

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**LİNYİT VE ŞEFTALİ ÇEKİRDEĞİ KARIŞIMLARININ ISIL BOZUNMA
DAVRANIMLARININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tuğçe DALKIRAN

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

ARALIK 2016

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**LİNYİT VE ŞEFTALİ ÇEKİRDEĞİ KARIŞIMLARININ ISIL BOZUNMA
DAVRANIMLARININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Tuğçe DALKIRAN
(506131053)**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ayşegül MERİÇBOYU

ARALIK 2016

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506131053 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Tuğçe DALKIRAN, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “LİNYİT VE ŞEFTALİ ÇEKİRDEĞİ KARIŞIMLARININ ISIL BOZUNMA DAVRANIMLARININ İNCELENMESİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Ayşegül MERİÇBOYU**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Serdar YAMAN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Didem ÖZÇİMEN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : 25 Kasım 2016
Savunma Tarihi : 22 Aralık 2016

ÖNSÖZ

Bu çalışmada, Tekirdağ Malkara kömürü ve şeftali çekirdeği ile değişik oranlarda hazırlanmış kömür-biyokütle karışımlarının farklı koşullardaki ısı bozunma davranımları incelenmiştir.

Tez çalışmam esnasında her aşamada her türlü sorunun çözümünde yardımcı olan, destek, ilgi ve zamanını esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Ayşegül MERİÇBOYU'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarına katkılarından dolayı Kimya Yük. Müh. Ayşen AKTÜRK'e ve Dr. Ayşe ARİFOĞLU'na teşekkür ederim.

Tüm yaşamım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Aralık 2016

Tuğçe DALKIRAN
(Kimya Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ	xi
ŞEKİL LİSTESİ	xiii
ÖZET	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. KÖMÜR VE BİYOKÜTLE	5
2.1 Kömür.....	5
2.1.1 Kömürün yapısı.....	5
2.1.2 Kömürün oluşumu ve kömürleşme süreci	6
2.1.3 Kömürlerin sınıflandırılması.....	8
2.1.4 Kömürün kullanımını belirleyen önemli teknolojik özellikleri	8
2.1.4.1 Nem.....	9
2.1.4.2 Uçucu madde.....	10
2.1.4.3 Kül.....	10
2.1.4.4 Karbon ve hidrojen içeriği	11
2.1.4.5 Azot içeriği.....	11
2.1.4.6 Oksijen içeriği	12
2.1.4.7 Kükürt içeriği	12
2.1.4.8 Mineral madde	13
2.1.4.9 Isıl değer.....	14
2.2 Biyokütle	15
2.2.1 Biyokütlenin yapısı	16
2.2.2 Biyokütle kaynakları	17
2.2.3 Biyokütleye uygulanan dönüşüm süreçleri	18
3. KÖMÜR VE BİYOKÜTLENİN PİROLİZİ	23
3.1 Kömürün Pirolizi.....	23
3.2 Biyokütlenin Pirolizi	27
3.3 Piroliz Kinetiği	30
3.3.1 Coats-Redfern yöntemi	32
3.3.2 Horowitz-Metzger yöntemi.....	32
3.3.3 Dharwadkar-Karkhanavala yöntemi	33
3.3.4 Zsako tarafından düzenlenmiş Doyle yöntemi.....	34
3.3.5 MacCallum-Tanner yöntemi	36
3.3.6 Van Krevelen yöntemi	36
3.4 Kömür, Biyokütle ve Kömür-Biyokütle Karışımlarının Pirolizi Konusunda Yapılmış Çalışmalar	36

4. DENEYSEL ÇALIŞMA VE SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	43
4.1 Kömür ve Biyokütle Numunelerine Uygulanan Analizler	43
4.2 Isıl Bozunma Deneyleri	45
4.3 Sonuçların Değerlendirilmesi.....	46
4.3.1 Isıl bozunma TG ve DTG eğrilerinin değerlendirilmesi	46
4.3.1.1 Kömür numunesinin ısı bozunma TG ve DTG eğrilerinin değerlendirilmesi	46
4.3.1.2 Biyokütle numunesinin ısı bozunma TG ve DTG eğrilerinin değerlendirilmesi	49
4.3.1.3 Kömür-biyokütle karışımlarının ısı bozunma TG ve DTG eğrilerinin değerlendirilmesi	52
4.3.1.4 ZnO bileşiğinin ısı bozunma davranımına etkisi	58
4.3.2 Isıl bozunma TG eğrilerinden elde edilen kinetik sonuçların değerlendirilmesi	65
4.3.3 Isıl bozunma deney sonuçlarının istatistiksel değerlendirmesi	73
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	79
KAYNAKLAR.....	83
ÖZGEÇMİŞ.....	89

KISALTMALAR

ASTM	: American Society for Testing and Materials
DTG	: Derivative Thermogravimetry
ISO	: International Standards Organization
MTEP	: Milyon ton petrol eş değeri
OECD	: Organization for Economic Co-operation and Development
TG	: Thermogravimetry
TGA	: Termogravimetrik Analiz Cihazı

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 4.1 : Kömür ve biyokütle numunelerinin kısa analiz sonuçları ve üst ısı değerleri.	44
Çizelge 4.2 : Kömür ve biyokütle numunelerinin elementel analiz sonuçları.....	44
Çizelge 4.3: Kömür, biyokütle ve kömür-biyokütle karışımlarının ısı bozunma özellikleri.	56
Çizelge 4.4: Kömür, biyokütle ve kömür-biyokütle karışımlarının deneysel ve teorik uçucu madde yüzdeleri.	58
Çizelge 4.5: Katı hal bozunma kinetiği hesaplamalarında kullanılan teorik modeller.....	65
Çizelge 4.6 : Numunelerin 10 K/min ısıtma hızındaki ısı bozunumu için Coats-Redfern yöntemi uyarınca hesaplanmış kinetik parametreler ve korelasyon katsayısı.....	67
Çizelge 4.7 : Numunelerin 40 K/min ısıtma hızındaki ısı bozunumu için Coats-Redfern yöntemi uyarınca hesaplanmış kinetik parametreler ve korelasyon katsayısı.....	67
Çizelge 4.8 : Ağırlıkça %5 oranında ZnO içeren numunelerin 10 K/min ısıtma hızındaki ısı bozunumu için Coats-Redfern yöntemi uyarınca hesaplanmış kinetik parametreler ve korelasyon katsayısı.....	67
Çizelge 4.9 : Ağırlıkça %5 oranında ZnO içeren numunelerin 40 K/min ısıtma hızındaki ısı bozunumu için Coats-Redfern yöntemi uyarınca hesaplanmış kinetik parametreler ve korelasyon katsayısı.....	68
Çizelge 4.10: Ağırlıkça %10 oranında ZnO içeren numunelerin 10 K/min ısıtma hızındaki ısı bozunumu için Coats-Redfern yöntemi uyarınca hesaplanmış kinetik parametreler ve korelasyon katsayısı.....	68
Çizelge 4.11 : Ağırlıkça %10 oranında ZnO içeren numunelerin 40 K/min ısıtma hızındaki ısı bozunumu için Coats-Redfern yöntemi uyarınca hesaplanmış kinetik parametreler ve korelasyon katsayısı.....	68
Çizelge 4.12 : Tekirdağ Malkara kömürünün farklı koşullarda ısı bozunumu sonucu elde edilen uçucu madde verimi ile tasarım matrisi	74
Çizelge 4.13 : Tekirdağ Malkara kömürünün farklı koşullarda ısı bozunumu sonucu elde edilen katı ürün verimi ile tasarım matrisi	74
Çizelge 4.14 : Şeftali çekirdeğinin farklı koşullarda ısı bozunumu sonucu elde edilen uçucu madde verimi ile tasarım matrisi	74
Çizelge 4.15 : Şeftali çekirdeğinin farklı koşullarda ısı bozunumu sonucu elde edilen katı ürün verimi ile tasarım matrisi.....	74

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Biyokütleye uygulanan termokimyasal dönüşüm süreçleri.....	19
Şekil 3.1 : Kömürün organik yapı modeli ve ısıl bozunması.	25
Şekil 3.2 : Piroliz tepkimelerinin mekanizması.	25
Şekil 3.3 : Selülozun piroliz basamakları	29
Şekil 4.1 : Isıl değer analizinde kullanılan kalorimetre cihazı.....	43
Şekil 4.2 : Termal analiz cihazı	45
Şekil 4.3: Tekirdağ Malkara kömürünün 10 K/min ısıtma hızında azot atmosferinde gerçekleştirilen ısıl bozunumuna ait TG eğrisi.	46
Şekil 4.4: Tekirdağ Malkara kömürünün 10 K/min ısıtma hızında azot atmosferinde gerçekleştirilen ısıl bozunumuna ait DTG eğrisi.	47
Şekil 4.5: Tekirdağ Malkara kömürünün 40 K/min ısıtma hızında azot atmosferinde gerçekleştirilen ısıl bozunumuna ait TG eğrisi.	47
Şekil 4.6: Tekirdağ Malkara kömürünün 40 K/min ısıtma hızında azot atmosferinde gerçekleştirilen ısıl bozunumuna ait DTG eğrisi.	48
Şekil 4.7: Şeftali çekirdeğinin 10 K/min ısıtma hızında azot atmosferinde gerçekleştirilen ısıl bozunumuna ait TG eğrisi.	50
Şekil 4.8: Şeftali çekirdeğinin 10 K/min ısıtma hızında azot atmosferinde gerçekleştirilen ısıl bozunumuna ait DTG eğrisi.	50
Şekil 4.9: Şeftali çekirdeğinin 40 K/min ısıtma hızında azot atmosferinde gerçekleştirilen ısıl bozunumuna ait TG eğrisi.	51
Şekil 4.10:Şeftali çekirdeğinin 40 K/min ısıtma hızında azot atmosferinde gerçekleştirilen ısıl bozunumuna ait DTG eğrisi.	51
Şekil 4.11: Kömür, biyokütle ve kömür-biyokütle karışımlarının 10 K/min ısıtma hızında azot atmosferinde gerçekleştirilen ısıl bozunumuna ait TG eğrisi.....	52
Şekil 4.12: Kömür, biyokütle ve kömür-biyokütle karışımlarının 10 K/min ısıtma hızında azot atmosferinde gerçekleştirilen ısıl bozunumuna ait DTG eğrisi.....	52
Şekil 4.13: Kömür, biyokütle ve kömür-biyokütle karışımlarının 40 K/min ısıtma hızında azot atmosferinde gerçekleştirilen ısıl bozunumuna ait TG eğrisi.....	53
Şekil 4.14: Kömür, biyokütle ve kömür-biyokütle karışımlarının 40 K/min ısıtma hızında azot atmosferinde gerçekleştirilen ısıl bozunumuna ait DTG eğrisi.....	53
Şekil 4.15: Tekirdağ Malkara kömürü ile ağırlıkça %5 ve %10 oranlarında ZnO ilaveli Tekirdağ Malkara kömürünün azot atmosferinde 10 K/min ısıtma hızında gerçekleştirilen ısıl bozunumuna ait TG eğrileri.....	58
Şekil 4.16: Tekirdağ Malkara kömürü ile ağırlıkça %5 ve %10 oranlarında ZnO ilaveli Tekirdağ Malkara kömürünün azot atmosferinde 10 K/min ısıtma hızında gerçekleştirilen ısıl bozunumuna ait DTG eğrileri.....	59

- Şekil 4.17:** Tekirdağ Malkara kömürü ile ağırlıkça %5 ve %10 oranlarında ZnO ilaveli Tekirdağ Malkara kömürünün azot atmosferinde 40 K/min ısıtma hızında gerçekleştirilen ısıl bozunumuna ait TG eğrileri 59
- Şekil 4.18:** Tekirdağ Malkara kömürü ile ağırlıkça %5 ve %10 oranlarında ZnO ilaveli Tekirdağ Malkara kömürünün azot atmosferinde 40 K/min ısıtma hızında gerçekleştirilen ısıl bozunumuna ait DTG eğrileri 60
- Şekil 4.19:** Şeftali çekirdeği ile ağırlıkça %5 ve %10 oranlarında ZnO ilaveli Tekirdağ Malkara kömürünün azot atmosferinde 10 K/min ısıtma hızında gerçekleştirilen ısıl bozunumuna ait TG eğrileri 60
- Şekil 4.20:** Şeftali çekirdeği ile ağırlıkça %5 ve %10 oranlarında ZnO ilaveli Tekirdağ Malkara kömürünün azot atmosferinde 10 K/min ısıtma hızında gerçekleştirilen ısıl bozunumuna ait DTG eğrileri 61
- Şekil 4.21:** Şeftali çekirdeği ile ağırlıkça %5 ve %10 oranlarında ZnO ilaveli Tekirdağ Malkara kömürünün azot atmosferinde 40 K/min ısıtma hızında gerçekleştirilen ısıl bozunumuna ait TG eğrileri 61
- Şekil 4.22:** Şeftali çekirdeği ile ağırlıkça %5 ve %10 oranlarında ZnO ilaveli Tekirdağ Malkara kömürünün azot atmosferinde 40 K/min ısıtma hızında gerçekleştirilen ısıl bozunumuna ait DTG eğrileri 62
- Şekil 4.23:** Kömür-biyokütle karışımı ile ağırlıkça %5 ve %10 oranlarında ZnO ilaveli Tekirdağ Malkara kömürünün azot atmosferinde 10 K/min ısıtma hızında gerçekleştirilen ısıl bozunumuna ait TG eğrileri 63
- Şekil 4.24:** Kömür-biyokütle karışımı ile ağırlıkça %5 ve %10 oranlarında ZnO ilaveli Tekirdağ Malkara kömürünün azot atmosferinde 10 K/min ısıtma hızında gerçekleştirilen ısıl bozunumuna ait DTG eğrileri 63
- Şekil 4.25:** Kömür-biyokütle karışımı ile ağırlıkça %5 ve %10 oranlarında ZnO ilaveli Tekirdağ Malkara kömürünün azot atmosferinde 40 K/min ısıtma hızında gerçekleştirilen ısıl bozunumuna ait TG eğrileri 64
- Şekil 4.26:** Kömür-biyokütle karışımı ile ağırlıkça %5 ve %10 oranlarında ZnO ilaveli Tekirdağ Malkara kömürünün azot atmosferinde 40 K/min ısıtma hızında gerçekleştirilen ısıl bozunumuna ait DTG eğrileri 64

LİNYİT VE ŞEFTALİ ÇEKİRDEĞİ KARIŞIMLARININ ISIL BOZUNMA DAVRANIMLARININ İNCELENMESİ

ÖZET

Nüfus ve sanayileşmeye paralel olarak artan dünya enerji ihtiyacının büyük kısmı fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Günümüzde fosil yakıtlardan enerji üretimi ve kullanımından kaynaklanan çevre kirliliği ile fosil kaynakların rezervlerinin kısıtlı olması en önemli sorun olarak karşımıza çıkmaktadır.

Kömür, dünya enerji üretiminde önemli paya sahip bir fosil yakıttır. Ülkemizde ve dünya genelinde kömür rezervlerinin fazla olmasından dolayı, gelecekte öneminin daha da artacağı öngörülmektedir. Ülkemizde düşük değerli, yani nem ve mineral madde içeriği yüksek, ısı değeri düşük olan linyitlerden kaliteli linyitlere kadar çok çeşitli kömürler bulunmaktadır. Ancak, düşük değerli linyitlerin toplam rezerv içindeki miktarı oldukça yüksektir. Bu yüzden, düşük kaliteli linyit rezervlerinin değerlendirilmesi için uygun teknolojilerin geliştirilmesi, ülkemizin öncelikli enerji politikaları arasında yer almalıdır.

Biyokütle, güneş enerjisinin bitkilerde kimyasal enerji formuna dönüşmüş halidir ve kömüre kıyasla düşük olan kirlletici özellikleri ve yenilenebilir niteliği ile öne çıkan bir yakıt türüdür. Türkiye’de biyokütle yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak büyük bir potansiyele ve çok sayıda kullanım seçeneğine sahiptir.

Kömür-biyokütle karışımlarının yakılması veya karbonizasyon, piroliz gibi ısı bozunma süreçlerine uğratılması, düşük kaliteli kömürler ile biyokütlenin ekonomik şekilde kullanımı, üretilen birim enerji başına toplam kirlletici yayınımlarının ve fosil yakıtların tüketiminin azaltılması açısından giderek önem kazanmaktadır. Bu sistemlerin ticari boyutta modellenmesi, tasarımı ve işletilmesi için kömür-biyokütle karışımlarının ısı bozunma davranımlarının ve kinetiklerinin incelenmesi gereklidir.

Bu çalışmada, Tekirdağ Malkara kömürü ve şeftali çekirdeği ile değişik oranlarda hazırlanan kömür-biyokütle karışımlarının farklı koşullardaki ısı bozunma davranımları incelenmiştir. Termogravimetrik analiz cihazında gerçekleştirilen ısı bozunma deneylerinin sonucunda, kömür ve ağırlıkça %5 oranında biyokütle içeren kömür-biyokütle karışımının TG eğrilerinde iki ağırlık kayıp bölgesinin; biyokütle ve ağırlıkça %25 ve %50 oranlarında biyokütle içeren kömür-biyokütle karışımlarının TG eğrilerinde ise üç ağırlık kayıp bölgesinin olduğu belirlenmiştir. Kömür-biyokütle karışımlarının ısı bozunumunda katkı etkisinin çok belirgin olduğu; ancak, çok az bir sinerjik etkileşimin olduğu da belirlenmiştir. Ayrıca ZnO bileşiğinin kömürün, biyokütlenin ve ağırlıkça %50 kömür, %50 biyokütle içeren karışımın ısı bozunma davranımına olan etkisi de incelenmiştir. Deney sonuçları, ZnO ilavesinin numunelerin ısı bozunma davranımını çok az etkilediğini göstermiştir.

Farklı koşullarda gerçekleştirilen ısı bozunma tepkimelerine ait deney sonuçları kullanılarak yapılan kinetik hesaplamalarda uygun kinetik modellerin biyokütle numunesi ile ağırlıkça %25 ve %50 oranlarında biyokütle içeren karışımların birinci

ve ikinci bölgeleri için $f(\alpha) = (1 - \alpha)$, üçüncü bölgesi için $f(\alpha) = (1 - \alpha)^2$ olduğu; kömür numunesi ve ağırlıkça %5 oranında biyokütle içeren karışımın birinci ve ikinci bölgeleri için ise $f(\alpha) = (3/2) \cdot (1 - \alpha)^{2/3} \cdot [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1}$ olduğu belirlenmiştir. ZnO katkılı ve katkısız numunelerin ısıl bozunumu için hesaplanan kinetik parametreler değerlendirildiğinde, ZnO'nun ısıl bozunma tepkimelerine çok az inhibitör etkisi yaptığı sonucuna varılmıştır.

Karışım oranının, ısıtma hızının ve ZnO ilavesinin ısıl bozunma sonucu elde edilen uçucu madde ve katı ürün verimine etkisi 2^3 faktöriyel tasarıma göre istatistiksel olarak değerlendirilmiş ve ampirik eşitlikler türetilmiştir.

INVESTIGATION OF THERMAL DECOMPOSITION BEHAVIOURS OF LIGNITE AND PEACH STONE BLENDS

SUMMARY

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

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

Biomass is the transformed form of solar energy into chemical energy in plants and as a renewable fuel it is outstanding with its much lower polluting properties with respect to coal. In Turkey, biomass has a big potential among other renewable energy sources and many utilization options as well.

Combustion of coal-biomass blends or thermal decomposition of them in the processes such as carbonization or pyrolysis gains more importance in terms of the utilization of low quality coals and biomass economically and reducing the total pollutant emissions. Investigation of the thermal decomposition behaviour and kinetics of coal-biomass blends is essential for the modelling, design and operation of these systems at industrial scale.

In this study, thermal decomposition behaviours of Tekirdağ Malkara coal, peach stone and their blends prepared in different ratios were investigated. The results of thermal decomposition experiments which have been carried out in the thermogravimetric analyser showed that the TG curves of coal and coal-biomass blend with the biomass ratio of 5% by weight have two major weight loss regions; biomass and coal-biomass blends with the biomass ratios of 25% and 50% by weight have three major weight loss regions. It was determined that although the additive effect is dominant in the thermal decomposition of coal-biomass blends, very little synergistic interaction was exist. Additionally, the effect of ZnO compound on the thermal decomposition of coal, biomass and the 50% coal and 50% biomass blend was investigated. The experimental results showed that the ZnO addition to the samples caused very little change on their thermal decomposition behaviour.

In the kinetic calculations performed by using experimental results belong to thermal decomposition reactions carried out in different conditions, it was determined that

the best fitting kinetic model equations were $f(\alpha) = (1 - \alpha)$ for the first and second thermal decomposition regions and $f(\alpha) = (1 - \alpha)^2$ for the third thermal decomposition region for biomass sample and coal-biomass samples with the biomass ratios of 25% and 50% by weight; and $f(\alpha) = (3/2) \cdot (1 - \alpha)^{2/3} \cdot [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1}$ for the first and second thermal decomposition regions for coal sample and coal-biomass blend with the biomass ratio of 5% by weight. When kinetic parameters calculated for thermal composition of ZnO added and ZnO free samples were evaluated, it was concluded that ZnO had very little inhibitor effect on thermal decomposition reactions.

The effects of blend ratio, heating rate and ZnO addition on volatile matter and solid product yields obtained as a result of thermal decomposition were evaluated statistically according to 2^3 factorial design and empirical equations were derived.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Ekonomik ve sosyal kalkınmanın en önemli itici gücü olan enerji, endüstrileşmiş toplum yaşantısının vazgeçilmez bir bileşenidir. Ancak, gelişen teknoloji ve yaşam standartlarının artmasına bağlı olarak enerji tüketiminde meydana gelen artış birçok problemi de beraberinde getirmiştir.

1970'lerdeki petrol krizi sonrası ortaya çıkan enerji kaynaklarının sürdürülebilir kullanımı konusundaki çalışmalar son yıllarda çok önem kazanmıştır. Bunun nedeni, yenilenemeyen enerji kaynaklarının hızla tükenmesi ve bu kaynakların kullanımından kaynaklanan çevre problemlerindeki artıştır.

Sürdürülebilir kalkınma ekonomik faaliyetler ile çevre arasında bir denge oluşturarak, doğal kaynakları yok etmeden gelecek nesillerin de bu kaynakları kullanabilmesine imkân verecek bir kalkınma modelidir ve bu model sürekli ve kaliteli bir enerji arzıyla mümkün olabilmektedir [1].

Günümüzde dünya enerji ihtiyacının büyük kısmını karşılayan fosil yakıtların tüketim hızı sürekli artarken, rezervlerinde buna paralel bir artış olmamaktadır. Mevcut kullanım düzeylerinin sabit kalması durumunda bile özellikle petrol rezervlerinin uzun olmayan bir süre içerisinde tükeneceği tahmin edilmektedir. Doğalgaz kaynakları için de benzer bir durum söz konusudur [2].

2013 yılında dünya birincil enerji tüketimi 13.541 milyon ton eşdeğer petrol (MTEP) kadar olmuştur. Bunun %31,1'i petrolden, %28,9'si kömürden, %21,4'ü doğal gazdan, %4,8'i nükleer enerjiden ve %3,6'sı hidrolik dâhil yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarından karşılanmıştır. 2014 yılında ülkemizin toplam birincil enerji tüketimi 124 MTEP, üretimi ise 31 MTEP olarak gerçekleşmiştir. Enerji arzında %32,4'lik pay ile doğalgaz ilk sırayı alırken, doğalgazı %28,5 ile petrol, %29,1 ile kömür, %4,5 ile jeotermal, rüzgâr ve güneş enerjisi gibi yenilenebilir kaynaklar, %2,8 ile hidrolik ve %2,6 ile odun, hayvan ve bitki artıkları takip etmektedir. Mevcut enerji politikalarının gelecekte de fazla değişmeden sürdürüleceği varsayıldığından, 2013-2040 döneminde dünyada enerji kaynakları arzı için artış oranlarının; kömürde

%43, doğal gazda %58,9, petrolde %26,8, nükleerde %60,4 ve diğerlerinde ise %62,6 olacağı öngörülmektedir [3].

Enerji kaynakları açısından dışa bağlı olan ülkemizde enerji ithalatına ödenen büyük miktarda paranın aşağı çekilmesi yerel kaynakların değerlendirilmesiyle mümkün olabilecektir [4]. Türkiye’de linyit, taş kömürü, asfaltit, bitümlü şist, ham petrol, doğalgaz gibi fosil kaynak rezervleri, uranyum ve toryum gibi nükleer yakıt rezervleri ve hidrolik enerji, jeotermal enerji, güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi ve biyokütle enerjisi gibi yenilenebilir kaynak potansiyelleri bulunmaktadır. Ülkemizde, çok sınırlı doğal gaz ve petrol rezervlerine karşın, 560 milyon tonu görünür olmak üzere, yaklaşık 1,3 milyar ton taşkömürü ve 8,3 milyar ton linyit rezervi bulunmaktadır. Linyit rezervleri ülke geneline yayılmıştır. Hemen hemen bütün coğrafi bölgelerde ve 37 ilde linyit rezervlerine rastlanılmaktadır. Bu rezervler dünya genelinin %2’sini oluşturmaktadır. Dünya linyit üretiminin ise %8’i Türkiye’de yapılmaktadır. Bu çerçevede, linyit rezervlerinin değerlendirilmesi için uygun teknolojilerin geliştirilmesi, ülkemizin öncelikli enerji politikaları arasında yer almaktadır [5].

Yerli kaynaklarımız içinde yenilenebilir enerji kaynağı olarak biyokütle giderek artırılabilir potansiyeli ile öne çıkmaktadır. Enerji üretimi amacıyla kullanılan biyolojik kaynakların en önemlileri odun (enerji ormanları, ağaç artıkları), yağlı tohum bitkileri (ayçiçek, kolza, soya, aspir, pamuk, v.b), karbo-hidrat bitkileri (patates, buğday, mısır, pancar, şeker kamışı, v.b), elyaf bitkileri (keten, kenaf, kenevir, sorgum, vb.), bitkisel atıklar (dal, sap, saman, kök, kabuk v.b), hayvansal atıklar ile şehirselle ve endüstriyel atıklardır [2]. Biyokütle, doğrudan ısınma ve elektrik üretmek amacıyla kullanılabilir; ayrıca, fosil yakıtlara alternatif katı, sıvı ve gaz yakıtlara dönüştürülebilmektedir [6].

Bir tarım ülkesi olan Türkiye’de tarımsal atıklar ve artıklar oldukça fazladır. OECD ülkeleri arasında Türkiye, 9,5 (MTEP) tarımsal atık ve artık potansiyeli ile dördüncü sırada yer almaktadır. Türkiye’de hububat bitkileri için atık/artık miktarı 39,2-52,3 milyon ton, mısır için 3,8-4,8 milyon ton, şeker pancarı için 1,3-1,5 milyon ton ve patates için de 522-617 bin ton olarak belirtilmektedir. Ayrıca, yağlı tohum bitkileri ve zeytincilik atık ve artıkları da önemli biyokütle ham maddeleridir [7,8].

Geniş linyit rezervlerine ve tarımsal atık/artıklara sahip ülkemizin enerji bağımlılığının azaltılması bakımından önem arz eden kömür ve biyoktle kaynaklarının birlikte kullanımı ile ilgili çalışmalar son yıllarda oldukça önem kazanmıştır. Bu alışmada, Tekirdağ Malkara linyiti ile şeftali çekirdeği numunelerinden değişik oranlarda hazırlanan karışımların azot atmosferindeki ısıl bozunma davranımı incelenmiştir. Bu amaçla numuneler termogravimetrik analiz cihazında iki farklı ısıtma hızı uygulanarak ısıl bozunmaya uğratılmış, ısıl bozunmada sinerjik etki ile ZnO'nun etkisi araştırılmış, ısıl bozunma kinetiği incelenmiş ve elde edilen sonuçlar istatistiksel olarak değerlendirilmiştir.

2. KÖMÜR VE BİYOKÜTLE

2.1 Kömür

Çeşitli bitki kalıntılarının kimyasal ve fiziksel olarak değişimi sonucu oluşan ve önemli bir fosil enerji kaynağı olan kömür, farklı oranlarda organik ve inorganik bileşenler içeren tortul bir kayadır [9,10]. Her bir kömürün bileşimi ve karakteri, kendisini oluşturan organik, inorganik bileşiklere ve kömürleşme derecesine göre değişmektedir [9].

2.1.1 Kömürün yapısı

Kömür esas olarak organik kısmını oluşturan maseraller ve inorganik kısmı oluşturan su ile minerallerden meydana gelmektedir. Farklı şartlarda oluşan maserallerin, fiziksel ve kimyasal özellikleri farklı olabilmektedir. Kömürde bulunan maseraller, sahip oldukları morfolojik yapılar, fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak üç ana gruba ayrılmaktadır. Bunlar vitrinit, liptinit ve inertinit'tir [9].

Bitkilerin kök, gövde ve yapraklarından oluşan vitrinit grubu, çoğu kömürün en önemli bileşenidir. Kahverengi kömür ve linyitlerde bu grup hüminit olarak adlandırılmaktadır. Linyit ve alt bitümlü kömürlerde, hüminit grubu, bitümlü kömürlerdeki vitrinitlerden daha komplekstir ve daha büyük değişiklikler göstermektedir. Hüminit/vitrinit kahverengi kömürlerde genelde koyu gri, gri; bitümlü kömürlerde açık gri; antrasitte ise beyaz renkte görülmektedir [9].

Liptinit grubu, protein, selüloz ve diğer hidrokarbonların bakterilerle bozunması sonucunda oluşmuştur ve diğer iki maseral grubundan daha fazla hidrojen ve uçucu madde içermektedir. Ancak, yoğunluğu ve karbon içeriği ise diğer maseral gruplarına göre daha düşüktür [9].

İnertinit grubunu, bataklık ortamında oksitlenmiş veya yanmış organik maddeler meydana getirmektedir. Bu grup diğer iki maseral grubuna göre daha yüksek yansıtma değerine ve karbon içeriğine; ancak daha az hidrojen ve uçucu madde

içeriğine sahiptir. Bu gruba inertinit ismi, teknolojik süreçlerde inert davrandığı için verilmiştir [9].

Kömürün yapısında organik maddelerin yanı sıra mineral maddeler de bulunmaktadır. Kömür yapısında 50-60 tür mineral olduğu gözlemlenmiştir. Bitümlü kömürlerde bulunan mineralleri; silikatlar, karbonatlar, sülfidler, sülfatlar ve diğer mineraller olarak sınıflamak mümkündür. Kömürün içerdiği minerallerin, kömürün sınıflandırılması ve kömür oluşum ortamlarının yorumlanması bakımından önemi büyüktür [9].

2.1.2 Kömürün oluşumu ve kömürleşme süreci

Kömürün ana bileşeni hidrokarbonlardır; bu nedenle, oluşumu karbon çevrimine çok bağlıdır. Hava ve sudaki CO₂'in önemli kısmını bitkiler özümleyerek, gerekli olanı yapılarında tutar, geri kalanı tekrar suya ve havaya döner ve doğal denge korunur. CO₂'in suda çözünen kısmı, karbonatlı kayaçlar ile organik tortularda birikir ve bu kayaçların başkalaşması sonucu tekrar çevrime katılır [11].

Kömür yataklarının oluşumunu açıklayan iki teori vardır [11]:

1. Allohton oluşum teorisi (Deltalar teorisi): Bitki artıklarının nehirler ile göl ve denizlerin oluşturduğu bataklık bölgelerine taşınarak çökmesi sonucu kömürün oluştuğunu varsayan teoridir. Allohton teorisi mevcut kömür yataklarının bir kısmının oluşumunu açıklayabilmekte; ancak, birçoğunun oluşumunu açıklamada yetersiz kalmaktadır.
2. Otokton oluşum teorisi: Geniş yayımlı ve kalın damarlı kömür havzalarının oluşumunu açıklayan bir teoridir. Otokton oluşum teorisine göre bitki artıkları bir taşınma olayı olmaksızın yerinde kömürleşmeye uğramaktadır. Sulu ortamda havanın oksijeni ile teması kesilen bitkisel artıklar mikroskobik canlıların etkisiyle hümiğe dönüşmeye uğrar. Bu evrede mantar ve bakteri gibi anaerobik mikroorganizmalar oksijen ile teması kesilen bitkilerin içerdikleri oksijeni alarak, hümkik asitleri ve hümkik asit türevlerini oluştururlar. Çökme hızına ve suların havalanma oranına bağlı olarak değişen, belirli bir derinlikten sonra mikroorganizmaların meydana getirdiği bu tepkimeler; hümkik asit oranının artması, buna bağlı olarak ortamın asitliğinin artmasıyla mikroorganizmaların yaşayamaması nedeniyle durur.

Hümikleşmeden sonra turbalaşma evresi başlar; bunun için, yeni bir örtü tabakasının çürümekte olan bitkileri örtmesi ve oksijen ile temasın tamamen kesilmesi gereklidir [11].

Bitki parçalarının uygun bataklık ortamlarında birikip çökmesi sonucu ortamın basıncının ve sıcaklığının etkisiyle organik maddenin yapısında fiziksel ve kimyasal değişimler meydana gelir. Turba olarak adlandırılan ve kömürleşmenin başlangıcı olarak bilinen bu organik maddeler zamanla daha koyu renklere ve daha sert yapıya sahip olur. Turbanın içerdiği su ve su buharı, karbon dioksit, oksijen ve hidrojen sıcaklık ve basıncın etkisiyle uzaklaşır ve bu organik madde, önce "linyit" daha sonra "alt bitümlü kömür", sonra "taşkömürü", "antrasit" ve en sonunda şartlar uygun olursa "grafit" e dönüşür. Bu süreç kömürleşme süreci olarak adlandırılmakta ve süreçteki her seviyeye de "kömürleşme derecesi" (Rank) denmektedir [12].

Kömürleşme sürecini etkileyen temel değişkenler; sıcaklık, süre, basınç, tektonik olaylar, kıvrımlar, faylar, kontakt metamorfizma ve radyoaktivitedir.

Bu değişkenlerden en önemlisi sıcaklıktır ve bu etki en somut biçimde mağmasal etkinliğin olduğu yerlerde görülmektedir [10].

Kömürleşmenin ilerlemesiyle meydana gelen değişiklikler aşağıdaki şekilde sıralanmaktadır [11]:

1. Devamlı ve düzenli olarak karbon miktarının artması.
2. Hidrojen miktarının karbon oranı %89'a ulaşıncaya kadar kademeli olarak, daha yüksek karbon oranlarında ise hızla azalması.
3. Uçucu madde miktarının azalması.
4. Isıl değerinin hidrojen miktarı yaklaşık %4,5 değerine düşünceye kadar artması.
5. Antrasit oluşuncaya kadar nem içeriğinin azalması.
6. Özgül ağırlığının artması.
7. Koklaşma özelliğinin gelişmesi.
8. Alkalilerde erime derecesinin azalması.
9. Renk koyuluğu, parlaklık ve yansıtma gücünün artması.
10. Yükseltgeyici ve indirgeyicilere karşı olan hassasiyetin azalması.

2.1.3 Kömürlerin sınıflandırılması

Özellikleri birbirinden çok farklı olan kömürlerin sınıflandırılması için temel olarak alınabilecek çok sayıda değişken vardır. Bu nedenle, genellikle birbirine bağlı, bazen birbirleriyle çakışan birçok sınıflama sistemi mevcuttur. Kömürler genel olarak kısa analiz, elementel analiz, fiziksel ve mekanik özelliklerine veya bunların birleşimlerine göre sınıflandırılmaktadır.

