

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KÖMÜR-BİYOKÜTLE KARIŞIMLARININ YANMA
DAVRANIMLARININ İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Dilek KOPUZ**

Anabilim Dalı : Kimya Mühendisliği

Programı : Kimya Mühendisliği

OCAK 2011

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KÖMÜR-BİYOKÜTLE KARIŞIMLARININ YANMA
DAVRANIMLARININ İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Dilek KOPUZ
(506081030)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 20 Aralık 2010
Tezin Savunulduğu Tarih : 25 Ocak 2011**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ayşegül MERİÇBOYU (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Hanzade AÇMA (İTÜ)
Prof. Dr. Esen BOLAT (YTÜ)**

OCAK 2011

ÖNSÖZ

Bu çalışmada, düşük kaliteli kömürler olan Tekirdağ Malkara ve Çorum Bayat kömürleri ile şeftali çekirdeği ve vişne çekirdeğinin; ayrıca, değişik oranlarda farklı biyokütle numunelerini içeren kömür-biyokütle karışımlarının yanma 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.

Görüş ve düşüncelerinin yanı sıra laboratuvar çalışmalarında da yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Hanzade AÇMA'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Deneyisel çalışmalarına katkılarından dolayı Dr. Ayşe ARİFOĞLU'na, Ar.Gör. Ahmet BAYKAN'a, Ar.Gör. A. Umut SÖYLER'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında bana destek olan çalışma arkadaşlarım, Kimya Yük. Müh. Seza Özge GÖNEN'e, Kimya Müh. Fulya ULU'ya ve Kimya Müh. Çağla MUSTAFAOĞLU'na teşekkür ederim.

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

Ocak 2011

Dilek KOPUZ
(Kimya Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	.iii
İÇİNDEKİLER.....	v
KISALTMALAR.....	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xiii
SUMMARY.....	xv
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. KÖMÜR VE BİYOKÜTLE.....	5
2.1 Kömür	5
2.1.1 Kömürün oluşumu ve kömürleşme süreci	5
2.1.2 Kömürlerin sınıflandırılması.....	7
2.1.3 Kömürün kullanımını belirleyen önemli teknolojik özellikleri	7
2.1.3.1 Nem.....	8
2.1.3.2 Uçucu madde.....	9
2.1.3.3 Mineral madde.....	9
2.1.3.4 Kül.....	11
2.1.3.5 Isıl değer.....	12
2.1.3.6 Karbon ve hidrojen içeriği.....	13
2.1.3.7 Azot içeriği.....	13
2.1.3.8 Oksijen içeriği.....	14
2.1.3.9 Kükürt içeriği.....	14
2.2 Biyokütle.....	14
2.2.1 Biyokütleye kaynakları.....	16
2.2.2 Biyokütlenin yapısı.....	18
2.2.3 Biyokütleye uygulanan dönüşüm süreçleri.....	19
3. KÖMÜR-BİYOKÜTLE KARIŞIMLARININ YANMASI	23
3.1 Kömürün ve Biyokütlenin Yanması	23
3.1.1 Uçucu maddenin yanması.....	24
3.1.2 Yarıkokun yanması.....	24
3.2 Kömür-Biyokütle Karışımlarının Yanmasını Etkileyen Faktörler	26
3.3 Kömür-Biyokütle Karışımlarının Yakılmasının Kirletici Oluşumuna Etkisi ...	31
4. KÖMÜR-BİYOKÜTLE KARIŞIMLARININ YANMA KİNETİĞİ.....	33
4.1 Coats-Redfern Yöntemi	35
4.2 Horowitz-Metzger Yöntemi.....	36
4.3 Dharwadkar-Karkhanavala Yöntemi.....	37
4.4 Zsako Tarafından Düzenlenmiş Doyle Yöntemi.....	37
4.5 MacCallum-Tanner Yöntemi	39
4.6 Van Krevelen Yöntemi	39
4.7 Kömür-Biyokütle Karışımlarının Yanma Kinetiği Konusunda Yapılmış Çalışmalar	40
5. DENEYSEL ÇALIŞMA VE SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	43

5.1 Kömür ve Biyokütle Numunelerine Uygulanan Analizler	43
5.2 Yanma Deneyleri	45
5.3 Sonuçların Değerlendirilmesi	46
5.3.1 Yanma eğrilerinin değerlendirilmesi.....	46
5.3.1.1 Kömür numunelerinin yanma eğrilerinin değerlendirilmesi	46
5.3.1.2 Biyokütle numunelerinin yanma eğrilerinin değerlendirilmesi	51
5.3.1.3 Kömür biyokütle karışımlarının yanma eğrilerinin değerlendirilmesi	56
5.3.2 Yanma TG eğrilerinden elde edilen kinetik sonuçların değerlendirilmesi	69
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	79
KAYNAKLAR.....	83
EKLER	89
ÖZGEÇMİŞ.....	97

KISALTMALAR

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

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1 : Dünya fosil yakıt rezervleri (2009).....	1
Çizelge 1.2 : Dünya fosil yakıt tüketimi (2009).....	2
Çizelge 2.1 : Farklı biyokütle türlerinin yapısal bileşimleri	18
Çizelge 3.1 : Kömür ve biyokütlenin genel fiziksel, kimyasal ve yakıt özellikleri ...	27
Çizelge 3.2 : Çeşitli kömür ve biyokütle türlerinin elementel analiz sonuçları (%ağ. kuru temel)	28
Çizelge 3.3 : Kömür ve biyokütle kaynaklarının inorganik madde içerikleri.....	29
Çizelge 5.1 : Kömür ve biyokütle numunelerinin kısa analiz sonuçları ve üst ısı değerlerileri.....	44
Çizelge 5.2 : Kömür ve biyokütle numunelerinin elementel analiz sonuçları.....	45
Çizelge 5.3 : Çorum Bayat ve Tekirdağ Malkara kömürlerinin yanma özellikleri....	50
Çizelge 5.4 : Şeftali çekirdeği ve vişne çekirdeği numunelerinin yanma özellikleri .	55
Çizelge 5.5 : Çorum Bayat kömürü ile şeftali çekirdeği ve Çorum Bayat kömürü ile vişne çekirdeği karışımlarının yanma özellikleri.	60
Çizelge 5.6 : Tekirdağ Malkara kömürü ile şeftali çekirdeği ve Tekirdağ Malkara kömürü ile vişne çekirdeği karışımlarının yanma özellikleri	65
Çizelge 5.7 : Katı hal bozunma kinetiği hesaplamalarında kullanılan teorik modeller.....	70
Çizelge 5.8 : Kömür numuneleri ile %5 oranında biyokütle içeren karışımların yanma tepkimeleri için Horowitz-Metzger yöntemi ile hesaplanmış kinetik parametreler.....	72
Çizelge 5.9 : Kömür numuneleri ile %5 oranında biyokütle içeren karışımların yanma tepkimeleri için Dharwadker yöntemi ile hesaplanmış kinetik parametreler.	72
Çizelge 5.10 : Kömür numuneleri ile %5 oranında biyokütle içeren karışımların yanma tepkimeleri için Coats-Redfern yöntemi ile hesaplanmış kinetik parametreler.	72
Çizelge 5.11 : Kömür numuneleri ile %5 oranında biyokütle içeren karışımların yanma tepkimeleri için Zsako yöntemi ile hesaplanmış kinetik parametreler.	72
Çizelge 5.12 : Uçucu madde yanmasını temsil eden ikinci bölge için Horowitz- Metzger yöntemi ile hesaplanmış kinetik parametreler.	73
Çizelge 5.13 : Uçucu madde yanmasını temsil eden ikinci bölge için Dharwadker Yöntemi ile hesaplanmış kinetik parametreler.	73
Çizelge 5.14 : Uçucu madde yanmasını temsil eden ikinci bölge için Coats Redfern Yöntemi ile hesaplanmış kinetik parametreler.	73
Çizelge 5.15 : Uçucu madde yanmasını temsil eden ikinci bölge için Zsako Yöntemi ile hesaplanmış kinetik parametreler.....	74
Çizelge 5.16 : Biyokütlenin yarıkoku ve kömürün sabit karbonunun yanmasını temsil eden üçüncü bölge için Horowitz-Metzger Yöntemi ile hesaplanmış kinetik parametreler.....	74

Çizelge 5.17 : Biyokütlenin yarıkoku ve kömürün sabit karbonunun yanmasını temsil eden üçüncü bölge için Dharwadker Yöntemi ile hesaplanmış kinetik parametreler.....	.75
Çizelge 5.18 : Biyokütlenin yarıkoku ve kömürün sabit karbonunun yanmasını temsil eden üçüncü bölge için Coats Redfern Yöntemi ile hesaplanmış kinetik parametreler.	75
Çizelge 5.19 : Biyokütlenin yarıkoku ve kömürün sabit karbonunun yanmasını temsil eden üçüncü bölge için Zsako Yöntemi ile hesaplanmış kinetik parametreler.....	.75

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Biyokütleye uygulanan dönüşüm süreçleri	19
Şekil 3.1 : Heterojen yarıkok yanma mekanizması.	25
Şekil 3.2 : Farklı katı yakıtlar için Van Krevelen Diyagramı.	29
Şekil 3.3 : Kömür ve farklı biyokütle karışımlarının yakılmasının SO_2 oluşumuna etkisi	32
Şekil 5.1 : Isıl değer analizinde kullanılan kalorimetre cihazı	43
Şekil 5.2 : Termal analiz cihazı.	45
Şekil 5.3 : Çorum Bayat kömürünün kuru hava atmosferinde yanmasına ait TG eğrisi	46
Şekil 5.4 : Çorum Bayat kömürünün kuru hava atmosferinde yanmasına ait DTG eğrisi.	47
Şekil 5.5 : Çorum Bayat kömürünün kuru hava atmosferinde yanmasına ait DTA eğrisi.	47
Şekil 5.6 : Tekirdağ Malkara kömürünün kuru hava atmosferinde yanmasına ait TG eğrisi.	49
Şekil 5.7 : Tekirdağ Malkara kömürünün kuru hava atmosferinde yanmasına ait DTG eğrisi.	49
Şekil 5.8 : Tekirdağ Malkara kömürünün kuru hava atmosferinde yanmasına ait DTA eğrisi.	50
Şekil 5.9 : Şeftali çekirdeği numunesinin kuru hava atmosferinde yanmasına ait TG eğrisi.	52
Şekil 5.10 : Şeftali çekirdeği numunesinin kuru hava atmosferinde yanmasına ait DTG eğrisi.	52
Şekil 5.11 : Şeftali çekirdeği numunesinin kuru hava atmosferinde yanmasına ait DTA eğrisi.	53
Şekil 5.12 : Vişne çekirdeği numunesinin kuru hava atmosferinde yanmasına ait TG eğrisi.	54
Şekil 5.13 : Vişne çekirdeği numunesinin kuru hava atmosferinde yanmasına ait DTG eğrisi.	54
Şekil 5.14 : Vişne çekirdeği numunesinin kuru hava atmosferinde yanmasına ait DTA eğrisi	55
Şekil 5.15 : Çorum Bayat kömürü ile şeftali çekirdeği karışımlarının kuru hava atmosferinde yanmasına ait TG eğrileri.	56
Şekil 5.16 : Çorum Bayat kömürü ile şeftali çekirdeği karışımlarının kuru hava atmosferinde yanmasına ait DTG eğrileri.	57
Şekil 5.17 : Çorum Bayat kömürü ile şeftali çekirdeği karışımlarının kuru hava atmosferinde yanmasına ait DTA eğrileri.	57
Şekil 5.18 : Çorum Bayat kömürü ile vişne çekirdeği karışımlarının kuru hava atmosferinde yanmasına ait TG eğrileri.	59
Şekil 5.19 : Çorum Bayat kömürü ile vişne çekirdeği karışımlarının kuru hava atmosferinde yanmasına ait DTG eğrileri.	59

Şekil 5.20 : Çorum Bayat kömürü ile vişne çekirdeği karışımlarının kuru hava atmosferinde yanmasına ait DTA eğrileri.....	60
Şekil 5.21 : Tekirdağ Malkara kömürü ile şeftali çekirdeği karışımlarının kuru hava atmosferinde yanmasına ait TG eğrileri.	62
Şekil 5.22 : Tekirdağ Malkara kömürü ile şeftali çekirdeği karışımlarının kuru hava atmosferinde yanmasına ait DTG eğrileri.....	62
Şekil 5.23 : Tekirdağ Malkara kömürü ile şeftali çekirdeği karışımlarının kuru hava atmosferinde yanmasına ait DTA eğrileri.....	63
Şekil 5.24 : Tekirdağ Malkara kömürü ile vişne çekirdeği karışımlarının kuru hava atmosferinde yanmasına ait TG eğrileri..	64
Şekil 5.25 : Tekirdağ Malkara kömürü ile vişne çekirdeği karışımlarının kuru hava atmosferinde yanmasına ait DTG eğrileri.....	64
Şekil 5.26 : Tekirdağ Malkara kömürü ile vişne çekirdeği karışımlarının kuru hava atmosferinde yanmasına ait DTA eğrileri.....	65
Şekil 5.27 : Çorum Bayat kömürü ile şeftali çekirdeği karışımlarının sıcaklığa karşı dönüşüm değerleri.	67
Şekil 5.28 : Çorum Bayat kömürü ile vişne çekirdeği karışımlarının sıcaklığa karşı dönüşüm değerleri.	67
Şekil 5.29 : Tekirdağ Malkara kömürü ile şeftali çekirdeği karışımlarının sıcaklığa karşı dönüşüm değerleri.....	68
Şekil 5.30: Tekirdağ Malkara kömürü ile vişne çekirdeği karışımlarının sıcaklığa karşı dönüşüm değerleri.....	68

KÖMÜR- BİYOKÜTLE KARIŞIMLARININ YANMA DAVRANIMLARININ İNCELENMESİ

ÖZET

Nüfus ve sanayileşmeye paralel olarak artan dünya enerji ihtiyacının büyük kısmı fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Fosil yakıtlardan enerji üretimi ve kullanımından kaynaklanan çevre kirliliği ile fosil kaynakların rezervlerinin kısıtlı olması bugün karşılaşılan en önemli sorunlardır.

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. Uygun koşulların sağlanamadığı yakma sistemlerinin kullanılması, kömürden enerji üretim verimini önemli ölçüde düşürmekte ve çevre kirliliğine neden olmaktadır. Bu çerçevede, düşük kaliteli linyit potansiyelinin 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. Bir tarım ülkesi olan Türkiye’de yenilenebilir enerji kaynakları arasında biyokütlenin geniş potansiyeli ve çok sayıda kullanım seçeneği bulunmaktadır.

Kömür ve biyokütleden enerji üretimi yaygın olarak yakma yoluyla sağlanmaktadır. Kömür ve biyokütlenin karışım halinde yakılması, 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 yanma davranımlarının ve yanma kinetiklerinin incelenmesi gereklidir.

Bu çalışmada, Tekirdağ Malkara ve Çorum Bayat linyitleri ve biyokütle numuneleri olarak şeftali çekirdeği ile vişne çekirdeğinin; ayrıca, onların değişik oranlarda karışımlarının yanma davranımları incelenmiştir. Termogravimetrik analiz cihazında gerçekleştirilen yanma deneylerinin sonuçları, biyokütle ve kömür-biyokütle karışımlarının yanmasının uçucu madde ve yarıkokun yanmasını temsil eden iki farklı basamakta; kömür numunelerinin yanmasının ise tek basamakta gerçekleştiğini, Çorum Bayat kömürü ile biyokütle numuneleri arasında önemli bir etkileşimin olmadığını ancak, Tekirdağ Malkara kömürü ile biyokütle numuneleri arasında sinerjik etkileşimlerin olduğunu göstermiştir. Bu sonuç aynı biyokütle türlerinin farklı linyitler üzerinde değişik etkilerinin olabileceğini göstermiştir.

Deneyisel veriler kullanılarak BASIC dilinde yazılmış bir bilgisayar programı ile yapılan kinetik hesaplamalarda, kinetik parametrelerin numuneden numuneye ve kullanılan hesaplama yöntemine göre değiştiği belirlenmiştir. Uçucu maddenin çıkışı ve yanması için $f(\alpha) = (1-\alpha)^{2/3}$, yarıkokun yanması için ise $f(\alpha) = (1-\alpha)$ denklemlerinin uygun kinetik modeller olduğu bulunmuştur.

INVESTIGATION THE COMBUSTION BEHAVIOUR OF COAL-BIOMASS 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 the most important problems.

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

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.

Energy production from coal and biomass is widely provided by combustion. Co-combustion of coal and biomass blends gains more importance in terms of the utilization of low quality coals and biomass economically and reducing the total pollutant emissions. Investigation of the combustion behaviour and combustion kinetics of coal-biomass blends is essential for the modelling, design and operation of the combustion systems at industrial scale.

In this study, combustion behaviours of Tekirdağ Malkara and Çorum Bayat lignites, peach stone and sour cherry stone and their blends in different ratios were investigated. The results of combustion experiments which have been carried out in the thermogravimetric analyzer showed that the combustion of the biomass and coal-biomass blends combustion occur in two steps; firstly the volatiles are released and burned, and secondly char combustion takes place. However, coal is characterized by only one combustion stage. No significant interactions were detected between the Çorum Bayat lignite and biomass, but synergistic interactions were detected between Tekirdağ Malkara lignite and biomass. This study revealed that the same biomass species may have different influences on varied lignites.

A computer program in BASIC was used to calculate the combustion kinetic parameters from experimental data of samples. It was determined that the values of the kinetic parameters showed differences depending on the method of calculation

and sample properties. $f(\alpha) = (1 - \alpha)^{2/3}$ is determined as best fitting model equation for burning of volatiles; for the combustion of char $f(\alpha) = (1 - \alpha)$ is determined as best fitting model equation.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Ekonomik ve sosyal kalkınmanın önemli bileşenlerinden biri olan enerjinin, yaşam standartlarının yükseltilmesinde önemli bir rol oynadığı bilinmektedir. Dünya nüfusu ve endüstriyel gelişmelere paralel olarak enerjiye olan gereksinim giderek artmakta buna karşın dünya enerji ihtiyacının önemli bir bölümünü karşılamakta olan fosil enerji kaynaklarının rezervleri hızla tükenmektedir. Fosil kaynakların dünya üzerindeki rezervleri Çizelge 1.1’ de, bölgesel fosil yakıt tüketim değerleri Çizelge 1.2’ de verilmiştir [1].

Çizelge 1.1: Dünya fosil yakıt rezervleri (2009) [1].

Bölge	Petrol (milyar ton)	Doğal gaz (trilyon m³)	Antrasit ve bitümlü kömür (milyon ton)	Alt bitümlü kömür ve linyit (milyon ton)
Kuzey Amerika	10,2	9,16	113281	132816
Orta ve Güney Amerika	28,5	8,06	6964	8042
Avrupa ve Avrasya	18,5	63,09	102042	170204
Orta Doğu	102	76,18	1386	-
Afrika	16,9	14,76	31839	174
Asya ve Okyanusya	5,6	16,24	155809	103444
Toplam	181,7	187,49	411321	414680

Dünya toplam birincil enerji tüketimi, 2008 yılında 12267 milyon ton petrol eşdeğeri olmuştur. Söz konusu tüketimin dağılımında % 33,1 ile petrol ilk sırada yer almakta; daha sonra, %27 ile kömür ve %21,1 ile doğalgaz gelmektedir [2].

İleriye yönelik yapılan tahminlerde dünya birincil enerji arzının 2030 yılında 16500 milyon ton petrol eşdeğeri olacağı ve bu miktarın kaynaklara dağılımında önemli farklılıkların olmayacağı öngörülmektedir. Buna göre; 2030 yılında en büyük pay %35 ile yine petrolün olacaktır. Petrolü %25 ile doğalgaz, %21,8 ile kömür, %11,3

ile odun, çöp, jeotermal, güneş, rüzgar vb kaynakların, %4,6 ile nükleer ve %2,2 ile hidrolik kaynakların izleyeceği tahmin edilmektedir.

Bu öngöründe, kömür rezervlerinin petrol ve doğalgaz gibi diğer enerji kaynaklarına göre dünya üzerinde daha geniş bir yayılım gösteriyor olması rol oynamaktadır. Söz konusu enerji kaynaklarının kalan ömürleri dikkate alındığında, kömürün, özellikle 2030 yılından sonra daha çok önem kazanacağı anlaşılmaktadır [2].

Çizelge 1.2: Dünya fosil yakıt tüketimi (2009) [1].

Bölge	Petrol (milyon ton)	Doğal gaz (milyar m³)	Kömür (mtoe)
Kuzey Amerika	1025,5	810,9	531,3
Orta ve Güney Amerika	256,0	134,7	22,5
Avrupa ve Avrasya	913,9	1058,6	456,4
Orta Doğu	336,3	345,6	9,2
Afrika	144,2	94,0	107,3
Asya ve Okyanusya	1206,2	496,6	2151,6
Toplam	3882,1	2940,4	3278,3

Ülkemizde, 2008 yılı itibariyle toplam birincil enerji tüketimi, 99 milyon ton petrol eşdeğeri olmuştur. Söz konusu arzın kaynaklara dağılımında, %30,6 ile doğal gaz ilk sıradadır. Doğal gazı, %30 ile petrol, %29,9 ile kömür, %4,9 ile odun, hayvan ve bitki artıkları, %2,9 ile hidrolik ve %1,7 ile diğer kaynaklar izlemektedir [2].

Toplam birincil enerji tüketimi içinde fosil yakıtlar % 90'luk bir paya sahip iken fosil yakıt tüketiminin % 80'i ithalat yoluyla karşılanmaktadır. Enerji açısından dışa bağımlılığın açık bir göstergesi olan bu miktarın aşağı seviyelere çekilebilmesi, yerel kaynakların değerlendirilmesiyle mümkün olabilecektir [3]. 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, rüzgar 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 potansiyelinin değerlendirilmesi için uygun teknolojilerin geliştirilmesi, ülkemizin öncelikli enerji politikaları arasında yer almaktadır [4].

Ana bileşenleri karbo-hidrat bileşikler olan bitkisel veya hayvansal kökenli tüm doğal maddeler "Biyokütle Enerji Kaynağı"; bu kaynaklardan üretilen enerji ise "Biyokütle Enerjisi" olarak tanımlanmaktadır. Bitkisel biyokütle; yeşil bitkilerin, güneş enerjisini fotosentez ile doğrudan kimyasal enerjiye dönüştürerek depolaması sonucu oluşmaktadır. Diğer biyokütle kaynakları ise bitkisel biyokütleden türetilmektedir [5].

1800'lü yılların ortaları gibi yakın bir zamana kadar, Dünyadaki enerji ve yakıt gereksinimlerinin büyük bölümünü karşılamış olan biyokütle, sanayileşmiş ülkelerde, başlangıçta yavaş daha sonra ise hızlı bir şekilde yerini fosil yakıtlara terk etmeye başlamıştır. Fakat 1970'li yıllarda yaşanan petrol krizi sonrasında birçok hükümet tarafından biyokütlenin öneminin farkına varılmış; ithal edilen petrolden kaynaklanan bütçe açığının ödemeler dengesindeki olumsuzluklarının, yerli kaynaklara yönelerek ithal petrol tüketiminin azaltılması ile giderilebileceği anlaşılmıştır [6].

Türkiye'de yenilenebilir enerji kaynakları arasında biyokütlenin büyük potansiyeli ve çok sayıda değerlendirme seçeneği bulunmaktadır. Bir tarım ülkesi olan Türkiye'de tarımsal atıklar oldukça fazladır. OECD ülkeleri arasında Türkiye, tarımsal atıklarından hesaplanan toplam enerji potansiyelinde 9,5 milyon ton petrol eşdeğeriyle (MTEP) dördüncü sırada yer almaktadır. Türkiye'de hububat bitkilerinin katı atık 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 kadardır. Ayrıca, yağlı tohum bitkileri ve zeytincilik atıkları da önemli biyokütle hammaddeleridir [7, 8].

Geniş linyit rezervlerine ve tarımsal atıklara sahip ülkemizin enerji bağımlılığının azaltılması bakımından önem arz eden kömür ve biyokütle yaygın olarak yakılarak değerlendirilmektedir.

Biyokütleden enerji üretmek amacıyla yapılan çalışmalar, kömür ve biyokütlenin birlikte yakılmasının pratik ve maliyeti düşük bir uygulama olduğunu göstermektedir. Bu çalışmada, Tekirdağ Malkara linyit kömürü ve Çorum Bayat linyit kömürüne iki farklı biyokütle türü (şeftali çekirdeği ve vişne çekirdeği) değişik

oranlarda katılarak karışımların kuru hava ortamında yanması termogravimetrik analiz cihazında gerçekleştirilmiş, karışımların yanma davranımları ve kinetiği incelenmiştir.

2. KÖMÜR VE BİYOKÜTLE

2.1 Kömür

En önemli enerji kaynaklarından biri olan kömür, kimyasal ve fiziksel olarak heterojen, yanabilir, hem organik ve hem de inorganik maddeleri içeren sedimanter bir kayadır [9]. Her bir kömürün bileşimi ve karakteri, kendisini oluşturan organik ve inorganik bileşiklere ve kömürleşme derecesine bağlı olarak değişmektedir. Genel olarak kömür, organik kısmı oluşturan maseraller ve inorganik kısmı oluşturan su ile minerallerden meydana gelir [10].

2.1.1 Kömürün oluşumu ve kömürleşme süreci

Kömürün ana bileşeni hidrokarbonlardır; bu nedenle, oluşumu karbon çevrimine çok bağlıdır. Kömürleşmenin başlıca kaynakları bitkiler ile havadan veya yüzeysel sulardan alınan CO₂'tir. 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 kayalar ile organik tortularda birikir ve bu kayaların başkalaşması sonucu tekrar çevrime katılır.

Kömür, bataklıklarda bozunma ve çürümeden kurutulan bitki kalıntılarının, zamanla biyokimyasal ve fiziksel etkilerle değişimi sonucu oluşur. Kömür yataklarının oluşumunu açıklayan iki teori vardır:

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

hümikleşmeye uğrar. Bu evrede mantar ve bakteri gibi anaerobik mikroorganizmalar oksijen ile teması kesilen bitkilerin içerdikleri oksijeni alarak, hümik asitleri ve hümik asit türevlerini oluştururlar. Çökelme hızına ve suların havalanma oranına bağlı olarak değişen belirli bir derinlikten sonra mikroorganizmaların meydana getirdiği bu tepkimeler; hümik 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. Turbalaşma olayı başladıktan sonra kömürleşme ile son bulur.

Kömürleşme, bir bitkisel deponun fiziksel, kimyasal ve biyokimyasal değişimlere uğrayarak karbonca zengin oksijence fakir hidrokarbonlara dönüşmesidir. Kömürleşme sürecinin turba fazından başladığı, yumuşak linyit, sert linyit, taşkömürü ve antrasit kademelerini geçtikten sonra grafitte sonuçlandığı kabul edilir.

Kömürleşmenin ilerlemesiyle kömürlerin uğradıkları belli başlı değişiklikler aşağıdaki şekilde sıralanmaktadır:

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 [11].

2.1.2 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 sınıflandırılır.

Kimyasal sınıflandırma: Bitkisel bir tortunun kömürleşme sırasında karbon yüzdesinin arttığı buna karşılık H, O ve N oranlarının azaldığı bilindiğine göre bu elementlerin kömürdeki oranları saptanarak kömürleşme derecesi belirlenebilir. Doğal sınıflama olarak adlandırılan bu sistemde kömürler turba, linyit, taşkömürü ve antrasit olmak üzere dört kısma ayrılmaktadır.

Biyolojik ve petrografik sınıflandırma: 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.

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

2.1.3 Kömürün kullanımını belirleyen önemli teknolojik özellikleri

Kömürün çeşitli alanlarda, en iyi ve verimli bir şekilde kullanımını belirlemek, önemli teknolojik özelliklerinin bilinmesi ile mümkündür. Birincil enerji kaynağımız olan kömürün, yakma sistemlerinde ve çevre üzerinde yarattığı sorunları azaltmak amacıyla yapılan çalışmaların da verimli olabilmesi için sahip olduğu özelliklerin bilinmesi gereklidir.

Kömürün, nem, uçucu madde, kül ve sabit karbon içerikleri kısa analiz sonucu saptanan özelliklerini; karbon, hidrojen, azot, oksijen ve kükürt içerikleri ise elementel analiz sonucu saptanan özelliklerini oluşturmaktadır. Bunlara ilave olarak

kömürün, ısı değeri, mineral maddesi, külünün bileşimi de teknolojik açıdan önemli özellikleridir.

Kömürün özelliklerinin saptanması amacıyla uygulanmakta olan çeşitli analiz yöntemlerinden en yaygın olarak kullanılanlar, ASTM ve ISO standartlarıdır [12].

2.1.3.1 Nem

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

Kömürün içerdiği kaba nem; kömür, ağırlığı sabit kalana kadar havayla temasta bırakılmak suretiyle saptanan ağırlık kaybından hesaplanır.

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

Kömürün nem içeriğini saptamak amacıyla geliştirilmiş olan çok sayıdaki yöntemleri şu şekilde sınıflandırmak olasıdır:

- Termal 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 uğradığı ağırlık kaybından yararlanılarak nem içeriği saptanır [12].

2.1.3.2 Uçucu madde

Kömür, oksijensiz ortamda ısıtıldığında kimyasal olarak değişikliğe uğrar ve kömürden, çoğunluğu hidrojen, karbonmonoksit, 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 karbonizasyon sırasındaki 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 potlarda ısıtılarak uğradığı ağırlık kaybından içerdiği nem miktarı çıkarılarak uçucu madde miktarı bulunur [12].

2.1.3.3 Mineral madde

Kömürün mineral veya inorganik bileşenleri, kömürün organik yapısının parçası olmayan elementlerin toplamıdır. Organometalik bileşikler gibi, inorganik elementlerin organik yapı ile oluşturdukları bileşikler de mineral maddeyi oluştururlar [13].

İçerdiği mineral madde kömürün üretimini, hazırlanmasını ve kullanımını etkiler. Mineral madde kömür üretim ve taşımacılığında arzu edilmeyen bir yakıt bileşenidir. Kömür hazırlama ve zenginleştirme işlemleri kömürün içerdiği mineral maddeyi azaltmaya yöneliktir. Kömür hazırlama tekniklerinin etkinlikleri ne olursa olsun, daima önemli bir miktar mineral madde kömürde kalır ve kömürün kullanımında önemli rol oynar. Kullanılan kömürün mineral maddesinin bileşimi ve miktarı, üretilen kokun kalitesini etkileyen kül ve kükürt içeriklerini belirleyici rol oynadığı için önemlidir.

Kömürün içerdği mineralleri :

1. Kökenlerine,
2. Kömüre katıldıkları zamana veya
3. Kömürdeki derişimlerine

bağı olarak sınıflandırmak olasıdır.

1. Kökenlerine göre sınıflama: Kömür mineralleri kökenlerine göre üç gruba ayrılabilir [13].
 - a) Aşınma kökenli: Bu gruba giren mineral maddelerin kaynağı turbanın olduğu bataklığın dışındadır ve tanecikler su veya rüzgar yardımıyla bataklığa taşınmıştır.
 - b) Bitkisel kökenli: Bu grubu oluşturan mineraller bataklık bitkilerinin inorganik bileşenlerinden kaynaklanır. Bütün bitkiler inorganik madde içerirler; içerdikleri inorganik madde miktarı ve bileşimi bitkinin türüne, dokusuna, yetiştiği toprağa ve iklime bağı olarak değışir. Bitkisel kökenli mineral madde, demir, fosfor, kalsiyum, potasyum ve magnezyumca zengindir [14].
 - c) Kimyasal kökenli: Bu tür mineraller bataklık sulu çözeltisindeki karışımdan kaynaklanmaktadır. Kömürün bünyesindeki mineraller, inorganik maddelerin kimyasal olarak çökmeleri veya çözeltiler ile turba veya kömürde önceden varolan organik veya inorganik maddelerin tepkimeye girmesi sonucu oluşmuş olabilir.
2. Kömüre katıldıkları zamana göre sınıflama: Mineraller kömüre tüm oluşum aşamalarında katılırlar; fakat kömüre mineral madde girişı iki önemli dönemde gerçekleşir. Mackowsky [15] kömürün içerdği mineralleri iki gruba ayırmıştır.
 - a) Sygenetic Mineraller: Turba-birikim aşamasından yumuşak linyit oluşumuna kadar olan süreçte kömüre katılmış olan mineral maddeler bu grubu oluşturmaktadır.
 - b) Epigenetic mineraller: Sertleşme başladıktan sonra epigenetic faz başlar. Kömürün organik kısmı inertleşmiştir ve çözeltilerden etkilenmez. Kömür

yatağında oluşan önemli çatlaklar mineral oluşturuucu iyonlar içeren yer altı sularının yatağa girmesine sebep olur.

3. Kömürdeki derişimlere göre sınıflama: Kömür minerallerinin sınıflandırılması genellikle kömürdeki derişimleri esas alınarak yapılır. Meyers [13] kömürün içediğı mineral maddeleri majör, minör ve iz mineral maddeler olmak üzere üç gruba ayırmıştır. Kil mineralleri ve kuvars majör; karbonatlar, disülfürler, sülfatlar, feldspatlar ve sülfürler ise minör mineral bileşenlerdir. İz mineraller bitkisel kökenlidir [13].

Kömürün içediğı mineral safsızlıklar oluştukları bölgenin jeolojik çevresini yansıtır. Mineral maddeyi oluşturan bileşiklerin derişimleri yerel jeolojik çevreye ve kömürün yaşına bağlıdır [16]. Yer kabuğunu oluşturan temel elementler olan Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K ve Ti' in oksijenli bileşikleri aynı zamanda çeşitli kömürlerin yanmayan kısmını da oluşturlar. Kömürde en çok bulunabilen yanmayan madde silikat mineralleridir: bunlar kömürün içediğı minerallerin genellikle %80-90 kadarını oluşturlar. Kömürün içediğı mineral maddenin geri kalan kısmının önemli bir bölümü karbonatla ve disülfürlerdir [13].

2.1.3.4 Kül

Kömür yandığında kalan külün kaynağı, kömürün içediğı mineral maddelerdir. Kömürün mineral maddesi ile külü, ne içerik ne de miktar bakımından aynı değildir. Kömür yandığı zaman, içediğı mineral maddelerin şu 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 kükürttrioksit halinde tutması.
- Eğer sıcaklık yeterince yüksek ise, oksitler, silikatlar ve serbest silikanın tepkimeye girerek yeni bileşikler oluşturmaları.

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

Kömürün külünün bileşimi ve rengi geniş bir aralıkta değişir; külün rengi özellikle demi-III-oksit derişimine bağlı olarak, farklılık gösterir [17]. 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 bileşikler, 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 [18].

2.1.3.5 Isıl değer

Bir yakıtın ısı değeri, birim ağırlıktaki (veya hacimdeki) yakıtın tamamen yanması sonucu açığa çıkan ısı biriminin sayısıdır. Katı yakıtlar için yaygın olarak kullanılan ısı değeri birimleri kJ/kg, MJ/kg ve kcal/kg'dır.

Bir kömürün ısı değeri, kömürleşme derecesine ve organik yapısına karışmış olan yanmayan maddelerin miktarına bağlıdır. Genç kömürlerin ısı değerleri düşüktür; çünkü oksijen ve nem içerikleri fazladır; fakat genç kömürler çok yaygın olarak yakılmaktadır; bunun nedeni miktarlarının fazla ve fiyatlarının düşük olmasıdır. Kuru-külsüz temelde hesaplanan ısı değeri, kömürün yaşıyla sistematik olarak değişir ve yaşı arttıkça artar.

