun 95°C'de gerçekleştiğini göstermektedir. Kömür sıcaklığı bu değere ulaştığında artan buharlaşma hızı ile kömür numunesi ısı kaybetmeye başlamakta ve yaklaşık 1 gün boyunca kömür sıcaklığı bu değerlerde sabit kalmaktadır.

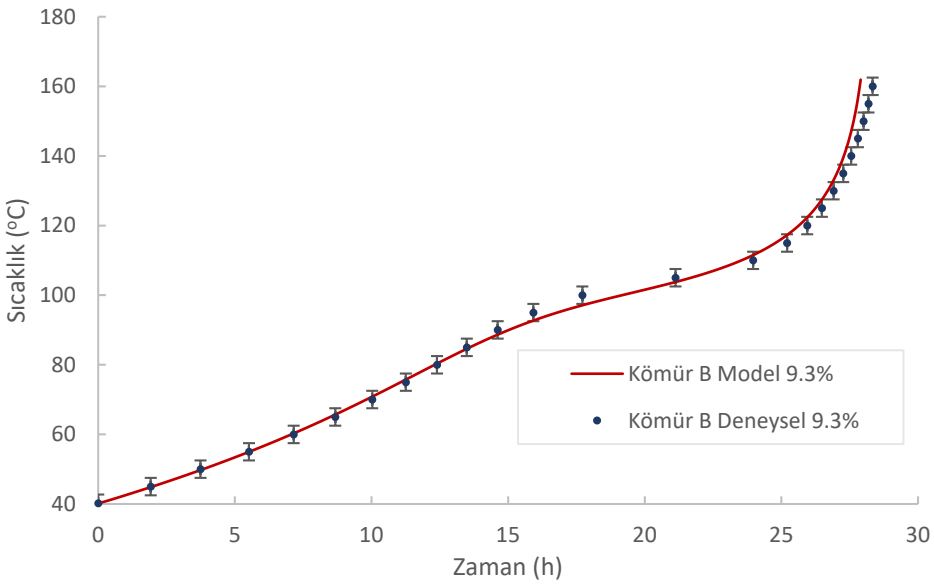
Nem omzu sıcaklığını tahmin etmek, reaksiyon ve kuruma kinetiğindeki yüksek non-lineer terimler nedeniyle oldukça zordur. Kinetik terimlerdeki ufak değişiklikler oksidasyon ve buharlaşma arasındaki ısı dengesi üzerinde çok etkili olmaktadır. Bu ısıl denge, nem omzunu belirleyen ana faktördür. A kömürü gibi reaktivitesi oldukça yüksek, düşük ranklı kömürlerde kinetik parametreler daha hassas tespit edilmelidir.

İkinci numune olarak R_{70} değeri 6.34°C/h ve özgün nem içeriği %12 olan daha az reaktif B kömürü seçilmiştir. Bu kömürün kuluçka deneyi sonuçları ve model tahminleri Şekil 4.8'de verilmiştir. Kömür sıcaklığı en yüksek 63.9°C'ye ulaşıp düşüşe geçmektedir. 90 saat sonunda deney sonlandırılmıştır. Bu kömür güvenli olarak tanımlanabilir, uzun bir süre içinde herhangi bir ısıl sürüklenme olmamaktadır. Düşük reaktiviteye ve yüksek nem içeriğine sahip kömürün bu davranışını model oldukça başarılı bir şekilde tahmin etmiştir.



Şekil 4.8 : B kömürü için kuluçka deneyi model tahmini ve deney sonucu.

B kömürü azot atmosferinde %9.3 neme kadar yüksek sıcaklıkta kurutulmuş ve böylece test edilmiştir. Şekil 4.9'da görüleceği üzere %9.3 neme sahip B kömürü, 105°C civarında kısa bir nem omzu oluşturmakta ve yaklaşık 25 saat sonunda ısıl sürüklenmeye maruz kalmaktadır. Bu kömür için 130°C sonrasında tutuşma gerçekleşmektedir.



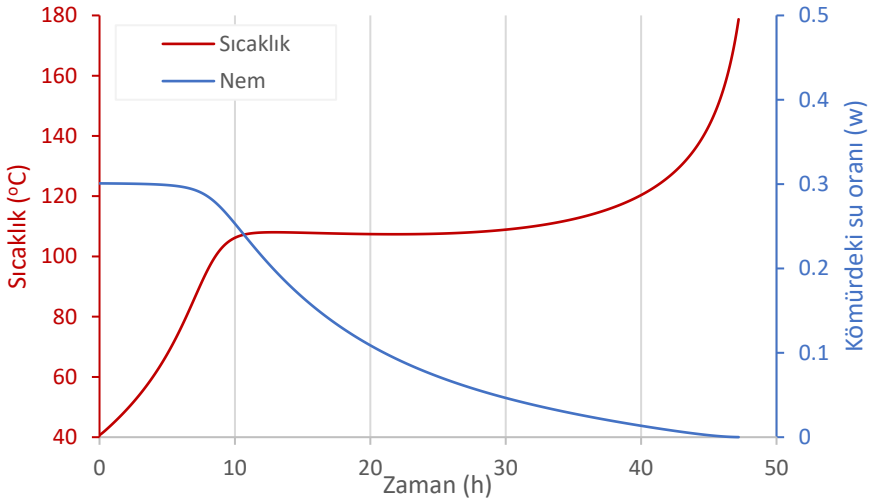
Şekil 4.9 : B kömürünün %9.3 nem oranı için kuluçka deneyi model tahmini ve deney sonucu.

Şekil 4.9'da açıkça görüldüğü üzere geliştirilen model, daha az reaktif olan bu kömür için hem kendi kendine ısınma davranışını hem de sıcaklığın zamanla değişimini çok

başarılı bir şekilde tahmin etmektedir. Ayrıca nem omzunun şekli ve zamanlaması deneysel sonuçlarla tam uyum göstermektedir.