Kömürleşme sırasında karbon yüzdesinin arttığı buna karşılık H, O ve N oranlarının azaldığı bilinmektedir. Bu elementlerin kömürdeki oranları saptanarak kömürleşme derecesinin belirlendiği sınıflamaya kimyasal sınıflama adı verilmektedir. Doğal sınıflama da olarak adlandırılan bu sistemde kömürler turba, linyit, taşkömürü ve antrasit olmak üzere dört kısma ayrılmaktadır [11].

Biyolojik özelliklere dayanarak yapılan sınıflamada, kömürü meydana getiren maddelerin botanik özellikleri önem kazanır. Bu sistemde kömürler; kutin kömürleri, lignoselülozik kömürler, karışık kömürler ve alg kömürleri olmak üzere dört grupta toplanmaktadır. Kömürler içerdikleri makroskopik veya mikroskopik petrografik elemanlara göre de sınıflandırılabilir. Bu sınıflama sistemi kömürleri 11 kısma ayırmaktadır [11].

Jenetik sınıflandırmada kömürler; turba, linyit ve taşkömürü olmak üzere üç sınıfa ayrılmaktadır. Turbaların kuaternerde, linyitlerin tersiyerde, taşkömürlerinin ise paleozoikte olduğu kabul edilmektedir. Ancak, kömürleri oluştukları jeolojik devirlere göre sınıflayan bu sistemle doğru bir sınıflandırma yapılamaz. Çünkü aynı yaşa sahip bütün kömürlerin aynı cins olması mümkün değildir [11].

2.1.4 Kömürün kullanımını belirleyen önemli teknolojik özellikleri

Kömürün çeşitli alanlarda, en iyi ve verimli bir şekilde kullanımını sağlamak, önemli teknolojik özelliklerinin bilinmesi ile mümkündür. Ülkemizde rezervi en yüksek fosil yakıt olan kömürün, yakma sistemlerinde ve çevre üzerinde yarattığı sorunları azaltmak amacıyla alınabilecek önlemlerin etkili olabilmesi için sahip olduğu teknolojik özelliklerin bilinmesi gereklidir.

Kömürün, nem, uçucu madde, kül ve sabit karbon içeriği, kısa analiz ile; karbon, hidrojen, azot, oksijen ve kükürt içeriği ise elementel analiz ile belirlenmektedir.

Bunlara ilave olarak kömürün, ısı değeri, mineral madde ve kül içeriğı de teknolojik açıdan önemli özellikleridir [13].

2.1.4.1 Nem

Kömürün ocak çıkışında içerdiği nem miktarı kömürleşme derecesi arttıkça azalmaktadır. Kömürün tüm mekanik ve fiziksel özellikleri içerdiği nem miktarı ile, özellikle de kömüre ne şekilde bağlı olduğu ile ilgilidir.

Bünye Nemi: Adsorpsiyon ve kapiler kuvvetlerle, yani fiziksel olarak, kömüre bağlı olan su “bünye nemini” veya “higroskopik nemi” oluşturur.

Kaba Nem: Kömür yüzeyinde tutulan suya “kaba nem” veya “yüzey nemi” denir ve kömür yüzeyindeki boşlukları doldurur.

Molekül Suyu: Kömürün içerdiği “molekül suyu” veya “hidrat suyu” kömüre kimyasal olarak bağlıdır. Kömürün toplam nem içeriğı içindeki payı düşüktür.

Kömürün içerdiği kaba nem; kömür ağırlığı sabit kalana kadar havayla temasta bırakılmak suretiyle saptanan ağırlık kaybından hesaplanır. Kaba nemi bu şekilde giderilmiş kömür, hava da kuru kömür olarak adlandırılmaktadır.

Kömürün toplam nem içeriğı, ya tuvenan ya da havada kuru numune kullanılarak saptanır. Tuvenan kömürün toplam nem içeriğinin, önce kaba, sonra bünye nemlerinin saptanmasıyla, yani iki aşamada bulunması tercih edilir; çünkü öğütme ve diğer hazırlık işlemleri sırasında kömürün nem içeriğinde değışiklik meydana gelmektedir.

Kömürün nem içeriğini saptamak amacıyla geliştirilmiş yöntemler aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir:

- Isıl yöntemler,
- Desikatör yöntemleri,
- Destilasyon yöntemleri,
- Ekstraksiyon yöntemleri,
- Elektriksel yöntemler.

En yaygın olarak uygulanan pratik yöntemde, havada kuru kömür numunesi 0,25 mm’nin altına öğütüldükten sonra, sıcaklığı iyi kontrol edilebilen ve içinde kuru hava

sirkülasyonu olan bir etüvde 377-383 K'de 60 dakika süreyle bekletilir ve bu işlem sonucu meydana gelen ağırlık kaybından nem içeriği belirlenir [13].

2.1.4.2 Uçucu madde

Kömür, oksijensiz ortamda ısıtıldığında kimyasal olarak değişikliğe uğrar ve kömürden, çoğunluğu hidrojen, karbon monoksit, metan ve diğer hidrokarbonlar gibi yanıcı gazlardan oluşan, karbondioksit ile su buharı gibi yanmayan gazları ve katran buharlarını da içeren uçucu madde çıkışı olur. Değişik yaşlardaki kömürlerin uçucu maddelerinin bileşimleri ve miktarları da önemli farklılıklar gösterir; kömürün yaşı arttıkça içerdiği uçucu maddenin miktarı ve uçucu madde içerisindeki yanmayan gaz miktarı azalır.

Kömürün koklaşabilirliği ile ısıl bozunumu sırasında oluşan gaz ve katı ürünlerin miktarları konusunda bilgi verdiğinden, kömüre uygulanan uçucu madde analizi önemlidir.

Kömürün uçucu madde içeriğinin saptanması amacıyla geliştirilmiş olan yöntemlerde, kömür 1148-1323 K arasında değişen bir sıcaklıkta, 3 dakika ile 20 dakika arasında değişen sürelerde ve platin, silika veya seramikten yapılmış potalarda ısıtılır ve bu işlem sonucu meydana gelen ağırlık kaybından içerdiği nem miktarı çıkarılarak uçucu madde miktarı bulunur [13].

2.1.4.3 Kül

Kömür yandığında kalan külün kaynağı, kömürün içerdiği mineral maddelerdir. Kömürün mineral maddesi ile külü, ne içerik ne de miktar bakımından aynı değildir.

Kömür yandığı zaman, içerdiği mineral maddelerin aşağıdaki temel değişikliklere uğraması sonucunda kül oluşmaktadır;

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

Külün kökeni kömürün içerdiği mineral maddeler olduğundan, özellikleri, mineral maddenin bileşimine ve oksidasyonun gerçekleştirildiği şartlara bağlıdır.

Kömür külünün bileşimi ve rengi geniş bir aralıkta değişir; külün rengi özellikle demir-III-oksit derişimine bağlı olarak, farklılık gösterir [14]. Kül kömürün istenmeyen bir bileşenidir; yakma alanına taşınır ve işlem sonunda atılır. Kömür külünün içerdiği bazı bileşenler çeşitli amaçlarla kullanılabilirse de külün ekonomik değeri düşüktür.

Kömür yandığında, mineral bileşenleri temel olarak silisyum, alüminyum, demir ve kalsiyum bileşikleri, daha az miktarlarda ise magnezyum, titan, sodyum ve potasyum bileşiklerinden ibaret bir artık oluşur. Kül bileşenleri analiz sonuçlarında oksitleri halinde verilmekle beraber, bunlar kül içinde çoğunlukla, yakmanın gerçekleştirildiği şartlara bağlı olarak, silikatların, oksitlerin ve sülfatların karışımları halinde bulunur [15].

2.1.4.4 Karbon ve hidrojen içeriği

Karbon ve hidrojen kömürde hem organik ve hem de inorganik yapıda bulunur. Kömürleşme süreci ilerlerken karbon miktarı artar ve hidrojen/karbon oranı azalır. Kömür yandığı zaman oluşan ısının hemen hemen tamamı içerdiği karbon ve hidrojenin yanması sonucunda oluşmaktadır.

Kömürün karbon ve hidrojen içeriğinin saptanması amacıyla geliştirilmiş olan yöntemlerin tümü, belirli ağırlıktaki kömürün kapalı bir sistemde yakılarak oluşan karbondioksit ile suyun adsorpsiyonuna dayanır. Mevcut yöntemlerle kömürün içerdiği organik ve inorganik karbon ve hidrojenin tamamını veya her birini ayrı ayrı saptamak mümkündür [13].

2.1.4.5 Azot içeriği

Kömürdeki azotun, bitkisel ve hayvansal proteinler, azotça zengin bitkiler, bitki alkaloitleri ve klorofilden kaynakladığı kabul edilmektedir [16]. Kömürün içerdiği azotun tamamı organik yapıdadır ve büyük kısmı, yüksek molekül ağırlıklı heterosiklik bileşikler içinde yer almaktadır.

Kömürde bulunan ve azot içeren fonksiyonel gruplar: Primer, sekonder ve tersiyeraminler, nitriller, piroller, piridinler ve amidlerdir.

Yakıtların azot içerikleri, yaşlarıyla orantılı bir değişim göstermemektedir. Genellikle, bitümlü kömürlerin azot içerikleri kahverengi kömürlerinkinden fazladır. Bitümlü kömürler her yüz (karbon+hidrojen+oksijen) atomu için 1-2 azot atomu içerirler [13].

2.1.4.6 Oksijen içeriği

Kömürdeki oksijen içeren fonksiyonel gruplar; hidroksitler (ağırlıklı olarak fenoller), eterler, karboksilik asitler, karboniller, furanlar, piranlar ve esterlerdir.

Kömürün oksijen içeriğinin doğrudan saptanması oldukça zordur; çünkü oksijen kömürün içerdiği minerallerde, organik yapı içinde ve nem içerisinde bulunmaktadır. İnorganik oksijen, kömürden mineral madde giderme yöntemlerinden biri uygulanarak uzaklaştırılabilir ve daha sonra kalan katıda oksijen tayini yapılabilir.

Kömürün oksijen içeriğini doğrudan analiz yaparak saptamak yerine (2.1) no'lu formülü kullanarak hesaplamak en sık uygulanan işlemdir. Ancak bu şekilde saptanan değere, formülde kullanılan kül, nem, karbon, hidrojen, azot ve kükürt analiz sonuçlarının içerdiği hataların toplamı yansıtılmaktadır [13].

$$O (\%) = 100 - (\text{kül} + \text{nem} + C + H + N + S) \quad (2.1)$$

2.1.4.7 Kükürt içeriği

Kömürün içerdiği kükürt türleri, organik kükürt ve inorganik kükürttür. Kömürde hidrokarbon yapısına bağlı olarak bulunan tüm kükürde organik kükürt denir.

Organik kükürt bileşikler kömürde asıl yapının bir parçası olarak düzgün dağılmış halde bulunurlar. Bu tür kükürdün kökeni, kömürü oluşturan bitkisel maddelerin içerdiği aminoasitlerdir.

İnorganik kükürt kömürde, sülfat, disülfür ve elementel kükürt şekillerinde bulunmaktadır. Kalsiyum, demir, bakır, baryum ve magnezyum tuzları halinde bulunabilen sülfat kükürdü, gevşek kristaller halindedir. Kömürün içerdiği sülfat kükürdünün miktarı oldukça azdır; fakat hava ile temas ettikçe artar. Disülfür kükürdünü büyük ölçüde, FeS_2 'nin iki kristal şekilleri olan, pirit ve markasit oluşturur. Pirit ve markasitin kimyasal reaktifleri aynı, jeolojik kökenleri ise farklıdır. Kömürün yanması sırasında kükürdün bir kısmı külde kalır; çevre kirliliğine neden

olan yanar kükürt içeriğidir ve kömürün toplam kükürt içeriğinden küldeki kükürt çıkarılarak bulunur [13].

2.1.4.8 Mineral madde

Kömürlerin yapısında, ana yapısını oluşturan organik maddelerin dışında çeşitli inorganik maddeler de bulunur. Organometalik bileşikler gibi, inorganik elementlerin organik yapı ile oluşturdıkları bileşikler de mineral maddeyi oluştururlar [16].

Organik maddeler kömürün işe yarayan kısımlarını oluştururken, katı inorganik maddeler enerji üretimi yönünden istenmeyen maddelerdir ve bu nedenle çeşitli yöntemlerle kömürden uzaklaştırılır.

İnorganik maddeleri geldikleri kaynağa göre;

1. Bitkilerden gelen inorganik maddeler,
2. Dış çevreden gelen inorganik maddeler olarak sınıflamak mümkündür.

Bütün bitkiler yaşamlarını sürdürmek için bazı inorganik maddelere gereksinim duyarlar ve bu maddeleri yetiştikleri ortamdan alırlar. Bitkilerde bulunan toplam inorganik madde miktarı genellikle %2'den azdır. Ancak bu miktar bitkilerin farklı kısımlarında değişiklik gösterebilmektedir. Bitkilerdeki inorganik maddeler kömürleşme olayı sırasında bazı değişikliklere uğrarlar. Özellikle suda eriyebilen tuz bileşiklerinde, bunların sular tarafından çözülerek taşınarak uzaklaşmasıyla, önemli azalmalar meydana gelir.

Kömürleşme sırasında dışarıdan gelen inorganik maddeler, bakterilerin etkisiyle ya da birbirleriyle veya kömürü oluşturan organik ve inorganik maddelerle kimyasal tepkimelere girerek değişikliğe uğramış olabilirler.

Kömürlerdeki katı inorganik maddeler çok çeşitli minerallerden meydana gelmekte olup, bunların türleri, miktarları ve kömür içinde bulunuş şekilleri, kömürden kömüre çok farklılık göstermektedir. Kömürlerde bulunan mineralleri aşağıdaki şekilde sınıflamak mümkündür:

- Şeyl grubu mineraller: Bunlar sodyum, potasyum, kalsiyum, alüminyum, manganez ve demir silikatlarıdır.
- Kaolin grubu mineraller: Bunlar arasında en önemlisi Kaolinit'dir.
- Sülfür mineralleri: Pirit ve Markasit

- Karbonat mineralleri: Kalsit, Ankerit
- Klorürler: Sodyum klorür ve Potasyum klorür

Bunlardan ilk dördü kömürlerde bulunan katı inorganik maddelerin %95'ini oluştururlar [17].

2.1.4.9 Isıl değer

Bir yakıtın ısı değeri, birim ağırlıktaki (veya hacimdeki) yakıtın tamamen yanması sonucu açığa çıkan ısıdır. Katı yakıtlar için yaygın olarak kullanılan ısı değeri birimleri kJ/kg, MJ/kg ve kcal/kg'dır. Isıl değer analizi ile kömürün enerji içeriği doğrudan ölçüldüğü için yakıt değerini belirleyen en önemli özelliğidir. Bir kömürün ısı değeri, kömürleşme derecesine ve organik yapısına karışmış olan yanmayan maddelerin miktarına bağlıdır. Genç kömürlerin oksijen ve nem içerikleri yüksek olduğu için ısı değerleri düşüktür. Kuru-külsüz temelde hesaplanan ısı değeri, kömürün yaşıyla orantılı olarak değişir.

Kömürün ısı değerinin saptanması amacıyla geliştirilen yöntemler iki gruba ayrılmaktadır, bunlar:

1. Isıl değer deneysel olarak saptanması ve
2. Isıl değerin hesap yoluyla bulunmasıdır.

Kömürün ısı değerinin deneysel olarak saptanması için günümüzde en çok kullanılan yöntem kömürün, oksijen kalorimetre bombasında yakılmasıdır. Bu yöntemde kömür bir kap içinde, basınç altında, sabit hacimde oksijen ile yakılarak açığa çıkan ısı ölçülmektedir. Kalorimetre bombasıyla saptanan ısı değerleri yanma ürünlerinin (karbondioksit ve su gibi) oda sıcaklığına soğutulması ile bulunan değerlerdir.

Kalorimetre bombasında gerçekleştirilen yanma sonrası oluşan su buharı halindedir, oda sıcaklığına soğuma sonucu yoğunlaşır ve buharlaşma gizli ısını verir. Bu nedenle, kalorimetre bombasında yakma yöntemi ile saptanan ısı “üst ısı değeri” denir. “Alt ısı değeri” ise suyun buharlaşma gizli ısının üst ısı değerinden çıkarılması yoluyla bulunur. Alt ısı değerinin saptanabilmesi için yakıtın nem ve hidrojen içeriğinin bilinmesi gerekmektedir.

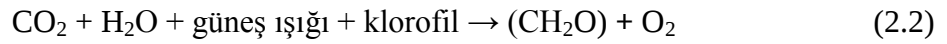
Kömürün ısı değerinin doğrudan ölçülmesine alternatif olarak geliştirilmiş olan ampirik eşitlikler iki grup altında toplanabilir [13], bunlar:

- a) Elementel analiz sonuçlarının kullanıldığı ve
- b) Kısa analiz sonuçlarının kullanıldığı eşitsizliklerdir.

2.2 Biyokütle

Biyokütle, yeşil bitkilerin güneş enerjisini fotosentez yolu ile kimyasal enerjiye dönüştürerek depolaması sonucu meydana gelen organik madde kaynaklarına verilen genel bir isimdir [18].

Biyokütle oluşumunun ana basamağı aşağıdaki eşitlikte verilen fotosentez tepkimesidir.



CH₂O temel organik yapıdır ve güneş enerjisi bu organik yapı içerisinde kimyasal enerji olarak depolanmaktadır. CH₂O yapıtaşı ile gösterilen karbonhidratın oluşumu için yaklaşık 470 kJ'lük (112 kcal) enerji absorplanmaktadır. Fotosentezin moleküler mekanizması ile ilgili hala yanıtlanamamış pek çok soru bulunmasına karşın, taze biyokütle gelişimi için gerekli olan koşullar iyi bir şekilde belirlenmiştir. Bunlar: su, karbondioksit, elektromanyetik spektrumun görünür bölgesindeki ışık, klorofil katalizörü ve bir canlı bitkidir. Güneş ışığının biyokütle tarafından tutulma veriminin üst limitinin % 8-15 arasında değiştiği tahmin edilmekte; ancak birçok gerçek durumda bu değerin % 1 veya daha küçük olduğu ileri sürülmektedir [19].

Bitkiler sadece besin kaynağı değil, aynı zamanda çevre dostu tükenmeyen enerji kaynaklarıdır. Ayrıca fotosentez ile organik maddelerin sentezlenmesi sırasında canlıların solunumu için gerekli olan oksijen atmosfere verilmektedir. Fotosentez sonucu oluşan organik maddelerin yakılması sonucu açığa çıkan karbondioksit ise daha önce bu maddelerin oluşumu sırasında atmosferden alınmış olduğundan, çevre CO₂ salınımı açısından korunmaktadır [20].

Dünyanın çoğalan nüfusu ve sanayileşmesi ile giderek artan enerji gereksinimini çevreyi kirletmeden ve sürdürülebilir olarak sağlayabilecek kaynakların en önemlilerinden birisi biyokütledir. Bitkilerin yetiştirilmesi güneş var olduğu süre mümkün olduğundan biyokütle tükenmeyen bir enerji kaynağıdır. Bir enerji kaynağı olarak biyokütlenin sahip olduğu olumlu ve olumsuz özellikleri aşağıdaki şekilde sıralanabilir [20,21]:

1. Olumlu Özellikleri

- Hemen her yerde yetiştirilebilmesi,
- Üretim ve çevrim teknolojilerinin iyi bilinmesi,
- Her ölçekte verimli enerji üretimi için uygun olması,
- Düşük ışık şiddetlerinin yeterli olması,
- Depolanabilir olması,
- Ucuz olması,
- 278 K-308 K arasında sıcaklık gerektirmesi,
- Sosyo-ekonomik gelişmelerde önemli olması,
- Çevre kirliliği oluşturmaması (NO_x ve SO₂ emisyonlarının çok düşük olması)
- Kül içeriğinin az olması,
- Sera etkisi oluşturmaması böylece atmosferde CO₂ dengesi sağlanması,
- Asit yağmurlarına yol açmamasıdır.

2. Olumsuz Özellikleri

- Düşük enerji içeriğine sahip olması,
- Tarım alanları için rekabet oluşturmaması,
- Yüksek nem içeriği nedeniyle yanma sırasında yüksek enerji kaybı ve depolama sırasında çürüme gibi istenmeyen etkiler oluşturmaması,
- Düşük yoğunluklu ve büyük hacimli olmalarının taşıma, depolama ve yakma sırasında sorunlara neden olması ve
- Heterojen yapıda olmasıdır.

2.2.1 Biyokütlenin yapısı

Biyokütlenin temel bileşenleri holoselüloz (selüloz+hemiselüloz), lignin ve ekstraktif maddelerdir [19].

Kapalı formülü (C₆H₁₀O₅)_n olan selüloz, yaklaşık olarak biyokütlenin %40-50'sini oluşturan düz zincirli bir glikoz polimeridir [21]. Selüloz zincirlerinin yapısı, molekül-içi ve moleküller-arası kuvvetli hidrojen bağları yapacak şekildedir. Bu nedenle, selüloz molekülleri bir arada durmaktadır. Yüksek kristallliğe sahip bu yapı, bitkisel hücre duvarlarında yüksek mekanik dayanıklılığın nedeni olan selüloz liflerini oluşturmaktadır [22].

Hemiselüloz, genel olarak pentozlar, heksozlar ve üronik asitleri içeren heterojen bir polisakkarittir ve selülozla beraber hücre duvarında bulunmaktadır [23]. Selüloza göre daha düşük polimerizasyon derecesine sahip olan hemiselüloz, alkali çözücülerde büyük oranda çözünmekte ve daha kolay hidrolize olmaktadır [24].

Çok dallanmış aromatik bir polimer olan lignin, belirli biyokütlelerin (özellikle odunsu türlerin) hücre duvarlarında ve genellikle selüloz liflerinin yanında, onlarla lignoselülozik kompleksler oluşturmuş şekilde bulunmaktadır [25]. Lignin, selüloza kıyasla alkali çözücülerde daha kolay çözünebilirken, hidrolize ve mikrobiyal bozunmaya karşı daha fazla direnç göstermektedir [24].

Biyokütlenin yapısında, selüloz, hemiselüloz ve ligninden başka, hücre duvarına katkısı olmayan, içinde birçok kimyasal bileşen bulunduran ekstraktif maddeler bulunmaktadır. Alifatik bileşikler (yağlar ve vakslar), terpenler (sterol ve reçine) ve terpenoidler, yağ asitleri, tannin, quinin, aldehit, alkol, renk verici pigmentler, steroidler ve fenolik bileşikler biyokütlerde bulunan başlıca ekstraktif maddelerdir [23].

2.2.2 Biyokütle kaynakları

Enerji üretiminde kullanılabilecek biyokütle kaynaklarını; bitkisel kaynaklar, hayvansal atıklar ve şehir atıkları şeklinde sınıflandırmak mümkündür.

Bitkisel kaynakları orman ürünleri, 5-10 yıl arasında büyüyen ağaç türlerini içeren enerji ormanları, bazı su otları, algler ve enerji (C4) bitkileri oluşturmaktadır.

Türkiye’de enerji üretimi amacıyla çeşitli bitki artıkları, fındık ve ceviz kabuğu, prina, ayçiçeği kabuğu gibi kaynaklar kullanılmaktadır. Genel olarak kuru biyokütle kaynaklarının ısı değerleri 16.000-18.000 kJ/kg arasında değişmektedir ve bu değer, orta kaliteli bir kömürün yakılması sonucu açığa çıkan enerjiye denktir. [18].

Son yıllarda, yüksek büyüme hızlarına sahip ve verimsiz topraklarda bile yetişebilen enerji bitkileri konusunda çalışmalar yapılmaktadır. Bu bitkiler arasında şeker kamışı, mısır gibi bilinen ürünlerin yanında miscanthus, sorgum gibi fazla tanınmayan ürünlerde bulunmaktadır. C4 olarak adlandırılan bu bitkilerin atmosferdeki karbondioksit moleküllerini soğurabilmeleri, atmosferdeki karbondioksit miktarının azalmasına ve buna bağlı olarak sera etkisinin de azaltılmasına neden olmaktadır [20].

Karasal biyokütle dışında, yetiştirme hızları ve üretkenlik seviyeleri yüksek olan suda yetişen bitkiler, bitkisel biyokütle kaynakları olarak değerlendirilmektedir. Suda yaşayan biyokütle türleri deniz ve göllerde bulunan deniz otlarını, yosunları, saz bitkilerini ve bazı mikroorganizmaları içermektedir [19].

Diğer bir biyokütle türü olan hayvansal atıklar; su içeriklerinin yüksek olması, kötü kokulu ve dayanıksız olmaları gibi bazı istenmeyen özelliklere sahiptir. Hayvan atıkları güneşte kurutulduktan sonra doğrudan yakılarak veya anaerobik bozundurma ile biyogaza dönüştürülerek değerlendirilebilmektedir [26]. Şehir atıkları ise sıvı (kanalizasyon) ve katı (çöpler) atıklar olmak üzere iki kısma ayrılmaktadır. Çöp depolama yerlerinde ve evsel atık su arıtma tesislerinde oluşan arıtma çamurları mikroorganizmalar tarafından bozundurulurken metan gazına dönüştürülür. Sera etkisinin oluşmasında karbondioksit ve su buharı kadar metan gazı da etkilidir. Bu sebeple çöp toplanan alanda oluşan gazların enerji üretimi için kullanılması gereklidir [18].

2.2.3 Biyokütleyle uygulanan dönüşüm süreçleri

Biyokütle kaynaklarının fosil yakıtlara kıyasla sahip oldukları olumsuz özelliklerini ortadan kaldırmak ve fosil yakıtlara alternatif katı, sıvı ve gaz yakıtlar üretmek için çeşitli dönüşüm süreçleri uygulanmaktadır.

Biyokütleyle uygulanan başlıca dönüşüm süreçleri aşağıdaki başlıklar altında toplamak mümkündür:

1. Fiziksel Dönüşüm Süreçleri [19]

- Su giderme ve kurutma
- Boyut küçültme
- Yoğunluk artırma
- Ayırma

2. Termokimyasal Dönüşüm Süreçleri [27]

- Piroliz/Karbonizasyon
- Gazlaştırma
- Yakma
- Sıvılaştırma

3. Biyokimyasal Dönüşüm Süreçleri [27]

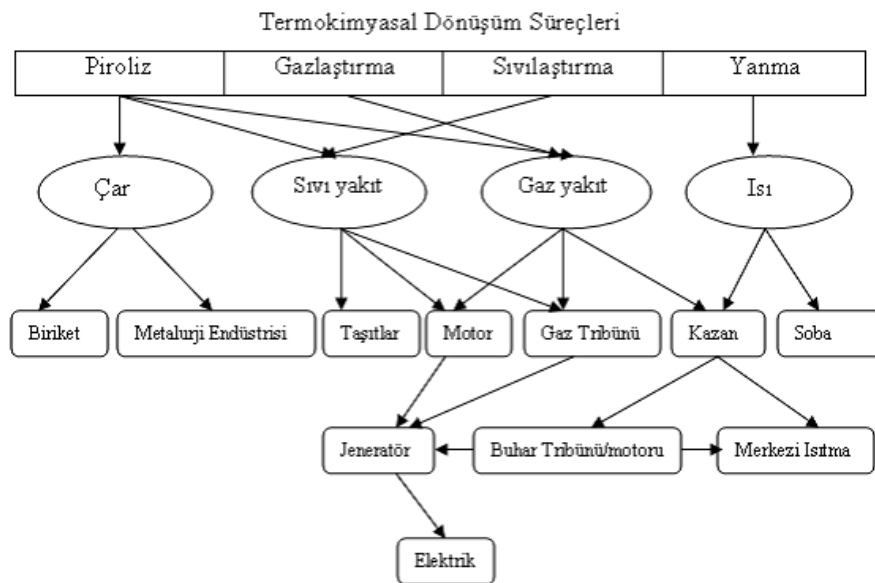
- Fermentasyon
- Anaerobik Bozundurma

Birbirinden farklı biyokütlerin nem, kül ve ısı değerlerinin farklılık göstermesi, biyokütlenin dönüşüm süreçlerinde bir takım sorunlar meydana getirmektedir. Biyokütlenin dönüşümünde fiziksel olarak gerçekleştirilen boyut küçültme, kurutma ve yoğunlaştırma gibi işlemlerin, termokimyasal veya mikrobiyal dönüşüm süreçleri öncesinde gerçekleştirilmesi, bu yolla gerçekleşen dönüşümlerin uygulanabilirliğini artırmaktadır.

Biyokütleden üretilcek enerji miktarını artırmak için biyokütle kaynağının kurutulması gerekebilmektedir. Kurutma işlemi açık havada güneşin yardımıyla düşük maliyetlerle yapılabildiği gibi; spreyci kurutucular, fırınlar gibi endüstriyel kurutma yöntemleriyle de kısa sürede, daha etkili bir şekilde de gerçekleştirilebilmektedir.

Biyokütlenin yakıt olarak kullanılmasında, pellet ve biriketlerin oluşturulmasında, boyut küçültme sıklıkla ihtiyaç duyulan bir yöntemdir. Biyokütlenin küçük parçalara ayrılmasının depolama hacmini azaltmak, taşıma maliyetlerini azaltmak gibi faydaları da söz konusudur.

Biyokütleyle uygulanan termokimyasal dönüşüm süreçleri Şekil 2.1’de gösterildiği gibi dört grupta incelemek mümkündür [28].



Şekil 2.1: Biyokütleyle uygulanan termokimyasal dönüşüm süreçleri [28].

Piroliz ve/veya karbonizasyon; biyokütlenin ortalama 773 K gibi yüksek sıcaklıklarda, oksijensiz inert bir ortamda, ısıtılarak bozundurulması sürecidir. Bu sürecin ürünleri; katran, karbonca zengin çar (char) ve düşük molekül ağırlıklı gazlardır. Yakıt türü, sıcaklık, basınç, ısıtma hızı, tepkime süresi gibi değişkenler ısı bozunma sonucu oluşan ürünleri ve bu ürünlerin miktarını etkilemektedir [29]. Isıl bozunma sonucu oluşan gaz ürünler soğutulularak fosil yakıtlara alternatif sıvı yakıt haline dönüştürülmekte, katı ürün ise katı fosil yakıt alternatifi olmaktadır [30].

Bir diğer termokimyasal dönüştürme yöntemi olan gazlaştırmada; biyokütle 973-1273 K gibi yüksek sıcaklıklarda, oksijenden yoksun bir ortamda bozundurulularak sentez gazı (singaz) üretilmektedir. Elde edilen sentez gazı doğrudan yakıt olarak veya yüksek ekonomik değere sahip kimyasalların üretimi için kullanılabilir [30]. Piroliz ve/veya karbonizasyon, maksimum katı (çar) veya sıvı (katran) verimi ile optimize edilirken gazlaştırma maksimum gaz ürün verimiyle optimize edilmektedir [29]. Gazlaştırma temel olarak aşağıdaki iki adımda gerçekleşmektedir:

- Uçucu maddenin uzaklaşması ve
- Katı maddenin bozunarak gaz ürünlere dönüşmesi.

İkinci adımda gerçekleşen bozunma işlemi için ortamda oksitleyici bir maddenin bulunması gerekmektedir ve bu da genellikle CO₂ veya su buharıdır. Elde edilen gaz ürün CO, CO₂, H₂O, H₂, CH₄ ve diğer hidrokarbonları içermekte ve düşük ısı değere sahip yakıt olarak kullanılmaktadır [29, 30].

Enerji üretimi amacıyla biyokütlenin yakılması, bilinen en eski termokimyasal dönüşüm sürecidir [19]. Yanma süreci, bir yakıtın tam olarak oksitlenmesi olarak tanımlanabilir. Yanma sonucu açığa çıkan ısı, ortamın ısıtılması, proses suyunun ısıtılması ve/veya buhar üretimi amacıyla kullanılmaktadır [29]. Bunun için küçük ölçekli odun sobaları ve/veya orta-büyük ölçekli yakma sistemleri kullanılmaktadır. Modern yakma sistemleri, biyokütle kaynağı olarak odun yakmanın ötesinde, şehir atık ve artıkları gibi heterojen biyokütle kaynaklarının da yakılabileceği şekilde geliştirilmiştir [19].

Sıvılaştırma nispeten düşük sıcaklıklarda (523-623 K) ancak yüksek basınçlarda gerçekleşen termokimyasal dönüşüm süreci olarak tanımlanmaktadır. Sıvılaştırma sürecinde gerçekleşen tepkimelerin verimlerinin ve/veya seçiciliğin artırılması için hidrojen veya katalizör varlığında gerçekleştirilir. Piroliz ile karşılaştırıldığında sıvı

ürün verimi daha fazladır ve elde edilen sıvı ürünün ısı değeri yüksek, oksijen içeriği azdır [29].

Yenilenebilir enerji kaynağı olan biyokütleden termokimyasal dönüşüm yoluyla fosil yakıtlara alternatif yakıtların elde edilmesi ve bu yakıtların sera gazı emisyonlarını azaltma potansiyellerinin olması bu süreçlere olan ilginin artmasını sağlamıştır [21].

Biyolojik dönüşüm süreçlerinden fermentasyon işleminin önemli ürünlerinden biri etanoldür. Etanol esas olarak şeker kamışı ya da tahıl nişastasından çıkarılan şekerlerden geleneksel fermentasyon/damıtma işlemi ile elde edilmektedir. Mısır ya da tahıldan elde edilmiş etanolün yakılması sonucu oluşan sera gazları, benzine kıyasla %30 ile %40 arasında daha az olurken, selülozik biyokütleden yapılan etanolde bu değer yaklaşık %60-%80 daha az olmaktadır [30].

Anaerobik bozunma, biyokütlenin bakteriler tarafından çürütüldüğü ya da bozundurulduğu, doğal bir süreçtir. Anaerobik çözündürme depolama alanlarında olmaktadır. Belediye ve diğer endüstriyel atık suların belirli bölümlerinin işlenmesinde kullanılmaktadır. Anaerobik bozundurma ile metanca zengin biyogaz üretimi gerçekleştirilmektedir [30].

3. KÖMÜR VE BİYOKÜTLENİN PİROLİZİ

Organik maddelerin, vakum ya da inert atmosferde ısı etkisi ile bozundurularak katı, sıvı ve gaz ürünlerin elde edildiği süreç piroliz olarak adlandırılmaktadır. Bu ürünlerin özellikleri, hammaddenin cinsine ve piroliz değişkenlerine bağlı olarak değişmektedir.

Piroliz süreçleri ısıtma hızlarına bağlı olarak yavaş piroliz, hızlı piroliz ve flaş piroliz olmak üzere üç gruba ayrılır. Düşük ısıtma hızı yarıkok üretimini artırır ve bu proses karbonizasyon olarak adlandırılır. Yüksek ısıtma hızı ise sıvı ürün üretimini artırır [21].

3.1 Kömürün Pirolizi

Kömürün pirolizinde sıvı ve katran çıkışı, 573 K civarında başlamakta ve 773 K ile 873 K arasında sona ermektedir. Buna karşılık, gaz çıkışı 1173 K ile 1273 K sıcaklıkları arası sürmektedir. Kömürün uçucu maddesi, H_2 , CO, CH_4 gibi yanıcı gazlar ile CO_2 ve su buharı gibi yanmayan gazları da içeren bir karışımdır [31].

Kömürün pirolizinde oluşan gaz ürün esas olarak organik maddenin yapısındaki bağların kırılması ile oluşan H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 ve C_3H_8 gibi alifatik hidrokarbonlar ile CO_2 , CO ve su buharı karışımından oluşmaktadır. Bunların yanısıra organik kükürtlü yapıların bozunması sonucu, oluşan H_2S ve NH_3 gibi istenmeyen bileşikler de içerebilmektedir. Değişik kömürlerin farklı koşullardaki pirolizinin gerçekleştirildiği çalışmalar sonucunda, gaz ürünlerin hacimce bileşiminin; %8-55 CH_4 , %1-43 C_2 ve C_3 hidrokarbonları, %14-67 H_2 , %5-38 CO, %1-24 CO_2 şeklinde değiştiği ve gaz ürünün, kömürün, ağırlıkça (kuru temelde) %2-26'sını oluşturduğu saptanmıştır [32].