Kömürün ısı değerinin saptanması amacıyla geliştirilen yöntemler iki gruba ayrılır:

1. Isı değeri deneysel olarak saptanması,
2. Isı değeri hesap yoluyla bulunması.

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

değerlerin pratik bir anlamı yoktur; çünkü bir yakıt yakılırken yanma ürünleri oda sıcaklığına soğutularak dışarı atılmaz. Pratikte sıcak baca gazlarıyla kaybolan sadece duyulur ısı değildir; içerdiği su buharının buharlaşma gizli ısı da kaybedilir. Su, havada kuru kömürde nem olarak bulunur; karbona bağlı hidrojen de yanma sırasında su oluşturur. Kalorimetre bombasında gerçekleştirilen yanma sırasında nem önce buharlaşır, sonra da sıvı su halinde yoğuşur ve yoğuşma ısını verir. Bu nedenlerle, kalorimetre bombasında yakma yöntemi ile saptanana yanma ısısına “üst ısı değer” denir. “Alt ısı değer” ise tüm suyun yoğuşma ısısının üst ısı değerden çıkarılması yoluyla bulunur. Alt ısı değer gerçeğe daha yakın bir büyüklüktür ve saptanabilmesi için yakıtın içeriğinin bilinmesi gerekmektedir [12].

2.1.3.6 Karbon ve hidrojen içeriği

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

Kömürün içerdiği karbon ve hidrojenin 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 anorganik bağlı karbon ve hidrojenin tamamını veya her birini ayrı ayrı saptamak olasıdır [12].

2.1.3.7 Azot içeriği

Kömürdeki azotun, bitkisel ve/veya hayvansal proteinler, azotça zengin bitkiler, bitki alkaloidleri ve klorofilden kaynakladığı genellikle kabul edilmektedir [13]. Kömürün içerdiği azotun tamamı organik yapıdadır ve büyük kısmı, yüksek molekül ağırlıklı heterosiklik bileşikler içinde yer almaktadır.

Kömürde bulunan ve azot içeren fonksiyonel gruplar şunlardır; Primer, sekonder ve tersiyer aminler, nitriller, piroller, piridinler ve amidler.

Yakıtların azot içerikleri, yaşlarıyla düzgün 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.

Aynı yaştan, aynı bölgeden ve hatta aynı damarın kesitinden alınan kömür örneklerinin azot içerikleri geniş aralıklarda değişebilmektedir [12].

2.1.3.8 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 anorganik, organik yapı içinde ise organik bileşikler halinde ve ayrıca da nem içerisinde bulunmaktadır. Anorganik oksijenin, kömürden mineral madde giderme yöntemlerinden biri uygulanarak uzaklaştırılması ve daha sonra kalan katıda oksijen tayini yapılması olasıdır [12].

2.1.3.9 Kükürt içeriği

Kömürün içerdiği kükürt türleri, organik kükürt ve anorganik kükürttür. Kömürde hidrokarbon yapısına bağlı olarak bulunan tüm kükürde organik kükürt denir. Organik kükürt bileşikleri kömürde asıl yapının bir parçası olarak düzgün dağılmış halde bulunurlar. Bu tür kükürdün kökeni, kömürü oluşturan bitkisel maddelerin içerdiği amino asitlerdir.

Anorganik kükürt kömürde, sülfat, disülfür ve elementer kükürt şekillerinde bulunmaktadır. Kalsiyum, demir, bakır, baryum ve magnezyum tuzları halinde bulunabilen sülfat kükürdü, gevşek kristaller halindedir. Kömürün içerdiği sülfat kükürdünün miktarı oldukça azdır; fakat hava ile temas ettikçe artar. Disülfür kükürdünü büyük ölçüde, FeS_2 'nin iki kristal şekilleri olan, pirit ve markazit oluşturur; piritin kristal şekli kübik, markazitinki ise rombiktir. Pirit ve markazitin kimyasal reaktifleri aynı, jeolojik kökenleri ise farklıdır.

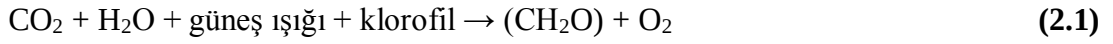
Kömürün yakılması sonucu oluşan kükürtdioksit hava kirliliğinin başlıca nedenidir. Kömürün yanması sırasında kükürdün bir kısmı külde kalır; çevre kirliliğine neden olan yanar kükürt içeriğidir ve kömürün toplam kükürt içeriğinden küldeki kükürt çıkarılarak bulunur [12].

2.2 Biyokütle

Biyokütle terimi, kısa sürede yenilenebilen bitkisel ve hayvansal kaynaklı her türlü organik maddeyi tanımlamak amacıyla kullanılmaktadır [19]. Biyokütle, güneş

enerjisinin dolaylı şekli olarak da tanımlanabilmektedir. Bitkilerin fotosentezi sırasında kimyasal olarak özellikle selüloz şeklinde depo edilen ve daha sonra çeşitli şekillerde kullanılabilen enerjinin kaynağı güneştir. Fotosentez yoluyla enerji kaynağı olan organik maddeler sentezlenirken tüm canlıların solunumu için gerekli olan oksijen de atmosfere verilir. Üretilen organik maddelerin yakılması sonucu ortaya çıkan karbondioksit ise, daha önce bu maddelerin oluşması sırasında atmosferden alınmış olduğundan, biyokütleden enerji elde edilmesi sırasında çevre, karbondioksit salınımı açısından korunmaktadır [20].

Karbondioksitin fotosentez yoluyla organik bileşiklere dönüşümü aşağıdaki denklem uyarınca gerçekleşmekte ve sonuç olarak güneş enerjisi kimyasal enerji şeklinde biyoküttele depolanmaktadır [6].



CH₂O yapıtaşı ile gösterilen karbonhidratın oluşumu için yaklaşık 470 kJ' lük (112 kcal) enerji absorblanmaktadır. Fotosentezin moleküler mekanizması ile ilgili hala yanıtlanamamış pek çok soru bulunmasına karşın, taze biyokütle gelişimi için gerekli olan koşullar iyi bir şekilde belirlenmiştir. Bunlar: 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 [6].

Biyokütleye örnek olarak, ağaçlar, mısır, buğday gibi özel olarak yetiştirilen bitkiler, otlar, yosunlar, evlerden atılan meyve ve sebze atığı gibi tüm organik çöpler, hayvan dışkıları, gübre ve sanayi atıkları sayılabilir [20].

Dünya üzerinde küresel enerji ihtiyacının yaklaşık %12-14'ü odun ve hayvan atıkları gibi biyokütle kaynaklarının doğrudan yakılması ile elde edilmektedir. Ayrıca biyokütle kaynaklarının çeşitli süreçler ile (anaerobik bozundurma, piroliz, fermantasyon, gazlaştırma, hidroliz, biyofotoliz, esterleşme v.b) yakıt kalitesi artırılıp alternatif biyoyakıtlar (biyogaz, çöpgazı, biyodizel, biyoetanol, sentetik yağ v.b) üretilmektedir [20].

Biyokütlenin enerji kaynağı olarak kullanılmasının avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- Hemen her yerde yetiştirilebilmesi,

- Üretim ve çevrim teknolojilerinin iyi bilinmesi,
- Düşük kükürt içerikleri nedeniyle kükürtdioksit yayılımını arttırıcı etkide bulunmaması ve bundan dolayı asit yağmurlarına yol açmaması,
- Biyokütle yanması sonucu, kömüre kıyasla çok daha düşük düzeyde kül çıkması ve çıkan külün tarlalarda toprağa katkı olarak kullanılabilmesi,
- Atık yakılmasının, özellikle kentlerde, enerji eldesi yanında kentsel atıkların bertarafı açısından da önem arz etmesi,
- Sera etkisine olumsuz katkılarının olmaması [19].

Bu avantajlara karşılık, biyokütle enerji kaynaklarının sahip olduğu dezavantajlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir.

- Biyoyakıtların enerji içerikleri oldukça düşüktür.
- Yanmayı engelleme, yanma sırasında yüksek enerji kaybı ve depolama sırasında çürüme gibi istenmeyen etkilere neden olan yüksek oranda nem içerirler.
- Düşük yoğunluklu, fazla hacimli olduklarından taşıma, depolama ve yakma sırasında sorunlara neden olurlar.
- Biyokütle genelde heterojen yapıdadır [21].

2.2.1 Biyokütle kaynakları

Biyokütle kaynakları, türlerine göre:

- Bitkisel kaynaklar,
- Hayvansal kaynaklar,
- Kentsel kaynaklar,

olmak üzere üç farklı gruba ayrılabilir [22].

Ağaçlar kağıt üretimi, kimyasal hammadde ve yapı malzemesi olarak kullanılan endüstriyel odun ihtiyacını karşılarken, kesilen ağaçların yarısı pişirme ve ısınma amaçlı kullanılmaktadır [21]. 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 içerir [6].

Tarımsal atıklar ülkemizde yüksek potansiyele sahip olan biyokütle kaynaklarıdır. Türkiye’de fındık ve ceviz kabuğu, pirina, ayçiçeği kabuğu, dünyada ise buğday ve arpa samanları, pirinç kabukları, hindistan cevizi, kahve, kakao kabuğu, mısır veya pamuk sapı ve şeker kamışı küspesi gibi bitkisel atıklar enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır. Özellikle şeker kamışı küspesi, buhar ve elektrik üretimi amacıyla dünyanın birçok yerinde kullanılmaktadır [6].

Günümüzde giderek artan enerji ihtiyacını karşılamak için yüksek enerji depolama kapasitelerine sahip enerji bitkileri yetiştirilmektedir. Enerji üretmek amacıyla yetiştirilen bu bitkilere; okaliptüs, söğüt, kavak gibi kısa dönemde yetişen bitkiler ile sorgum, şeker kamışı, enginar ile soya, ayçiçeği, pamuk gibi yağ içeren bitkiler örnek gösterilebilir [23]. Enerji bitkilerinin, besin gereksinimini karşılamak için ekilen ürünlere göre daha az ilaçlama ve daha az gübreleme gerektirmeleri, çok az miktarda kükürt bileşiklerini atmosfere yaymaları, yeni doğal yaşam alanlarının gelişmesini sağlamaları ve diğer bitkilerin yetiştirilemediği alanlarda dahi üretilibilmeleri nedenleriyle çevreye olumlu katkıları vardır [24].

Bir diğer 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 [25].

Kentsel atıklar ise sıvı (kanalizasyon) ve katı (çöpler) atıklar olmak üzere iki kısma ayrılır. Bu atıkların genel olarak farklı türde maddelerin (yiyecek, metal, lastik, plastik, cam vb.) karışımından oluşmaları enerji üretmek amacıyla kullanımlarında birtakım zorlukları da beraberlerinde getirmektedir. Ancak, özellikle sanayileşmiş ülkelerde atık bolluğu ve çevreye olan zararları nedeniyle bu tür atıkların değerlendirilmesi zorunluluğu ortaya çıkmıştır [26].

2.2.2 Biyokütlenin yapısı

Biyokütlenin temel bileşenlerini polisakkaritler (selüloz+holoselüloz), lignin ve ekstraktif maddeler oluşturur. Bu bileşenlerin oranları biyokütle türüne göre değişiklik göstermektedir [6]. Çizelge 2.1’de bazı biyokütle türlerinin hemiselüloz, selüloz, lignin ve ekstraktif madde içerikleri verilmiştir [27].

Çizelge 2.1: Farklı biyokütle türlerinin yapısal bileşimleri [27].

Biyokütle Türü	Hemiselüloz (ağ.%)	Selüloz (ağ.%)	Lignin (ağ.%)	Ekstraktif Madde
Fındık kabuğu	30,4	26,8	42,9	3,3
Buğday samanı	39,4	28,8	18,6	-
Zeytin kabuğu	23,6	24,0	48,4	9,4
Kayın	31,2	45,3	21,9	1,6
Ladin	20,7	49,8	27,0	2,5
Mısır koçanı	31,0	50,5	15,0	3,5
Çay atığı	19,9	30,2	40,0	9,9
Ceviz kabuğu	22,7	35,6	52,3	2,8
Badem kabuğu	28,9	50,7	20,4	2,5
Ayçiçeği kabuğu	34,6	48,4	17,0	2,7

Doğada en sık rastlanan organik molekül olan selüloz, anhidroglikoz birimlerinden oluşan lineer bir polimerdir. Selülozun kapalı formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$ ile gösterilmekte olup n polimerizasyon derecesini göstermektedir. Selüloz D-glukopiranoz yapısından oluşan düz zincirli bir polimerdir. Bu zincirler moleküller içi ve moleküller arası kuvvetli hidrojen bağları yaparak selüloz moleküllerinin bir yığın olarak bir arada durmasını sağlarlar. Yüksek kristallığe sahip bu yapı hücre duvarlarında dayanıklı selüloz liflerinin oluşmasını sağlar, asidik ve enzimatik hidrolize karşı direnci artırır [28, 29].

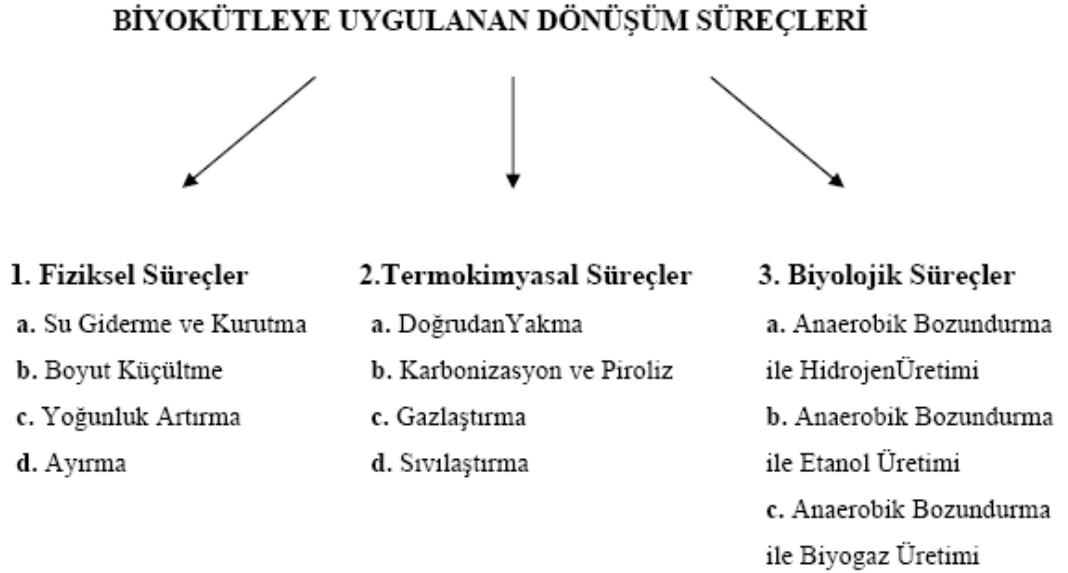
Hemiselülozlar, selülozlar gibi glikoz birimlerinden oluşmakla birlikte, genel olarak çeşitli pentozlar (C_5 şekerleri: D-ksiloz, L-arabinoz gibi), heksozlar (C_6 şekerleri: D-galaktoz, D-glukoz ve D-mannoz gibi) ve üronik asitleri de içeren heterojen polisakkaritlerdir [30]. Ksilen hemiselülozun en yaygın olan türüdür. Ayrıca D-galaktoz ve D-mannoz birimlerinden oluşan galaktoglukomannaz ve D-glukoz ve D-mannoz birimlerinden oluşan glukomannaz diğer hemiselüloz türleridir [31]. Hemiselüloz yapılarının kimyasal direnci selüloz yapılarına göre daha azdır ve hemiselüloz kuvvetli asit ve baz çözeltileri ile kolayca çözülüp, daha kolay hidroliz olur [32].

Lignin, biyokütlenin yapısında bulunan fenilpropan birimlerinden oluşan aromatik bir polimerdir. Polimerler arasındaki bağlar, hidroksil grupları aracılığıyla benzen halkaları ile propan birimleri arasında olur. Kuru odunsu biyokütlenin yaklaşık %25'i ligninden oluşurken, lignin içeriği yumuşak odunsularda sert odunsulardan daha fazladır [6]. Lignin, selüloza kıyasla daha kolay çözünebilir ve mikrobiyal bozunmaya, hidrolize direnç gösterir [32].

Biyokütlenin yapısında, selüloz, hemiselüloz ve ligninden başka, hücre duvarına katkısı olmayan, içinde birçok kimyasal bileşen bulunduran ekstraktif maddeler bulunmaktadır. Bunlar; alifatik bileşikler (yağlar ve vakslar), terpenler (sterol ve reçine) ve terpenoidler, yağ asitleri, tannin, quinin, aldehit, alkol, renk verici pigmentler, steroidler ve fenolik bileşikler başlıca ekstraktif maddelerdir [30].

2.2.3 Biyokütleyle uygulanan dönüşüm süreçleri

Biyokütle ile biyokütleden oluşmuş fosil yakıtların yapıları fiziksel ve kimyasal olarak birbirinden oldukça farklıdır. Enerji kaynağı olarak kullanılabilen taze biyokütle, fosil yakıtlara kıyasla Bölüm 2.2’de belirtilen dezavantajlara sahiptir ve bunları ortadan kaldırmak için uygulanan dönüşüm süreçleri Şekil 2.1’de şematik olarak gösterilmiştir [6].



Şekil 2.1: Biyokütleyle uygulanan dönüşüm süreçleri [6].

Biyokütlenin kullanımını etkileyen olumsuzlukları ortadan kaldırmak için biyokütlenin öncelikle Şekil 2.1’de belirtilen fiziksel işlemlerden geçmesi gerekmektedir.

Biyokütlenin enerji içeriği, nem içeriğiyle doğrudan ilgilidir ve bilindiği gibi yanma verimi azalan nem miktarı ile artmaktadır. Bu nedenle kurutma, biyokütleyle uygulanması gereken önemli bir ön işlem olarak ortaya çıkmaktadır. Ayrıca, nem oranı değişiklik gösteren yakıtların sabit bir nem miktarına getirilmesi de yakma işleminin kontrolü açısından önem taşımaktadır. Buna ek olarak, ıslak biyokütlenin

depolanmasının mikroorganizma oluşumuna ve sabit karbon kaybına yol açması nedeniyle de kurutma önem kazanmaktadır [19].

Biyokütlenin doğrudan yakılması veya termokimyasal dönüşüm yöntemleriyle farklı enerji kaynaklarına dönüştürülmesi için hammaddenin önceden kurutulmuş olması gerekebilir. Aksi takdirde, enerji veya yakıt formunda üretilenden daha fazla enerjinin dönüştürme prosesinde tüketilmesi söz konusu olabilir. Açık havada güneş altında kurutma için yeterli kararlılığa sahip olmayan biyokütle hammaddeleri, maliyetin izin vermesi durumunda, sprey ve döner kurutucular kullanılarak daha hızlı bir şekilde kurutulabilmektedir. Büyük ölçekli kurutma uygulamaları için, zorlanmış hava sirkülasyonlu fırınlar ve kurutma sistemlerinde sıcak baca gazlarından yararlanmak etkin yöntemlerdir [6].

Biyokütlenin yakıt veya hammadde olarak kullanımından önce genellikle boyut küçültme gerekmektedir. Bu işlem, biyokütlenin doğrudan yakıt olarak kullanımı için yakıt peletlerini ve briketlerini üretmek veya çeşitli dönüşüm süreçleri için biyokütlenin hazırlanması için uygulanmaktadır. Tanecik boyutunu küçültme amacıyla, biyokütle; parçalama (50-250 mm), yongalama (5-50 mm) ve öğütme (0-80 mm) işlemlerine tabi tutulmaktadır. Biyokütlenin küçük tanecikler ve parçalar halinde olması; depolama hacmini azaltmakta, malzemenin katı haldeki kullanımını kolaylaştırmakta, malzemenin bulamaç halinde veya pnömatik olarak taşınmasını kolaylaştırmakta ve bazen kabuk ile beyaz odun gibi bileşenlerin kolayca ayrılabilmesine izin vermektedir [19, 33].

Biyokütle yakma sistemlerinde mevcut olan yakma kamarası ve ısı değiştirici ile yanmanın gerçekleştiği koşullar, biyokütlenin sahip olması gereken optimum boyutunu belirlemektedir. Biyokütleye uygulanan gazlaştırma ve sıvılaştırma proseslerinde hammaddenin tanecik boyutu ve boyut dağılımı; dönüşüm hızını, ürün verimini ve bileşimini etkilemektedir. Biyolojik dönüşüm süreçleri de hammaddenin tanecik boyutundan etkilenmektedir. Tanecik boyutu küçük hammadde kullanıldığında, biyolojik dönüşümde kullanılan enzimler ve mikroorganizmalar ile temas eden yüzey alanı artmakta ve buna bağlı olarak dönüşüm hızı da artmaktadır [33].

Biyokütleyi sıkıştırarak homojen ve yoğun enerjili yakıt elde etme amacıyla briketleme ve peletleme işlemleri uygulanmaktadır. Peletler, yaklaşık 6-10 mm

apında silindirik parçacıklardan oluşurken, yakıt briketlerinin çapları genel olarak 30-100 mm aralığında olmaktadır. Briketler genellikle evsel amaçlı olarak kullanılırken peletler, otomatik beslemeli kazanlarda endüstriyel amaçlı olarak kullanılmaktadır [19].

Biyokütlenin enerji üretiminde briketleme ve peletleme yoluyla yoğunlaştırılmış olarak kullanımının potansiyel avantajları olduğu bilinmektedir. Bunlar; biyokütlenin kullanımının ve depolanmasının basitleştirilmesi, kararlılığının iyileştirilmesi, fırınlara ve/veya reaktörlere beslenmesinin kolaylaştırılmasıdır. Briketleme ve peletleme sonucu ısıl değerleri kömürün ısıl değerine yakın yüksek enerji yoğunluklu temiz yanan katı yakıtlar elde edilmektedir [6].

3. KÖMÜR-BİYOKÜTLE KARIŞIMLARININ YANMASI

Fosil yakıtların yanması sonucu oluşan kirleticilerin çevreyi olumsuz yönde etkilediği bilinmektedir. Yanma gazlarında bulunan kükürt oksitler ve azot oksitler bu kirleticilerin başında gelmektedir. Bunlara ek olarak sera gazı olan CO₂ yayılımı da küresel bir sorun haline almıştır. Bu kirleticileri azaltmak için uygulanan yöntemlerden biri olan biyokütlenin fosil yakıtlarla birlikte yakılması, çevre kirliliğini azaltan ve yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımını sağlayan önemli bir seçenektir [19].

Fosil yakıt olan kömüre biyokütle katarak elde edilen karışımların yakılması çevresel, ekonomik ve teknik olarak çeşitli avantajlar sağlamaktadır. Bunlardan en önemlileri, biyokütle-kömür karışımlarının mevcut yakma sistemlerinde küçük modifikasyonlar yapılarak yakılabilmesi, üretilen birim enerji başına toplam kirletici yayınımlarının ve fosil yakıtların tüketiminin azaltılmasıdır [34].

3.1 Kömürün ve Biyokütlenin Yanması

Yanma, ardışık olarak gerçekleşen heterojen ve homojen kimyasal tepkimeleri içeren karmaşık bir süreçtir. Kömürün ve biyokütlenin yanmasının genel olarak aşağıdaki üç basamaktan oluştuğu kabul edilmektedir;

1. Kömürün ve biyokütlenin ısınması sonucunda uçucu madde çıkışı,
2. Uçucu maddenin gaz fazında yanması,
3. Karbonca zengin katı maddenin (yarıkok) yanması [35].

Kömür ve biyokütle oksitleyici bir ortamda ısıtılırsa öncelikle nem çıkışı ve sıcaklığın yükselmeye devam etmesi ile uçucu madde çıkışı gerçekleşir. Yakıtın içerisindeki organik maddeler bozunmaya başlar, çıkan uçucu madde ortamdaki oksijen ile birleşerek yanar. Karbonca zenginleşmiş, oksijen ve hidrojenle fakirleşmiş ve mineral maddelerin çoğunu içeren gözenekli katı kısım yarıkok olarak adlandırılır. Uçucu madde çıkışı ve yanması tamamlanınca ortamdaki oksijen yarıkok yüzeyine ulaşır ve taneciğin içine difüze olur [36].

Uçucu maddenin çıkışı ve yanması çok hızlı gerçekleşirken, yarıkokun yanma hızı oldukça yavaştır. Dolayısıyla, kömürün ve biyokütlenin yanma kinetiğinde hız belirleyici adım yarıkokun yanma basamağıdır [37].

3.1.1 Uçucu maddenin yanması

Uçucu madde; hidrojen, karbonmonoksit, metan ve diğer hidrokarbonlar gibi yanıcı gazlar, katran buharları ve karbondioksit ile su buharı gibi yanıcı olmayan gazları da içeren bir karışımdır [35]. Kömürün ve biyokütlenin ısıtılması ile çıkan uçucu maddenin bileşimi çok farklı olabilir ve maddelerin molekül ağırlıklarına göre hafif, orta ve ağır katranlar ve yanıcı gazlardan oluşur [37].

Biyokütlenin uçucu madde içeriği kömürün uçucu madde içeriğinden çok fazladır ve biyokütleden uçucu madde çıkışı kömüre kıyasla daha düşük sıcaklıklarda başlar [38].

Uçucu madde çıkış hızı sıcaklığa, ısıtma hızına, basınca ve tanecik büyüklüğüne bağlı olarak değişmektedir [38].

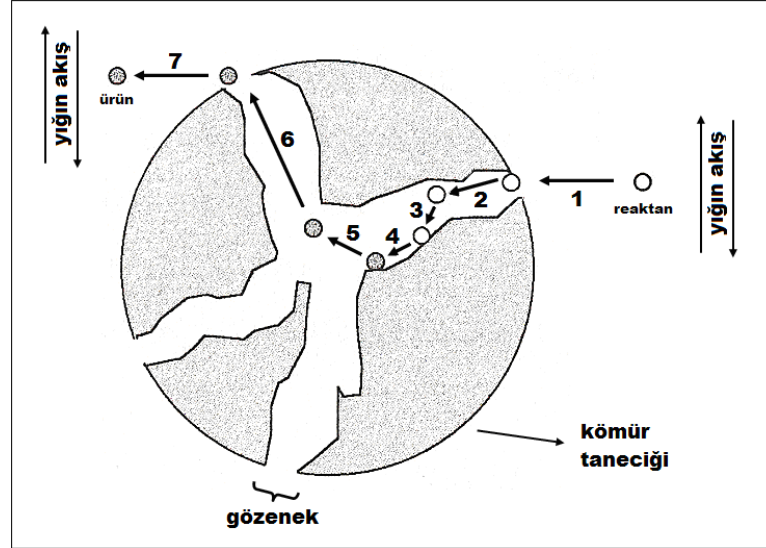
Uçucu maddenin yanması henüz tam olarak aydınlatılmamıştır. Genel olarak, oksijenle birleşen hidrokarbon moleküllerinin kararlı olmayan hidroksil bileşenlerine dönüştüğü; bunların da parçalanarak aldehitleri oluşturduğu; aldehitlerin ise oksitlenerek karbon monoksit ve hidrojene ayrıştığı düşünülebilir. Karbon monoksit ile hidrojenin yanma tepkimeleri büyük ölçüde aydınlatılmıştır.

Hızlı ısınma, yakıtın oksijen ile temasının iyi sağlanamaması veya ortamda yeterince oksijen bulunmaması gibi hallerde hidrokarbonlar hidroksil bileşenlerine dönüşmek yerine, karbon ve hidrojene ayrışır. Bu olay is oluşması açısından çok önemlidir. Ortamda yeterince oksijen varsa, sıcaklık uygun ise ve yeterli süre mevcut ise karbon dioksit ile su buharı oluşur; aksi halde yanmayan karbon tanecikleri birleşerek isi meydana getirir [39].

3.1.2 Yarıkokun yanması

Yarıkokun yanması koşullara bağlı olarak uçucu madde çıkışı ile eş zamanlı veya uçucu maddenin yanması aşamasından sonra meydana gelmektedir. Uçucu madde çıkışı ve yanmasına kıyasla, yarıkokun yanması çok daha yavaş gerçekleşir. Bu nedenle yarıkok yanması kömürün ve biyokütlenin yanma süresini belirler [35, 40].

Şekil 3.1’de şematik olarak gösterilen yarıkok yanması sırasında gaz fazdaki oksijen yarıkokun önce dış yüzeyine difüze olur (1), ve bu difüzyon gözenek içinde devam eder (2). Gözenek içindeki difüzyon sırasında oksijen karbon yüzeyine adsorbe olarak (3), yüzey tepkimelerinin gerçekleşmesini sağlar (4) ve ürün oluşur. Yüzeyden desorbe olan gaz halindeki tepkime ürünleri (5) önce gözenek içinden tanecik yüzeyine (6), daha sonra yığın akışa (7) doğru taşınır [37].



Şekil 3.1 : Heterojen yarıkok yanma mekanizması [37].

Karbonun yanmasında gaz difüzyonunun önemli bir rolü olduğu anlaşılmaktadır. Yarıkokun yanmasında iki türlü gaz difüzyonu vardır. Birincisi tanecik dış yüzeyindeki sınır tabaka difüzyonu; yani gaz bileşenlerin tanecik dış yüzeyine geçişidir. İkincisi ise gözeneklere olan difüzyondur.

Çok küçük ve yoğun tanecikler söz konusu olduğunda difüzyonun etkisi ihmal edilebilir; yanma olayı sadece taneciğin dış yüzeyindeki tepkimeler tarafından kontrol edilir; ancak, 100 μm ’ den büyük tanecikler söz konusu olduğunda, difüzyon etkili olmaya başlamakta ve bazı hallerde yanmayı tamamen iç ve dış difüzyon hızı kontrol etmektedir [39].

Yarıkokun oksidasyonu; olduğu yakıtın fiziksel ve kimyasal özelliklerine, reaktanların gaz fazından tanecik yüzeyine difüzyonuna, tanecik çapına, yanma ürünlerinin gözeneklerden difüzyonuna, minerallerin etkisine, tepkimeler sırasında yüzey alanında meydana gelen değişikliklere, yarıkokun parçalanmasına ve yakıcının sıcaklık ile basıncına bağlı olarak değişmektedir [40].

Çıkan uçucu madde miktarı, geriye kalan yarıkokun özelliklerini önemli ölçüde etkileyebilmektedir. Uçucu madde çıkışının fazla olması, oluşan yarıkokun yoğunluğunu düşürmekte, gözenekliliğini artırmakta ve gözenek yapısının orijinal yakıtinkinden önemli ölçüde farklı olmasına neden olmaktadır [35]. Bu nedenle biyokütlenin yarıkoku kömürün yarıkokuna kıyasla daha fazla oksijen içerir ve daha gözeneklidir [41]. Biyokütlenin yarıkoku kömüre göre daha reaktif olduğu için yarıkokunun yanması daha hızlı bir şekilde gerçekleşir [19].

Yarıkokta bulunan mineral maddelerden bazıları yanma olayında katalizör rolü oynarlar. Özellikle kalsiyum ve demir bileşikler tanecik yüzeyinde aktif merkezler oluşmasına neden olmakta ve gaz bileşiklerin adsorpsiyonuna geniş ölçüde yardımcı olmaktadır [39].

3.2 Kömür-Biyokütle Karışımlarının Yanmasını Etkileyen Faktörler

Yanma olayını etkileyen parametreler iki grup altında toplanabilir. Birinci grubu yakıtın özellikleri (fiziksel özellikleri ile yapısı ve bileşimi), ikinci grubu ise yakma sisteminin özellikleri ile yakma koşulları (sıcaklık, ısıtma hızı, bekleme süresi) oluşturmaktadır. Birinci gruba dahil olan en önemli yakıt özellikleri; organik yapı, inorganik yapı, nem içeriği, ısı değeri, kül miktarı, uçucu madde / sabit karbon oranı, gözeneklilik ve tanecik boyutudur [36].

Kömür-biyokütle karışımlarının yanma mekanizması kömürün ve biyokütlenin yanma mekanizmasına benzemektedir. Karışımlarda yanma sırasında kömür ve biyokütle arasında herhangi bir etkileşimin olmaması durumunda kömürün veya biyokütlenin yanma reaksiyonları karışımı oluşturan bileşenlerin varlığından etkilenmez ve her bir bileşen bağımsız davranım gösterir. Kömür ve biyokütle numuneleri arasında görülen sinerjik etkileşimler ise karışımların ısı davranımlarının beklenen değerlerden sapmalar göstermesine neden olabilmektedir [42]. Bu etkileşimlerin görülmesi yakıtların temas süresi, her bir yakıtın yanma hızı ve karışım oranlarına bağlıdır. Hızlı ısıtma ve kısa bekleme süresi koşullarında yapılan yanma deneylerinde sinerjik etki görülmemektedir [43].

Kömür ve biyokütle organik ve inorganik özellikler, enerji içeriği ve fiziksel özellikler bakımından birbirlerinden oldukça farklıdır. Kömür ve biyokütlenin fiziksel, kimyasal ve yakıt özellikleri genel olarak Çizelge 3.1’de verilmiştir [41].

Çizelge 3.1: Kömür ve biyokütlenin genel fiziksel, kimyasal ve yakıt özellikleri [41].

Özellikler	Biyokütle	Kömür
Yakıt yoğunluğu (kg/m ³)	~500	~1300
Partikül büyüklüğü	~3 mm	~100 µm
% C (kuru bazda)	42-54	65-85
% O (kuru bazda)	35-45	2-15
% S (kuru bazda)	Max 0,5	0,5-7,5
% SiO ₂ (külde)	23-49	40-60
% K ₂ O (külde)	4-48	2-6
% Al ₂ O ₃ (külde)	2,4-9,5	15-25
% Fe ₂ O ₃ (külde)	1,5-8,5	8-18
Tutuşma Sıcaklığı (K)	418-426	490-595
Isıl Değer (MJ/kg)	14-21	23-28

Biyokütlenin yüksek uçuculuğa ve yüksek reaktiviteye sahip olması yakma sistemleri için avantajlıdır. Fakat, biyokütle kaynaklarının kömüre göre ısıl değerinin daha düşük, tanecik yoğunluğunun yaklaşık yarısı, yığın yoğunluğunun yaklaşık beşte biri olması, biyokütlenin aynı hacimdeki biyokütle ve kömürden yaklaşık %90 daha az enerji girdisine sahip olması anlamına gelmektedir [44, 45]. Düşük yoğunluklu ve yüksek nem içerikli biyokütlenin enerji yoğunluğunu artırmak için Bölüm 2’de belirtilen dönüşüm süreçleri uygulanmaktadır. Aksi durumda, yakma ünitelerinin daha büyük boyutlu olması gerekmektedir [21].

Yakıtların nem içerikleri yanma sürecini önemli ölçüde etkilemektedir. Yüksek nem içeriği, yakma sistemlerinde kısmi yanmaya, düşük ısıl verime, aşırı miktarda kirlетici oluşumuna ve is, kurum gibi ürünlerin oluşarak sistemi tıkamasına neden olur. Ayrıca, yanma odasında gerekli bekleme süresini artırır ve maksimum yanma sıcaklığını düşürür. Böyle durumlarda, yakıtın nem içeriğinin azaltılması amacıyla, yakmadan önce kurutulması veya kuru yakıt ile karıştırılması gerekli olabilir. %10-20 oranında nem içeren odunsu biyokütle genellikle konvansiyonel yakma sistemleri için tercih edilmektedir. Yakıtların daha az oranda nem içermesi, daha yüksek yanma sıcaklıklarına ulaşılabilmesini sağlar [19].