B kömürünün iki farklı nem içeriği için yapılan bu iki farklı deneyde, reaksiyon ve buharlaşma hızları aynı değildir. %9.3 nem içeren numunede azot atmosferinde yapılan kurutma ile kılcallık neminin bir kısmı deney başlamadan buharlaşmıştır. Bu kurutma ayrıca kömür parçacıklarının morfolojisini de değiştirmiş ve aktif bölgelerde artmaya sebep olmuştur. Dolayısıyla kömür kinetiğinde pre-eksponansiyel reaksiyon faktörü artarken aktivasyon enerjisi sabit kalmıştır. Ayrıca kurutma süresince oksijenle herhangi bir temas söz konusu olmadığı için yaşlanma etkisi katsayısı bu durumdan etkilenmeyerek sabit kalmıştır.

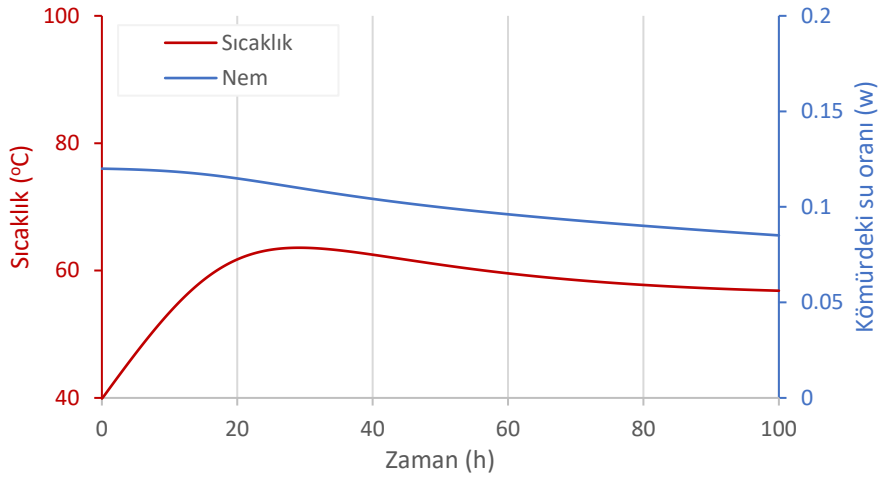
Buharlaşma ve kurumanın kömürün kendi kendine ısınması ve tutuşmasındaki etkisi, Şekil 4.10, Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'de verilen sıcaklık – nem ilişkisi grafiklerinden de görülebilir. Oldukça reaktif olan A kömüründe 80°C'ye kadar buharlaşmanın etkisi çok azdır ve sıcaklık hızla artmaktadır. Ancak sıcaklık 90°C'yi geçtiğinde buharlaşma hızı artmakta ve sıcaklık artışını baskılamaktadır. Buharlaşma ile kimyasal reaksiyonun dengeye ulaştığı noktada kömür içerisinde hala %23 kadar nem bulunmaktadır. Ancak ısıl dengeye yüksek sıcaklıkta erişildiği için oldukça fazla görünen bu nem 30 saat gibi kısa bir sürede tamamen buharlaşmakta ve ısıl sürüklenme meydana gelmektedir.



Şekil 4.10 : A kömürü için sıcaklık – nem ilişkisi.

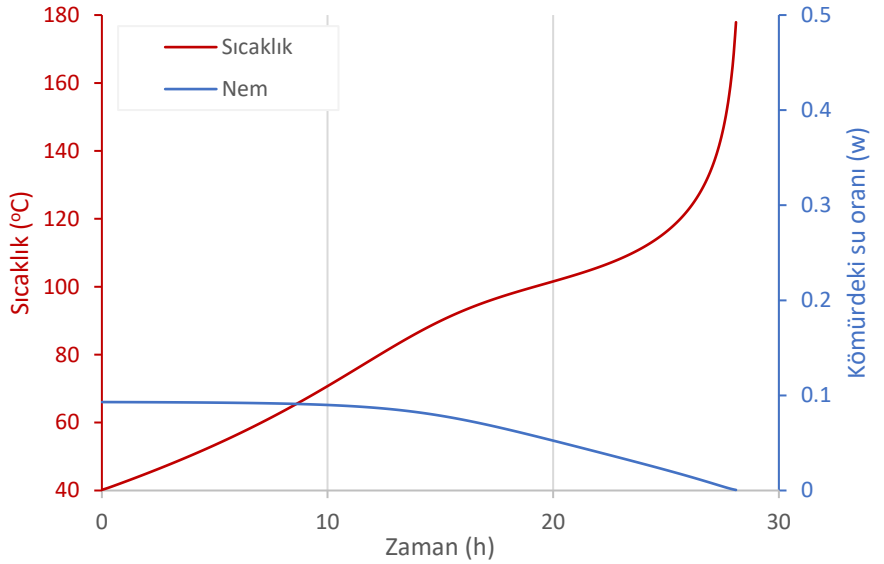
%12 nem içeren B kömürünün sıcaklığı ise başlangıçta aktif sitelerin varlığı ile 64°C'ye yükselmektedir. Şekil 4.11'de görüleceği üzere 20 ve 40. saatler arasında buharlaşma hızı yükselen sıcaklıkla bir miktar artmış ve reaksiyonu baskılamıştır. 40

saat sonunda ise deaktive olan aktif sitelerle birlikte reaksiyon hızı da azalmış ve kömür sıcaklığı düşmeye başlamıştır. 100 saat sonunda kömür neminin sadece %3.5'i buharlaşmıştır. Burada, R_{70} değeri 6.34°C/h olan ve riskli olarak değerlendirilen kömürün, özgün nem içeriği ile aslında oldukça güvenli olduğu sonucuna varılabilir.