Katran veya pirolitik yağ olarak adlandırılan sıvı ürün, şeffaf, reçinemsiz, başlangıçta sarımsı ve turuncu renkte olan ancak ışık etkisiyle, hızla siyaha dönen bir sıvıdır. Bu ürünün nitelik ve niceliği, kömürdeki karbon, oksijen ve hidrojen atomlarının oranlarına, aynı zamanda piroliz sürecinde oluşan yapı taşlarının hidrojen ile

birleşebilirliklerine bağlı olarak değişmektedir. Kömür kalitesi yükselip, oksijen içeriği azaldıkça piroliz sırasında oluşan sıvı ürün miktarı artmakta, kimyasal su oluşumu ise azalmaktadır. Ancak artış, kömürün karbon içeriğinin %85-86'ya ulaşmasıyla birlikte düşmektedir. Tipik bir bitümlü kömür katranının bileşimi, elementel analiz sonucuna göre $CH_{1,1}O_{0,08}N_{0,01}$ şeklinde verilmektedir. Piroliz sonucunda, kuru temele göre, kömürün %2-33'ünün sıvı ürüne dönüştüğü gözlenmiştir. Sıvı üründe genel olarak, alkil benzenler, mono ve dihidrik fenoller, piridin türevleri, n-parafinler, olefinler, parafin vaksları ve naftenler bulunmaktadır [32].

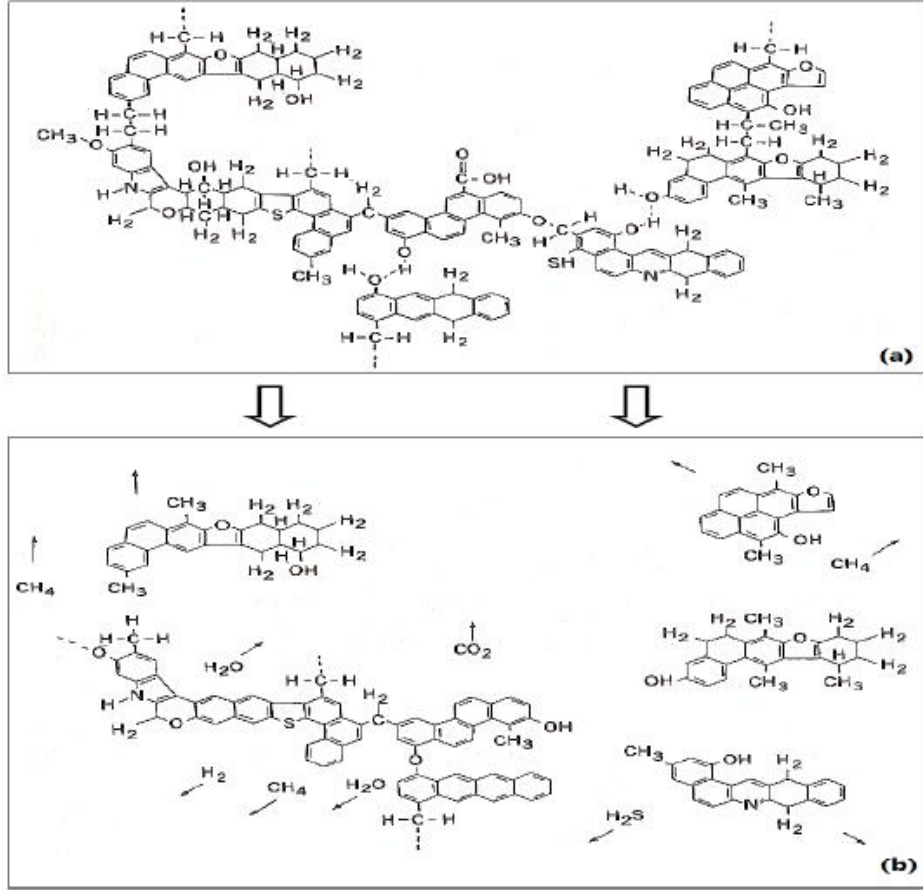
Piroliz katı ürünü olan çar (char), endüstriyel ve evsel amaçlı kullanılan karbonca zengin bir yakıttır. Genelde katı ürünün, kükürt içeriğinin orijinal kömüre göre daha az, azot içeriğinin ise daha fazla olduğu belirlenmiştir.

Kömür molekülünün, üç boyutlu polimerik bir yapıda olduğu, yoğun aromatik yapılar bu yapılar ile bu yapıları birbirine bağlayan alifatik bağlar ve çeşitli fonksiyonel grupları içerdiği kabul edilmektedir [32].

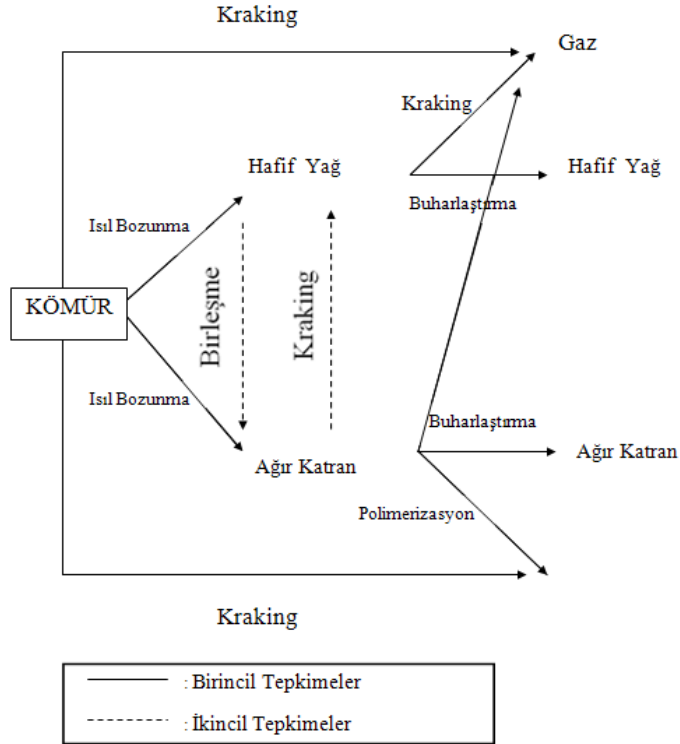
Şekil 3.1'de kömürün organik yapı modeli ve ısı bozunması, Şekil 3.2'de ise piroliz tepkimelerinin mekanizması görülmektedir. Kömürün pirolizi sırasında, çeşitli paralel ve ardışık tepkimeler meydana gelmektedir. Bu tepkimeler ile önce, aromatik yapılar arasındaki kimyasal bağların parçalanması gerçekleşmekte ve bunun sonucunda, serbest radikaller oluşmaktadır. Oluşan radikallerdeki atomların yeniden düzenlenmesi ya da başka cins atomlarla birleşmesiyle kararlı yapılar oluşmaktadır. Kararlı bileşiklerin hafif fraksiyonları katranı, daha ağırları ise yarıkokun bir bölümünü oluşturmaktadır. Kararsız, uçucu bileşiklerin, kraking ya da polimerizasyon gibi ikincil tepkimelere girmesi sonucu daha küçük veya büyük moleküller oluşmakta ve ürün dağılımı etkilenmektedir.

Uçucu bileşiklerin kömürden taşınımı, aşağıda özetlenen 3 adımda gerçekleşmektedir [32]:

- Uçucu bileşiklerin, kömür taneciklerin yüzeyine ulaşması,
- Uçucu bileşiklerin, kömür yüzünden gaz faza taşınımı ve
- Uçucu bileşiklerin gaz fazı içinde, reaktörün sıcak bölgelerinden soğuk bölgelerine taşınımı.



Şekil 3.1: Kömürün organik yapı modeli (a) ve ısıl bozunması (b) [33].



Şekil 3.2: Piroлиз tepkimelerinin mekanizması [34].

Taşıyım adımlarının ilk ikisi, kömürün tanecik büyüklüğüne, gözenekliliğine, dış basınca ve gaz hızına bağlıdır. Son adım ise, piroliz koşulları ve reaktör tipine göre değişmektedir. Birincil uçucu bileşiklerin dönüşüm tepkimelerinde; gazların tepkimeye girme kabiliyeti, kraking ve uçucu çıkış hızı etkindir. Piroliz sonucu oluşan katının gözenekliliği de bu değişimlere bağlı olarak değişmektedir [32].

Piroliz ürünlerinin bileşimini ve miktarlarını, kömürün özellikleri ve proses değişkenleri belirlemektedir.

Bitümlü kömürden, alt bitümlü kömür ve linyite doğru gidildikçe, uçucu bileşikler içindeki katran miktarı düşerken, karbon oksitleri, hidrokarbonlar ve su buharı miktarı artar. Kömürün içerdiği mineral maddeler de piroliz önemli rol oynar. Çeşitli katkı maddeleri ilavesiyle kömürün mineral madde içeriği değiştirilerek piroliz sürecine olan etkileri incelenmiştir. Yapılan çalışmalarda katkı maddesi olarak kalsiyum karbonat, kalsiyum oksit, metal halojenürleri (çinko klorür, kalay klorür gibi), sodyum karbonat ve potasyum karbonat kullanılmıştır [32].

Kömürün tanecik boyutu gibi fiziksel özellikleri de pirolizi etkilemektedir. Tanecik boyutu, piroliz sırasında oluşan uçucu bileşiklerin, kömürün dış yüzeyine taşınmasını etkiler. Tanecik boyutu genel olarak ısı ve kütle taşınımını etkilediği için pirolizi de büyük oranda etkiler. Tanecik boyutunun artması, uçucu bileşiklerin, daha uzun süre kömür yapısı içinde kalmalarına ve ikincil tepkimelere girmelerine neden olur. Ayrıca, büyük tanecikler içinde sıcaklık gradyanı oluşur [32].

Pirolizde diğer önemli proses değişkeni, sıcaklıktır. Kömürün pirolizinde, sıcaklık-zaman ilişkisi önemlidir. Bu ilişki, ısıtma hızı değişiminden doğrudan etkilenir. Isıtma hızı değişiminin pirolize etkisi konusunda gerçekleştirilen çalışmalardan çıkan genel sonuç; yüksek ısıtma hızlarında, katranın uçucu bileşiklerinin ayrılmasının yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiği ve yüksek uçucu giderme verimlerinin de arttığı şeklindedir [32].

Pirolizin gerçekleştirildiği ortamdaki gazın özellikleri, pirolizdeki fiziksel (örneğin; uçucuların yüzeye difüzyonu ve yüzeyden uzaklaştırılması) ve kimyasal (örneğin; hangi tepkimelerin ne oranda ve hızda oluşacağı, termodinamik ve kinetik şartlar) olayları etkilemektedir. İnert gazın ortamda, basıncının artması ile katran ve toplam uçucu bileşen verimi azalır; çünkü basınç, uçucu bileşenlerin tanecik içinde kalma süresini arttırır. Ortamda reaktif bir gaz varsa, gazın kimyasal yapısı piroliz sırasında

oluşan tepkimeleri etkiler ve bu etkiler, artan basınçla daha karmaşık hale gelir. Örneğin; hidrojen atmosferinde gerçekleştirilen hidropiroliz sürecinde, hidrojen, birincil tepkimelere iki temel etki yapar. Birinci etki; hidrojenin, kömür tanecikleri içinde oluşan serbest radikallerin kararlı hale gelmesini sağlaması şeklindedir. İkinci etki ise, hidrojenin, kömür ya da kok ile tepkime vererek metan oluşturmastır. Hidrojen, ikincil tepkimeleri de etkiler ve özellikle ikincil kraking tepkimelerini başlatır. Hidropirolize ilişkin bir araştırmanın sonuçlarında, farklı basınçlar için, katranın kimyasal yapısının önemli ölçüde farklılık gösterdiği, artan basınçla birlikte, aromatik hidrokarbon fraksiyonlarının arttığı belirtilmektedir. Pirolizde, uçucu bileşenlerin, taşınımı, tanecikler arasından geçen gazın hızından etkilenir. Uçucu bileşenlerin, tanecik içinden yüzeye, daha sonra da gaz ortam içine taşınımı, artan sıyrıcı gaz hızı ile doğru orantılı olarak artar. Yüksek gaz hızlarında, büyük moleküllerin taşınımları da gerçekleşebilmektedir [32].

3.2 Biyokütlenin Pirolizi

Biyokütlenin pirolizi sırasında selüloz, hemiselüloz ve lignin bozunarak uçuculara, katrana ve çara (char) dönüşmektedir. Bozunma, aromatik yapıya bağlı zayıf alifatik bağlar olan metilen ve oksijen köprülerinin parçalanmasıyla başlar. Yüksek sıcaklıklarda oluşmuş yüksek molekül ağırlıklı uçucu bileşenler oda sıcaklığında yoğunlaşabilen sıvı yağları oluşturur. Bu biyo yağlar daha fazla ayrışmaya ve ikincil uçucuları üreten tepkimelere uğrarlar.

Termal bozundurma sonucu oluşan CO ve H₂ piroliz gazının ön bileşenleridir; ayrıca çalışma koşullarına ve biyokütlenin nem içeriğine bağlı olarak değişen oranlarda metan ve karbondioksit de bulunabilmektedir. Literatürde, biyokütlenin cinsine bağlı olarak geniş bir aralıkta değişen gaz bileşimleri verilmiştir. Gaz bileşimlerindeki en önemli değişimlerin 773-1273 K sıcaklık aralığında olduğu saptanmıştır. Biyokütle kaynağı olarak şehir çöpleri ve odunun kullanıldığı bir çalışmada elde edilen gaz karışımı içerisindeki hidrojen ve karbon monoksitin hacim yüzdesinin 673 K'in üzerinde sürekli artmaya başladığı; bu artışın gaz karışımının sadece bu iki bileşenden oluştuğu 1273 K'e kadar sürdüğü saptanmıştır [35].

Biyokütlenin yüksek sıcaklıklarda bozundurulması gaz ürün veriminde artışa, sıvı ve katı ürün veriminde ise düşmeye neden olmaktadır. Biyokütlenin pirolizinde sıvı/katı ürün oranı ısıtma hızına bağlı olarak değişmektedir. Isıtma hızının düşük olması, katı

ürün verimini artırmakta, yüksek sıcaklıklarda ve kısa sürede gerçekleştirilen piroliz işleminde ise maksimum sıvı ürün verimi elde edilmektedir. Biyokütleden gaz yakıtların eldesinde gazlaştırma süreçlerinin daha etkin olduğu bilinmektedir; bu nedenle, pirolizin asıl amacı sıvı yakıt üretimidir. Piroliz işlemi, yüksek sıcaklık ve basınçta çeşitli katalizörlerin varlığında gerçekleştirilerek, biyokütleden yüksek verimle sıvı ürünler elde edilebilmektedir [36].

Biyokütleden elde edilen pirolitik yakıt yağlarının yüksek oksijen ve kül içeriği, asiditesi, aşındırıcı olması ve polimerizasyona yatkınlığı bu yağların yakıt özelliğini ve ısı değerini sınırlamaktadır. Bu nedenle bu yağların motor yakıtları gibi daha fazla hidrokarbon içeriğine sahip olmaları için pirolizden sonra önemli değişikliklere uğratılması gerekmektedir. Pirolitik yağlar doğrudan hidrojenle veya prosesin ara ürünleri ile tepkimeye sokularak yüksek basınç ve sıcaklıklarda yüksek hidrojen/karbon oranına sahip yakıtlar elde edilebilmektedir. Yüksek sıcaklık ve basınçta katalizör kullanılarak pirolitik sıvıların katalitik hidrojenasyonu ve deoksijenasyonu ile daha yüksek hidrojen/karbon oranına sahip hidrokarbon sıvılarının elde edilmesi mümkündür [20].

Biyokütle özellikleri ve süreç değişkenleri biyokütlenin pirolizini etkileyen başlıca değişkenleridir.

Biyokütlenin organik yapısı, inorganik yapısı, nem içeriği, gözenekliliği, tane boyutu, selüloz/lignin oranı ve alkali metal içeriği piroliz sürecini etkileyen başlıca özelliklerdir. Sıcaklık, ısıtma hızı, gaz ortamın özellikleri (inert gaz, reaktif gaz, basınç), reaktörde kalma süresi, reaktör geometrisi ve katalizör kullanımı ise süreç değişkenleri olarak pirolizi etkilemektedir [19, 27].

Süreç değişkenleri içerisinde reaktörde kalma süresi ve sıcaklık, ürün verimini ve dağılımını en çok etkileyen değişkenlerdir. Reaktörde kalma süresinin kısa olması maksimum sıvı ürün veriminin elde edilmesine, kalma süresinin uzun ve sıcaklığın düşük olması ise maksimum katı ürün veriminin elde edilmesine neden olmaktadır [19].

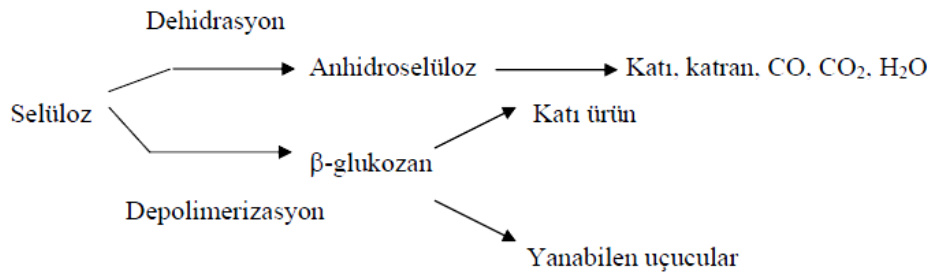
Biyokütlenin pirolizi, reaktanların sıcaklığına bağlı olarak endotermik veya ekzotermik olabilir. Yüksek oranda hemiselülozikleri ve selülozikleri içeren biyokütlenin pirolizi 673 K'den 723 K'e kadar olan sıcaklıklarda endotermik; daha yüksek sıcaklıklarda ise ekzotermiktir. Uygun şekilde tasarlanmış bir sistemde

gerekli sıcaklığa ulaşıldığında işlemi sürdürmek için dışarıdan az bir ısı ilavesi yeterlidir [19].

Selüloz yavaş bir şekilde ısıtıldığı zaman yaklaşık 523-543 K sıcaklık aralığında, esas olarak CO₂ ve CO içeren çok miktarda gaz açığa çıkar. Başlangıç aşamasında az miktarda hidrojen ve hidrokarbon gazları ve çok miktarda karbon monoksit ve karbondioksit gazları açığa çıkar. Sıcaklığın artması ile birlikte hidrokarbon gazlarının çıkışı, hidrojenin açığa çıkması tamamlanıncaya kadar sürer [36].

Selülozun pirolizi sonucunda 1,6-anhidroheksozlar, β-glukozan veya levoglukozan (1,6-anhidro-β-D-glucopiranoz) açığa çıkmaktadır. Biyokütlenin kütle spektrometrik analizi, saf selülozun pirolizinin başlıca ürününün levoglukozan olduğunu göstermiştir. Selüloz içeriği ağırlıkça yaklaşık olarak % 50 olmasına rağmen, birçok biyokütlenin pirolizinde levoglukozan verimi düşüktür. Levoglukozan, glukozun ve nişastanın pirolizinden de doğrudan elde edilebilmektedir. Bu bileşik, selülozik polimerlerin monomerik yapı blokları (C₆H₁₀O₅) ile aynı ampirik formüle sahiptir. Birçok araştırmacı selülozun piroliz basamaklarını dehidratasyon ve depolimerizasyon tepkimeleri olmak üzere iki yollu bir mekanizma şeklinde tanımlamışlardır. Dehidratasyon tepkimelerinin baskın olduğu ilk ilerleme yolunun düşük sıcaklıklarda meydana geldiği düşünülmektedir. İkinci ilerleme yolu hemen buhar faza giren bozunma ürünleri gibi oligomerik türlerin oluşması ile sonuçlanmaktadır. Reaktörü hemen terketmesine izin verilirse, bu buharlar yoğunlaşmış yağları ve katranları oluşturmaktadır. Reaktör içerisinde devolatilizasyona uğratılan katı biyokütle ile temas halinde tutulursa, bu buharlar daha ileri derecede bozunarak katı ürünü, çeşitli gazları ve suyu meydana getirmektedir. Bu iki alternatif ilerleme yolu, piroliz koşullarının ürün verimine ve dağılımına olan etkilerinin açıklanması için yardımcı olur [19].

Selülozun piroliz basamakları Şekil 3.3' de gösterilmiştir.



Şekil 3.3: Selülozun piroliz basamakları [19].

3.3 Piroliz Kinetiği

Termogravimetrik analiz, katı yakıtların piroliz davranımları ve kinetiğini incelemek için kullanılan en yaygın yöntemdir. Bu yöntemle zamanın ve sıcaklığın fonksiyonu olarak ağırlık kaybını ölçmek ve elde edilen veriler yardımıyla kinetik parametreleri hesaplamak mümkündür [37].

Termogravimetrik analiz yöntemi, incelenen numunenin ağırlığının, belirli bir ortamda ısıtıldığı veya soğutulduğunda zamanın ve sıcaklığın fonksiyonu olarak ($m=f(t \text{ veya } T)$) kaydedildiği teknikleri kapsamaktadır. Yapılan çalışmaya bağlı olarak üç değişik şekilde uygulanabilmektedir [38, 39]:

1. Numunenin ağırlığının, sabit sıcaklıkta zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedildiği “izotermal termogravimetri”,
2. Numunenin, artan bir seri sıcaklıkta her birinde ağırlığı sabit kalana kadar ısıtıldığı “quasi-izotermal termogravimetri”,
3. Numunenin ağırlığındaki değişimin, sıcaklığın önceden belirlenmiş bir hızla (tercihen lineer hızda) değiştirildiği bir ortamda kaydedildiği “dinamik termogravimetri”.

Dinamik termogravimetri, ısıl bozunma tepkimelerinin kinetiğini incelemek için geniş ölçüde uygulanmakta olan bir tekniktir.

Genellikle, TG eğrilerinin şeklinin tepkime kinetiğinin bir fonksiyonu olacağı; bu nedenle kinetik değişkenlerin TG eğrilerinden hesaplanabileceği bilinmektedir. Bu amaçla geliştirilmiş olan çeşitli yöntemler, Flynn ve Wall [40] tarafından aşağıdaki şekilde sınıflandırılmıştır:

1. Ağırlığın sıcaklıkla değişiminin doğrudan kullanıldığı “integral yöntemler”,
2. Ağırlık değişim hızının kullanıldığı “diferansiyel yöntemler”,
3. Ağırlık değişim hızındaki ikinci farkların göz önünde bulundurulduğu “fark diferansiyel yöntemler”,
4. İlk hızlara uygulanabilen özel yöntemler,
5. Lineer olmayan ısıtma hızının kullanıldığı yöntemler.

Bu yöntemler esas olarak aşağıdaki üç eşitliğin birlikte kullanılmasına dayanmaktadır [41]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot f(\alpha) \quad (3.1)$$

$$k = A \cdot e^{-E/(R.T)} \quad (3.2)$$

$$T = T_0 + b \cdot t \quad (3.3)$$

α : Bozunma oranı veya dönüşüm,

k: Tepkime hız sabiti (s^{-1}),

A: Frekans çarpanı (s^{-1}),

E: Tepkime aktivasyon enerjisi ($kJ.mol^{-1}$),

R: Gaz sabiti ($kJ.mol^{-1}.K^{-1}$),

b: Sabit ısıtma hızı ($K.s^{-1}$),

T_0 : Başlangıç sıcaklığı (K) ve

T: t anındaki sıcaklık (K)

Isıl bozunma tepkimeleri için dönüşüm değeri aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır;

$$\alpha = (w_0 - w_t) / (w_0 - w_\infty) \quad (3.4)$$

W_0 : Numunenin tepkime başlangıcındaki ağırlığı,

W_t : Numunenin t anındaki ağırlığı,

W_∞ : Numunenin tepkime sonundaki ağırlığı.

(3.1), (3.2) ve (3.3) numaralı eşitlikler birleştirilirse,

$$\frac{d\alpha/dt}{f(\alpha)} = \left(\frac{A}{b}\right) \cdot \exp\left(\frac{-E}{R.T}\right) \quad (3.5)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlik, her iki tarafın logaritması alınarak lineerleştirilir.

$$\ln\left[\frac{d\alpha/dt}{f(\alpha)}\right] = \ln\left[\frac{A}{b}\right] - \left[\frac{E}{R.T}\right] \quad (3.6)$$

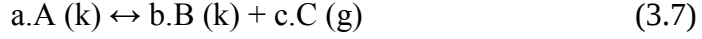
Lineerleştirilmiş (3.6) eşitliği, kinetik değişkenleri hesaplamak amacıyla birçok araştırmacı tarafından, farklı $f(\alpha)$ fonksiyonları kabul edilerek kullanılmıştır [42-46].

(3.6) eşitliği, kabul edilen $f(\alpha)$ fonksiyonunun yapısına bağlı olarak, karmaşık veya basit olabilmektedir; fakat, esas olarak eşitliğin sol tarafı ile $1/T$ arasında çizilen grafikte elde edilen doğrunun eğiminden “E”, kayımından ise “A” değeri

hesaplanabilmektedir. Buradaki $f(\alpha)$ fonksiyonu, bozunma tepkimesi için geçerli olan en uygun kinetik modeli ifade etmektedir.

3.3.1 Coats-Redfern yöntemi

Bu integral yöntemde,



denklemini uyarınca gerçekleşen bir katı faz bozunma tepkimesine ilişkin, A maddesinin ayrışma hızı, (3.8) kinetik eşitliği ile ifade edilmiştir.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k. (1 - \alpha)^n \quad (3.8)$$

$$f(\alpha) = k. (1 - \alpha)^n \quad (3.9)$$

n = Tepkime mertebesi

(3.8) eşitliğinin integrali alınıp lineerleştirme yapılarak, kinetik değişkenlerin hesaplandığı eşitlikler türetilmiştir. Bu eşitlikler:

1. $n \neq 1$ için;

$$\log \left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{(1-n).T^2} \right] = \log \left[\frac{A.R}{b.E} \right] - \left[\frac{E}{2.303.R.T} \right] \quad (3.10)$$

Uygun “ n ” değeri ile $1/T$ ’ ye karşılık $\log \left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{(1-n).T^2} \right]$ grafiği çizilerek elde edilen doğrunun eğiminden “ E ”, kayımından ise $\log A$ değeri hesaplanabilmektedir.

2. $n=1$ için;

$$\log \left[-\log \frac{(1-\alpha)}{T^2} \right] = \log \left[\frac{A.R}{b.E} \right] - \left[\frac{E}{2.303.R.T} \right] \quad (3.11)$$

$1/T$ ’ye karşılık $\log \left[-\frac{\log(1-\alpha)}{T^2} \right]$ grafiği çizilerek eğimi $-\left[\frac{E}{2.303.R.T} \right]$ kayımı $\log \left[\frac{A.R}{b.E} \right]$ olan bir doğru elde edilmekte ve kinetik değişkenler hesaplanabilmektedir [43].

3.3.2 Horowitz-Metzger yöntemi

Bu integral yöntem uygulanırken, araştırmacılar tarafından bir referans sıcaklık (T_S) tanımı yapılmıştır. Referans sıcaklık, TG analiz sonucu elde edilen tepkime eğrisinin sapma noktasının gözlemlendiği sıcaklıktır. Sapma noktası ise, eğrinin eğiminin en

yüksek olduğu nokta olarak tanımlanmaktadır. Bu referans sıcaklığa ve lineer olarak değişen ortam sıcaklığına (T) bağlı bir θ değişkeni tanımlanmıştır:

$$\Theta = T - T_s \quad (3.12)$$

Sapmanın olduğu noktadaki dönüşüm (α_s), tepkimenin mertebesini belirlemekte ve $1 - \alpha_s = 1/e$ olduğu durumda tepkimenin mertebesi bire eşit olmaktadır. $n=1$ için tepkime kinetiği aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir:

$$\ln(-\ln(1 - \alpha)) = \left[\frac{E}{R.T_s^2} \right] \cdot \Theta + C \quad (3.13)$$

θ ile $\ln[-\ln(1 - \alpha)]$ arasında grafik çizildiğinde, eğimi ($E/R.T_s^2$) ve kayımı “C” olan bir doğru elde edilmektedir.

$n \neq 1$ için aşağıdaki eşitlik türetilmiştir:

$$\ln \left[\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{(1 - n)} \right] = \left[\frac{E}{R.T_s^2} \right] \cdot \Theta + C \quad (3.14)$$

Uygun n değeri seçildikten sonra θ 'ya karşı $\ln[1 - (1 - \alpha)^{1-n}/(1 - n)]$ grafiği çizilip elde edilen doğrunun eğiminden $[E/R.T_s^2]$ ve kayımından “C” değerleri bulunarak kinetik değişkenler hesaplanabilmektedir [44].

3.3.3 Dharwadkar-Karkhanavala yöntemi

Dharwadkar ve Karkhanavala [47], Horowitz-Metzger yöntemini modifiye etmişlerdir. Yaptıkları çalışmada, kullanılan numune miktarı ile ısıtma hızındaki değişimlerin, bir katı faz bozunma tepkimesindeki aktivasyon enerjisini ne ölçüde etkilediğini incelemişlerdir. Horowitz-Metzger yönteminde, numune miktarı ve ısıtma hızı, aktivasyon enerjisinin değerini önemli ölçüde etkilemektedir. Bu nedenle Dharwadkar ve Karkhanavala, kullandıkları eşitliği, aktivasyon enerjisinin numune miktarı ile ısıtma hızındaki değişimlerden etkilenmesini önleyecek bir şekilde değiştirmişlerdir.

Birinci mertebeden bir tepkime için, değiştirilmiş olan eşitlik aşağıda verilmiştir:

$$\ln(-\ln(1 - \alpha)) = \frac{E}{R.T_i^2} \cdot \left[\frac{100}{T_f - T_i} \right] \cdot \Theta + C \quad (3.15)$$

T_i ve T_f sırasıyla, tepkimenin başlangıç ve bitiş sıcaklıklarıdır; C ise, farklı ısıtma hızları için, farklı sayısal değerler alan ve tepkime aktivasyon enerjisini etkilemeyen bir sabittir.

Aktivasyon enerjisi, Horowitz-Metzger yöntemine göre elde edilen doğrunun eğiminden yararlanılarak aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmaktadır:

$$E = \text{Eğim} \frac{(T_f - T_i)}{100} \cdot R \cdot T_i^2 \quad (3.16)$$

Birinci merteye kinetiği göz önüne alınarak yapılan bu değişiklikle elde edilen eşitliklerin, diğer kinetik modeller için de kullanılabileceği gösterilmiştir.

3.3.4 Zsako tarafından düzenlenmiş Doyle yöntemi

Sıcaklığın lineer bir hızla arttığı dinamik sistemlerdeki sıcaklık değişimi, zamanın fonksiyonu olarak (3.3) eşitliği ile ifade edilebilmektedir. Bu sistemlerde, ağırlık değişimi veya dönüşüm, zamanın veya sıcaklığın fonksiyonu olarak ifade edilmektedir; (3.1) eşitliğinde, dönüşüm, zamanın bir fonksiyonu olarak aşağıdaki şekle dönüştürülebilmektedir [48, 49]:

$$\frac{d\alpha}{dT/b} = k \cdot f(\alpha) \quad (3.17)$$

(3.3) eşitliği (3.17) eşitliğinde yerine konur ve gerekli düzenleme yapılırsa:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{b} e^{-\frac{E}{RT}} \cdot dT \quad (3.18)$$

eşitliği elde edilir. İntegral yöntemlerde, eşitliklerin integre edilmiş hali kullanıldığından, (3.18) eşitliği aşağıdaki gibi düzenlenebilir:

$$g(\alpha) = \frac{A \cdot E}{b \cdot R} \cdot P(x) \quad (3.19)$$

Burada, $g(\alpha)$ dönüşüm fonksiyonunun integralidir ve (3.20) eşitliği ile ifade edilebilmektedir.

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} \quad (3.20)$$

$P(x)$ ise eksponansiyel integraldir ve $U=E/R.T$ değişken dönüşümü yapılarak aşağıdaki şekilde ifade edilebilmektedir:

$$P(x) = \int_x^\infty \frac{e^{-U}}{U^2} \cdot dU \quad (3.21)$$

$P(x)$ eksponansiyel integralinin kesin bir çözümü yoktur. Doyle, aşağıdaki ampirik ifade ile bu integralin hesaplanabileceğini göstermiştir [42]:

$$P(x) = e^{-x} \cdot \frac{1}{x \cdot (x+2)} \quad x = \frac{E}{R.T} \quad (3.22)$$

(3.22) eşitliğinin, $x=E/R.T$ ' nin 10-50 arasındaki değerleri için mükemmel sonuçlar verdiği saptanmıştır [42]. $P(x)$ integralinin hesaplanabilmesi için verilen ve daha iyi yaklaşım sağlayan diğer bir ampirik eşitlik de (3.23) eşitliğindeki gibidir [50]; bu eşitlik Zsako tarafından kullanılmıştır [48].

$$P(x) = \frac{e^{-x}}{(x+2) \cdot (x-d)} \quad \left[d = \frac{16}{x^2 - 4 \cdot x + 84} \right] \quad (3.23)$$

(3.19) eşitliği logaritması alınarak lineerleştirilebilmektedir.

$$\log g(\alpha) = \log \frac{A.E}{R.b} + \log P(x) \quad (3.24)$$

Bu yöntem, $\log g(\alpha)$ ve $\log P(x)$ fonksiyonlarının farkının sabit olması esasına dayanmaktadır.

$$B = \log \frac{A.E}{R.b} = \log g(\alpha) - \log P(x) \quad (3.25)$$

TG eğrisi üzerinde seçilen her iki nokta için, (3.25) eşitliği kullanılarak belirlenen “B” değerleri (3.26) ve (3.27) eşitliklerinde yerine konularak, standart sapma değerleri hesaplanabilmektedir.

$$\delta = \left[\frac{\sum (B_i - B)^2}{M} \right]^{1/2} \quad (3.26)$$

$$D = \left[\frac{\sum (B_i - B)^2}{M \cdot B^2} \right]^{1/2} \quad (3.27)$$

B_i : TG eğrisinin herhangi bir noktası için hesaplanan değer,

B : B_i değerlerinin aritmetik ortalaması

M : Kullanılan deneysel veri sayısıdır.

Bu yöntemde minimum standart sapma gösteren $g(\alpha)$ fonksiyonu, tepkimenin kinetik modeli olarak kabul edilmekte ve aktivasyon enerjisi;

$$B = \log \frac{A.E}{R.b} \quad (3.28)$$

Frekans faktörü ise;

$$\log A = B + \log(R.b) - \log E \quad (3.29)$$

eşitliklerinden yararlanılarak hesaplanmaktadır [48, 49].

3.3.5 MacCallum-Tanner yöntemi

$$\log \left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{1-n} \right] = \log \left[\frac{A.E}{b.R} \right] - 0.483.E^{0.435} - \frac{(0.449+0.217.E).1000}{T} \quad (3.30)$$

Uygun “n” değeri seçilerek, 1/T’ ye karşılık $\log \left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{(1-n)} \right]$ grafiği çizilir; elde edilen doğrunun eğiminden “E”, kayımından ise logA değeri hesaplanır [51].