Biyokütlenin uçucu madde içeriği kömürünkine kıyasla oldukça fazladır. Uçucu madde/sabit karbon oranı, kömürde 1’den küçükken biyokütlerde genelde 4’den büyüktür. Bu oranın biyokütle kaynakları için yüksek olması, yanma davranımının büyük ölçüde uçucu maddelerin gaz fazında yanmasından etkilendiğini göstermektedir [45]. Uçucu madde kaynaklı ısı etkisi biyokütlerde %70 iken kömürde %36’dır. Kömüre biyokütlenin eklenmesi ile, uçucu madde miktarı artar. Uçucu

madde miktarının artması tutuşma sıcaklığını düşürür, uçucu madde çıkışı ve yanmasının düşük sıcaklıklarda başlamasını ve hızlı bir şekilde gerçekleşmesini sağlar [19].

Kömürün ve biyokütlenin yakılmasını etkileyen faktörlerden ikisi yakıtın tane boyutu ve tane boyut dağılımıdır. Genelde yakıt tanecikleri küçüldükçe, yanma süreci daha hızlı ve tam olmaktadır. Büyük taneciklerin tam olarak yanabilmeleri için, yakma kamarasında daha uzun süre kalmaları gerekmektedir. Yanma veriminin yüksek olması için, yeterli bekleme süresinde küçük ve yoğun partiküllerin yakılması gerekmektedir [19].

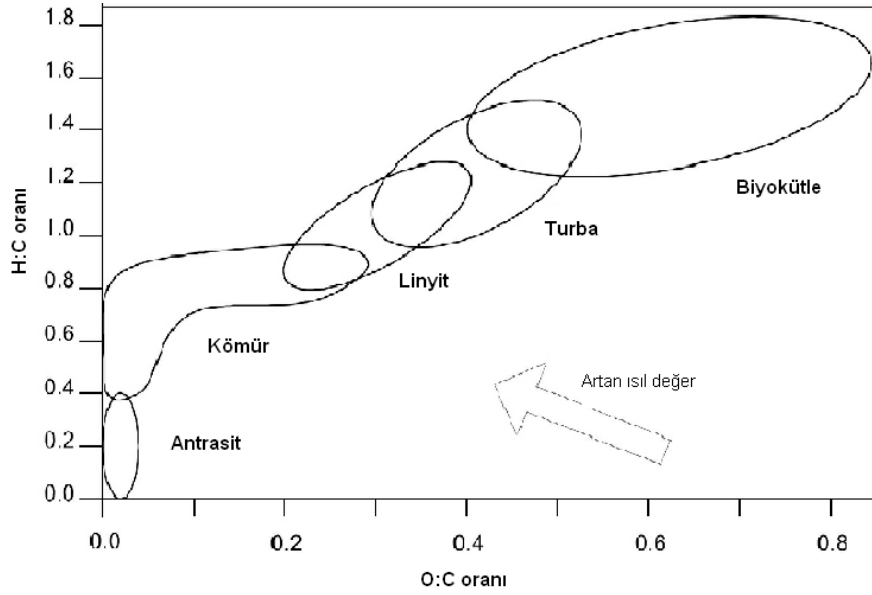
Çeşitli kömür ve biyokütle türlerine ait elementel analiz sonuçları Çizelge 3.2 'de verilmiştir [41].

Çizelge 3.2 : Çeşitli kömür ve biyokütle türlerinin elementel analiz sonuçları (%ağ., kuru temel) [41].

Numune	C	H	N	S	Cl	O
Bitümlü kömür	73,1	5,5	1,4	1,7	-	8,7
Linyit	56,4	4,2	1,6	-	-	18,4
Saman	41,8	5,5	0,7	-	1,5	35,5
Zeytin küspesi	49,9	6,2	1,6	0,1	0,2	42
Odun	49,5	6,2	0,4	-	-	41,2
Mısır koçanı	49,0	5,4	0,5	0,2	-	44,5
Çay atığı	48,0	5,5	0,5	0,1	0,1	44,0
Ceviz kabuğu	53,5	6,6	1,5	0,1	0,1	45,4
Badem kabuğu	47,8	6,0	1,1	0,1	0,1	41,5
Ayçiçeği çekirdeği	47,4	5,8	1,4	0,1	0,1	41,3

Biyokütlenin ısı değeri kömürünkine göre düşük olmasının sebebi, biyokütlenin daha az karbon, daha fazla oksijen ve hidrojen içermesidir [45]. Karbon-oksijen ve karbon-hidrojen bağları, karbon-karbon bağlarından daha az miktarda enerji içermektedir [34]. Yakıtların sabit karbon içeriği arttıkça ısı değeri artar. Şekil 3.2'de farklı katı yakıtlar için O:C ve H:C oranlarının ısı değeri etkisi görülmektedir. Kömür biyokütle karışımlarında artan biyokütle katkısı ile ısı değeri düşmektedir [46].

Çizelge 3.3'de kömür ve biyokütle kaynaklarına ait inorganik madde içerikleri görülmektedir; alüminyum, demir ve titanyum bileşenleri kömürde, silisyum, potasyum ve bazen de kalsiyum bileşenleri biyokütle türlerinde daha fazla bulunur [41].



Şekil 3.2: Farklı katı yakıtlar için Van Krevelen Diyagramı.

Kömür bir yakma ünitesinde yakıldığında içerdiği mineral maddeler önemli değişikliklere uğrayarak klinker oluşumu, korozyon, cüruf ve kurum gibi sorunlar yaratır [13]. Biyokütle külü alkali karakterli olmasından dolayı tortu ve korozyona neden olmakta, ısı aktarımını olumsuz etkilemekte ve ekipmanların ömrünü kısaltmaktadır. Ayrıca, sodyum ve potasyum külün erime noktasını düşürerek, ısı aktarım yüzeylerinde kül birikmesine ve tortulaşmaya neden olmaktadır. Kömür yanması sonucu oluşan birikmelere kıyasla, biyokütle yanmasından oluşan birikmeler daha yoğun ve giderilmesi daha zordur [45]. Bu problemi engellemek için yapılabilecek çeşitli düzenlemelerden en pratiği, yakma sisteminin sıcaklığını kül yumuşama sıcaklığının altında tutmaktır [6]. Ayrıca, yüksek kaliteli kömürlerin biyokütle ile karıştırılarak yakılması, bu problemlerin azaltılmasını sağlamaktadır [45].

Çizelge 3.3: Kömür ve biyokütle kaynaklarının inorganik madde içerikleri [41].

Numune	Si ₂ O	Al ₂ O ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅	Cl
Kömür	42,0	20,0	1,2	17,0	5,5	2,1	1,4	5,8	5,0	-	-
Bodur meşe odunu	49,0	9,5	-	8,5	17,5	1,1	0,5	9,5	2,6	1,8	0,8
Buğday samanı	48,0	3,5	-	0,5	3,7	1,8	14,5	20,0	1,9	3,5	3,6
Ceviz kabuğu	23,1	2,4	0,1	1,5	16,7	13,4	1,0	32,8	2,2	6,2	0,1
Badem kabuğu	23,5	2,7	0,1	2,8	10,5	5,2	1,6	48,5	0,8	4,5	0,2
Ayçiçeği kabuğu	29,3	2,9	0,1	2,1	15,8	6,1	1,5	35,6	1,3	4,8	0,2
Zeytin küspesi	32,7	8,4	0,3	6,3	14,5	4,2	26,2	4,3	0,6	2,5	0,2
Fındık kabuğu	33,7	3,1	0,1	3,8	15,4	7,9	1,3	30,4	1,1	3,2	0,1

Biyokütle türleri arasında kül oranları önemli ölçüde değişiklik gösterirken, kömür türleri arasında bu farklılık daha azdır [19, 41]. Otsu maddeler daha fazla miktarda kül oluşumuna neden olurken, odunsu yapılar küçük miktarlarda tortu oluştururlar. Kül oluşumu yakıt ve kazan seçiminde oldukça önemli bir parametredir. Ticari uygulamalarda genellikle düşük kül oluşuma neden olan kömür ve odun bazlı biyokütle türleri tercih edilmektedir [44].

Kömür-biyokütle karışımlarının içerdiği biyokütle miktarı yanma verimini etkileyen parametrelerden bir tanesidir. Karışımda biyokütlenin düşük oranda olması verimliliği olumlu şekilde etkilemektedir. Avustralya'daki Wallerawang güç tesisi'nde kömür farklı oranlarda talaş ve ağaç yongası ile birlikte doğrudan yakılmış ve % 5 biyokütle oranının uygun olduğu belirlenmiştir [19].

Yanfen ve arkadaşları [47] tarafından yürütülen çalışmada, ısıtma hızının (10 K/dak., 20 K/dak. ve 30 K/dak.) ve karışımdaki biyokütle oranının antrasit kömürü ile kağıt fabrikası atıklarından oluşan karışımların yanma mekanizmasına etkisi incelenmiştir. Isıtma hızı arttıkça karışımların DTG eğrilerinin yüksek sıcaklık bölgesine kaydığı ve ayrışma sıcaklığının yükseldiği belirtilmiştir. Karışımdaki biyokütle yüzdesinin artması ise tutuşma sıcaklığının düşmesini sağlarken, enerji yoğunluğunun azalmasına neden olmuştur.

Ghani ve arkadaşları [48], yakıt özelliklerinin (tanecik büyüklüğü, tanecik yoğunluğu ve uçuculuk) ve proses değişkenlerinin (hava miktarı, akış hızı, yatak sıcaklığı) akışkan yatakta pirinç kabuğu ve palmye sapı ile kömür karışımlarının yanmasına etkisini incelemişlerdir. Karışıma kütleye %50 kömür eklendiğinde yanma veriminin %20 arttığı tespit edilmiştir. Biyokütlenin büyük tanecik boyutuna ve düşük ısı değere sahip olması yanma verimini olumsuz etkilemiştir. Karışımdaki biyokütlenin miktarı arttıkça, külün sodyum ve potasyum içeriği artmıştır. Ayrıca, hava miktarı, akış hızı ve yatak sıcaklığının yakma prosesinde önemli bir rol oynadığı ve kömür bazlı akışkan yataklı yakıcıların birlikte yakma proseslerinde kullanması için minimum modifikasyona (gerekli hava miktarı, akış hızı) ihtiyaç duyduğu belirtilmiştir.

Yapılan bir diğer çalışmada, üç biyokütle (meşe odunu, zeytin küspesi ve fındık kabuğu) numunesi ile düşük kaliteli linyit (Tunçbilek, Orhaneli ve Seyitömer) karışımlarının termogravimetrik analiz cihazında yanması incelenmiştir. Karışımdaki biyokütle katkısı arttıkça uçucu bileşen miktarının artmasına bağlı olarak tutuşma

sıcaklığının düştüğü, maksimum yanma hızının arttığı, maksimum yanma hızında ulaşılan sıcaklığın azaldığı ve linyit odun karışımlarının diğer karışımlara göre daha reaktif olduğu tespit edilmiştir [49].

3.3 Kömür-Biyokütle Karışımlarının Yakılmasının Kirletici Oluşumuna Etkisi

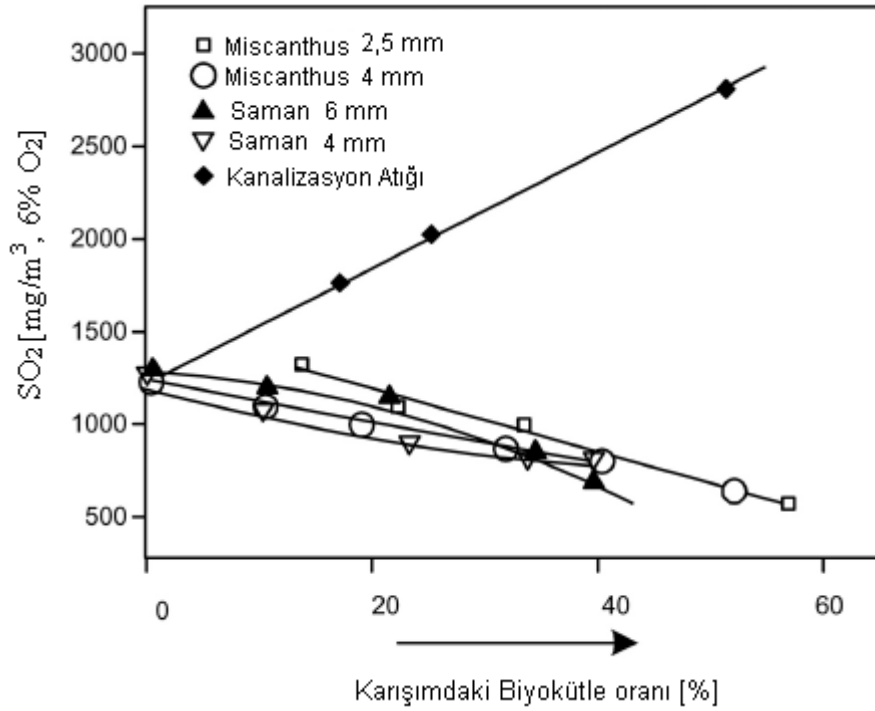
Maksimum ısı enerjisi üretimi, minimum kirletici yayını ve çevre yönetmeliklerine uygunluk sağlamak için, yakma sistemleri yanmanın tam olarak gerçekleşebileceği şekilde tasarlanmalıdır [6].

İdeal yanma sürecinde yakıtın tamamen hidrokarbonlardan oluştuğu ve gerekli fazla hava ile tamamen yandığı kabul edilir. Bu koşullarda CO₂, H₂O, N₂ ve fazla O₂ ideal yanma prosesinin yanma ürünleridir. Ancak, yakıtlar hidrokarbon bileşiklerinin yanı sıra inorganik bileşenleri de içermektedir. Yanma sırasında, hidrokarbonlardaki karbon ve hidrojen oksitlenirken, yakıtın içerdiği azot ve kükürt de oksitlenerek azot oksitleri ve kükürt oksitleri oluşturur [6].

Biyokütle, düşük kükürt içeriğine sahip olduğu için, yüksek kükürt oksit yayınımlarına yol açmaz. Bu nedenle, biyokütlenin kömüre katılarak yakılması sonucunda kükürt oksit yayınımları azalmaktadır. Bazı durumlarda yanma sonucu oluşan kükürt oksit miktarı yakıtın kükürt içeriğine bağlı olarak beklenen miktardan daha az olabilmektedir. Bunun nedeni kömürün içerdiği kükürdün yanması sonucu oluşan kükürt oksitlerin bir kısmının biyokütlenin külü tarafından tutulmasıdır. Kömüre farklı biyokütle türleri katılarak elde edilen karışımların yakılmasının kükürt dioksit yayınımlarına etkisi Şekil 3.3'de görülmektedir. Şekil 3.3'deki grafik incelendiğinde, bir enerji bitkisi olan Miscanthus ile samanın kömüre katılarak yakılması sonucu kükürt dioksit oluşumunun azaldığı; buna karşın, kömüre yüksek kükürt içeriğine sahip kanalizasyon atığı katıldığında kükürt dioksit miktarının arttığı görülmektedir [19].

Kömür biyokütle karışımlarının yakılması sonucunda oluşan azot oksitlerin miktarı, yakıtın içerdiği azot miktarı, yakma sistemlerinin tasarımı, hava/yakıt oranı ve kullanılan biyokütlenin türüne bağlı olarak değişmektedir. Kömür ve odunsu biyokütlenin birlikte yakıldığı sistemlerde, biyokütlenin azot içeriği nispeten az olduğu için toplam azot oksit yayını düşmektedir. Ancak, yüksek alkali ve fosfat

içeriğine sahip biyokütle kaynaklarının kömür ile birlikte yakılması, azot oksit yayınımlarının artmasına neden olmaktadır [19, 44].



Şekil 3.3: Kömür ve farklı biyokütle karışımlarının yakılmasının SO₂ oluşumuna etkisi [19].

Armesto ve çalışma arkadaşları [50], zeytin küspesi ve kömürün akışkan yatakta birlikte yakılmasını gerçekleştirdikleri çalışma sonucunda, kükürt dioksit ve azot oksit miktarının zeytin küspesi ilavesiyle düştüğünü belirlemişlerdir. Atımtay ve Topal [51] tarafından yine akışkan yatakta gerçekleştirilen çalışmada, azot içeriği üç kat, kükürt içeriği ise on beş kat daha düşük olan zeytin küspesinin kömüre ilavesiyle yakılmaları sonucu oluşan kükürt dioksit miktarının belirgin bir düşüş gösterdiği; ancak azot oksit miktarının fazla değişiklik göstermediği belirlenmiştir.

4. KÖMÜR-BİYOKÜTLE KARIŞIMLARININ YANMA KİNETİĞİ

Kömür-biyokütle karışımlarının yanma kinetiğinin bilinmesi, ticari boyutta sistemin modellenmesi, tasarımı ve işletilmesi için gereklidir [42].

Kömür-biyokütle karışımlarının yanması sırasında farklı hızlarda birçok paralel ve ardışık tepkime meydana gelmektedir. Yanma sırasında meydana gelen bu tepkimelerin toplamının karışımın yanma davranımını temsil ettiği kabul edilmektedir [42].

Termogravimetrik (TG) analiz, kömür ve biyokütle gibi katı yakıtların karbonizasyon, piroliz, yanma gibi katı faz bozunma tepkimelerinin kinetiğini termoanalitik yöntemlerle incelemek, termal olayları anlamak ve karşılaştırmak için sıkça kullanılan yöntemlerden bir tanesidir [52].

Termogravimetrik analiz yöntemi, belirli bir ortamda ısıtıldığı veya soğutulduğunda incelenecek numunenin ağırlığının, zamanın ve sıcaklığın fonksiyonu olarak ($m=f(t \text{ veya } T)$) kaydedildiği teknikleri kapsamaktadır. Yapılan çalışmaya bağlı olarak üç değişik şekilde uygulanabilmektedir [53, 54]:

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 [55] 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 [56]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot f(\alpha) \quad (4.1)$$

$$k = A \cdot \exp \left(\frac{-E}{R \cdot T} \right) \quad (4.2)$$

$$T = T_0 + b \cdot t \quad (4.3)$$

α : Bozunma oranı veya dönüşüm,

k : Tepkime hız sabiti (s^{-1}),

A : Frekans çarpanı (s^{-1}),

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

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

b : Sabit ısıtma hızı ($K \cdot s^{-1}$),

T_0 : Başlangıç sıcaklığı (K) ve

T : t anındaki sıcaklık (K)

Yanma tepkimeleri için dönüşüm değeri aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır;

$$\alpha = \frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_\infty} \quad (4.4)$$

W_0 : Numunenin tepkime başlangıcındaki ağırlığı,

W_t : Numunenin t anındaki ağırlığı,

W_∞ : Numunenin tepkime sonundaki ağırlığı.

(4.1), (4.2) ve (4.3) numaralı eşitlikler birleştirilirse,

$$\frac{d\alpha/dt}{f(\alpha)} = \left(\frac{A}{b}\right) \cdot \exp\left(\frac{-E}{R.T}\right) \quad (4.5)$$

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

$$\ln\left[\frac{d\alpha/dt}{f(\alpha)}\right] = \ln\left[\frac{A}{b}\right] - \left[\frac{E}{R.T}\right] \quad (4.6)$$

Lineerleştirilmiş (4.6) eşitliği, kinetik değişkenleri hesaplamak amacıyla birçok araştırmacı tarafından, farklı $f(\alpha)$ fonksiyonları kabul edilerek kullanılmıştır [57-61].

(4.6) 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.

TG eğrilerinden kinetik değişkenleri elde etmek üzere çeşitli araştırmacılar tarafından geliştirilmiş olan altı farklı yöntem aşağıda özetlenmiştir.

4.1 Coats-Redfern Yöntemi

Bu integral yöntemde,



denklemini uyarınca gerçekleşen bir katı faz bozunma tepkimesine ilişkin, A maddesinin ayrışma hızı, (4.8) kinetik eşitliği ile ifade edilmiştir.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot (1 - \alpha)^n \quad (4.8)$$

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (4.9)$$

n = Tepkime mertebesi

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

1. $n \neq 1$ için;

$$\log\left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{(1-n).T^2}\right] = \log\left[\frac{A.R}{b.E}\right] - \left[\frac{E}{2.303.R.T}\right] \quad (4.10)$$

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 logA değeri hesaplanabilmektedir.

2. n=1 için;

$$\log \left[-\log \frac{(1-\alpha)}{T^2} \right] = \log \left[\frac{A.R}{b.E} \right] - \left[\frac{E}{2.303.R.T} \right] \quad (4.11)$$

1/T’ye karşılık $\log \left[-\log \frac{(1-\alpha)}{T^2} \right]$ 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 [58].

4.2 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 sıcaklığı ve lineer olarak değişen ortam sıcaklığına (T) bağlı bir θ değişkeni tanımlanmıştır:

$$\theta = T - T_s \quad (4.12)$$

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:

$$\ln(-\ln(1-\alpha)) = \left[\frac{E}{R.T_s^2} \right] \cdot \Theta + C \quad (4.13)$$

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

n≠1 için aşağıdaki eşitlik türetilmiştir:

$$\ln \left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{(1-n)} \right] = \left[\frac{E}{R.T_s^2} \right] \cdot \Theta + C \quad (4.14)$$

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 [59].

4.3 Dharwadkar-Karkhanavala Yöntemi

Dharwadkar ve Karkhanavala [62], 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:

$$\ln(-\ln(1 - \alpha)) = \frac{E}{R.T_i^2} \cdot \left[\frac{100}{T_f - T_i} \right] \cdot \Theta + C \quad (4.15)$$

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:

$$E = \text{Eğim} \frac{(T_f - T_i)}{100} \cdot R \cdot T_i^2 \quad (4.16)$$

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

4.4 Zsako Tarafından Düzenlenmiş Doyle Yöntemi

Sıcaklığın lineer bir hızla arttığı dinamik sistemlerdeki sıcaklık değişimi, zamanın fonksiyonu olarak (4.3) eşitliği ile ifade edilebilmektedir. Bu sistemlerde, ağırlık değişimi veya dönüşüm, zamanın veya sıcaklığın fonksiyonu olarak ifade edilmektedir; (4.1) eşitliğinde, dönüşüm, zamanın bir fonksiyonu olarak aşağıdaki şekle dönüştürülebilmektedir [63, 64]:

$$\frac{d\alpha}{dT/b} = k \cdot f(\alpha) \quad (4.17)$$

(4.3) eşitliği (4.17) eşitliğinde yerine konur ve gerekli düzenleme yapılırsa:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{b} e^{-\frac{E}{R.T}}.dT \quad (4.18)$$

eşitliği elde edilir. İntegral yöntemlerde, eşitliklerin integre edilmiş hali kullanıldığından, (4.18) eşitliği aşağıdaki gibi düzenlenebilir:

$$g(\alpha) = \frac{A.E}{b.R}.P(x) \quad (4.19)$$

Burada, $g(\alpha)$ dönüşüm fonksiyonunun integralidir ve (4.20) eşitliği ile ifade edilebilmektedir.

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} \quad (4.20)$$

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

$$P(x) = \int_x^\infty \frac{e^{-U}}{U^2} . dU \quad (4.21)$$

$P(x)$ eksponansiyel integralinin kesin bir çözümü yoktur. Doyle, aşağıdaki ampirik ifade ile bu integralin hesaplanabileceğini göstermiştir [57]:

$$P(x) = e^{-x} . \frac{1}{x.(x+2)} \quad x = \frac{E}{R.T} \quad (4.22)$$

(4.22) eşitliğinin, $x=E/R.T$ 'nin 10-50 arasındaki değerleri için mükemmel sonuçlar verdiği saptanmıştır [57]. $P(x)$ integralinin hesaplanabilmesi için verilen ve daha iyi yaklaşım sağlayan diğer bir ampirik eşitlik de (4.23) eşitliğindeki gibidir [65]; bu eşitlik Zsako tarafından kullanılmıştır [63].

$$P(x) = \frac{e^{-x}}{(x+2).(x-d)} \quad \left[d = \frac{16}{x^2 - 4.x + 84} \right] \quad (4.23)$$

(4.19) eşitliği logaritması alınarak lineerleştirilebilmektedir.

$$\log g(\alpha) = \log \frac{A.E}{R.b} + \log P(x) \quad (4.24)$$

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

$$B = \log \frac{A.E}{R.b} = \log g(\alpha) - \log P(x) \quad (4.25)$$

TG eğrisi üzerinde seçilen her iki nokta için, (4.25) eşitliği kullanılarak belirlenen “B” değerleri (4.26) ve (4.27) eşitliklerinde yerine konularak, standart sapma değerleri hesaplanabilmektedir [63, 64].

$$\delta = \left[\frac{\sum (B_i - B)^2}{M} \right]^{1/2} \quad (4.26)$$

$$D = \left[\frac{\sum (B_i - B)^2}{M \cdot B^2} \right]^{1/2} \quad (4.27)$$

B_i : TG eğrisinin herhangi bir noktası için hesaplanan değer,

B : B_i değerlerinin aritmetik ortalaması ve

M : Kullanılan deneysel veri sayısıdır.

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

$$B = \log \frac{A \cdot E}{R \cdot b} \quad (4.28)$$

Frekans faktörü ise;

$$\log A = B + \log(R \cdot b) - \log E \quad (4.29)$$

eşitliklerinden yararlanılarak hesaplanmaktadır [63, 64].

4.5 MacCallum-Tanner Yöntemi

$$\log \left[\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{1-n} \right] = \log \left[\frac{A \cdot E}{b \cdot R} \right] - 0.483 \cdot E^{0.435} - \frac{(0.449 + 0.217 \cdot E) \cdot 1000}{T} \quad (4.30)$$

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 $\log A$ değeri hesaplanır [66].

4.6 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.

$$\ln \left[\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{1-n} \right] = \ln \left[\frac{A}{b} \cdot \left[\frac{0.368}{T_s} \right]^{\frac{E}{R T_s}} \cdot \left[\frac{E}{R T_s} \right]^{-1} \right] + \left[\frac{E}{R T_s} + 1 \right] \cdot \ln T \quad (4.31)$$

Uygun “n” değeri seçilerek, $\ln T$ ’ ye karşılık $\ln \left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{1-n} \right]$ grafiği çizildiğinde, eğimi $\left[\frac{E}{R \cdot T_s} + 1 \right]$ ve kayımı $\ln \left[\frac{A}{b} \cdot \left[\frac{0.368}{T_s} \right]^{\frac{E}{R \cdot T_s}} \cdot \left[\frac{E}{R \cdot T_s} \right]^{-1} \right]$ olan bir doğru elde edilmektedir [67].

4.7 Kömür-Biyokütle Karışımlarının Yanma Kinetiği Konusunda Yapılmış Çalışmalar

Bu bölümde, çeşitli kömür ve biyokütle karışımlarının yanma kinetiğini anlamaya yönelik yapılmış çalışmalar ve elde edilen sonuçlar özetlenmiştir. Bu çalışmalarda, termogravimetrik analiz uygulanarak elde edilen deneysel veriler kinetik parametrelerin hesaplanması için kullanılmıştır.

Gil ve çalışma arkadaşları [42], kömürün, çam talaşının ve kömür-çam talaşı karışımlarının yanma davranışlarını ve kinetiğini 15 K/dak ısıtma hızında termogravimetrik analiz ile incelemişlerdir. Hazırlanan karışımlara çam talaşı ağırlıkça %5, %10, %20, %50 oranında katılmıştır. Çam talaşının yanması sırasında 473-633 K arasında uçucu çıkışı ve yanması, 633-763 K arasında yarıkok yanması olmak üzere iki bölge; kömürün yanmasında ise 588-888 K arasında tek bir bölge gözlemlenmiştir. Deneysel verileri kullanarak kinetik parametreleri hesaplamak için Coats-Redfern yöntemi kullanılmıştır. Araştırmacılar, deneysel sonuçların beklenen davranımlardan fazla farklılık göstermediği ve bu nedenle kömür ile çam talaşı arasında önemli ölçüde bir etkileşimin olmadığı sonucuna varmışlardır.

Kömür ile ağırlıkça yüzdesi $\leq$ %10 olan iki farklı kanalizasyon atığından oluşan karışımların yanma kinetiği, farklı koşullarda gerçekleştirilen termogravimetrik analizler sonucu elde edilen veriler yardımıyla incelenmiştir. Deneyler dört farklı ısıtma hızında (5, 10, 25 ve 40 K/dak) gerçekleştirilmiştir. İzotermal olmayan koşullarda elde edilen deneysel veriler kullanılarak hesaplanan kinetik parametrelere göre, kömürün yanma tepkimesine ait aktivasyon enerjisinin biyokütle numuneleri ile kömür-biyokütle karışımlardan daha düşük olduğu; karışımların kinetik özelliklerinin ise biyokütle oranlarının düşük olması nedeniyle, kömürün kinetik özelliklerine benzerlik gösterdiği belirlenmiştir [68].

Çeşitli meyve kabukları ile yemek artıklarından oluşan ve ağırlıkça içeriği; ay çekirdeği kabuğu %20, portakal kabuğu %10, makarna atıkları %8, ananas kabuğu

%8, kavun kabuğu %15, fıstık kabuğu %20, yumurta kabuğu %19 olan karışımın antrasit kömürü ile birlikte yakılması, oksijen atmosferinde, 10 K/dak ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Kömür-biyokütle karışımının yanma tepkimelerine ait aktivasyon enerjisi ve frekans çarpanı değerleri deneysel TG verileri kullanılarak hesaplanmıştır. Deneyler sonucunda kömür-biyokütle karışımının üç farklı sıcaklık bölgesinde (511-601, 711-751 ve 821-971 K) farklı yanma davranımları gösterdiği ve kinetik parametrelerin de bu bölgelere göre değiştiği tespit edilmiştir. Bu bölgelere göre sırasıyla aktivasyon enerjileri 21,378, 37,319 ve 47,330 kJ/mol, frekans çarpanları 0,653, 11,659 ve 49,113 dak^{-1} olarak bulunmuştur [69].

Wang ve çalışma arkadaşları [70], buğday samanı ve bitümlü kömür karışımlarının yanma kinetiğini termogravimetrik analiz tekniği ile incelemişlerdir. Ağırlıkça %89, %92, %95 oranlarında buğday samanı içeren karışımların yakılması 15 K/dak ısıtma hızında ve oksijen atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Karışımlar için elde edilen TG eğrilerinde iki farklı ağırlık kayıp bölgesi belirlenmiş ve bu bölgelere ait kinetik parametreler hesaplanmıştır. Gözlenen düşük sıcaklık bölgesi uçucu çıkışı ve yanmasını, yüksek sıcaklık bölgesi ise yarıkok yanmasını temsil etmektedir. Yarıkok yanmasına ait aktivasyon enerjisinin uçucu yanmasına ait olan değerden daha yüksek olduğu ve karışımdaki biyokütle oranı arttıkça her iki bölgede de aktivasyon enerjisinin arttığı belirlenmiştir.

Farklı kanalizasyon atıkları ile bitümlü kömür kullanılarak hazırlanan karışımlar, 10 K/dak ısıtma hızında yakılmıştır. Kanalizasyon atıklarının karışımlardaki oranları ağırlıkça %10 ve %50 olarak seçilmiştir. Karışımdaki ağırlıkça %10 atık varlığının kömürün yanmasını çok etkilemediği ve tek bir ağırlık kayıp bölgesi gösterdiği; ağırlıkça %50 atık içeren karışımların ise iki ağırlık kayıp bölgesi gösterdiği belirlenmiştir. Karışımların yanma tepkimesine ait kinetik parametrelerin (aktivasyon enerjisi ve frekans çarpanı), düşük sıcaklık bölgesinde ($T < 623\text{K}$) biyokütlenin, yüksek sıcaklık bölgesinde ($T > 623\text{K}$) ise kömürün yanma tepkimesine ait kinetik parametrelere yakın olduğu bulunmuştur [71].

Pilot ölçekte sabit yataklı bir yakıcıda bambu ve pirinç kabuğunun kömür ile birlikte yakılması çalışmasında, farklı parametrelerin (nem içeriği, biyokütle karışım oranı, tanecik boyutu) karışımların yanma davranımlarına olan etkileri incelenmiştir. Tanecik boyutunun bambu ve pirinç kabuğu için 100-300 μm , kömür numunesi için 75-106 μm aralığında değişmesinin uçucu maddenin ve yarıkokun yanma hızında

önemli bir değişikliğe neden olmadığı, yanma tepkimesini kimyasal kinetiğın kontrol ettiğı sonucuna varılmıştır. Ayrıca bu çalışmada, kullanılan kömüre kıyasla daha düşük ısı değere sahip olan pirinç kabuğı ile bambunun katkısından dolayı tutuşma sıcaklıklarının düşüş gösterdiği ve karışımındaki biyokütle oranı arttırıldığında karbonmonoksit (CO), karbondioksit (CO₂), azot oksit (NO_x) ve kükürt oksit (SO_x) emisyonlarında azalma olduğu tespit edilmiştir [72].

5. DENEYSEL ÇALIŞMA VE SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Deneysel çalışmalarda, Çorum Bayat ve Tekirdağ Malkara bölgelerinden sağlanan linyit kömürlerinin, Bursa'dan sağlanan şeftali çekirdeği (*Prunus Persica*) ile Tokat'tan sağlanan vişne çekirdeğinin (*Prunus Cerasus*) ve bu numunelerden hazırlanan kömür-biyokütle karışımlarının yanması termogravimetrik analiz cihazında gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan kömür ve biyokütle numunelerinin yakıt özelliklerini belirlemeye yönelik analizleri de standartlara uygun olarak gerçekleştirilmiştir.

5.1 Kömür ve Biyokütle Numunelerine Uygulanan Analizler

Kömür ve biyokütle numunelerinin yakıt özelliklerini belirlemek amacıyla ısı değer ölçümleri, kısa analizleri ve elementel analizleri ASTM standartlarına [73-76] uygun olarak yapılmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 5.1'de özetlenmiştir.

Kömür ve biyokütle numunelerinin ısı değer analizleri Şekil 5.1'de görülen Janke&Kunkel marka IKA-C7000 model kalorimetre cihazında gerçekleştirilmiştir. Çizelge 5.1'de verilen sonuçlar incelendiğinde vişne çekirdeğinin üst ısı değerinin diğer numunelere kıyasla biraz daha yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 5.1: Isıl değer analizinde kullanılan kalorimetre cihazı.

Çorum Bayat kömürü, şeftali çekirdeği ve vişne çekirdeği numunelerinin nem içeriklerinin birbirine yakın olduğu, Tekirdağ Malkara kömürünün ise bu numunelere kıyasla oldukça fazla miktarda nem içerdiği görülmektedir. Şeftali çekirdeği ve vişne çekirdeği numunelerinin uçucu madde miktarı kömürlerinkine göre daha yüksek iken, sabit karbon miktarı kömürlerinkinden daha düşüktür. Kül oranları kıyaslandığında, kömür numunelerinin biyokütle numunelerine göre daha fazla kül oluşumuna neden oldukları görülmektedir.

Çizelge 5.1: Kömür ve biyokütle numunelerinin kısa analiz sonuçları ve üst ısı değerleri.

Kısa Analiz	ÇBK ^a	TMK ^b	ŞÇ ^c	VÇ ^d
Nem(%)	7,50	22,50	5,00	3,75
Uçucu Madde (%)	35,00	43,75	82,50	82,00
(orijinal madde)				
Uçucu Madde (%)	37,84	56,45	86,88	85,19
(kuru temel)				
Sabit Karbon (%)	28,25	20,00	12,25	12,75
(orijinal madde)				
Sabit Karbon (%)	30,54	25,81	12,90	13,25
(kuru temel)				
Kül (%)	29,25	13,75	0,21	1,50
(orijinal madde)				
Kül (%)	31,62	17,74	0,22	1,56
(kuru temel)				
Üst Isıl Değer	20,51	18,18	19,64	21,65
(MJ/kg,)				

^a ÇBK : Çorum Bayat Kömürü

^b TMK : Tekirdağ Malkara Kömürü

^c ŞÇ : Şeftali Çekirdeği

^d VÇ : Vişne Çekirdeği

Numunelerin elementel analizleri Leco TruSpec CHN model elementel analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiş ve C, H, N, 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 5.2'de verilmiştir. Sonuçlar karşılaştırıldığında, kömür ve biyokütle numunelerinin karbon içeriklerinin birbirine yakın olduğu, oksijen ve hidrojen içeriğinin biyokütle numunelerinde, kükürt içeriğinin ise kömür numunelerinde daha yüksek olduğu görülmüştür.