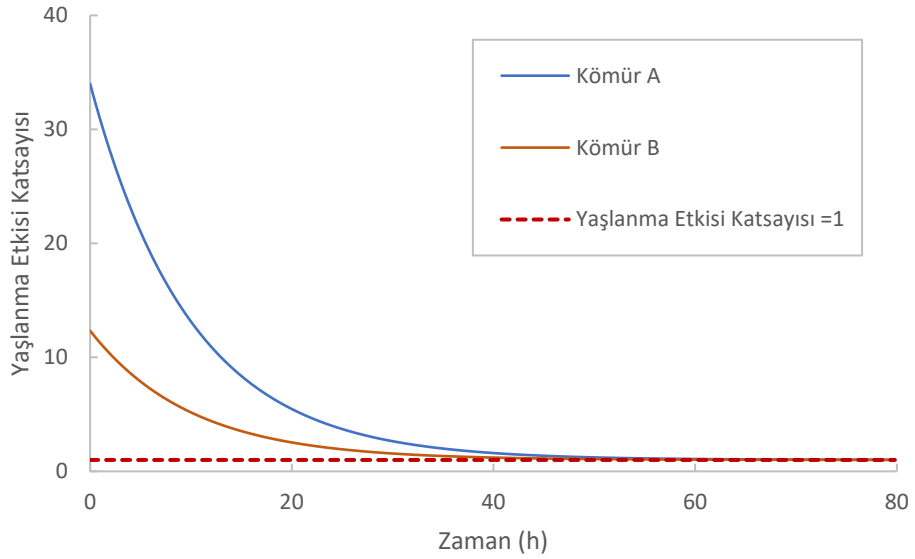
Şekil 4.11 : %12 nem içeren B kömürü için sıcaklık – nem ilişkisi.

B kömürünün yüksek sıcaklıkta ön kurutma yapılarak kuluçka testi yapılan deney sonucu ise Şekil 4.12'de verilmiştir. B kömürünün artan içsel reaktivitesinin etkisi bu deney sonucunda daha net görülebilir. Artan reaktiviteyle birlikte kömür hızla 80°C üzerine çıkmaktadır. Bu noktada buharlaşma hızı artarak sıcaklık artış hızını bir miktar düşürse de yeterli olmamıştır ve kısa bir süre sonra ısıl sürüklenme meydana gelmiştir. Bu sonuç, yüksek sıcaklıkta yapılan ön kurutmanın kömürün kendi kendine ısınma davranışını hangi ölçüde değiştirdiğini göstermesi bakımından önemlidir.



Şekil 4.12 : %9.3 nem içeren B kömürü için sıcaklık – nem ilişkisi.

Bu çalışmada elde edilen bir diğer önemli bulgu da bütün incelenen kömür numuneleri için hesaplanan yaşlanma etkisi zaman sabitlerinin 0.1 h^{-1} ($2.8x10^{-5}$ s^{-1}) değerine yaklaşmasıdır. Şekil 4.13'den görülebileceği gibi, yaklaşık 40 saat sonrasında bu katsayı etkisini kaybetmektedir. 200 µm boyutundaki parçacıklardan oluşan dolgulu yatak yapısında bulunan kömür üzerindeki aktif bölgelerin, oksijenle 40 saat boyunca temas etmesi ile deaktivasyon hızının aktivasyon hızıyla eşitlenmesi bu sonucun nedeni olarak düşünülebilir. Burada aktif site sayısı artık bir doyum değerine ulaşmıştır. Parçacık boyutu ve temel alınan fiziksel yapı değiştiğinde bu zaman sabiti de değişecektir.



Şekil 4.13 : Farklı kömürler için yaşlanma etkisi katsayısı.

5. SONUÇLAR

Bu tezde kömürün kendi kendine tutuşma zamanının tahmin edilmesi ve simüle edilebilmesi için yeni bir teorik model geliştirilmiştir. Bu yeni model kömürün kendi kendine ısınması davranışının ve özellikle kömür – nem etkileşimlerinin daha iyi anlaşılabilmesi için yeni bir teorik kavrayış sunmaktadır.

Modelde sunulan en önemli geliştirme nemli kömürün reaksiyon kinetiği ile ilgilidir. Önerilen reaksiyon kinetiği modeli hem oksidasyonun hızlı gerçekleşen ilk anlarını hem de kuluçka sürecindeki daha yavaş kendi kendine ısınma fazlarını göz önüne almaktadır. Kendi kendine tutuşmanın bu iki fazı da kömürün içsel reaktivitesi ve nem arasındaki ısıl denge tarafından kontrol edilmektedir. Nemli kömürün reaktivitesi doğrudan kömür içerisindeki nemden etkilenmektedir. Daha önemlisi nemin uzaklaşma hızına ya da kuruma hızına doğrudan bağlıdır. Kuruma hızı ne kadar yüksekse kömürün reaktivitesi o oranda artar. Çok hızlı kurutulmuş bir kömür, yavaş kurutulmuş bir kömürden daha reaktif olacaktır. Dolayısıyla kömürün kendi kendine tutuşmasının yatkınlığı, sadece orijinal nem içeriği ile yapılan test yöntemleriyle belirlenebilir.

Modeldeki bir diğer geliştirme, nemli kömürün kendi kendine ısınması davranışını doğrudan etkileyen buharlaşma – kuruma mekanizmasının daha doğru teorize edilmesidir. Deneysel verilere dayanarak yeni bir buharlaşma modeli geliştirilmiş ve kendi kendine tutuşma davranışını simüle edecek ana modele dahil edilmiştir.

Önerilen modelle hem kuru hem de nemli kömürün kendi kendine tutuşma davranışları isabetli bir şekilde simüle edilmiştir. Isıl sürüklenmenin başlayacağı zaman başarılı bir şekilde belirlenmiş ve farklı kömürler için deney sonuçlarıyla doğrulanmıştır. Bu modelle 3 farklı karakteristik davranış başarılı bir şekilde simüle edilmiştir:

- Göreceli olarak kuru bir kömür nem omzu oluşturmadan ısıl sürüklenmeye gider.
- Ortalama nem içeriğine sahip, reaktif bir kömür nem omzu oluşturduktan sonra ısıl sürüklenmeye gider. Bu omzun uzunluğu nem miktarına bağlıdır. Bu

aşamada kömür kurumaya başlayıp oksidasyonla üretilen ısı buharlaşma için kaybedilen ısıdan fazla olana kadar, az da olsa sıcaklık düşüşü görülebilir.

- Çok nemli ve reaktivitesi düşük kömürlerde anlamlı bir süre içerisinde ısıl sürüklenme gözlemlenmez. Sıcaklık belirli bir seviyeye kadar yükseldikten sonra düşmeye başlar. Bu kömürler kendi kendine tutuşma açısından güvenli kabul edilir.