3.3.6 Van Krevelen yöntemi

Bu integral yöntem uygulanırken, TG analiz sonucu elde edilen tepkime eğrisinin sapma noktasının gözlemlendiği sıcaklık olan referans sıcaklık (T_s) tanımı yapılmıştır.

Eğrinin eğiminin en yüksek olduğu nokta sapma noktası olarak tanımlanır.

Uygun “n” değeri seçilerek, $\ln T$ ’ ye karşılık $\log \left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{(1-n)} \right]$ grafiği çizildiğinde, eğimi $\left[\frac{E}{R.T_s} + 1 \right]$ ve kayımı $\ln \left[\frac{A}{b} \cdot \left[\frac{0.368}{T_s} \right]^{R.T_s} \frac{E}{R.T_s}^{-1} \right]$ olan bir doğru elde edilmektedir [52].

3.4 Kömür, Biyokütle ve Kömür-Biyokütle Karışımlarının Pirolizi Konusunda Yapılmış Çalışmalar

Bu bölümde, kömürün, biyokütlenin ve kömür-biyokütle karışımlarının pirolizi konusunda son yıllarda yapılmış çalışmalar özetlenmiştir.

Çağlar ve Demişbaş [53], pamuk kozası kabuklarının pirolizini 775, 850, 925, 975 ve 1025 K’de gerçekleştirmiş ve piroliz sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz ürün verimlerine sıcaklığın, katalizör cinsi ve miktarının etkileri incelenmiştir. En yüksek hidrojen içeriğine sahip ürünün %59,9 verimle 1025 K sıcaklığında ve %13 çinko klorür katalizörü varlığında elde edildiği görülmüştür. Piroliz deneylerinde kullanılan diğer katalizörler incelendiğinde, sodyum karbonatın katalitik etkisinin özellikle düşük sıcaklıklarda potasyum karbonattan daha fazla olduğu görülmüştür.

Jones ve çalışma arkadaşları [54], çam kerestesi ve farklı kalitelerdeki 3 kömür ile çam kerestesi-kömür karışımlarının pirolizini farklı teknikler kullanarak

gerçekleştirmiş ve sinerjik etkiyi araştırmıştır. Batch piroliz deneylerinde numune azot ortamında 10 K/min ısıtma hızı ile 793 K'e ısıtılarak 1 saat bekletilmiştir. Piroliz sisteminden alınan sıvı ürün GC-MS cihazı ile analiz edilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda, kömür-biyokütle karışımlarının piroliz tepkimelerinde, kömürdeki alifatik bileşik fraksiyonlarının sinerjik etkinin gözlemlenmesinde önemli rol oynayabileceği öne sürülmüştür. TGA sisteminde gerçekleştirilen piroliz işlemi numuneler azot ortamında 25 K/min ısıtma hızıyla 1173 K'e kadar ısıtılmıştır. Olası sinerji etkisinin araştırılması için DTG eğrileri incelenmiş ve kömür örnekleri ve biyokütle arasında sinerjik etkiyi ispatlamaya yeterli bir kanıt bulunamamıştır. Piroliz esnasında açığa çıkan uçucu madde miktarlarının karışımdaki biyokütle yüzdesi arttıkça arttığı görülmüştür. Sinerjik etkiyi uçucu madde davranımıyla açıklamanın güç olduğu vurgulanmıştır.

Haykırı-Açma ve Yaman [55], linyit ve fındık kabuğu karışımlarını %2, %4, %6, %8, %10 ve %20 biyokütle içerecek şekilde hazırlamış ve termogravimetrik analiz cihazında 40 ml/min azot debisi altında, 20 K/min ısıtma hızıyla 1173 K'e kadar ısıtarak bozundurmıştır. Fındık kabuğunun ısıl bozunma TG eğrisinde hemiselüloz, selüloz ve lignin komponentlerinin bozunmalarını temsil eden 3 bölgenin olduğu görülmüş; DTG eğrisinde ise, nem çıkışından sonra 495 K ve 528 K'de iki keskin pik gözlenmiştir. Linyitin ısıl bozunma DTG eğrisinde ise nem çıkışından sonra maksimum noktası 523 K'de olan tek bir pik gözlemlenmiştir. Sinerji etkisinin varlığını göstermek için, potansiyel uçucu madde yüzdeleri hesaplanmış ve deneysel değerlerden olan sapmalar hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalar deneysel değerlerin, potansiyel değerlere ulaşamadığını göstermiştir. Linyit ve biyokütle karışımları için teorik uçucu madde yüzdeleri hesaplanmış ve her karışım için deneysel değerlerin teorik değerleri aştığı gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar, linyit-biyokütle karışımlarının pirolizinde sadece katkı etkisinin değil sinerjik etkinin de var olduğunu göstermiştir. Piroliz sonucu elde edilen yarıkoklar XRD ve SEM teknikleri ile analiz edilmiş ve linyite fındık kabuğu eklenmesinin, yarıkokta CaS ve CaSO₄ formunda sülfür sabitleme potansiyeline katkıda bulunduğu görülmüştür.

Demirbaş [56], fındık, ceviz, badem çekirdeği ile ayçekirdeği kabuklarının pirolizine sıcaklığın etkisini araştırmıştır. Piroliz işlemi ile 500-1200 K sıcaklık aralığında silindirik bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Katı ürün veriminin sıcaklığın artması ile azaldığı, en fazla sıvı ürünün 650 ile 800 K sıcaklık aralığında elde edildiği

belirtilmiştir. Sıcaklık ile katı ürünün sabit karbon içeriği ve üst ısı değeri arasında doğrusal bir korelasyonun olduğu bulunmuştur.

Sonobe ve çalışma arkadaşları [57], TG-MS ve sabit yataklı reaktör kullanarak linyit-mısır koçanı karışımlarının pirolizini gerçekleştirmiş ve olası sinerji mekanizmasını araştırmıştır. Linyit ve mısır koçanı karışımları 90:10, 50:50 ve 10:90 oranlarında hazırlanmıştır. TG-MS'deki piroliz deneyleri 10 K/min ısıtma hızıyla, 50 ml/min'lik helyum akışı altında piroliz bitiş sıcaklığı 873 K olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Sabit yataklı reaktörde ise linyit, mısır koçanı ve 50:50 oranındaki linyit-mısır koçanı karışımı 50 ml/min helyum akışı altında 10 K/min ısıtma hızıyla farklı sıcaklıklara (573, 623, 673, 773 ve 873 K) kadar ısıtılmış ve o sıcaklıklarda 30 dakika bekletilmiştir. TG-MS deneylerinde linyitin pirolizinin 523 K civarı başlayıp, piroliz bitiş sıcaklığına kadar düşük hızlarda devam ettiği, mısır koçanının pirolizinin 473-648 K arasında gerçekleştiği gözlemlenmiştir. TG deneyleri sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz ürünler incelenmiş ve karışımlar için herhangi bir sinerji etkisi gözlemlenmemiştir. Sabit yataklı reaktörde ise, yakıt miktarının ve etkileşim süresinin artmasıyla birlikte sinerjik etki gözlenmiştir.

Park ve çalışma arkadaşları [58], alt-bitümlü kömür ve talaş karışımlarının piroliz davranımını TG ve sabit yataklı reaktör sistemlerinde incelemiştir. TG sisteminde kömür, talaş ve ağırlıkça %40 talaş içeren karışım 200 ml/min azot akışı altında 15 K/min ısıtma hızıyla 1173 K'e kadar ısıtılmıştır. Sabit yataklı reaktördeki piroliz deneyleri 0.2 m/s azot akışı altında gerçekleştirilmiş, her deney için sıvı ve gaz ürünler toplanarak analiz edilmiştir. Kömür-talaş karışımının pirolizindeki sinerji etkisinin belirlenmesi için, deneysel olarak elde edilen uçucu madde miktarıyla, katkı modeline göre hesaplanan uçucu madde miktarı kıyaslanmıştır. Sonuç olarak her iki sistemde gerçekleştirilen piroliz işleminde sinerji etkisi gözlenmiştir.

Di Nola ve çalışma arkadaşları [59], TG-FTIR tekniğini kullanarak bitümlü kömür, odunsu ve tarımsal biyokütle kaynakları, mezbaha ve kümes atıklarını ayrı ayrı ve ağırlıkça %5-20 arası biyokütle içeren kömür-biyokütle karışımlarını 10, 30 ve 100 K/min ısıtma hızlarında 100 ml/min He akışı altında oda sıcaklığından 1173 K'e kadar ısıtarak piroliz etmiştir. Odunsu ve tarımsal biyokütlelerin pirolizinde 3 temel bileşenin (hemiselüloz, selüloz, lignin) bozunmaları görülmüş, ağırlıkça uçucu madde miktarları %80'in üzerinde çıkmış ve piroliz hızlarının benzer olduğu gözlemlenmiştir. Mezbaha ve kümes atıklarının yavaş pirolizleri incelendiğinde, iki

biyokütlenin de 453-723 K arası bozunduğu, en yüksek uçucu madde çıkış hızının mezbaha atığı için 586 K'de gerçekleştiği ve iki biyokütlenin de piroliz hızlarının benzer olup odunsu biyokütleden düşük olduğu görülmüştür. Yüksek uçucu madde içeriğine sahip bitümlü kömürün pirolizi incelendiğinde de, 723 K'de bir bozunma piki görülmüş ve bozunma piroliz bitimine kadar düşük hızlarda devam etmiştir. Isıtma hızının ürün dağılımına etkisi incelenmiş, yarıkok ve gaz ürünlerinde belirli bir değişimin görülmediği gözlemlenmiş, kömürde ısıtma hızının artışıyla elde edilen yarıkok eldesinin düştüğü, gaz ürün eldesinin arttığı belirtilmiştir. FTIR gaz analizlerine bakıldığında, odunsu/tarımsal biyokütlelerin pirolizinden elde edilen uçucu maddelerin çoğunlukla CO ve CO₂, az miktarda da CH₄ olduğu, N-bazlı ürünlerin yok sayılabilecek kadar az olduğu, CO eldesinin 973 K üzeri sıcaklıklarda olduğu ve ikincil kırılma tepkimelerine sebep olabileceği söylenmiştir. Mezbaha ve kümes atıkları için, yüksek miktarda CO₂ ve 1173 K üzeri sıcaklıklarda artan CO çıkışı gözlenmiştir. Kömür-biyokütle karışımlarının termogravimetrik analizi sonucu, piroliz esnasında katı fazda herhangi bir etkileşim gözlemlenmemiştir. Odunsu ve tarımsal biyokütlelerin FTIR analizine bakıldığında hiçbir etkileşim olmadığı görülmüş, mezbaha ve kümes atıklarının birlikte pirolizinde seçilmiş uçucu maddelerde (NH₃, CO ve CH₄) sinerjik davranış gözlenmiştir. Bunun yakıtlardaki ve yakıtların küllerindeki yüksek miktardaki alkali ve toprak alkali metallerinin katalitik etkisi sonucu olabileceği belirtilmiştir.

Aboyade ve çalışma arkadaşları [60], kömür, şeker kamışı posası ve mısır koçanı ile 90:10, 80:20 ve 60:40 oranlarında kömür-biyokütle karışımlarını TGA sisteminde piroliz etmiştir. 150 ml/min azot akışı altında 1173 K'e kadar gerçekleştirilen işlemde farklı ısıtma hızlarında çalışılmıştır. Piroliz işleminden elde edilen kütle kayıp verileri kullanılarak kinetik parametreler hesaplanarak yakıtlar arasındaki sinerji etkisi incelenmiştir. Kömür-biyokütle karışımlarının tepkime hız eğrileri için karışımı oluşturan bileşenlere ait parametreler kullanılarak yapılan tahminlerle, deneysel sonuçlar kıyaslandığında, düşük oranda bir uyum görülmüştür. Bunun sinerjik etkileşim sonucu ortaya çıkmış olabileceği belirtilmiştir.

Quan ve çalışma arkadaşları [61], beyaz çam ve alt-bitümlü kömür ile ağırlıkça %25, %50, %75 oranlarında biyokütle içeren kömür-biyokütle karışımlarının piroliz karakteristiklerini TG ve serbest düşme reaktör sistemlerinde incelemiştir. TG sistemindeki piroliz deneyleri numunelerin azot atmosferinde 10 K/min ısıtma

hızıyla 1073 K'e kadar ısıtılması şeklinde gerçekleştirilmiştir. Serbest düşme reaktöründe ise azot atmosferinde hızlı piroliz yapılarak oluşan katı ve sıvı ürünler toplanmış, gaz ürünler GC kullanılarak analiz edilmiştir. Kömürün, biyokütlenin ve kömür-biyokütle karışımlarının DTG eğrileri incelendiğinde, karışımdaki biyokütle oranının artmasıyla maksimum uçuculaşma hızının arttığı, kömür eğrisinden uzaklaşıp biyokütle eğrisine yaklaştığı gözlenmiştir. Kömür-biyokütle arasındaki etkileşimleri incelemek için deneysel olarak belirlenen yarıkok miktarıyla, karışım oranlarına göre hesaplanan yarıkok miktarları karşılaştırılmış, deneysel değerlerin hesaplanan değerlerden yüksek olduğu saptanmıştır. Serbest düşme reaktöründeki piroliz deneyleri sonucunda, kömürün piroliz ürünlerinin çoğunlukla katı ve az miktarda sıvı ve gaz üründen oluştuğu, biyokütlede ise bunun tersi bir durum olduğu görülmüştür. Karışımlardaki biyokütle oranı arttıkça, yarıkok eldesinin azaldığı, sıvı ve gaz ürün eldesinin arttığı gözlemlenmiştir. Katran üretiminde katkı etkisine göre daha yüksek pozitif bir sinerji etkisine rastlanmıştır; ayrıca karışımlardan elde edilen gaz ürünlerin orijinal numunelerden farklılık gösterdiği bulunmuştur. Gözlemlenen sinerji etkilerinin TG sisteminde yarıkok-kömür etkileşiminden, serbest düşme reaktöründe ise gaz-kömür etkileşiminden kaynaklandığı vurgulanmıştır.

Abbasi-Atibeh ve Yozgatlıgil [62], düşük ısıl değere sahip Türk linyitinin katalitik piroliz ve yanma karakteristikleri TGA-FTIR tekniğiyle incelenmiştir. Deneylerde katalizör olarak potasyum karbonat (K_2CO_3), kalsiyum hidroksit ($Ca(OH)_2$) ve demir (III) oksit (Fe_2O_3) kullanılmış ve elde edilen sonuçlar katölizörsüz deney sonuçları ile karşılaştırılarak, potasyum (K), kalsiyum (Ca) ve demirin (Fe) piroliz ve yanma üzerindeki etkileri incelenmiştir. %100 CO_2 ortamında gerçekleştirilen piroliz deneylerinde, yarıkok gazlaştırılmasında en etkili katalizörün K_2CO_3 olduğu görülmüştür. Bu deneylerin FTIR analiz sonuçları incelenmiş, yüksek sıcaklıkta yarıkok- CO_2 gazlaşma tepkimesi sonucu yüksek miktarda CO oluşumu olduğu ve SO_x oluşumunun 1173 K üzeri yüksek sıcaklıklarda başladığı gözlemlenmiştir. N_2 ortamındaki piroliz deneylerinde ise SO_x oluşumunun 523-923 K arası olduğu görülmüştür. %100 CO_2 ortamında gerçekleştirilen gazlaşma tepkimelerinin başlamasıyla COS oluşumunda ciddi bir artış olduğu da vurgulanmıştır.

Wang ve çalışma arkadaşları [63], mısır koçanının TGA sistemindeki pirolizini katalizörsüz, asidik katalizörlü (MCM-41) ve bir bazik katalizörlü (CaO) koşullarda gerçekleştirmiştir. Piroliz deneyleri 65 ml/min azot akışı altında 90 K/min ısıtma

hızında 1273 K'e kadar gerçekleştirilmiş, çıkan piroliz gazları FTIR spektrometresinde analiz edilmiştir. Elde edilen TG ve DTG eğrileri incelendiğinde, pirolizin katalizörsüz ve MCM-41 katalizörü varlığında gerçekleştirilmesi ile büyük bir ağırlık kayıp bölgesinin ve bu bölgenin içinde hemiselülozun ve selülozun bozunmasını temsil eden iki keskin pikin oluştuğu; CaO katalizörü ile yapılan deneylerde ise iki büyük ağırlık kayıp bölgesinin olduğu, ilk bölgede biyokütle bileşenlerinin bozunmasından kaynaklanan bir pikin, ikinci bölgede ise düşük sıcaklıklarda biyokütlenin pirolizinden üretilen CO₂'in CaO katalizörü ile tepkimesi sonucu üretilen CaCO₃'ün bozunmasından kaynaklanan bir pikin olduğu belirtilmiştir. Piroliz gazlarının bileşimi incelendiğinde, asidik katalizörle bazik katalizörün çok farklı etkileri olduğu görülmüştür. İki katalizör için farklı ürün dağılımlarının olduğu, katalizörsüz deneylerle kıyaslandığında, MCM-41 katalizörü ile yapılan deneylerde karbonil bileşiklerinin molalitesinin %10,2 düştüğü, fenol, hidrokarbon ve CH₄ molalitesinin ise sırayla %15,32, %4,29 ve %10,16 arttığı gözlemlenmiştir. CaO katalizörü içeren deneyler katalizörsüz deneylerle kıyaslandığında ise asitlerin molalitesinin %75,88 azaldığı, hidrokarbonların molalitesinin %19,83, CH₄'ın molalitesinin ise %51,05 arttığı görülmüştür.

Aysu ve Durak [64], meyanköku saplarının azot ortamında, 3 farklı sıcaklıkta (623, 723, 823 K), katalizörsüz ve %10 oranında 5 farklı katalizör kullanarak (ZnO, FeCl₃, K₂CO₃, AlO₃, Na₂B₄O₇.10H₂O) sabit yataklı reaktörde yavaş pirolizini gerçekleştirmiştir. Sıcaklığın ve katalizörün ürün verimine etkisi incelendiğinde, katalizörsüz deneylerde sıcaklık arttıkça dönüşümün ve sıvı ürün veriminin arttığı, en yüksek dönüşüm ve sıvı ürün yüzdelerinin 823 K'de %73,5 ve %31,5 olduğu gözlemlenmiştir. Katalitik deneylerde en yüksek dönüşüm ve sıvı ürün yüzdesi, 823 K'de boraks ile yapılan deneylerde %74,5 ve %34,35 olarak ölçülmüştür. Biyo-yarıkok eldesinin tüm deneylerde sıcaklık artışıyla azaldığı ve en düşük değeri olan %25,5'e 823 K'de boraks ile yapılan deneyde ulaştığı görülmüştür. Dönüşüm ve biyo-yag verimi açısından en iyi katalizörün boraks olduğu ve piroliz sonucu elde edilen biyo-yagların aromatik, oksijence ve azotça zengin organik bileşiklerden kaynaklanan karmaşık yapısından ötürü, hammaddeden daha yüksek ısı değeri olduğu belirtilmiştir.

Aysu ve Küçük [65], rezene saplarını katalizörsüz ve 2 farklı katalizör (ZnO ve Al₂O₃) kullanarak sabit yataklı reaktörde piroliz etmiştir. Katalizörsüz piroliz

deneyleri 623, 673, 723, 773, 823 ve 873 K'de 3 farklı ısıtma hızıyla (15, 30 ve 50 K/min) 4 farklı partikül boyutunda ($0,850 > D_p > 0,425$, $0,425 > D_p > 0,300$, $0,300 > D_p > 0,224$ ve $0,224 > D_p > 0,150$ mm) ve 5 farklı sürükleyici gaz akış debisinde (100, 150, 200, 250, ve 300 cm³/min) gerçekleştirilmiştir. Katalizörlü deneylerde %5, %10 ve %15 oranlarında ZnO ve Al₂O₃ ilavesi yapılmış ve deneyler 50 K/min'lik sabit ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığın ve ısıtma hızının etkileri incelendiğinde, sıcaklığın dönüşüme, sıvı ve gaz ürün verimine pozitif etkisinin olduğu, en yüksek sıvı ürün eldesinin 773 K ve 50 K/min'de gerçekleştiği belirtilmiştir. Biyo-yarıkok verimi için ise sıcaklık ve ısıtma hızının negatif etki yaptığı belirlenmiştir. Katalizörün etkisi incelendiğinde, iki katalizör için de artan sıcaklık ve katalizör oranıyla dönüşümün arttığı, Al₂O₃'in dönüşümde ZnO'den daha etkili olduğu görülmüştür. Sıvı ürün eldesinde ise ZnO'in diğer katalizörlere göre daha etkili olduğu; biyo-yarıkok veriminin ise katalizörden etkilenmediği gözlemlenmiştir. Partikül boyutunun artmasıyla sıvı ve gaz ürün veriminin azaldığı, katı ürün veriminin ise arttığı görülmüştür. Dönüşüm ve sıvı ürün veriminin sürükleyici gaz akış hızının artmasıyla arttığı, en yüksek değere 200 cm³/min akış hızında erişildiği, daha sonra ise azaldığı tespit edilmiştir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMA VE SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Deneysel çalışmalarda, Tekirdağ Malkara bölgesinden sağlanan linyit kömürünün, Bursa bölgesinden sağlanan şeftali çekirdeğinin (*Prunus Persica*) ve bu numunelerden hazırlanan kömür-biyokütle karışımlarının ısıl bozunumu (pirolizi) termogravimetrik analiz cihazında gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan kömür ve biyokütle numunelerinin yakıt özelliklerini belirlemeye yönelik analizleri de standartlara uygun olarak gerçekleştirilmiştir.

4.1 Kömür ve Biyokütle Numunelerine Uygulanan Analizler

Kömür ve biyokütle numunelerinin yakıt özelliklerini belirlemek amacıyla ısıl değer analizleri, kısa analizleri ve elementel analizleri ASTM standartlarına [66-69] uygun olarak yapılmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.1’de özetlenmiştir.

Kömür ve biyokütle numunelerinin ısıl değer analizleri Şekil 4.1’e görülen Janke&Kunkel marka IKA-C7000 model kalorimetre cihazında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.1: Isıl değer analizinde kullanılan kalorimetre cihazı.

Tekirdağ Malkara kömürü ve şeftali çekirdeğinin nem oranlarına bakıldığında, Tekirdağ Malkara kömürünün şeftali çekirdeğine kıyasla çok daha fazla nem içerdiği görülmektedir. Şeftali çekirdeğinin uçucu madde miktarı kömürünkine göre çok daha yüksek ve sabit karbon miktarı kömürünkünden çok daha düşüktür. Kül oranları kıyaslandığında, kömür numunesinin biyokütle numunesine göre daha fazla kül

oluşumuna neden olduğu görülmektedir. Isıl değerleri karşılaştırıldığında ise şeftali çekirdeğinin üst ısıl değerinin Tekirdağ Malkara kömürüne kıyasla biraz daha yüksek olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.1: Kömür ve biyokütle numunelerinin kısa analiz sonuçları ve üst ısıl değerleri.

Kısa Analiz	TMK ^a	ŞÇ ^b
Nem(%)	15,39	4,87
Uçucu Madde (%) (orijinal madde)	42,01	82,21
Uçucu Madde (%) (kuru temel)	49,65	86,42
Sabit Karbon (%) (orijinal madde)	31,27	12
Sabit Karbon (%) (kuru temel)	36,96	12,61
Kül (%) (orijinal madde)	11,33	0,92
Kül (%) (kuru temel)	13,39	0,97
Üst Isıl Değer (MJ/kg.)	17,15	19,32
TMK ^a : Tekirdağ Malkara Kömürü		ŞÇ ^b : Şeftali Çekirdeği

Numunelerin elementel analizleri Leco TruSpec CHN model elementel analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiş ve C, H, N ve S içerikleri belirlenmiştir. C, H, N, S ve kuru temelde kül içerikleri toplamı 100'den çıkarılarak elementel oksijen içerikleri hesaplanmıştır.

Kömür ve biyokütle numunelerinin elementel analiz sonuçları Çizelge 4.2'de verilmiştir. Sonuçlar karşılaştırıldığında, biyokütlenin karbon, hidrojen ve oksijen içeriklerinin kömürünkinden daha yüksek olduğu, kükürt ve azot içeriklerinin ise kömürünkenden daha düşük olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.2: Kömür ve biyokütle numunelerinin elementel analiz sonuçları.

Elementel Analiz	Tekirdağ Malkara Kömürü	Şeftali çekirdeği
C(%)	39,1	51,976
H(%)	4,72	6,1336
O(%)	39,1871	40,3932
N(%)	1,0906	0,0234
O/C	0,75	0,58
H/C	1,45	1,42
N/C	0,024	0,0004
S(%)	2,5123	0,5038
Ampirik Formül	CH_{1,45}O_{0,75}N_{0,024}S_{0,024}	CH_{1,42}O_{0,58}N_{0,0004}S_{0,0037}

4.2 Isıl Bozunma Deneyleri

Numunelerin ısıl bozunma deneyleri Şekil 4.2’de görülen TA marka SDT Q600 model termal analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Pt-Pt/Rh ısıl çiftine sahip cihazın çalışma sıcaklık aralığı, ortam sıcaklığından 1773 K’e kadardır. Numunelerin konulduğu platin kapların hacmi 40 μ L’dir.

Kömür-biyokütle karışımları, kömür numunelerine ağırlıkça %5, %25, %50 oranlarında biyokütle numuneleri ilave edilerek hazırlanmıştır. Orijinal kömür ve biyokütle numuneleri ile bunlardan hazırlanan kömür-biyokütle karışımlarının ısıl bozunumu azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Isıl bozunma deneylerinde, numuneler 10 K/min ve 40 K/min ısıtma hızları ile ortam sıcaklığından 1173 K’e kadar ısıtılmıştır. Nem çıkışının tamamlanabilmesi için numuneler 378 K’de 10 dakika bekletilmiştir. Deney süresince sisteme sabit debide (100 ml/min) azot beslenmiştir.

Ayrıca ZnO’in ısıl bozunma sürecine olan etkisini incelemek için ağırlıkça %5 ve %10 oranlarında ZnO orijinal numunelere ve ağırlıkça %50 biyokütle içeren kömür-biyokütle karışımına katılarak aynı koşullarda ısıl bozunma işlemi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.2: Termal analiz cihazı.

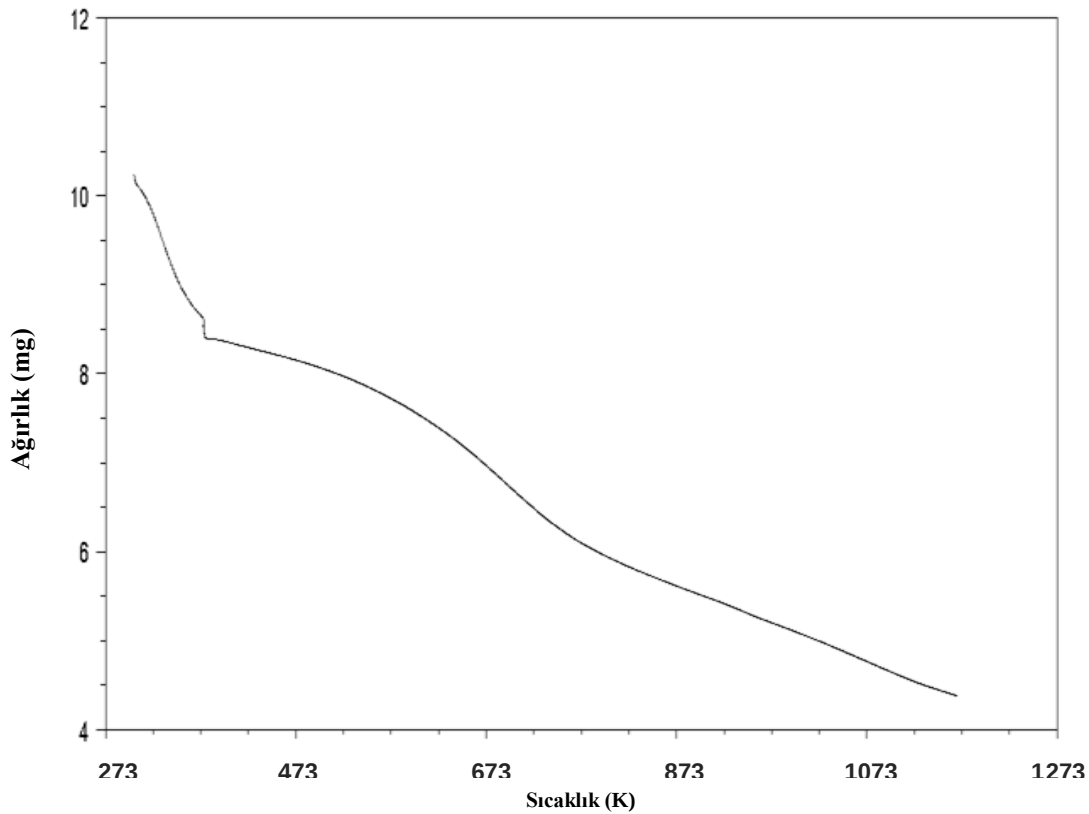
4.3 Sonuçların Değerlendirilmesi

4.3.1 Isıl bozunma TG ve DTG eğrilerinin değerlendirilmesi

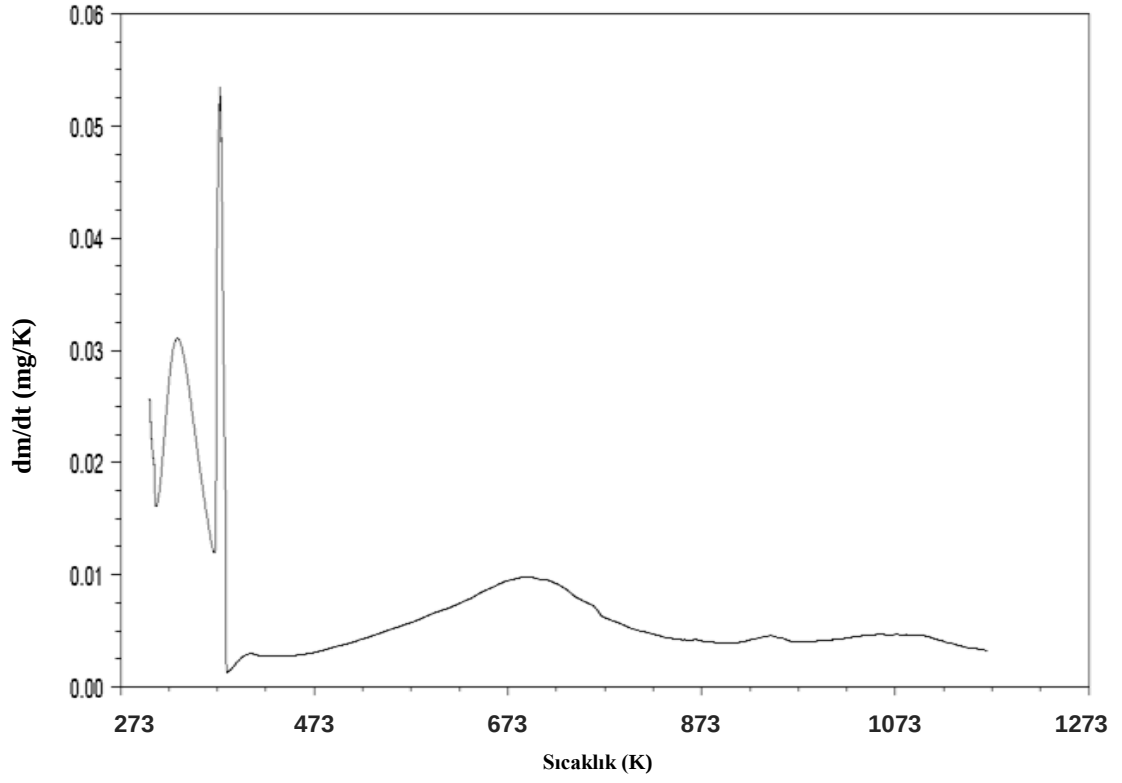
4.3.1.1 Kömür numunesinin ısıl bozunma TG ve DTG eğrilerinin değerlendirilmesi

Tekirdağ Malkara kömürünün termogravimetrik analiz cihazında azot atmosferinde gerçekleştirilen ısıl bozunumu sonucunda elde edilen TG ve DTG eğrileri Şekil 4.3-4.6'de verilmiştir.

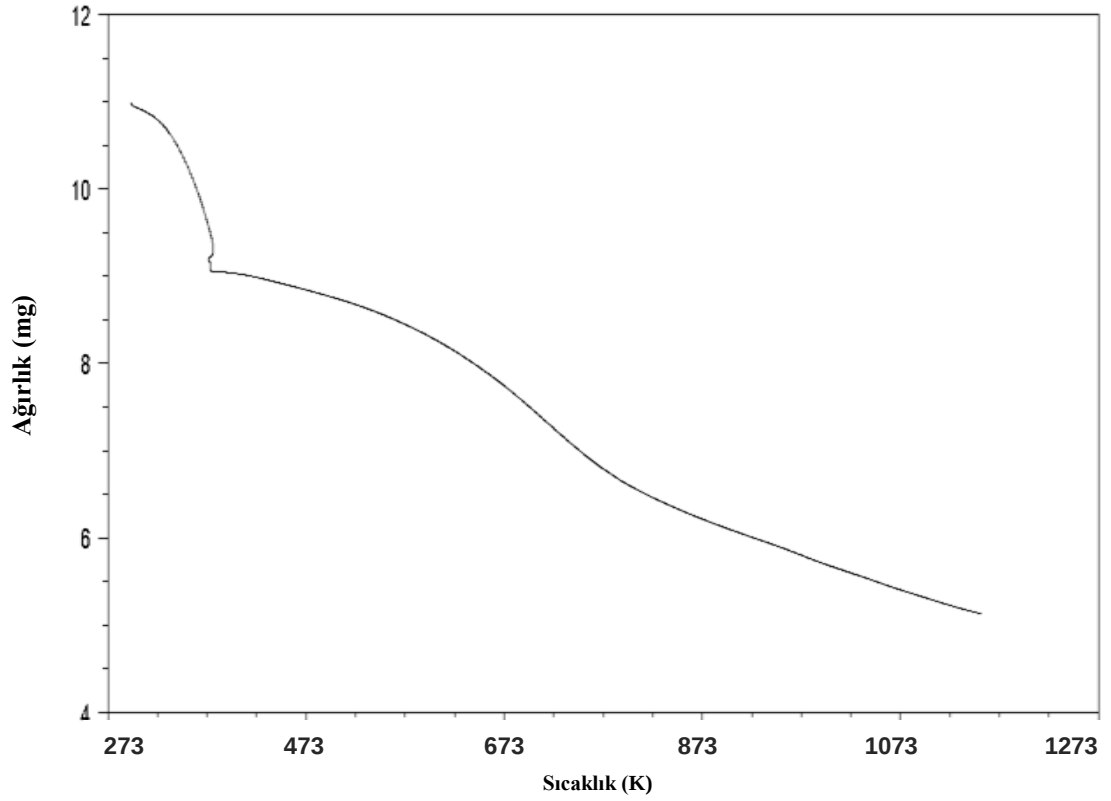
Kömür numunesinin iki farklı ısıtma hızında (10 K/min ve 40 K/min) ısıl bozunumu sonucu elde edilen TG eğrileri incelendiğinde (Şekil 4.3, Şekil 4.5), nem çıkışından kaynaklanan ilk ağırlık kaybından sonra, çok az bir ağırlık kaybının olduğu yataya yakın kısa bir platonun ardından, kömürün ısıl bozunumunu karakterize eden eğimleri farklı iki ağırlık kayıp bölgesinin olduğu ve ısıl bozunmanın deney bitiş sıcaklığına kadar devam ettiği görülmektedir. Bunun nedeni, yüksek sıcaklıklarda kömürün mineral maddesinin bozunması ve oluşan yarıkok ile kül arasındaki etkileşimlerdir.