Çizelge 5.2 : Kömür ve biyokütle numunelerinin elementel analiz sonuçları.

Numuneler		Elementel Analiz				
		C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	S (%)
Kömür Numuneleri	ÇBK	59,88	4,05	2,97	1,38	2,47
	TMK	54,70	4,71	23,22	1,44	2,18
Biyokütle Numuneleri	ŞÇ	52,79	6,20	40,17	0,42	0,20
	VÇ	54,32	7,03	33,97	2,70	0,48

5.2 Yanma Deneyleri

Numunelerin yanma deneyleri Şekil 5.2’de görülen TA marka SDT Q600 model termal analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Pt-Pt/Rh ısı çiftine sahip cihazın çalışma sıcaklık aralığı, ortam sıcaklığından 1773 K’e kadardır. Numunelerin konulduğu platin kapların hacmi 40 µL’dir.

Kömür-biyokütle karışımları, kömür numunelerine ağırlıkça %5, %15, %25 oranlarında biyokütle numuneleri ilave edilerek hazırlanmıştır. Orijinal kömür ve biyokütle numuneleri ile bunlardan hazırlanan kömür-biyokütle karışımları kuru hava atmosferinde yakılmıştır. Yanma deneylerinde, numuneler 10 K/dak ısıtma hızıyla ortam sıcaklığından 1173K’e kadar ısıtılmış ve ağırlık sabit kalıncaya kadar bu sıcaklıkta bekletilmiştir. Deney süresince sisteme sabit debide (100 ml/dak) kuru hava beslenmiştir.



Şekil 5.2: Termal analiz cihazı.

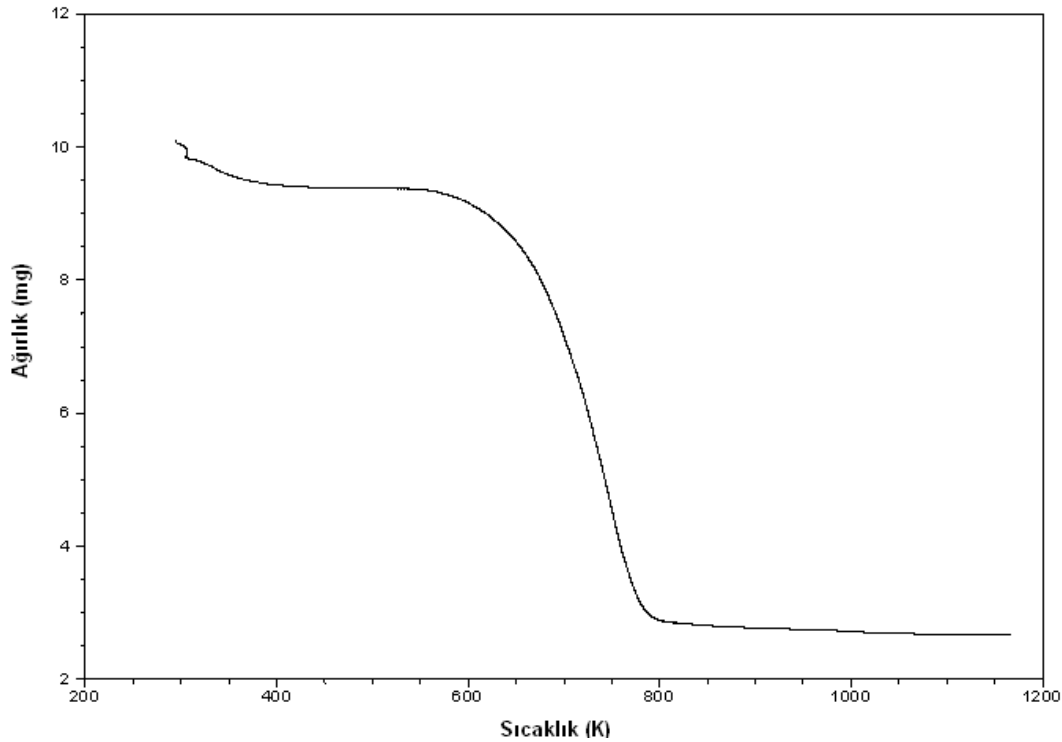
5.3 Sonuçların Değerlendirilmesi

5.3.1 Yanma eğrilerinin değerlendirilmesi

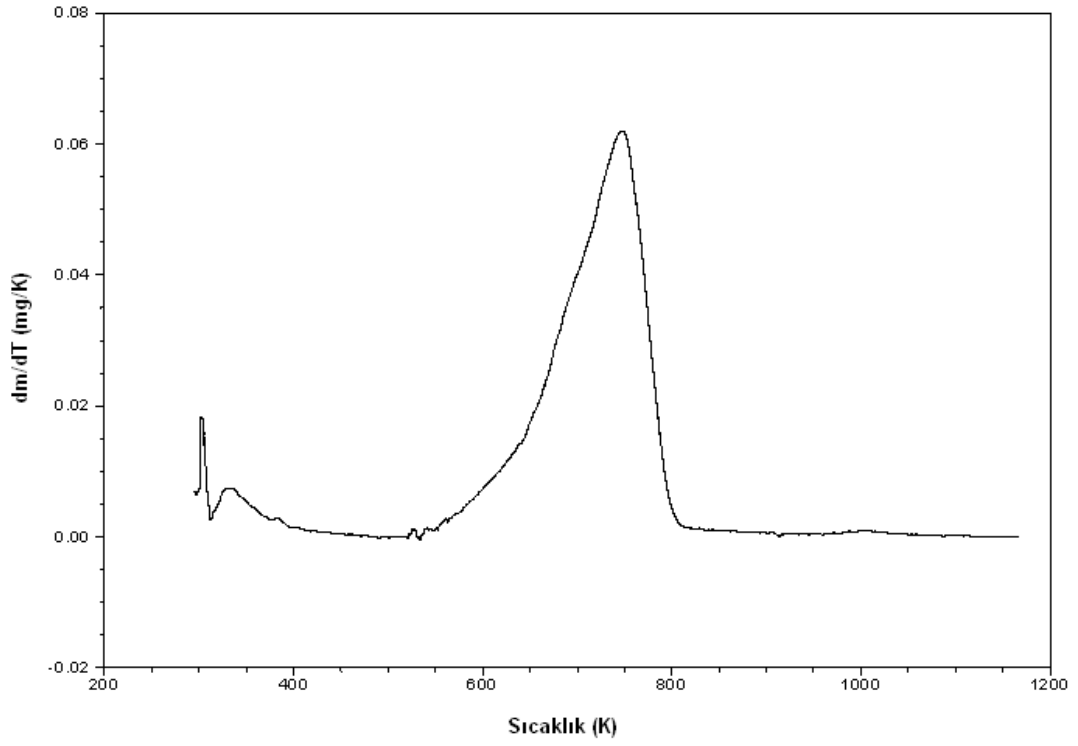
5.3.1.1 Kömür numunelerinin yanma eğrilerinin değerlendirilmesi

Çorum Bayat ve Tekirdağ Malkara kömürlerinin termogravimetrik analiz cihazında kuru hava atmosferinde yanması sonucunda elde edilen TG, DTG ve DTA eğrileri Şekil 5.3-5.8’de, bu eğrilerden belirlenen yanma özellikleri ise Çizelge 5.3’de verilmiştir.

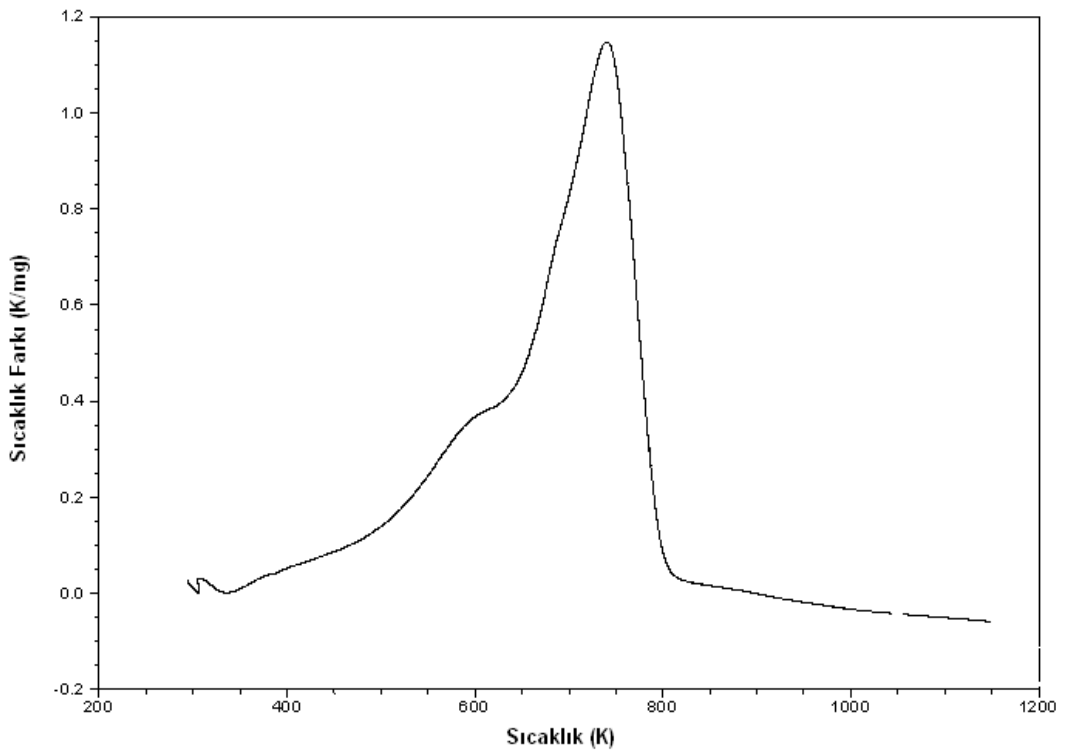
Kömür numunelerinin yanması sonucu elde edilen TG eğrileri incelendiğinde, Çorum Bayat kömürünün iki farklı ağırlık kayıp bölgesine (Şekil 5.3), Tekirdağ Malkara kömürünün ise üç farklı ağırlık kayıp bölgesine (Şekil 5.6) sahip olduğu görülmektedir. Kömür numunesi kuru hava atmosferinde yanarken gerçekleşen ağırlık kayıp hızının sıcaklık ile değişimini gösteren DTG eğrilerinde de, Çorum Bayat Kömürünün iki pik (Şekil 5.4), Tekirdağ Malkara kömürünün ise üç pik (Şekil 5.7) gösterdiği görülmektedir.



Şekil 5.3: Çorum Bayat kömürünün kuru hava atmosferinde yanmasına ait TG eğrisi.



Şekil 5.4: Çorum Bayat kömürünün kuru hava atmosferinde yanmasına ait DTG eğrisi.



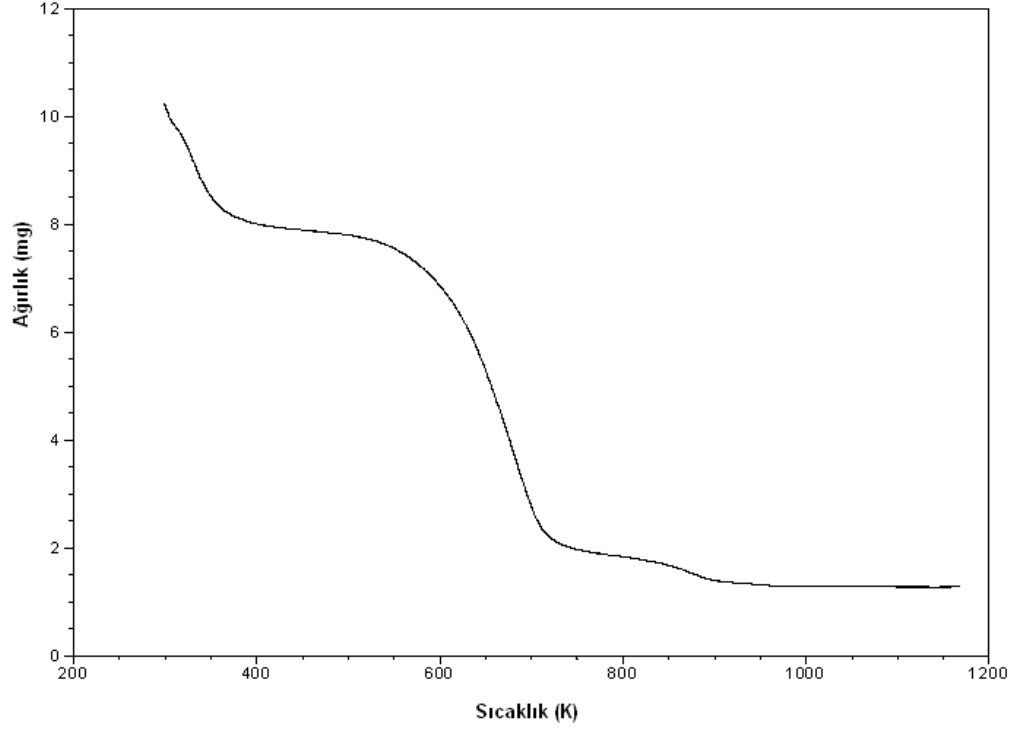
Şekil 5.5: Çorum Bayat kömürünün kuru hava atmosferinde yanmasına ait DTA eğrisi.

DTG eğrilerinde görülen ilk pik nem çıkışını temsil etmektedir. Nem çıkışı, Çorum Bayat kömürü için 380 K'de, Tekirdağ Malkara kömürü için 400 K'de tamamlanmıştır. TG eğrilerinde nem çıkışı sonucu meydana gelen ağırlık azalması, DTG eğrilerinde ise sıcaklığa bağlı olarak nem çıkışından kaynaklanan ağırlık kayıp hızındaki değişim görülmektedir. Nem çıkışını temsil eden endotermik pik, Çorum Bayat kömürüne ait DTA eğrisinde belirgin değilken (Şekil 5.5), nem içeriği Çorum Bayat kömürünün nem içeriğinin yaklaşık üç katı olan Tekirdağ Malkara kömürüne ait DTA eğrisinde belirgin olarak görülmektedir (Şekil 5.8).

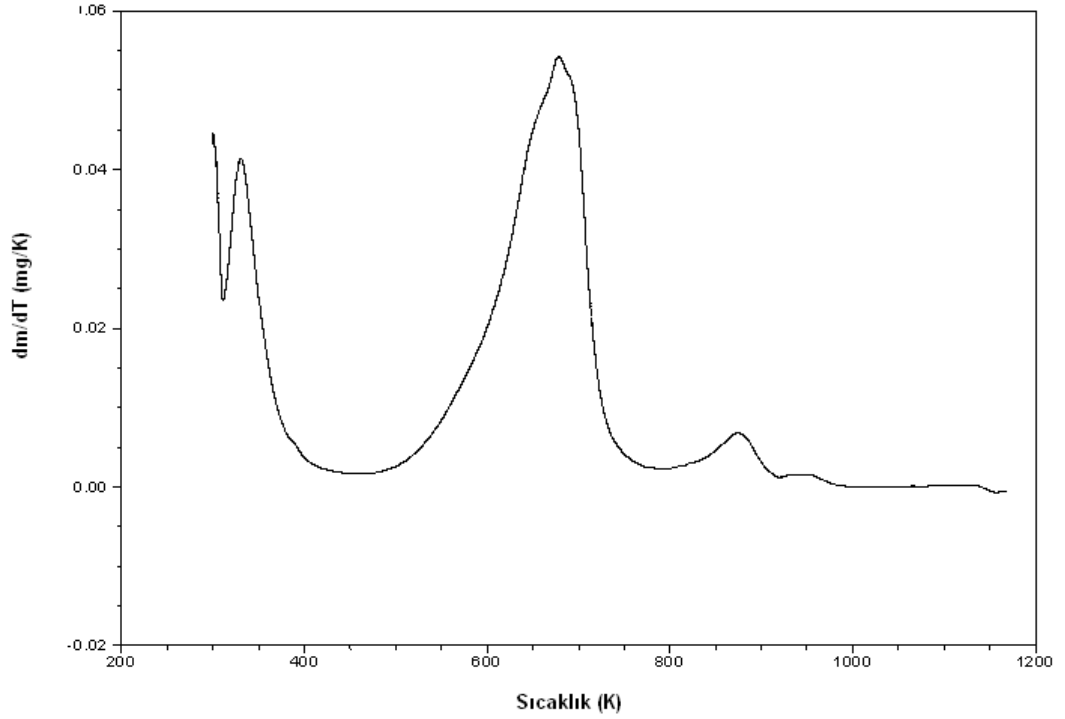
Nem çıkışından kaynaklanan ilk ağırlık kaybından sonra, ya hiç ya da çok az bir ağırlık kaybının olduğu yataya yakın kısa bir platonun ardından esas olarak kömürün yanmasını karakterize eden hızlı bir ağırlık kaybının başladığı görülmektedir (Şekil 5.3, Şekil 5.6). Çorum Bayat kömürünün DTG ve DTA eğrilerinde (Şekil 5.4, Şekil 5.5) ise kömürün yanmasını temsil eden büyük tek bir pik görülmektedir. Bu durum kömürün uçucu maddesinin ve yarıkokunun eşzamanlı olarak yandığını göstermektedir.

Tekirdağ Malkara kömürünün DTG ve DTA eğrilerinde Çorum Bayat kömüründen farklı olarak görülen küçük üçüncü pik yarıkokun yanmasını temsil etmektedir. Tekirdağ Malkara kömürünün uçucu madde içeriğinin Çorum Bayat kömürünün uçucu madde içeriğinden daha fazla olması, DTG ve DTA eğrilerinde esas olarak uçucu madde yanmasını temsil eden birinci ekzotermik pikin ayrı olarak görülmesine neden olmuştur.

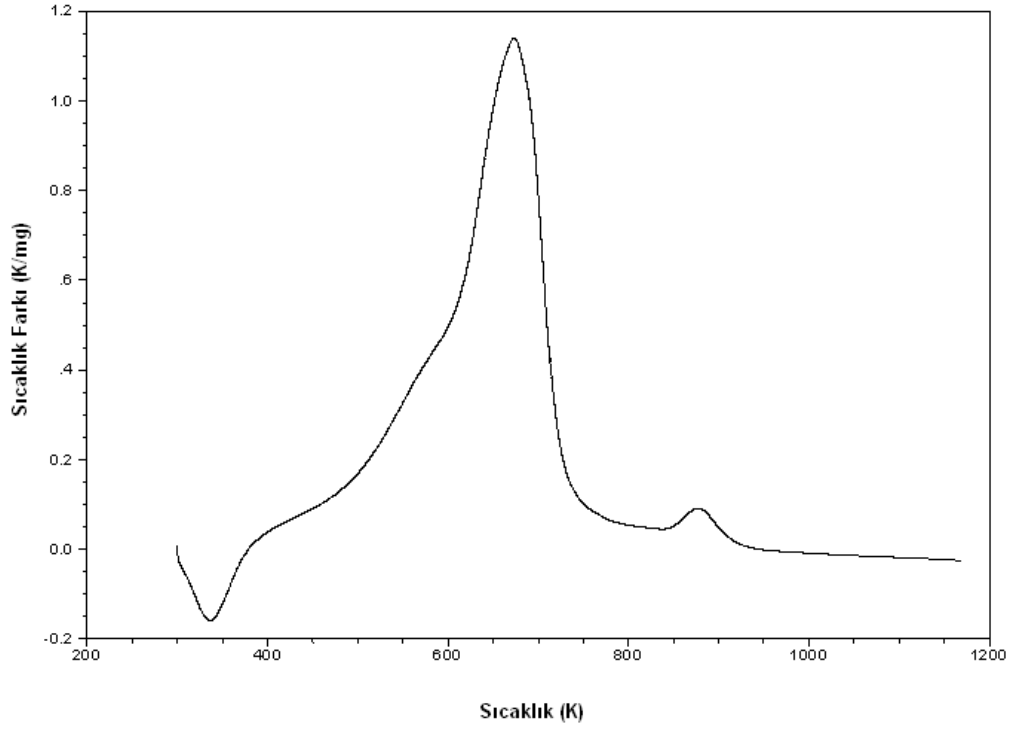
Tekirdağ Malkara kömürü için DTA eğrisinde yanmayı karakterize eden ilk ekzotermik pikin başlangıç ve bitiş sıcaklıkları sırasıyla 531 K ve 750 K olarak, ikinci pikin başlangıç ve bitiş sıcaklıkları 830 K ve 910 K olarak belirlenmiştir. Çorum Bayat kömürüne ait DTA eğrisinde ise tek ekzotermik pikin başlangıç ve bitiş sıcaklıklarının 540 K ve 810 K olduğu görülmektedir.



Şekil 5.6: Tekirdağ Malkara kömürünün kuru hava atmosferinde yanmasına ait TG eğrisi.



Şekil 5.7: Tekirdağ Malkara kömürünün kuru hava atmosferinde yanmasına ait DTG eğrisi.



Şekil 5.8: Tekirdağ Malkara kömürünün kuru hava atmosferinde yanmasına ait DTA eğrisi.

Çizelge 5.3: Çorum Bayat ve Tekirdağ Malkara kömürlerinin yanma özellikleri.

Numune	İlk Tutuşma Sıcaklığı (K)	Yanma Süresi (dak.)	Yanma Verimi (%)	Max. Yanma Sıcaklığı (K)	Max. Ağırlık Kaybı (mg/dak)
ÇBK	540	26,96	65,04	739	0,6108
TMK	531	37,86	57,18	668	0,5313

Kömür numunelerinin ilk tutuşma sıcaklıkları DTA eğrilerinden saptanmış (Şekil 5.5 ve Şekil 5.8) ve Çizelge 5.3’de verilmiştir. DTA sonucuna göre Çorum Bayat kömürü 540 K’de, Tekirdağ Malkara kömürü 531 K’de tutuşmaktadır.

Kömürün tutuşması oldukça karmaşık bir olaydır ve basit bir tanımlı yapılamamaktadır. Genel anlamda tutuşma, yakıt ile oksitleyicinin devam edecek olan bir tepkimesinin başlatılmasını sağlayan bir adım olarak tanımlanabilir. Tutuşma genellikle görülebilen bir alevle belirlenmektedir; ancak, düşük sıcaklıkta tepkimeler çok yavaş ve alevsiz gerçekleşebilir. Bazen de, belli bir hacimdeki yanabilen maddenin ısı yayma hızının ısı kayıp etme hızını aşması, tutuşma olarak tanımlanmaktadır [40]. Kömürün tutuşma sıcaklığı yanmanın gerçekleştiği koşullara (fırın tasarımı, ısıtma şekli, tane boyutu, numune tabakasının kalınlığı, hava akım hızı, oksijen derişimi) ve kömürün özelliklerine bağlı olarak değişmektedir [9].

Kömür tanelerinin tutuşma mekanizması konusunda yapılan çalışmalarda üç tip tutuşmadan söz edilmektedir. Birincisi, kömürden çıkan uçucu maddelerin tutuşmasıyla gerçekleşen “homojen tutuşma”; ikincisi, tutuşmanın kömür yüzeyinde gerçekleştiği “heterojen tutuşma”; üçüncüsü ise, uçucu maddenin kömür tanecik yüzeyinde tutuşmasıyla gerçekleşen “hete-homojen” tutuşmadır [35, 77]. Bir kömürün tutuşma tipi, karbonizasyon derecesine, tanecik boyutuna, uçucu madde içeriğine ve ısıtma hızına bağlı olarak değişmektedir.

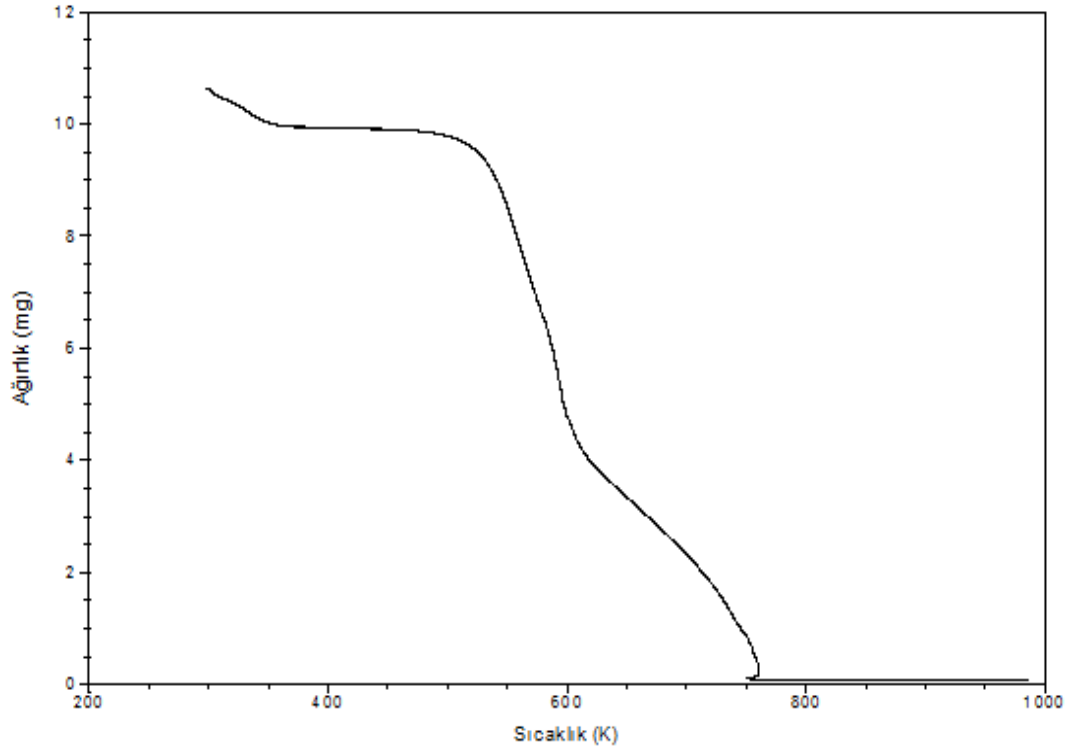
DTG eğrilerinde, yanmayı temsil eden pikin tepe noktasına karşılık gelen sıcaklık, yanmanın en yüksek hızla gerçekleştiği sıcaklıktır ve kısaca “pik sıcaklığı” olarak tanımlanmaktadır. Bu sıcaklığın düşük olması, kömürün reaktivitesinin yüksek olduğunu göstermektedir. Çorum Bayat kömürü en yüksek yanma hızı olan 0,6108 mg/dak değerine 739 K’de ulaşırken, Tekirdağ Malkara kömürü en yüksek yanma hızı olan 0,5313 mg/dak değerine 668 K’de ulaşmaktadır.

Yanma başlangıcından bitimine kadar olan ağırlık kaybı olarak tanımlanan yanma verimi Çorum Bayat kömürü için %65, Tekirdağ Malkara kömürü için %57, yanma süresi Çorum Bayat kömürü için 26,96 dakika, Tekirdağ Malkara kömürü için 37,86 dakika olarak belirlenmiştir.

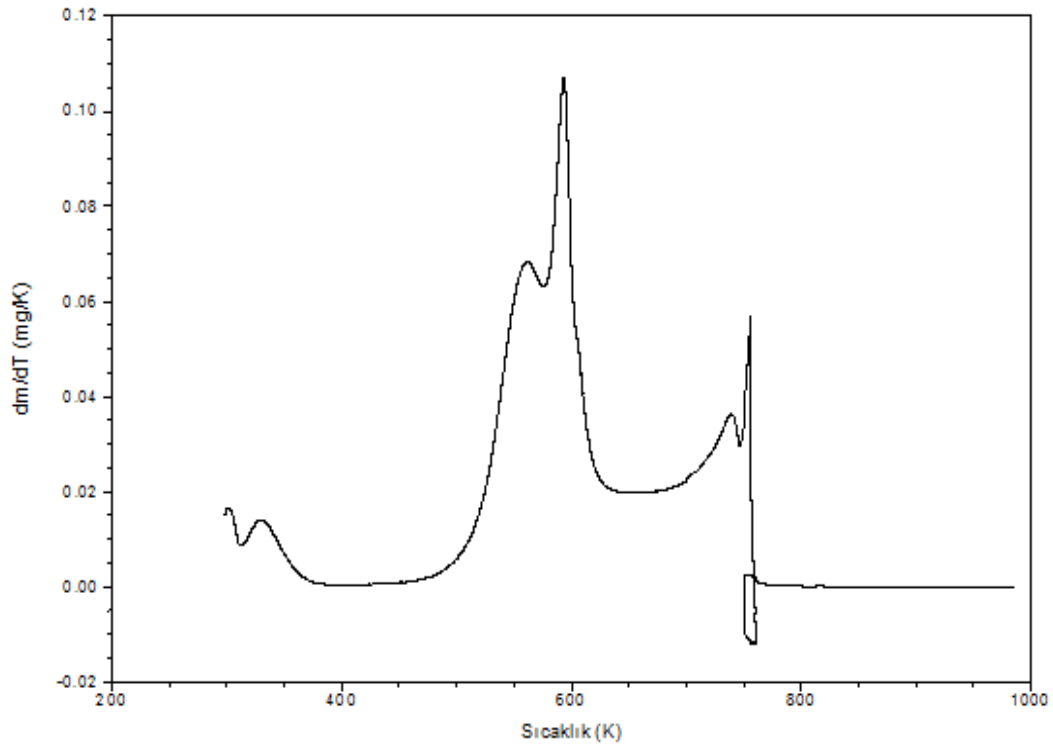
5.3.1.2 Biyokütle numunelerinin yanma eğrilerinin değerlendirilmesi

Biyokütle numuneleri olan şeftali çekirdeği ile vişne çekirdeğinin termogravimetrik analiz cihazında ve kuru hava atmosferinde yanması sonucunda elde edilen TG, DTG ve DTA eğrileri Şekil 5.9-5.14’de, bu eğrilerden belirlenen yanma özellikleri ise Çizelge 5.4’de verilmiştir.

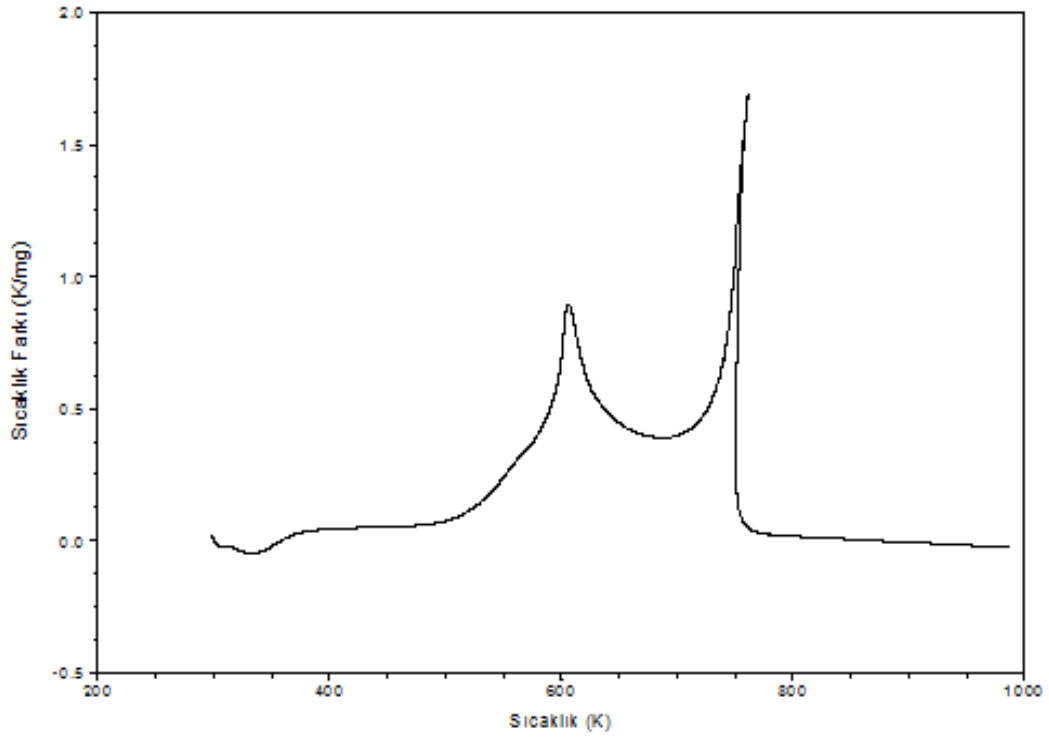
Biyokütle numunelerinin yanma deneylerine ait TG eğrileri incelendiğinde, nem çıkışından sonra yanmayı temsil eden ve eğimleri farklı olan iki ağırlık kayıp bölgesinin olduğu açıkça görülmektedir (Şekil 5.9 ve Şekil 5.12). Biyokütle numunelerinin nem içerikleri oldukça düşük olduğu için (Çizelge 5.1), sıcaklığın yükselmesiyle birlikte meydana gelen nem çıkışını temsil eden küçük bir ağırlık kaybı görülmekte ve bu kayıp şeftali çekirdeği ve vişne çekirdeği numuneleri için yaklaşık olarak ortam sıcaklığından 380 K’e kadar devam etmektedir.



Şekil 5.9: Şeftali çekirdeği numunesinin kuru hava atmosferinde yanmasına ait TG eğrisi.



Şekil 5.10: Şeftali çekirdeği numunesinin kuru hava atmosferinde yanmasına ait DTG eğrisi.



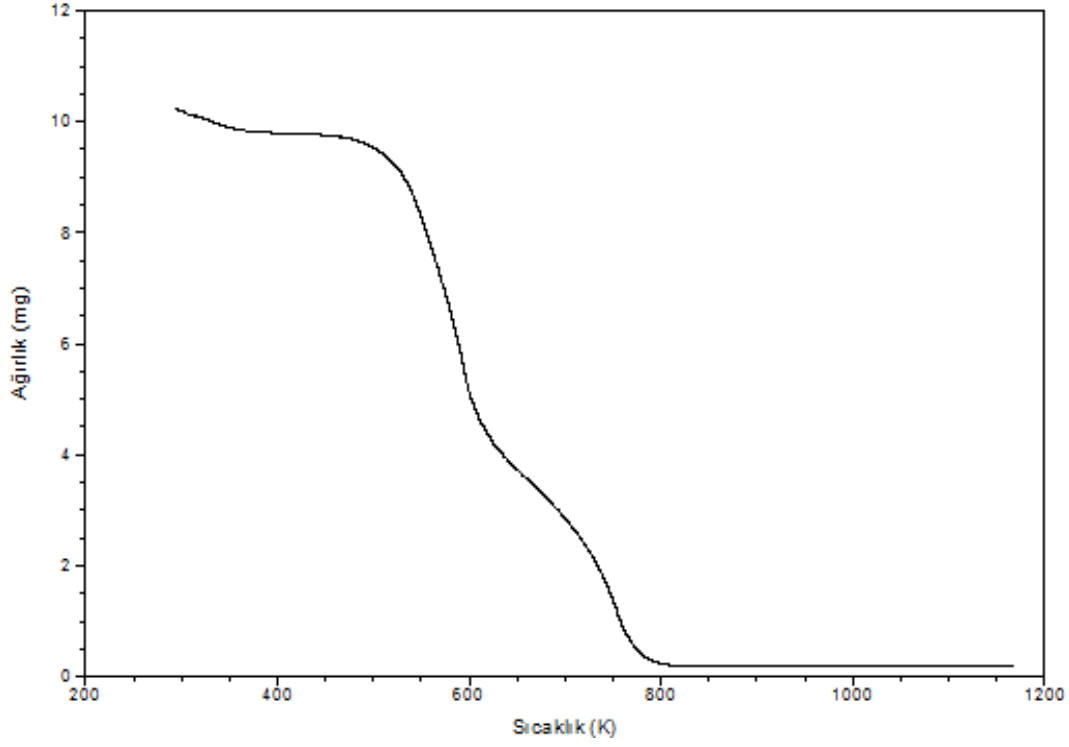
Şekil 5.11: Şeftali çekirdeği numunesinin kuru hava atmosferinde yanmasına ait DTA eğrisi.

