

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BİYOKÜTLE YARIKOKU-KÖMÜR KARIŞIMLARININ YANMA  
DAVRANIMLARININ İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Eda YILMAZER**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Kimya Mühendisliği Programı**

**OCAK 2012**



**BİYOKÜTLE YARIKOKU-KÖMÜR KARIŞIMLARININ YANMA  
DAVRANIMLARININ İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Eda YILMAZER  
(506101014)**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Kimya Mühendisliği Programı**

**Tez Danışmanı: Ayşegül MERİÇBOYU**

**OCAK 2012**



İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506101014 numaralı Yüksek Lisans / Doktora Öğrencisi EDA YILMAZER, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “BİYOKÜTLE YARIKOKU-KÖMÜR KARIŞIMLARININ YANMA DAVRANIMLARININ İNCELENMESİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

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

**Jüri Üyeleri :**        **Prof. Dr. HANZADE AÇMA**  
İstanbul Teknik Üniversitesi

**Prof. Dr. ESEN BOLAT**  
Yıldız Teknik Üniversitesi

**Teslim Tarihi :**        **19 Aralık 2011**  
**Savunma Tarihi :**    **27 Ocak 2012**



## ÖNSÖZ

Bu çalışmada, düşük kaliteli Tekirdağ Malkara ve Çorum Bayat kömürleri ile vişne ve şeftali çekirdeğinden düşük sıcaklık karbonizasyonu ile elde edilen vişne ve şeftali çekirdeği yarıkoklarının; ayrıca bunlardan hazırlanan biyokütle yarıkoku-kömür karışımlarının yanma davranımları incelenmiştir.

Bu çalışmanın yürütülmesi sırasında gerekli bütün tavsiye ve yönlendirmeleri ile yardımlarını esirgemeyen değerli Hocam Prof.Dr. Ayşegül ERSOY MERİÇBOYU'na en içten 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 Kimya Yük. Müh. Ayşen AKTÜRK'e, Kimya Yük Müh. Dilek KOPUZ'a ve Kimya Yük. Müh. Seza Özge GÖNEN'e, teşekkür ederim.

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

Ocak 2012

Eda YILMAZER  
(Kimya Mühendisi)



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

|                                                                             |      |
|-----------------------------------------------------------------------------|------|
| ÖNSÖZ.....                                                                  | v    |
| İÇİNDEKİLER .....                                                           | vii  |
| KISALTMALAR .....                                                           | ix   |
| ÇİZELGE LİSTESİ.....                                                        | xi   |
| ŞEKİL LİSTESİ.....                                                          | xiii |
| ÖZET.....                                                                   | xv   |
| SUMMARY .....                                                               | xvii |
| 1. GİRİŞ .....                                                              | 1    |
| 2. KÖMÜR ve BİYOKÜTLE .....                                                 | 5    |
| 2.1 Kömür .....                                                             | 5    |
| 2.1.1 Kömürün yapısı .....                                                  | 5    |
| 2.1.2 Kömürün oluşumu ve kömürleşme süreci .....                            | 6    |
| 2.1.3 Kömürlerin sınıflandırılması .....                                    | 8    |
| 2.1.4 Kömürün kullanımını belirleyen teknolojik özellikleri .....           | 8    |
| 2.1.4.1 Nem.....                                                            | 9    |
| 2.1.4.2 Uçucu madde .....                                                   | 10   |
| 2.1.4.3 Kül .....                                                           | 10   |
| 2.1.4.4 Karbon ve hidrojen içeriği .....                                    | 11   |
| 2.1.4.5 Azot içeriği .....                                                  | 12   |
| 2.1.4.6 Oksijen içeriği.....                                                | 12   |
| 2.1.4.7 Kükürt içeriği.....                                                 | 12   |
| 2.1.4.8 Mineral madde .....                                                 | 13   |
| 2.1.4.9 Isıl değer .....                                                    | 14   |
| 2.2 Biyokütle .....                                                         | 15   |
| 2.2.1 Biyokütlenin yapısı .....                                             | 17   |
| 2.2.2 Biyokütle kaynakları.....                                             | 18   |
| 2.2.3 Biyokütleyle uygulanan dönüşüm süreçleri.....                         | 19   |
| 2.3 Biyokütle Yarıkoku.....                                                 | 21   |
| 3. BİYOKÜTLE YARIKOKU-KÖMÜR KARIŞIMLARININ YANMASI.....                     | 23   |
| 3.1 Biyokütle Yarıkokunun ve Kömürün Yanması.....                           | 23   |
| 3.1.1 Uçucu maddenin yanması.....                                           | 24   |
| 3.1.2 Yarıkokun yanması .....                                               | 24   |
| 3.2 Biyokütle Yarıkoku-Kömür Karışımlarının Yanmasını Etkileyen Faktörler . | 26   |
| 3.3 Biyokütle Yarıkoku-Kömür Karışımlarının Kirletici Oluşumuna Etkisi..... | 26   |
| 4. BİYOKÜTLE YARIKOKU-KÖMÜR KARIŞIMLARININ YANMA KİNETİĞİ.....              | 29   |
| 4.1 Coats-Redfern Yöntemi .....                                             | 31   |
| 4.2 Horowitz-Metzger Yöntemi .....                                          | 32   |
| 4.3 Dharwadkar-Karkhanavala Yöntemi .....                                   | 33   |
| 4.4 Zsako Tarafından Düzenlenmiş Doyle Yöntemi.....                         | 33   |
| 4.5 MacCallum-Tanner Yöntemi .....                                          | 35   |

|                                                                                           |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 4.6 Van Krevelen Yöntemi.....                                                             | 35        |
| <b>5. DENEYSEL ÇALIŞMA ve SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ.....</b>                           | <b>37</b> |
| 5.1 Vişne ve Şetali Çekirdeği Yarıkoklarının Hazırlanması .....                           | 37        |
| 5.2 Biyokütle Yarıkoklarına Uygulanan Analizler .....                                     | 38        |
| 5.3 Yanma Deneyleri.....                                                                  | 39        |
| 5.4 Sonuçların Değerlendirilmesi.....                                                     | 40        |
| 5.4.1 Yanma eğrilerinin değerlendirilmesi .....                                           | 40        |
| 5.4.1.1 Biyokütle yarıkoklarının yanma eğrilerinin değerlendirilmesi .....                | 40        |
| 5.4.1.2 Kömürlerin yanma eğrilerinin değerlendirilmesi .....                              | 44        |
| 5.4.1.3 Biyokütle yarıkoku-kömür karışımlarının yanma eğrilerinin değerlendirilmesi ..... | 49        |
| 5.4.2 Yanma TG eğrilerinden elde edilen kinetik sonuçların değerlendirilmesi .....        | 62        |
| <b>6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER .....</b>                                                      | <b>73</b> |
| <b>7. KAYNAKLAR.....</b>                                                                  | <b>75</b> |
| <b>8. EKLER.....</b>                                                                      | <b>81</b> |
| <b>9. ÖZGEÇMİŞ.....</b>                                                                   | <b>89</b> |

## **KISALTMALAR**

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



## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

|                     |                                                                                                                         |    |
|---------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Çizelge 5.1</b>  | : Biyokütle yarıkoklarının ve kömürlerin kısa analiz sonuçları ve üst ısı değerleri.....                                | 38 |
| <b>Çizelge 5.2</b>  | : Biyokütle yarıkoku ve kömürlerin elementel analiz sonuçları.....                                                      | 39 |
| <b>Çizelge 5.3</b>  | : Biyokütle yarıkoklarının ve kömürlerin yanma özellikleri .....                                                        | 48 |
| <b>Çizelge 5.4</b>  | : Vişne ve şeftali çekirdeği yarıkokları ile Tekirdağ Malkara kömüründen hazırlanan karışımların yanma özellikleri..... | 53 |
| <b>Çizelge 5.5</b>  | : Vişne ve şeftali çekirdeği yarıkokları ile Çorum Bayat kömüründen hazırlanan karışımların yanma özellikleri.....      | 58 |
| <b>Çizelge 5.6</b>  | : Katı hal bozunma kinetiği hesaplamalarında kullanılan teorik modeller.....                                            | 63 |
| <b>Çizelge 5.7</b>  | : Horowitz –Metzger yöntemine göre hesaplanmış kinetik parametreler.....                                                | 66 |
| <b>Çizelge 5.8</b>  | : Dhardwadker yöntemine göre hesaplanmış kinetik parametreler.....                                                      | 67 |
| <b>Çizelge 5.9</b>  | : Coast Redfern yöntemi ile hesaplanmış kinetik parametreler.....                                                       | 67 |
| <b>Çizelge 5.10</b> | : Zsako yöntemi ile hesaplanmış kinetik parametreler.....                                                               | 68 |



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

|                                                                                                                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 3.1 : Heterojen yarıkok yanma mekanizması. ....                                                                                                        | 25 |
| Şekil 5.1 : Yatay boru fırın .....                                                                                                                           | 37 |
| Şekil 5.2 : Isıl değer analizinde kullanılan kalorimetre cihazı .....                                                                                        | 38 |
| Şekil 5.3 : Leco TruSpec® CHN model elementel analiz cihazı ve S modülü. ....                                                                                | 39 |
| Şekil 5.4 : Termal analiz cihazı. ....                                                                                                                       | 40 |
| Şekil 5.5 : Vişne çekirdeği yarıkokunun kuru hava atmosferinde yanmasına ait TG eğrisi. ....                                                                 | 41 |
| Şekil 5.6 : Vişne çekirdeği yarıkokunun kuru hava atmosferinde yanmasına ait DTG eğrisi .....                                                                | 41 |
| Şekil 5.7 : Vişne çekirdeği yarıkokunun kuru hava atmosferinde yanmasına ait DTA eğrisi.....                                                                 | 42 |
| Şekil 5.8 : Şeftali çekirdeği yarıkokunun kuru hava atmosferinde yanmasına ait TG eğrisi. ....                                                               | 43 |
| Şekil 5.9 : Şeftali çekirdeği yarıkokunun kuru hava atmosferinde yanmasına ait DTG eğrisi. ....                                                              | 43 |
| Şekil 5.10 : Şeftali çekirdeği yarıkokunun kuru hava atmosferinde yanmasına ait DTA eğrisi. ....                                                             | 44 |
| Şekil 5.11 : Tekirdağ Malkara kömürünün kuru hava atmosferinde yanmasına ait TG eğrisi.. ....                                                                | 44 |
| Şekil 5.12 : Tekirdağ Malkara kömürünün kuru hava atmosferinde yanmasına ait DTG eğrisi .....                                                                | 45 |
| Şekil 5.13 : Tekirdağ Malkara kömürünün kuru hava atmosferinde yanmasına ait DTA eğrisi .....                                                                | 45 |
| Şekil 5.14 : Çorum Bayat kömürünün kuru hava atmosferinde yanmasına ait TG eğrileri.. ....                                                                   | 46 |
| Şekil 5.15 : Çorum Bayat kömürünün kuru hava atmosferinde yanmasına ait DTG eğrileri.. ....                                                                  | 46 |
| Şekil 5.16 : Çorum Bayat kömürünün kuru hava atmosferinde yanmasına ait DTA eğrileri.. ....                                                                  | 47 |
| Şekil 5.17 : Vişne çekirdeği yarıkoku, Tekirdağ Malkara kömürü ve bunlardan hazırlanan karışımların kuru hava atmosferinde yanmasına ait TG eğrileri.. ....  | 50 |
| Şekil 5.18 : Vişne çekirdeği yarıkoku, Tekirdağ Malkara kömürü ve bunlardan hazırlanan karışımların kuru hava atmosferinde yanmasına ait DTG eğrileri. ....  | 50 |
| Şekil 5.19 : Vişne çekirdeği yarıkoku, Tekirdağ Malkara kömürü ve bunlardan hazırlanan karışımların kuru hava atmosferinde yanmasına ait DTA eğrileri.. .... | 51 |

|                                                                                                                                                                       |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Şekil 5.20 :</b> Şeftali çekirdeği yarıkoku, Tekirdağ Malkara kömürü ve bunlardan hazırlanan karışımların kuru hava atmosferinde yanmasına ait TG eğrileri. ....   | 52 |
| <b>Şekil 5.21 :</b> Şeftali çekirdeği yarıkoku, Tekirdağ Malkara kömürü ve bunlardan hazırlanan karışımların kuru hava atmosferinde yanmasına ait DTG eğrileri.. .... | 52 |
| <b>Şekil 5.22 :</b> Şeftali çekirdeği yarıkoku, Tekirdağ Malkara kömürü ve bunlardan hazırlanan karışımların kuru hava atmosferinde yanmasına ait DTA eğrileri.. .... | 53 |
| <b>Şekil 5.23 :</b> Vişne çekirdeği yarıkoku, Çorum Bayat kömürü ve bunlardan hazırlanan karışımların kuru hava atmosferinde yanmasına ait TG eğrileri.. ....         | 55 |
| <b>Şekil 5.24 :</b> Vişne çekirdeği yarıkoku, Çorum Bayat kömürü ve bunlardan hazırlanan karışımların kuru hava atmosferinde yanmasına ait DTG eğrileri.. ....        | 55 |
| <b>Şekil 5.25 :</b> Vişne çekirdeği yarıkoku, Çorum Bayat kömürü ve bunlardan hazırlanan karışımların kuru hava atmosferinde yanmasına ait DTA eğrileri.. ....        | 56 |
| <b>Şekil 5.26 :</b> Şeftali çekirdeği yarıkoku, Çorum Bayat kömürü ve bunlardan hazırlanan karışımların kuru hava atmosferinde yanmasına ait TG eğrileri.. ....       | 57 |
| <b>Şekil 5.27 :</b> Şeftali çekirdeği yarıkoku, Çorum Bayat kömürü ve bunlardan hazırlanan karışımların kuru hava atmosferinde yanmasına ait DTG eğrileri .....       | 57 |
| <b>Şekil 5.28 :</b> Şeftali çekirdeği yarıkoku, Çorum Bayat kömürü ve bunlardan hazırlanan karışımların kuru hava atmosferinde yanmasına ait DTA eğrileri .....       | 58 |
| <b>Şekil 5.29 :</b> Vişne çekirdeği yarıkoku, Tekirdağ Malkara kömürü ve bunlardan hazırlanan karışımlarının sıcaklık-dönüşüm değerleri grafiği .....                 | 60 |
| <b>Şekil 5.30:</b> Şeftali çekirdeği yarıkoku, Tekirdağ Malkara kömürü ve bunlardan hazırlanan karışımlarının sıcaklık-dönüşüm değerleri grafiği .....                | 60 |
| <b>Şekil 5.31:</b> Vişne çekirdeği yarıkoku, Çorum Bayat kömürü ve bunlardan hazırlanan karışımlarının sıcaklık-dönüşüm değerleri grafiği .....                       | 61 |
| <b>Şekil 5.32:</b> Şeftali çekirdeği yarıkoku, Çorum Bayat kömürü ve bunlardan hazırlanan karışımlarının sıcaklık-dönüşüm değerleri grafiği .....                     | 61 |

## **BİYOKÜTLE YARIKOKU-KÖMÜR KARIŞIMLARININ YANMA DAVRANIMLARININ İNCELENMESİ**

### **ÖZET**

Ülkemizde enerji arzı ve tüketimi arasındaki fark her yıl artmakta ve buna bağlı olarak enerji kaynakları açısından dışa bağımlılığımız da artmaktadır. Türkiye'nin gelişmesini sürdürebilmesi için ihtiyacı olan enerjiyi zamanında, yeterli miktarda, ekonomik koşullarda ve çevreye zarar vermeden sağlayıp, kullanması gerekmektedir.

Türkiye'nin en önemli enerji kaynağı olan kömürlerin çoğu kül, kükürt ve nem içeriği yüksek, ısı değeri ise az olan düşük kaliteli linyitlerdir. Ayrıca, bir tarım ülkesi olan Türkiye, biyokütle kaynakları bakımından da büyük bir potansiyele sahiptir. Biyokütle kaynakları çevre ile dost sürdürülebilir enerji üretimi için önemli bir alternatif olarak karşımıza çıkmaktadır.

Kömür ve bazı biyokütle kaynaklarının doğrudan yakılması yoluyla enerji üretimi, bilinen en eski yöntemdir. Son yıllarda biyokütle-kömür veya biyokütle yarıkoku-kömür karışımlarının birlikte yakıldığı yakma sistemleri geliştirilmektedir. Bu karışımların yakılması yoluyla enerji üretimi; sera gazlarının yayınında azalma, kükürt dioksit ve azot oksit yayınımlarının da daha düşük seviyelerde olmasını sağlamaktadır.

Biyokütle-kömür veya biyokütle yarıkoku-kömür karışımlarının yakılacağı sistemlerin tasarımı için bu karışımların yanma davranımlarının ve kinetiklerinin bilinmesi gerekmektedir.

Bu çalışmada, Tekirdağ Malkara ve Çorum Bayat kömürleri ile vişne ve şeftali çekirdeği numunelerinden düşük sıcaklık karbonizasyonu elde edilen yarıkokları kullanarak hazırlanan karışımların, yanma davranımları ve kinetikleri incelenmiştir. Termogravimetrik analiz cihazında gerçekleştirilen yanma deneylerinde, biyokütle yarıkoku ve biyokütle yarıkoku-kömür karışımlarının yanmasının tek basamakta gerçekleştiği gözlenmiştir. Biyokütle yarıkokları ve Tekirdağ Malkara kömürü ile hazırlanan karışımlarda, yanma davranımının karışıma ilave edilen biyokütle yarıkokun miktarından belirgin olarak etkilendiği görülmüştür. Çorum Bayat kömüründen hazırlanan karışımlarda ise bu etki görülememiş, biyokütle yarıkoklarının Çorum Bayat kömürünün yanma davranımına çok benzer davranım gösterdiği belirlenmiştir. Bu sonuç; aynı biyokütle yarıkoklarının farklı kömürler üzerinde değişik etkilerinin olabileceğini göstermektedir.