Bu tezde önerilen modelin ve yöntemin bir büyük faydası, bazen haftalarca sürebilen kuluçka testi süresini çok kısaltmasıdır. Model için gerekli olan parametreler deneyin hemen başında ve numune tamamen kuruduktan sonra deneyin sonundaki verilerle hesaplanmaktadır. Deney başlatılıp kinetik data elde edildikten sonra kömürün günlerce kendi kendine kurumasının beklenmesi yerine yüksek sıcaklıkta kömür hızlıca kurutulur ve sonra tekrar adyabatik koşullarla deney tamamlanır. Deneyin başında ve sonunda elde edilen bu veriler, önerilen modelle simüle edilerek kömür için tam bir sıcaklık – zaman değişimi elde edilir.

KAYNAKLAR

[1] **Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu** (2019). *TKİ 2019-2023 Stratejik Planı, .*

[2] **US Energy Information Administration** (2019). *EIA: International Energy Outlook 2019, .*

[3] **Wang ,H.**, **Dlugogorski ,B.Z.**, ve **Kennedy ,E.M.** (1999). Theoretical analysis of reaction regimes in low-temperature oxidation of coal, *Fuel*, *78*(9): 1073–1081, doi: 10.1016/S0016-2361(99)00016-2.

[4] **Wang ,H.**, **Dlugogorski ,B.Z.**, ve **Kennedy ,E.M.** (2003). Analysis of the mechanism of the low-temperature oxidation of coal, *Combust. Flame*, *134*(1–2): 107–117, doi: 10.1016/S0010-2180(03)00086-5.

[5] **Zeng-hua ,L.**, **Ya-li ,W.**, **Na ,S.**, **Yong-liang ,Y.**, ve **Yu-jing ,Y.** (2009). Experiment study of model compound oxidation on spontaneous combustion of coal, *Procedia Earth Planet. Sci.*, *1*(1): 123–129, doi: 10.1016/j.proeps.2009.09.021.

[6] **Scott ,G.S.**, ve **Jones ,G.W.** (1937). Significance of Low-Temperature Oxidation Products in Anthracite Mine Fire Studies, *Ind. Eng. Chem.*, *29*(7): 822–826, doi: 10.1021/ie50331a019.

[7] **Chamberlain ,E.A.C.** (1974). SPONTANEOUS COMBUSTION OF COAL., *Colliery Guard.*, *222*(3): 79–82.

[8] **Newman ,J.O.H.**, **Stanley ,L.**, **Evans ,P.L.**, **Coldrick ,A.J.T.**, ve **Kempton ,T.J.** (1967). Kinetics of low temperature oxidation of coal and char, *Nature* 213:280.

[9] **Harris ,J.A.**, ve **Evans ,D.G.** (1975). Low-temperature oxidation of brown coal. 2. Elovich adsorption kinetics and porous materials, *Fuel*, *54*(4): 276–278, doi: 10.1016/0016-2361(75)90044-7.

[10] **Nordon ,P.** (1979). A model for the self-heating reaction of coal and char, *Fuel*, *58*(6): 456–464, doi: 10.1016/0016-2361(79)90088-7.

[11] **Arisoy ,A.**, ve **Akgün ,F.** (1994). Modelling of spontaneous combustion of coal with moisture content included, *Fuel*, *73*(2): 281–286, doi: 10.1016/0016-2361(94)90126-0.

[12] **Allardice ,D.J.** (1966). The adsorption of oxygen on brown coal char, *Carbon N. Y.*, *4*(2): 255–262, doi: 10.1016/0008-6223(66)90087-X.

[13] **Arisoy ,A.**, **Beamish ,B.B.**, ve **Çetegen ,E.** (2006). Modelling spontaneous combustion of coal, *Turkish J. Eng. Environ. Sci.*, *30*(3): 193–201, doi: 10.3906/sag-1204-97.

[14] **Nelson ,M.I.**, ve **Chen ,X.D.** (2007). Survey of experimental work on the self-heating and spontaneous combustion of coal, *GSA Rev. Eng. Geol.*, *18*(303): 31–83, doi: 10.1130/2007.4118(04).

[15] **Arisoy ,A.**, ve **Beamish ,B.** (2015). Reaction kinetics of coal oxidation at low temperatures, *Fuel*, 159: 412–417, doi: 10.1016/j.fuel.2015.06.054.

[16] **FRANK-KAMENETSKII**, ve **Al'bertovich ,D.** (1969). *Diffusion and Heat Transfer in Chemical Kinetics*, Springer.

[17] **Wang ,X.**, **Luo ,Y.**, ve **Vieira ,B.** (2018). Experimental technique and modeling for evaluating heat of rewetting effect on coals' propensity of spontaneous combustion based on adiabatic oxidation method, *Int. J. Coal Geol.*, *187*(November 2017): 1–10, doi: 10.1016/j.coal.2018.01.002.

[18] **Krishnaswamy ,S.**, **Agarwal ,P.K.**, ve **Gunn ,R.D.** (1996). Low-temperature oxidation of coal 3. Modelling spontaneous combustion in coal stockpiles, *Fuel*, *75*(3): 353–362, doi: 10.1016/0016-2361(95)00249-9.

[19] **Rao ,Z.**, **Zhao ,Y.**, **Huang ,C.**, **Duan ,C.**, ve **He ,J.** (2015). Recent developments in drying and dewatering for low rank coals, *Prog. Energy Combust. Sci.*, *46*: 1–11, doi: 10.1016/j.pecs.2014.09.001.

[20] **Allardice ,D.J.** (1991). *the Water in Brown Coal*, Elsevier; ss 103–150.

[21] **Miknis ,F.P.**, **Netzel ,D.A.**, **Turner ,T.F.**, **Wallace ,J.C.**, ve **Butcher ,C.H.** (1996). Effect of different drying methods on coal structure and reactivity toward liquefaction, *Energy and Fuels*, *10*(3): 631–640, doi: 10.1021/ef950257w.