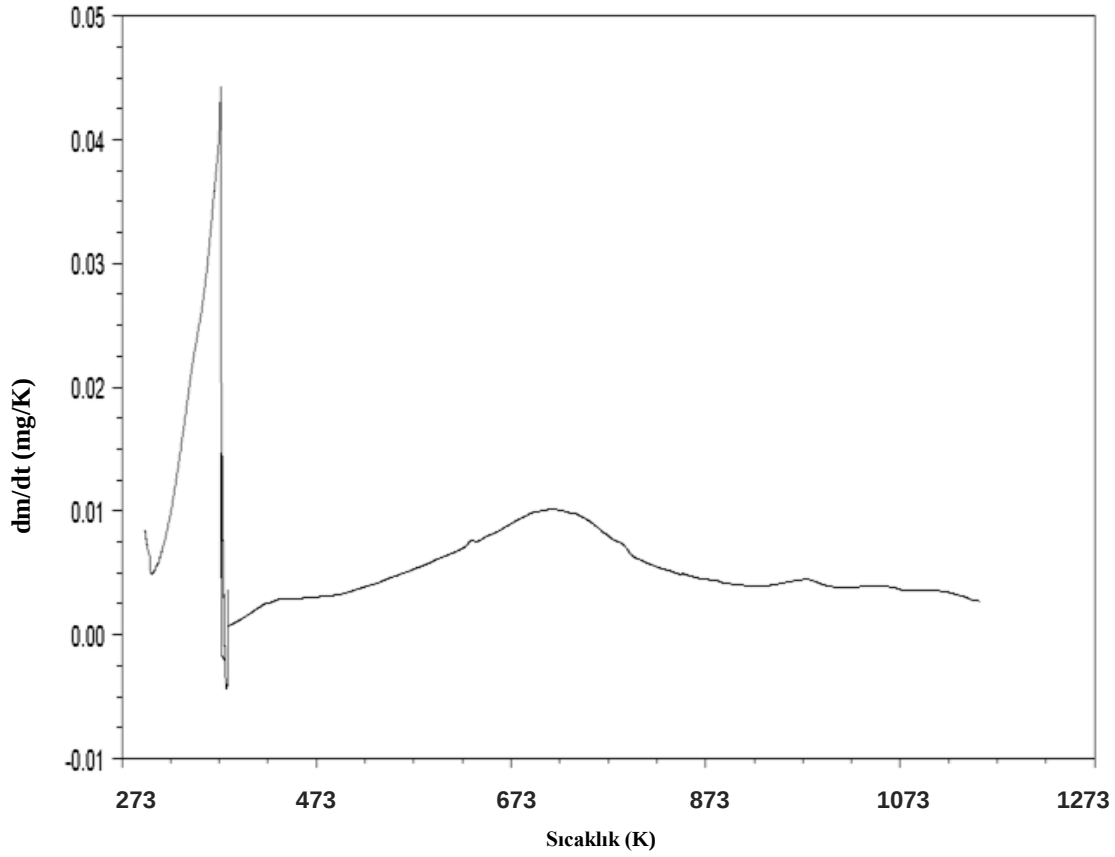
Şekil 4.3: Tekirdağ Malkara kömürünün 10 K/min ısıtma hızında azot atmosferinde gerçekleştirilen ısıl bozunumuna ait TG eğrisi.



Şekil 4.4: Tekirdağ Malkara kömürünün 10 K/min ısıtma hızında azot atmosferinde gerçekleştirilen ısıl bozunumuna ait DTG eğrisi.



Şekil 4.5: Tekirdağ Malkara kömürünün 40 K/min ısıtma hızında azot atmosferinde gerçekleştirilen ısıl bozunumuna ait TG eğrisi.



Şekil 4.6: Tekirdağ Malkara kömürünün 40 K/min ısıtma hızında azot atmosferinde gerçekleştirilen ısıl bozunumuna ait DTG eğrisi.

Kömür numunesinin ısıl bozunumu sırasında gerçekleşen ağırlık kayıp hızının sıcaklık ile değişimini gösteren DTG eğrilerinde de, nem çıkışını temsil eden ilk pikten sonra belirgin bir ikinci pikin ve sonrasında ısıl bozunmanın devamını gösteren bir bölgenin (Şekil 4.4 ve Şekil 4.6) olduğu görülmektedir.

Nem çıkışı sonrası ısıl bozunmayı temsil eden ilk pikin başlangıç ve bitiş sıcaklıkları 10 K/min ısıtma hızı için sırasıyla 523 K ve 770 K, 40 K/min ısıtma hızı için ise sırasıyla 539 K ve 798 K olarak, ikinci pikin başlangıç ve bitiş sıcaklıkları da 10 K/min ısıtma hızı için sırasıyla 771 K ve 1167 K, 40 K/min ısıtma hızı için ise sırasıyla 799 K ve 1154 K olarak belirlenmiştir.

Isıl bozunmayı temsil eden piklerin tepe noktalarına karşılık gelen sıcaklık, bozunmanın en yüksek hızla gerçekleştiği sıcaklıktır. DTG eğrileri incelendiğinde, 10 K/min ısıtma hızı için en yüksek bozunma hızı olan 0,0098 mg/min'e 690 K'de, 40 K/min ısıtma hızı için en yüksek bozunma hızı olan 0,0101 mg/min'e ise 714 K'de ulaşıldığı görülmüştür.

4.3.1.2 Biyokütle numunesinin ısıl bozunma TG ve DTG eğrilerinin değerlendirilmesi

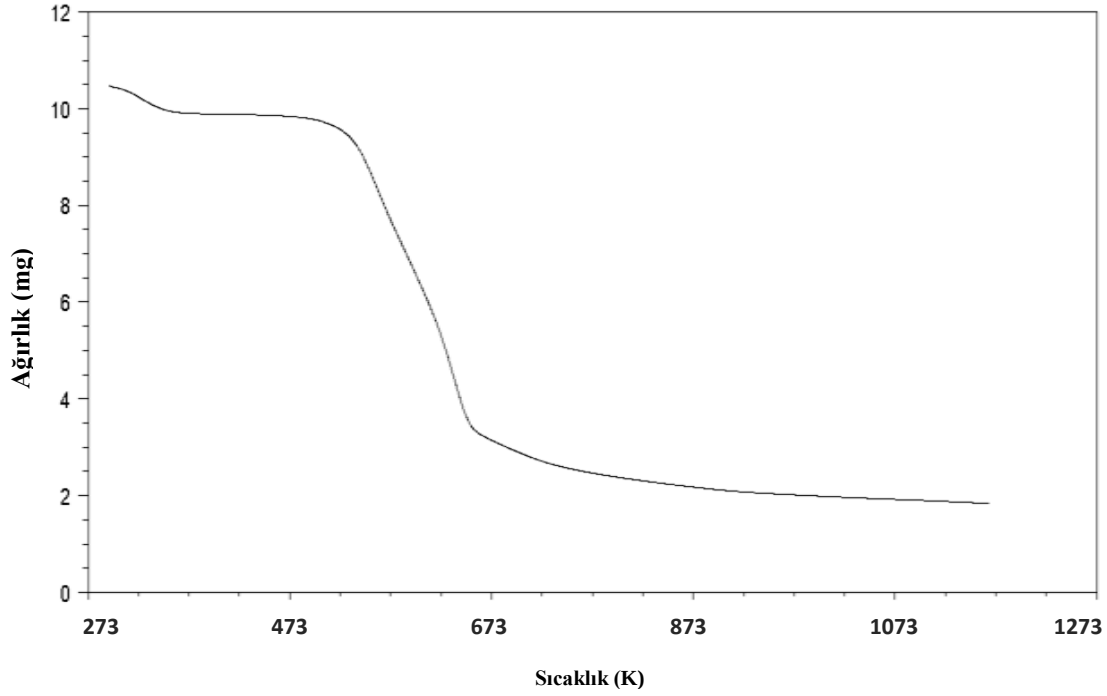
Biyokütle numunesi olan şeftali çekirdeğinin termogravimetrik analiz cihazında ve azot atmosferinde ısıl bozunumu sonucunda elde edilen TG ve DTG eğrileri Şekil 4.7-4.10’da verilmiştir.

Biyokütle numunesinin farklı ısıtma hızlarında (10 K/min ve 40 K/min) gerçekleştirilen ısıl bozunma deneylerine ait TG eğrileri incelendiğinde (Şekil 4.4 ve Şekil 4.9), nem çıkışından sonra ısıl bozunumu temsil eden ve eğimleri farklı olan üç ağırlık kayıp bölgesinin olduğu açıkça görülmektedir. Biyokütle numunesinin ısıl bozunumunu temsil eden farklı eğimlere sahip birinci, ikinci ve üçüncü ağırlık kayıp bölgeleri hemiselüloz, selüloz ve ligninin ısıl bozunumunu karakterize etmektedir. Ligninin bozunmasını temsil eden üçüncü bölgenin, lignoselülozik yapıdaki biyokütle numunesinin selülozik (hemiselüloz+selüloz) komponentlerinin bozunmasını temsil eden bölgelerden daha geniş olduğu tespit edilmiştir. Lignin yüksek sıcaklıklarda bozunurken aynı anda biyokütlenin mineral madde deformasyonu da gerçekleşmektedir. Biyokütle numunesinin nem içeriği oldukça düşük olduğu için (Çizelge 4.1), ağırlık kaybı kömür numunesine kıyasla daha kısa sürede tamamlanmıştır.

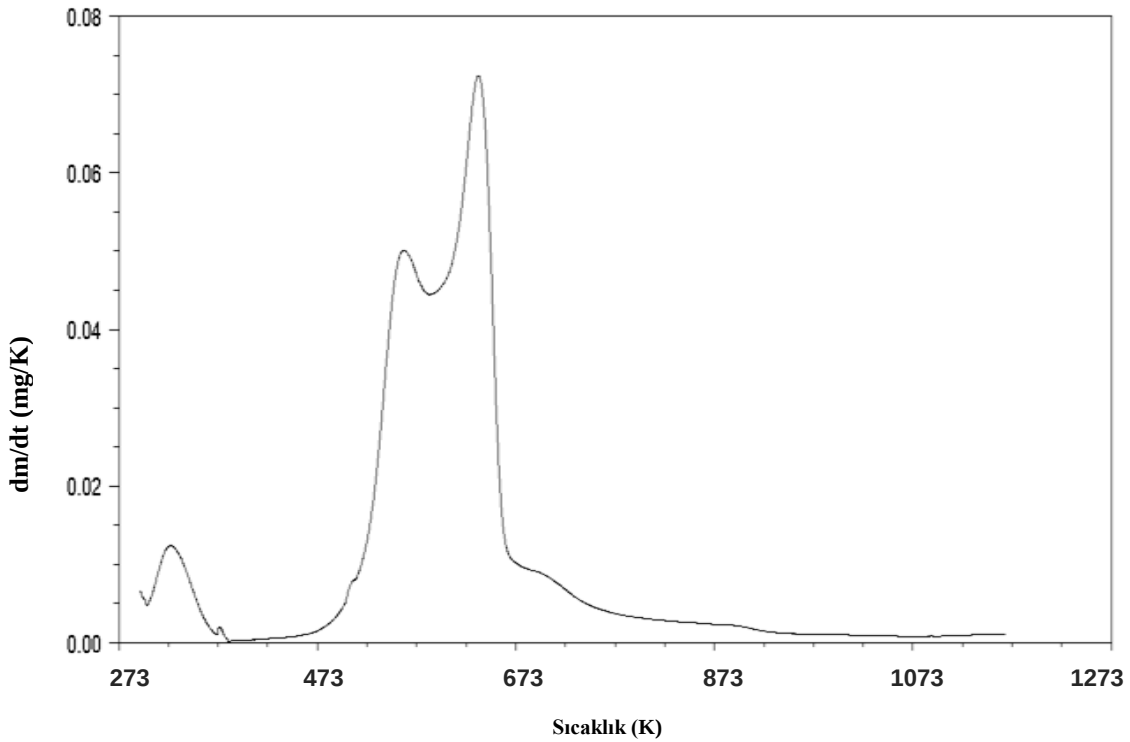
DTG eğrileri incelendiğinde, nem çıkışından sonraki ağırlık kayıp bölgelerini temsil eden 3 farklı pik görülmektedir (Şekil 4.8 ve Şekil 4.10). Hemiselülozun bozunmasını temsil eden birinci pikin başlangıç ve bitiş sıcaklıklarının 10 K/min ısıtma hızı için sırasıyla 493 K ve 588 K, 40 K/min ısıtma hızı için ise sırasıyla 513 K ve 618 K olarak; selülozun bozunmasını temsil eden ikinci pikin başlangıç ve bitiş sıcaklıkları da 10 K/min ısıtma hızı için sırasıyla 589 K ve 663 K, 40 K/min ısıtma hızı için ise sırasıyla 619 K ve 681 K; ligninin bozunmasını temsil eden üçüncü pikin başlangıç ve bitiş sıcaklıkları 10 K/min ısıtma hızı için sırasıyla 664 K ve 862 K, 40 K/min ısıtma hızı için ise sırasıyla 682 K ve 875 K olduğu belirlenmiştir.

Nem çıkışı sonrası oluşan birinci pikte 10 K/min ısıtma hızı için en yüksek bozunma hızı olan 0,0501 mg/min’e 560 K’de, 40 K/min ısıtma hızı için en yüksek bozunma hızı olan 0,0479 mg/min’e ise 594 K’de ulaşıldığı; ikinci pikte 10 K/min ısıtma hızı için en yüksek bozunma hızı olan 0,0723 mg/min’e 635 K’de, 40 K/min ısıtma hızı için en yüksek bozunma hızı olan 0,0645 mg/min’e ise 662 K’de ulaşıldığı; üçüncü

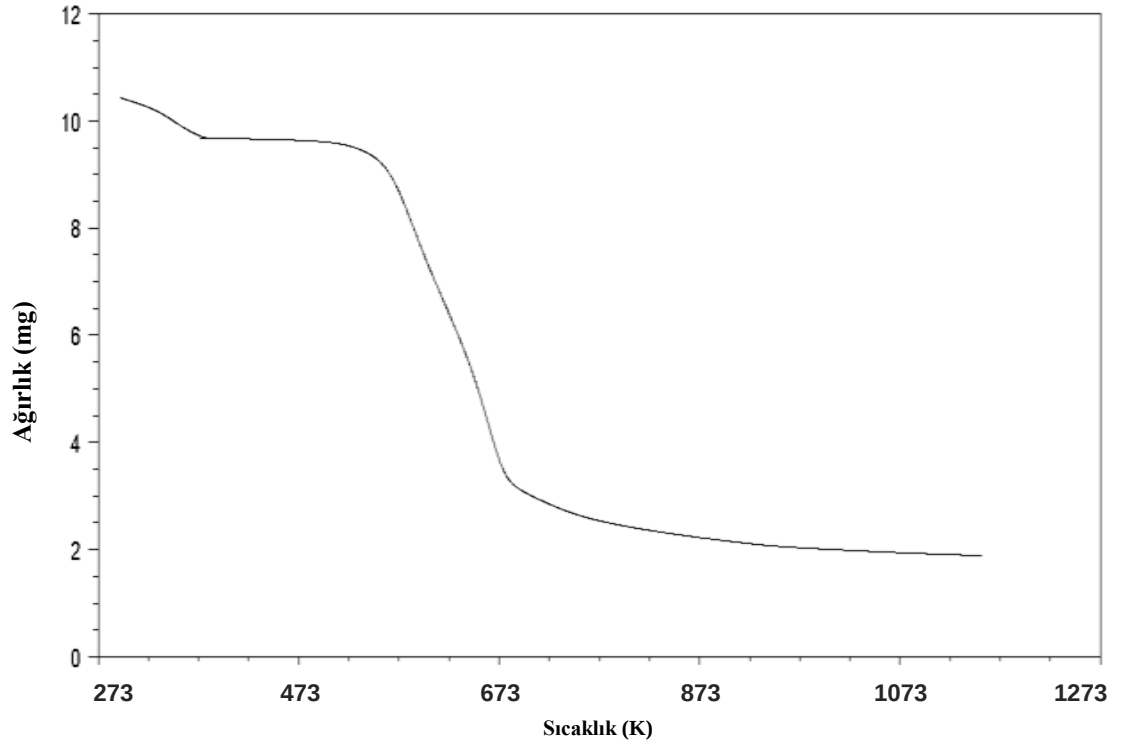
pikte ise 10 K/min ısıtma hızı için en yüksek bozunma hızı olan 0,0119 mg/min'e 664 K'de, 40 K/min ısıtma hızı için en yüksek bozunma hızı olan 0,0277 mg/min'e ise 682 K'de ulaşıldığı görülmüştür.



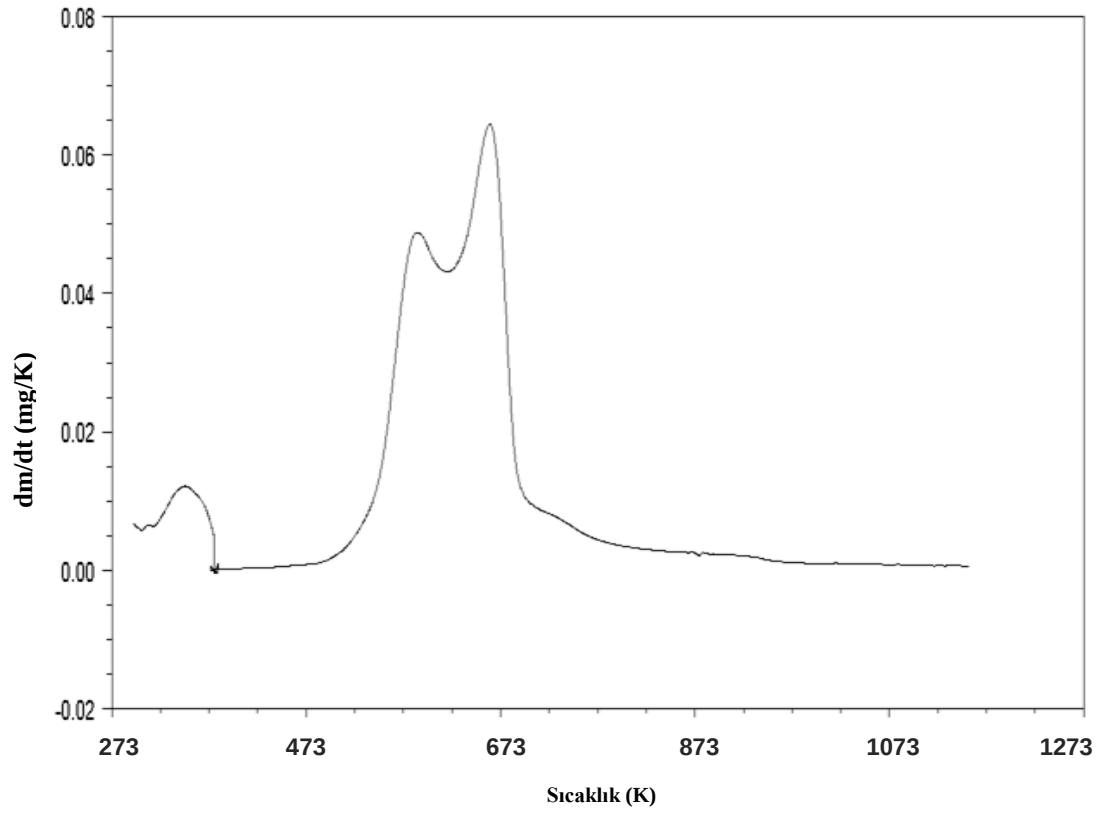
Şekil 4.7: Şeftali çekirdeğinin 10 K/min ısıtma hızında azot atmosferinde gerçekleştirilen ısıl bozunumuna ait TG eğrisi.



Şekil 4.8: Şeftali çekirdeğinin 10 K/min ısıtma hızında azot atmosferinde gerçekleştirilen ısıl bozunumuna ait DTG eğrisi.



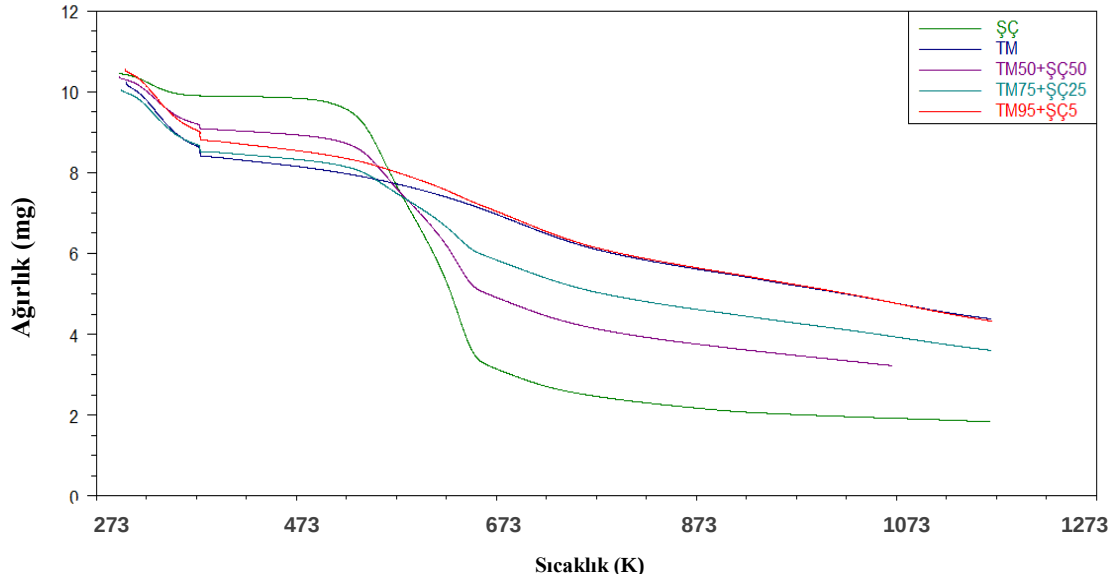
Şekil 4.9: Şeftali çekirdeğinin 40 K/min ısıtma hızında azot atmosferinde gerçekleştirilen ısıl bozunumuna ait TG eğrisi.



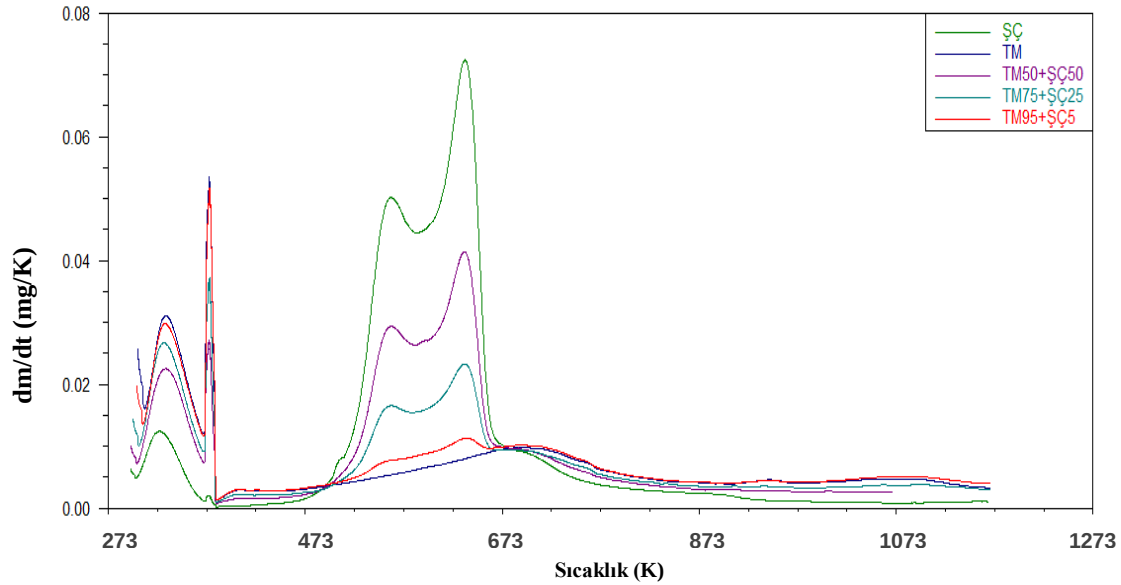
Şekil 4.10: Şeftali çekirdeğinin 40 K/min ısıtma hızında azot atmosferinde gerçekleştirilen ısıl bozunumuna ait DTG eğrisi.

4.3.1.3 Kömür-biyokütle karışımlarının ısıl bozunma TG ve DTG eğrilerinin değerlendirilmesi

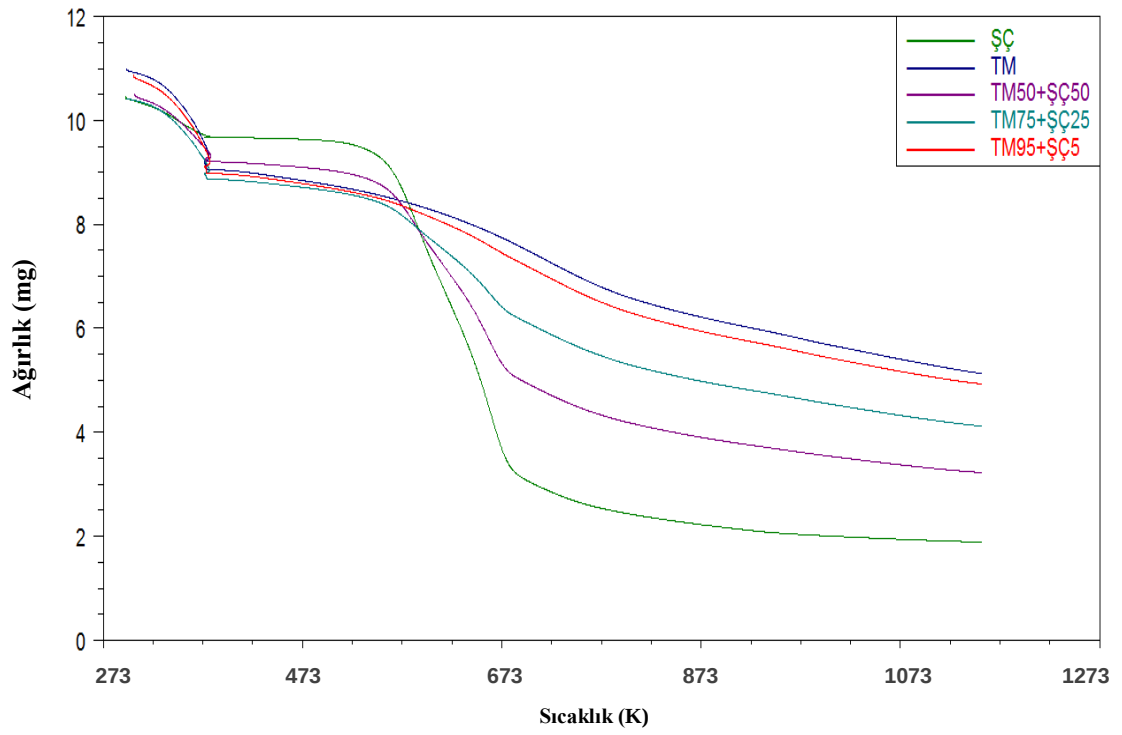
Tekirdağ Malkara kömürü, şeftali çekirdeği ve ağırlıkça %5, %25, %50 oranında şeftali çekirdeği katılarak hazırlanan karışımların azot atmosferinde ısıl bozunumuna ait TG ve DTG eğrileri Şekil 4.11-Şekil 4.14’de, bu eğrilerden belirlenen ısıl bozunma özellikleri Çizelge 4.3’ de, uçucu madde yüzdeleri ise Çizelge 4.4’de verilmiştir.



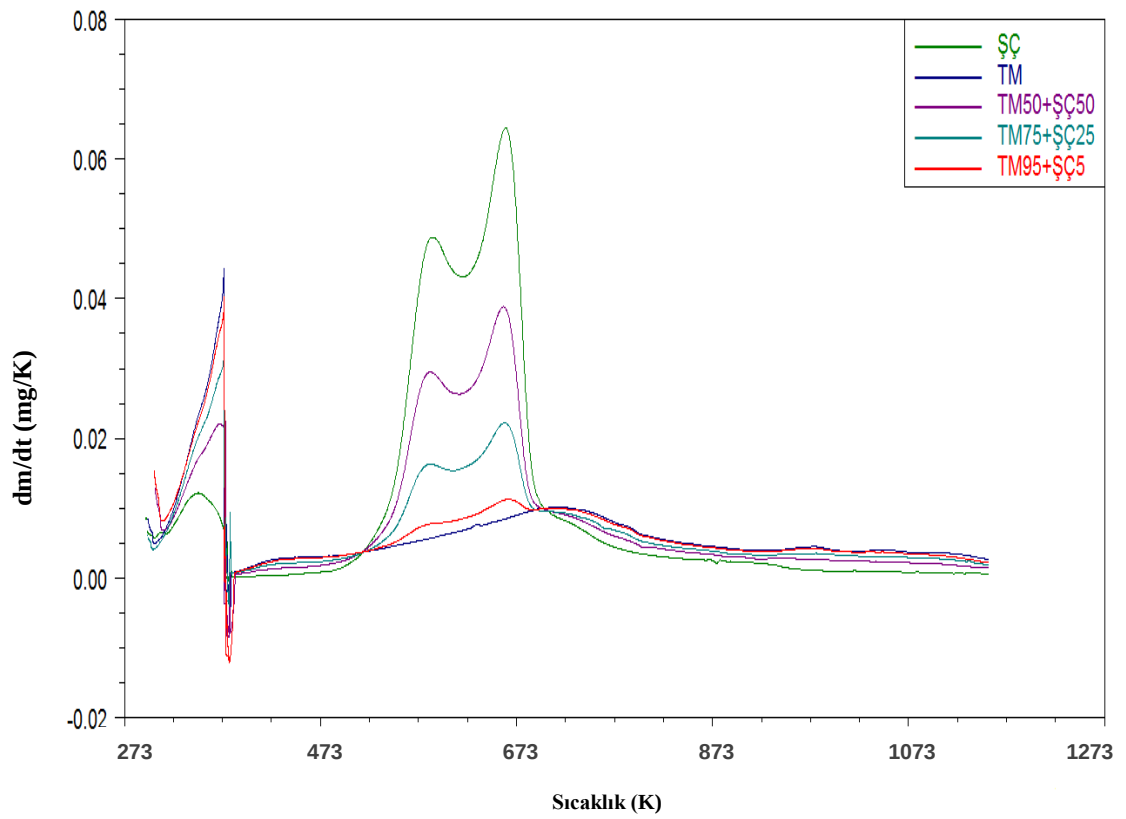
Şekil 4.11: Kömür, biyokütle ve kömür-biyokütle karışımlarının azot atmosferinde 10 K/min ısıtma hızında gerçekleştirilen ısıl bozunumuna ait TG eğrileri.



Şekil 4.12: Kömür, biyokütle ve kömür-biyokütle karışımlarının azot atmosferinde 10 K/min ısıtma hızında gerçekleştirilen ısıl bozunumuna ait DTG eğrileri.



Şekil 4.13: Kömür, biyokütle ve kömür-biyokütle karışımlarının azot atmosferinde 40 K/min ısıtma hızında gerçekleştirilen ısıl bozunumuna ait TG eğrileri.



Şekil 4.14: Kömür, biyokütle ve kömür-biyokütle karışımlarının azot atmosferinde 40 K/min ısıtma hızında gerçekleştirilen ısıl bozunumuna ait DTG eğrileri.

Kömür, biyokütle ve kömür-biyokütle karışımlarının ısıl bozunma TG ve DTG eğrileri incelendiğinde; karışımların ısıl bozunumuna ait eğrilerin, kömür ve biyokütle numunesinin ısıl bozunumlarına ait eğrilerin arasında yer aldığı görülmektedir.

Biyokütle içeriği ağırlıkça %5 olan karışımın 10 K/min ısıtma hızındaki ısıl bozunumunu temsil eden TG ve DTG eğrilerinin kömür numunesinin aynı koşullardaki ısıl bozunumunu temsil eden TG ve DTG eğrileriyle hemen hemen çakıştığı (Şekil 4.11 ve Şekil 4.12); aynı karışımın 40 K/min ısıtma hızındaki ısıl bozunma TG ve DTG eğrilerinin ise kömür numunesi için elde edilen eğrilerden biraz farklı olduğu ancak her iki ısıtma hızı için kömür numunesinde olduğu gibi iki farklı ağırlık kayıp bölgesi içerdiği görülmektedir.

Karışımındaki biyokütle oranının artmasıyla, karışımların ısıl bozunma davranımlarının biyokütlenin ısıl bozunma davranımına yaklaştığı ve biyokütle numunesinde olduğu gibi üç farklı ağırlık kayıp bölgesi içerdiği görülmektedir (Şekil 4.11-4.14).

Bu sonuçlara göre, kömür-biyokütle karışımlarının ısıl bozunma davranımına sadece katkı etkisinin olduğu, herhangi bir sinerjik etkinin olmadığı söylenebilir.

Jones ve çalışma arkadaşları [54], çam kerestesinin, 3 farklı kömürün ve değişik oranlarda hazırlanmış çam kerestesi-kömür karışımlarının ısıl bozunumunu farklı teknikler kullanarak gerçekleştirmiş ve sinerjik etkiyi araştırmıştır. Olası sinerji etkisinin kanıtlanması için DTG eğrileri karşılaştırılmış ve kömür numuneleri ve biyokütle arasında sinerjik etkiyi ispatlamaya yönelik bir kanıt bulunamamıştır. Isıl bozunma esnasında açığa çıkan uçucu madde miktarlarının karışımındaki biyokütle yüzdesi arttıkça arttığı görülmüştür.

Gupta ve çalışma arkadaşları [70], kömür, biyokütle ve ağırlıkça %10, %40 ve %50 biyokütle içeren kömür-biyokütle karışımlarının azot atmosferindeki ısıl bozunumunu, 40 K/min ısıtma hızında TG sisteminde gerçekleştirmiştir. Kömür-biyokütle karışımlarının ısıl bozunumu sonucu kalan madde miktarı ile kömür ve biyokütlenin ısıl bozunumu sonucu kalan madde miktarlarından yararlanarak hesaplanan değerlerin birbirleriyle uyumlu olduğu görülmüştür. Hesaplanan ve deneysel olarak elde edilen değerler arasındaki hataların 0,0023 ile 0,14 arası değiştiği belirlenmiştir. Bu sonuca dayanarak, kömür ve biyokütle arasında herhangi

bir sinerjik etkileşimin olmadığı, iki yakıtın birbirinden bağımsız ısıl bozunuma uğradığı söylenmiştir.

İdris ve çalışma arkadaşları [71], Malezya alt-bitümlü kömürünün, palmiye yağının ve bunların ağırlıkça %20, %40, %60, %50 ve %80 biyokütle içerecek şekilde farklı karışımlarının ısıl bozunma davranımlarını TG sisteminde gerçekleştirmişlerdir. Isıl bozunma deneyleri azot ortamında, 278-1173 K sıcaklık aralığında ve 10, 20, 40, 60 K/min ısıtma hızları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kömür-biyokütle karışımları arasındaki olası sinerji etkisini incelemek için ısıl bozunum sonucu açığa çıkan uçucu madde miktarlarının karışımlarda kullanılan biyokütle oranlarına karşı grafiği çizilmiştir. Açığa çıkan uçucu madde miktarları ve kömür-biyokütle karışımlarındaki biyokütle oranları arasında gözlemlenen lineer ilişkiden ötürü ısıl bozunum esnasında iki yakıt arasında herhangi bir sinerji etkisinin olmadığı, tüm karışım oranları için sadece katkı etkisinin mevcut olduğu sonucuna varılmıştır.