DeneySEL yanma eğrilerinden elde edilen veriler kullanılarak, BASIC dilinde yazılmış bir bilgisayar programı yardımıyla yanma tepkimesine ait kinetik parametreler hesaplanmıştır. Kinetik parametrelerin numune cinsine ve hesaplama yöntemine göre değiştiği belirlenmiştir.



## **INVESTIGATION OF THE COMBUSTION BEHAVIOUR OF BIOMASS CHAR-COAL BLENDS**

### **SUMMARY**

Energy is one of Turkey's most important development priorities. The difference between energy supply and consumption in our country increases every year and accordingly, our foreign dependence on energy in terms of sources increases as well. In order to continue its development, Turkey must provide and use the required energy as economically, sufficiently and environmentally friendly.

The main domestic energy resources of Turkey are lignite, hydro and biomass. Electricity is mainly produced by thermal power plants, consuming coal, lignite, natural gas, fuel oil and geothermal energy, and hydro power plants in Turkey.

Coal which is a kind of sedimentary rock, is the most important energy source of Turkey and most of the Turkish coal's are low quality lignites having high ash, sulfur, moisture content and low heating value. 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. Coal burning is a major contributor to global warming. Electricity generation using coal burning produces approximately twice the greenhouse gasses per kilowatt compared to generation using natural gas.

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.

Various governments worldwide are beginning to put regulations in place and to encourage development of more sustainable sources of power generation in order to protect populations worldwide from the immediate harmful effects on life and health, and to protect the environment for future generation.

Biomass which is the building structure of plants and living organisms, is by solar energy storing through photosynthesis. Biomass is a inexhaustible energy source as long as the solar energy exists. Turkey as an agricultural country, has a great potential in terms of biomass resources.

Biomass resources are appeared to be an important feedstock for three main reasons. First, it is a renewable resource that could be sustainably developed in the future. Second, it appears to have formidably positive environmental properties, reduced greenhouse gas (GHG) emissions, possibly reduced NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> depending on the fossil fuels displaced. However, it also has negative impacts, such as emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons including polycyclic aromatic hydrocarbons, dioxins, furans, volatile organic compounds and heavy metals especially when combusted in traditional stoves .

Energy production through the direct combustion of coal and some biomass resources is the oldest known method. In recent years, combustion systems for burning biomass-coal blends together, are being developed.

Turkey's large lignite reserves and agricultural wastes, which are important with regard to reduce our energy dependency, are widely evaluated by burning together. In this study, instead of the raw biomass, biomass char, which has a higher calorific value, and coal are burned together.

Co-combustion means simultaneous combustion of two or more fuels in the same plant for energy production. Although this mode of combustion has been applied for many years, the interest has been enhanced recently.

Co-combustion can be carried out in various ways for various purposes. A coarse classification could be as follows, covering new plants as well as existing ones converted for the purpose; First, a small amount (a few percent of total fuel power) of biofuel or waste is fired together with coal in a boiler, originally designed for coal. The purpose is to get rid of waste or to replace coal by biomass utilisation. Second, a small amount of fuel with a high heating value is fired together with a fuel having a low heating value that needs thermal support to attain a desired combustion temperature. Third, Spontaneous use of co-combustion with fuels in any ratio, depending on price, availability and local supply conditions.

The first type is of greatest significance due to its potential ability to reduce the consumption of coal, thereby decreasing the emissions of greenhouse gases. It is of interest to assess the possibility and reliability of such utilisation of biomass and waste in a plant designed for the base fuel (normally coal). Secondly, addition of high-value fuel to a low-value one, or in general terms, combination of any fuels with different properties, may have useful secondary consequences, such as reduction of emissions or improving reliability of operation. Coal and biomass fuels are quite different in composition. Co-firing biomass with coal has the capability to reduce both NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> levels from existing pulverized coal fired power plants. This could enhance the interest for combinations of fuels, because certain fuel constituents may influence each other, "synergy effects" may take place, leading to an improvement of operation of a boiler and to avoidance of inconveniences related to some fuels.

Residues from agricultural production and processing industries are readily available in large quantities and solid wastes are generated by every social activity. Combustion of these residues can reduce the volume of wastes, allowing for energy recovery and increase of economic returns to rustic communities. Co-combustion of solid residues and wastes with coal in existing power plants is a most interesting option, because apart from the environmental benefits it offers technical and economic benefits, by replacing part of conventional energy sources, while at the same time using existing infrastructures.

However, practically, due to the different characteristics of biomass fuels than coal, such as their higher moisture content and much higher volatile matter content, more easily released in a combustor, modifications of the combustion systems may need to be considered along with other factors. These characteristics influence the amount of primary and secondary air required, the temperature profiles along the furnace, the flue gas emissions, the burn out time of blends and the combustion efficiency.

The knowledge of the behaviour of coal and biomass fuels during combustion not only separately but also together, is essential, as interactions may occur between them that may affect the overall efficiency of the process. It is necessary to know the combustion behaviour and kinetics of biomass-coal or biomass char-coal blends for the desining of combustion systems to be used. Combustion characteristics of a fuel before it is used in energy production can be determined by using thermo-analytical techniques such as TG, DTG and DTA which cover a wide range of applications in research, development and economic assessment of fuels. They have been used in a wide variety of areas related to proximate analysis, coal reactivity, and heat effects associated with coal pyrolysis, combustion and heat of hydrogenation. Although thermogravimetric analysis technique (TGA) operates in a different condition compared to a real combustor, it provides a rapid and reliable quantitative method for thermochemical processes.

In this study, combustion behaviours and kinetics of blends prepared by using Tekirdağ Malkara and Çorum Bayat lignites, and peach stone and sour cherry stone chars, obtained by low temperature carbonization, were investigated. In the combustion experiments, which are performed in a thermogravimetric analyzer, it was observed that the combustion takes place in a single step both for biomass chars and biomass char-coal blends. The combustion behaviours of blends prepared from Tekirdağ Malkara lignite and biomass chars are significantly effected by the amount of the biomass chars added to the blends. This effect was not seen for the blends prepared from Çorum Bayat lignite and biomass chars. It was determined that the combustion behaviour of biomass chars are very similar to the Çorum Bayat lignite's combustion behaviour. This result shows that same biomass chars may have different effects on the different coals.

Kinetic parameters for the combustion reaction were calculated by using with the aid the help of a computer program written in BASIC (the data obtained from the experimental combustion curves). It was determined that the kinetic parameters are varied depending on the sample type and the method of calculation.

.

## 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Ekonomik ve sosyal kalkınmanın önemli bir bileşeni olan enerji, yaşam standartlarının yükseltilmesinde de büyük rol oynamaktadır. Gelişen teknoloji ve nüfusun artmasına bağlı olarak enerji tüketiminde meydana gelen artış birçok problemi de beraberinde getirmektedir.

1970'lerdeki petrol krizi sonrası başlayan enerji kaynaklarının sürdürülebilir kullanımı konusundaki politika arayışları son yıllarda çok önem kazanmıştır. Bunun nedeni, enerji kaynaklarının hızla tükenmesi ve bu kaynakların kullanımından kaynaklanan çevre problemleridir.

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

Ancak arz edilen enerjiyi kullanan sanayi üretim tesislerinden, motorlu taşıtlardan ve konutlardan kaynaklanan yüksek düzeylerde kirletici emisyonlar, önemli çevre sorunlarına neden olmaktadır.

Günümüzde dünya enerji ihtiyacının önemli bir bölümünü karşılamakta olan fosil yakıtların tüketim hızı sürekli artarken, fosil yakıt rezervlerinde paralel bir artış meydana gelmemektedir. Mevcut kullanım düzeylerinin sabit kalması durumunda bile özellikle petrol rezervlerinin uzun olmayan bir süre içerisinde tükeneceği tahmin edilmektedir. Biraz daha fazla ömür biçilen doğalgaz kaynakları için de benzer bir durum söz konusudur [2].

2008 yılında dünya birincil enerji tüketimi 12.267 milyon ton petrol enerjisi eşdeğeri (MTEP) kadardır. Bunun %33,1'i petrolden, %27'si kömürden, 21,1'ü doğal gazdan, %10'u yakılabilir biyokütle ve atıklardan, %5,8'i nükleerden ve %2,2'si hidro güçten karşılanmıştır [4]. 2008 yılında ülkemizin toplam birincil enerji tüketimi 106,3 MTEP, üretimi ise 29,2 MTEP olarak gerçekleşmiştir. Enerji arzında %32'lik pay ile doğalgaz ilk sırayı alırken, doğalgazı %29,9 ile petrol, %29,5 ile kömür,

%8,6 ise hidrolik dahil olmak üzere tüm yenilenebilir enerji kaynaklarından karşılanmıştır. Yapılan çalışmalara göre birincil enerji tüketimimizin, referans senaryo çerçevesinde, 2020 yılına kadar olan dönemde yıllık ortalama %4 oranında artması beklenmektedir [3].

Enerji açısından dışa bağı olan ülkemizde enerji ithalatına ödenen büyük miktarda paranın aşağı çekilmesi yerel kaynakların değerlendirilmesiyle mümkün olabilecektir [4]. Türkiye’ de linyit, taş kömürü, asfaltit, bitümlü şist, ham petrol, doğalgaz gibi fosil kaynak rezervleri, uranyum ve toryum gibi nükleer yakıt rezervleri ve hidrolik enerji, jeotermal enerji, güneş enerjisi, 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 [5].

Geleneksel fosil enerji kaynaklarının, hem yenilenebilir olmamaları hem de çevre üzerine olan olumsuz etkileri nedeniyle yeni ve alternatif kaynak arayışları hız kazanmıştır [1]. Yerli kaynaklarımız içinde biyokütle giderek arttırılabilecek potansiyeli ile öne çıkmaktadır. Enerji üretimi amacıyla kullanılan biyolojik kaynakların en önemlileri odun (enerji ormanları, ağaç artıkları), yağlı tohum bitkileri (ayçiçek, kolza, soya, aspir, pamuk, v.b), karbo-hidrat bitkileri (patates, buğday, mısır, pancar, şeker kamışı, v.b), elyaf bitkileri (keten, kenaf, kenevir, sorgum, vb.), bitkisel atıklar (dal, sap, saman, kök, kabuk v.b), hayvansal atıklar ile şehirselle ve endüstriyel atıklardır [2].

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 ham maddeleridir [6,7].

Sahip olduğu büyük potansiyeli, farklı sosyal ve ekonomik faydaları nedeniyle biyokütle en önemli yenilenebilir enerji kaynaklarından birisidir. Biyokütle, doğrudan ısınma ve elektrik üretmek amacıyla kullanılabilmekte; katı, sıvı ve gaz yakıta çevrilebilmektedir [8].

Geniş linyit rezervlerine ve tarımsal atıklara sahip ülkemizin enerji bağımlılığının azaltılması bakımından önem arz eden kömür ve biyokütle yaygın olarak yakılarak değerlendirilmektedir. Özellikle son yıllarda, ham biyokütle yerine ısı değeri daha yüksek olan biyokütle yarıkoku ile kömürün birlikte yakıldığı uygulamalar da görülmektedir.

Bu çalışmada, Tekirdağ Malkara ve Çorum Bayat linyit kömürlerine, şeftali çekirdeğı ve vişne çekirdeğı numunelerinden düşük sıcaklık karbonizasyonu ile elde edilen biyokütle yarıkoklarının, değışik oranlarda eklenmesiyle elde edilen karışımların yanma davranımları ve kinetiğı incelenmiştir.



## **2. KÖMÜR VE BİYOKÜTLE**

### **2.1 Kömür**

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

#### **2.1.1 Kömürün yapısı**

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

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

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

İnertinit grubunu, bataklık ortamında oksitlenmiş veya yanmış organik maddeler meydana getirmektedir. Bu grup diğer iki maseral grubuna

göre daha yüksek yansıtma değerine ve karbon içeriğine; ancak daha az hidrojen ve uçucu madde içeriğine sahiptir. Bu gruba inertinit ismi, teknolojik süreçlerde inert davrandığı için verilmiştir.

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

### **2.1.2 Kömürün oluşumu ve kömürleşme süreci**

Kömürün ana bileşeni hidrokarbonlardır; bu nedenle, oluşumu karbon çevrimine çok bağlıdır. Hava ve sudaki CO<sub>2</sub>'in önemli kısmını bitkiler özümleyerek, gerekli olanı yapılarında tutar, geri kalanı tekrar suya ve havaya döner ve doğal denge korunur. CO<sub>2</sub>'in suda çözünen kısmı, karbonatlı kayalar ile organik tortularda birikir ve bu kayaların başkalaşması sonucu tekrar çevrime katılır.

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 hümlaşmaya uğrar. Bu evrede mantar ve bakteri gibi anaerobik mikroorganizmalar oksijen ile teması kesilen bitkilerin içerdikleri oksijeni alarak, hümlik asitleri ve hümlik asit türevlerini oluştururlar. Çökme hızına ve suların havalandırma oranına bağlı olarak değişen, belirli bir derinlikten sonra mikroorganizmaların meydana getirdiği bu tepkimeler; hümlik asit oranının artması, buna bağlı olarak ortamın asitliğinin artmasıyla mikroorganizmaların yaşayamaması nedeniyle durur.

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

Bitki parçalarının uygun bataklık ortamlarında birikip çökmesi sonucu ortamın basıncının ve sıcaklığının etkisiyle organik maddenin yapısında fiziksel ve kimyasal değişimler meydana gelir. Turba olarak adlandırılan ve kömürlerin ataları olarak bilinen bu organik maddeler zamanla daha koyu renklere ve daha sert yapıya sahip olur. Sıcaklık ve basıncın bu kütlelere etkimesi sonucu ortamdan sırasıyla su ve su buharı, karbon dioksit, oksijen ve son aşamada hidrojen uzaklaşır. Bu süreçte, ideal şartlar ve ortamın ısısal şartlarının binlerce yıl içerisinde baskın olması ve artması gerekmektedir. Yerin ısısı arttıkça, "turba" olarak adlandırılan ama kömür sayılmayan bu organik madde, önce "linyit" daha sonra "alt bitümlü kömür", sonra "taşkömürü", "antrasit" ve en sonunda şartlar uygun olursa "grafit" e dönüşür. Bu ilerleyen olgunlaşma sürecine "Kömürleşme" denmekte, her seviyeye de "kömürleşme derecesi" (Rank) denmektedir [12].

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

Bu değişkenlerden en önemlisi sıcaklıktır. Sıcaklıkla kimyasal kömürleşme hızlanır ve kömürleşme derecesi artar. Sıcaklığın etkisi en somut biçimde mağmasal etkinliğin olduğu yerlerde görülmektedir [10].

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].

### **2.1.3 Kömürlerin sınıflandırılması**

Özellikleri birbirinden çok farklı olan kömürlerin sınıflandırılması için temel olarak alınabilecek çok sayıda değışken vardır. Bu nedenle, genellikle birbirine bağı, 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 palezoikte 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].

### **2.1.4 Kömürün kullanımını belirleyen önemli teknolojik özellikleri**

Kömürün çeşitli alanlarda, en iyi ve verimli bir şekilde kullanımını sağlamak, önemli teknolojik özelliklerinin bilinmesi ile mümkündür. Ülkemizde rezervi en yüksek yakıt olan kömürün, yakma sistemlerinde ve çevre üzerinde yarattığı sorunları

azaltmak amacıyla yapılan çalışmaların 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. Bunların yanında kömürün, ısı değeri, mineral maddesi, kül içeriği de teknolojik açıdan önemli özellikleridir.

Kömürün özelliklerinin saptanması amacıyla uygulanmakta olan çeşitli analiz yöntemlerinden en yaygın olarak kullanılanlar, ASTM ve ISO standartlarıdır [13].

#### **2.1.4.1 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. Yüzey nemi olarak adlandırılan kömür yüzeyinde tutulan su 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. Kaba nemi bu şekilde giderilmiş kömür, hava da kuru kömür olarak adlandırılmaktadır.

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

Kömürün nem içeriğini saptamak amacıyla geliştirilmiş yöntemleri şu şekilde sınıflandırılabilir:

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

En yaygın olarak uygulanan pratik yöntemde, havada kuru kömür numunesi 0,25 mm'nin altına öğütüldükten sonra, sıcaklığı iyi kontrol edilebilen ve içinde kuru hava sirkülasyonu olan bir etüvde 377-383 K'de 60 dakika süreyle bekletilir ve uğradığı ağırlık kaybından nem içeriği belirlenir [13].

#### **2.1.4.2 Uçucu madde**

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

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

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

#### **2.4.1.3 Kül**

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

Kömür yandığı zaman, içerdiği mineral maddelerin 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 kükürt trioksit halinde tutması,
- Eğer sıcaklık yeterince yüksek ise, oksitler, silikatlar ve serbest silikanın tepkimeye girerek yeni bileşikler oluşturması.

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

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

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

#### **2.1.4.4 Karbon ve hidrojen içeriği**

Karbon ve hidrojen kömürde hem organik ve hem de 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 mümkündür [13].

#### **2.1.4.5 Azot içeriği**

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

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

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

#### **2.1.4.6 Oksijen içeriği**

Kömürdeki oksijen içeren fonksiyonel gruplar şunlardır: Hidroksitler (ağırlıklı olarak fenoller), eterler, karboksilik asitler, karboniller, furanlar, piranlar ve esterler.

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 oksijen, kömürden mineral madde giderme yöntemlerinden biri uygulanarak uzaklaştırılabilir ve daha sonra kalan katıda oksijen tayini yapılabilir [13].

#### **2.1.4.7 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 aminoasitlerdir.

Anorganik kükürt kömürde, sülfat, disülfür ve elementel kükürt şekillerinde bulunmaktadır. Kalsiyum, demir, bakır, baryum ve magnezyum tuzları halinde bulunabilen sülfat kükürdü, gevşek kristaller halindedir. Kömürün içerdiği sülfat kükürdünün miktarı oldukça azdır; fakat hava ile temas ettikçe artar. Disülfür kükürdünü büyük ölçüde,  $\text{FeS}_2$ 'nin iki kristal şekilleri olan, pirit ve markasit oluşturur. Pirit ve markasitin kimyasal reaktifleri aynı, jeolojik kökenleri ise farklıdır. Kömürün yanması sırasında kükürdün bir kısmı külde kalır; çevre kirliliğine neden olan yanar kükürt içeriğidir ve kömürün toplam kükürt içeriğinden küldeki kükürt çıkarılarak bulunur [13].