[22] **Rong ,L.K.**, **Song ,B.**, **Yin ,W.Z.**, **Bai ,C.H.**, ve **Chu ,M.** (2017). Drying behaviors of low-rank coal under negative pressure: Kinetics and model, *Dry. Technol.*, *35*(2): 173–181, doi: 10.1080/07373937.2016.1164712.

[23] **Kuchta ,J.M.**, **Rowe ,V.R.**, ve **Burgess ,D.S.** (1980). *Spontaneous Combustion Susceptibility of U. S. Coals.*, Rep. Investig. - United States, Bur. Mines, (8474).

[24] **Arisoy ,A.**, ve **Beamish ,B.** (2015). Mutual effects of pyrite and moisture on coal self-heating rates and reaction rate data for pyrite oxidation, *Fuel*, *139*: 107–114, doi: 10.1016/j.fuel.2014.08.036.

[25] **Ghani ,M.J.**, **Rajoka ,M.I.**, ve **Akhtar ,K.** (2015). Investigations in fungal solubilization of coal: Mechanisms and significance, *Biotechnol. Bioprocess Eng.*, *20*(4): 634–642, doi: 10.1007/s12257-015-0162-5.

[26] **Hemeng ,Z.** (2020). *Numerical Simulation on Self-heating Behavior of Coal Piles Considering Aging Effect in Exothermic Oxidation*, Kyushu University.

[27] **Akgun ,F.**, ve **Arisoy ,A.** (1994). Effect of particle size on the spontaneous heating of a coal stockpile, *Combust. Flame*, *99*(1): 137–146, doi: 10.1016/0010-2180(94)90085-X.

[28] **Mohalik ,N.K.**, **Lester ,E.**, ve **Lowndes ,I.S.** (2017). Review of experimental methods to determine spontaneous combustion susceptibility of coal–Indian context, *Int. J. Mining, Reclam. Environ.*, *31*(5): 301–332, doi: 10.1080/17480930.2016.1232334.

[29] **Mohalik ,N.K.**, **Lester ,E.**, ve **Lowndes ,I.S.** (2018). Development a modified crossing point temperature (CPTHR) method to assess spontaneous combustion propensity of coal and its chemo-metric analysis, *J. Loss Prev.*

Process Ind., *56*(March): 359–369, doi: 10.1016/j.jlp.2018.09.001.

[30] **Xu ,Y. liang**, **Wang ,L. yun**, **Tian ,N.**, **Zhang ,J. ping**, **Yu ,M. gao**, ve **Delichatsios ,M.A.** (2017). Spontaneous combustion coal parameters for the Crossing-Point Temperature (CPT) method in a Temperature–Programmed System (TPS), *Fire Saf. J.*, *91*(May): 147–154, doi: 10.1016/j.firesaf.2017.03.084.

[31] **Xuyao ,Q.**, **Wang ,D.**, **Milke ,J.A.**, ve **Zhong ,X.** (2011). Crossing point temperature of coal, *Min. Sci. Technol.*, *21*(2): 255–260, doi: 10.1016/j.mstc.2011.02.024.

[32] **Saleh ,M.**, **Muharram ,Y.**, ve **Nugroho ,Y.S.** (2017). Modeling of the crossing point temperature phenomenon in the low-temperature oxidation of coal, *Int. J. Technol.*, *8*(1): 102–111, doi: 10.14716/ijtech.v8i1.4488.

[33] **Beamish ,B.B.**, ve **Theiler ,J.** (2019). Coal spontaneous combustion: Examples of the self-heating incubation process, *Int. J. Coal Geol.*, *215*(April): 103297, doi: 10.1016/j.coal.2019.103297.

[34] **Humphreys ,D.**, **Rowlands ,D.**, ve **Cudmore ,J.F.** (1981). Spontaneous combustion of some Queensland coals, Içinde: Proc. ignitions, Explos. fires coal mines Symp. ss 1–5.

[35] **Beamish ,B.B.**, **Barakat ,M.A.**, ve **St. George ,J.D.** (2000). Adiabatic testing procedures for determining the self-heating propensity of coal and sample ageing effects, *Thermochim. Acta*, *362*(1–2): 79–87, doi: 10.1016/S0040-6031(00)00588-8.

[36] **Beamish ,B.B.**, **Barakat ,M.A.**, ve **St. George ,J.D.** (2001). Spontaneous-combustion propensity of New Zealand coals underadiabatic conditions, *Int. J. Coal Geol.*, *45*(2–3): 217–224, doi: 10.1016/S0166-5162(00)00034-3.

[37] **Beamish ,B.** (2010). *Benchmarking moist coal adiabatic oven testing,* Coal Oper. Conf., 6.

[38] **Vance ,W.E.**, **Chen ,X.D.**, ve **Scott ,S.C.** (1996). The rate of temperature rise of a subbituminous coal during spontaneous combustion in an adiabatic device: The effect of moisture content and drying methods, *Combust. Flame*, *106*(3): 261–270, doi: 10.1016/0010-2180(95)00276-6.

[39] **Moreby ,R.** (1997). Dartbrook coal–Case study, Içinde: Proc. 6th Int. Mine Vent. Congr. ss 39–45.

[40] **Beamish ,B.**, **Lin ,Z.**, ve **Beamish ,R.** (2012). Investigating the Influence of Reactive Pyrite on Coal Self-Heating, *Proc. 2012 Coal Oper. Conf.*, 295–300.

[41] **Arisoy ,A.**, **Beamish ,B.**, ve **Yoruk ,B.** (2017). Moisture moderation during coal self-heating, *Fuel*, *210*(April): 352–358, doi: 10.1016/j.fuel.2017.08.075.

[42] **Beamish ,B.B.**, ve **Beamish ,R.** (2011). Experience with Using a Moist Coal Adiabatic Oven Testing Method for Spontaneous Combustion Assessment, *11th Undergr. Coal Oper. Conf.*, 380–384.

[43] **Li ,X.**, **Song ,H.**, **Wang ,Q.**, **Meesri ,C.**, **Wall ,T.**, ve **Yu ,J.** (2009). Experimental study on drying and moisture re-adsorption kinetics of an

Indonesian low rank coal, *J. Environ. Sci.*, *21*(SUPPL. 1): S127–S130, doi: 10.1016/S1001-0742(09)60055-3.