Çizelge 4.3 incelendiğinde; karışımların ısıl bozunma başlangıç sıcaklıklarının karışımdaki biyokütle oranından çok etkilenmediği; kömür ve biyokütle numunelerinin ısıl bozunma başlangıç sıcaklıkları arasında olduğu görülmektedir. Farklı ısıtma hızlarındaki ısıl bozunma bitiş sıcaklıklarının karışımdaki biyokütle oranının artmasıyla azaldığı; ağırlıkça %5 oranında biyokütle içeren karışım için kömür numunesi ile aynı olduğu, biyokütle oranının ağırlıkça %25 ve %50'ye çıkmasıyla biyokütle numunesine yaklaştığı belirlenmiştir. Ağırlıkça %5 oranında biyokütle içeren karışım için farklı ısıtma hızlarındaki ısıl bozunma süresinin kömür numunesi aynı olduğu; ancak ağırlıkça %25 ve %50 oranlarında biyokütle içeren karışımlar için bu sürenin her iki ısıtma hızında biyokütle numunesine daha yakın olduğu belirlenmiştir.

Farklı ağırlık kayıp bölgeleri için ağırlık kayıp hızlarının ulaştığı en yüksek değerler ve bu değerlere karşılık gelen sıcaklıklar da Çizelge 4.3'de özetlenmiştir. Bu sonuçlar incelendiğinde, ısıtma hızının artmasıyla maksimum ağırlık kayıp hızlarında önemli bir değişimin olmadığı ancak maksimum ağırlık kayıp hızına karşılık gelen sıcaklıkların arttığı görülmektedir. Ayrıca uçucu madde içeriği yüksek olan biyokütle numunesinin karışımdaki oranının artmasıyla maksimum ağırlık kayıp hızının arttığı ve maksimum ağırlık kayıp hızına karşılık gelen sıcaklıkların düştüğü belirlenmiştir.

Çizelge 4.3: Kömür, biyokütle ve kömür-biyokütle karışımlarının ısıl bozunma özellikleri.

Numune	Isıtma Hızı (K/min)	Isıl Bozunma Başlangıç Sıcaklığı (K)	Isıl Bozunma Bitiş Sıcaklığı (K)	Isıl Bozunma Süresi (min)	1.Bölge Max. Bozunma Sıcaklığı (K)	1.Bölge Max. Ağırlık Kaybı (mg/min)	2.Bölge Max. Bozunma Sıcaklığı (K)	2.Bölge Max. Ağırlık Kaybı (mg/min)	3.Bölge Max. Bozunma Sıcaklığı (K)	3.Bölge Max. Ağırlık Kaybı (mg/min)
TM	10	523	1167	64,23	690	0,00981	771	0,00632	-	-
	40	538	1154	15,30	714	0,01011	799	0,00633	-	-
ŞÇ	10	493	862	36,88	560	0,05012	635	0,07233	664	0,01193
	40	513	875	8,94	585	0,04791	662	0,06454	682	0,02772
TM95+ŞÇ5	10	513	1168	65,34	637	0,01128	769	0,00655	-	-
	40	525	1154	15,59	666	0,01124	799	0,00611	-	-
TM75+ŞÇ25	10	513	948	43,38	560	0,01651	635	0,02330	665	0,00941
	40	533	973	10,88	585	0,01629	661	0,02219	694	0,00970
TM50+ŞÇ50	10	508	923	41,29	560	0,02933	635	0,04137	665	0,01026
	40	523	948	10,50	585	0,02948	661	0,03884	698	0,01001

Kömür, biyokütle numuneleri ile kömür-biyokütle karışımlarının farklı ısıtma hızlarındaki ısıl bozunumu sonucu deneysel olarak belirlenen uçucu madde yüzdeleri ile teorik uçucu madde yüzdeleri karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.4’de verilmiştir.

Teorik uçucu madde yüzdesi kömür ve biyokütle numunelerinin ısıl bozunum TG eğrilerinden yararlanılarak hesaplanan değerlerdir. Çizelge 4.4’de verilen sonuçlar incelendiğinde, karışımlar için deneysel olarak saptanan uçucu madde yüzdeleri ile teorik olarak hesaplanan değerler arasında %0,092-2,512 aralığında değişen oranlarda sapma olduğu görülmektedir.

Her iki ısıtma hızı için karışımlara ait deneysel uçucu madde yüzdelerinin hesaplanan teorik uçucu madde yüzdelerinden biraz fazla olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç karışımdaki kömür ve biyokütle numuneleri arasında katkı etkisinin yanı sıra çok az da olsa sinerjik bir etkileşimin olduğunu göstermektedir.

Haykırı-Açma ve Yaman [55], Elbistan linyiti ve fındık kabuğu karışımlarının ısıl bozunum davranımını inceledikleri çalışmada da, deneysel uçucu madde yüzdelerinin teorik değerleri aştığını ve bunun bozunma esnasında oluşan sinerjik etkiden kaynaklanabileceğini belirtmişlerdir.

Kömür-biyokütle karışımlarının ısıl bozunumu konusunda yapılan diğer çalışmalarda da kömür ve biyokütle numunelerinin arasında sinerjik etkileşimler olduğu belirtilmiştir.

Park ve çalışma arkadaşları [58], alt-bitümlü kömür ve talaş karışımlarının ısıl bozunma davranımlarını inceledikleri çalışmalarında deneysel olarak belirlenen gaz ürün miktarının karışım oranlarına göre hesaplanan değerden %39 daha fazla, yarıkok ve sıvı ürün miktarlarının ise daha az olduğunu bulmuşlar ve bu davranım sinerji etkisi ile açıklanmışlardır.

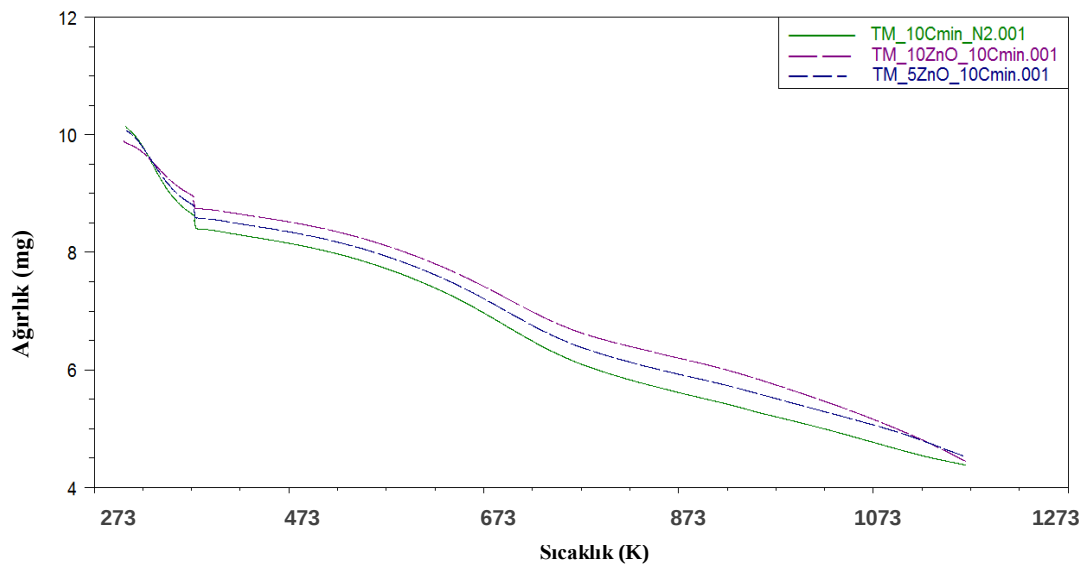
Quan ve çalışma arkadaşlarının [61], alt-bitümlü kömür-beyaz çam karışımlarının ısıl bozunumunu inceledikleri çalışmada, deneysel olarak elde edilen yarıkok miktarının, karışım oranlarına göre hesaplanan değerlerden daha yüksek olduğu bulunmuştur. Bunun yakıtlar arasındaki etkileşimin inhibitör etkisi yapmasından kaynaklanabileceği söylenmiştir. Ayrıca kömür-biyokütle karışımlarının ısıl bozunumu sonucu elde edilen gaz ürün bileşiminin orijinal numunelerinkinden farklı olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.4: Kömür, biyokütle ve kömür-biyokütle karışımlarının deneysel ve teorik uçucu madde yüzdeleri.

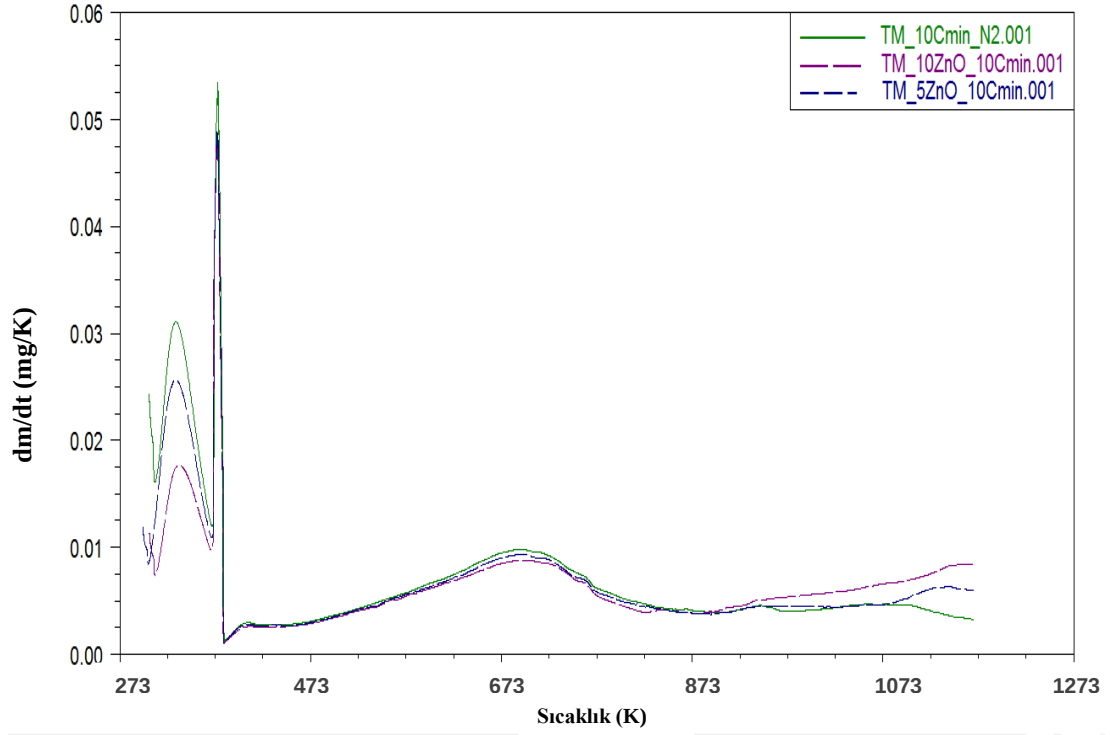
Numune	Isıtma hızı (K/min)	Deneysel Uçucu Madde Yüzdesi (%)	Teorik Uçucu Madde Yüzdesi (%)	Teorikten Sapma (%)
ŞÇ	10	82,38	-	-
ŞÇ	40	81,882	-	-
TM	10	56,893	-	-
TM	40	53,123	-	-
TM95+ŞÇ5	10	58,898	58,167	1,257
TM95+ŞÇ5	40	54,511	54,561	0,092
TM75+ŞÇ25	10	64,022	63,265	1,196
TM75+ŞÇ25	40	60,47	60,313	0,260
TM50+ŞÇ50	10	68,761	69,636	1,256
TM50+ŞÇ50	40	69,198	67,502	2,512

4.3.1.4 ZnO bileşiğinin ısıl bozunma davranımına etkisi

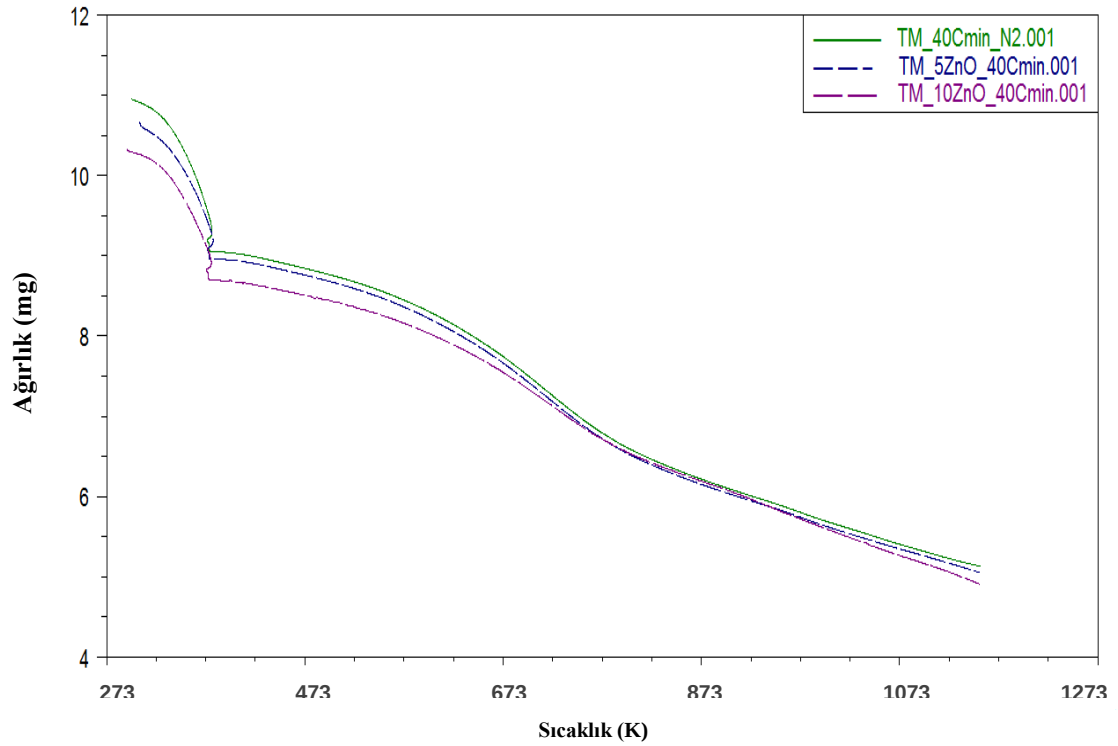
Bölüm 3.4’de belirtildiği gibi, K_2CO_3 , $Ca(OH)_2$, Fe_2O_3 , ZnO gibi çeşitli bileşiklerinin kömür ve biyokütlenin ısıl bozunma davranımına etkisi birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Araştırma sonuçları, bu bileşiklerin bazılarının katalizör, bazılarının inhibitör etkisi olduğunu, bazılarının ise inert etki yaptığını göstermiştir [62-65]. Bu çalışmada da, kömür, biyokütle ve ağırlıkça %50 oranında biyokütle içeren kömür-biyokütle karışımına ağırlıkça %5 ve %10 oranlarında ZnO ilave edilerek ısıl bozunma davranımına olan etkisi incelenmiştir. Ağırlıkça %5 ve %10 oranlarında ZnO içeren kömür, biyokütle ve kömür-biyokütle karışımının azot atmosferinde ısıl bozunumuna ait TG ve DTG eğrileri Şekil 4.15-4.26’da verilmiştir.



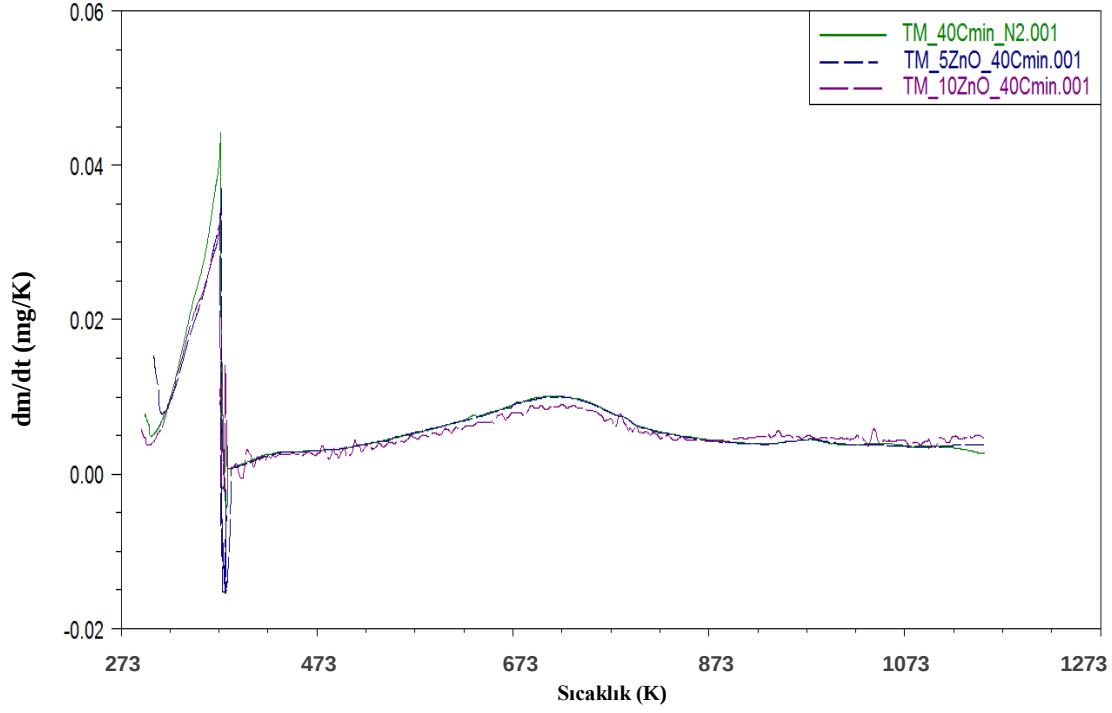
Şekil 4.15: Tekirdağ Malkara kömürü ile ağırlıkça %5 ve %10 oranlarında ZnO ilaveli Tekirdağ Malkara kömürünün azot atmosferinde 10 K/min ısıtma hızında gerçekleştirilen ısıl bozunumuna ait TG eğrileri.



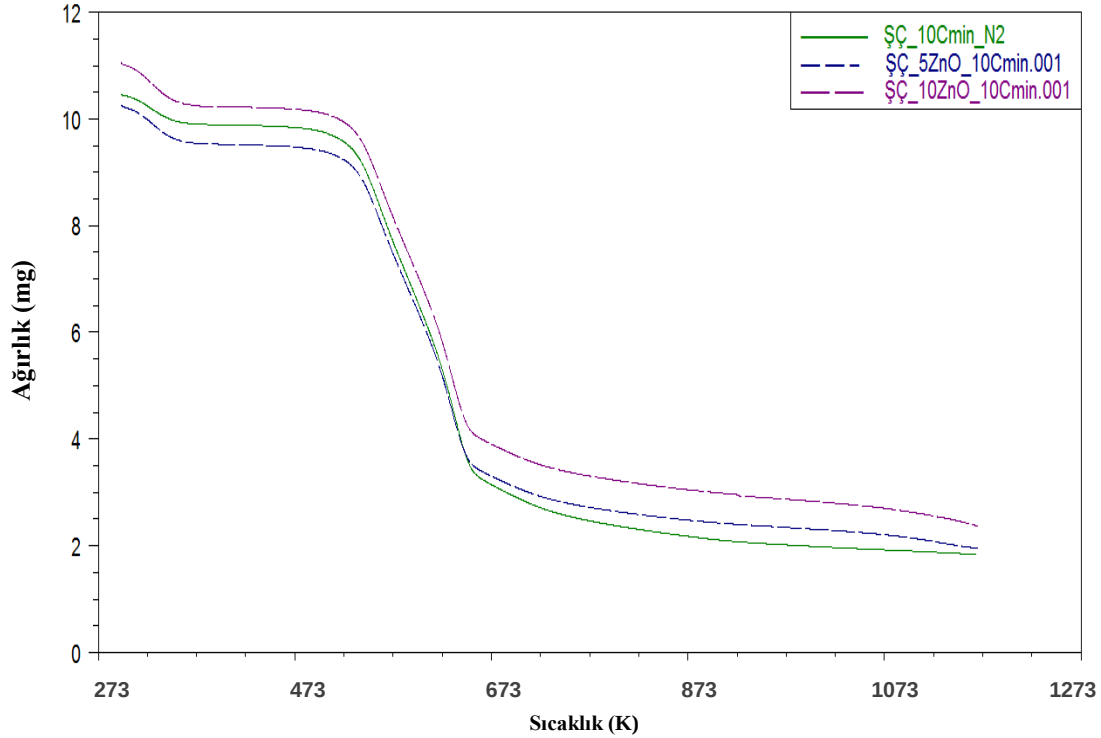
Şekil 4.16: Tekirdağ Malkara kömürü ile ağırlıkça %5 ve %10 oranlarında ZnO ilaveli Tekirdağ Malkara kömürünün azot atmosferinde 10 K/min ısıtma hızında gerçekleştirilen ısıl bozunumuna ait DTG eğrileri.



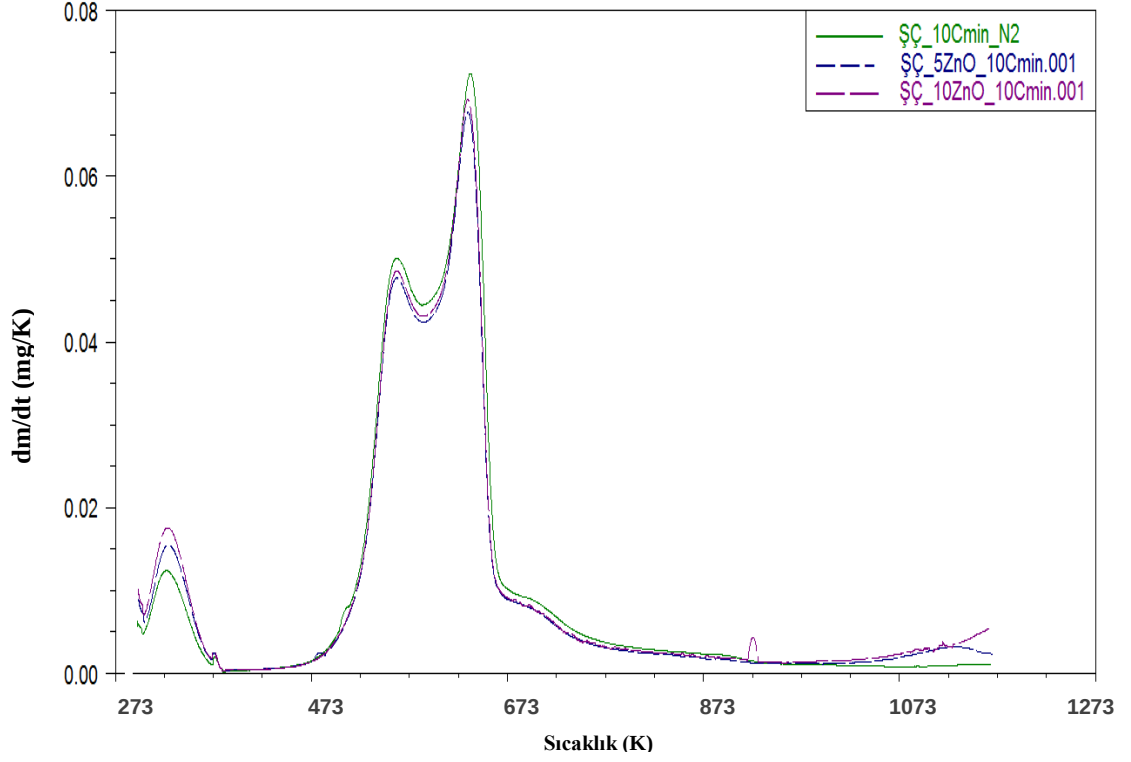
Şekil 4.17: Tekirdağ Malkara kömürü ile ağırlıkça %5 ve %10 oranlarında ZnO ilaveli Tekirdağ Malkara kömürünün azot atmosferinde 40 K/min ısıtma hızında gerçekleştirilen ısıl bozunumuna ait TG eğrileri.



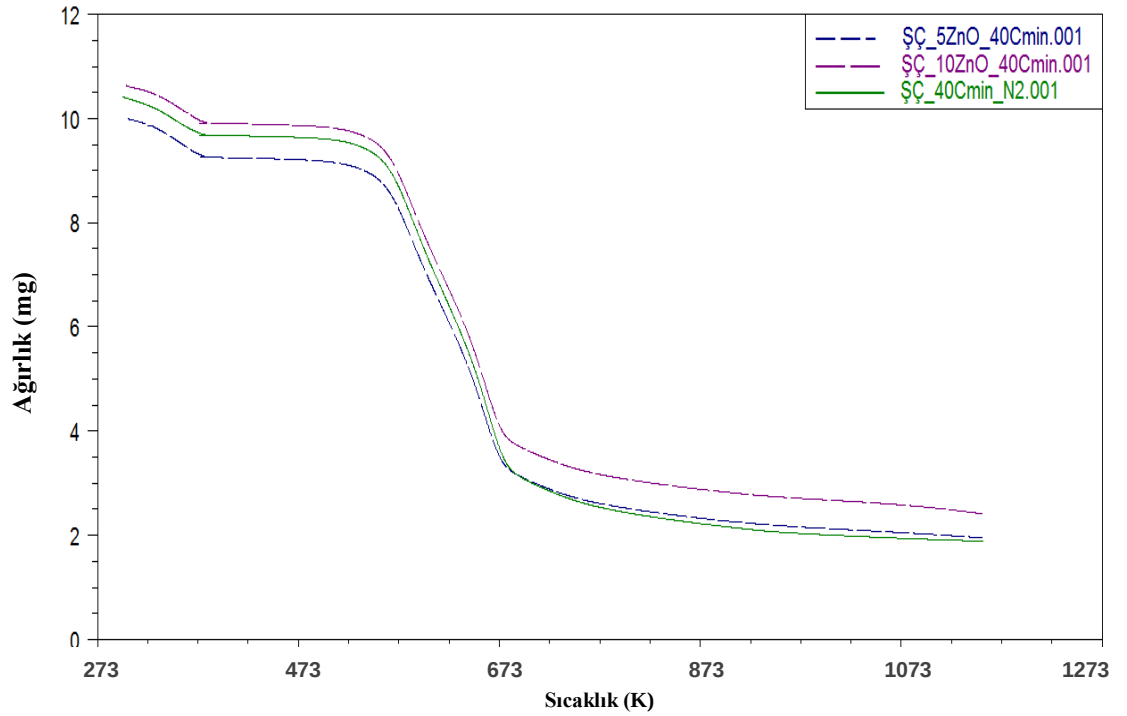
Şekil 4.18: Tekirdağ Malkara kömürü ile ağırlıkça %5 ve %10 oranlarında ZnO ilaveli Tekirdağ Malkara kömürünün azot atmosferinde 40 K/min ısıtma hızında gerçekleştirilen ısıl bozunumuna ait DTG eğrileri.



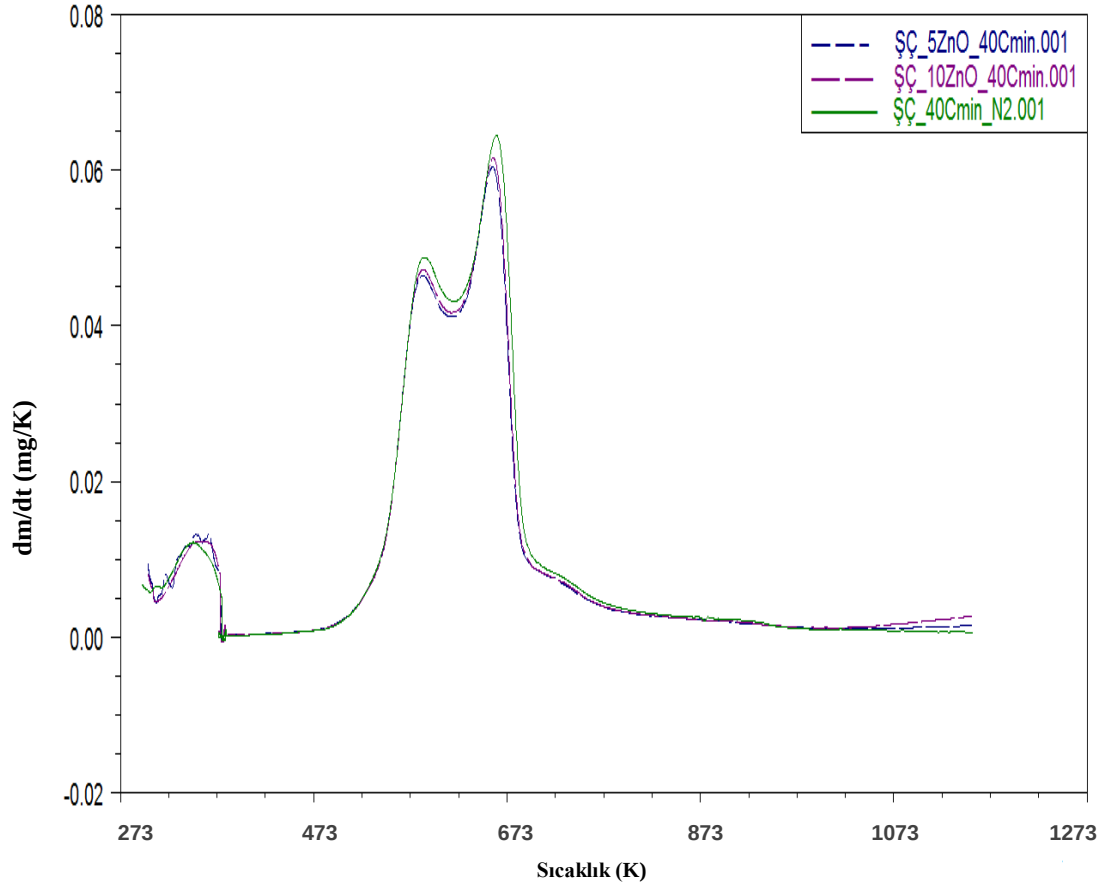
Şekil 4.19: Şeftali çekirdeği ile ağırlıkça %5 ve %10 oranlarında ZnO ilaveli şeftali çekirdeğinin azot atmosferinde 10 K/min ısıtma hızında gerçekleştirilen ısıl bozunumuna ait TG eğrileri.



Şekil 4.20: Şeftali çekirdeği ile ağırlıkça %5 ve %10 oranlarında ZnO ilaveli şeftali çekirdeğinin azot atmosferinde 10 K/min ısıtma hızında gerçekleştirilen ısıl bozunumuna ait DTG eğrileri.



Şekil 4.21: Şeftali çekirdeği ile ağırlıkça %5 ve %10 oranlarında ZnO ilaveli şeftali çekirdeğinin azot atmosferinde 40 K/min ısıtma hızında gerçekleştirilen ısıl bozunumuna ait TG eğrileri.

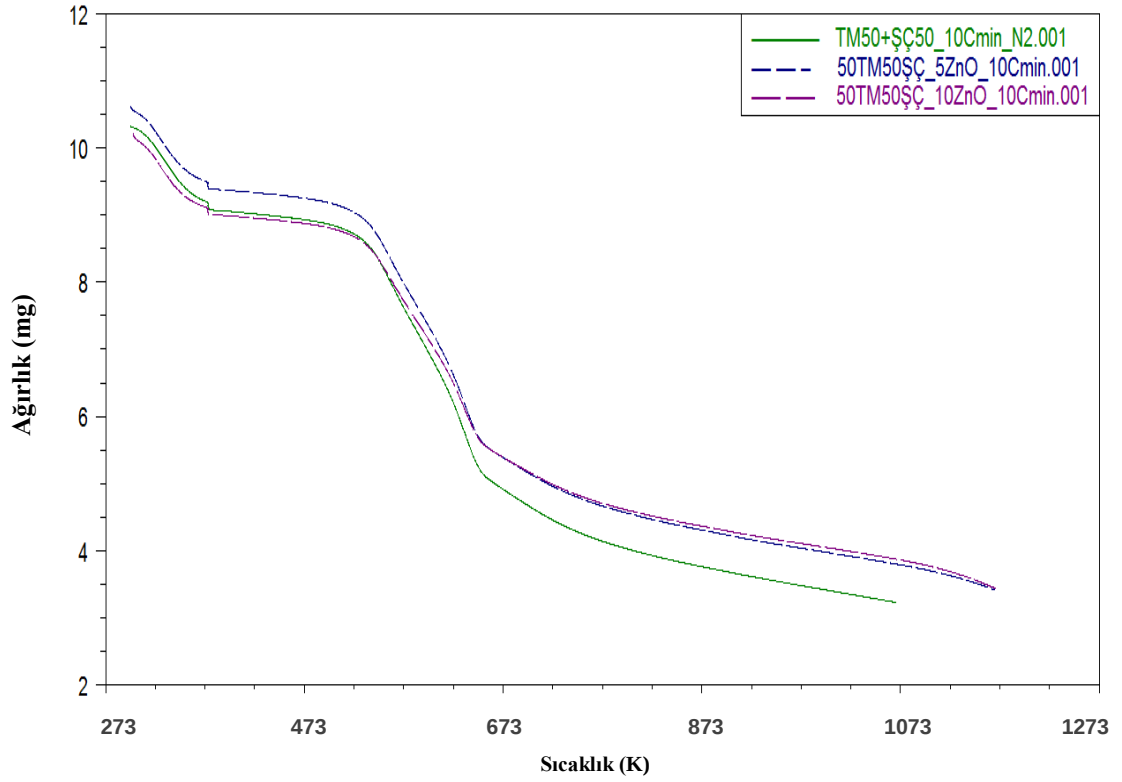


Şekil 4.22: Şeftali çekirdeği ile ağırlıkça %5 ve %10 oranlarında ZnO ilaveli şeftali çekirdeğinin azot atmosferinde 40 K/min ısıtma hızında gerçekleştirilen ısıl bozunumuna ait DTG eğrileri.

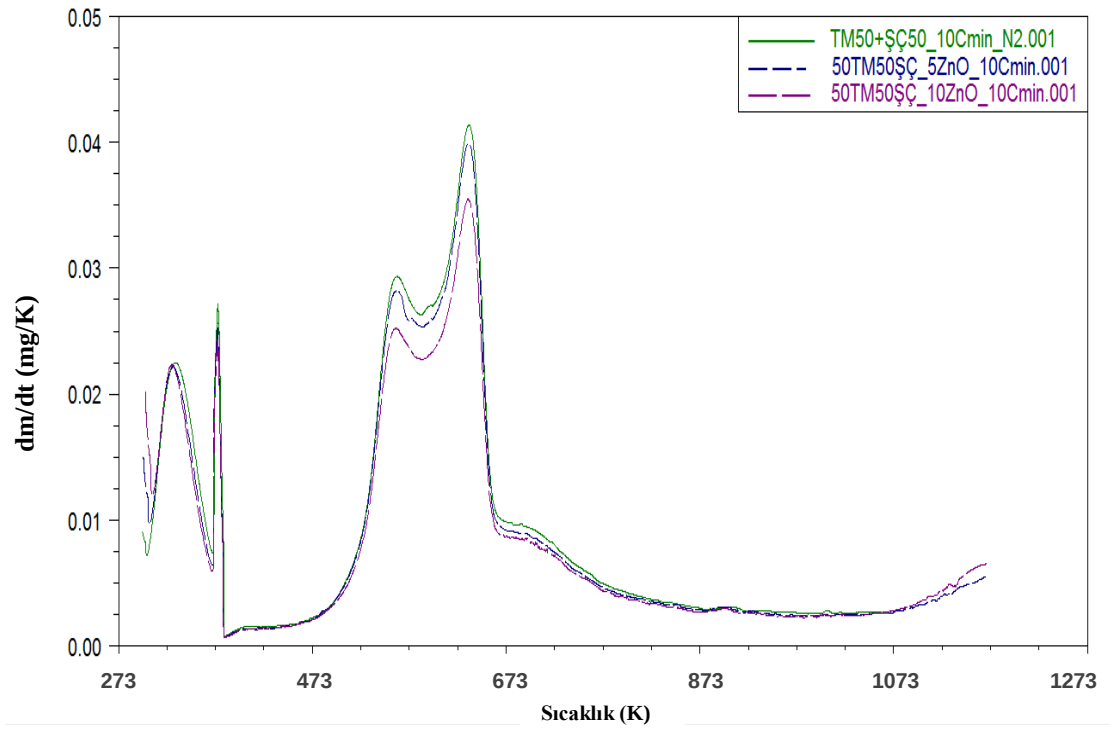
Şekil 4.15-4.26’da verilen TG ve DTG eğrileri incelendiğinde, her iki ısıtma hızı için, numunelere ağırlıkça %5 ve %10 oranlarındaki ZnO ilavesinin ısıl bozunma davranımını değiştirmedeği, eğrilerin birbiriyle hemen hemen aynı olduğu hatta çakıştığı görülmektedir (Şekil 4.15-4.26).