#### **2.1.4.8 Mineral madde**

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

Organik maddeler kömürün işe yarayan kısımlarını oluştururken, katı inorganik maddeler kömür teknolojisi yönünden yararlı değildir. Bu maddeler zenginleştirme yöntemleriyle kömürden uzaklaştırılır.

İnorganik maddeleri geldikleri kaynağa göre iki gruba ayırmak mümkündür. Bunlar:

1. Bitkilerden gelen inorganik maddeler,
2. Dış çevreden gelen inorganik maddelerdir

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

Dış çevreden gelen inorganik maddeler; kömürleşme sırasında dışarıdan gelen inorganik maddeler, bakterilerin etkisi altında ya da birbirleriyle veya kömürü

oluşturan organik ve inorganik maddelerle kimyasal reaksiyonlara girerek değişikliğe uğramış olabilirler.

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

- Şeyl grubu mineraller: Bunlar sodyum, potasyum, kalsiyum, aliminyum, manganez ve demir silikatlarıdır.
- Kaolin grubu mineraller: Bunlar arasında en önemlisi Kaolinit'dir.
- Sülfür mineralleri: Pirit ve Markasit'dir
- Karbonat mineralleri: Kalsit, Ankerit'dir
- Klorürler: Sodyum klorür ve Potasyum klorür'dür.

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

#### **2.1.4.9 Isıl değer**

Bir yakıtın ısı değeri, birim ağırlıktaki (veya hacimdeki) yakıtın tamamen yanması sonucu açığa çıkan ısı biriminin sayısıdır. Katı yakıtlar için yaygın olarak kullanılan ısı değeri birimleri kJ/kg, MJ/kg ve kkal/kg'dır. Isıl değeri analizi, kömürün enerji içeriğinin doğrudan ölçülmesi olduğu için yakıt değerini saptamak amacıyla uygulanan en önemli yöntemdir. Bir kömürün ısı değeri, kömürleşme derecesine ve organik yapısına karışmış olan yanmayan maddelerin miktarına bağlıdır. Genç kömürlerin oksijen ve nem içeriklerinin fazla olmasından dolayı ısı değerleri düşüktür. Buna karşın genç kömürler fiyatlarının düşük olması sebebiyle çok yaygın olarak yakma işlemlerinde kullanılmaktadır. Kuru-külsüz temelde hesaplanan ısı değeri, kömürün yaşıyla orantılı olarak değişir.

Kömürün ısı değerinin saptanması amacıyla geliştirilen yöntemler iki gruba ayrılır:

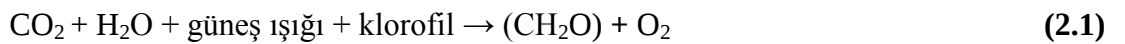
1. Isıl değerin deneysel olarak saptanması,
2. Isıl değerin hesap yoluyla bulunması.

Kömürün ısı değeri deney 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 değerler 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 soğutulmuş olarak dışarı atılmaz. Pratikte sıcak baca gazlarıyla kaybolan sadece duyulur ısı değildir; içerdiği su buharının buharlaşma gizli ısı da kaybedilir. Kalorimetre bombasında gerçekleştirilen yanma sırasında nem önce buharlaşır, sonra da sıvı su halinde yoğunlaşır ve yoğunlaşma ısını verir. Bu nedenlerle, kalorimetre bombasında yakma yöntemi ile saptanan yanma ısısına “üst ısı değeri” denir. “Alt ısı değeri” ise tüm suyun yoğunlaşma ısısının üst ısı değerinden çıkarılması yoluyla bulunur. Alt ısı değeri gerçeğe daha yakın bir büyüklüktür ve saptanabilmesi için yakıtın içeriğinin bilinmesi gerekmektedir [13].

## 2.2 Biyokütle

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

Biyokütle oluşumunun ana basamağı aşağıdaki eşitlikte verilen fotosentez tepkimesidir.



CH<sub>2</sub>O temel organik yapıdır ve güneş enerjisi bu organik yapı içerisinde kimyasal enerji olarak depolanmaktadır. CH<sub>2</sub>O yapıtaş ile gösterilen karbonhidratın oluşumu için yaklaşık 470 kJ’lük (112 kcal) enerji absorplanmaktadır. Fotosentezin moleküler mekanizması ile ilgili hala yanıtlanamamış pek çok soru bulunmasına karşın, taze biyokütle gelişimi için gerekli olan koşullar iyi bir şekilde belirlenmiştir. Bunlar: karbondioksit, elektromanyetik spektrumun görünür bölgesindeki ışık, klorofil katalizörü ve bir canlı bitkidir. Güneş ışığının biyokütle tarafından tutulma veriminin üst limitinin % 8-15 arasında değiştiği tahmin edilmekte; ancak birçok gerçek durumda bu değerin % 1 veya daha küçük olduğu ileri sürülmektedir [19].

Bitkiler sadece besin kaynağı değil, aynı zamanda çevre dostu tükenmeyen enerji kaynaklarıdır. Ayrıca fotosentezle organik maddelerin sentezlenmesi sırasında canlıların solunumu için gerekli olan oksijen atmosfere verilmektedir. Fotosentez sonucu oluşan organik maddelerin yakılması sonucu açığa çıkan karbondioksit ise daha önce bu maddelerin oluşumu sırasında atmosferden alınmış olduğundan, çevre CO<sub>2</sub> salınımı açısından korunmaktadır [20].

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

#### 1. Olumlu Yönleri

- Hemen her yerde yetiştirilebilmesi,
- Üretim ve çevrim teknolojilerinin iyi bilinmesi,
- Her ölçekte verimli enerji üretimi için uygun olması,
- Düşük ışık şiddetlerinin yeterli olması,
- Depolanabilir olması,
- Ucuz olması,
- -35°C arasında sıcaklık gerektirmesi,
- Sosyo-ekonomik gelişmelerde önemli olması,
- Çevre kirliliği oluşturmaması (NO<sub>x</sub> ve SO<sub>2</sub> emisyonlarının çok düşük olması)
- Kül içeriğinin az olması,
- Sera etkisi oluşturmaması böylece atmosferde CO<sub>2</sub> dengesi sağlaması,
- Asit yağmurlarına yol açmamasıdır.

## 2. Olumsuz Yönleri

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

### 2.2.1 Biyokütlenin yapısı

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

Kapalı formülü  $(C_6H_{10}O_5)_n$  olan selüloz, yaklaşık olarak biyokütlenin %40-50 'sini oluşturan düz zincirli bir glikoz polimeridir [21]. Selüloz zincirlerinin yapısı, molekül-içi ve moleküller-arası kuvvetli hidrojen bağları yapacak şekildedir. Bu nedenle, selüloz molekülleri bir arada durmaktadır. Yüksek kristallliğe sahip bu yapı, bitkisel hücre duvarlarında yüksek mekanik dayanıklılığın nedeni olan selüloz liflerini oluşturmaktadır [22].

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

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

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 [23].

### **2.2.2 Biyokütle kaynakları**

Enerji üretiminde kullanılabilecek biyokütle kaynakları; bitkisel kaynaklar, hayvansal atıklar ve şehir atıkları şeklinde sınıflandırılabilir.

Bitkisel kaynaklar; orman ürünleri, 5-10 yıl arasında büyüyen ağaç türlerini içeren enerji ormanları, bazı su otları, algler ve enerji (C4) bitkilerinden oluşmaktadır. Türkiye’de enerji üretimi amacıyla bitki artıkları, fındık ve ceviz kabuğu, prina, ayçiçeği kabuğu gibi kaynaklar kullanılmaktadır. Biyokütlenin yakılması ile elde edilen enerji, orta kaliteli bir kömürün yakılması sonucu açığa çıkan enerjiye denktir. Genel olarak kuru biyokütle kaynaklarının ısı değeri 16.000-18.000 kJ/kg arasında değişmektedir [18].

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

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

Diğer bir biyokütle türü olan hayvansal atıklar; su içeriklerinin yüksek olması, kötü kokulu ve dayanıksız olmaları gibi bazı istenmeyen özelliklere sahiptir. Hayvan atıkları güneşte kurutulduktan sonra doğrudan yakılarak veya anaerobik bozundurma ile biyogaza dönüştürülerek değerlendirilebilmektedir [26].

Şehir atıkları ise sıvı (kanalizasyon) ve katı (çöpler) atıklar olmak üzere iki kısma ayrılmaktadır. Çöp depolama yerlerinde ve evsel atık su arıtma tesislerinde oluşan arıtma çamurları mikroorganizmalar tarafından bozundurulurken metan gazına dönüştürülür. Sera etkisinin oluşmasında karbondioksit ve su buharı kadar metan

gazı da etkilidir. Bu sebeple çöp toplanan alanda oluşan gazların enerji üretimi için kullanılması gereklidir [18].

### **2.2.3 Biyokütleyle uygulanan dönüşüm süreçleri**

Biyokütleyle uygulanan başlıca dönüşüm süreçleri aşağıdaki başlıklar altında toplanabilir:

1. Fiziksel Dönüşüm Süreçleri [19]
  - Su giderme ve kurutma
  - Boyut küçültme
  - Yoğunluk artırma
  - Ayırma
2. Termokimyasal Dönüşüm Süreçleri [27]
  - Piroliz
  - Gazlaştırma
  - Yanma
  - Sıvılaştırma
3. Biyokimyasal Dönüşüm Süreçleri [27]
  - Fermantasyon
  - Anaerobik Çürütme
  - Mekanik Ekstraksiyon

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

Biyokütleden üretilcek enerji miktarını artırmak için biyokütle kaynağının kurutulması gerekebilmektedir. Kurutma işlemi açık havada güneşin yardımıyla

düşük maliyetlerle yapılabildiği gibi; sprey kurutucular, konveksiyon fırınları gibi endüstriyel kurutma yöntemleriyle de kısa sürede, daha etkili bir şekilde de gerçekleştirilmektedir.

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

Enerji üretimi amacıyla biyokütlenin yakılması, insanlık için bilinen en eski termokimyasal dönüşüm yöntemidir. Gelişen yakma proseslerinden biyokütlenin ısı ve elektrik üretiminde kullanılması için yararlanılmaktadır. Bunlardan küçük ölçekli odun sobaları, düşük emisyon değerleriyle yüksek ısı verim sağlamak için geliştirilirken, orta-büyük ölçekli yakma fırınlarında verimli bir yanma için ısı geri kazanılmaktadır. Modern yakma sistemleri ise sadece odun gibi katı biyokütlelerin yakmanın ötesinde, şehir artıkları gibi biyokütlelerin de yakılabileceği şekilde geliştirilmiştir [19].

Piroliz; biyokütlenin ortalama 773 K gibi yüksek sıcaklıklarda, oksijensiz bir ortamda, hızlı bir şekilde ısıtılarak ayrıştırılmasıyla buharlaştırılması sürecidir. Buhar soğutulunca sıvı bir yakıt halinde yoğunlaşmaktadır. Bu süreç biyokütlenin pirolizi olarak bilinmektedir. Biyo-yağlar; sert odunlar, yumuşak odunlar, otlar ve tarımsal artıklar gibi çeşitli biyokütle hammaddelerinin pirolizinden üretilir.

Bir diğer termokimyasal dönüştürme yöntemi olan gazlaştırma; biyokütlenin genellikle 973-1273 K gibi yüksek sıcaklıklarda, oksijenden yoksun bir ortamda ısıtılması ile yakıt olarak kullanılmak amaçlı bir sentez gazının (singaz) üretilmesidir. Singaz hem ısı ve elektrik elde etmek için buhar üretim sürecinde, gaz yakıt olarak kullanılabilir hem de tortuları temizlenmek suretiyle yapay doğal gaz ve yüksek değerli kimyasallar üretmek için kullanılabilir. Gazlaştırma temel olarak iki adımda gerçekleşmektedir:

- Uçucuların uzaklaşması,
- Kalan katının bozunarak gazlaşması.

İkinci adımda katının bozunması için ortamda oksitleyici bir ajanın bulunması gerekmektedir ve bu da genellikle CO<sub>2</sub> veya su buharı olmaktadır. Üretilen düşük ısı değerindeki gaz doğrudan yakılmakta, ya da gaz motorları, gaz türbinlerinde kullanılmaktadır.

Biyolojik dönüşüm süreçlerinden fermentasyon, basit bir ifadeyle özel bir ayırıştırma yöntemidir. Bu özel çürütme işleminin önemli ürünlerinden biri etanoldür. Etanol esas olarak şeker kamışı ya da tahıl nişastasından çıkarılan şekerlerden geleneksel fermentasyon/damıtma işlemi ile elde edilir. Artan çevre bilinci ve sera gazlarını azaltma isteği etanol üretiminin artırılması ihtiyacını artırmaktadır. Mısır ya da tahıldan yapılmış etanolün yanmasından çıkan sera gazları, benzine kıyasla %30 ile %40 arasında daha az olurken, selülozik biyokütleden yapılan etanolde bu değer yaklaşık %60-%80 daha az olmaktadır.

Anaerobik Çürütme; biyokütlenin açık havada bakteriler tarafından çürüdüğü ya da çözüldüğü, doğal olarak oluşan bir süreçtir. Anaerobik çözündürme depolama alanlarında olmaktadır. Belediye ve diğer endüstriyel atık suların belirli bölümlerinin işlenmesinde kullanılmaktadır. Anaerobik bakteriler, ısı elektrik ve/veya etanole dönüştürülebilecek metanca zengin biyogaz üretirler [28].

### **2.3 Biyokütle Yarıkoku**

Biyokütle yarıkoku; biyokütlele kaynaklarının inert ortamda termal bozunuma uğratılması sonucu elde edilen karbonca zengin bir üründür [29].

Biyokütle kaynaklarından elde edilen yarıkok, kömürden elde edilen yarıkoka göre daha fazla düzensiz yapı ve oksijen içerdiğinden daha reaktiftir. Bu nedenle biyokütle yarıkokunun yanması kömür yarıkokunun yanmasına kıyasla daha hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. Gözenekli ve düzensiz karbon yapısına sahip olan biyokütle yarıkoku, en reaktif karbon malzemeler sınıfına girmektedir. Yarıkokun sahip olduğu gözeneklilik, reaktif gazların aktif kısımlara erişmesini sağlayarak yanma hızını artırmaktadır [30].



### **3. BİYOKÜTLE YARIKOKU- KÖMÜR KARIŞIMLARININ YANMASI**

Kömür-biyokütle karışımlarının yakılmasıyla sağlanan enerji üretimi, elde edilen birim enerji için karbondioksit emisyonunu azaltması nedeniyle son yıllarda gittikçe önem kazanmaktadır. Yakma süreçlerinde biyokütle ve kömürün birlikte kullanılması, düşük maliyet, sürdürülebilirlik ile karbondioksit, kükürt ve azot oksitleri emisyonlarını azaltma gibi önemli avantajları da beraberinde getirmektedir. Yakıt özellikleri biyokütleyle göre daha iyi olan biyokütle yarıkokunun kullanılması bu avantajların daha öne çıkmasını sağlamaktadır [30].

#### **3.1 Biyokütle Yarıkokunun ve Kömürün Yanması**

Yanma bir dizi fiziksel ve kimyasal reaksiyonlar içeren kompleks bir olaydır. Kömürün ve biyokütle yarıkokunun yanması temel olarak üç aşamadan oluşmaktadır [32]:

1. Kömürün ve biyokütle yarıkokunun ısınması sonucunda uçucu madde çıkışı,
2. Uçucu maddenin gaz fazında yanması,
3. Karbonca zengin katı maddenin (yarıkok) yanması [33].

Kömür, oksitleyici bir ortamda ısıtıldığı zaman, sıcaklık yükselmesi ile nem çıkışı gözlenirken, daha sonra sıcaklığın artmasıyla uçucu madde çıkışı gerçekleşir. Sıcaklık yeterli düzeye eriştiğinde çıkan uçucu madde yanar. Uçucu maddesini kaybetmiş, karbonca zenginleşmiş, oksijen ve hidrojen fakirleşmiş ve mineral maddenin çoğunu ihtiva eden katı gözenekli yapı yarıkok olarak tanımlanmaktadır. Uçucu madde çıkışı ve yanması tamamlanınca ortamdaki oksijen yarıkok yüzeyine ulaşır ve taneciğin içine difüze olur [34].

Uçucu maddenin çıkışı ve yanması hızlı gerçekleşirken, yarıkokun yanma hızı oldukça yavaştır. Dolayısıyla, kömürün ve biyokütle yarıkokunun yanma kinetiğinde hız belirleyici basamak yarıkokun yanma basamağıdır [35]. Uçucu madde çıkışının fazla olması, yarıkokun yoğunluğunu azaltırken, gözenekliliğini artırmaktadır [36].

### **3.1.1 Uçucu maddenin yanması**

Uçucu madde; çoğunlukla hidrojen, karbonmonoksit, metan ve diğer hidrokarbonlar gibi yanıcı gazlardan oluşan, katran buharlarını ve karbondioksit ile su buharı gibi yanmayan gazları da içeren bir karışımdır [33].