[44] **Cygankiewicz ,J.** (2015). Determination of Critical Conditions of Spontaneous Combustion of Coal in Longwall Gob Areas, *Arch. Min. Sci.*, *60*(3): 761–776, doi: 10.1515/amsc-2015-0050.

[45] **Fogler ,H.S.** (2013). *Elements of Chemical Reaction Engineering.* Pearson Higher Education.

[46] **Garn ,P.D.** (1975). An examination of the kinetic compensation effect, *J. Therm. Anal.*, *7*(2): 475–478, doi: 10.1007/BF01911956.

[47] **Itay ,M.**, **Hill ,C.R.**, ve **Glasser ,D.** (1989). A study of the low temperature oxidation of coal, *Fuel Process. Technol.*, *21*(2): 81–97, doi: 10.1016/0378-3820(89)90063-5.

[48] **Arisoy ,A.** (2005). Numerical Modelling of Coal Spontaneous Combustion With Moisture Included, Içinde: 8th Int. Mine Vent. Congr. *Brisbane, Qld. (Australia)*; ss 501–506.

[49] **Lynch ,L.J.**, ve **Webster ,D.S.** (1982). Effect of thermal treatment on the interaction of brown coal and water: a nuclear magnetic resonance study, *Fuel*, *61*(3): 271–275, doi: 10.1016/0016-2361(82)90124-7.

[50] **Mraw ,S.C.**, ve **O'Rourke ,D.F.** (1982). Water in coal pores: The enthalpy of fusion reflects pore size distribution, *J. Colloid Interface Sci.*, *89*(1): 268–271, doi: 10.1016/0021-9797(82)90140-0.

[51] **Allardice ,D.J.**, ve **Evans ,D.G.** (1971). The-brown coal/water system: Part 2. Water sorption isotherms on bed-moist Yallourn brown coal, *Fuel*, *50*(3): 236–253, doi: 10.1016/0016-2361(71)90014-7.

[52] **American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, Atlanta ,U.** (2013). Fundamentals, ASHRAE Handbook Chapter 1: Psychrometrics. .

[53] **Johnson ,C.** (1962). Heat Transfer and Mass Transfer from the Sphere at Low Reynolds Numbers, *Aust. J. Phys.*, *15*(2): 143, doi: 10.1071/ph620143.

[54] **Achenbach ,E.** (1995). Heat and flow characteristics of packed beds, *Exp. Therm. Fluid Sci.*, *10*(1): 17–27, doi: 10.1016/0894-1777(94)00077-L.

[55] **Clifford ,S.M.**, ve **Hillel ,D.** (1986). Knudsen diffusion: the effect of small pore size and low gas pressure on gaseous transport in soil, *Int. J. Rock Mech. Min. Sci. Geomech. Abstr.*, *23*(6): 226, doi: 10.1016/0148-9062(86)92420-4.

[56] **Cunningham ,R.E.**, ve **Williams ,R.J.J.** (1980). *Diffusion in Gases and Porous Media.* .