DTG eğrilerinde, sıcaklığa bağlı olarak nem çıkışının neden olduğu ağırlık kayıp hızlarındaki değişim küçük bir pik olarak (Şekil 5.10, Şekil 5.13); DTA eğrilerinde ise nem çıkışı, onu temsil eden küçük bir endotermik pik olarak (Şekil 5.11, Şekil 5.14) görülmektedir.

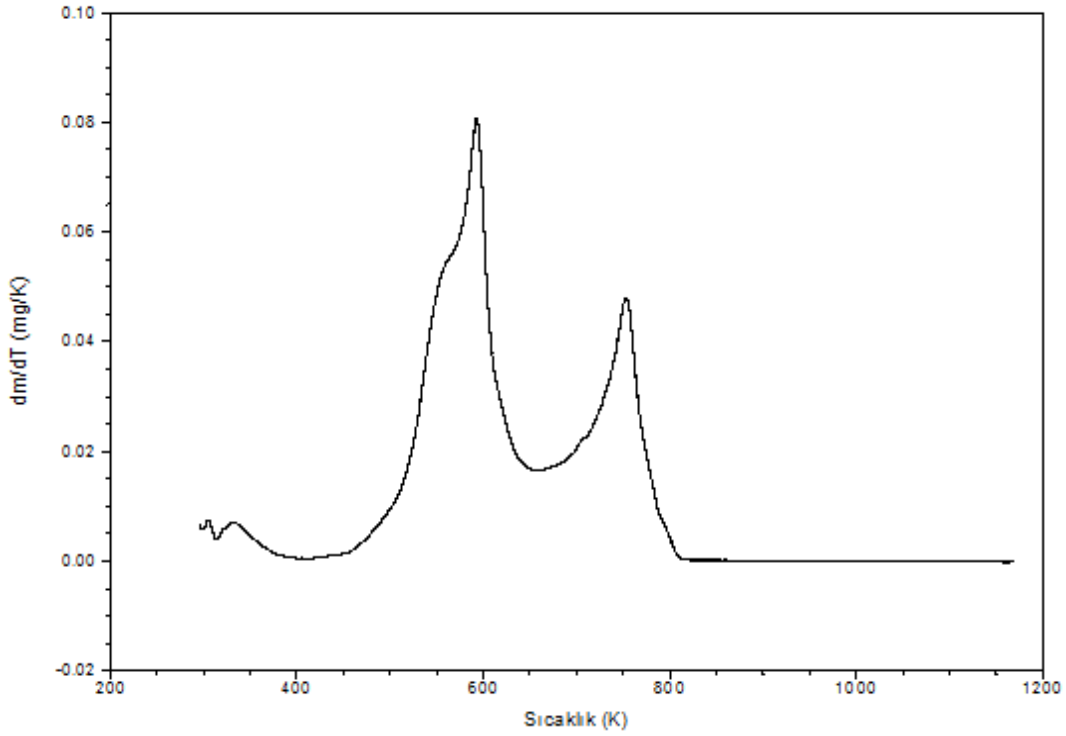
Sıcaklığın yükselmeye devam etmesi ile nem çıkışının ardından uçucu madde çıkışı başlamakta; şeftali çekirdeğinin uçucu maddesi 501 K’de, vişne çekirdeğinin uçucu maddesi ise 497 K’de tutuşmaktadır. Biyokütle numunelerinin tutuşma sıcaklıklarının kömür numunelerine kıyasla daha düşük olması, biyokütle numunelerinin daha yüksek uçucu madde içeriğine sahip olmalarından kaynaklanmaktadır.

Biyokütle numunelerinin yanmasını temsil eden farklı eğimlere sahip ikinci ve üçüncü ağırlık kayıp bölgeleri uçucu madde ve yarıkokun yanmasını karakterize etmektedir. Uçucu maddenin yanmasını karakterize eden ikinci ağırlık kayıp bölgesine ilişkin başlangıç ve bitiş sıcaklıkları, DTA eğrilerinden şeftali çekirdeği için 501 K ve 620 K, vişne çekirdeği için 497 K ve 644 K olarak belirlenmiştir (Şekil 5.11, Şekil 5.14). İkinci bölgedeki ağırlık kaybı, biyokütle numunelerinin büyük bir kısmını oluşturan hemiselülozik ve selülozik yapıların parçalanarak uçucu maddenin

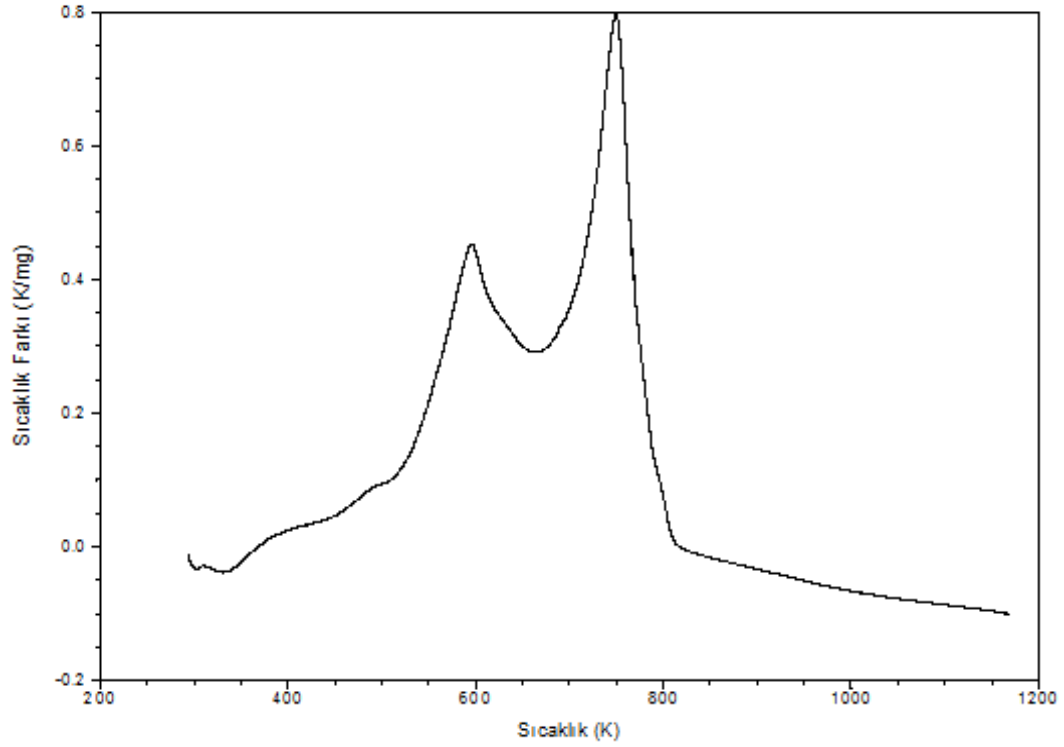
çıkışı ve eş zamanlı olarak uçucu maddenin yanabilen kısmının yanmasından kaynaklanmaktadır [78, 79].



Şekil 5.12: Vişne çekirdeği numunesinin kuru hava atmosferinde yanmasına ait TG eğrisi.



Şekil 5.13: Vişne çekirdeği numunesinin kuru hava atmosferinde yanmasına ait DTG eğrisi.



Şekil 5.14: Vişne çekirdeği numunesinin kuru hava atmosferinde yanmasına ait DTA eğrisi.

TG eğrilerinde görülen üçüncü bölgedeki ağırlık kaybı başlıca ligninden oluşan yarıkokun yanmasından kaynaklanmaktadır. Biyokütle numunelerinin DTA eğrilerinde, uçucu maddenin yanmasından sonra, şeftali çekirdeği için 620 K ve vişne çekirdeği için 644 K’de yarıkokun yanmasını temsil eden ikinci bir pikin başladığı görülmektedir. Yarıkokun yanmasını karakterize eden bu pikin bitiş sıcaklığı şeftali çekirdeği ve vişne çekirdeği için sırasıyla 755 K ve 810 K olarak belirlenmiştir.

Çizelge 5.4: Şeftali çekirdeği ve vişne çekirdeği numunelerinin yanma özellikleri.

Numune	İlk Tutuşma Sıcaklığı (K)	Yanma Süresi (dak.)	Yanma Verimi (%)	2.Bölge	2.Bölge	3.Bölge	3.Bölge
				Max. Yanma Sıcaklığı (K)	Max. Ağırlık Kaybı (mg/dak)	Max. Yanma Sıcaklığı (K)	Max. Ağırlık Kaybı (mg/dak)
ŞÇ	501	25,40	89,34	594	1,3820	759	1,2420
VÇ	497	30,68	88,00	592	0,8474	746	0,4632

Bölüm 3’de açıklandığı gibi yarıkokun yanması uçucu madde yanmasından daha yavaş gerçekleşmekte ve ağırlık kayıp hızlarındaki değişim her iki numunenin DTG eğrilerinde görülmektedir (Şekil 5.10, Şekil 5.13). Çizelge 5.4 incelendiğinde; uçucu maddenin yanmasını temsil eden ikinci bölgede şeftali çekirdeğinin 1,3820 mg/dak

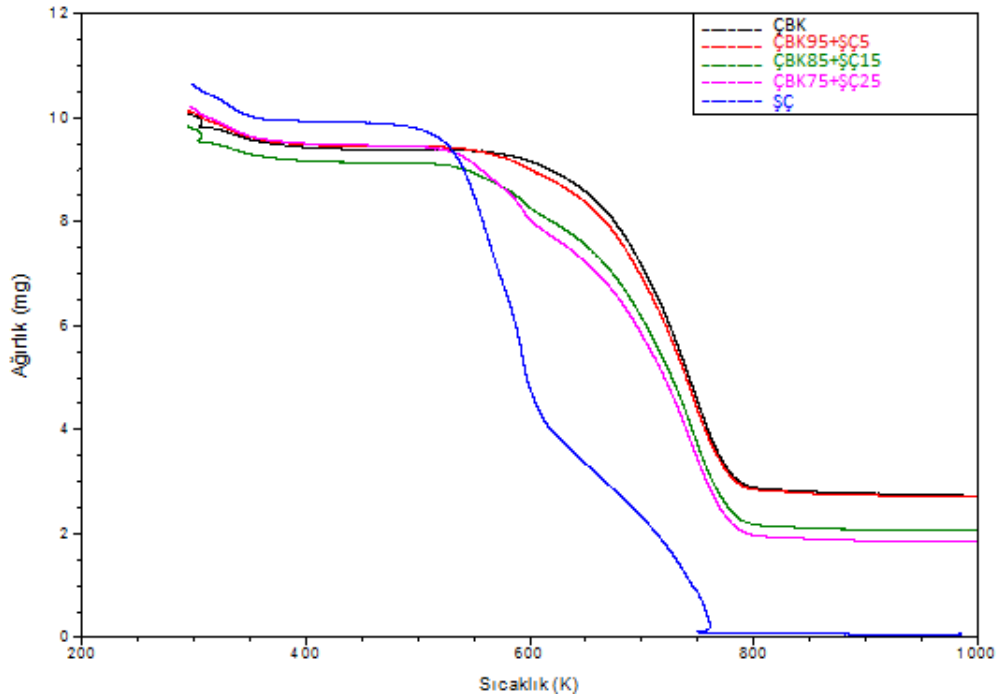
olan en yüksek yanma hızına 594 K’de, vişne çekirdeğinin 0,8474 mg/dak olan en yüksek yanma hızına 592 K’de ulaştığı; yarıkokun yanmasını temsil eden üçüncü bölgede ise şeftali çekirdeğinin 1,242 mg/dak olan en yüksek yanma hızına 759 K’de vişne çekirdeğinin 0,4632 mg/dak olan en yüksek yanma hızına 746 K’de ulaştığı görülmektedir.

Yanma verimi, şeftali çekirdeği ve vişne çekirdeği numuneleri için sırasıyla %89,34 ve %88,00 olarak hesaplanmıştır. Kömür numuneleri ile karşılaştırıldığında, biyokütle numunelerinin yanma veriminin daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum vişne çekirdeği ve şeftali çekirdeği numunelerinin kömür numunelerine kıyasla daha düşük kül ve nem içeriğine sahip olmalarından kaynaklanmaktadır.

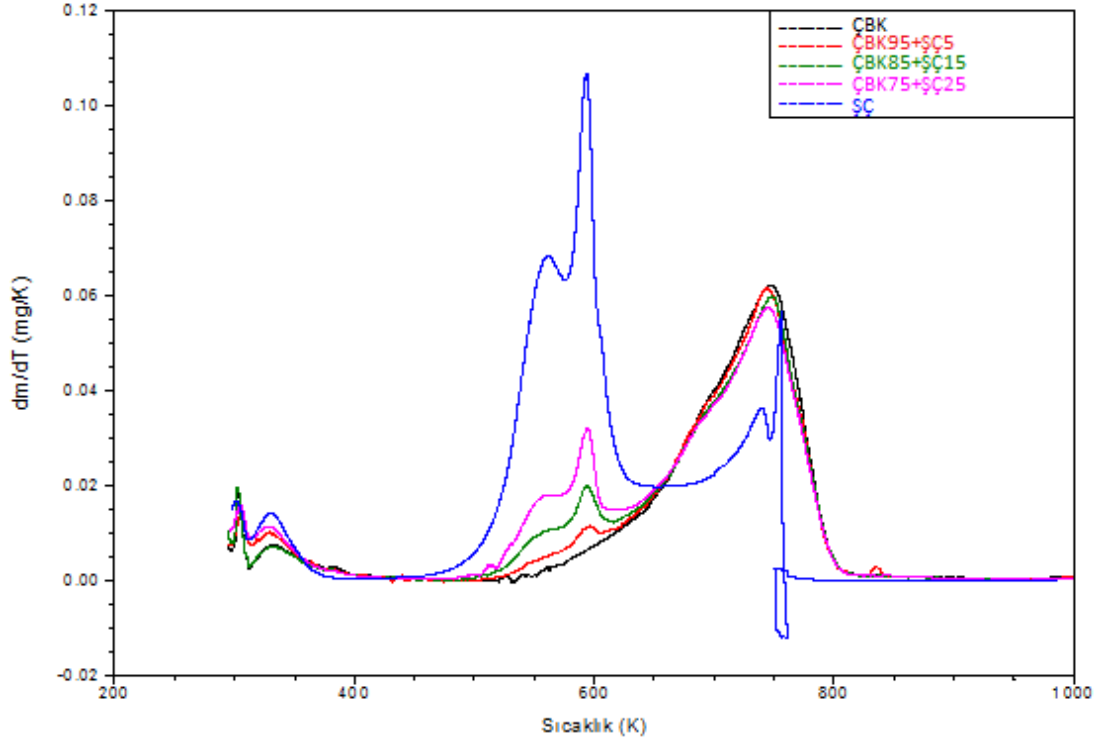
Yanma süresi şeftali çekirdeği ve vişne çekirdeği numuneleri için sırasıyla 25,4 ve 30,68 dakika olarak bulunmuştur.

5.3.1.3 Kömür-biyokütle karışımlarının yanma eğrilerinin değerlendirilmesi

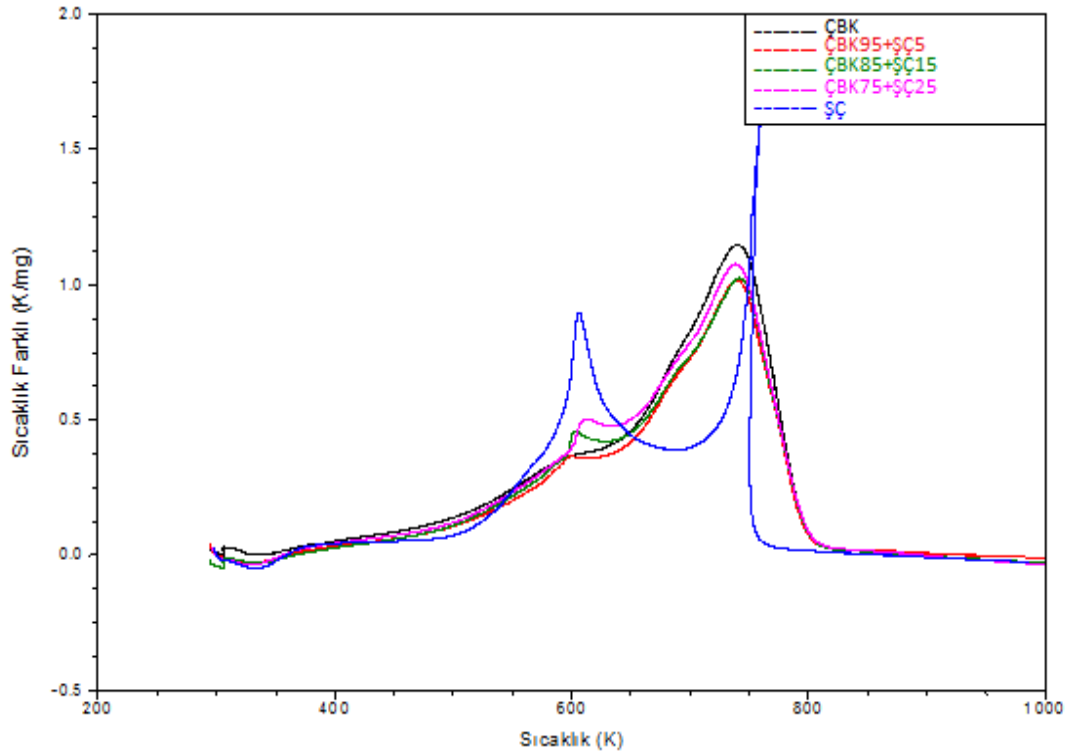
Çorum Bayat kömürüne ağırlıkça %5, %15, %25 şeftali çekirdeği ve vişne çekirdeği katılarak hazırlanan karışımların kuru hava atmosferinde yanmasına ait TG, DTG ve DTA eğrileri Şekil 5.15-Şekil 5.20’de, bu eğrilerden belirlenen yanma özellikleri ise Çizelge 5.5’ de verilmiştir.



Şekil 5.15: Çorum Bayat kömürü ile şeftali çekirdeği karışımlarının kuru hava atmosferinde yanmasına ait TG eğrileri.



Şekil 5.16: Çorum Bayat kömürü ile şeftali çekirdeği karışımlarının kuru hava atmosferinde yanmasına ait DTG eğrileri.



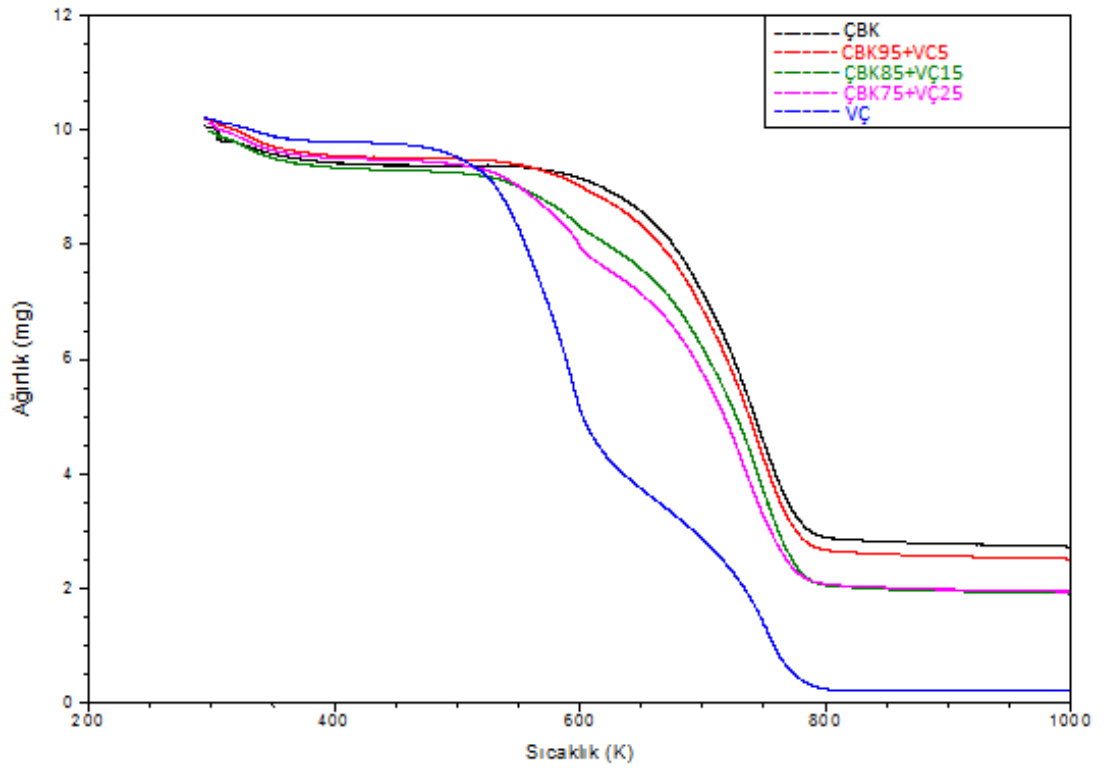
Şekil 5.17: Çorum Bayat kömürü ile şeftali çekirdeği karışımlarının kuru hava atmosferinde yanmasına ait DTA eğrileri.

Çorum Bayat kömürü ile şeftali çekirdeği ve vişne çekirdeği karışımlarının yanması sonucu elde edilen TG ve DTG eğrileri incelendiğinde, biyokütle numunelerinde olduğu gibi, TG eğrilerinde üç farklı ağırlık kayıp bölgesinin (Şekil 5.15, Şekil 5.18) ve DTG eğrilerinde bunlara karşılık gelen üç farklı pikin olduğu görülmektedir (Şekil 5.16, Şekil 5.19). Biyokütle oranı azaldıkça, karışımların yanma davranımlarının kömürün yanma davranımına yaklaştığı ve onları temsil eden eğrilerin kömür ve biyokütle numunelerini temsil eden eğrilerin arasında yer aldığı görülmektedir.

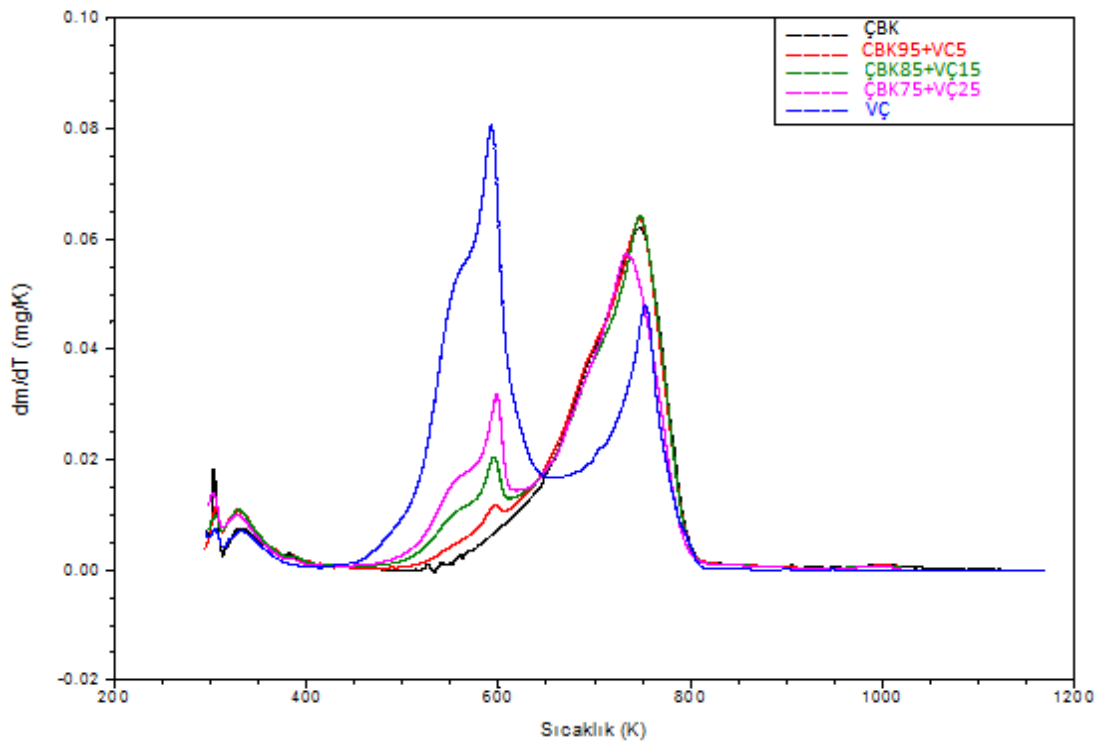
Nem çıkışını temsil eden ilk bölge ortam sıcaklığından yaklaşık 380-400 K'e kadar devam etmektedir. Çorum Bayat kömürü ve biyokütle numunelerinin nem içerikleri düşük olduğu için nem çıkışı Çorum Bayat kömürü biyokütle karışımlarının TG, DTG ve DTA eğrilerinde belirgin değildir.

Uçucu madde çıkışını ve yanmasını temsil eden ikinci bölge karışımdaki biyokütle oranından etkilenmektedir. DTG eğrileri incelendiğinde uçucu madde içeriği yüksek olan şeftali çekirdeği ve vişne çekirdeği numunelerinin Çorum Bayat kömürüne katılma oranı arttıkça, uçucu maddenin maksimum yanma hızının arttığı görülmektedir (Şekil 5.16, Şekil 5.19).

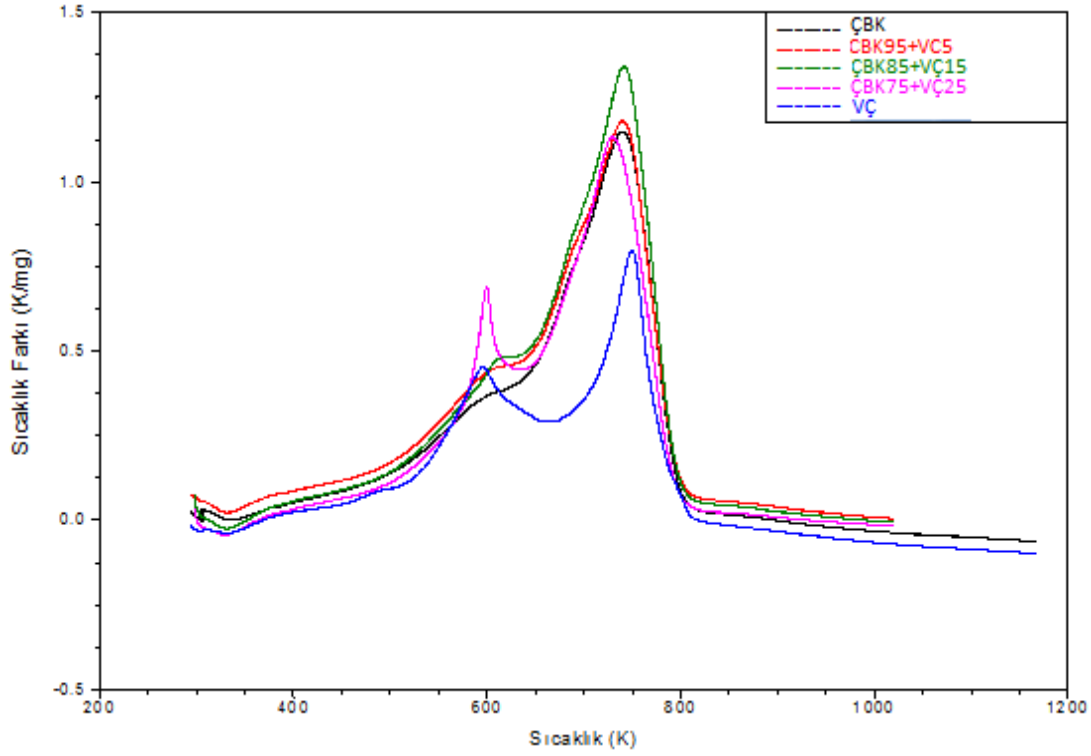
Biyokütlenin yarıkokunun yanmasını temsil eden üçüncü bölgenin, biyokütle numunelerine kıyasla kömürünkine daha yakın olduğu TG ve DTG eğrilerinden açıkça görülmektedir (Şekil 5.15, Şekil 5.18 - Şekil 5.16, Şekil 5.19). DTG eğrileri incelendiğinde, karışımdaki biyokütle oranlarının ve biyokütle türünün yanma hızını etkilediği görülmektedir. Bu bölgede Çorum Bayat kömürü ile şeftali çekirdeği karışımlarındaki şeftali çekirdeğinin miktarı arttıkça maksimum yanma hızının azaldığı ve en yüksek değerin Çorum Bayat kömürüne ait olduğu görülmektedir. Çorum Bayat kömürü ile vişne çekirdeği karışımlarında maksimum yanma hızının karışımdaki vişne çekirdeği oranının %5 ve %15 olması halinde kömür numunesiyle hemen hemen aynı olduğu; ancak, vişne çekirdeği oranının %25 olduğu karışım için daha düşük olduğu görülmektedir.



Şekil 5.18: Çorum Bayat kömürü ile vişne çekirdeği karışımlarının kuru hava atmosferinde yanmasına ait TG eğrileri.



Şekil 5.19: Çorum Bayat kömürü ile vişne çekirdeği karışımlarının kuru hava atmosferinde yanmasına ait DTG eğrileri.



Şekil 5.20: Çorum Bayat kömürü ile vişne çekirdeği karışımlarının kuru hava atmosferinde yanmasına ait DTA eğrileri.

Çizelge 5.5: Çorum Bayat kömürü ile şeftali çekirdeği ve Çorum Bayat kömürü ile vişne çekirdeği karışımlarının yanma özellikleri.

Numune	İlk Tutuşma Sıcaklığı (K)	Yanma Süresi (dak.)	Yanma Verimi (%)	2.Bölge	2.Bölge	3.Bölge	3.Bölge
				Max. Yanma Sıcaklığı (K)	Max. Ağırlık Kaybı (mg/dak)	Max. Yanma Sıcaklığı (K)	Max. Ağırlık Kaybı (mg/dak)
ÇBK95+ŞÇ5	533	27,01	65,79	595	0,1126	735	0,6184
ÇBK85+ŞÇ15	519	28,90	70,53	594	0,1989	745	0,5867
ÇBK75+ŞÇ25	509	30,05	73,52	594	0,3197	735	0,5561
ÇBK95+VÇ5	527	28,39	67,27	595	0,1167	736	0,6125
ÇBK85+VÇ15	517	29,15	71,85	595	0,2041	737	0,6112
ÇBK75+VÇ25	503	30,39	70,82	598	0,3189	725	0,5727

Çizelge 5.5 incelendiğinde; Çorum Bayat kömürü ile şeftali çekirdeği karışımlarının tutuşma sıcaklıklarının, şeftali çekirdeği katkısı %5'den %25'e çıkarıldığında; 533 K'den 509 K'e düştüğü; Çorum Bayat kömürü ile vişne çekirdeği karışımlarının tutuşma sıcaklıklarının ise karışımdaki vişne çekirdeği oranı %5'den %25'e çıkarıldığında, 527 K'den 503 K'e düştüğü görülmektedir. Karışımların tutuşma sıcaklıkları kömür ve biyokütle numunelerine ait tutuşma sıcaklıklarının arasındadır. Yanma süresinin, Çorum Bayat kömürüne ilave edilen şeftali çekirdeği oranı %5'den %25'e çıkarıldığında 27,01 dakikadan 30,05 dakikaya; vişne çekirdeği oranı %5'den %25'e çıkarıldığında ise 28,39 dakikadan 30,39 dakikaya çıktığı belirlenmiştir.

Çorum Bayat kömürüne ilave edilen şeftali çekirdeği oranı %5'den %25'e çıkarıldığında yanma veriminin %65,79'dan %73,52'e çıktığı; vişne çekirdeği oranı %5'den %25'e çıkarıldığında ise %67,27'den %70,82'e çıktığı belirlenmiştir.

Uçucu maddenin yanmasını temsil eden ikinci bölgede, Çorum Bayat kömürüne katılan şeftali çekirdeği oranı %5'den %25'e çıkarıldığında karışımların en yüksek yanma hızlarının 0,1126 mg/dak' dan 0,3197 mg/dak' a yükseldiği; vişne çekirdeği oranı %5'den %25'e çıkarıldığında ise karışımların en yüksek yanma hızlarının 0,1167 mg/dak' dan 0,3189 mg/dak' a yükseldiği görülmektedir.

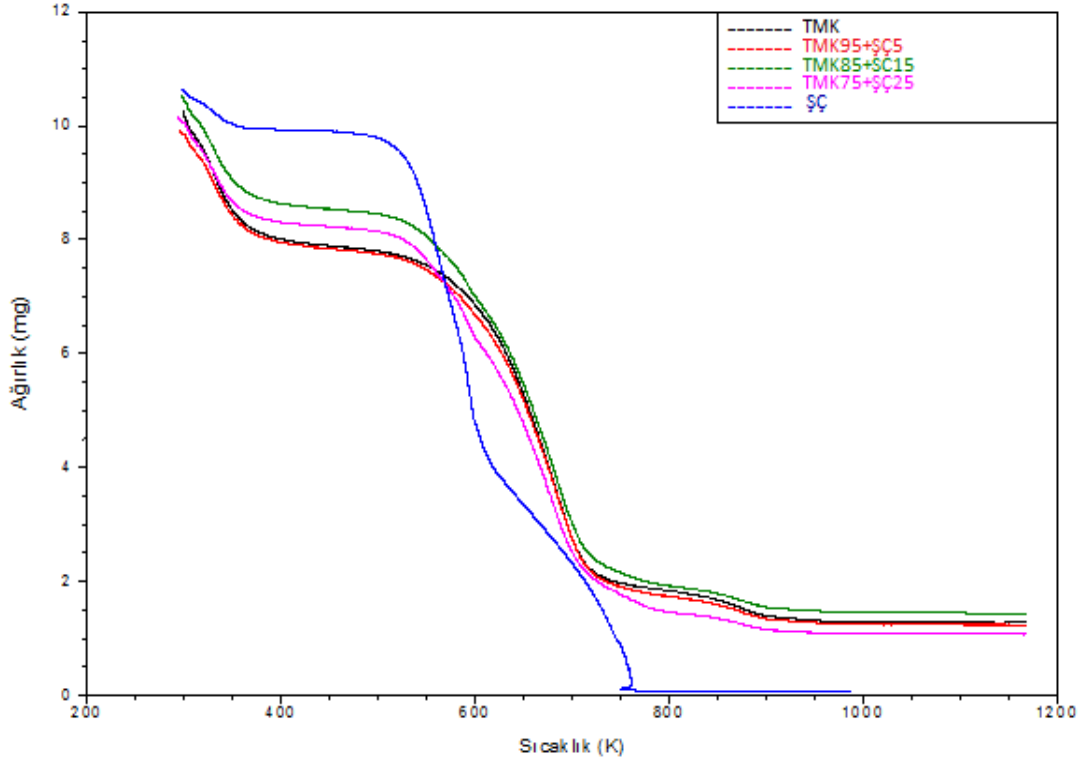
Yarıkokun yanmasını temsil eden üçüncü bölgede, Çorum Bayat kömürüne %5, %15, %25 şeftali çekirdeği katılarak hazırlanan karışımlar sırasıyla 0,6184, 0,5867, 0,5561 mg/dak olan en yüksek yanma hızlarına 735, 745, 735 K'de; vişne çekirdeği katılarak hazırlanan karışımlar ise sırasıyla 0,6125, 0,6112, 0,5727 mg/dak olan en yüksek yanma hızlarına 736, 737, 725 K'de ulaşmaktadır.