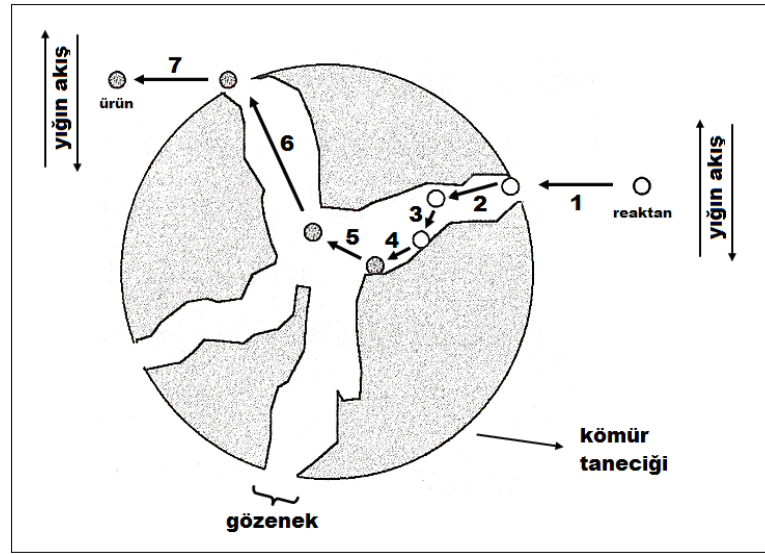
Uçucu maddenin yanması henüz tam olarak aydınlatılmamıştır. Genel olarak, oksijenle birleşen hidrokarbon moleküllerinin kararlı olmayan hidroksil bileşenlerine dönüştüğü; bunların da parçalanarak aldehitleri oluşturduğu; aldehitlerin ise oksitlenerek karbon monoksit ve hidrojene ayrıştığı düşünülebilir.

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 [37].

### **3.1.2 Yarıkokun yanması**

Yarıkokun yanması; olduğu kömür veya biyokütlenin 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 [33, 36].

Heterojen yarıkok yanması; difüzyon, adsorbsiyon, tepkime, desorbsiyon ve tekrar difüzyon aşamalarından oluşur. Şekil 3.1’de de görülen yarıkok yanma mekanizmasında öncelikle oksijen reaktanı yarıkokun dış yüzeyine difüze olmakta (1) ve difüzyon gözenek içerisinde (2) devam etmektedir. Reaktanın yüzeye adsorblanmasının (3) ardından reaktan, tepkimeye girerek (4) ürünü oluşturur. Yüzeyden desorbe olan gaz halindeki tepkime ürünleri (5) önce gözenek boyunca (6), tanecik dış yüzeyine ulaştıktan sonra ise yığın akışa doğru (7) difüze olmaktadır [35].



**Şekil 3.1 : Heterojen yarıkok yanma mekanizması [35].**

Yarıkokunun yüzeyinde kimyasal tepkimelerin olabilmesi için gaz bileşenlerinin yüzeye difüzyonla ulaşması ve oluşan gaz ürünlerin de difüzyonla yüzeyden uzaklaşması gerekir. Yarıkokun yanması ile ilgili iki tür difüzyondan bahsedilebilir. Bunlardan ilki, tanecik dış yüzeyindeki sınır tabaka difüzyonu; yani gaz bileşenlerin tanecik dış yüzeyine geçişidir. Diğeri ise poröz ortam difüzyonu, yani gaz bileşenlerinin tanecik içine difüzyonudur.

100  $A^0$  mertebesindeki is tanecikleri gibi çok küçük ve yoğun parçacıklarda difüzyonun etkisi ihmal edilebilir ve bu durumda yanma olayını taneciğin dış yüzeyindeki tepkimeler kontrol eder. Ancak, 100  $\mu m$ ' den büyük tanecikler söz konusu olduğunda, difüzyon etkili olmaya başlamakta ve bazı hallerde yanmayı tamamen iç ve dış difüzyon hızı kontrol etmektedir [37].

### **3.2 Biyokütle Yarıkoku- Kömür Karışımlarının Yanmasını Etkileyen Faktörler**

Yakıtın yapısı, bileşimi ve yakma sisteminin sıcaklık, ısıtma hızı, bekleme süresi gibi özellikleri karışımların yanmasını etkileyen sebeplerdendir. Yanmayı etkileyen en önemli yakıt özellikleri; organik ve inorganik yapı, nem içeriği, ısıl değer, kül miktarı, uçucu madde / sabit karbon oranı, gözeneklilik ve tanecik boyutudur [34].

Küçük yakıt parçacıklarının yanma odasında daha kısa dönüşüm zamanı gerektirmesi kullanılan yakıtın boyutunun da yanma olayı etkileyen faktörlerden biri olduğunu göstermektedir. Yanma sırasında kullanılan yakıtın homojen olarak kullanılması ve kullanılan yakıtın boyutunun küçük olması ile proses kontrolü iyi bir şekilde sağlanır [38].

Yarıkokun yanmasını etkileyen önemli bir faktör olan reaktivite, yarıkokun elde edildiği biyokütle kaynağına göre değişim göstermektedir. Yarıkokun reaktivitesi; yarıkokun yüzey alanı ve aktif kısımlarının miktarı gibi değişkenlere bağlı olduğundan farklı kaynaklardan farklı koşullarda elde edilen her yarıkok için farklı olmaktadır [31].

### **3.3 Biyokütle Yarıkoku- Kömür Karışımlarının Kirletici Oluşumuna Etkisi**

Yakma sistemlerinde açığa çıkan emisyonların başlıca kaynakları yakıtın içerdiği azot ve kükürtdür. Bunlar çeşitli oranlarda azot oksit ve kükürt oksitlere dönüşür. Temel yakıt olan kömüre eklenen biyokütle ve biyokütle yarıkokunun azot ve kükürt içeriğinin düşük olması, zararlı emisyonların azalmasına neden olmaktadır [39].

Kömürün biyokütle ve/veya biyokütle yarıkoku ile birlikte yakılması sonucu toplam karbondioksit emisyonunda meydana gelecek azalma bu konuya olan ilgiyi arttıran temel etkindir [31]. Bunun yanı sıra biyokütle ve/veya kömürün birlikte yakıldığı yakma sistemlerindeki birincil tehdit, oluşan gaz emisyonlarıdır. Bunlar: azot oksitler, kükürt oksitler; uçucu kül, karbonmonoksit, asit halojenürler (HBr, HCl, HF); furanlar (PCDF) ve klorlu dioksinler (PCDD) gibi organik bileşikler ve iz metallerdir. 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.

Biyokütle ve/veya biyokütle yarıkokunun azot içeriğinin %1'in altında olması sebebiyle, bunların yakılması sonucu oluşan azot oksit emisyonlarının da düşük olması beklenir. Karışımlardaki azot oksit emisyonları, biyokütle ile kömür numunelerine ait azot oksit emisyonları arasındadır.

Bazı biyokütlelerdeki yüksek klorür içeriği de, yakma sistemine giren klor miktarını artırıp, kömür-biyokütle karışımlarını etkiler. Bu da hidroklorik asit emisyonunda artışa neden olur [38].

Demirbaş tarafından kömür ve biyokütlenin birlikte yakıldığı çalışmada, yalnız kömürün yakıldığı sistemlere göre toplam emisyon miktarının azaldığı görülmüştür. Biyokütle ve kömür yakıtlarının bileşiminin çok farklı olması buna etkindir [40].

McIlveen ve arkadaşları tarafından kömüre biyokütle eklenmesiyle hazırlanan karışımların farklı akışkan yataklı sistemlerde yakıldığı çalışmada, karbondioksit emisyonlarının azaldığı görülmüştür. Biyokütlenin içerdiği kükürt ve klor miktarının, kükürt oksit ve hidroklorik asit emisyonunu etkilediği görülürken, azot içeriği ile açığa çıkan azot oksit emisyonları arasında bir etkileşim görülmemiştir [41].



#### 4. BİYOKÜTLE YARIKOKU- KÖMÜR KARIŞIMLARININ YANMA KİNETİĞİ

Termogravimetrik analiz, katı yakıtların yanma davranımları ve kinetiğini incelemek için kullanılan en yaygın yöntemdir. Bu yöntemle zamanın ve sıcaklığın fonksiyonu olarak ağırlık kaybını ölçmek ve elde edilen veriler yardımıyla kinetik parametreleri hesaplamak mümkündür [42].

Termogravimetrik analiz yöntemi, incelenecek numunenin ağırlığının, belirli bir ortamda ısıtıldığı veya soğutulduğunda zamanın ve sıcaklığın fonksiyonu olarak ( $m=f(t \text{ veya } T)$ ) kaydedildiği teknikleri kapsamaktadır. Yapılan çalışmaya bağlı olarak üç değişik şekilde uygulanabilmektedir [43, 44]:

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 [45] 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 [46]:

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

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

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

$\alpha$ : 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,

$W_\infty$ : Numunenin tepkime sonundaki ağırlığı.

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

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

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 [47-51].

(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,



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

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

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

$n$ = 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  $\log A$  değeri hesaplanabilmektedir.

2. n=1 için;

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

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 [48].

#### 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  $\theta$  değişkeni tanımlanmıştır:

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

Sapmanın olduğu noktadaki dönüşüm ( $\alpha_s$ ), 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:

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

$\theta$  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  $\theta$ '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 [49].

#### 4.3 Dharwadkar-Karkhanavala Yöntemi

Dharwadkar ve Karkhanavala [52], 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:

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

$T_i$  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 [53, 54]:

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

(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 [47]:

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

(4.22) eşitliğinin,  $x=E/R.T$  nin 10-50 arasındaki değerleri için mükemmel sonuçlar verdiği saptanmıştır [47].  $P(x)$  integralinin hesaplanabilmesi için verilen ve daha iyi yaklaşım sağlayan diğer bir amprik eşitlik de (4.23) eşitliğindeki gibidir [55]; bu eşitlik Zsako tarafından kullanılmıştır [53].

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

(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.

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

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

$B_i$ : TG eğrisinin herhangi bir noktası için hesaplanan değer,

B:  $B_i$  değerlerinin aritmetik ortalaması

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 [53, 54].

#### 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 [56].

#### 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,

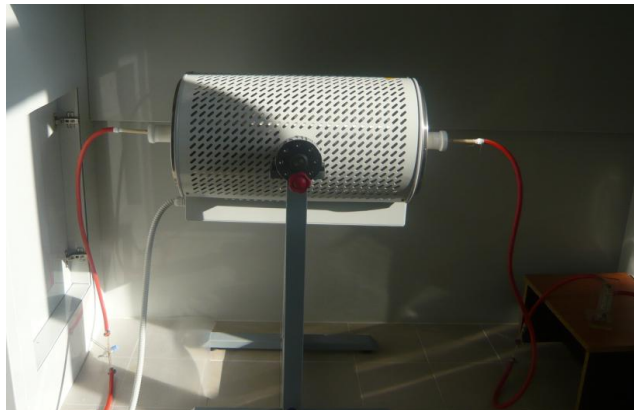
eğimi  $\left[ \frac{E}{R T_s} + 1 \right]$  ve kayımı  $\ln \left[ \frac{A}{b} \cdot \left[ \frac{0.368}{T_s} \right]^{\frac{E}{R T_s}} \cdot \left[ \frac{E}{R T_s} \right]^{-1} \right]$  olan bir doğru elde edilmektedir [57].

## 5. DENEYSEL ÇALIŞMA VE SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu çalışmada vişne ve şeftali çekirdeği numunelerinden elde edilen biyokütle yarıkokları ile Çorum-Bayat ve Tekirdağ Malkara linyit kömürleri kullanılarak hazırlanan karışımların yanma özellikleri termogravimetrik analiz cihazında incelenmiştir. Çalışmada kullanılan yarıkokların elde edildiği vişne ve şeftali çekirdekleri Tokat ve Bursa'dan sağlanmıştır. Biyokütle yarıkok numunelerinin yakıt özellikleri standartlara uygun olarak gerçekleştirilen analizler ile belirlenmiş ve kömür numunelerinin Kopuz [58] tarafından standartlara uygun olarak belirlenmiş yakıt özellikleri ile birlikte Çizelge 5.1'de verilmiştir.

### 5.1 Vişne ve Şeftali Çekirdeği Yarıkoklarının Hazırlanması

Yarıkok numuneleri; vişne ve şeftali çekirdeklerinin azot atmosferinde karbonizasyonu ile elde edilmiştir. Karbonizasyon işlemi Şekil 5.1'de gösterilen yatay boru fırında, tane boyutu  $-250\ \mu\text{m}$  olan vişne ve şeftali çekirdeği numunelerinin  $5\ \text{K/dak}$  ısıtma hızı ile  $673\ \text{K}$ 'e kadar ısıtılıp bu sıcaklıkta 30 dakika bekletilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Karbonizasyon sırasında boru fırına sürükleyici gaz olarak  $1000\ \text{ml/dak}$  debiye sahip azot gazı beslenmiştir.



Şekil 5.1: Yatay boru fırın.

## 5.2 Biyokütle Yarıkoklarına Uygulanan Analizler

Biyokütle yarıkok numunelerinin yakıt özelliklerini belirlemek amacıyla kısa analiz, elementel analiz ve ısı değeri analizi gerçekleştirilmiştir. Tüm analizler ASTM standartlarına [59-62] uygun olarak yapılmıştır. Numunelerin ısı değeri paslanmaz çelik kalorimetre bombasına sahip, Şekil 5.2’de gösterilen IKA C2000 model kalorimetre cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Çalışmada kullanılan kömür ve biyokütle yarıkok numunelerine ait kısa analiz sonuçları ve üst ısı değeri Çizelge 5.1’de verilmiştir.



**Şekil 5.2:** Isı değeri analizinde kullanılan kalorimetre cihazı.

**Çizelge 5.1:** Biyokütle yarıkoklarının ve kömürlerin[66] kısa analiz sonuçları ve üst ısı değeri.

| Numuneler        | Nem   | Uçucu Madde | Sabit Karbon | Kül   | Isı Değeri |
|------------------|-------|-------------|--------------|-------|------------|
| ÇBK <sup>a</sup> | 7,50  | 35,00       | 28,25        | 29,25 | 20,51      |
| TMK <sup>b</sup> | 22,50 | 43,75       | 20,00        | 13,75 | 18,18      |
| VÇY <sup>c</sup> | 2,72  | 32,63       | 63,95        | 0,70  | 30,40      |
| ŞÇY <sup>d</sup> | 3,21  | 28,85       | 67,17        | 0,77  | 29,94      |

<sup>a</sup>ÇBK: Çorum Bayat kömürü  
<sup>b</sup>TMK: Tekirdağ Malkara kömürü  
<sup>c</sup>Vişne çekirdeği yarıkoku  
<sup>d</sup>Şeftali çekirdeği yarıkoku

Çizelge 5.1’den vişne ve şeftali çekirdeği yarıkoklarının nem içeriklerinin kömür numunelerine göre oldukça düşük olduğu, Çorum Bayat kömürünün de Tekirdağ Malkara kömürüne göre üçte bir oranında daha az nem içerdiği görülmektedir. Vişne ve şeftali çekirdeği yarıkok numunelerinin uçucu madde miktarı kömür numunelerine göre daha düşükken, sabit karbon miktarı kömür numunelerine göre oldukça yüksektir. Kömür numunelerinin kül içeriğinin, biyokütle yarıkok

numunelerine göre çok fazla olduğu gözlenmiştir. Isıl değerleri kıyaslandığında ise, biyokütle yarıkok numunelerinin üst ısıl değerinin kömür numunelerine göre daha yüksek olduğu görülmektedir.

Numunelerin elementel analizleri Şekil 5.3’de gösterilen Leco TruSpec® CHN model elementel analiz cihazı ve Leco TruSpec® S modülü kullanılarak yapılmıştır. Elementel analiz ile numunelerin yapısındaki C, H, N, S miktarı bulunmaktadır.

Kömür ve biyokütle yarıkok numunelerinin elementel analiz sonuçları Çizelge 5.2’de verilmiştir.



**Şekil 5.3:** Leco TruSpec® CHN model elementel analiz cihazı ve S modülü.

**Çizelge 5.2:** Biyokütle yarıkoku ve kömür [58] numunelerinin elementel analiz sonuçları.

| Numuneler | Elementel Analiz |      |       |      |      |
|-----------|------------------|------|-------|------|------|
|           | C(%)             | H(%) | O(%)  | N(%) | S(%) |
| TMK       | 54,70            | 4,71 | 23.22 | 1,44 | 2,18 |
| ÇBK       | 59,88            | 4,05 | 2.97  | 1,38 | 2,47 |
| VÇY       | 72,84            | 4,55 | 16.25 | 5,65 | 0,01 |
| ŞÇY       | 74,47            | 4,08 | 16.79 | 3,89 | -    |

### 5.3 Yanma Deneyleri

Yanma deneyleri Şekil 5.4’te görülen TA marka SDT Q600 model termal analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Pt-Pt/Rh ısıl çiftine sahip cihazın çalışma sıcaklık aralığı, ortam sıcaklığından 1773 K’e kadardır. Numunelerin konulduğu platin kapların hacmi 40 µL’dir.

Bu deneylerde, biyokütle yarıkokları ile biyokütle yarıkoku-kömür karışımları kuru hava atmosferinde yakılmıştır. Karışımlar %5, %15, %25 oranlarında biyokütle yarıkoku içerecek şekilde hazırlanmıştır. Yanma deneylerinde, tane boyutu  $-250\ \mu\text{m}$  olan 10 mg ağırlığa sahip numuneler 10 K/dak ısıtma hızıyla ortam sıcaklığından 1173K'e kadar ısıtılmıştır. Deney süresince sisteme 100 ml/dak debide kuru hava beslenmiştir.