EKLER

EK A: Örnek MATLAB Kodu

EK A: Örnek MATLAB Kodu

```
clear;
%% INPUTS
in=5;          %grid points number
dx=0.2/(in-1);        %space step [m]
dt=360;
dp=0.0002;       %particle diameter [m]
cap=0.002;        %Reaktor Capi [m]
Vg=0.1666E-6;      %gas flow rate [m3/s]
Tcb=313.85;         %coal initial temperature (at t=0) [K]
Tgb=313.85;         %gas initial temperature (at t=0) [K]
alfa=0.70;       %compaction degree of coal bed [m3/m3]
xyasb=0.30089;     %initial moisture of coal (wet base) [kg/kg]
Tga=303;         %environment temperature
Fi=0;         %relative moisture of air
dh=9375000; %heat of reaction of oxygen with coal [j/kg-O2]
ro=1300;         %density of coal [kg/m3]
roG=1.42;        %density of oxygen [kg/m3]
cpw=1870;           %specific heat of water vapor [j/kg-K]
cpG=919.6;        %Gazin Ozgul isisi [j/kgK]
cpS=1380;      %Komurun Ozgul isi [j/kgK]
%o2tah=0.26752;     %initial oxygen concentration
o2tah=1;
roxt=1.42;       %pure oxygen density
lamGo=0.024;     %Isi iletim
mu=0.00002018;     %Gazin dinamik viskozitesi
Rg=8.3143;       %UniversalGaz sabiti

pore=20E-10;     %coal porosity constant
goze=0.07;       %coal porosity constant
sabit=1.325;     %molar to mass change coeff.
D1o=0.2E-04;     %oxygen molecular diffusion coeff. (in the gas)
hso=2.0;         %convective heat transfer coeff. (coal-air entrance)
[W/m2K]
hsl=1.0;         %convective heat transfer coeff. (coal-air exit)
[W/m2K]
direnc=0.05;     %Direnci [W/m2K]

%Drying coefficients
Rw=461.4;
Weq=0.008;
epsi2=0.7;
Lo=dp/6;
D=2E-3;          %Delik capi
Dh=dp*alfa/(1-alfa);
U=Vg*4/pi/D^2;
Up=U/alfa;
MuO=0.0000235;
roOw=1.104;
ReW=Up*Dh*roOw/MuO;
D1ow=0.00002;
ScW=MuO/roOw/D1ow;
f=3.140877213E-3;
```

```
%Kinetic coefficients
A=1164.445;
E=45155;
A1=44.840422;
to=2.794E-5;


Maw=18;
Mada=32;
Mkat=Maw/Mada;
Patm=101325;
Vyat=pi*cap^2/4*dx;
Vkom=alfa*Vyat;
Vgaz=(1-alfa)*Vyat;

%% Gas velocity, m/s
V=Vg*4.0/cap/cap/pi/(1-alfa);

 %% Geometri Hesaplari
%format long
fprintf(1,'-------------------------------------------------------------
-------------------------------------------------------------------
-------------------------------------------------------------------
----------------------\n')
fprintf(1,'Time              T1                        roO
roW                                  W                        \n')
fprintf(1,'-------------------------------------------------------------
-------------------------------------------------------------------
-------------------------------------------------------------------
----------------------\n')
R=dp/2;


%% Reynold Coeff.
Re=dp*V*roG/mu;

%% Diff. coeff. of water vapor in gas
D1w=D1o/0.792;

%% Schmidt numbers for oxygen and water vapor
Sco=mu/roG/D1o;              %Oksijen
Scw=mu/roG/D1w;              %Su buhari
%% Calculation of dry based moisture level in coal
xkurub=xyasb/(1-xyasb);
%roWbo=Fi*18000*exp(9.48654-(3892.7/(Tgb-42.6776)))/Rg/Tgb;
Pwso=exp(-5.8002206E3/Tgb+1.3914993-4.8640239E-2*Tgb+4.1764768E-
5*Tgb^2-1.4452093E-8*Tgb^3+6.5459673*log(Tgb));
Pwo=Fi*Pwso;
Wgazo=0.5625*Pwo/(Patm-Pwo);


 %% X Ekseninin Grid Noktalarina Gore Tanimlanmasi
xeks(1)=0;
for i=2:in
    xeks(i)=xeks(i-1)+dx;
end

 %% Komur Ilk Sart
```

```
for i=1:in
    %if xeks(i)<=0.6
    %T1b(i)=(523-Tcb)/0.6*xeks(i)+Tcb;
    %else
    %    T1b(i)=523;
    %end
    T1b(i)=Tcb;
end
 %% Ilk sartlar
for i=1:in
    T2b(i)=Tgb;
    Wb(i)=xyasb;
    %roOb(i)=o2tah*roG;
    roOb(i)=0;
    Wgazb(i)=Wgazo;
    Pb(i)=Pwo;
    Psb(i)=exp(-5.8002206E3/T1b(i)+1.3914993-4.8640239E-
2*T1b(i)+4.1764768E-5*T1b(i)^2-1.4452093E-
8*T1b(i)^3+6.5459673*log(T1b(i)));
   end

 %% Ilk Sartlarin Data Matrislerine Yazilmasi
j=1;
for i=1:in
    T1t(i,j)=T1b(i)-273.15;
    T2t(i,j)=T2b(i)-273.15;
    Wt(i,j)=Wb(i);
    roOt(i,j)=roOb(i);
    Wgazt(i,j)=Wgazb(i);
    Pt(i,j)=Pb(i);
    Pst(i,j)=Psb(i);
    end
time=0;


 %% Ilk Tahminlerin Atanmasi
    for i=1:in
    T1(i)=T1b(i);
    T2(i)=T2b(i);
    roO(i)=roOb(i);
    Wgaz(i)=Wgazb(i);
    W(i)=Wb(i);
    P(i)=Pb(i);
    end
 %% Zaman Dongusu
 tmax=216000;
 xplot=0;
 xplot2=0;
  xplot3=0;

  xplot4=0;
   xplot5=0;
    xplot6=0;

      xplot8=0;
       xplot9=0;

 lgnd3=char('Giris');
 xeks2=2;
```

```
 xeks3=0.1/dx+1;
 xeks4=0.18/dx+1;

 plottime=tmax/dt+1;
     %figure
while time<tmax && T1(2)<453 && T1(5)<453
    time=time+dt;
    j=j+1;

%% Sinir sartlari
            %T1(1)=T1(2);
            T1(1)=T1(2);
            T2(1)=T1(5);
            roO(1)=o2tah*roG;
            Wgaz(1)=Wgazo;
            W(1)=W(2);
            P(1)=Pwo;
         %% Grid Dongusu
        for i=2:(in-1)
                nit=0;

    syms T1v T2v roOv Wgazv Wv Pv positive

            % Coefficients
            lamS=0.0684+0.00106*T1v;          %Komur bunyesindeki
isi iletim katsayisi
            lamG=lamGo*((T1v/273)^0.5);       %Gaz bunyesindeki isi
iletim katsayisi
            hs=2*lamG/dp;                     %Yigin icerisindeki
isi tasinim katsayisi
            %hs=0;
            dUs=0.28-0.757*log10(1-alfa)-0.057*log10(lamS/lamG);
            lamEo=lamG*((lamS/lamG)^dUs);     %Gozenekli ortamda
akis olmamasi halindeki efektif isi iletim katsayisi
            Pr=mu*cpG/lamG;                   %Prandtl sayisi
            lamE=lamEo+0.5*Re*Pr*lamG;        %Gozenekli ortamdaki
akis yonundeki efektif isi iletim katsayisi
            lamGE=lamE*(1-alfa);              %Efektif gaz isi
iletim katsayisi
            %lamGE=0;
            lamSE=lamE*alfa;                  %Efektif kati isi
iletim katsayisi
            %lamSE=0;
            D1oE=D1o*(0.73*(1-alfa)+0.5*(Re*Sco)^2/(9.7*(1-
alfa)+Re*Sco));
            D1wE=D1w*(0.73*(1-alfa)+0.5*(Re*Scw)^2/(9.7*(1-
alfa)+Re*Scw));
            D1oE=D1oE/(1-alfa);               %Oksijen icin
efektif difuzyon katsayisi
            D1wE=D1wE/(1-alfa);               %Su buhari icin
efektif difuzyon katsayisi

            % oxygen diffusion coeff. in coal
            dknud=pore/3.0*(8.0*8314.3*T1v/pi/32.0)^0.5;
            diff=1/(1.0/D1o+1.0/dknud);
            D2oE=(diff*(goze^2.0))/(3.0^0.5);

            % water vapor diffusion coeff. in coal
            diffw=1/(1.0/D1w+1.0/dknud);
            D2wE=(diffw*(goze^2.0))/(3.0^0.5);
```

```
            epsi=1;

            %Drying
            PsT=exp(-5.8002206E3/T1v+1.3914993-4.8640239E-
2*T1v+4.1764768E-5*T1v^2-1.4452093E-8*T1v^3+6.5459673*log(T1v));
            ShW=(1+0.5*ReW*ScW)*(PsT)/Patm;
            HmW=ShW*D2wE/Dh;
            DHwiT=-6.10*T1b(i)^2 + 1783.20*T1b(i) + 2447788.22;

        ka=A*exp(-E/(Rg*T1v))*(1+A1*exp(-time*to));
        k=ka*alfa/(1-alfa)*ro*cpS/(epsi*dh*roOv);
   f1=(1-alfa)/dt*(roOv-roOb(i))+(1-alfa)*V/dx*(roOv-roO(i-1))+(1-
alfa)*epsi*roOv*k;
   f2=alfa*ro*cpS/dt*(T1v-T1b(i))+alfa*lamSE/dx^2*(T1b(i+1)-
2*T1v+T1(i-1))-3/R*alfa*hs*(T2v-T1v)+alfa*DHwi*epsi2*HmW*f*(PsT-
Pv)*Wv/(Rw*T1v*Weq*Lo)-(1-alfa)*epsi*roOv*k*dh;
   f3=(1-alfa)*roG*cpG/dt*(T2v-T2b(i))+(1-alfa)*V*roG*cpG/dx*(T2v-
T2(i-1))+3/R*alfa*hs*(T2v-T1v);
   f4=(1-alfa)*(Wgazv-Wgazb(i))/dt+(1-alfa)*V/dx*(Wgazv-Wgaz(i-1))-
alfa*epsi2*HmW*f*(PsT-Pv)*Wv/(Rw*T1v*Weq*roG*Lo);
   f5=ro*Lo*(Wv-Wb(i))/dt+epsi2*HmW*f*(PsT-Pv)*Wv/(Rw*T1v*Weq);
   f6=Wgazv-Mkat*Pv/(Patm-Pv);

S=vpasolve([f1,f2,f3,f4,f5,f6],[roOv,T1v,T2v,Wgazv,Wv,Pv],[roO(i),T1
(i),T2(i),Wgaz(i),W(i),P(i)]);
    roO(i)=S(1).roOv;
    T1(i)=S(1).T1v;
    T2(i)=S(1).T2v;
    Wgaz(i)=S(1).Wgazv;
    W(i)=S(1).Wv;
    P(i)=S(1).Pv;
    Ps(i)=exp(-5.8002206E3/T1(i)+1.3914993-4.8640239E-
2*T1(i)+4.1764768E-5*T1(i)^2-1.4452093E-
8*T1(i)^3+6.5459673*log(T1(i)));
        end


            T1(1)=T1(2);
            T2(1)=T1(5);
            roO(1)=o2tah*roG;
            Wgaz(1)=Wgazo;
            W(1)=W(2);
            T1(in)=T1(in-1);
            T2(in)=T2(in-1);
            roO(in)=roO(in-1);
            W(in)=W(in-1);
            Wgaz(in)=Wgaz(in-1);
            P(in)=P(in-1);
            Ps(1)=exp(-5.8002206E3/T1(1)+1.3914993-4.8640239E-
2*T1(1)+4.1764768E-5*T1(1)^2-1.4452093E-
8*T1(1)^3+6.5459673*log(T1(1)));
            Ps(in)=exp(-5.8002206E3/T1(in)+1.3914993-4.8640239E-
2*T1(in)+4.1764768E-5*T1(in)^2-1.4452093E-
8*T1(in)^3+6.5459673*log(T1(in)));

    for ilt=1:in
        T1t(ilt,j)=T1(ilt)-273.15;
        T2t(ilt,j)=T2(ilt)-273.15;
        roOt(ilt,j)=roO(ilt);
```

```
        Wgazt(ilt,j)=Wgaz(ilt);
        Wt(ilt,j)=W(ilt);
        Pt(ilt,j)=P(ilt);
        Pst(ilt,j)=Ps(ilt);
    end

    for i=1:in
        T1b(i)=T1(i);
        T2b(i)=T2(i);
        roOb(i)=roO(i);
        Wgazb(i)=Wgaz(i);
        Wb(i)=W(i);
        Pb(i)=P(i);
    end


    xplot2=[xplot2,T1(2)];
    plot(xplot2,'LineWidth',1.5);
    xlim([0 plottime]);
    hold on
    xplot3=[xplot3,T1(5)];
    plot(xplot3,'LineWidth',1.5);
    xlim([0 plottime]);
    hold on

    legend(lgnd3)
    drawnow;
    fprintf(1,'%4.0f s          %4.2f            %4.9e
\n',time,T1(xeks2),W(xeks2));
end


%% Data Saving
save unifiedModel_simplified.mat
```