Karışımların en yüksek yanma hızlarının üçüncü bölgeye kıyasla ikinci bölgede daha düşük olması, karışımdaki kömür numunesinin üçüncü bölgeyi biyokütle numunelerinden daha fazla etkilemesinden kaynaklanmaktadır.

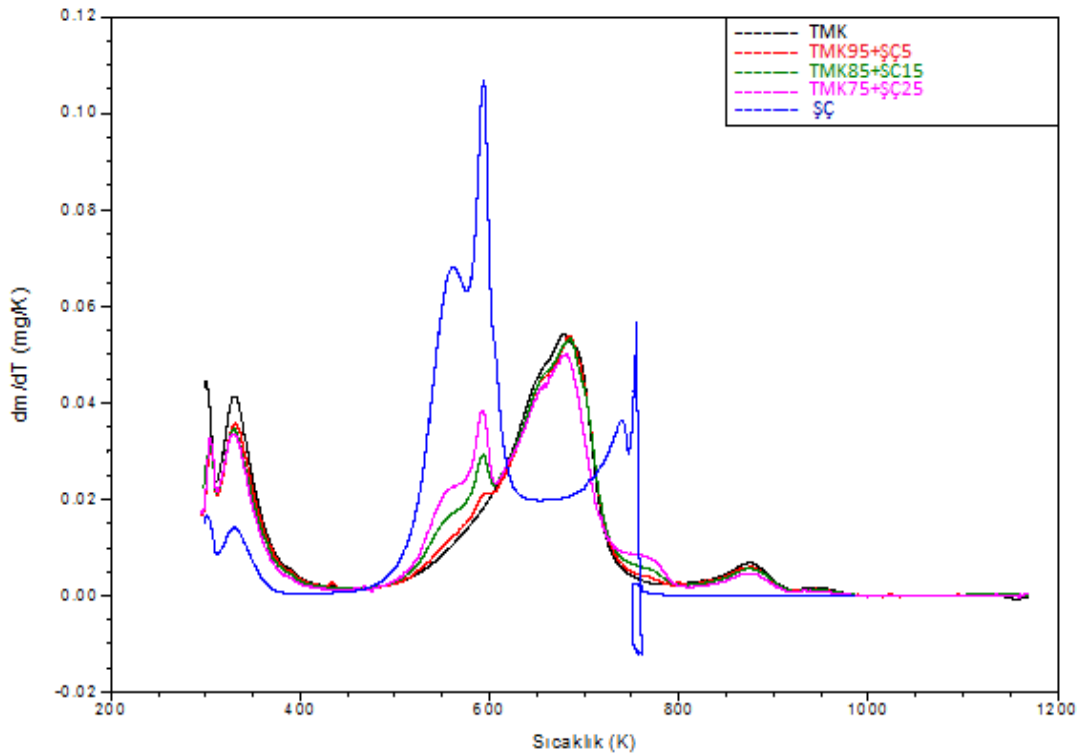
Tekirdağ Malkara kömürüne ağırlıkça %5, %15, %25 şeftali çekirdeği ve vişne çekirdeği katılarak hazırlanan karışımların kuru hava atmosferinde yanmasına ait TG, DTG ve DTA eğrileri Şekil 5.21-Şekil 5.26'da, bu eğrilerden belirlenen numunelerin yanma özellikleri ise Çizelge 5.6'da verilmiştir.

Tekirdağ Malkara kömürü ile şeftali çekirdeği ve vişne çekirdeği karışımlarının yanma TG, DTG eğrileri incelendiğinde; eğrilerde dört farklı ağırlık kayıp bölgesinin (Şekil 5.21, Şekil 5.24) ve bunlara karşılık gelen dört farklı pikin olduğu görülmektedir (Şekil 5.22, Şekil 5.25).

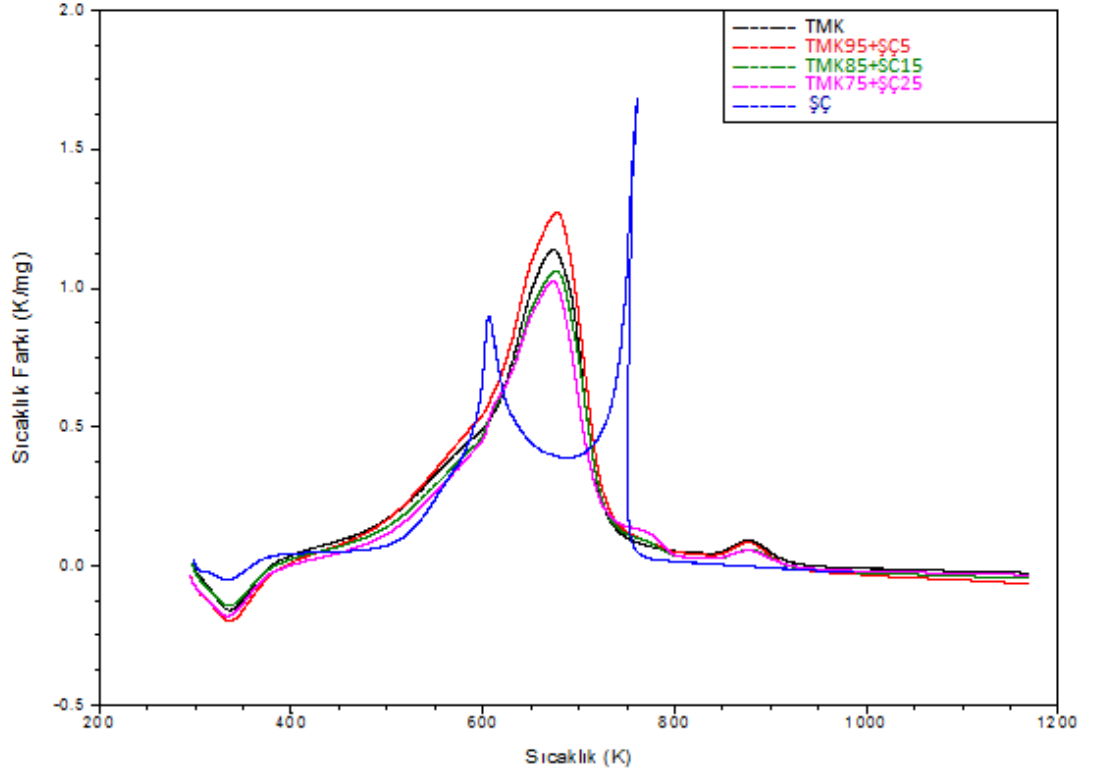
Nem çıkışı temsil eden ilk bölge ortam sıcaklığından 400 K'e kadar devam etmektedir. Nem çıkışı, Tekirdağ Malkara kömürünün yüksek nem içeriği nedeniyle TG, DTG ve DTA eğrilerinde belirgin olarak görülmektedir.



Şekil 5.21: Tekirdağ Malkara kömürü ile şeftali çekirdeği karışımlarının kuru hava atmosferinde yanmasına ait TG eğrileri.



Şekil 5.22: Tekirdağ Malkara kömürü ile şeftali çekirdeği karışımlarının kuru hava atmosferinde yanmasına ait DTG eğrileri.

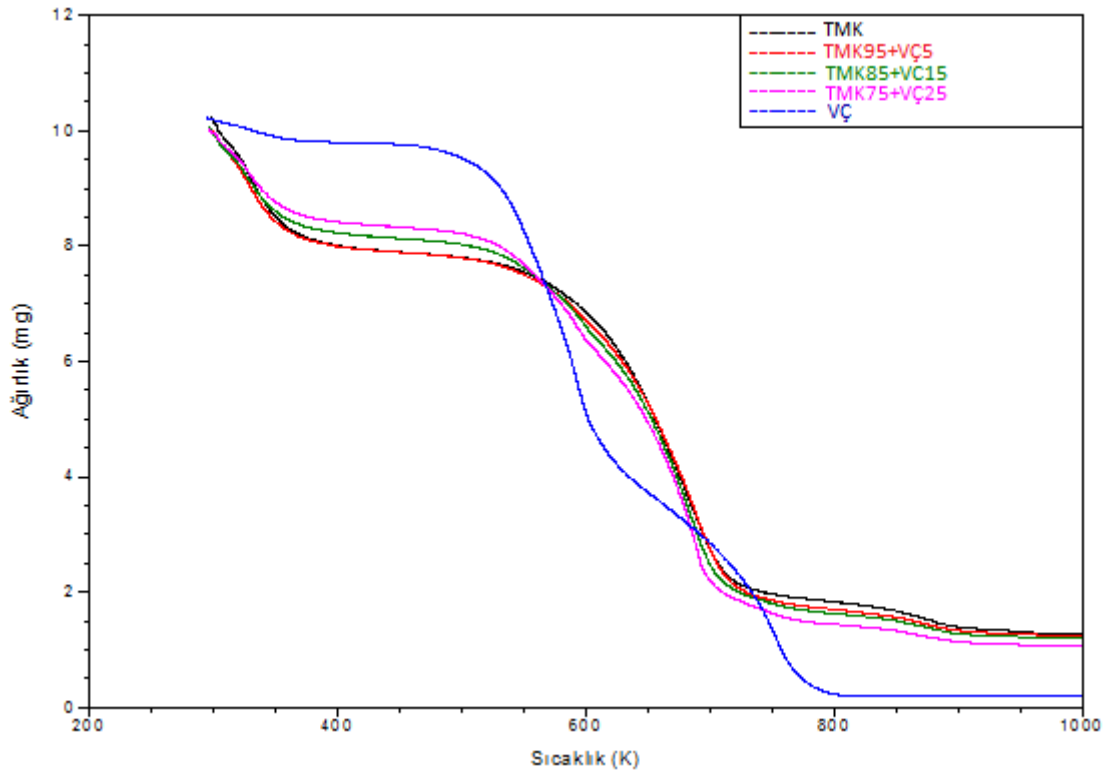


Şekil 5.23: Tekirdağ Malkara kömürü ile şeftali çekirdeği karışımlarının kuru hava atmosferinde yanmasına ait DTA eğrileri.

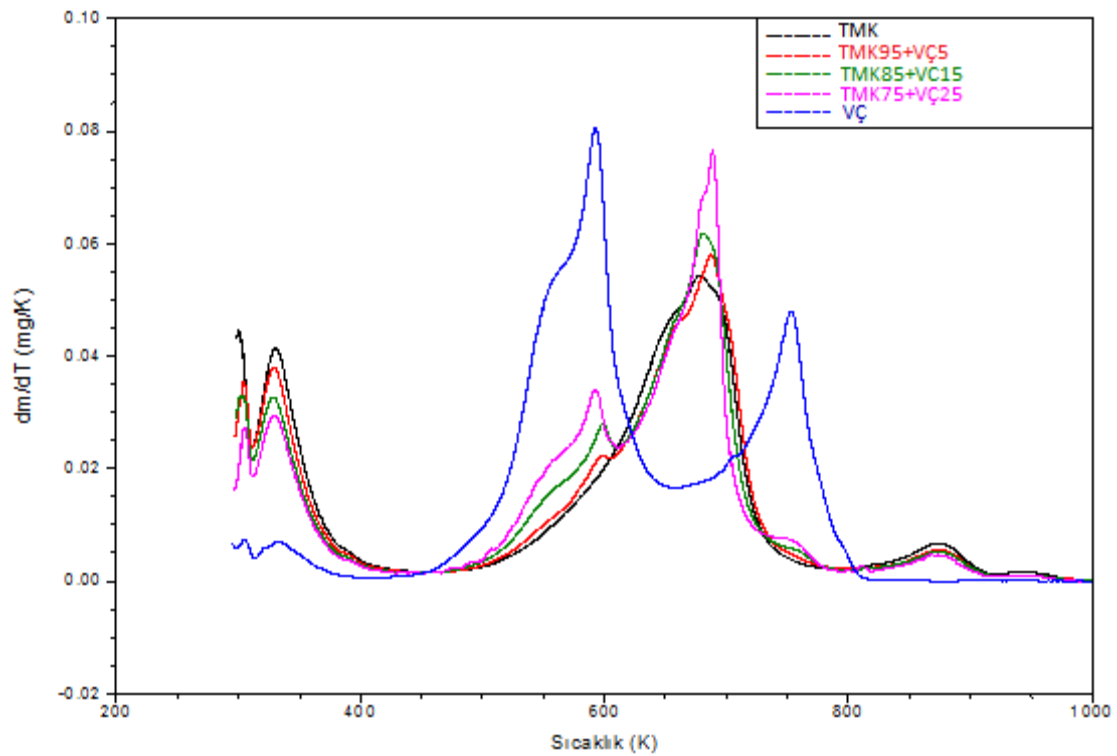
Uçucu madde çıkışını ve yanmasını temsil eden ikinci bölge, Çorum Bayat kömürü biyokütle karışımlarında olduğu gibi karışımdaki biyokütle oranından etkilenmektedir. DTG eğrileri incelendiğinde, bu bölgede Tekirdağ Malkara kömürüne katılan biyokütle oranı arttıkça uçucu maddenin maksimum yanma hızının yükseldiği görülmektedir.

Biyokütlenin yarıkokunun ve kömürün sabit karbonunun yanmasını temsil eden üçüncü bölgenin, biyokütle numunelerine kıyasla kömürünkine daha yakın olduğu TG ve DTG eğrilerinden açıkça görülmektedir.

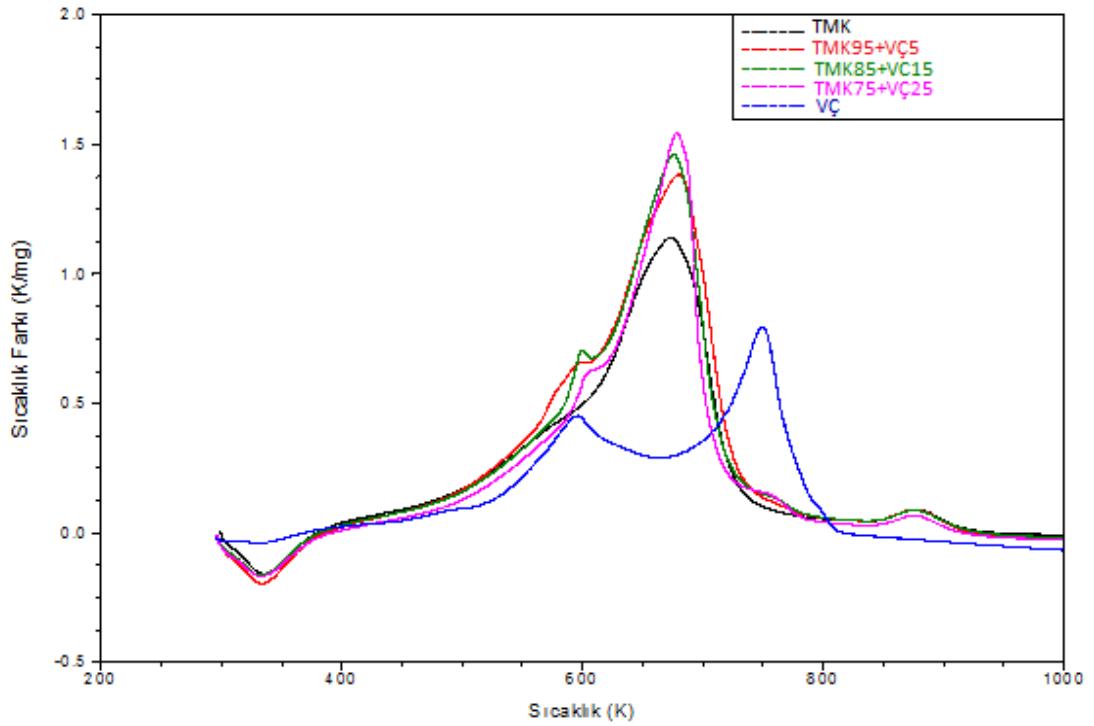
DTG eğrilerine bakıldığında Tekirdağ Malkara kömürü ile biyokütle karışımlarının Çorum Bayat kömürü ile biyokütle karışımlarından farklı olarak 830-910 K arasında dördüncü bir pik verdiği ve bu bölgede karışımların Tekirdağ Malkara kömüründen etkilendiği görülmektedir.



Şekil 5.24: Tekirdağ Malkara kömürü ile vişne çekirdeği karışımlarının kuru hava atmosferinde yanmasına ait TG eğrileri.



Şekil 5.25: Tekirdağ Malkara kömürü ile vişne çekirdeği karışımlarının kuru hava atmosferinde yanmasına ait DTG eğrileri.



Şekil 5.26: Tekirdağ Malkara kömürü ile vişne çekirdeği karışımlarının kuru hava atmosferinde yanmasına ait DTA eğrileri.

Çizelge 5.6: Tekirdağ Malkara kömürü ile şeftali çekirdeği ve Tekirdağ Malkara kömürü ile vişne çekirdeği karışımlarının yanma özellikleri.

Numune	İlk Tutuşma Sıcaklığı (K)	Yanma Süresi (dak.)	Yanma Verimi (%)	2.Bölge	2.Bölge	3.Bölge	3.Bölge
				Max. Yanma Sıcaklığı (K)	Max. Ağırlık Kaybı (mg/dak)	Max. Yanma Sıcaklığı (K)	Max. Ağırlık Kaybı (mg/dak)
TMK95+ŞÇ5	527	38,32	60,23	593	0,2124	674	0,5134
TMK85+ŞÇ15	517	38,89	62,86	592	0,2911	670	0,5099
TMK75+ŞÇ25	513	38,68	66,84	592	0,3838	682	0,5019
TMK95+VÇ5	530	38,03	58,32	596	0,2209	677	0,5475
TMK85+VÇ15	512	39,42	60,53	598	0,2796	672	0,5883
TMK75+VÇ25	507	39,26	60,91	592	0,3386	675	0,6639

Tekirdağ Malkara kömürü ile şeftali çekirdeği karışımlarının tutuşma sıcaklıklarının, şeftali çekirdeği katkısı %5'den %25'e çıkarıldığında; 527 K'den 513 K'e düştüğü, Tekirdağ Malkara kömürü ile vişne çekirdeği karışımlarının tutuşma sıcaklıklarının ise karışımdaki vişne çekirdeği oranı %5'den %25'e çıkarıldığında, 530 K'den 507 K'e düştüğü görülmektedir.

Karışımların yanma sürelerinin Tekirdağ Malkara kömürünün yanma süresine yakın olduğu ve Tekirdağ Malkara kömürüne ilave edilen şeftali çekirdeği oranı %5'den %25'e çıkarıldığında yanma veriminin %60,23'den %66,84'e çıktığı; vişne çekirdeği oranı %5'den %25'e çıkarıldığında ise %58,32'den %60,91'e çıktığı belirlenmiştir.

Çorum Bayat kömürü-biyokütle karışımlarının yanma verimlerinin Tekirdağ Malkara kömürü-biyokütle karışımlarının yanma veriminden daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

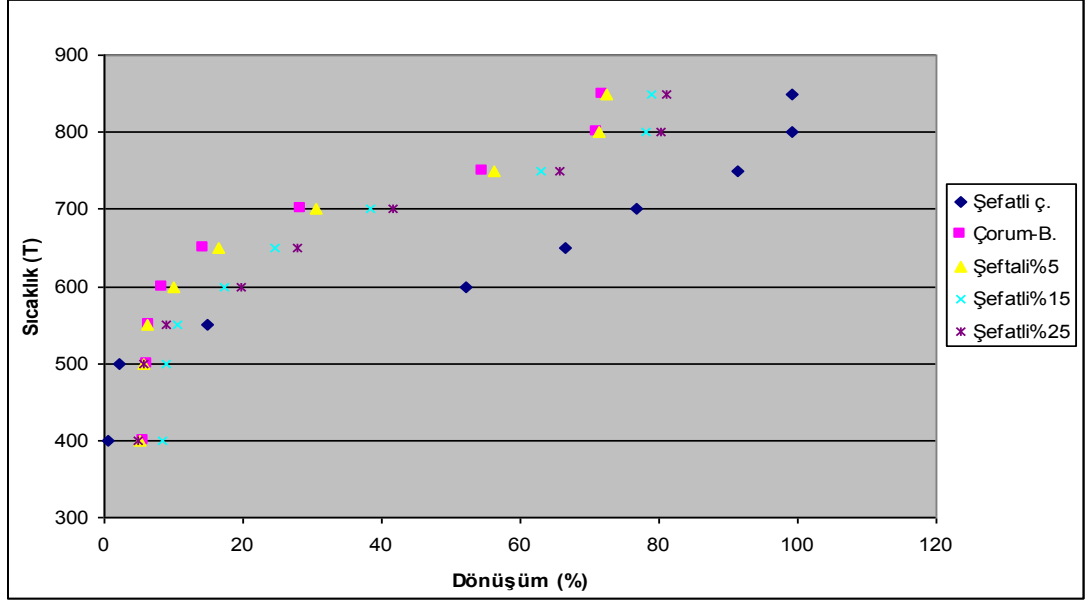
Uçucu maddenin yanmasını temsil eden ikinci bölgede, Tekirdağ Malkara kömürüne katılan şeftali çekirdeği oranı %5'den %25'e çıkarıldığında karışımların en yüksek yanma hızları 0,2124 mg/dak' dan 0,3838 mg/dak' a; vişne çekirdeği oranı %5'den %25'e çıkarıldığında ise karışımların en yüksek yanma hızları 0,2209 mg/dak' dan 0,3386 mg/dak'a yükselmektedir. En yüksek yanma hızlarına ulaşılan sıcaklıklar Tekirdağ Malkara kömürü ile şeftali çekirdeği karışımları için 592-593 K aralığında; Tekirdağ Malkara kömürü ile vişne çekirdeği karışımları için 592-599 K aralığında değişmektedir.

Yarıkokun yanmasını temsil eden üçüncü bölgede, Tekirdağ Malkara kömürüne %5, %15, %25 şeftali çekirdeği katılarak hazırlanan karışımlar sırasıyla 0,5134, 0,5099, 0,5019 mg/dak olan en yüksek yanma hızlarına 674, 671, 682 K'de ; vişne çekirdeği katılarak hazırlanan karışımlar sırasıyla 0,6125, 0,6112, 0,5727 mg/dak olan en yüksek yanma hızlarına 736, 737, 725 K' de ulaşmaktadır. Maksimum yanma sıcaklıkları Çorum Bayat kömürü-biyokütle karışımlarına kıyasla Tekirdağ Malkara kömürü-biyokütle karışımları için daha düşüktür.

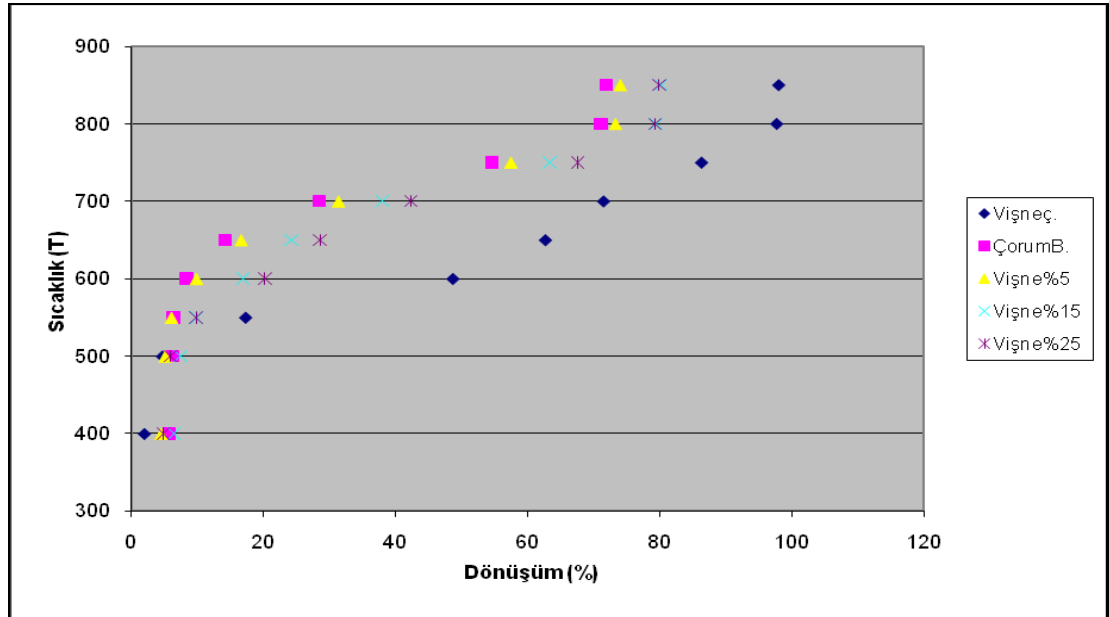
Üçüncü bölgede Tekirdağ Malkara kömürü-biyokütle karışımlarının, Çorum Bayat kömürü-biyokütle karışımlarından farklı bir davranım gösterdiği, DTG ve DTA eğrilerinde bu bölgede biyokütleyle ait pikin kömür ve kömür-biyokütle karışımlarına ait piklerden ayrıştığı ve aynı sıcaklık aralıklarında olmadığı görülmektedir. Bu durum karışımdaki kömür ile biyokütle numuneleri arasında katkı etkisi dışında sinerjik bir etkileşimin olduğunu göstermektedir. Kömür ile biyokütle numuneleri arasındaki bu sinerjik etkileşimleri daha iyi açıklamak için bütün karışımların sıcaklığa karşı yüzde dönüşüm değerlerinin değişimini gösteren grafikler çizilmiş ve Şekil 5.27-Şekil 5.30' da verilmiştir.

Şekil 5.27-Şekil 5.30 incelendiğinde; Çorum Bayat kömürü-biyokütle karışımlarının sıcaklığa karşı dönüşüm değerlerinin kömür ve biyokütle numunelerinin arasında, karışım oranlarıyla orantılı olarak yer aldığı; buna karşılık Tekirdağ Malkara kömürü-biyokütle karışımlarının dönüşüm değerlerinin, kömür ve biyokütle numunelerinin arasında yer almadığı ve bütün karışım oranlarında kömür

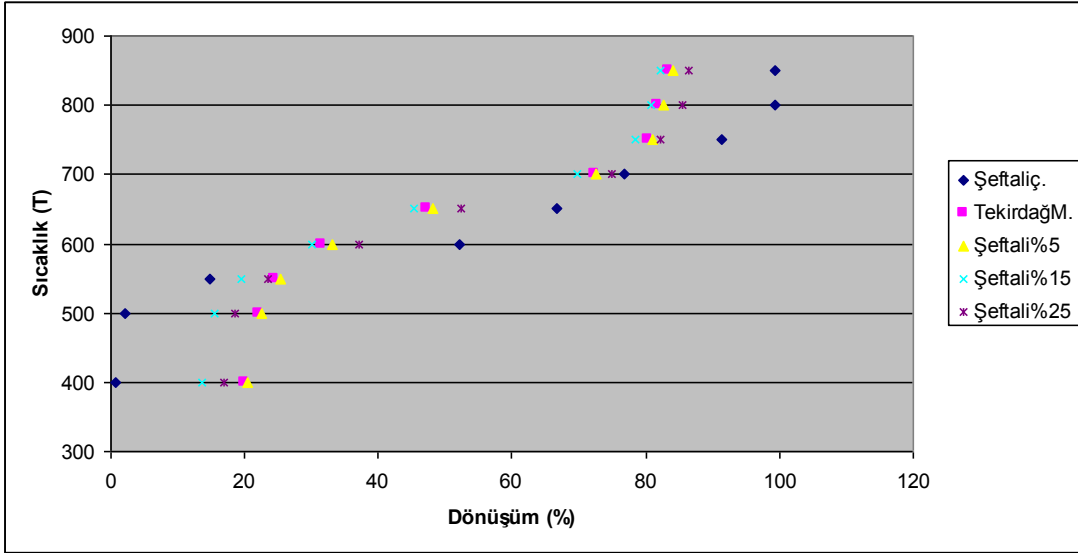
numunesine daha yakın olduğu açıkça görülmektedir. Buna göre Çorum Bayat kömürü-biyokütle karışımlarının yanma davranımında katkı etkisinin belirgin olduğu; ancak Tekirdağ Malkara kömürü-biyokütle karışımlarının yanma davranımında katkı etkisinin yanı sıra sinerjik etkileşimlerin de olduğu sonucuna varılmıştır. Bu sonuç aynı biyokütle türlerinin farklı linyitler üzerinde değişik etkilerinin olabileceğini göstermiştir.



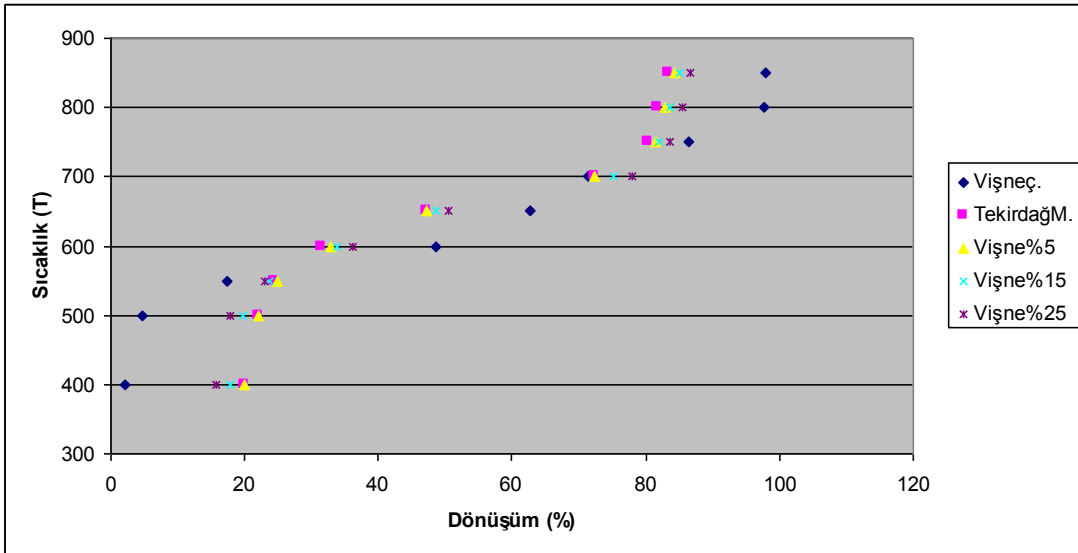
Şekil 5.27: Çorum Bayat kömürü ile şeftali çekirdeği karışımlarının sıcaklığa karşı dönüşüm değerleri.



Şekil 5.28: Çorum Bayat kömürü ile vişne çekirdeği karışımlarının sıcaklığa karşı dönüşüm değerleri.



Şekil 5.29: Tekirdağ Malkara kömürü ile şeftali çekirdeği karışımlarının sıcaklığa karşı dönüşüm değerleri.



Şekil 5.30: Tekirdağ Malkara kömürü ile vişne çekirdeği karışımlarının sıcaklığa karşı dönüşüm değerleri.

Kömür-biyokütle karışımlarının yanması konusunda yapılan diğer çalışmalarda da kömür ve biyokütle numuneleri arasında sinerjik etkileşimlerin gözlemlendiği belirtilmiştir. Haykırı-Açma ve Yaman'ın [46], fındık kabuğu ve Elbistan linyitinin birlikte yakılması üzerine yaptığı çalışmada, % 10'a kadar biyokütle katkısı ile elde edilen yakıt yanma oranlarının sinerjik bir etkiyle teorik değerden sapmalar gösterdiği, % 20 civarlarında ise karışım oranı nispetinde teorik değerlerle uyumlu oranlar elde edildiği görülmüştür. Haykırı-Açma ve Yaman bir diğer çalışmada [80], Elbistan linyiti ve fındık kabuğundan elde edilen yarıkokların karışım halinde

yakılması sırasında oluşan sinerjik etkileri ve katkı etkisini incelemişlerdir. Yanma davranımlarının teorik değerlerden farklı olduğu ve bu farklılığın katkı etkisinin dışında sinerji ile yorumlanabileceğini belirtmişlerdir.

Bir başka çalışmada Fitzpatrick ve arkadaşları [81] kömür-odun karışımlarını sabit yataklı yakıcıda yakmış ve kömür ile odun arasında sinerjik etkileşimlerin olduğunu belirtmişlerdir. Sinerjik etkilerin görülmesinin sebebini taneciklerin büyük olması ve temas yüzeyinin fazla olmasına bağlamışlardır.

5.3.2 Yanma TG eğrilerinden elde edilen kinetik sonuçların değerlendirilmesi

Termogravimetrik analizleri gerçekleştirilen kömür, biyokütle ve kömür-biyokütle karışımlarının yanma kinetiği, Bölüm 4’de açıklanmış olan şu yöntemler uygulanarak incelenmiştir;

1. Horowitz-Metzger Yöntemi,
2. Dharwadker-Karkhanavala Yöntemi,
3. Coats-Redfern Yöntemi,
4. Zsako Yöntemi.

Bu yöntemlerde kullanılan eşitliklerdeki $f(\alpha)$ fonksiyonu olarak, katı faz bozunma tepkimeleri için geçerli olan toplam 19 teorik model kullanılmıştır. Kullanılan teorik modeller Çizelge 5.7’ de görülmektedir [82-90].

TG analiz sonucu elde edilen 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 [91] tarafından başlatılmıştır. Perrenot ve Widman [92], Sestak-Berggran eşitliğini kullanarak Mettler yazılım dilini kullanarak program geliştirmişlerdir. Elder [93], Fortran programlama dilini kullanarak n. mertebeden tepkimeler için bir algoritma oluşturmuştur. Malek [91], bu programı ardışık tepkimeler için geliştirmiştir. Mitilky ve Sestak [94], söz konusu programı genelleştirmişlerdir. Flynn [95], integral eşitlik kullanarak Arrhenius parametrelerini (E (aktivasyon enerjisi) ve A (frekans faktörü)) tespit etmiştir. Ayrıca, Dollimore ve çalışma arkadaşları [96] başka bir bilgisayar programı geliştirmişlerdir. Meriçboyu ve çalışma arkadaşları [97] yine BASİC dilinde yazılmış bir bilgisayar

programını kullanarak 5 farklı yöntem ile katı faz termal bozunma kinetiğini incelemişlerdir.

Çizelge 5.7: Katı hal bozunma kinetiği hesaplamalarında kullanılan teorik modeller [82-90].