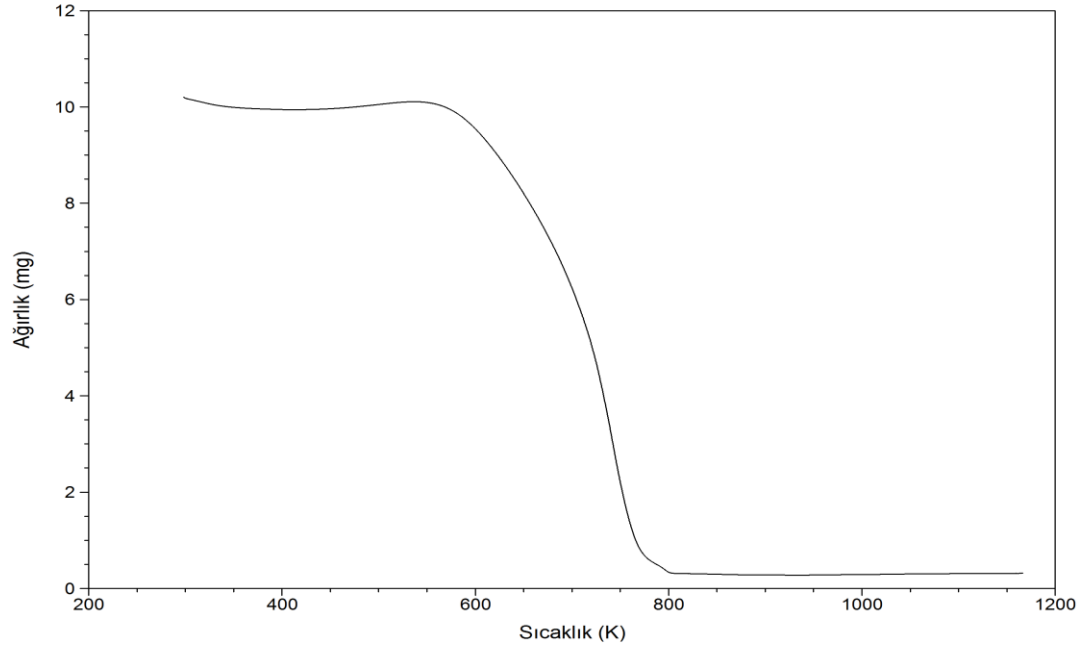
**Şekil 5.4:** Termal analiz cihazı.

## **5.4 Sonuçların Değerlendirilmesi**

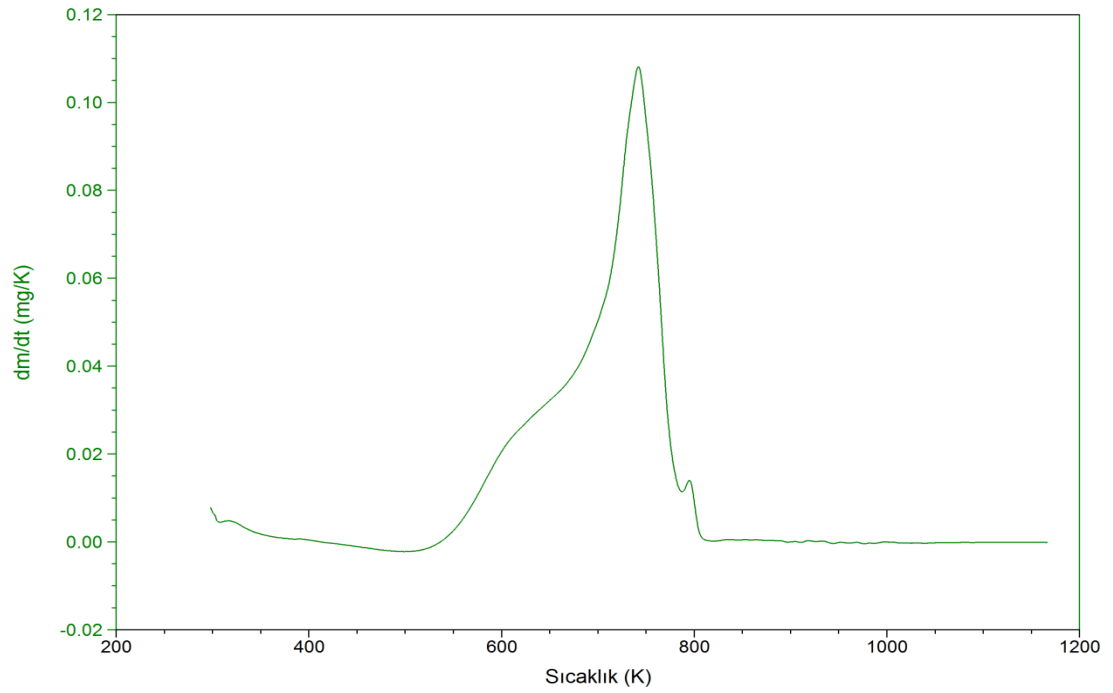
### **5.4.1 Yanma eğrilerinin değerlendirilmesi**

#### **5.4.1.1 Biyokütle yarıkoklarının yanma eğrilerinin değerlendirilmesi**

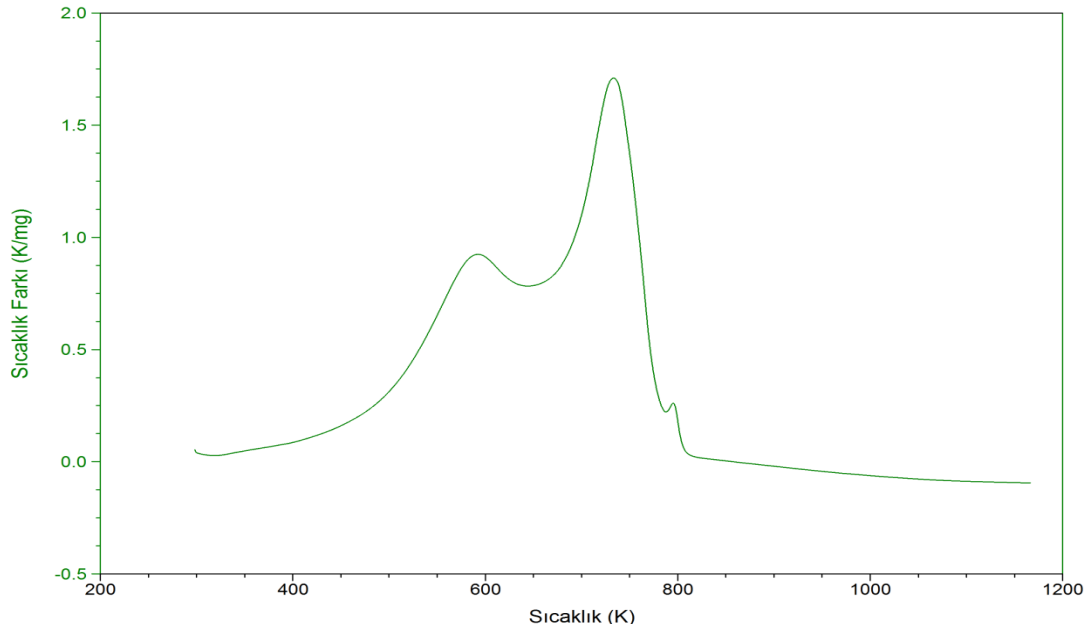
Vişne ve şeftali çekirdeği yarıkoklarının Bölüm 5.3'de belirtilen koşullarda yanması sonucunda elde edilen TG, DTG ve DTA eğrileri Şekil 5.5- Şekil 5.10'da verilmiştir.



**Şekil 5.5:** Vişne çekirdeği yarıkokunun kuru hava atmosferinde yanmasına ait TG eğrisi.



**Şekil 5.6:** Vişne çekirdeği yarıkokunun kuru hava atmosferinde yanmasına ait DTG eğrisi.



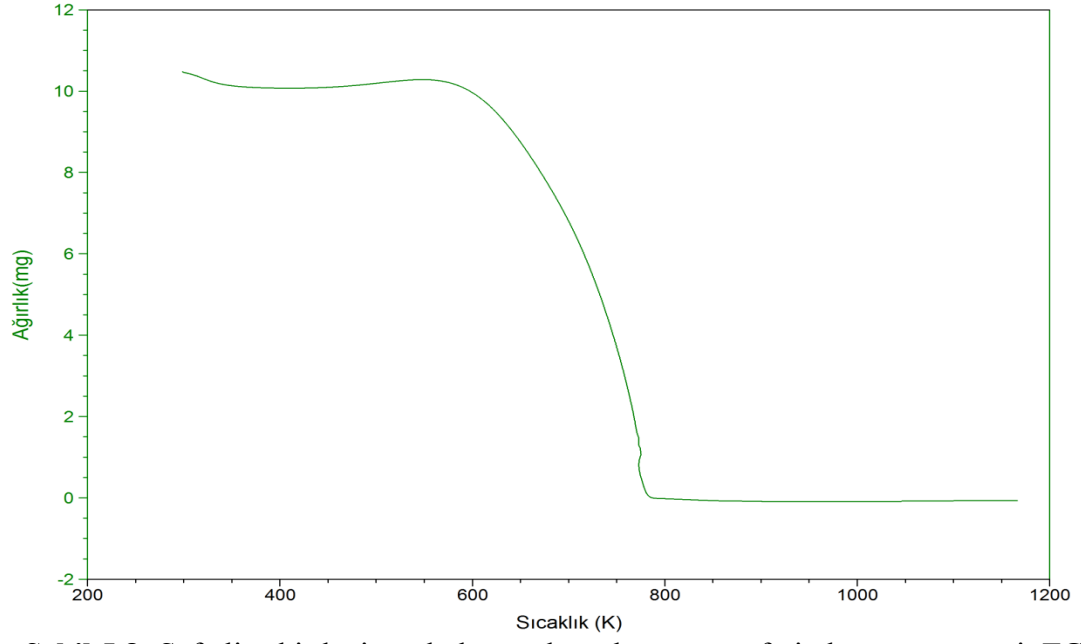
**Şekil 5.7:** Vişne çekirdeği yarıkokunun kuru hava atmosferinde yanmasına ait DTA eğrisi.

TG eğrilerinde, numune ağırlığının sıcaklıkla değişimi; DTG eğrilerinde ağırlık kayıp hızlarının sıcaklıkla değişimi; DTA eğrilerinde ise numune ile inert referans madde arasındaki sıcaklık farkının sıcaklıkla değişimi görülmektedir [63].

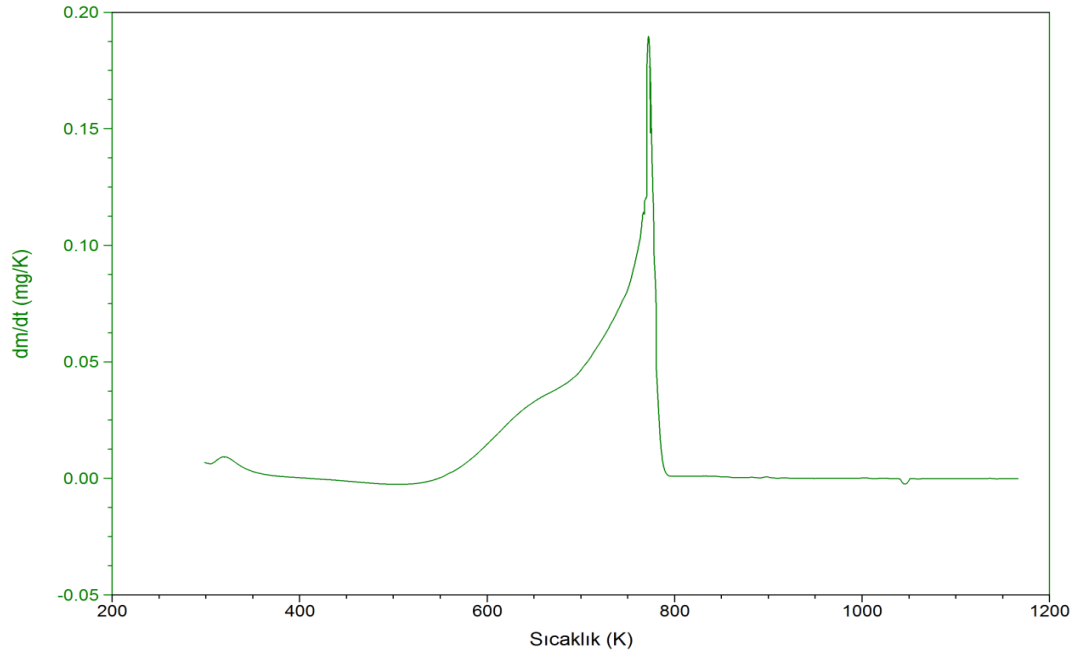
Biyokütle yarıkoklarının TG eğrileri incelendiğinde (Şekil 5.5, Şekil 5.8) ilk olarak nem çıkışına karşılık gelen çok az bir ağırlık kaybı görülmekte ve bu kayıp şeftali çekirdeği ve vişne çekirdeği yarıkok numuneleri için ortam sıcaklığından 330 K'e kadar devam etmektedir.

DTG eğrilerinde, sıcaklığa bağlı olarak nem çıkışının neden olduğu ağırlık kayıp hızlarındaki değişim küçük bir pik olarak (Şekil 5.6, Şekil 5.9); DTA eğrilerinde ise nem çıkışı, onu temsil eden küçük bir endotermik pik olarak (Şekil 5.7, Şekil 5.10) görülmektedir.

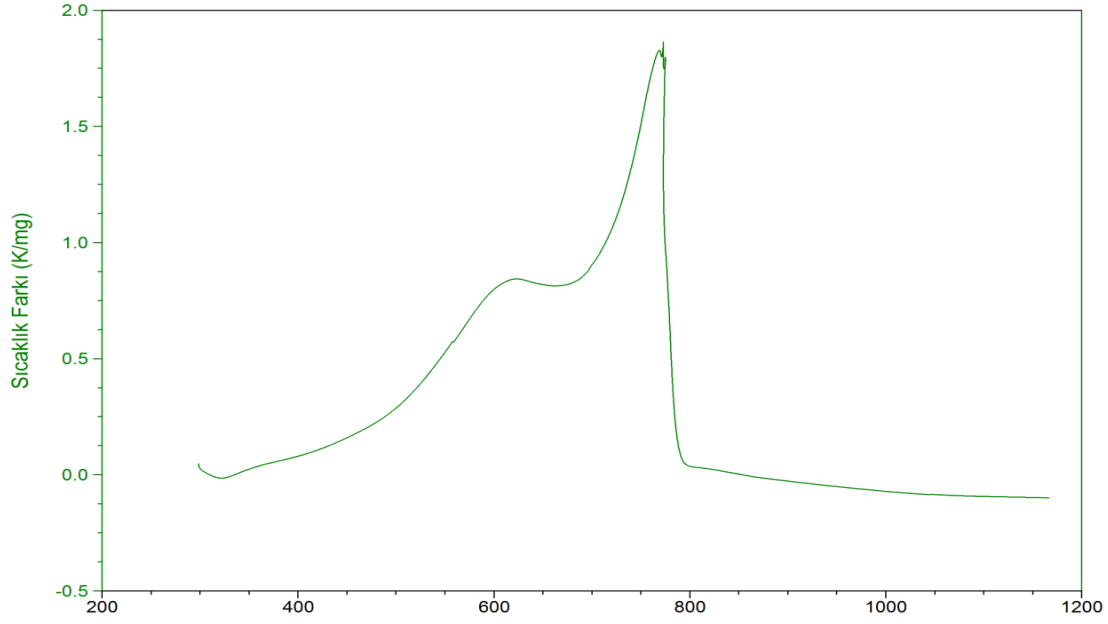
Yanmayı karakterize eden ikinci ağırlık kayıp bölgesine ilişkin başlangıç ve bitiş sıcaklıkları, DTA eğrilerinden vişne çekirdeği yarıkoku için 449 K ve 809 K, şeftali çekirdeği yarıkoku için 457 K ve 794 K olarak belirlenmiştir (Şekil 5.7, Şekil 5.10).



**Şekil 5.8:** Şeftali çekirdeği yarıkokunun kuru hava atmosferinde yanmasına ait TG eğrisi.



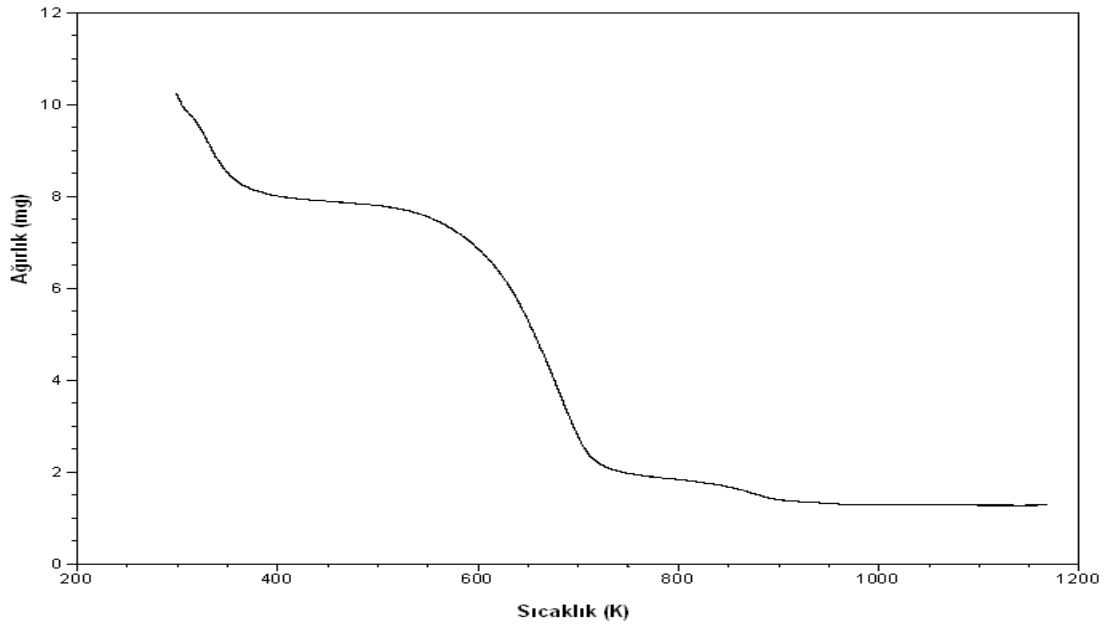
**Şekil 5.9:** Şeftali çekirdeği yarıkokunun kuru hava atmosferinde yanmasına ait DTG eğrisi.