Numunelere ZnO ilavesi ağırlık kayıp bölgelerini değiştirmemiş; ZnO ilaveli kömürün, orijinal kömür gibi iki farklı ağırlık kayıp bölgesine (Şekil 4.3-4.6), ZnO ilaveli biyokütlenin de orijinal biyokütle gibi üç farklı ağırlık kayıp bölgesine (Şekil 4.7-4.10) sahip olduğu görülmüştür.

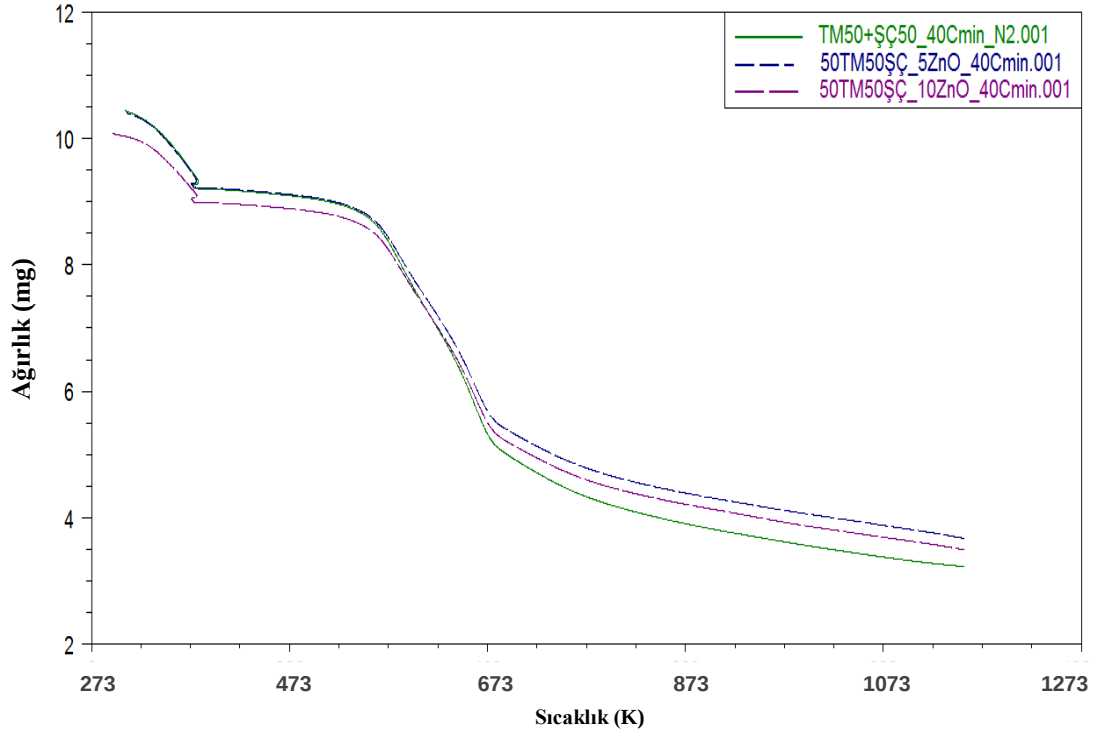
Ayrıca, ZnO ilaveli kömür-biyokütle karışımının ısıl bozunma davranımının biyokütlenin ısıl bozunma davranımına daha yakın olduğu ve biyokütle numunesinde olduğu gibi üç farklı ağırlık kayıp bölgesi içerdiği görülmüştür (Şekil 4.11-4.14).



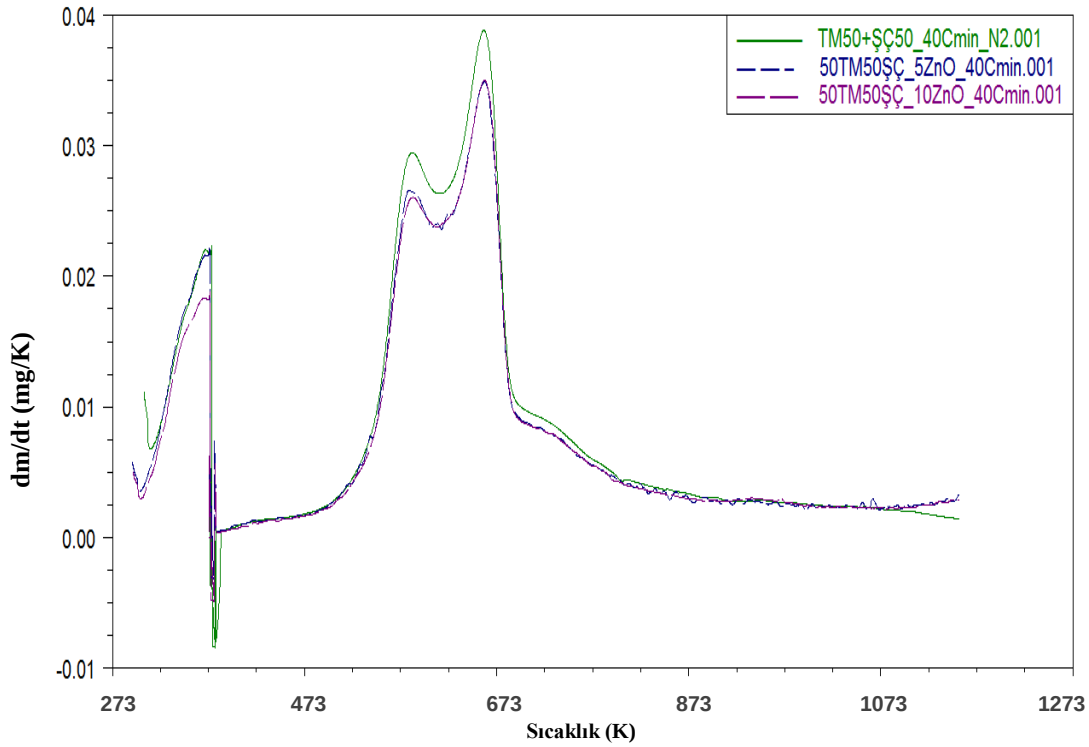
Şekil 4.23: Kömür-biyokütle karışımı ile ağırlıkça %5 ve %10 oranlarında ZnO ilaveli kömür-biyokütle karışımının azot atmosferinde 10 K/min ısıtma hızında gerçekleştirilen ısıl bozunumuna ait TG eğrileri.



Şekil 4.24: Kömür-biyokütle karışımı ile ağırlıkça %5 ve %10 oranlarında ZnO ilaveli kömür-biyokütle karışımının azot atmosferinde 10 K/min ısıtma hızında gerçekleştirilen ısıl bozunumuna ait DTG eğrileri.



Şekil 4.25: Kömür-biyokütle karışımı ile ağırlıkça %5 ve %10 oranlarında ZnO ilaveli kömür-biyokütle karışımının azot atmosferinde 40 K/min ısıtma hızında gerçekleştirilen ısıl bozunumuna ait TG eğrileri.



Şekil 4.26: Kömür-biyokütle karışımı ile ağırlıkça %5 ve %10 oranlarında ZnO ilaveli kömür-biyokütle karışımının azot atmosferinde 40 K/min ısıtma hızında gerçekleştirilen ısıl bozunumuna ait DTG eğrileri.

4.3.2 Isıl bozunma TG eğrilerinden elde edilen kinetik sonuçların değerlendirilmesi

Termogravimetrik analiz cihazında farklı koşullarda gerçekleştirilen ısı bozunma deneyleri sonucu elde edilen TG verileri kullanılarak ısı bozunma tepkime kinetiği incelenmiş ve tepkime kinetik parametreleri ($f(\alpha)$, E ve $\log A$) belirlenmiştir.

Bölüm 3.3'te açıklanan Coats-Redfern yöntemi için geçerli eşitlik 3.11 uyarınca yapılan hesaplamalarda $f(\alpha)$ fonksiyonu olarak, katı hal bozunma tepkimeleri için geçerli olan 8 teorik model kullanılmıştır. Kullanılan teorik modeller Çizelge 4.5' de verilmiştir [72-80].

TG sisteminde gerçekleştirilen katı faz bozunma tepkimelerine ait deneysel verilerin kinetik analizini yapmak için çeşitli bilgisayar programları geliştirilmiş ve literatürde verilmiştir. Katı faz bozunma tepkimelerine ait izotermal olmayan TG verilerinin kinetik analizinde uygulanan bilgisayar programlarını geliştirmeye yönelik çalışmalar Malek [81] tarafından başlatılmıştır. Perrenot ve Widman [82], Sestak-Berggran eşitliğini kullanarak Mettler yazılım dilini kullanarak program geliştirmişlerdir. Elder [83], Fortran programlama dilini kullanarak n. mertebeden tepkimeler için bir algoritma oluşturmuştur. Malek [81], bu programı ardışık tepkimeler için geliştirmiştir. Mitilky ve Sestak [84], söz konusu programı genelleştirmişlerdir. Dollimore ve çalışma arkadaşları [85] başka bir bilgisayar programı geliştirmişlerdir. Meriçboyu ve çalışma arkadaşları [86], 5 farklı yöntem ile katı faz ısı bozunma tepkimeleri için kinetik parametreleri hesaplayan BASIC dilinde yazılmış bir bilgisayar programı geliştirmişlerdir.

Çizelge 4.5: Katı hal bozunma kinetiği hesaplamalarında kullanılan teorik modeller [72-80].

Eşitlik	Tanımı	Diferansiyel Hali $f(\alpha)$	İntegral Hali $g(\alpha)=\int d(\alpha)/f(\alpha)$
Birinci Mertebe ($n=1$)	Kimyasal Kinetik (Fn 1)	$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$
Sıfırıncı Mertebe ($n=0$)	Kimyasal Kinetik (Fn 0)	1	α
1/3. Mertebe ($n=1/3$)	Kimyasal Kinetik (Fn 1/3)	$(1-\alpha)^{1/3}$	$3/2.[1-(1-\alpha)^{2/3}]$
1/2. Mertebe ($n=1/2$)	Kimyasal Kinetik (Fn 1/2)	$(1-\alpha)^{1/2}$	$2.[1-(1-\alpha)^{1/2}]$
2/3. Mertebe ($n=2/3$)	Kimyasal Kinetik (Fn 2/3)	$(1-\alpha)^{2/3}$	$[1-(1-\alpha)^{2/3}]$
İkinci Mertebe ($n=2$)	Kimyasal Kinetik (Fn 2)	$(1-\alpha)^2$	$[(1-\alpha)^{-1}-1]$

Çizelge 4.5 (devam): Katı hal bozunma kinetiği hesaplamalarında kullanılan teorik modeller [72-80].

Eşitlik	Tanımı	Diferansiyel Hali $f(\alpha)$	İntegral Hali $g(\alpha)=\int d(\alpha)/f(\alpha)$
Valensi Barrer	İki Boyutlu Difüzyon (D2)	$[\ln(1-\alpha)]^{-1}$	$\alpha + (1-\alpha) \cdot \ln(1-\alpha)$
Jander	Üç Boyutlu Difüzyon, Küresel Simetride (D3)	$(3/2) \cdot (1-\alpha)^{2/3} \cdot [1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$

Bu çalışmada, numunelerin ısıl bozunma tepkimelerine ait kinetik hesaplamalar, Excel bilgisayar programı kullanılarak yapılmıştır. Programa veri olarak sıcaklık (T), ağırlığın zamanla değişimi (dm/dt) ve bunlara karşılık gelen dönüşüm (α) değerleri girilmiş ve Çizelge 4.6’ da verilen 8 farklı $f(\alpha)$ fonksiyonu için korelasyon katsayıları (R^2) hesaplanarak ve en yüksek katsayıyı veren fonksiyon, tepkime kinetik modeli olarak seçilmiştir.

Tepkime için uygun kinetik model belirlendikten sonra, lineerleştirilmiş eşitliklerdeki (Eşitlik 3.10 ve 3.11) katsayılardan yararlanılarak, tepkime aktivasyon enerjisi “E” ve frekans çarpanı “logA” hesaplanmıştır.

Numunelerin ısıl bozunma sürecine ait kinetik parametreler, ısıl bozunma sırasında gerçekleşen tepkimelere ve bu tepkimelerin birbirleri ile olan etkileşimlerine bağlı olarak değişmektedir. Termogravimetrik analiz ile ısıl bozunma sırasında meydana gelen çok sayıdaki tepkimeden kaynaklanan toplam ağırlık kaybı ölçülmektedir. Ayrıca, termogravimetrik analiz sonucu elde edilen eğrinin şeklinin tepkime kinetiğinin bir fonksiyonu olduğu; bu nedenle hesaplanan kinetik parametrelerin eğrinin şekline bağlı olarak değiştiği bilinmektedir.

Bu çalışmada elde edilen TG eğrilerinde Bölüm 4.3.1’de de belirtildiği gibi nem çıkışından sonra, kömür numunesi ve ağırlıkça %5 biyokütle içeren kömür-biyokütle karışımı için iki farklı ağırlık kayıp bölgesi, biyokütle numunesi ve ağırlıkça %25 ile %50 biyokütle içeren kömür-biyokütle karışımları için ise üç farklı ağırlık kayıp bölgesi bulunmaktadır. Bu nedenle, numunelerin kinetik parametreleri her bir ağırlık kayıp bölgesi için ayrı ayrı hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.6-4.11’de verilmiştir.

Ayrıca, orijinal numunelere ve ağırlıkça %50 biyokütle içeren kömür-biyokütle karışımına ağırlıkça %5 ve %10 oranlarında ZnO ilavesinin kinetik parametreler üzerindeki etkisi de incelenmiştir.

Çizelge 4.6: Numunelerin 10 K/min ısıtma hızındaki ısıl bozunumu için Coats-Redfern yöntemi uyarınca hesaplanmış kinetik parametreler ve korelasyon katsayısı.

Numune	Isıl Bozunma Bölgesi	E (kJ/mol)	LogA (s ⁻¹)	Kinetik Model	R ²
ŞÇ	1.bölge	34,406	9,388	Fn 1	0,9735
	2.bölge	59,182	15,104	Fn 1	0,9572
	3.bölge	49,362	7,584	Fn 2	0,905
TM	1.bölge	32,494	1,409	D3	0,9362
	2.bölge	56,412	0,523	D3	0,8862
TM95+ŞÇ5	1.bölge	30,766	1,134	D3	0,9358
	2.bölge	55,613	0,321	D3	0,8747
TM75+ŞÇ25	1.bölge	41,092	12,57	Fn 1	0,9618
	2.bölge	49,452	11,709	Fn 1	0,9455
	3.bölge	36,99	3,242	Fn 2	0,8867
TM50+ŞÇ50	1.bölge	39,189	11,459	Fn 1	0,9681
	2.bölge	54,542	15,885	Fn 1	0,9624
	3.bölge	40,292	6,749	Fn 2	0,8989

Çizelge 4.7: Numunelerin 40 K/min ısıtma hızındaki ısıl bozunumu için Coats-Redfern yöntemi uyarınca hesaplanmış kinetik parametreler ve korelasyon katsayısı.

Numune	Isıl Bozunma Bölgesi	E (kJ/mol)	LogA (s ⁻¹)	Kinetik Model	R ²
ŞÇ	1.bölge	37,814	10,738	Fn 1	0,9761
	2.bölge	76,999	20,852	Fn 1	0,9471
	3.bölge	50,535	9,04	Fn 2	0,8964
TM	1.bölge	34,946	2,928	D3	0,9367
	2.bölge	64,979	3,513	D3	0,8777
TM95+ŞÇ5	1.bölge	32,673	2,494	D3	0,9358
	2.bölge	65,002	3,572	D3	0,8747
TM75+ŞÇ25	1.bölge	43,436	13,448	Fn 1	0,959
	2.bölge	56,322	14,016	Fn 1	0,9425
	3.bölge	42,026	5,338	Fn 2	0,892
TM50+ŞÇ50	1.bölge	39,277	11,459	Fn 1	0,9681
	2.bölge	62,41	15,885	Fn 1	0,9624
	3.bölge	46,735	6,749	Fn 2	0,8989

Çizelge 4.8: Ağırlıkça %5 oranında ZnO içeren numunelerin 10 K/min ısıtma hızındaki ısıl bozunumu için Coats-Redfern yöntemi uyarınca hesaplanmış kinetik parametreler ve korelasyon katsayısı.

Numune	Isıl Bozunma Bölgesi	E (kJ/mol)	LogA (s ⁻¹)	Kinetik Model	R ²
ŞÇ	1.bölge	38,823	11,312	Fn 1	0,9752
	2.bölge	54,857	13,568	Fn 1	0,9543
	3.bölge	57,028	9,818	Fn 2	0,911
TM	1.bölge	34,803	2,043	D3	0,9319
	2.bölge	57,995	0,514	D3	0,8921

Çizelge 4.8 (devam): Ağırlıkça %5 oranında ZnO içeren numunelerin 10 K/min ısıtma hızındaki ısıl bozunumu için Coats-Redfern yöntemi uyarınca hesaplanmış kinetik parametreler ve korelasyon katsayısı.

Numune	Isıl Bozunma Bölgesi	E (kJ/mol)	LogA (s ⁻¹)	Kinetik Model	R ²
TM50+ŞÇ50	1.bölge	38,961	11,427	Fn 1	0,9672
	2.bölge	53,389	13,013	Fn 1	0,9528
	3.bölge	41,067	4,548	Fn 2	0,8902

Çizelge 4.9: Ağırlıkça %5 oranında ZnO içeren numunelerin 40 K/min ısıtma hızındaki ısıl bozunumu için Coats-Redfern yöntemi uyarınca hesaplanmış kinetik parametreler ve korelasyon katsayısı.

Numune	Isıl Bozunma Bölgesi	E (kJ/mol)	LogA (s ⁻¹)	Kinetik Model	R ²
ŞÇ	1.bölge	44,415	13,464	Fn 1	0,9709
	2.bölge	66,528	17,395	Fn 1	0,9525
	3.bölge	64,382	12,412	Fn 2	0,9144
TM	1.bölge	37,002	3,486	D3	0,9346
	2.bölge	64,718	3,413	D3	0,8742
TM50+ŞÇ50	1.bölge	40,74	12,002	Fn 1	0,966
	2.bölge	66,031	17,123	Fn 1	0,9461
	3.bölge	44,997	6,351	Fn 2	0,8981

Çizelge 4.10: Ağırlıkça %10 oranında ZnO içeren numunelerin 10 K/min ısıtma hızındaki ısıl bozunumu için Coats-Redfern yöntemi uyarınca hesaplanmış kinetik parametreler ve korelasyon katsayısı.

Numune	Isıl Bozunma Bölgesi	E (kJ/mol)	LogA (s ⁻¹)	Kinetik Model	R ²
ŞÇ	1.bölge	43,147	13,185	Fn 1	0,9729
	2.bölge	53,412	13,059	Fn 1	0,9544
	3.bölge	56,263	9,544	Fn 2	0,9147
TM	1.bölge	34,515	1,96	D3	0,9308
	2.bölge	63,263	1,203	D3	0,9138
TM50+ŞÇ50	1.bölge	38,915	11,451	Fn 1	0,9691
	2.bölge	54,637	13,491	Fn 1	0,9515
	3.bölge	40,533	4,446	Fn 2	0,8887

Çizelge 4.11: Ağırlıkça %10 oranında ZnO içeren numunelerin 40 K/min ısıtma hızındaki ısıl bozunumu için Coats-Redfern yöntemi uyarınca hesaplanmış kinetik parametreler ve korelasyon katsayısı.

Numune	Isıl Bozunma Bölgesi	E (kJ/mol)	LogA (s ⁻¹)	Kinetik Model	R ²
ŞÇ	1.bölge	42,158	12,566	Fn 1	0,9753
	2.bölge	66,622	17,414	Fn 1	0,9536
	3.bölge	63,968	12,277	Fn 2	0,9154

Çizelge 4.11 (devam): Ağırlıkça %10 oranında ZnO içeren numunelerin 40 K/min ısıtma hızındaki ısıl bozunumu için Coats-Redfern yöntemi uyarınca hesaplanmış kinetik parametreler ve korelasyon katsayısı.

Numune	Isıl Bozunma Bölgesi	E (kJ/mol)	LogA (s ⁻¹)	Kinetik Model	R ²
TM	1.bölge	37,241	3,541	D3	0,933
	2.bölge	68,906	4,016	D3	0,9002
TM50+ŞÇ50	1.bölge	42,598	12,906	Fn 1	0,9663
	2.bölge	60,733	15,488	Fn 1	0,9496
	3.bölge	44,62	6,24	Fn 2	0,8931

İki farklı ısıtma hızında gerçekleştirilen ısıl bozunma tepkimelerine ait deney sonuçları kullanılarak yapılan hesaplamalarda uygun kinetik modellerin biyokütle numunesi ile ağırlıkça %25 ve %50 oranlarında biyokütle içeren karışımların birinci ve ikinci bölgeleri için $f(\alpha) = (1 - \alpha)$, üçüncü bölgesi için $f(\alpha) = (1 - \alpha)^2$ olduğu; kömür numunesi ve ağırlıkça %5 oranında biyokütle içeren karışımın birinci ve ikinci bölgeleri için ise $f(\alpha) = (3/2) \cdot (1 - \alpha)^{2/3} \cdot [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1}$ olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4.6-Çizelge 4.11). Bu sonuçlar biyokütle numunesi ile ağırlıkça %25 ve %50 oranlarında biyokütle içeren karışımların ısıl bozunum tepkimelerinin kimyasal kinetik kontrollü; kömür numunesi ile ağırlıkça %5 biyokütle içeren karışımın ısıl bozunum tepkimelerinin difüzyon kontrollü olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Bunun nedeni kömürün fiziksel ve kimyasal özelliklerinin biyokütle numunesinden çok farklı olmasıdır. Kömürün porozitesinin biyokütleyle kıyasla daha düşük olması, ısıl bozunma esnasında meydana gelen paralel ve ardışık çok sayıdaki tepkimeler esnasında açığa çıkan ürünlerin kömürün yapısından ayrılmasını güçleştirmekte ve yavaşlatmakta, ısıl bozunmanın difüzyon kontrollü olmasına neden olmaktadır. Buna karşılık, biyokütlenin kömüre kıyasla daha yüksek poroziteye sahip olması, ısıl bozunma esnasında açığa çıkan ürünlerin yapıdan daha kolay bir şekilde ayrılarak uzaklaşmasını sağlamakta ve ısıl bozunmanın kimyasal kontrollü olmasına neden olmaktadır.

Biyokütle numunesi ile ağırlıkça %25, %50 oranlarında biyokütle içeren kömür-biyokütle karışımları için hemiselüloz+selüloz ve ligninin ısıl bozunumunu temsil eden bölgelere ait kinetik modellerin birbirinden farklı olmasının nedeni, ligninin ısıl bozunumu öncesi ayrıışan hemiselüloz ve selülozun numunelerin fiziksel ve kimyasal yapılarında önemli ölçüde değişim meydana getirmesidir.

Kinetik parametreleri belirleyici olan TG eğrisinin eğiminin de birinci ve ikinci bölgeler ağırlık kayıp bölgeleri için hemen hemen aynı olduğu; ancak, üçüncü ağırlık kayıp bölgesi için çok farklı olduğu görülmektedir (Şekil 4.7 ve 4.9, Şekil 4.11 ve 4.13).

Kömür numunesi ile ve ağırlıkça %5 oranında biyokütle içeren kömür-biyokütle karışımının uçucu madde içeriğinin düşük olması nedeniyle birinci ve ikinci ağırlık kayıp bölgeleri için uygun kinetik modeller aynı olmuştur. Bu numunelerin ısıl bozunumlarına ait TG eğrileri incelendiğinde, birinci ve ikinci ağırlık kayıp bölgelerinin eğimlerinin hemen hemen aynı olduğu da görülmektedir (Şekil 4.3 ve 4.5, Şekil 4.11 ve 4.13).

Çizelge 4.6-4.11'deki sonuçlar incelendiğinde, hesaplanan tepkime aktivasyon enerjisi ve frekans çarpanı değerlerinin ısıtma hızına, numune cinsine, karışım oranına ve karışımdaki ZnO oranına göre değiştiği görülmektedir.

Çizelge 4.6 ve 4.7'de verilen aktivasyon enerjisi (E) ve frekans çarpanı ($\log A$) değerleri karşılaştırıldığında, kömür numunesi ile ağırlıkça %5 oranında biyokütle içeren karışımın ısıl bozunum tepkimelerine ait değerlerin birbirlerine çok yakın olduğu görülmektedir. Ağırlıkça %25 ve %50 oranlarında biyokütle içeren kömür-biyokütle karışımlarının ısıl bozunma tepkimelerine ait "E" ve " $\log A$ " değerleri ile biyokütle numunesinin ısıl bozunum tepkimesine ait değerler karşılaştırıldığında; karışımların ısıl bozunum tepkimelerine ait değerlerin birinci bölge için daha yüksek, ikinci ve üçüncü bölgeler için daha düşük olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, karışımların birinci bölge ısıl bozunum başlama sıcaklığının biyokütle numunesinin birinci bölge ısıl bozunum başlama sıcaklığından daha yüksek; ancak ikinci ve üçüncü bölgelerin ısıl bozunum başlama sıcaklıklarının biyokütle numunesinin ikinci ve üçüncü bölge ısıl bozunum başlama sıcaklıklarından daha düşük olmasıdır.

40 K/min ısıtma hızında gerçekleştirilen ısıl bozunma tepkimelerine ait "E" ve " $\log A$ " değerlerinin, 10 K/min ısıtma hızında gerçekleştirilen ısıl bozunma tepkimelerine ait değerlerden daha büyük olduğu görülmektedir (Çizelge 4.6-4.11). Bunun nedeni, ısıl bozunma başlangıç sıcaklıklarının yüksek ısıtma hızına paralel olarak artmasıdır.

Çizelge 4.7-4.12'de; " $\log A$ " değerleri ile "E" değerleri arasında doğrusal bir ilişki olduğu görülmektedir. Arrhenius değişkenleri olan "E" ve " $\log A$ " arasındaki bu

doğrusal ilişki literatürde “Kinetik Denkleme Etkisi” (Kinetic Compensation Effect) olarak adlandırılmakta ve şu şekilde tanımlanmaktadır: “Herhangi bir tepkime için büyük bir aktivasyon enerjisi “E” , genellikle büyük bir frekans çarpanı “logA”, değeri ile denklenmektedir.” [87].

Çizelge 4.8-4.11’de kömür ve biyokütle ile ağırlıkça %50 oranında biyokütle içeren kömür-biyokütle karışımına ağırlıkça %5 ve %10 oranında eklenen ZnO’nun kinetik parametreler üzerindeki etkisi görülmektedir. Her iki oran ve ısıtma hızı için numunelere eklenen ZnO’nun biyokütle numunesi üzerinde birinci bölgede ve üçüncü bölgede “E” ve “logA” değerlerini artırıcı etki, ikinci bölgede ise “E” ve “logA” değerlerini düşürücü etki yaptığı, kömür numunesi üzerinde ise “E” ve “logA” değerlerini artırıcı etki yaptığı görülmektedir.

Ağırlıkça %5 oranında ZnO içeren numunelerin 10 K/min ve 40 K/min ısıtma hızlarındaki ısıl bozunma tepkimelerine ait kinetik parametreler (Çizelge 4.8 ve Çizelge 4.9) ile ZnO içermeyen numunelerin 10 K/min ve 40 K/min ısıtma hızlarındaki ısıl bozunma tepkimelerine ait kinetik parametreleri (Çizelge 4.6 ve Çizelge 4.7) karşılaştırıldığında; uygun kinetik modellerin değişmediği, biyokütle numunesine ait “E” ve “logA” değerlerinin değiştiği, kömür numunesi ile ağırlıkça %50 oranında biyokütle içeren karışıma ait “E” ve “logA” değerlerinin çok az değiştiği görülmektedir. Benzer sonuçlar ağırlıkça %10 oranında ZnO içeren ve ZnO içermeyen numuneler için de söz konusudur (Çizelge 4.10 ve Çizelge 4.11; Çizelge 4.6 ve Çizelge 4.7).

ZnO katkılı ve katkısız numunelerin ısıl bozunumuna ait TG ve DTG eğrileri (Şekil 4.15-4.22) ve hesaplanan kinetik parametreler birlikte değerlendirildiğinde, ZnO’in ısıl bozunma tepkimelerine çok az inhibitör etkisi olduğu sonucuna varılmıştır.

Haykırı-Açma ve Yaman [55], linyit ve fındık kabuğu karışımlarının ağırlıkça ısıl bozunma kinetik parametrelerini Coats-Redfern yöntemi uyarınca hesaplamıştır. Kömür-biyokütle karışımlarının ısıl bozunma tepkimelerinden elde edilen kinetik parametreler incelendiğinde, karışımların aktivasyon enerjilerinin biyokütlenin aktivasyon enerjisinden yüksek, kömürün aktivasyon enerjisinden ise düşük olduğu söylenmiştir. Ayrıca, kömür-biyokütle karışımlarındaki biyokütle oranı arttıkça aktivasyon enerjilerinin düştüğü, bu durumun iki yakıt arasındaki etkileşimde katkı etkisinin baskın olduğunu gösterdiği söylenmiştir.

Özçimen, Ersoy-Meriçboyu ve Özyurtkan [88], melez kavağın termogravimetrik analiz cihazında karbonizasyonunu gerçekleştirmiş, ısıtma hızı, partikül boyutu ve sürükleyici gazın akış hızı gibi karbonizasyon koşullarının biyo-yarıkkoku eldesindeki etkisini araştırmıştır. Karbonizasyon TG eğrilerinin kinetik analizi üç farklı hesaplama yöntemi (Coats-Redfern, Dharwadkar-Karkhanavala ve Van Krevelen) kullanılarak yapılmış; ayrıca, olası katı hal hız kontrol mekanizmaları için 19 farklı model denklem kullanılmıştır. Bu amaçla, düşük ısıtma hızındaki (5 K/min) deneylerden elde edilen TG verileri kullanılmıştır. Karbonizasyon koşullarının ve hesaplama yönteminin kinetik sonuçları etkilediği gözlemlenmiştir.

Aboyade ve çalışma arkadaşları [60], kömür, şeker kamışı posası ve mısır koçanının ve %20 oranında biyokütle içeren kömür-biyokütle karışımının 5, 10 ve 50 K/min ısıtma hızlarında gerçekleştirilen ısıl bozunma tepkimelerine ait kinetik parametreleri hesaplamışlardır. Deneysel TG verileri kullanılarak yapılan hesaplamalarda aktivasyon enerjisi değerleri şeker kamışı posası için 212, 188, 94 kJ/mol, mısır koçanı için 215, 189, 99 kJ/mol, kömür için 252, 147, 377 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bunlara karşılık gelen frekans çarpanları ise, şeker kamışı için $3,6 \times 10^{17}$, $8,5 \times 10^{16}$, $3,3 \times 10^8 \text{ min}^{-1}$; mısır koçanı için $7,2 \times 10^{18}$, $2,6 \times 10^{17}$, $2,2 \times 10^9 \text{ min}^{-1}$; ve kömür için $2,2 \times 10^{18}$, $1,5 \times 10^9$, $2,5 \times 10^{20} \text{ min}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Ağırlıkça %20 biyokütle oranında biyokütle içeren kömür-biyokütle karışımlarının ise aktivasyon enerjileri kömür-şeker kamışı posası için, 255,4, 152,7 ve 404,8 kJ/mol, kömür-mısır koçanı için 255,4, 161,6 ve 423,4 kJ/mol; bunlara karşılık gelen frekans faktörleri ise $2,7 \times 10^{18}$, $2,7 \times 10^9$, $9,3 \times 10^{21} \text{ min}^{-1}$ ve $3,3 \times 10^{18}$, $9,9 \times 10^9$, $7,5 \times 10^{22} \text{ min}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Jeong ve çalışma arkadaşları [89], farklı oranlarda hazırlanmış kok kömürü-biyokütle karışımlarını termogravimetrik analiz cihazı kullanarak ısıl bozunuma uğratmış ve ısıl bozunum tepkime kinetiğini incelemiştir. Biyokütle olarak kullanılan sarı kavak, zayıf kok kömürü ve sert kok kömürü ile karıştırılarak kömür-biyokütle karışımları elde edilmiş, bu karışımlarla yapılan ısıl bozunma deneylerinden elde edilen değerlerle hesaplanan kinetik parametreler yorumlanmıştır. Zayıf kok kömürü-biyokütle karışımlarının aktivasyon enerjilerinin, sert kok kömürü-biyokütle karışımlarının aktivasyon enerjilerinden yüksek çıktığı görülmüştür. Ayrıca, kömürün kok özelliklerine bağlı olmaksızın, kömür-biyokütle karışımlarındaki artan biyokütle oranının, reaktiviteyi arttırıp, aktivasyon enerjisini düşürdüğü söylenmiştir.

4.3.3 Isıl bozunma deney sonuçlarının istatistiksel değeriendirmesi

Termogravimetrik analiz cihazında gerçekleştirilen ısıl bozunma deneyleri sonucu elde edilen uçucu madde ve katı ürün verimlerine ısıtma hızının, kömür-biyokütle karışım oranının ve ZnO oranınının ayrı ayrı ve ortak etkileri 2^3 faktöriyel tasarıma göre istatistiksel olarak değeriendirilmiştir. 2^3 faktöriyel tasarımda, her biri iki seviyede olan üç değışkenin etkilerinin belirlendiğı 8 deneyden oluşan bir deney seti söz konusudur. Kömür ve biyokütle numunelerinin TGA cihazında gerçekleştirilen ısıl bozunma deneylerinde etkileri araştırılmış olan 3 faktör ve seçilen seviyeleri aşağıda verilmiştir:

B: Karışım oranı (%); 50 (üst seviye), 0 (alt seviye), 25 (temel seviye)

Z: ZnO oranı (%); 10 (üst seviye), 0 (alt seviye), 5 (temel seviye)

H: Isıtma hızı (K/min); 40 (üst seviye), 10 (alt seviye), 25 (temel seviye)

Faktörlerin temel seviyeleri, üst ve alt seviye belirlendikten sonra aşağıdaki formül ile hesaplanmaktadır [90].

$$\text{Temel seviye} = \frac{\text{Üst seviye} + \text{Alt seviye}}{2} \quad (4.1)$$

Temel seviye bulunduktan sonra her bir faktör (4.2), (4.3) ve (4.4) numaralı eşitlikler kullanılarak normalize edilmektedir.

$$X_B = \frac{B - \text{Temel Seviye}}{(\text{Üst seviye} - \text{Alt seviye})/2} \quad (4.2)$$

$$X_Z = \frac{Z - \text{Temel Seviye}}{(\text{Üst seviye} - \text{Alt seviye})/2} \quad (4.3)$$

$$X_H = \frac{H - \text{Temel Seviye}}{(\text{Üst seviye} - \text{Alt seviye})/2} \quad (4.4)$$

Bu formüllerde;

X_B : Normalize edilmiş karışım oranı,

X_Z : Normalize edilmiş ZnO oranı,

X_H : Normalize edilmiş ısıtma hızıdır.