Eşitlik	Tanımı	Diferansiyel Hali $f(\alpha)$	Integral Hali $g(\alpha)=\int d(\alpha)/f(\alpha)$
1. Birinci Mertebe (n=1)	Kimyasal Kinetik (Fn 1)	$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$
2. Sıfırıncı Mertebe (n=0)	Kimyasal Kinetik (Fn 0)	1	α
3. 1/3. Mertebe (n=1/3)	Kimyasal Kinetik (Fn 1/3)	$(1-\alpha)^{1/3}$	$3/2 \cdot [1-(1-\alpha)^{2/3}]$
4. 1/2. Mertebe (n=1/2)	Kimyasal Kinetik (Fn 1/2)	$(1-\alpha)^{1/2}$	$2 \cdot [1-(1-\alpha)^{1/2}]$
5. 2/3. Mertebe (n=2/3)	Kimyasal Kinetik (Fn 2/3)	$(1-\alpha)^{2/3}$	$3 \cdot [1-(1-\alpha)^{1/3}]$
6. İkinci Mertebe (n=2)	Kimyasal Kinetik (Fn 2)	$(1-\alpha)^2$	$[1-(1-\alpha)^{-1}]$
7. Üçüncü Mertebe (n=3)	Kimyasal Kinetik (Fn 3)	$0.5 \cdot (1-\alpha)^3$	$[1-(1-\alpha)^{-1}]^2$
8. Faz Sınır Kontrollü Tepkime	Etkileşim Geometrisi, Silindirik Simetride (R2)	$2 \cdot (1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
9. Faz Sınır Kontrollü Tepkime	Etkileşim Geometrisi, Küresel Simetride (R3)	$3 \cdot (1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
10. Avrami-Erofeev	Çekirdeğin Rastgele Nükleasyonu ve Büyümesi (n=1.5), (A1.5)	$1.5 \cdot (1-\alpha) \cdot [-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$
11. Avrami-Erofeev	Çekirdeğin Rastgele Nükleasyonu ve Büyümesi (n=2), (A2)	$2 \cdot (1-\alpha) \cdot [-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$
12. Avrami-Erofeev	Çekirdeğin Rastgele Nükleasyonu ve Büyümesi (n=3), (A3)	$3 \cdot (1-\alpha) \cdot [-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$
13. Avrami-Erofeev	Çekirdeğin Rastgele Nükleasyonu ve Büyümesi (n=4), (A4)	$4 \cdot (1-\alpha) \cdot [-\ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$
14. Valensi Barrer	İki Boyutlu Difüzyon (D2)	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$	$\alpha \cdot (1-\alpha) \cdot \ln(1-\alpha)$
15. Jander	Üç Boyutlu Difüzyon, Küresel Simetride (D3)	$(3/2) \cdot (1-\alpha)^{2/3} \cdot [1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
16. Ginstling-Brounstein	Üç Boyutlu Difüzyon, Simetrik Simetride (D4)	$(3/2) \cdot [1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1-(2/3) \cdot \alpha] \cdot (1-\alpha)^{2/3}$
17. Prout-Tompkins	Dallanan Çekirdek (B1)	$\alpha \cdot (1-\alpha)$	$\ln[\alpha \cdot (1-\alpha)^{-1}]$
18. Prout-Tompkins	Dallanan Çekirdek (B2)	$0.5 \cdot (1-\alpha) \cdot [-\ln(1-\alpha)]^{-1}$	$[-\ln(1-\alpha)]^2$
19. Prout-Tompkins	Dallanan Çekirdek (B3)	$(1/3) \cdot (1-\alpha) \cdot [-\ln(1-\alpha)]^{-2}$	$[-\ln(1-\alpha)]^3$

Bu çalışmada, numunelerin yanmasına ait kinetik hesaplamalar, Meriçboyu ve çalışma arkadaşları [97] tarafından geliştirilen ve ekte verilen bilgisayar programı yardımıyla yapılmıştır. Programa veri olarak, sabit ısıtma hızı, ağırlık kayıp bölgelerinin başlangıç ve bitiş ağırlıkları, TG eğrilerinden hesaplanan dönüşüm (α) değerleri ile bu dönüşüm değerlerine karşılık gelen sıcaklık (T) değerleri girilmiştir. Bilgisayar programı ile yapılan hesaplamalarda öncelikle Çizelge 5.7’de görülen 19 farklı $f(\alpha)$ fonksiyonu için korelasyon katsayıları hesaplanmış ve en yüksek katsayıyı veren fonksiyon, tepkime kinetik modeli olarak seçilmiştir.

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

Numunelerin yanma sürecine ait kinetik parametreler, yanma sırasında gerçekleşen tepkimelere ve bu tepkimelerin etkileşimine bağlı olarak değişmektedir. Termogravimetrik analiz ile, yanma sırasında paralel ve seri meydana gelen çok sayıdaki tepkime nedeniyle olan toplam ağırlık kaybı ölçülmektedir. Bu nedenle termogravimetrik analiz, tek tek gerçekleşen tepkimeler için değil, toplam tepkime kinetiği ile genel olarak veri sağlamaktadır. 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 eğrilerinin Bölüm 5.3.1’de de belirtildiği gibi nem çıkışından sonra kömür numuneleri için tek ağırlık kayıp bölgesine, biyokütle ve kömür-biyokütle karışımları için ise iki farklı ağırlık kayıp bölgesine sahip oldukları görülmüştür. Bu nedenle kömür numunelerinin kinetik parametreleri kömürün yanmasını temsil eden tek ağırlık kayıp bölgesi için hesaplanırken kömür-biyokütle karışımlarının kinetik parametreleri uçucu maddenin çıkışı ve yanmasını temsil eden ikinci ağırlık kayıp bölgesi ve biyokütlenin yarıkokunun ve kömürün sabit karbonunun yanmasını temsil eden üçüncü ağırlık kayıp bölgesi için ayrı ayrı hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 5.8-5.19’da verilmiştir. Ağırlıkça %5 vişne çekirdeği veya seftali çekirdeği içeren karışımların yanma davranımlarının kömürün yanma davranımına yaklaşması nedeniyle, bu karışımların kinetik parametreleri kömür numunelerinde olduğu gibi tek ağırlık kayıp bölgesi için hesaplanmıştır.

Çizelge 5.8: Kömür numuneleri ile %5 oranında biyokütle içeren karışımların yanma tepkimeleri için Horowitz-Metzger yöntemi ile hesaplanmış kinetik parametreler.

Numune	E (kJ/mol)	LogA (s ⁻¹)	Kinetik Model	r
TMK	91,97	6,56	Fn1	0,99967
ÇBK	109,12	7,14	Fn1	0,99944
ÇBK95+ ŞÇ5	97,39	6,20	Fn1	0,99760
ÇBK95+ VÇ5	97,06	6,18	Fn1	0,99710
TMK95+ ŞÇ5	83,97	5,84	Fn1	0,99797
TMK95+ VÇ5	87,23	6,11	Fn1	0,99912

Çizelge 5.9: Kömür numuneleri ile %5 oranında biyokütle içeren karışımların yanma tepkimeleri için Dharwadker yöntemi ile hesaplanmış kinetik parametreler.

Numune	E (kJ/mol)	LogA (s ⁻¹)	Kinetik Model	r
TMK	102,82	7,45	Fn1	0,99967
ÇBK	131,46	8,81	Fn1	0,99944
ÇBK95+ ŞÇ5	118,42	7,77	Fn1	0,99760
ÇBK95+ VÇ5	121,77	8,02	Fn1	0,99710
TMK95+ ŞÇ5	119,80	8,76	Fn1	0,99797
TMK95+ VÇ5	108,10	7,82	Fn1	0,99912

Çizelge 5.10: Kömür numuneleri ile %5 oranında biyokütle içeren karışımların yanma tepkimeleri için Coats-Redfern yöntemi ile hesaplanmış kinetik parametreler.

Numune	E (kJ/mol)	LogA (s ⁻¹)	Kinetik Model	r
TMK	72,96	4,95	Fn1	0,99720
ÇBK	86,35	5,19	Fn1	0,99534
ÇBK95+ ŞÇ5	73,06	4,72	Fn1	0,98738
ÇBK95+ VÇ5	73,42	4,74	Fn1	0,98638
TMK95+ ŞÇ5	69,25	4,80	Fn1	0,99813
TMK95+ VÇ5	69,60	4,82	Fn1	0,99536

Çizelge 5.11: Kömür numuneleri ile %5 oranında biyokütle içeren karışımların yanma tepkimeleri için Zsako yöntemi ile hesaplanmış kinetik parametreler.

Numune	E (kJ/mol)	LogA (s ⁻¹)	Kinetik Model	D _m
TMK	83,70	8,94	Fn1	0,0075
ÇBK	87,88	8,10	Fn1	0,0051
ÇBK95+ ŞÇ5	83,70	8,34	Fn1	0,0100
ÇBK95+ VÇ5	83,70	8,36	Fn1	0,0107
TMK95+ ŞÇ5	83,70	8,92	Fn1	0,0109
TMK95+ VÇ5	83,70	8,94	Fn1	0,0107

Çizelge 5.12: Uçucu madde yanmasını temsil eden ikinci bölge için Horowitz-Metzger yöntemi ile hesaplanmış kinetik parametreler.

Numune	E (kJ/mol)	LogA (s ⁻¹)	Kinetik Model	r
VÇ	78,25	6,36	Fn2/3	0,98480
ŞÇ	111,52	9,37	Fn2/3	0,98621
ÇBK85+ ŞÇ15	114,62	9,56	Fn2/3	0,99863
ÇBK75+ ŞÇ25	117,78	9,94	Fn2/3	0,99288
ÇBK85+ VÇ15	114,74	9,66	Fn2/3	0,99435
ÇBK75+ VÇ25	106,92	8,98	Fn2/3	0,99377
TMK85+ ŞÇ15	115,30	9,71	Fn2/3	0,99446
TMK75+ ŞÇ25	115,03	9,78	Fn2/3	0,99409
TMK85+ VÇ15	109,90	9,21	Fn2/3	0,99428
TMK75+ VÇ25	110,80	9,30	Fn2/3	0,99613

Çizelge 5.13: Uçucu madde yanmasını temsil eden ikinci bölge için Dharwadker Yöntemi ile hesaplanmış kinetik parametreler.

Numune	E (kJ/mol)	LogA (s ⁻¹)	Kinetik Model	r
VÇ	79,39	6,47	Fn2/3	0,98480
ŞÇ	84,05	6,83	Fn2/3	0,98621
ÇBK85+ ŞÇ15	62,63	4,77	Fn2/3	0,99863
ÇBK75+ ŞÇ25	76,25	6,10	Fn2/3	0,99288
ÇBK85+ VÇ15	77,39	6,21	Fn2/3	0,99435
ÇBK75+ VÇ25	80,86	6,56	Fn2/3	0,99377
TMK85+ ŞÇ15	79,36	6,39	Fn2/3	0,99446
TMK75+ ŞÇ25	73,23	5,88	Fn2/3	0,99409
TMK85+ VÇ15	75,57	6,04	Fn2/3	0,99428
TMK75+ VÇ25	70,32	5,50	Fn2/3	0,99613

Çizelge 5.14: Uçucu madde yanmasını temsil eden ikinci bölge için Coats-Redfern Yöntemi ile hesaplanmış kinetik parametreler.

Numune	E (kJ/mol)	LogA (s ⁻¹)	Kinetik Model	r
VÇ	65,85	4,97	Fn2/3	0,99100
ŞÇ	95,55	6,31	Fn2/3	0,98996
ÇBK85+ ŞÇ15	98,42	6,42	Fn2/3	0,99777
ÇBK75+ ŞÇ25	100,37	6,53	Fn2/3	0,99491
ÇBK85+ VÇ15	97,01	6,37	Fn2/3	0,99608
ÇBK75+ VÇ25	89,77	6,06	Fn2/3	0,99642
TMK85+ ŞÇ15	94,82	6,31	Fn2/3	0,99623
TMK75+ ŞÇ25	96,81	6,40	Fn2/3	0,99605
TMK85+ VÇ15	89,98	6,10	Fn2/3	0,99575
TMK75+ VÇ25	92,01	6,19	Fn2/3	0,99718

Kömür numuneleri ile ağırlıkça %5 oranında biyokütle içeren karışımların yanma tepkimelerine ait deney sonuçları kullanılarak yapılan hesaplamalarda bütün hesaplama yöntemleri için uygun kinetik modelin $f(\alpha) = (1 - \alpha)$ olduğu belirlenmiştir (Çizelge 5.8-Çizelge 5.11).

Çizelge 5.15: Uçucu madde yanmasını temsil eden ikinci bölge için Zsako Yöntemi ile hesaplanmış kinetik parametreler.

Numune	E (kJ/mol)	LogA (s ⁻¹)	Kinetik Model	D _m
VÇ	83,70	9,83	Fn2/3	0,0122
ŞÇ	96,26	11,05	Fn2/3	0,0056
ÇBK85+ ŞÇ15	100,44	11,41	Fn2/3	0,0017
ÇBK75+ ŞÇ25	100,44	11,45	Fn2/3	0,0034
ÇBK85+ VÇ15	96,26	11,04	Fn2/3	0,0031
ÇBK75+ VÇ25	92,07	10,65	Fn2/3	0,0032
TMK85+ ŞÇ15	96,26	11,11	Fn2/3	0,0032
TMK75+ ŞÇ25	96,26	11,12	Fn2/3	0,0033
TMK85+ VÇ15	92,07	10,72	Fn2/3	0,0034
TMK75+ VÇ25	92,07	10,74	Fn2/3	0,0025

Biyokütle numuneleri ile ağırlıkça %15 ve %25 oranında biyokütle içeren kömür-biyokütle karışımlarının uçucu maddelerinin yanmasına ait deneysel verileri temsil eden en uygun kinetik modelin $f(\alpha) = (1 - \alpha)^{2/3}$ (Çizelge 5.12- Çizelge 5.15), yarıkokun ve sabit karbonların yanma tepkimelerine ait deneysel verileri temsil eden en uygun kinetik modelin ise bütün hesaplama yöntemleri için $f(\alpha) = (1 - \alpha)$ olduğu (Çizelge 5.16- Çizelge 5.19) belirlenmiştir.

Çizelge 5.16: Biyokütlenin yarıkoku ve kömürün sabit karbonunun yanmasını temsil eden üçüncü bölge için Horowitz-Metzger Yöntemi ile hesaplanmış kinetik parametreler.

Numune	E (kJ/mol)	LogA (s ⁻¹)	Kinetik Model	r
VÇ	135,59	8,90	Fn1	0,99770
ŞÇ	131,26	8,47	Fn1	0,98587
ÇBK85+ ŞÇ15	118,34	7,76	Fn1	0,99899
ÇBK75+ ŞÇ25	117,93	7,73	Fn1	0,99894
ÇBK85+ VÇ15	121,35	7,99	Fn1	0,99921
ÇBK75+ VÇ25	111,28	7,54	Fn1	0,99975
TMK85+ ŞÇ15	128,43	9,55	Fn1	0,98788
TMK75+ ŞÇ25	125,09	9,35	Fn1	0,98514
TMK85+ VÇ15	127,16	9,44	Fn1	0,99510
TMK75+ VÇ25	143,18	10,67	Fn1	0,99526

Çizelge 5.17: Biyokütlenin yarıkoku ve kömürün sabit karbonunun yanmasını temsil eden üçüncü bölge için Dharwadker Yöntemi ile hesaplanmış kinetik parametreler.

Numune	E (kJ/mol)	LogA (s ⁻¹)	Kinetik Model	r
VÇ	141,24	9,31	Fn1	0,99770
ŞÇ	114,96	7,29	Fn1	0,98587
ÇBK85+ ŞÇ15	136,99	9,14	Fn1	0,99899
ÇBK75+ ŞÇ25	132,20	8,79	Fn1	0,99894
ÇBK85+ VÇ15	133,34	8,88	Fn1	0,99921
ÇBK75+ VÇ25	129,19	8,92	Fn1	0,99975
TMK85+ ŞÇ15	132,01	9,84	Fn1	0,98788
TMK75+ ŞÇ25	130,52	9,80	Fn1	0,98514
TMK85+ VÇ15	138,73	10,38	Fn1	0,99510
TMK75+ VÇ25	125,65	9,26	Fn1	0,99526

Çizelge 5.18: Biyokütlenin yarıkoku ve kömürün sabit karbonunun yanmasını temsil eden üçüncü bölge için Coats Redfern Yöntemi ile hesaplanmış kinetik parametreler.

Numune	E (kJ/mol)	LogA (s ⁻¹)	Kinetik Model	r
VÇ	114,93	6,16	Fn1	0,99620
ŞÇ	99,11	5,72	Fn1	0,98210
ÇBK85+ ŞÇ15	98,20	5,60	Fn1	0,99822
ÇBK75+ ŞÇ25	97,30	5,58	Fn1	0,99834
ÇBK85+ VÇ15	101,19	5,71	Fn1	0,99730
ÇBK75+ VÇ25	97,69	5,61	Fn1	0,99844
TMK85+ ŞÇ15	120,63	6,70	Fn1	0,99220
TMK75+ ŞÇ25	118,65	6,63	Fn1	0,99017
TMK85+ VÇ15	119,51	6,66	Fn1	0,99510
TMK75+ VÇ25	133,09	7,18	Fn1	0,99669

Çizelge 5.19: Biyokütlenin yarıkoku ve kömürün sabit karbonunun yanmasını temsil eden üçüncü bölge için Zsako Yöntemi ile hesaplanmış kinetik parametreler.

Numuneler	E (kJ/mol)	LogA (s ⁻¹)	Kinetik Model	D _m
VÇ	117,18	10,69	Fn1	0,0035
ŞÇ	104,63	10,04	Fn1	0,0081
ÇBK85+ ŞÇ15	100,44	9,51	Fn1	0,0023
ÇBK75+ ŞÇ25	96,26	9,22	Fn1	0,0029
ÇBK85+ VÇ15	100,44	9,52	Fn1	0,0035
ÇBK75+ VÇ25	100,44	9,58	Fn1	0,0027
TMK85+ ŞÇ15	121,37	11,79	Fn1	0,0050
TMK75+ ŞÇ25	121,37	11,82	Fn1	0,0056
TMK85+ VÇ15	121,37	11,81	Fn1	0,0044
TMK75+ VÇ25	133,92	12,86	Fn1	0,0023

Biyokütle numunelerinin ve kömür-biyokütle karışımlarının uçucu madde ve yarıkok yanma tepkimeleri için belirlenen uygun kinetik modellerin birbirinden farklı olması beklenen bir sonuçtur. Yarıkokun yanmasından önce uçucu madde çıkışı ve yanmasının numunelerin yapısında meydana getirdiği değişim tepkime kinetik modelinin değişmesine neden olmuştur. Ayrıca, yukarıda da belirtildiği gibi TG eğrilerinin şeklinin kinetik parametreleri belirleyici olması nedeniyle, farklı eğime sahip ikinci ağırlık kayıp bölgesi ile üçüncü ağırlık kayıp bölgesini temsil eden kinetik modeller birbirinden farklı olmuştur.

Çizelge 5.8-5.19'daki sonuçlar incelendiğinde, hesaplanan tepkime aktivasyon enerjisi ve frekans çarpanı değerlerinin numuneden numuneye, farklı karışım oranlarına ve kullanılan hesaplama yöntemine göre değiştiği görülmektedir.

Kömür numunelerinin yanma tepkimeleri için hesaplanan “E” ve “logA” değerleri karşılaştırıldığında (Çizelge 5.8-Çizelge 5.11); reaktivitesi daha düşük olan Çorum Bayat kömürünün aktivasyon enerjisi (E) ve frekans çarpanı (logA) değerlerinin Tekirdağ Malkara kömürüne kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum Çorum Bayat kömürünün karbon içeriğinin Tekirdağ Malkara kömürüne göre daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Kömür numunelerinin karbon içerikleri ile aktivasyon enerjileri arasında doğru orantılı bir ilişki vardır. Bilindiği gibi kömürün karbonizasyon derecesi arttıkça, karbon içeriği artarken, uçucu madde, hidrojen, oksijen, azot, kükürt ve nem içerikleri azalmaktadır. Kömür numunelerinin karbon içeriklerindeki artışa paralel olarak, fiziksel ve kimyasal özelliklerinde meydana gelen bu değişimler, yanma tepkimesinin aktivasyon enerjisinde artışa yol açmaktadır.

Biyokütle numuneleri ile ağırlıkça %15 ve %25 oranında biyokütle içeren kömür-biyokütle karışımlarının uçucu maddelerinin yanması için Horowitz-Metzger, Dharwadker-Karkhanavala, Coats-Redfern ve Zsako yöntemleri uygulanarak hesaplanan “E” ve “logA” değerleri Çizelge 5.12- Çizelge 5.15’de verilmiştir.

Uçucu maddenin çıkışı ve yanmasını temsil eden ikinci bölgede kömür-biyokütle karışımlarına ait aktivasyon enerjisi ve frekans çarpanı değerlerinin Horowitz-Metzger yöntemi uygulanarak yapılan hesaplamalara göre $106,92-115,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ve $8,98-9,78 \text{ s}^{-1}$, Dharwadker-Karkhanavala yöntemi uygulanarak yapılan hesaplamalara göre $62,63-80,86 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ve $4,77-6,56 \text{ s}^{-1}$, Coats-Redfern yöntemi uygulanarak

yapılan hesaplamalara göre 89,77-100,37 kJ.mol⁻¹ ve 6,06-6,53 s⁻¹, Zsako yöntemi uygulanarak yapılan hesaplamalara göre 92,07-100,44 kJ.mol⁻¹ ve 11,45-10,65 s⁻¹ arasında değiştiği saptanmıştır. Sonuçlardan görüldüğü üzere “logA” değerleri de “E” değerlerine paralel olarak değişmiştir. Arrhenius değişkenleri olan “E” ve “logA” arasındaki 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.” [98].

Biyokütle numuneleri ile ağırlıkça %15 ve %25 oranında biyokütle içeren kömür-biyokütle karışımlarının yarıkoklarının yanması için hesaplanan “E” ve “logA” değerleri Çizelge 5.16- Çizelge 5.19’de verilmiştir.

Yarıkokun yanmasını temsil eden üçüncü bölgede kömür-biyokütle karışımlarına ait aktivasyon enerjisi ve frekans çarpanı değerlerinin Horowitz-Metzger yöntemi uygulanarak yapılan hesaplamalara göre 83,97-143,18 kJ.mol⁻¹ ve 5,84-10,67 s⁻¹ , Dharwadker-Karkhanavala yöntemi uygulanarak yapılan hesaplamalara göre 108,1-138,73 kJ.mol⁻¹ ve 7,82-10,38 s⁻¹ , Coats-Redfern yöntemi uygulanarak yapılan hesaplamalara göre 69,25-133,09 kJ.mol⁻¹ ve 4,80-7,18 s⁻¹, Zsako yöntemi uygulanarak yapılan hesaplamalara göre 83,7-133,92 kJ.mol⁻¹ ve 8,34-12,86 s⁻¹ arasında değiştiği saptanmıştır.

Çizelge 5.12-5.19’daki sonuçlar incelendiğinde biyokütle numuneleri ve ağırlıkça %15, %25 biyokütle içeren kömür-biyokütle karışımlarının uçucu maddelerinin yanması için hesaplanan aktivasyon enerjilerinin, yarıkokun yanması için hesaplanan aktivasyon enerjilerinden daha düşük olduğu görülmektedir.

Gil ve çalışma arkadaşları [42], kömürün, çam talaşının ve kömür-çam talaşı karışımlarının yanma davranımlarını ve kinetiğini 15 K/dak ısıtma hızında gerçekleştirdikleri termogravimetrik analiz ile incelemişlerdir. Kinetik parametreler Coats-Redfern yöntemi ile, biyokütlenin uçucu maddesinin yanması, biyokütlenin yarıkokunun yanması ve kömürün yanmasını temsil eden üç bölge için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Kinetik parametreler hesaplanırken biyokütlenin uçucu maddesi ve kömürün yanmasını temsil eden bölgelerin birinci mertebe kinetik kontrollü; biyokütlenin yarıkokunun yanmasının difüzyon kontrollü olduğu kabul edilmiştir. Çam talaşının birinci ve ikinci bölgedeki aktivasyon enerjisi (E) değerleri sırasıyla

102,3, 236,1 kJ/mol , frekans faktörü (A) değerleri $6,6 \times 10^8$, $1,5 \times 10^{16}$ dak⁻¹; kömürün üçüncü bölgedeki aktivasyon enerjisi 97,9 kJ/mol, frekans faktörü $9,9 \times 10^5$ dak⁻¹ olarak verilmiştir. Kömüre ağırlıkça %5, %10, %20, %50, %80 oranlarında çam talaşı katılarak hazırlanan karışımların aktivasyon enerjisi değerlerinin birinci bölgede 102,0-227,1 kJ/mol; ikinci bölgede 217,4-238,6 kJ/mol; üçüncü bölgede 111,8-157,0 kJ/mol aralığında değiştiği; frekans faktörünün ise birinci bölgede $6,1 \times 10^8 - 6,5 \times 10^{19}$ dak⁻¹; ikinci bölgede $3,2 \times 10^{14} - 4,4 \times 10^{15}$ dak⁻¹; üçüncü bölgede $1,2 \times 10^7 - 6,1 \times 10^9$ dak⁻¹ aralığında değiştiği belirlenmiştir.

Wang ve çalışma arkadaşları [70], buğday samanı ve bitümlü kömür karışımlarının yanma kinetiğini termogravimetrik analiz tekniği ile incelemişlerdir. Kinetik parametreler uçucu maddenin ve yarıkokun yanmasını temsil eden iki bölge için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Uçucu maddenin yanması için hesaplanan aktivasyon enerjisi (E) ve hız sabiti değerleri buğday samanı için 109,3 kJ/mol ve $2,11 \times 10^6$ s⁻¹ ; kömür numunesi için 205,5 kJ/mol ve $2,13 \times 10^{13}$ s⁻¹; ağırlıkça %89, %92, %95 oranlarında buğday samanı içeren kömür biyokütle karışımları için sırasıyla 106,4, 111,5, 114,7 kJ/mol ve $9,85 \times 10^5$, $3,77 \times 10^6$, $8,88 \times 10^8$ s⁻¹ olarak verilmiştir. Yarıkokun yanması için hesaplanan aktivasyon enerjisi ve frekans çarpanı değerleri buğday samanı için 171,7 kJ/mol ve $3,87 \times 10^8$ s⁻¹; kömür numunesi için 92,9 kJ/mol ve $9,76 \times 10^3$ s⁻¹ ; ağırlıkça %89, %92, %95 oranlarında buğday samanı içeren kömür biyokütle karışımları için sırasıyla 152,6, 202,9, 209,6 kJ/mol ve $7,3 \times 10^6$, $1,45 \times 10^{11}$, $2,6 \times 10^{11}$ s⁻¹ olarak verilmiştir.

Literatürde verilen ve yukarıda özetlenen çalışmalarda da kömür-biyokütle karışımlarının yanmasına ait E ve logA değerleri numune cinsine, çalışma koşullarına, seçilen kinetik modele ve kullanılan hesaplama yöntemine göre değişmiştir. Genel olarak numunelerin uçucu madde çıkışı ve yanması için hesaplanan aktivasyon enerjisi ile logA değerleri yarıkokun yanması için hesaplananlardan daha düşük olmuştur.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Çorum Bayat ve Tekirdağ Malkara kömürleri ile şeftali çekirdeği ve vişne çekirdeğinin; ayrıca, onların çeşitli oranlardaki kömür-biyokütle karışımlarının yanma davranımlarının ve yanma kinetiklerinin incelendiği bu çalışmanın genel sonuçları aşağıda özetlenmiştir:

1. Kömür numunelerinin yanması sonucu elde edilen TG eğrileri incelendiğinde, nem çıkışından sonra Çorum Bayat kömürünün tek ağırlık kayıp bölgesine, Tekirdağ Malkara kömürünün ise iki farklı ağırlık kayıp bölgesine sahip olduğu görülmüştür.
2. Uçucu madde içeriği yüksek olan Tekirdağ Malkara kömürünün DTG ve DTA eğrilerinde esas olarak uçucu madde yanmasını temsil eden birinci ekzotermik pik ayrı olarak görülmüştür. Tekirdağ Malkara kömürü için DTA eğrisinde yanmayı karakterize eden ilk ekzotermik pikin başlangıç ve bitiş sıcaklıkları sırasıyla 531 K ve 750 K olarak, ikinci pikin başlangıç ve bitiş sıcaklıkları 830 K ve 910 K olarak; Çorum Bayat kömürüne ait DTA eğrisinde ise tek ekzotermik pikin başlangıç ve bitiş sıcaklıkları 540 K ve 810 K olarak belirlenmiştir.
3. Tekirdağ Malkara kömürünün ilk tutuşma sıcaklığı, yanma verimi, en yüksek yanma hızı ve en yüksek yanma sıcaklığı Çorum Bayat kömürüne kıyasla daha düşük olarak bulunmuştur.
4. Biyokütle numunelerinin yanma deneylerine ait TG eğrilerinde, nem çıkışından sonra yanmayı temsil eden ve eğimleri farklı olan iki ağırlık kayıp bölgesinin olduğu görülmüştür.
5. Uçucu maddenin yanmasını temsil eden ikinci ağırlık kayıp bölgesinin başlangıç ve bitiş sıcaklıkları DTA eğrilerinden şeftali çekirdeği ve vişne çekirdeği için sırasıyla 501 K ile 620 K ve 497 K ile 644 K olarak; yarıkokun yanmasını temsil eden üçüncü ağırlık kayıp bölgesinin başlangıç ve bitiş sıcaklıkları şeftali çekirdeği için 620 K ve 755 K, vişne çekirdeği için ise 644 K ve 810 K olarak belirlenmiştir.

6. Şeftali çekirdeğinin ilk tutuşma sıcaklığı, yanma verimi, ikinci ve üçüncü bölgedeki en yüksek yanma hızları ve en yüksek yanma sıcaklıkları vişne çekirdeğine kıyasla daha yüksek bulunmuştur.
7. Çorum Bayat kömürü ile şeftali çekirdeği ve vişne çekirdeği karışımlarının yanması sonucu elde edilen TG ve DTG eğrilerinde; eğrilerde üç farklı ağırlık kayıp bölgesinin ve bunlara karşılık gelen üç farklı pikin olduğu; Tekirdağ Malkara kömürü ile şeftali çekirdeği ve vişne çekirdeği karışımlarının yanma TG, DTG eğrilerinde ise dört farklı ağırlık kayıp bölgesinin ve bunlara karşılık gelen dört farklı pikin olduğu görülmüştür.
8. Karışımdaki biyokütle oranı azaldıkça yanma davranımlarının kömürün yanma davranımına yaklaştığı ve karışımları temsil eden eğrilerin genel olarak kömür ve biyokütle numunelerini temsil eden eğrilerin arasında yer aldığı görülmüştür.
9. Karışımların tutuşma sıcaklıklarının kömür ve biyokütle numunelerine ait tutuşma sıcaklıkları arasında yer aldığı; kömürlere katılan biyokütle oranı arttıkça tutuşma sıcaklıklarının düştüğü ve yanma veriminin arttığı belirlenmiştir.
10. Uçucu maddenin yanmasını temsil eden ikinci bölgede, uçucu madde içeriği yüksek olan biyokütle numunelerinin kömürlere katılma oranı arttıkça uçucu maddenin maksimum yanma hızının arttığı görülmüştür.
11. Biyokütlenin yarıkokunun yanmasını temsil eden üçüncü bölgenin biyokütle numunelerine kıyasla kömürünkine daha yakın olduğu, karışımdaki biyokütle oranlarının ve biyokütle türünün yanma hızını etkilediği belirlenmiştir.
12. Üçüncü bölgede Tekirdağ Malkara kömürü-biyokütle karışımlarının, Çorum Bayat kömürü-biyokütle karışımlarından farklı bir davranım gösterdiği; DTG ve DTA eğrilerinde bu bölgede biyokütleye ait pikin kömür ve kömür-biyokütle karışımlarına ait piklerden ayrıştığı ve aynı sıcaklık aralıklarında olmadığı gözlenmiştir. Bu durum, Tekirdağ Malkara kömürü ile biyokütle numuneleri arasında katkı etkisi dışında sinerjik bir etkileşimin olduğunu göstermiştir.
13. Kömür numuneleri ve ağırlıkça %5 oranında biyokütle içeren karışımların yanma tepkimelerine ait deney sonuçları kullanılarak yapılan hesaplamalarda bütün hesaplama yöntemleri için uygun kinetik modelin $f(\alpha) = (1 - \alpha)$ olduğu belirlenmiştir.

14. Biyokütle numuneleri ve ağırlıkça %15 ve %25 oranında biyokütle içeren kömür-biyokütle karışımlarının uçucu maddelerinin yanmasına ait deneysel verileri temsil eden en uygun kinetik modelin $f(\alpha) = (1-\alpha)^{2/3}$, yarıkokun ve sabit karbonların yanma tepkimelerine ait deneysel verileri temsil eden en uygun kinetik modelin ise bütün hesaplama yöntemleri için $f(\alpha) = (1-\alpha)$ olduğu belirlenmiştir.

15. Biyokütle numuneleri ve ağırlıkça %15, %25 oranında biyokütle içeren kömür-biyokütle karışımlarının uçucu maddelerinin yanması için hesaplanan aktivasyon enerjilerinin, yarıkokun yanması için hesaplanan aktivasyon enerjilerinden daha düşük olduğu bulunmuştur.

Bu çalışmada kömür, iki farklı biyokütle ve değişik oranlarda biyokütle içeren kömür-biyokütle karışımlarının kuru hava ortamında 10 K/dak ısıtma hızında yanması gerçekleştirilmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda, saf oksijen ortamında yakmanın ve farklı ısıtma hızlarının yanma sürecine ve kinetik parametrelere etkisi incelenebilir.

Ayrıca, ülkemiz biyokütle kaynakları açısından çok çeşitlilik gösterdiğinden, özellikle mevcut diğer biyokütle kaynaklarının yanma davranımları ve yanma kinetikleri de incelenebilir.

Biyokütle numunelerinden elde edilen yarıkokun kömür numunelerine değişik oranlarda katılması ile elde edilen karışımların, kömür-biyokütle karışımlarına kıyasla sinerjik etkileşimlere ve yanma özelliklerine etkisi incelenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Url-1** <http://www.bp.com/liv_eassets/bp_internet/globalbp/globalbp_uk_english/reports_and_publications/statistical_energy_review_2008/STAGING/local_assets/2010_downloads/statistical_review_of_world_energy_full_report_2010.pdf>, alındığı tarih 10.10.2010.
- [2] **International Energy Agency (IEA)**, 2008. Key World Energy Statistics, <http://www.iea.org/textbase/nppdf/free/2008/key_stats_2008.pdf>, alındığı tarih 11.10.2010.
- [3] **T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı**, 2007. *Dokuzuncu kalkınma planı madencilik özel ihtisas komisyonu raporu*, Ankara.
- [4] **Anaç, S.**, 2003. Enerji Politikalarında Kömürün Yeri, Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu, Türkiye. <<http://www.tki.gov.tr>>, alındığı tarih 12.10.2010.
- [5] **Küçükbayrak, S., Karaosmanoğlu, F., Meriçboyu, A.**, 1994. *Biyokütle Enerjisi, Termodinamik*.
- [6] **Klass, D.L.**, 1998. *Biomass for Renewable Energy, Fuels and Chemicals*, Academic Press, London.
- [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] **Van Krevelen, D. W.**, 1993. *Coal: Typology-Physics-Chemistry-Constitution*, Elsevier Science, Amsterdam.
- [10] **Karayiğit, A.İ., Köksoy, M.**, 1998. Kömür, Özellikleri, Teknolojisi ve Çevre İlişkileri, *Kömür*, 59-70, Ed. Kural, O., Özgün Ofset Matbaacılık A.Ş., İstanbul.
- [11] **Nakoman, E.**, 1971. *Kömür*, Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü Yayınları, Eğitim Serisi No.8, Ankara.
- [12] **Meriçboyu, A., Beker, Ü., Küçükbayrak, S.**, 1998. Kömürün Kullanımını Belirleyen Önemli Teknolojik Özellikleri, *Kömür*, 149-163, Ed. Kural, O., Özgün Ofset Matbaacılık A.Ş., İstanbul.
- [13] **Meyers, R.A.**, 1982. *Coal Structure*, Academic Pres, Inc., New York.
- [14] **Renton, J.J., Cecil, C. B., Stanton, R., Dulong, F.**, 1979. *Carboniferous Coal Guidebook*, West Virginia Geological and Economic Survey, Morgantown.
- [15] **Mackowsky, M. T.**, 1968. *Coal and Coal Bearing Strata*, Am. Elsevier, New York.