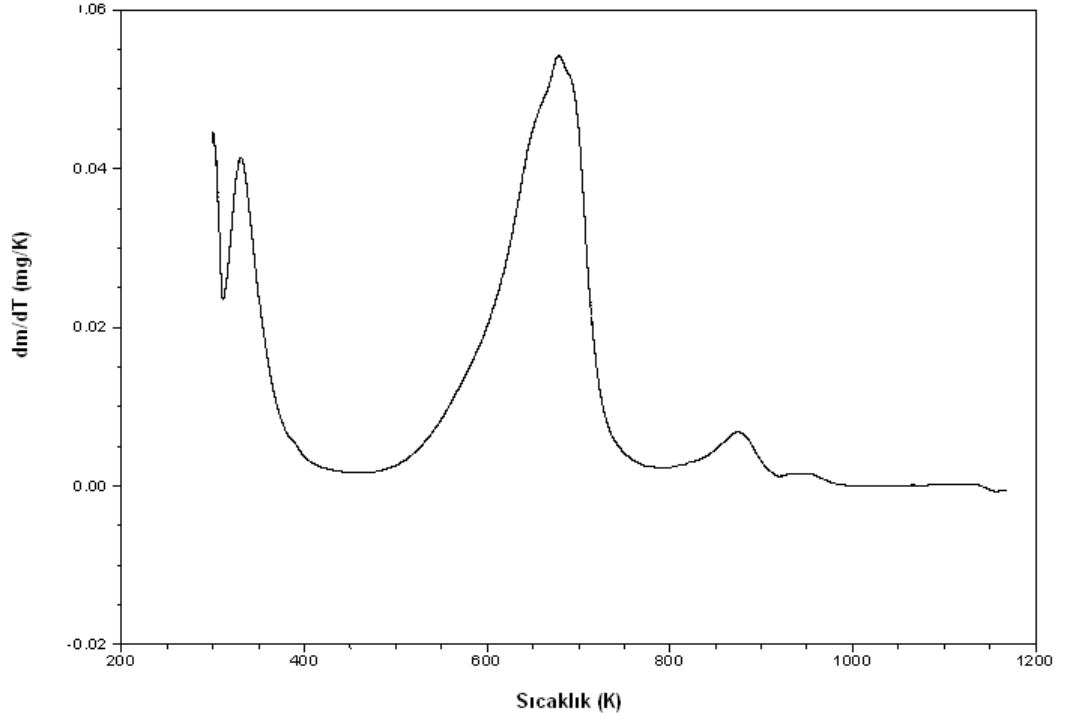
**Şekil 5.10:** Şeftali çekirdeği yarıkokunun kuru hava atmosferinde yanmasına ait DTA eğrisi.

#### 5.4.1.2 Kömür numunelerinin yanma eğrilerinin değerlendirilmesi

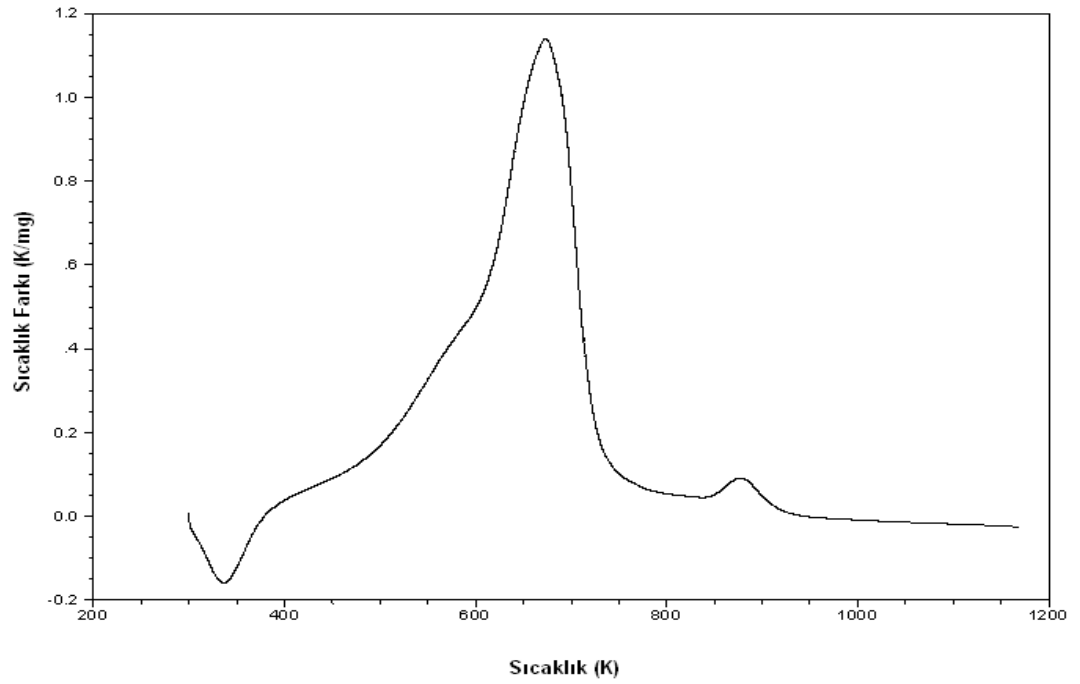
Kömür numunelerinin yanma deneyleri Bölüm 5.3’de belirtilen koşullarda Kopuz [58] tarafından gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 5.11- Şekil 5.16’da verilmiştir.



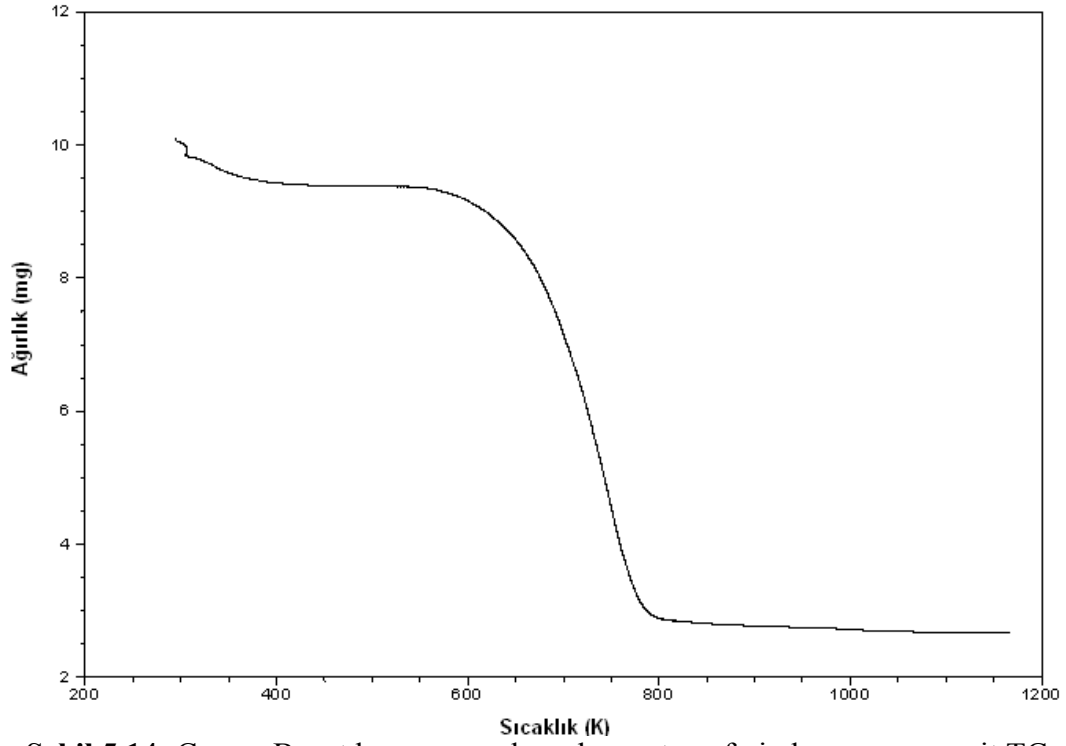
**Şekil 5.11:** Tekirdağ Malkara kömürünün kuru hava atmosferinde yanmasına ait TG eğrisi.



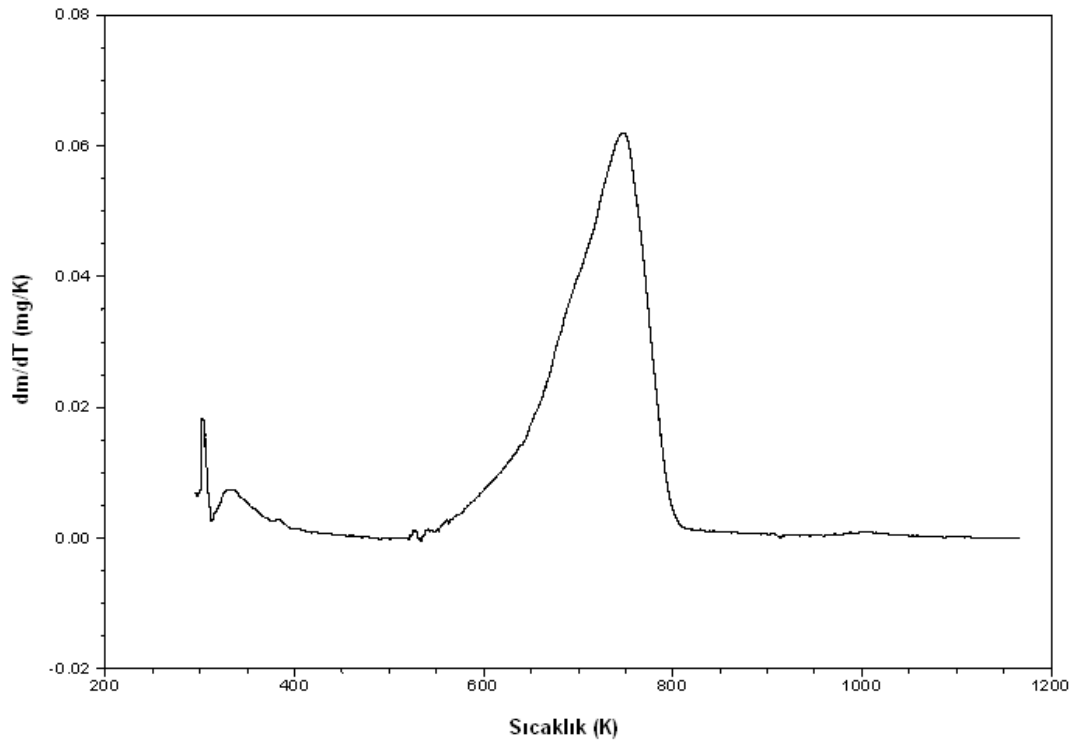
**Şekil 5.12:** Tekirdağ Malkara kömürünün kuru hava atmosferinde yanmasına ait DTG eğrisi.



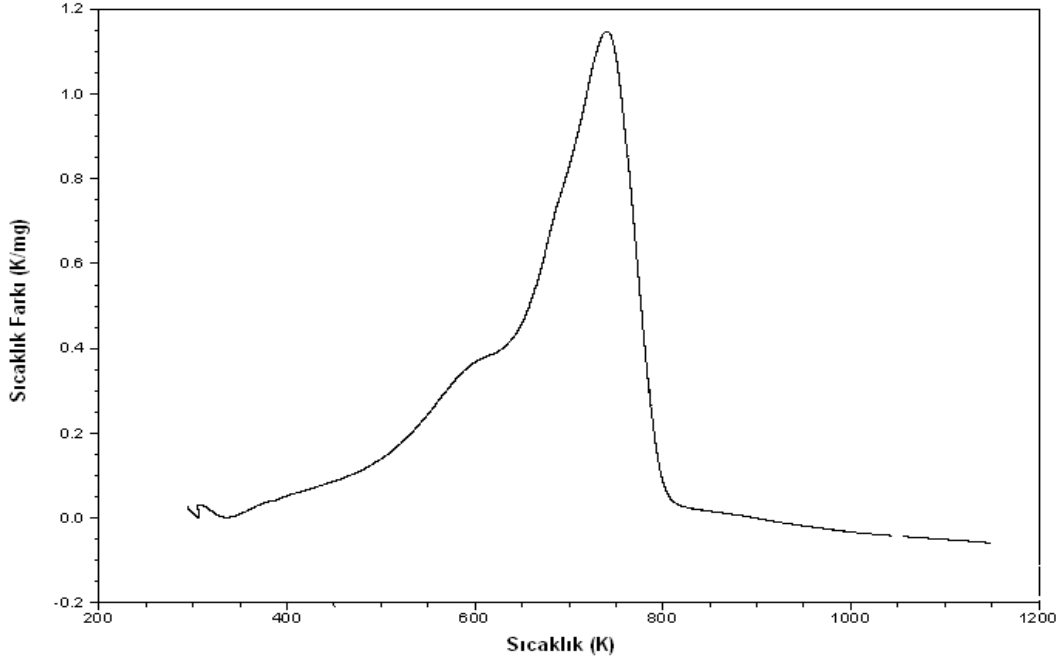
**Şekil 5.13:** Tekirdağ Malkara kömürünün kuru hava atmosferinde yanmasına ait DTA eğrisi.



**Şekil 5.14:** Çorum Bayat kömürünün kuru hava atmosferinde yanmasına ait TG eğrisi.



**Şekil 5.15:** Çorum Bayat kömürünün kuru hava atmosferinde yanmasına ait DTG eğrisi.



**Şekil 5.16:** Çorum Bayat kömürünün kuru hava atmosferinde yanmasına ait DTA eğrisi.

Kömür numunelerinin yanması sonucu elde edilen TG eğrileri incelendiğinde, Tekirdağ Malkara kömürünün üç farklı ağırlık kayıp bölgesine (Şekil 5.11), Çorum Bayat kömürünün ise iki farklı ağırlık kayıp bölgesine (Şekil 5.14) sahip olduğu görülmektedir. Kömür numunesi kuru hava atmosferinde yanarken gerçekleşen ağırlık kayıp hızının sıcaklık ile değişimini gösteren DTG eğrilerinde de, Tekirdağ Malkara Kömürünün iki pik (Şekil 5.12), Çorum Bayat kömürünün ise üç pik (Şekil 5.15) gösterdiği görülmektedir.

DTG eğrilerinde görülen ilk pik nem çıkışını temsil etmektedir. Nem çıkışı, Tekirdağ Malkara kömürü için 400 K'de, Çorum Bayat kömürü için 380 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, nem içeriği Çorum Bayat kömürünün nem içeriğinin yaklaşık üç katı olan Tekirdağ Malkara kömürüne ait DTA eğrisinde belirgin olarak görülürken (Şekil 5.13). Çorum Bayat kömürüne ait DTA eğrisinde belirgin değildir (Şekil 5.16), 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 5.11, Şekil 5.14).

Çorum Bayat kömürünün DTG ve DTA eğrilerinde (Şekil 5.15, Şekil 5.16) ise kömürün yanmasını temsil eden büyük tek bir pik görülmektedir. Bu durum kömürün uçucu maddesinin ve yarıkokunun eş zamanlı 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.

Tekirdağ Malkara ve Çorum Bayat kömürleri ile vişne ve şeftali çekirdeği yarıkoklarının TG, DTG, DTA eğrilerinden belirlenen ilk tutuşma sıcaklığı, yanma süresi, yanma verimi, maksimum yanma sıcaklığı, maksimum ağırlık kaybı gibi yanma davranımını belirleyen özellikleri Çizelge 5.3’de özetlenmiştir.

**Çizelge 5.3:** Biyokütle yarıkoklarının ve kömürlerin [58] yanma özellikleri.

| Numune | İlk Tutuşma Sıcaklığı (K) | Yanma Süresi (dak) | Yanma Verimi (%) | Maksimum Yanma sıcaklığı (K) | Maksimum Ağırlık Kaybı (mg/dak) |
|--------|---------------------------|--------------------|------------------|------------------------------|---------------------------------|
| VÇY    | 449                       | 32,25              | 90,80            | 730                          | 0,9590                          |
| ŞÇY    | 457                       | 32,30              | 95,80            | 766                          | 1,1900                          |
| TMK    | 531                       | 37,86              | 57,18            | 668                          | 0,5313                          |
| ÇBK    | 540                       | 26,96              | 65,04            | 739                          | 0,6108                          |

Çizelge 5.3 incelendiğinde, çalışmada kullanılan kömürlerin ve biyokütle yarıkoklarının yanma özelliklerinin birbirinden farklı olduğu görülmektedir. Vişne çekirdeği yarıkokunun 32,25 dakika süren yanma süresince en yüksek yanma hızının

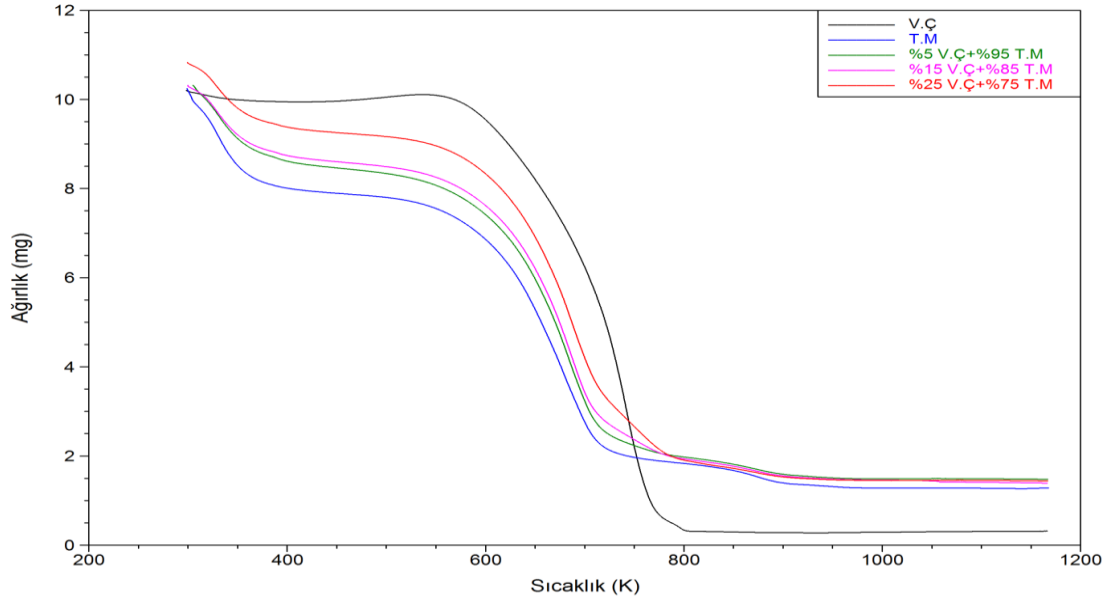
730 K'de 0,9590 mg/dak ve yanma veriminin %90,8; şeftali çekirdeği yarıkokunun 32,3 dakika süren yanma süresince en yüksek yanma hızının 766 K'de 1,190 mg/dak, ve yanma veriminin % 95,8; Tekirdağ Malkara kömürünün 37,8 dakika süren yanma süresince en yüksek yanma hızı 668 K'de 0,5313 mg/dak, yanma veriminin % 57,18; Çorum Bayat kömürünün 26,96 dakika süren yanma süresince en yüksek yanma hızının 739 K'de 0,6108 mg/dak ve yanma verimi de %65,04 olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar, kömürlerin ilk tutuşma sıcaklıklarının biyokütle yarıkoklarınıninkinden daha yüksek; yanma verimleri ile en yüksek yanma hızlarının ise daha düşük olduğunu göstermektedir.