(4.1)-(4.4) numaralı eşitlikler kullanılarak; kömür ve biyokütle numunelerinin TGA cihazındaki ısıl bozunum deneyleri sonucu elde edilen uçucu madde verimleri ile tasarım matrisi oluşturulmuş ve Çizelge 4.12 ve 4.14’de verilmiş; katı ürün verimleri ile de tasarım matrisleri oluşturulmuş ve Çizelge 4.13 ve 4.15’da verilmiştir.

Çizelge 4.12: Tekirdağ Malkara kömürünün farklı koşullarda ısıl bozunumu sonucu elde edilen uçucu madde verimi ile tasarım matrisi.

Deney No	X _B	X _Z	X _H	Uçucu madde verimi (%)
1	-1	-1	-1	56,893
2	-1	-1	1	53,123
3	-1	1	-1	54,938
4	-1	1	1	52,337
5	1	-1	-1	68,761
6	1	-1	1	69,198
7	1	1	-1	66,304
8	1	1	1	65,347

Çizelge 4.13: Tekirdağ Malkara kömürünün farklı koşullarda ısıl bozunumu sonucu elde edilen katı ürün verimi ile tasarım matrisi.

Deney No	X _B	X _Z	X _H	Katı ürün verimi (%)
1	-1	-1	-1	43,107
2	-1	-1	1	46,876
3	-1	1	-1	45,062
4	-1	1	1	47,662
5	1	-1	-1	31,24
6	1	-1	1	30,802
7	1	1	-1	33,696
8	1	1	1	34,653

Çizelge 4.14: Şeftali çekirdeğinin farklı koşullarda ısıl bozunumu sonucu elde edilen uçucu madde verimi ile tasarım matrisi.

Deney No	X _B	X _Z	X _H	Uçucu madde verimi (%)
1	-1	-1	-1	82,38
2	-1	-1	1	81,882
3	-1	1	-1	78,522
4	-1	1	1	77,312
5	1	-1	-1	68,761
6	1	-1	1	69,198
7	1	1	-1	66,304
8	1	1	1	65,347

Çizelge 4.15: Şeftali çekirdeğinin farklı koşullarda ısıl bozunumu sonucu elde edilen katı ürün verimi ile tasarım matrisi.

Deney No	X _B	X _Z	X _H	Katı ürün verimi (%)
1	-1	-1	-1	17,62
2	-1	-1	1	18,117

Çizelge 4.15 (devam): Şeftali çekirdeğinin farklı koşullarda ısı bozunumu sonucu elde edilen katı ürün verimi ile tasarım matrisi.

Deney No	X_B	X_Z	X_H	Katı ürün verimi (%)
3	-1	1	-1	21,478
4	-1	1	1	22,688
5	1	-1	-1	31,24
6	1	-1	1	30,802
7	1	1	-1	33,696
8	1	1	1	34,653

Tekirdağ Malkara kömürünün TGA cihazında farklı koşullarda gerçekleştirilen ısı bozunumu için normalize edilmiş değişkenlerin uçucu madde verimine etkisi, “çoklu lineer regresyon” yöntemi uygulandığında (4.5) eşitliği elde edilmektedir. Ancak, varyans analizi sonucunda bazı değişkenlerin etkisinin ihmal edilebilecek boyutlarda olduğu belirlendikten sonra korelasyon katsayısı 0.997 olan (4.6) eşitliği türetilmiştir.

$$y = A_0 + A_1.X_B + A_2.X_Z + A_3.X_H + A_4.X_B.X_Z + A_5.X_Z.X_H + A_6.X_B.X_H + A_7.X_B.X_Z.X_H \quad (4.5)$$

$$y_{TM,UM} = 0,60863 + 0,0654.X_B - 0,01131.X_Z - 0,00861.X_H - 0,00446.X_B.X_Z + 0,00731.X_B.X_H \quad (4.6)$$

$y_{TM,UM}$ = Tekirdağ Malkara kömürünün TGA cihazında ısı bozunumu sonucu elde edilen uçucu madde verimi

(4.6) numaralı eşitlikteki en büyük katsayıya sahip olan X_B (karışım oranı) bağımsız değişkeni, uçucu madde verimini en çok etkileyen faktördür. Karışım oranının etkisinden sonra sırasıyla ZnO oranı, ısıtma hızı, karışım oranının ısıtma hızı ile etkileşimi ($X_B.X_H$) ve karışım oranının ZnO oranı ile etkileşimi ($X_B.X_Z$) gelmektedir. Katsayının pozitif ve/veya negatif olması, sırasıyla doğru ve veya ters orantılı bir etkinin olduğunu göstermektedir.

(4.6) eşitliğindeki normalize edilmiş değerler, gerçek değerlere (4.7), (4.8), (4.9) numaralı eşitlikler yardımıyla dönüştürüldüğünde (4.10) numaralı gerçek regresyon eşitliği elde edilmektedir.

$$X_B = (B-25)/25 \quad (4.7)$$

$$X_Z = (Z-5)/5 \quad (4.8)$$

$$X_H = (H-25)/15 \quad (4.9)$$

$$y^*_{TM,UM} = 0,57663 + 0,0023.B - 0,0014.Z - 0,0011.H - 0,00004.B.Z + 0,00002.B.H \quad (4.10)$$

Tekirdağ Malkara kömürünün TGA cihazında farklı koşullarda ısı bozunumu

sonucu belirlenen katı ürün verimi ile ısıl bozunma koşulları arasındaki ilişki için ise korelasyon katsayısı 0,997 olan (4.11) eşitliği türetilmiştir.

$$y_{TM,KM}=0,39137-0,0654.X_B+0,01131.X_Z+0,00861.X_H+0,00446.X_B.X_Z-0,00731.X_B.X_H \quad (4.11)$$

$y_{TM,KM}$ = Tekirdağ Malkara kömürünün TGA cihazında ısıl bozunumu sonucu elde edilen katı ürün verimi

(4.11) numaralı eşitlikteki en büyük katsayıya sahip olan X_B (karışım oranı) bağımsız değişkeni, katı ürün verimini en çok etkileyen faktördür. Karışım oranı ve karışım oranının ısıtma hızıyla etkileşimi ($X_B.X_H$) katı ürün verimini negatif yönde etkilerken, ZnO oranı, ısıtma hızı, karışım oranının ZnO oranı ile etkileşimi ($X_B.X_Z$) katı ürün verimini pozitif yönde etkilemektedir.

Normalize edilmiş değerler, gerçek değerlere (4.7)-(4.9) numaralı eşitlikler yardımıyla dönüştürüldüğünde (4.12) numaralı gerçek regresyon eşitliği elde edilmiştir.

$$y^*_{TM,KM}=0,42337-0,0023.B+0,0014.Z+0,0011.H+0,00004.B.Z-0,00002.B.H \quad (4.12)$$

Şeftali çekirdeğinin TGA cihazında ısıl bozunumu sonucu elde edilen uçucu madde verimi ile ısıl bozunma koşulları arasındaki ilişki için korelasyon katsayısı 0.995 olan (4.13) eşitliği türetilmiştir.

$$y_{\text{ŞÇ,UM}}=0,73716-0,06311.X_B-0,01842.X_Z-0,00279.X_H+0,00265.X_B.X_Z-0,00263.X_Z.X_H \quad (4.13)$$

(4.13) numaralı eşitlikteki en büyük katsayıya sahip olan X_B (karışım oranı) bağımsız değişkeni, uçucu madde verimini en çok etkileyen faktördür. Karışım oranı, ZnO oranı, ısıtma hızı ve ZnO oranının ısıtma hızı ile etkileşimi ($X_Z.X_H$) uçucu madde verimini negatif yönde etkilerken, karışım oranının ZnO oranı ile etkileşimi ($X_B.X_Z$) katı ürün verimini pozitif yönde etkilemektedir.

Normalize edilmiş değerler, gerçek değerlere (4.7)-(4.9) numaralı eşitlikler yardımıyla dönüştürülerek (4.14) numaralı gerçek regresyon eşitliği elde edilmiştir.

$$y^*_{\text{ŞÇ,UM}}=0,82151-0,0026.B-0,0034.Z-0,00003.H+0,00002.B.Z-0,00004.B.H \quad (4.14)$$

Şeftali çekirdeğinin TGA cihazında ısıl bozunumu sonucu elde edilen katı ürün verimi ile ısıl bozunma koşulları arasındaki ilişki için korelasyon katsayısı 0.995 olan (4.15) eşitliği türetilmiştir.

$$y_{\text{ŞÇ,KM}}=0,26287+0,06311.X_B+0,01842.X_Z+0,00279.X_H-0,00265.X_B.X_Z+0,00263.X_B.X_H \quad (4.15)$$

(4.15) numaralı eşitlikteki en büyük katsayıya sahip olan X_B (karışım oranı) bağımsız değişkeni, katı ürün verimini en çok etkileyen faktördür. Karışım oranı, ZnO oranı, ısıtma hızı ve ZnO oranının ısıtma hızı ile etkileşimi ($X_Z.X_H$) uçucu madde verimini pozitif yönde etkilerken, karışım oranının ZnO oranı ile etkileşimi ($X_B.X_Z$) katı ürün verimini negatif yönde etkilemektedir.

Normalize edilmiş değerler, gerçek değerlere (4.7)-(4.9) numaralı eşitlikler yardımıyla dönüştürülerek (4.16) numaralı gerçek regresyon eşitliği elde edilmiştir.

$$y^*_{\text{ŞÇ,KM}} = 0,17849 + 0,0026.B + 0,0034.Z + 0,00003.H - 0,00002.B.Z + 0,00004.B.H \quad (4.16)$$

Tekirdağ Malkara kömürünün ve şeftali çekirdeğinin uçucu madde ve katı ürün verimine seçilen faktörlerin etkisi elde edilen ampirik denklemlere göre yorumlandığında, karışma oranının hem uçucu madde hem de katı ürün verimini en çok etkileyen faktör olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, kömür ve biyokütle numunelerinin yapısal olarak birbirinden oldukça farklı olmasıdır. Biyokütlenin yüksek oranda uçucu madde, düşük oranda sabit karbona sahip olması kömüre katıldığında kömürün uçucu madde verimini pozitif yönde, katı ürün verimini ise negatif yönde etkilemesini açıklamaktadır. Numunelere katılan ZnO bileşiğinin uçucu madde ve katı ürün verimine etkisi değerlendirildiğinde, ZnO'nin inorganik madde olması nedeniyle katı ürün verimini artırdığı anlaşılmaktadır. İstatistiksel değerlendirmeye göre ısıtma hızının etkisine bakıldığında, ısıtma hızı artışının uçucu madde ve katı ürün verimlerini önemli ölçüde etkilemediği, uçucu madde veriminde az miktarda azalmaya, katı ürün veriminde ise az miktarda artışa sebep olduğu görülmektedir. Bunun sebebi 1173 K'e kadar yüksek sıcaklıklarda çalışılmasının, ısıtma hızı artışıyla yüksek sıcaklık gradyanları oluşturması, uçucu madde çıkışını engelleyen kütle transfer etkilerini artırmasıdır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tekirdağ Malkara kömürü ve şeftali çekirdeği numuneleri ile bu numunelerden hazırlanan kömür-biyokütle karışımlarının ısıl bozunum davranımlarının, incelendiği bu çalışmanın genel sonuçları aşağıda özetlenmiştir:

1. Kömür numunesinin iki farklı ısıtma hızında (10 K/min ve 40 K/min) ısıl bozunumu sonucu elde edilen TG eğrileri incelendiğinde, nem çıkışından kaynaklanan ilk ağırlık kaybından sonra, kömürün ısıl bozunumunu karakterize eden eğimleri farklı iki ağırlık kayıp bölgesinin olduğu ve ısıl bozunmanın deney bitiş sıcaklığına kadar devam ettiği görülmüştür.
2. Kömür numunesinin ısıl bozunumuna ait DTG eğrileri incelendiğinde, 10 K/min ısıtma hızı için en yüksek bozunma hızı olan 0,0098 mg/min'e 690 K'de, 40 K/min ısıtma hızı için en yüksek bozunma hızı olan 0,0101 mg/min'e ise 714 K'de ulaşıldığı görülmüştür.
3. Biyokütle numunesinin farklı ısıtma hızlarında (10 K/min ve 40 K/min) gerçekleştirilen ısıl bozunma deneylerine ait TG eğrileri incelendiğinde, nem çıkışından sonra ısıl bozunumu temsil eden ve eğimleri farklı olan üç ağırlık kayıp bölgesinin olduğu görülmüştür.
4. Biyokütlenin ısıl bozunumuna ait DTG eğrileri incelendiğinde, birinci bölgede 10 K/min ısıtma hızı için en yüksek bozunma hızı olan 0,0501 mg/min'e 560 K'de, 40 K/min ısıtma hızı için en yüksek bozunma hızı olan 0,0479 mg/min'e ise 594 K'de ulaşıldığı; ikinci bölgede 10 K/min ısıtma hızı için en yüksek bozunma hızı olan 0,0723 mg/min'e 635 K'de, 40 K/min ısıtma hızı için en yüksek bozunma hızı olan 0,0645 mg/min'e ise 662 K'de ulaşıldığı; üçüncü bölgede ise 10 K/min ısıtma hızı için en yüksek bozunma hızı olan 0,0119 mg/min'e 664 K'de, 40 K/min ısıtma hızı için en yüksek bozunma hızı olan 0,0277 mg/min'e ise 682 K'de ulaşıldığı görülmüştür.

5. Kömür-biyokütle karışımlarının ısıl bozunma TG ve DTG eğrilerinin kömür ve biyokütle numunesinin ısıl bozunumlarına ait eğrilerin arasında yer aldığı görülmüştür.

6. Biyokütle içeriği %5 olan karışımın TG ve DTG eğrileri incelendiğinde, her iki ısıtma hızı için kömür numunesinde olduğu gibi iki farklı ağırlık kayıp bölgesi içerdiği görülmüştür. Karışımdaki biyokütle oranının artmasıyla, karışımların ısıl bozunma davranımlarının biyokütlenin ısıl bozunma davranımına yaklaştığı ve biyokütle numunesinde olduğu gibi üç farklı ağırlık kayıp bölgesi içerdiği görülmüştür. Bu sonuçtan hareketle, kömür-biyokütle karışımlarının ısıl bozunma davranımına sadece katkı etkisinin olduğu, herhangi bir sinerjik etkinin olmadığı söylenmiştir.

7. Kömür-biyokütle karışımlarının ısıl bozunma başlangıç sıcaklıklarının karışımdaki biyokütle oranından çok etkilenmediği; kömür ve biyokütle numunelerinin numunelerinin ısıl bozunma başlangıç sıcaklıkları arasında olduğu görülmüştür. Farklı ısıtma hızlarındaki ısıl bozunma bitiş sıcaklıklarının karışımdaki biyokütle oranının artmasıyla azaldığı; ağırlıkça %5 oranında biyokütle içeren karışım için kömür numunesi ile aynı olduğu, biyokütle oranının ağırlıkça %25 ve %50'ye çıkmasıyla biyokütle numunesine yaklaştığı belirlenmiştir.

8. İki farklı ısıtma hızında gerçekleştirilen ısıl bozunma tepkimelerine ait deney sonuçları kullanılarak yapılan hesaplamalarda uygun kinetik modellerin biyokütle numunesi ile ağırlıkça %25 ve %50 oranlarında biyokütle içeren karışımların birinci ve ikinci bölgeleri için $f(\alpha) = (1 - \alpha)$ (kimyasal kinetik kontrollü), üçüncü bölgesi için $f(\alpha) = (1 - \alpha)^2$ (kimyasal kinetik kontrollü) olduğu; kömür numunesi ve ağırlıkça %5 oranında biyokütle içeren karışımın birinci ve ikinci bölgeleri için ise $f(\alpha) = (3/2) \cdot (1 - \alpha)^{2/3} \cdot [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1}$ (difüzyon kontrollü) olduğu belirlenmiştir.

9. Numunelerin aktivasyon enerjisi (E) ve frekans çarpanı (logA) değerleri karşılaştırıldığında, kömür numunesi ile ağırlıkça %5 oranında biyokütle içeren karışımın ısıl bozunum tepkimelerine ait değerlerin birbirlerine çok yakın olduğu, ağırlıkça %25 ve %50 oranlarında biyokütle içeren kömür-biyokütle karışımlarının ısıl bozunma tepkimelerine ait “E” ve “logA” değerleri ile biyokütle numunesinin ısıl bozunum tepkimesine ait değerler karşılaştırıldığında; karışımların ısıl bozunum

tepkimelerine ait değerlerin birinci bölge için daha yüksek, ikinci ve üçüncü bölgeler için daha düşük olduğu görülmüştür.

10. ZnO katkılı ve katkısız numunelerin 10 K/min ve 40 K/min ısıtma hızlarındaki ısıl bozunma tepkimelerine ait kinetik parametreleri karşılaştırıldığında; uygun kinetik modellerin değişmediği, biyokütle numunesine ait “E” ve “logA” değerlerinin değiştiği, kömür numunesi ile ağırlıkça %50 oranında biyokütle içeren karışıma ait “E” ve “logA” değerlerinin çok az değiştiği görülmüştür.

11. ZnO katkılı ve katkısız numunelerin ısıl bozunumuna ait TG ve DTG eğrileri ve hesaplanan kinetik parametreler birlikte değerlendirildiğinde, ZnO’in ısıl bozunma tepkimelerine çok az inhibitör etkisi olduğu sonucuna varılmıştır.

12. Tekirdağ Malkara kömürünün uçucu madde ve katı ürün verimine, karışım oranının, ZnO oranının ve ısıtma hızının etkisi istatistiksel olarak değerlendirilmiş, elde edilen ampirik denklemlere göre en büyük katsayıya sahip olan karışım oranı bağımsız değişkeninin, uçucu madde ve katı ürün verimini en çok etkileyen faktör olduğu, sonra sırasıyla ZnO oranı, ısıtma hızı, karışım oranının ısıtma hızı ile etkileşimi ve karışım oranının ZnO oranı ile etkileşiminin etkili olduğu görülmüştür.

13. şeftali çekirdeğinin uçucu madde ve katı ürün verimine, karışım oranının, ZnO oranının ve ısıtma hızının etkisi istatistiksel olarak değerlendirilmiş, elde edilen ampirik denklemlere göre en büyük katsayıya sahip olan karışım oranı bağımsız değişkeninin, uçucu madde ve katı ürün verimini en çok etkileyen faktör olduğu, karışım oranının, ZnO oranının, ısıtma hızı ve ZnO oranının ısıtma hızı ile etkileşiminin uçucu madde verimini negatif yönde etkilediği, karışım oranının ZnO oranı ile etkileşiminin katı ürün verimini pozitif yönde etkilediği görülmüştür.

Bu çalışmada kömür, biyokütle ve değişik oranlarda biyokütle içeren kömür-biyokütle karışımlarının azot ortamında 10 K/min ve 40 K/min ısıtma hızlarında, ZnO katkılı ve katkısız ısıl bozunumu gerçekleştirilmiştir.

Bundan sonraki çalışmalarda, farklı kömür, biyokütle numuneleri ile bunlardan hazırlanan karışımların ısıl bozunma davranımları inceleyebilir.

Farklı bileşiklerin ısıl bozunma davranımına olan etkileri incelenerek ZnO’in etkisi ile karşılaştırılabilir.

Isıl bozunma süreci farklı sistemlerde gerçekleştirilerek kıyaslama yapılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Kum, H.** (2009). Yenilenebilir enerji kaynakları: Dünya Piyasalarındaki Son Gelişmeler ve Politikalar, Erciyes Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi, Kayseri.
- [2] **Url-1**<<http://www.energy.itu.edu.tr/iTUOnerileri.pdf>>, alındığı tarih: 19.11.2011.
- [3] **Url-2**<<http://www.enerji.gov.tr/File/?path=ROOT%2F1%2FDocuments%2FSekt%C3%B6r%20Raporu%2FSEKT%C3%96R%20RAPORU%202015%2030.06.2015%20SON.pdf>>, alındığı tarih: 14.10.2016.
- [4] **T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı**, 2007. Dokuzuncu kalkınma planı madencilik özel ihtisas komisyonu raporu, Ankara.
- [5] **Anaç, S.** (2003). Enerji Politikalarında Kömürün Yeri, Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu, Türkiye.<http://www.tki.gov.tr/Dosyalar/s_anac.ppt>, alındığı tarih 20.11.2011.
- [6] **Perlack, R.D., Wright, L.L., Huston, M.A., Schramm, W.E.** (1995). Biomass Fuel from Woody Crops for Electric Power Generation, L.Martin Energy Systems, Tennessee.
- [7] **Demirbaş, A.** (2006). Turkey's renewable energy facilities in the near future, Energy Sources, Part A. **28**, 527-536.
- [8] **Ültanır, M. Ö.** (1998). 21. Yüzyıla Girerken Türkiye'nin Enerji Stratejisinin Değerlendirilmesi, TÜSİAD-Türk Sanayicileri ve İşadamları Derneği, **TÜSİAD-T/98**, 12, 239, İstanbul.
- [9] **Karayığit, A.İ., Köksoy, M.** (1998). Kömür Özellikleri Teknolojisi ve Çevre İlişkileri, Kömür (Sf. 59-81), Ed. Kural, O., Özgün Ofset Matbaacılık A.Ş., İstanbul.
- [10] **Özpeker, I.** (1988). Kömürün oluşumu petrografisi ve sınıflandırılması. Kömür kimyası ve teknolojisi (Sf. 7-35), Kural, O., İstanbul, Türkiye.
- [11] **Nakoman, E.** (1971). Kömür, Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü Yayınları, Eğitim Serisi No.8, Ankara.
- [12] **Url-3**<http://www.tki.gov.tr/dosyalar/komur_nedir.pdf>, alındığı tarih: 20.11.2011.
- [13] **Meriçboyu, A., Beker, Ü., Küçükbayrak, S.** (1998). Kömürün Kullanımını Belirleyen Önemli Teknolojik Özellikleri, Kömür (Sf. 149-163), Ed. Kural, O., Özgün Ofset Matbaacılık A.Ş., İstanbul.
- [14] **Himus, G. W.** (1958). The Elements of Fuel Technology, Leonord Hill Limited, London.
- [15] **Lowry, H. H.** (1963). Chemistry of Coal Utilization, Supplementary Volume, John Wiley and Sons Inc., New York.

- [16] **Meyers, R.A.** (1982). Coal Structure, Academic Pres, Inc., New York.
- [17] **Ateşok, G.** (1986). Kömür hazırlama, İstanbul yayınları, İstanbul.
- [18] **Url-4**<http://eng.harran.edu.tr/~ccetiner/biyokutle_enerjisi_6.pdf>, alındığı tarih: 19.11.2011
- [19] **Klass, D.L.** (1998). Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals, Academic Pres, London.
- [20] **Türe, S.** (2001). Biyokütle Enerjisi (Sf. 2-6), Tübitak matbaası, Ankara, Türkiye.
- [21] **Strezov, V., Evans, T.J., Nelson, P.F.** (2006). Biomass and bioenergy new research (Sf. 91-110). Nova science publishers, New York., U.S.
- [22] **Overend, R.P., Milne, T.A, and Mudge, L.K.** (1985). Fundamentals of thermochemical biomass conversion, Elsevier Applied Science, London.
- [23] **Glasser, W.G.** (1985). Fundamentals of thermochemical biomass conversion, (Cilt 3, Sf.61-76), Elsevier Applied Science Publishers.
- [24] **Speight, J.G.** (2008). Synthetic Fuels Handbook, McGraw-Hill, New York.
- [25] **Saxena, R.C., Adhikari, D.K. and Goyal, H.B.** (2009): Biomass-based energy fuel through biochemical routes: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews (Cilt 13, Sf.167-178).
- [26] **Robertson, A.M.** (1977). Farm Wastes Handbook Scottish farm Buildings, Investigation Unit.
- [27] **McKendry P.** (2002). Energy production from biomass (part 2): conversion technologies, Bioresource Technology (Cilt 83, Sf.47-54).
- [28] **Clark, J. H.,** 2008. Introduction chemicals from biomass, Green Chemistry Centre, University of York, John Wiley & Sons ,UK
- [29] **Loo, S., Koppejan, J.,** 2008. The Handbook of biomass combustion and cofiring, London, (Sayfa 7-11), UK.
- [30] **Url5**<[http://web.ogm.gov.tr/diger/forestandclimate/Dokumanlar/BIOENERGY/Biyok%C3%BCtle%20ve%20Biyoenjerji%20\(2\).pdf](http://web.ogm.gov.tr/diger/forestandclimate/Dokumanlar/BIOENERGY/Biyok%C3%BCtle%20ve%20Biyoenjerji%20(2).pdf)>, alındığı tarih:19.11.2011.
- [31] **Donahue, W. S., Brandt, J. C.,** 2009. Pyrolysis Types, Processes, and Industrial Sources and Products, Nova science publishers, New York
- [32] **Özdoğan, S., Karaosmanoğlu, F.,** 1998. Kömürün pirolizi, Kömür özellikleri, teknolojisi ve çevre ilişkileri, 497-511, İstanbul
- [33] **Smooth, L.D.,** 1991. Coal and Char Combustion in Fossil Fuel Combustion, Ed. Bartok, W., Wile-Interscience, New York
- [34] **Gönenç Sunol, S.,** 1994. Pyrolysis of Coal, Coal, Kural, O., Ed., Özgün Ofset Basımevi, İstanbul
- [35] **Lewis, F.M., Ablow, C.M.,** 1976 Pyrolysis of biomass in “ Capturing the sun through bioconversion” 34, Washington center for metropolitan studies, Washington D.C., US

- [36] **Knight, J.A.**, 1976 Pyrolysis of fine sawdust, 172nd American Chemical Society National Meeting, San Francisco, USA.
- [37] **Gil, M.V., et al.** (2010). Thermal behaviour and kinetics of coal/biomass blends during co-combustion, *Bioresource Technology* (Cilt 101, Sf. 5601-5608).
- [38] **Kissenger, H.E.** (1957). Reaction Kinetics in DTA, *Analytical Chemistry* (Cilt 29, Sf. 1702-1706).
- [39] **Wentlandt, W.WM.** (1986). *Thermal Analysis*, John Wiley and Sons, Inc., New York.
- [40] **Flynn, G. H. , Wall, L. A.** (1960). *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **A70**, 487.
- [41] **Keattch, C. J., Dollimore, D.** (1975). *An Introduction to Thermogravimetry*, Sec. Ed., Heyden, London.
- [42] **Doyle, C.D.** (1965). *J.Nature* (Cilt 207, Sf. 290).
- [43] **Coats, A.W., Redfern, J.P.**(1964). Kinetic Parameters From Thermogravimetric Data, *Nature* (Cilt 201, Sf. 68).
- [44] **Horowitz, H.H., Metzger, G.** (1923). A New Analysis of Thermogravimetric Traces, *Analytical Chemistry* (Cilt 35, Sf. 1464-1468).
- [45] **Ozawa, T.** (1965.) *Bull. Chem. Soc* (Cilt 38, Sf. 1881), Japan.
- [46] **Ozawa, T.** (1970). *J.Thermal Analysis* (Cilt 2, Sf. 301).
- [47] **Dharwadkar, S. R., Karkhanavala M.D.** (1969). Calculation of Activation Energy of Decomposition Reactions From Thermogravimetric Analysis, *Thermal Analysis* (Cilt 2, Sf.1049-1059). Academic Press, New York.
- [48] **Zsako, J.** (1973). *J.Thermal Analysis*(Cilt 8, Sf. 593).
- [49] **Zsako, J.** (1980). *J.Thermal Analysis* (Cilt 19, Sf. 333).
- [50] **Senum, G.I., Yang, R.T.** (1977). *Journal of Thermal Analysis* (Cilt 11, Sf. 445).
- [51] **MacCallum J.R., Tanner J.** (1970). Derivation of rate equations used in thermogravimetry, *Nature* (Cilt 225, Sf. 1127-1128).
- [52] **Van Krevelen D.W., Van Heerden C., Huntjens F.J.** (1951). Physicochemical aspects of the pyrolysis of coal and related organic compounds, *Fuel* (Cilt 30, Sf. 253-258).
- [53] **Çağlar, A., Demirbaş, A.**, 2002. Conversion of cotton cocoon shell to hydrogen rich gaseous products by pyrolysis, *Energy Conversion and Management*, **43**, 489-497.
- [54] **Jones, J.M., Kubacki, M., Kubica, K., Ross, A.B., Williams, A.** (2005). Devolatilization characteristics of coal and biomass blends, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **74**, 502-511.
- [55] **Haykırı-Açma, H., Yaman, S.** (2007). Synergy in Devolatilization Characteristics of Lignite and Hazelnut Shell During Co-pyrolysis, *Fuel*, **89**, 373-380.

- [56] **Demişbaş, A.** 2006. Effect of temperature on pyrolysis products from four nut shells, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **76**, 285-289.
- [57] **Sonobe, T., Worasuwanarak, N., Pipatmanomai, S.** (2008). Synergies in Co-pyrolysis of Thai Lignite and Corncob, *Fuel Processing Technology*, **89**, 1371-1378.
- [58] **Park, D. K., Kim, S.D., Hoon Lee, S., Goo Lee, J.,** 2010. Co-pyrolysis Characteristics of Sawdust and Coal Blend in TGA and Fixed Bed Reactor, *Biosource Technology*, **101**, 6151-6156.
- [59] **Di Nola, G., de Jong, W., Spliethoff, H.** (2010). TG-FTIR Characterization of Coal and Biomass Single Fuels and Blends Under Slow Heating Rate Conditions: Partitioning of the Fuel-Bound Nitrogen, *Fuel Processing Technology*, **91**, 103-115.
- [60] **Aboyade, A.O., Carrier, M., Meyer, E.L., Knoetze, J.H., Görgens, J.F.** (2012). Model Fitting Kinetic Analysis and Characterization of the Devolatilization of Coal Blends with Corn and Sugarcane Residues, *Thermochimica Acta*, **530**, 95-106.
- [61] **Quan, C., Xu, S., An, Y., Liu, X.** (2014). Co-pyrolysis of Biomass and Coal Blend by TG and in a Free Fall Reaktor, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **117**, 817-823.
- [62] **Abbasi-Atibeh, E., Yozgatligil, A.,** (2014). A Study on the Effects of Catalysts on Pyrolysis and Combustion Characteristics of Turkish Lignite in Oxy-Fuel Conditions, *Fuel*, **115**, 841-849.
- [63] **Wang, D., Xiao, R., Zhang, H., He, G.** (2010). Comparison of Catalytic Pyrolysis of Biomass with MCM-41 and CaO Catalysts by using TGA-FTIR Analysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **89**, 171-177.
- [64] **Aysu, T., Durak, H.,** (2015). Catalytic Pyrolysis of Liquorice in Fixed-Bed Reactor: Effects of Pyrolysis Parameters on Product Yields and Character, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **111**, 156-172.
- [65] **Aysu, T., Küçük, M.M.** (2014). Biomass Pyrolysis in a Fixed-Bed Reactor: Effects of Pyrolysis Parameters on Product Yields and Characterization of Product, *Energy*, **64**, 1002-1025
- [66] **ASTM-D 4442**, 1992. Direct Moisture Content Measurement of Wood and Wood-Base Materials, *Annual Book of ASTM Standards*.
- [67] **ASTM-E 872**, 1982. Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels, *Annual Book of ASTM Standards*.
- [68] **ASTM-E 1755**, 1995. Ash in Biomass, *Annual Book of ASTM Standards*.
- [69] **ASTM-E 711**, 1987. Gross Calorific Value of Refuse-Derived Fuel by the Bomb Calorimeter, *Annual Book of ASTM Standards*.
- [70] **Sadhukhan A.K., Gupta P., Goyal T., Saha R.K..** (2008). Modelling of pyrolysis of coal-biomass blends using thermogravimetric analysis, *Bioresource technology*, **99**, 8022-8026.

- [71] **Idris S.S., Rahman N.A., Ismail K., Alias A.B., Rashid Z.A., Aris M.J.,** (2010). Investigation on thermochemical behaviour of low rank Malaysian coal, oil palm biomass and their blends during pyrolysis via thermogravimetric analysis (TGA), *Bioresource technology*, **101**, 4584-4592.
- [72] **Bagchi, T.P., Sen, P.K.,** 1981. *Thermochimica Acta*, **51**, 175-189.
- [73] **Criado, J.M., Ortega, A., Gotor, F.,** 1990, *Thermochimica Acta*, **157**, 171-179.
- [74] **Romero, A., Calvo, E.G., Leton, P., Arranz, M.A.,** 1991, *Thermochimica Acta*, **182**, 235-241.
- [75] **Popescu, C., Alexandrescu, R., Morjan, I., Popescu, M.,** 1991, *Thermochimica Acta*, **184**, 73-80.
- [76] **Carp. O., Segal, E.,** 1991, *Thermochimica Acta*, **185**, 111-127.
- [77] **Gao, X., Chen, D., Dollimore, D.,** 1993. *Thermochimica Acta*, **215**, 83-95.
- [78] **Orfao, J.J.M., Martins, F.G.,** 2002. Kinetic Analysis of thermogravimetric data obtained under linear temperature programming-a method based on calculations of the temperature integral by interpolation, *Thermochimica Acta*, **390**, 195-211.
- [79] **Albano, C.L., Siamanna, R., Aquino, T., Martinez,** 2000. *Proceedings of the European Congress on Computational Methods in Applied Science and Engineering*, Barcelona.
- [80] **Mamleev, V., Borbigot, S.,** 2000. *Phys.Chem.*, **2**, 4708.
- [81] **Malek, J.,** 1992. *Thermochimica Acta*, **257**, 200.
- [82] **Perrenot, B.,** Widman, G., 1988. *Journal of Thermal Analysis*, **37**, 1785.
- [83] **Elder, J.P.,** 1984. *Journal of Thermal Analysis*, **29**, 327.
- [84] **Mitilky, J., Sestak, J.,** 1992. *Thermochimica Acta*, **20**, 31.
- [85] **Dollimore, D., Evans, T.A., Lee, Y.F.,** 1992. *Thermochimica Acta*, **196**, 255.
- [86] **Ersoy-Meriçboyu, A., Küçükbayrak, S., Yavuz, R.,** 1993. *Thermochimica Acta*, **196**, 12.
- [87] **Garn, P.D.,** 1975. An Examination of the Kinetic Compensation Effect, *Journal of Thermal Analysis*, **7**, 475-478.
- [88] **Özçimen, D., Ersoy-Meriçboyu, A., Özyurtkan, M.,** 2008. Investigation of the carbonization behavior of hybrid poplar, *Fuel Processing Technology*, **89**, 858-863.
- [89] **Jeong HM, Seo MW, Jeong SM, Na BK, Yoon SJ, Lee JG, Lee WJ,** (2014). Pyrolysis kinetics of coking coal mixed with biomass under non-isothermal and isothermal conditions, *Bioresource Technology*, **155**, 442-445.
- [90] **Montgomery, D.C.,** 1992. Design and Analysis of Experiments, Third Edition, s. 278-288.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Tuğçe DALKIRAN
Doğum Tarihi ve Yeri : İstanbul – 21.10.1991
Adres : Bahçelievler/İSTANBUL
Lisans : Marmara Üniversitesi
E-posta : tugce.dalkiran@gmail.com