- [16] **Raask, E.**, 1985. *Mineral Impurities in Coal Combustion*, Hemisphere Publishing Corp., Washington.
- [17] **Himus, G. W.**, 1958. *The Elements of Fuel Technology*, Leonord Hill Limited, London.
- [18] **Lowry, H. H.**, 1963. *Chemistry of Coal Utilization*, Supplementary Volume, John Wiley and Sons Inc., New York.
- [19] **Loo, S. and Koppejan, J.**, 2008. *The Handbook of Biomass Combustion and Co-firing*, Earthscan, London.
- [20] **TÜĞİAD**, 2004. *Türkiye' nin Enerji Sorunları ve Çözüm Önerileri*, Ajans-Türk Basın ve Basım A.Ş., Ankara.
- [21] **White, L.P. and Plaskett, L.G.**, 1981. *Biomass As Fuel*, Academic Pres, Londra.
- [22] **Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi**, 2007. *DEK-TMK Çalışma Grupları Raporları*, Poyraz Ofset, Ankara.
- [23] **Öztop, E.**, 2003. Biyokütlenin Pirolyzi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Kimya Metalurji Fakültesi, İstanbul.
- [24] **Ültanır, M.Ö.**, 1996. Türkiye'nin Biyokütle Enerji Stratejisi Ne Olmalıdır, *Bilim ve Teknik*, 342.
- [25] **Robertson, A.M.**, 1977. *Farm Wastes Handbook Scottish farm Buildings, Investigation Unit*.
- [26] **Şen, Z.**, 2002. *Temiz Enerji ve Kaynakları*, Su Vakfı Yayınları, İstanbul.
- [27] **Demirbas A.**, 1997. Calculation of higher heating values of biomass fuels, *Fuel*, **76**, 1–4.
- [28] **Overend, R.P., Milne, T.A. and Mudge, L.K.**, 1985. *Fundamentals of thermochemical biomass conversion*, Elsevier Applied Science, London.
- [29] **Rosillo-Calle, F., Bajay, V.S. and Rothman H.**, 2000. *Industrial Uses of Biomass*, pp. 1-2, Taylor & Francis Inc., New York
- [30] **Glasser, W.G.**, 1985. Fundamentals of thermochemical biomass conversion, *Elsevier Applied Science Publishers*, **3**, 61-76.
- [31] **Theander, O.**, 1985. Cellulose, hemicellulose and extractives, fundamentals of thermochemical biomass conversion, *Elsevier Applied Science Publishers*, **2**, 35-60.
- [32] **Speight, J.G.**, 2008. *Synthetic Fuels Handbook*, McGraw-Hill, New York.
- [33] **Riegel, E.R.**, 1933. *Industrial Chemistry*, The Chemical catalog Company, Inc., New York.
- [34] **Munir, S., Daod, S.S., Nimmo, W., Cunliffe, A.M., Gibbs, B.M.**, 2009. Thermal analysis and devolatilization kinetics of cotton stalk, sugar cane bagasse and shea meal under nitrogen and air atmospheres, *Bioresour. Technol.*, **100**, 1413–1418.
- [35] **Açma, H.**, 1999. Kömürün mineral içeriğinin yanma özelliklerine etkisi, *Doktora Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- [36] **Berkowitz, N.**, 1985. *Chemistry of Coal Science and Technology*, Elsevier, Amsterdam.
- [37] **Williams, A., Pourkashanian, M. and Jones, J.M.**, 2000. *Combustion and Gasification of Coal*, Taylor&Francis, New York
- [38] **McKendry P.**, 2002b. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies, *Bioresource Technology*, **83**, 47-54.
- [39] **Arısoy, A.**, 1991. *Kömür* (Ed. Orhan Kural), Kurtiş Matbaası, İstanbul, 357-401.
- [40] **Smooth, L.D.**, 1991. Coal and Char Combustion in *Fossil Fuel Combustion*, Ed. Bartok, W., Wiley-Interscience, New York.
- [41] **Demirbas, A.**, 2004a. Combustion Characteristics of Different Biomass Fuels, *Progress in Energy and Combustion Science*, **30**, 219-230.
- [42] **Gil, M.V., et al.**, 2010. Thermal behaviour and kinetics of coal/biomass blends during co-combustion, *Bioresource Technology*, **101**, 14. 5601-5608.
- [43] **Haykiri-Acma, H., Yaman, S.**, 2007. Synergy in devolatilization characteristics of lignite and hazelnut shell during co-pyrolysis, *Fuel*, **86**, 373-380.
- [44] **Baxter, L.**, 2005. Biomass-coal co-combustion: opportunity for affordable renewable energy, *Fuel*, **84**, 1295-1302.
- [45] **Demirbaş, A.**, 2003. Sustainable cofiring of biomass with coal, *Energy Conversion and Management*, **44**, 1465-1479.
- [46] **Haykiri-Acma, H. and Yaman, S.**, 2008. Effect of co-combustion on the burnout of lignite/biomass blends: A Turkish case study, *Waste Management*, **28**, 2077-2084.
- [47] **Yanfen, L., Xiaoqian, M.**, 2010. Thermogravimetric analysis of the co-combustion of coal and paper mill sludge, *Applied Energy*, **87**, 3526–3532.
- [48] **Ghani, W.A., Alias, A.B., Savory, R.M., Cliffe, K.R.**, 2009. Co-combustion of agricultural residues with coal in a fluidised bed combustor, *Waste Management*, **29**, 767–773.
- [49] **Varol, M., Atımtay, A.T. , Bay, B., Olgun, H.**, 2010. Investigation of co-combustion characteristics of low quality lignite coals and biomass with thermogravimetric analysis, *Thermochimica Acta*, **510**, 195-201.
- [50] **Armesto, L., Bahilloa, A., Cabanillas, A., Veijonen, K., Otero, J., Plumed, A. and Salvador, L.**, 2003. Co-combustion of coal and olive oil industry residues in fluidised bed, *Fuel*, **82**, 993-1000.
- [51] **Atımtay, A.T. and Topal, H.**, 2004. Co-combustion of olive cake with lignite coal in a circulating fluidized bed, *Fuel*, **83**, 859-867.
- [52] **Heikkinen, J.M., Hordijk, J.C., De Jong, W., Splithoff, H.**, 2004. Thermogravimetry as a tool to classify waste components to be used for energy generation, *J. Anal.Appl. Pyrol.*, **71**, 883–900.
- [53] **Kissenger, H.E.**, 1957. Reaction Kinetics in DTA, *Analytical Chemistry*, **29**, 1702-1706.

- [54] **Wentlandt, W.WM.**, 1986. *Thermal Analysis*, John Wiley and Sons, Inc., New York.
- [55] **Flynn, G. H. , Wall, L. A.**, 1960. *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, A70, 487.
- [56] **Keattch, C. J., Dollimore, D.**, 1975. *An Introduction to Thermogravimetry, Sec. Ed.*, Heyden, London.
- [57] **Doyle, C.D.**, 1965. *J.Nature*, **207**, 290.
- [58] **Coats, A.W., Redfern, J.P.**, 1964. Kinetic Parameters From Thermogravimetric Data, *Nature*, **201**, 68.
- [59] **Horowitz, H.H., Metzger, G.**, 1923. A New Analysis of Thermogravimetric Traces, *Analytical Chemistry*, **35**, 1464-1468.
- [60] **Ozawa, T.**, 1965. *Bull. Chem. Soc.*, **38**, 1881, Japan.
- [61] **Ozawa, T.**, 1970. *J.Thermal Analysis*, **2**, 301.
- [62] **Dharwadkar, S. R., Karkhanavala M.D.**, 1969. Calculation of Activation Energy of Decomposition Reactions From Thermogravimetric Analysis, *Thermal Analysis*, Vol. II. Academic Press, New York, s.1049-1059. (Schwenkwer, Jr. Garn, P. D. , Eds.)
- [63] **Zsako, J.**, 1973. *J.Thermal Analysis*, **8**, 593.
- [64] **Zsako, J.**, 1980. *J.Thermal Analysis*, **19**, 333.
- [65] **Senum, G.I., Yang, R.T.**, 1977. *Journal of Thermal Analysis*, **11**, 445.
- [66] **MacCallum J.R., Tanner J.**, 1970. Derivation of rate equations used in thermogravimetry, *Nature*, **225**, 1127-1128.
- [67] **Van Krevelen D.W., van Heerden C., Huntjens F.J.**, 1951. Physicochemical aspects of the pyrolysis of coal and related organic compounds, *Fuel*, **30**, 253-258.
- [68] **Otero, M., Calvo, L.F., Garcia, A.I., Moran, A.**, 2008. Co-combustion of different sewage sludge and coal: A non-isothermal thermogravimetric kinetic analysis, *Bioresource Technology*, **99**, 6311–6319.
- [69] **Fu-min, R., Feng, Y., Ming, G., Min, Y.**, 2010. Combustion characteristics of coal and refuse from passenger trains, *Waste Management*, **30**, 7, 1196-1205.
- [70] **Wang, C., Wang, F., Yang, Q., Liang, R.**, 2009. Thermogravimetric studies of the behavior of wheat straw with added coal during combustion, *Biomass Bioenergy*, **33**, 50–56.
- [71] **Folgueras, M.B., Diaz, R.M., Xiberta, J., Prieto, I.**, 2004. Thermogravimetric analysis of the co-combustion of coal and sewage sludge, *Fuel*, **82**, 2051–2055.
- [72] **Kwong, P.C.W., Chao, C.Y.H., Wang, J.H., Cheung, C.W. and Kendall, G.**, 2007. Co-combustion performance of coal with rice husks and bamboo, *Atmospheric Environment*, **41**, 7462-7472.
- [73] **ASTM-D 4442**, 1992. Direct Moisture Content Measurement of Wood and Wood-Base Materials, *Annual Book of ASTM Standards*.

- [74] **ASTM-E 872**, 1982. Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels, *Annual Book of ASTM Standards*.
- [75] **ASTM-E 1755**, 1995. Ash in Biomass, *Annual Book of ASTM Standards*.
- [76] **ASTM-E 711**, 1987. Gross Calorific Value of Refuse-Derived Fuel by the Bomb Calorimeter, *Annual Book of ASTM Standards*.
- [77] **Chen, Y., Mori, S.**, 1995. Proceedings of the 8th International Conference on Coal Science, Vol. I, 10-15 Sept., Oviedo.
- [78] **Zheng, J.A., Kozinski, J.A.**, 2000. Thermal events occurring during the combustion of biomass residue., *Fuel*, **79**, 181-192.
- [79] **Liu, N.A., Fan, W., Dobashi, R., Huang, L.**, 2002. Kinetic modelling of thermal decomposition of natural cellulosic materials in air atmosphere, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **63**, 303-325.
- [80] **Haykırı-Açma, H., Yaman, S.**, 2007. Combinations of synergistic interactions and additive behavior during the co-oxidation of chars from lignite and biomass, *Fuel Processing Technology*, **89**, 176-182.
- [81] **Fitzpatrick, E. M., Bartle, K.D., Kubacki, M.L., Jones, J.M., Pourkashanian, M., Ross, A.B., Williams, A., Kubica, K.**, 2009. The mechanism of the formation of soot and other pollutants during the co-firing of coal and pine wood in a fixed bed combustor. *Fuel*, **88**, 2409-2417.
- [82] **Bagchi, T.P., Sen, P.K.**, 1981. *Thermochimica Acta*, **51**, 175-189.
- [83] **Criado, J.M., Ortega, A., Gotor, F.**, 1990, *Thermochimica Acta*, **157**, 171-179.
- [84] **Romero, A., Calvo, E.G., Leton, P., Arranz, M.A.**, 1991, *Thermochimica Acta*, **182**, 235-241.
- [85] **Popescu, C., Alexandrescu, R., Morjan, I., Popescu, M.**, 1991, *Thermochimica Acta*, **184**, 73-80.
- [86] **Carp, O., Segal, E.**, 1991, *Thermochimica Acta*, **185**, 111-127.
- [87] **Gao, X., Chen, D., Dollimore, D.**, 1993. *Thermochimica Acta*, **215**, 83-95.
- [88] **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.
- [89] **Albano, C.L., Siamanna, R., Aquino, T., Martinez**, 2000. *Proceedings of the European Congress on Computational Methods in Applied Science and Engineering*, Barcelona.
- [90] **Mamleev, V., Borbigot, S.**, 2000. *Phys.Chem.*, **2**, 4708.
- [91] **Malek, J.**, 1992. *Thermochimica Acta*, **257**, 200.
- [92] **Perrenot, B., Widman, G.**, 1988. *Journal of Thermal Analysis*, **37**, 1785.
- [93] **Elder, J.P.**, 1984. *Journal of Thermal Analysis*, **29**, 327.
- [94] **Mitilky, J., Sestak, J.**, 1992. *Thermochimica Acta*, **20**, 31.
- [95] **Flynn, J.H.**, 1992. *Thermochimica Acta*, **203**, 519.

- [96] **Dollimore, D., Evans, T.A., Lee, Y.F.**, 1992. *Thermochimica Acta*, **196**, 255.
- [97] **Ersoy-Meriçboyu, A., Küçükbayrak, S., Yavuz, R.**, 1993. *Thermochimica Acta*, **196**, 12.
- [98] **Garn, P.D.**, 1975. An Examination of the Kinetic Compensation Effect, *Journal of Thermal Analysis*, **7**, 475-478.

EKLER

EK A-1 : Kinetik parametreleri hesaplamaya yarayan BASIC programı.

EK A-1

```
10 REM
*****
20 REM ** BU PROGRAM, İZOTERMAL OLMAYAN TG VERİLERİNDEN
YARARLANILARAK **
30 REM ** KINETİK VE TERMODİNAMİK PARAMETRELERİN HESAPLANMASINI
SAĞLAR **
40 REM
*****
49 KM=29:KEY OFF:CLS:LOCATE 10,10:INPUT "€ALI_ACA,İNİZ NUMUNE
ADI....";DOS$
50 PRINT TAB(30);DOS$:OPEN DOS$ FOR INPUT AS #1
51 INPUT #1,ND$,ND:CLOSE #1:CLS
52 DIM
T(ND),W(ND),ALFA(ND),RATE(ND),KM$(KM),WR(ND),LGWR(ND),DLGWR(ND),L
GRATE(ND),DLG
RATE(ND),X(ND),Y(ND),PX(ND),GX(ND),B(ND),ZZD(250),MPE(250),MZ(250),G(ND)
,M(KM+
1),E(KM),R(KM+1),Z(260),LGZ(KM+1),S(KM+1),K(250),PE(250),LZZD(KM+1),ZZMPE
(KM),
MNZZ(KM),C(KM)
53 DIM DELT(ND)
60 LOCATE 8,12:PRINT CHR$(201);STRING$(51,205);CHR$(187)
70 LOCATE 9,12:PRINT CHR$(186);TAB(30);:COLOR 8,7:PRINT " ANA MENŞ
";:COLOR 7,8:PRINT TAB(64);CHR$(186)
80 LOCATE 10,12:PRINT CHR$(204);STRING$(51,205);CHR$(185)
90 LOCATE 11,12:PRINT CHR$(186);TAB(64);CHR$(186)
100 FOR I=1 TO 10:READ A$(I):D=10+I
110 DATA "Freemann-Carroll","Horowitz-Metzger","Dharwadker","Coats-
Redfern","Zsako","MacCallum-Tanner","Krevelen","Piloyan-Novikova","B_t_n
Y"ntemler ile Hesaplama","Programdan €_k_Ÿ"
120 IF I=1 THEN :LOCATE D,12:PRINT CHR$(186);" ";:COLOR 8,7:PRINT
STRING$(48,0):LOCATE D,14:PRINT I;"-";A$(I);:COLOR 7,8:LOCATE D,64:PRINT
CHR$(186):GOTO 140
130 LOCATE D,12:PRINT CHR$(186);TAB(14);I"-";A$(I);TAB(64);CHR$(186)
140 NEXT I:LOCATE D+1,12:PRINT CHR$(186);TAB(64);CHR$(186)
150 LOCATE D+2,12:PRINT CHR$(200);STRING$(51,205);CHR$(188)
160 COLOR 8,7:LOCATE D+4,22:PRINT " Y™N TU_LARI ^LE HAREKET ED^N^Z "
170 LOCATE D+5,21:PRINT " SE€^M ^€^N <ENTER> TU_UNA BASINIZ ":COLOR 7,8
180 I=1
190 K$=INKEY$:IF K$="" THEN 190
200 IF K$=CHR$(13) THEN 270
210 IF K$=CHR$(0)+"H" THEN :IF I=1 THEN C=I:I=I+9:GOSUB 250:GOTO 190: ELSE
:C=I:I=I-1:GOSUB 250:GOTO 190
220 IF K$=CHR$(0)+"P" AND I=10 THEN :C=I:I=I-9:GOSUB 250:GOTO 190
230 IF K$=CHR$(0)+"P" THEN :C=I:I=I+1:GOSUB 250:GOTO 190
240 GOTO 190
250 COLOR 7,8:LOCATE 8+C,14:PRINT STRING$(49,0):LOCATE 8+C,14:PRINT C;"-
";A$(C)
260 COLOR 8,7:LOCATE 8+I,14:PRINT STRING$(49,0):LOCATE 8+I,14:PRINT I;"-
";A$(I):COLOR 7,8:RETURN
270 REM ** YAPILMAK ^STENEN ^_LEMLERE GE€^~ SA^LAYAN B™LşM **
```

```

280 IF I=10 THEN END
290 IF I=9 THEN DNG=8 ELSE DNG=1
300 GOSUB 5000:'VER~LER~N YSKLENMES~
310 FOR K=1 TO DNG:IF I=9 THEN :RESTORE 5000:GOSUB
5000:SCN=K:CLS:LOCATE
13,20:PRINT A$(K):PRINT :PRINT TAB(18)"HESAPLAMA YAPIYORUM..B~RAZ
BEKLEY~N~Z..": ELSE SCN=I
311 IF SCN=1 THEN GOSUB 1000
315 FOR JJ=1 TO KM:IF SCN=1 THEN 330
316 GOSUB 4000
317 ON SCN GOSUB 1000,1500,1500,2500,3000,3210,3310,3410
318 IF SCN=5 THEN LZZD(JJ)=LZZD:E(JJ)=ZZMPE:LGZ(JJ)=MNZZ:GOTO 333
330 GOSUB 3500 :'Regresyon Analizi
331 GOSUB 3700 :'Kinetik Parametrelerin Hesaplanmas_
332 IF SCN=1 THEN 337
333 NEXT JJ
335 IF SCN=5 THEN GOSUB 900 ELSE GOSUB 950
336 IF SCN=5 THEN GOSUB 900 ELSE GOSUB 950
337 GOSUB 3900 :'Termodinamik Hesaplamalar
400 REM *** BULUNAN SONUÇLAR YAZDIRILIYOR... ***
410 CLS:LOCATE 10,30:PRINT "1- EKRAN €IKI_I":PRINT TAB(30)"2- YAZICI
€IKI_I":PRINT :PRINT TAB(33)"SE€~M~N~Z..?..":INPUT "",YAZ
411 IF YAZ=1 OR YAZ=2 THEN :ON YAZ GOTO 420,700:ELSE 410
420 REM ** SONUÇLARIN EKRANDAN ~ZLEND~ B~ML~M **
430 CLS:PRINT TAB(25);A$(I):PRINT STRING$(80,196)
440 IF SCN=1 THEN :PRINT TAB(9)" €(1/T)";TAB(25)"à";TAB(30)"€(1/T)/€LOG(1-
à)";TAB(52);"Log(dà/dT)/Log(1-à)":PRINT STRING$(80,196):ELSE 460
450 FOR J=2 TO ND:PRINT TAB(10)USING "###.#### ###.#### ###.####
####.####";DELT(J);ALFA(J);X(J);Y(J):NEXT J:PRINT STRING$(80,196)
460 IF SCN>1 AND SCN<>5 THEN :PRINT "KM n";TAB(12)"E [kJ/mol]
[kcal/mol]";TAB(38)"Log A";TAB(50)"m";TAB(60)"c";TAB(70)"r":PRINT
STRING$(80,196):ELSE 480
470 FOR J=1 TO 17:PRINT KM$(J);TAB(12)USING " ####.## ###.## ###.##
####.#### ###.#### ###.####";E(J);E(J)*.239;LGZ(J);M(J);C(J);R(J):NEXT J
471 K$=INKEY$:IF K$="" THEN 471
472 CLS:PRINT TAB(25);A$(I):PRINT STRING$(80,196)
473 PRINT "KM n";TAB(12)"E [kJ/mol] [kcal/mol]";TAB(38)"Log
A";TAB(50)"m";TAB(60)"c";TAB(70)"r":PRINT STRING$(80,196)
474 FOR J=18 TO KM:PRINT KM$(J);TAB(12)USING " ####.## ###.## ###.##
####.#### ###.#### ###.####";E(J);E(J)*.239;LGZ(J);M(J);C(J);R(J):NEXT J
480 IF SCN=5 THEN :PRINT TAB(10)"KM n";TAB(23)"E
[kJ/mol]";TAB(35)"[kcal/mol]";TAB(46)"Log A";TAB(64)"Dm":PRINT
STRING$(80,196):ELSE 500
490 FOR J=1 TO 15:PRINT TAB(10)KM$(J);TAB(24)USING "####.## ####.##
####.## ###.####";E(J)*4.185;E(J);LGZ(J);LZZD(J):NEXT J
491 K$=INKEY$:IF K$="" THEN 491
492 CLS:PRINT TAB(25);A$(I):PRINT STRING$(80,196)
493 PRINT TAB(10)"KM n";TAB(23)"E
[kJ/mol]";TAB(35)"[kcal/mol]";TAB(46)"Log A";TAB(64)"Dm":PRINT
STRING$(80,196):ELSE 500
494 FOR J=16 TO KM:PRINT TAB(10)KM$(J);TAB(24)USING "####.## ####.##
####.## ###.####";E(J)*4.185;E(J);LGZ(J);LZZD(J):NEXT J
500 LOCATE 22,26:PRINT "DEVAM ~€~N <C> TU_UNA BASINIZ"
510 K$=INKEY$:IF K$="c" OR K$="C" THEN 520 ELSE 510
520 CLS:PRINT :PRINT

```

```

530 IF SCN=1 THEN PRINT TAB(10)"Korelasyon Katsay_s_r = "USING
"###.#####";HV
540 IF SCN>1 AND SCN<>5 THEN :PRINT TAB(10)"Maksimum Korelasyon Katsay_s_r
=
"USING "###.#####";HV
550 IF SCN<>5 THEN PRINT TAB(10)"Eşim m = "USING
"###.#####";HM:PRINT TAB(10)"Kay_m c = "USING
"###.#####";HC:PRINT
560 IF SCN<>5 THEN PRINT TAB(10)"Aktivasyon Enerjisi E = ";HE;"kJ/mol
[";239*HE;" kcal/mol "]"
570 IF SCN<>5 THEN PRINT TAB(10)"Frekans Faktör Log A = "USING
"###.#####";HLGZ;:
580 IF SCN=1 THEN PRINT TAB(10)"Tepkime Mertebesi = ";USING "###.##";C
590 IF SCN<>5 THEN PRINT TAB(10)"Kinetik Model = ";HKM$
600 IF SCN=5 THEN :PRINT TAB(10)"Minimum Standart Sapma Dm = "USING
"###.#####";LD:PRINT TAB(10)"Frekans Faktör Log A = ";USING
"###.#####";LGA;:PRINT " 1/s";:ELSE 610
601 PRINT TAB(10)"Kinetik Model = ";HKM$:PRINT TAB(10)"Aktivasyon
Enerjisi E = ";USING "#####.#####";HE*4.185;
602 PRINT " kJ/mol [";HE;" kcal/mol "]"
610 PRINT :PRINT :PRINT TAB(10)"Aktivasyon Entropisi S = "USING
"#####.##";S;:PRINT " J/mol"
620 PRINT TAB(10)"Aktivasyon Entalpisi H = "USING "#####.##";H;:PRINT
" kJ/molK"
630 PRINT TAB(10)"Aktivasyon Serbest Enerjisi G = "USING "#####.##";G;:PRINT
" kJ/mol
640 LOCATE 23,25:PRINT "DEVAM ~€~N <C> TU_UNA BASINIZ"
650 K$=INKEY$:IF K$="c" OR K$="C" THEN 660 ELSE 650
660 NEXT K:GOSUB 6000:RUN
900 REM ** Minimum D Değerinin Hesaplandığı Bölüm **
910 HD=LZZD(1):LD=LZZD(1)
920 FOR MNM=1 TO KM
930 IF LZZD(MNM)<LD THEN
LD=LZZD(MNM):HE=E(MNM):LGA=LGZ(MNM):HKM$=KM$(MNM)
940 NEXT MNM:RETURN
950 REM ** Maksimum r Değerinin Saptandığı Bölüm **
960 HV=0:LV=0
970 FOR MXM=1 TO KM
980 IF R(MXM)>HV THEN
:HV=R(MXM):HM=M(MXM):HC=C(MXM):HE=E(MXM):HLGZ=LGZ(MXM):HKM$=
KM$(MXM)
990 NEXT MXM:RETURN
1060 FOR J=2 TO ND
1070 X(J)=DELT(J)/DLGWR(J):Y(J)=DLGRATE(J)/DLGWR(J)
1080 NEXT J:RETURN
1500 REM * Dharwadker's Treatment (1969)*
1510 FOR J=1 TO ND
1520 X(J)=T(J)-TS
1530 Y(J)=LOG(ABS((G(J))))
2440 NEXT J:RETURN
2500 REM * Coats-Redfern's Treatment (1964) *
2510 FOR J=1 TO ND
2520 X(J)=(1/T(J))
2530 IF KM=1 THEN Y(I)=LOG(G(J)/(LOG(10)*(T(J)^2))/LOG(10)
2540 IF KM<>1 THEN Y(J)=LOG(ABS(G(J))/T(J)^2)/LOG(10)

```

```

2550 NEXT J:RETURN
3210 REM * MacCallum-Tanner's Treatment *
3220 FOR J=1 TO ND
3230 X(J)=1/T(J)
3240 Y(J)=LOG(ABS(G(J)))/LOG(10)
3250 NEXT J:RETURN
3310 REM * van Krevelen's Treatment *
3320 FOR J=1 TO ND
3330 X(J)=LOG(T(J))
3340 Y(J)=LOG(ABS(G(J)))
3350 NEXT J:RETURN
3500 REM * REGRESYON ANAL~Z~ YAPILIYOR *
3510 Z1=0:Z2=0:Z3=0:Z4=0:Z5=0
3520 IF SCN=1 THEN 3530 ELSE 3580
3530 FOR J=2 TO ND
3540 Z1=Z1+X(J):Z2=Z2+Y(J):Z3=Z3+X(J)*Y(J):Z4=Z4+X(J)^2:Z5=Z5+Y(J)^2
3550 NEXT J
3560 M=((ND-1)*Z3-Z1*Z2)/((ND-1)*Z4-(Z1^2)):C=(Z2-M*Z1)/(ND-1):D=SQR((Z4-
Z1^2/(ND-1))/(Z5-(Z2^2)/(ND-1)))
3570 IF SCN=1 THEN 3630
3580 FOR J=1 TO ND
3590 Z1=Z1+X(J):Z2=Z2+Y(J):Z3=Z3+X(J)*Y(J):Z4=Z4+X(J)^2:Z5=Z5+Y(J)^2
3600 NEXT J
3610 M(JJ)=(ND*Z3-Z1*Z2)/(ND*Z4-Z1^2)
3620 C(JJ)=(Z2-M(JJ)*Z1)/ND:D=SQR((Z4-Z1^2/ND)/(Z5-Z2^2/ND))
3630 IF SCN=1 THEN R=-M*D
3640 IF SCN=4 OR SCN=6 OR SCN=8 THEN R(JJ)=-M(JJ)*D
3650 IF SCN=2 OR SCN=3 OR SCN=7 THEN R(JJ)=M(JJ)*D
3660 IF SCN=1 THEN HV=R:HM=M:HC=C
3670 RETURN
3700 REM * K~NET~K PARAMETRELER HESAPLANIYOR *
3710 IF SCN=1 THEN HE=-(8.3144*2.303)*M
3720 IF SCN=2 THEN E(JJ)=8.3144*(TS^2)*M(JJ)/1000
3730 IF SCN=3 THEN E(JJ)=8.3144*(TF-IT)*(IT^2)*M(JJ)/100000!
3740 IF SCN=4 THEN E(JJ)=-8.3144*2.303)*M(JJ)/1000
3750 IF SCN=6 THEN E(JJ)=ABS((-M(JJ)/1000)-0.449)/0.217
3760 IF SCN=7 THEN E(JJ)=(M(JJ)-1)*8.3144*TS/1000
3770 IF SCN=8 THEN E(JJ)=-8.3144*M(JJ)/1000
3780 IF SCN=1 THEN HLGZ=-((8.3144*TS)/HE)*(LOG(.4435)/LOG(10)-
ALMX*(LOG(ALMX)/LOG(10)))
3790 IF SCN=2 OR SCN=3 THEN
Z(JJ)=(Q*E(JJ)*1000/(8.3144*TS^2))*EXP((E(JJ)*1000)/(8.3144*TS))
3800 IF SCN=4 THEN Z(JJ)=((Q*E(JJ)*1000)/8.3144)*EXP(C(JJ))
3810 IF SCN=6 THEN Z(JJ)=EXP(C(JJ)+0.483*(E(JJ)^0.435))*Q*1000*8.3144/E(JJ)
3820 IF SCN=7 AND C(JJ)>=-88 THEN Z(JJ)=Q*EXP(C(JJ))*((0.368/TS)^(-
E(JJ)*1000/(8.3144*TS)))*(E(JJ)*1000/(8.3144*TS))
3830 IF SCN=7 AND C(JJ)<-88 THEN Z(JJ)=Q*EXP(-88)*((0.368/TS)^(-
E(JJ)*1000/(8.3144*TS)))*(E(JJ)*1000/(8.3144*TS))
3840 IF SCN=8 THEN Z(JJ)=EXP(C(JJ))*Q*E(JJ)*1000/8.3144
3850 IF SCN>1 THEN LGZ(JJ)=LOG(ABS(Z(JJ)))/LOG(10)
3890 RETURN
3900 REM * TERMOD~NAM~K HESAPLAMALAR YAPILIYOR *
3910 PLANK=6.6262E-34
3920 BOLTZ=1.3807E-23
3930 IF SCN<>5 THEN S=(HLGZ+LOG(PLANK/(BOLTZ*TS))/LOG(10))*8.3144

```

```

3940 IF SCN=5 THEN S=(LGA+LOG(PLANK/(BOLTZ*TS))/LOG(10))*8.3144
3950 IF SCN<>5 THEN G=HE-S*TS/1000
3960 IF SCN=5 THEN G=HE*4.184-S*TS/1000
3970 IF SCN<>5 THEN H=HE-8.3144*TS/1000
3980 IF SCN=5 THEN H=HE*4.184-8.3144*TS/1000
3990 RETURN
4000 REM * FARKLI K`NET`K MODELLER VE g(à)'NIN HESAPLANMASI *
4010 FOR J=1 TO ND
4020 IF JJ=1 THEN G(J)=-1*LOG(1-ALFA(J)) : 'Fn n=1
4030 IF JJ=2 THEN G(J)=ALFA(J) : 'Fn n=0
4040 IF JJ=3 THEN G(J)=(1-(1-ALFA(J))^(2/3))/(2/3) : 'Fn n=1/3
4050 IF JJ=4 THEN G(J)=(1-(1-ALFA(J))^(1/2))/(1/2) : 'Fn n=1/2
4060 IF JJ=5 THEN G(J)=(1-(1-ALFA(J))^(1/3))/(1/3) : 'Fn n=2/3
4070 IF JJ=6 THEN G(J)=(1-(1-ALFA(J))^(1/4))/(1/4) : 'Fn n=2/4
4075 IF JJ=7 THEN G(J)=(1/(1-ALFA(J)))^2 : 'Fn n=3
4080 IF JJ=8 THEN G(J)=(1-(1-ALFA(J))^(1/2)) : 'R2
4090 IF JJ=9 THEN G(J)=(1-(1-ALFA(J))^(1/3)) : 'R3
4095 IF JJ=10 THEN G(J)=(-LOG(1-ALFA(J)))^(2/3) : 'A1.5
4100 IF JJ=11 THEN G(J)=(-1*LOG(1-ALFA(J)))^(1/2) : 'A2
4110 IF JJ=12 THEN G(J)=(-1*LOG(1-ALFA(J)))^(1/3) : 'A3
4120 IF JJ=13 THEN G(J)=(-1*LOG(1-ALFA(J)))^(1/4) : 'A4
4130 IF JJ=14 THEN G(J)=(1-ALFA(J))*(LOG(1-ALFA(J)))+ALFA(J) : 'D2
4140 IF JJ=16 THEN G(J)=(1-(1-ALFA(J))^(1/3))^2 : 'D3
4150 IF JJ=15 THEN G(J)=1-(2/3)*ALFA(J)-(1-ALFA(J))^(2/3) : 'D4
4151 IF JJ=17 THEN G(J)=LOG(ALFA(J)/(1-ALFA(J))) : 'B1
4152 IF JJ=18 THEN G(J)=(-LOG(1-ALFA(J)))^2 : 'B2
4153 IF JJ=19 THEN G(J)=(-LOG(1-ALFA(J)))^3 : 'B3
4170 NEXT J:RETURN
5000 REM ** BU PROGRAMDA KULLANILAN FARKLI Y`TMNTEMLER `E`N FARKLI
K`NET`K **
5010 REM ** MODELLER KULLANILARAK K`NET`K PARAMETRELER`N
HESAPLANMASI **
5020 REM ** `E`N GEREKL` TG VER`LER`N`N Y`SKLEND`I` KISIM **
5030 OPEN DOS$ FOR INPUT AS #1
5040 INPUT #1,ND$,ND
5050 INPUT #1,Q$,WO$,RW$,WF$,IT$,TS$,TF$,ALMX$
5051 INPUT #1,Q,WO,RW,WF,IT,TS,TF,ALMX
5052 INPUT #1,TMP$,W$,ALFA$,RATES$
5053 FOR J=1 TO ND
5054 INPUT #1,T(J),W(J),ALFA(J),RATE(J):NEXT J
5055 CLOSE #1
5056 KM=29:FOR J=1 TO KM:READ KM$(J):NEXT J
5057 DATA "Fn 1","Fn 0","Fn 1/3","Fn 1/2","Fn 2/3","Fn
2","Fn 3","R2","R3","A1.5","A2","A3","A4","D2","D4","D3","B1","B2","B3"
5060 RETURN
6000 REM ***** MEVCUT VERILERIN YAZICI DOKUMUNUN ALINMASI *****
6010 CLS:LOCATE 10,20:PRINT "1- VER`LER`N YAZICI CIKISINI
ISTIYORUM":PRINT
TAB(20)"2- YAZICI €IKI_I ISTEMIYORUM":PRINT :PRINT
TAB(33)"SEE`M`N`Z..?..":INPUT "",YAZ
6011 IF YAZ=1 OR YAZ=2 THEN :ON YAZ GOTO 6020,6100:ELSE 6010
6020 LPRINT "DOSYA ADI =";DOS$
6021 LPRINT :LPRINT "VER` SAYISI =";ND
6022 LPRINT :LPRINT " Q W0 RW WF IT TS TF
ALMX"

```

```
6023 LPRINT Q,WO,RW,WF,IT,TS,TF,ALMX:LPRINT
6024 LPRINT " T W ALFA RATE"
6025 FOR J=1 TO ND
6026 LPRINT T(J),W(J),ALFA(J),RATE(J)
6027 NEXT
6100 RETURN
```


ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Dilek KOPUZ

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul- 22.12.1986

Adres: Çengelköy, Üsküdar/ İstanbul

Lisans Üniversitesi: Gazi Üniversitesi/Kimya Mühendisliği