Yakıtın gözenekliliğinin artması, uçucu madde miktarını artırarak, tutuşma sıcaklığını düşürmektedir. Uçucu madde çıkışı ve yanmanın düşük sıcaklıklarda başlayıp hızlı bir şekilde gerçekleşmesi, biyokütle yarıkoklarının reaktivitelerinin kömürlere kıyasla daha yüksek olmasını sağlamaktadır [43].

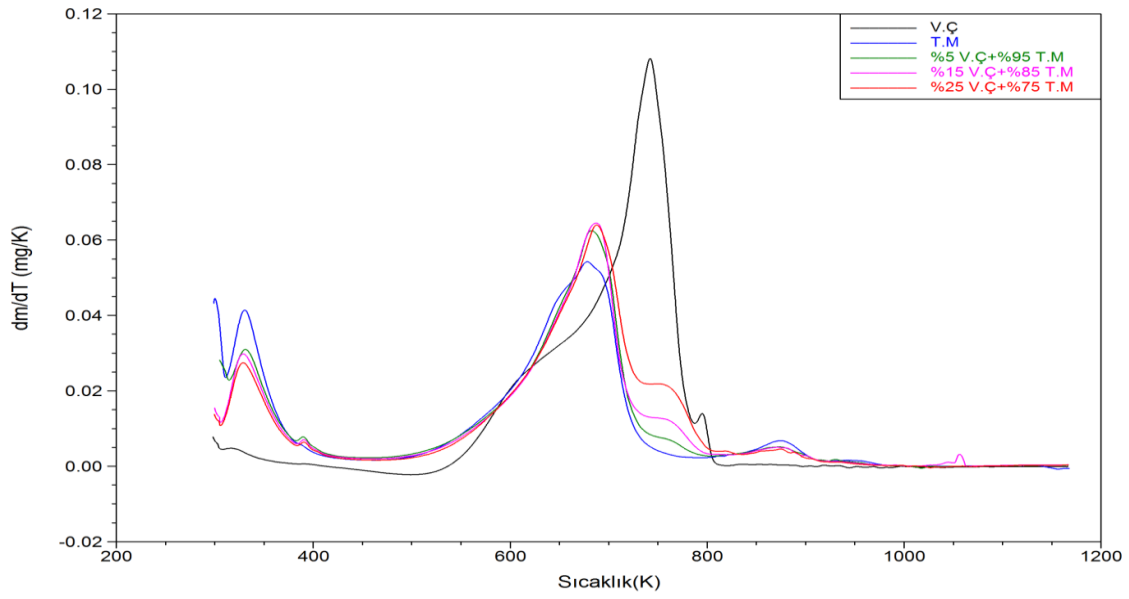
#### **5.4.1.3 Biyokütle yarıkoku-kömür karışımlarının yanma eğrilerinin değerlendirilmesi**

Tekirdağ Malkara kömürü ile farklı oranlarda vişne ve şeftali çekirdeği yarıkoku içeren karışımların yanmasına ait TG eğrilerinde (Şekil 5.17, Şekil 5.20), kömür ve biyokütle yarıkoklarında olduğu gibi, iki farklı ağırlık kayıp bölgesi; DTG eğrilerinde ise (Şekil 5.18, Şekil 5.21) bu ağırlık kayıp bölgelerine karşı gelen iki pik görülmektedir. Şekil 5.17 ve Şekil 5.20 incelendiğinde, karışımlara ait TG eğrilerinin karışımları oluşturan bileşenlerin TG eğrileri arasında yer aldığı görülmektedir. Bu durum biyokütle yarıkoklarının yanma üzerine sadece katkı etkisinin olduğunu göstermektedir.

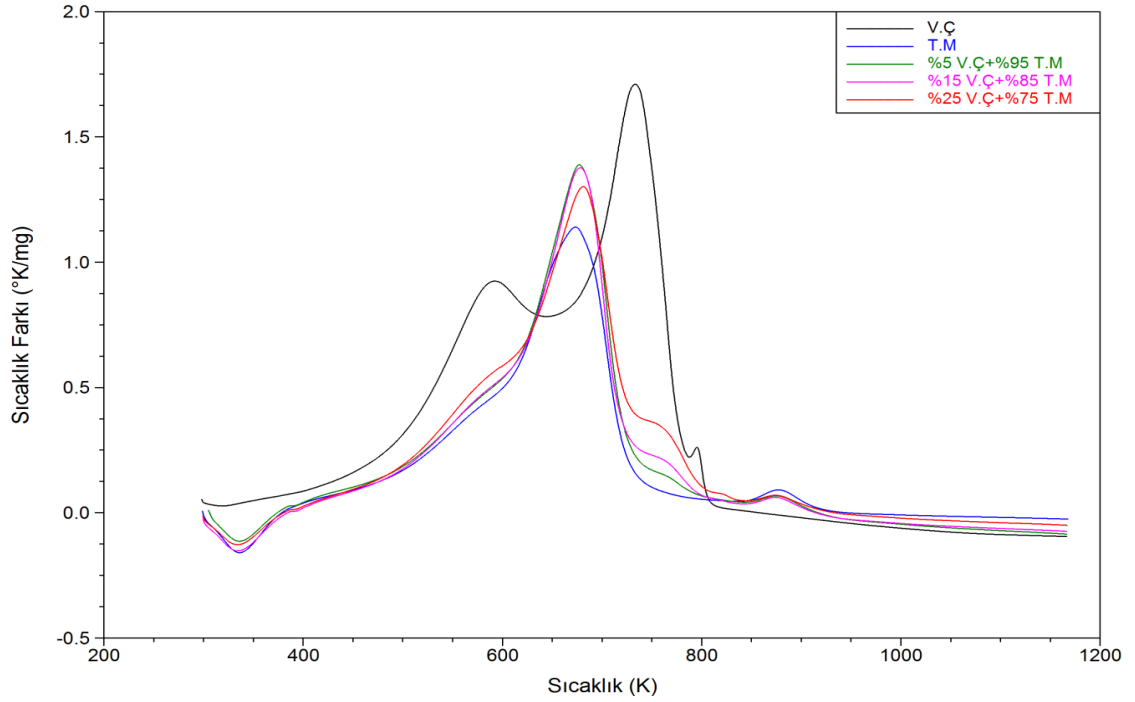
Folgueras ve arkadaşları tarafından kömür ve arıtma çamurunun birlikte yakıldığı çalışmada, kömür ve arıtma çamuru karışımlarına ait eğrilerin kömür ve arıtma çamuru eğrilerinin arasında olduğu belirlenmiş ve karışımın yanma davranımının karışımı oluşturan maddeler arasında olmasının katkı etkisinden kaynaklandığı belirtilmiştir [64].



**Şekil 5.17:** Vişne çekirdeği yarıkoku, Tekirdağ Malkara kömürü ve bunlardan hazırlanan karışımların kuru hava atmosferinde yanmasına ait TG eğrileri.



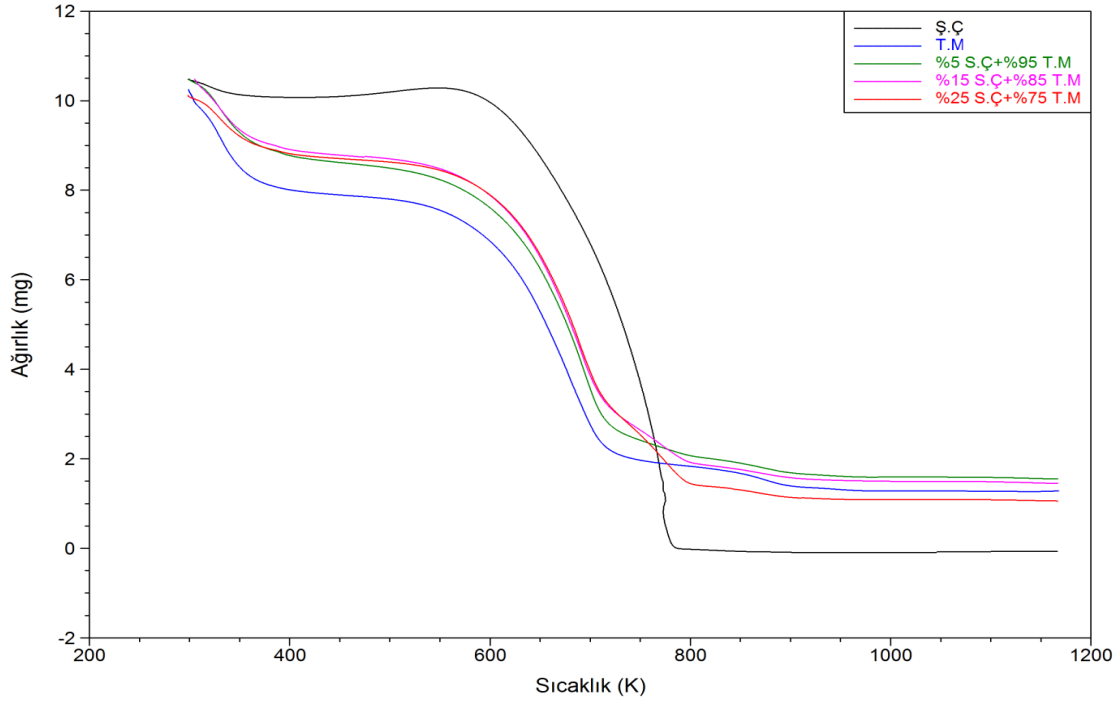
**Şekil 5.18:** Vişne çekirdeği yarıkoku, Tekirdağ Malkara kömürü ve bunlardan hazırlanan karışımların kuru hava atmosferinde yanmasına ait DTG eğrileri.



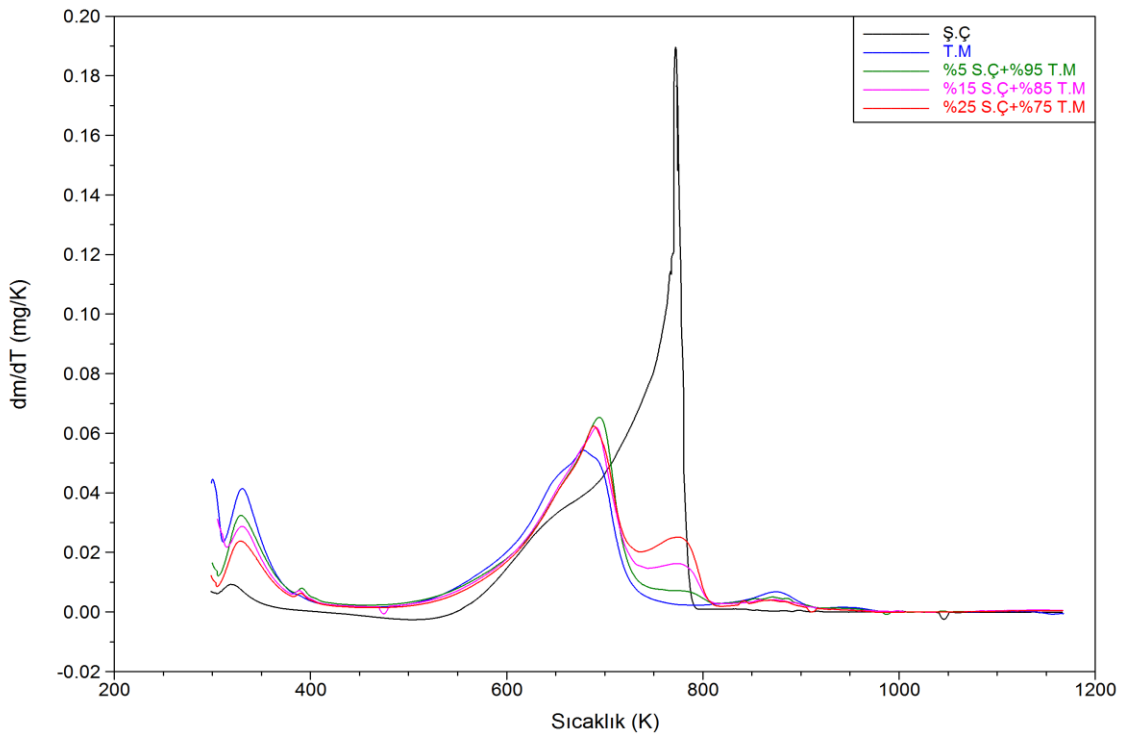
**Şekil 5.19:** Vişne çekirdeği yarıkoku, Tekirdağ Malkara kömürü ve bunlardan hazırlanan karışımların kuru hava atmosferinde yanmasına ait DTA eğrileri.

Tekirdağ Malkara kömürü ile vişne ve şeftali çekirdeği yarıkok karışımlarının yanmasına ait TG eğrilerinde (Şekil 5.17, Şekil 5.20) ilk ağırlık kaybının meydana geldiği nem çıkışı 380 K'e kadar devam etmektedir. Tekirdağ Malkara kömürünün nem içeriğinin fazla olması bu kömür ile hazırlanan karışımlara ait TG eğrilerinde nem çıkışının belirgin olmasına neden olmuştur.

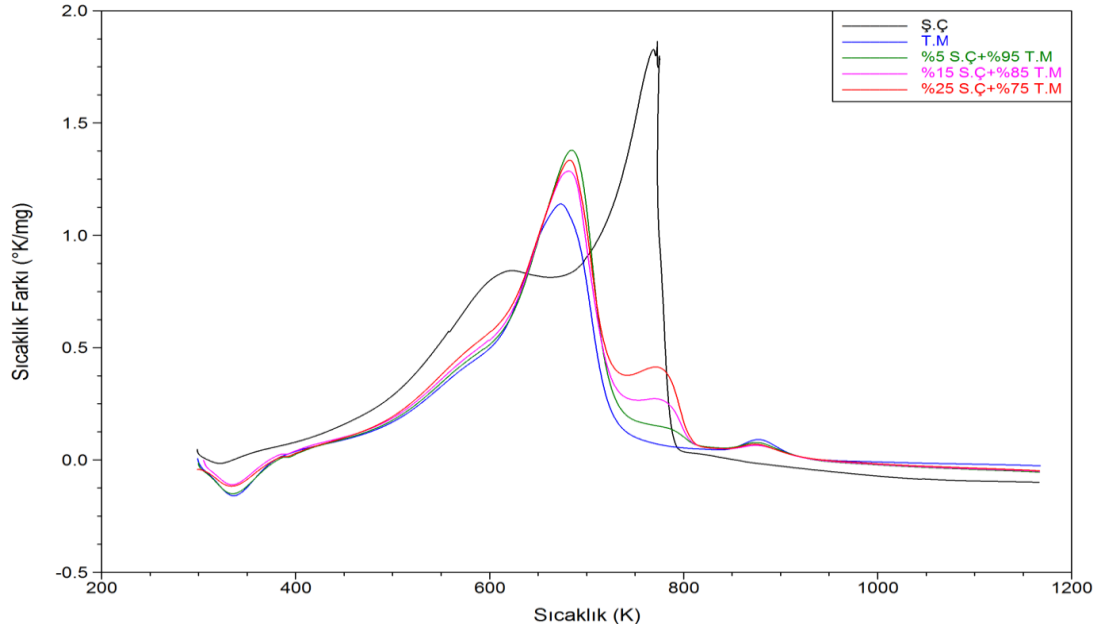
DTG eğrileri (Şekil 5.18) ve DTA eğrilerindeki (Şekil 5.19) uçucu madde ve yarıkok yanmasını birlikte temsil eden pikler incelendiğinde, farklı oranlarda vişne ve şeftali çekirdeği yarıkokları ile Tekirdağ Malkara kömüründen hazırlanan karışımların yanma davranımlarının kömürün yanma davranımına daha yakın olduğu görülmektedir.



**Şekil 5.20:** Şeftali çekirdeği yarıkoku, Tekirdağ Malkara kömürü ve bunlardan hazırlanan karışımların kuru hava atmosferinde yanmasına ait TG eğrileri.



**Şekil 5.21:** Şeftali çekirdeği yarıkoku, Tekirdağ Malkara kömürü ve bunlardan hazırlanan karışımların kuru hava atmosferinde yanmasına ait DTG eğrileri.



**Şekil 5.22:** Şeftali çekirdeği yarıkoku, Tekirdağ Malkara kömürü ve bunlardan hazırlanan karışımların kuru hava atmosferinde yanmasına ait DTA eğrileri.

Tekirdağ Malkara kömürü ile farklı oranlarda vişne ve şeftali çekirdeği yarıkoku içeren karışımların ilk tutuşma sıcaklığı, yanma süresi, yanma verimi, maksimum yanma sıcaklığı, maksimum ağırlık kaybı gibi yanma özellikleri Çizelge 5.4'te özetlenmiştir.