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad **:** Burhan YÖRÜK

ÖĞRENİM DURUMU

- **Lisans**: 2010, Yıldız Teknik Üniversitesi, Makina Fakültesi, Makina Mühendisliği.

- **Yüksek Lisans**: 2014, İstanbul Teknik Üniversitesi, Makina Mühendisliği Anabilim Dalı, Isı – Akışkan Programı.

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2012 – 2020 yılları arasında İstanbul Teknik Üniversitesi'nde Araştırma Görevlisi olarak çalıştı.

DOKTORA TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Yoruk ,B.**, ve Arisoy ,A. (2021). Development of a Mathematical Model for Simulating the Self-Heating Behavior of Moist Coal, *Combust. Sci. Technol.*, 1–19, doi: 10.1080/00102202.2021.1885388.

DİĞER YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Arisoy ,A., Beamish ,B., ve **Yoruk ,B.** (2017). Moisture moderation during coal self-heating, *Fuel*, 210(April): 352–358, doi: 10.1016/j.fuel.2017.08.075.
- Tetik ,T., Yildiz ,R.A., Labanieh ,A.R., **Yoruk ,B**., Kursun Bahadir ,S., Kalaoglu ,F., ve Koncar ,V. (2021). Hydrodynamic modeling of e-textile fabric washing behavior by the Coupled Eulerian–Lagrangian method, *Text. Res. J.*, 91(9–10): 1117–1131, doi: 10.1177/0040517520973455.
- **Yoruk ,B.**, ve Arisoy ,A. (2017). Evaluation of evaporative cooling of walls in hot climates, *The REHVA European HVAC Journal,* Volume: 54 Issue: 4, Page: 53 – 57