**Çizelge 5.4:** Vişne ve şeftali çekirdeği yarıkokları ile Tekirdağ-Malkara kömürü karışımlarından hazırlanan karışımların yanma özellikleri.

| Numune       | İlk Tutuşma Sıcaklığı (K) | Yanma Süresi (dak) | Yanma Verimi (%) | Maksimum Yanma sıcaklığı (K) | Maksimum Ağırlık Kaybı (mg/dak) |
|--------------|---------------------------|--------------------|------------------|------------------------------|---------------------------------|
| TMK 95+VÇY 5 | 508                       | 20,18              | 54,24            | 672                          | 0,6135                          |
| TMK85+VÇY15  | 504                       | 21,87              | 55,81            | 674                          | 0.6125                          |
| TMK75+VÇY25  | 501                       | 27,98              | 65,55            | 676                          | 0,6058                          |
| TMK95+ŞÇY5   | 503                       | 20,59              | 52,93            | 682                          | 0,6004                          |
| TMK85+ŞÇY15  | 498                       | 22,84              | 54,72            | 676                          | 0,5686                          |
| TMK75+ŞÇY25  | 496                       | 29,96              | 70,59            | 678                          | 0,5780                          |

Karışımlardaki vişne çekirdeği yarıkokunun oranı %5'ten %25'e çıkarıldığında karışımların ilk tutuşma sıcaklığının 508 K'den 501 K'e düştüğü; karışımlardaki

şeftali çekirdeği yarıkokunun oranı %5'ten %25'e çıkarıldığında ise karışımların ilk tutuşma sıcaklığının 503 K'den 496 K'e düştüğü belirlenmiştir.

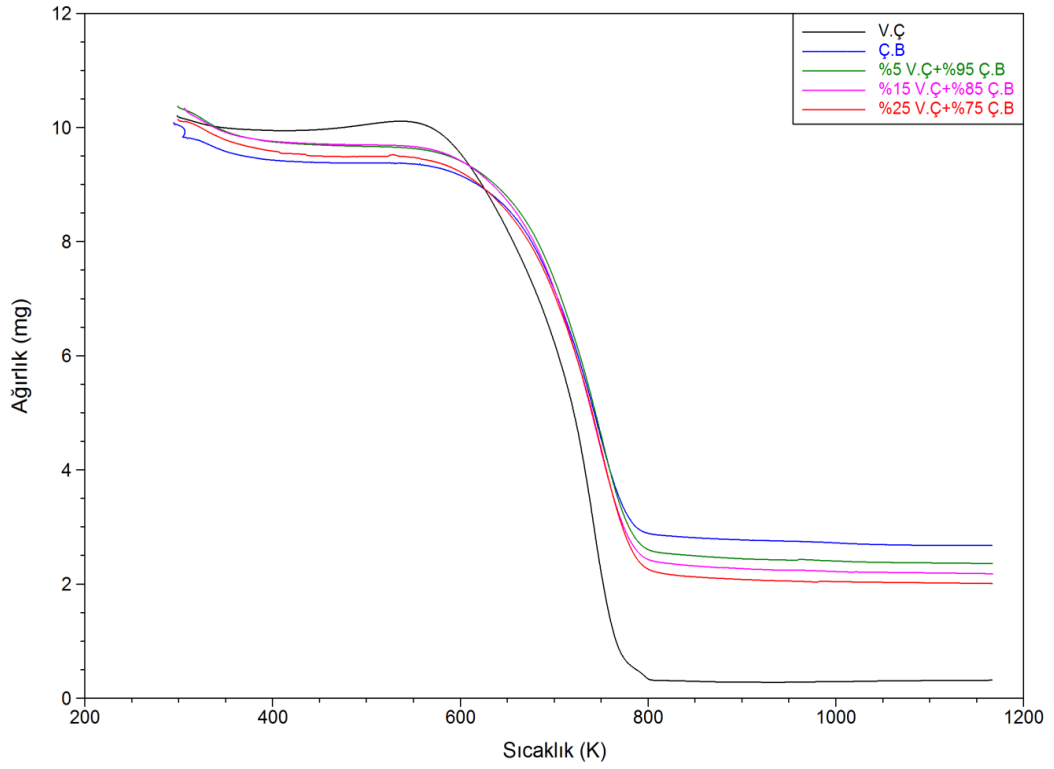
Tekirdağ Malkara kömürü ile vişne çekirdeği yarıkok karışımlarının yanma veriminin vişne çekirdeği yarıkok oranının %5'ten %25'e çıkarılmasına bağlı olarak %54,24'den %65,55'e; şeftali çekirdeği yarıkok oranının %5'ten %25'e çıkarılmasına bağlı olarak ise %52,93'den %70,59'a çıktığı görülmüştür.

Tekirdağ Malkara kömürüne %5 oranında vişne çekirdeği yarıkoku katılarak hazırlanan karışım 0,6135 mg/dak olan en yüksek yanma hızına 672 K'de; %15 oranında vişne çekirdeği yarıkoku katılarak hazırlanan karışım 0,6125 mg/dak olan en yüksek yanma hızına 674 K'de; % 25 oranında vişne çekirdeği yarıkoku katılarak hazırlanan karışım ise 0,6058 mg/dak olan en yüksek yanma hızına ise 676 K'de ulaşmaktadır. Tekirdağ Malkara kömürüne %5 oranında şeftali çekirdeği yarıkoku katılarak hazırlanan karışım 0,6004 mg/dak olan en yüksek yanma hızına 682 K'de; % 15 oranında şeftali çekirdeği yarıkoku katılarak hazırlanan karışım 0,5686 mg/dak olan en yüksek yanma hızına 676 K'de; %25 oranında şeftali çekirdeği yarıkoku katılarak hazırlanan karışım ise 0,5780 mg/dak olan en yüksek yanma hızına 678 K'de ulaşmaktadır.

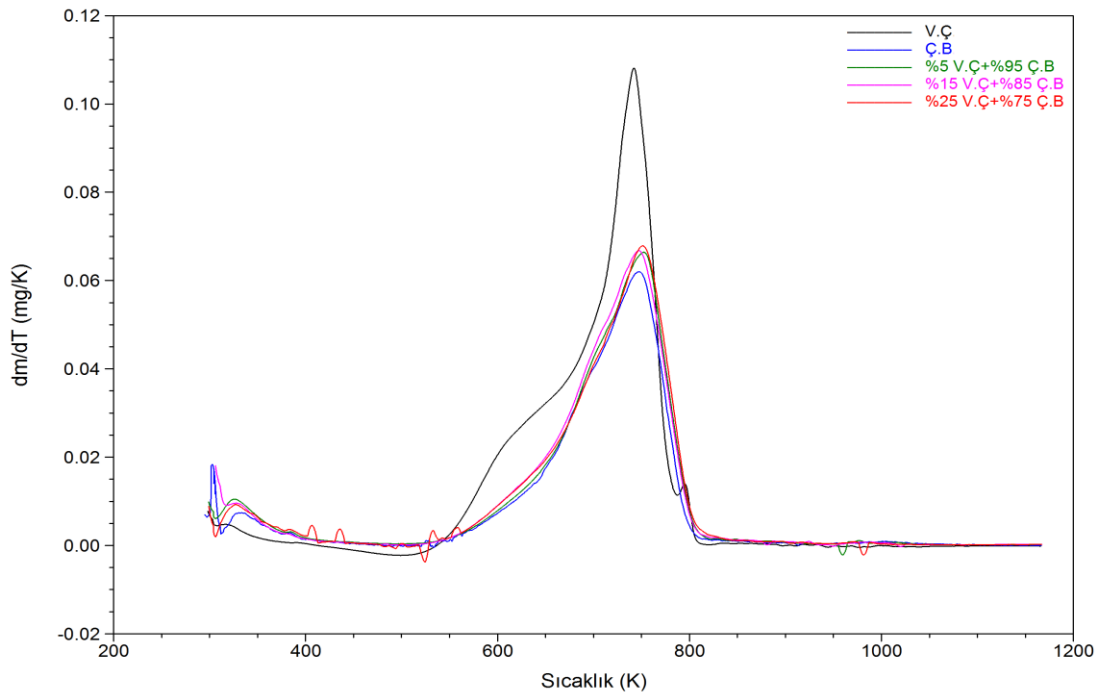
Tekirdağ Malkara kömürü ile vişne çekirdeği yarıkok karışımlarındaki vişne çekirdeği yarıkok oranı %5'ten %25'e çıkarıldığında yanma süresinin 20,18 dakikadan 27,98 dakikaya; şeftali çekirdeği yarıkoku ile hazırlanan karışımlardaki şeftali çekirdeği yarıkok oranı %5'ten %25'e çıkarıldığında ise yanma süresinin 20,59 dakikadan 29,96 dakikaya çıktığı belirlenmiştir.

Çorum Bayat kömürü ile farklı oranlarda vişne ve şeftali çekirdeği yarıkoku içeren karışımların yanmasına ait TG eğrilerinde de, iki farklı ağırlık kayıp bölgesi (Şekil 5.23, Şekil 5.26), DTG eğrilerinde ise bu ağırlık kayıp bölgelerine karşı gelen iki pik görülmektedir (Şekil 5.24, Şekil 5.27).

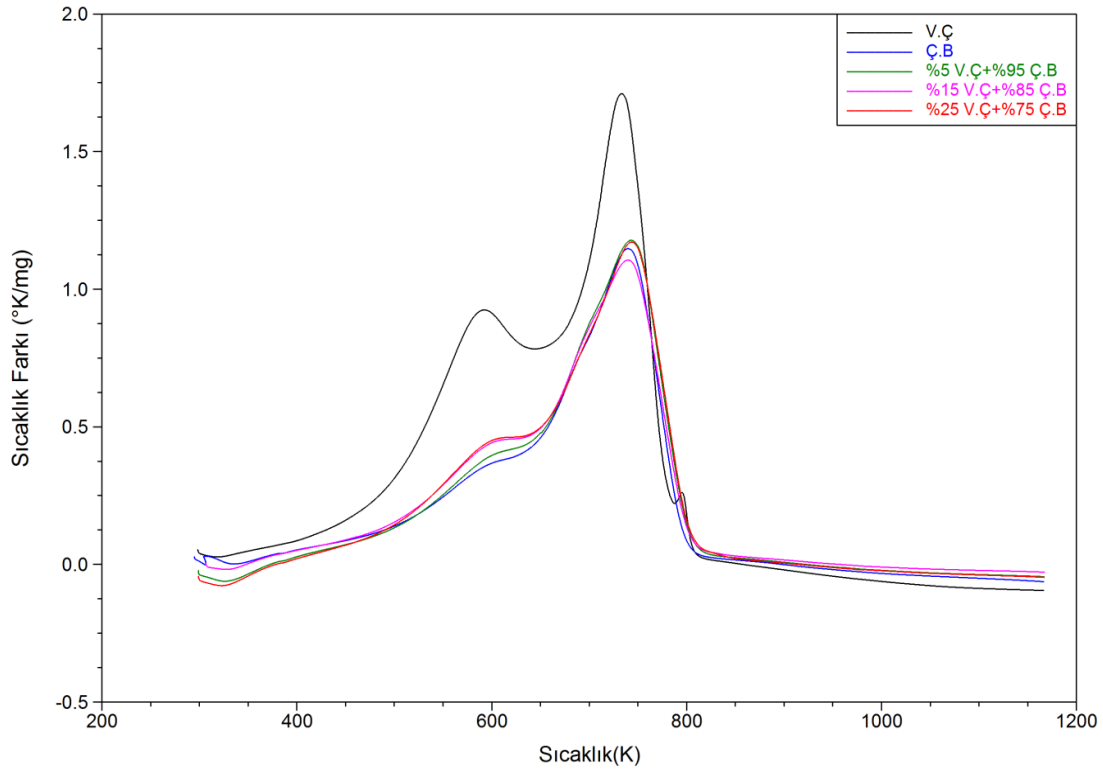
İlk ağırlık kaybının meydana geldiği nem çıkışı 380-400 K'e kadar devam etmektedir. Ancak, Çorum Bayat kömürü ve biyokütle yarıkok numunelerinin nem içerikleri düşük olduğu için nem çıkışı, TG, DTG ve DTA eğrilerinde çok belirgin değildir.



**Şekil 5.23:** Vişne çekirdeği yarıkoku, Çorum Bayat kömürü ve bunlardan hazırlanan karışımların kuru hava atmosferinde yanmasına ait TG eğrileri.



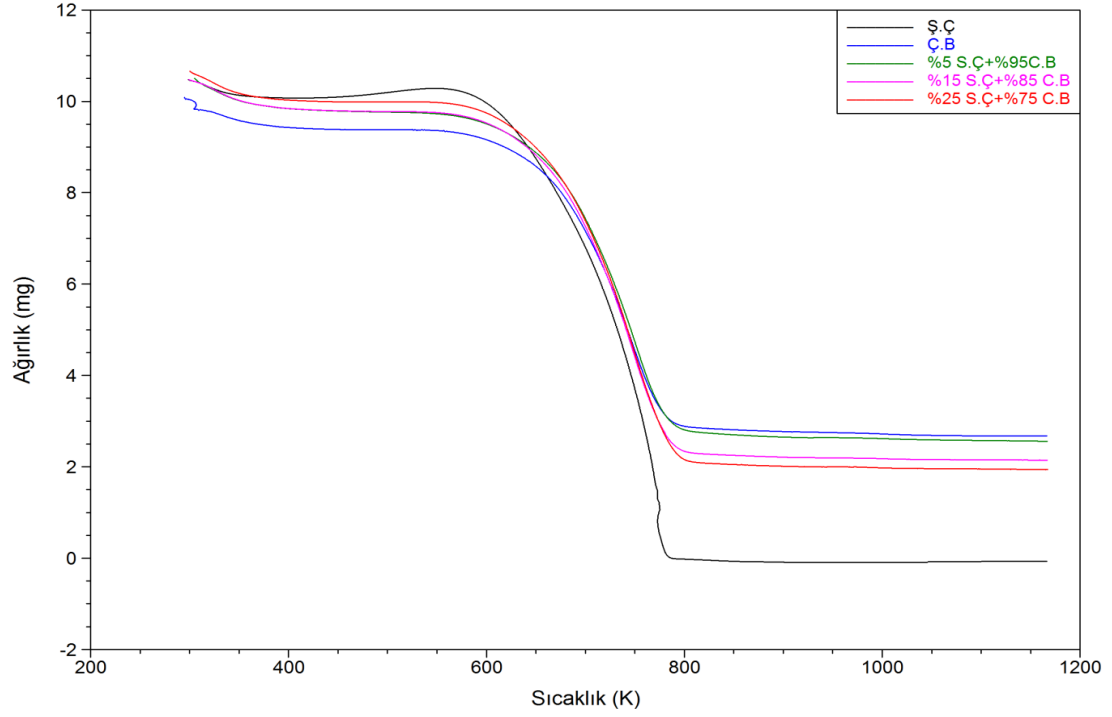
**Şekil 5.24:** Vişne çekirdeği yarıkoku, Çorum Bayat kömürü ve bunlardan hazırlanan karışımların kuru hava atmosferinde yanmasına ait DTG eğrileri.



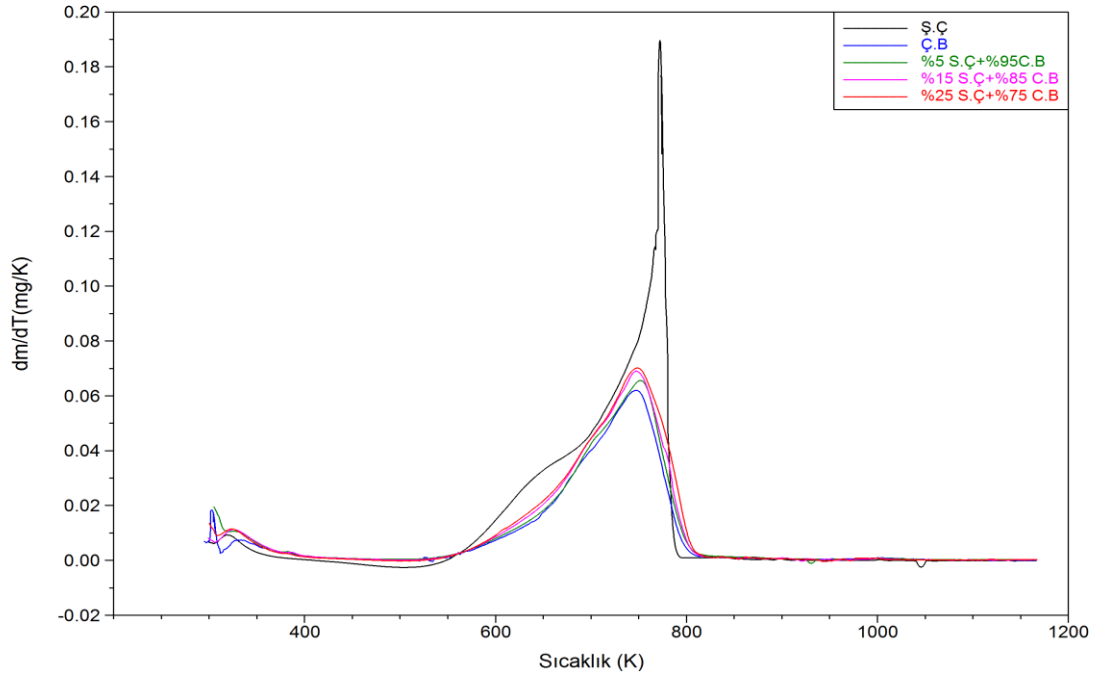
**Şekil 5.25:** Vişne çekirdeği yarıkoku, Çorum Bayat kömürü ve bunlardan hazırlanan karışımların kuru hava atmosferinde yanmasına ait DTA eğrileri.

Çorum Bayat kömürü ile farklı miktarlardaki vişne çekirdeği yarıkoku içeren karışımların DTG eğrileri incelendiğinde yanmayı temsil eden ikinci bölgede karışımlardaki vişne çekirdeği yarıkok miktarının artması, maksimum yanma hızını, Tekirdağ Malkara kömürü vişne çekirdeği yarıkok karışımlarına kıyasla daha düşük oranlarda arttırmıştır. Karışımların maksimum yanma hızlarının birbirine çok yakın olduğu görülmektedir (Şekil 5.24).

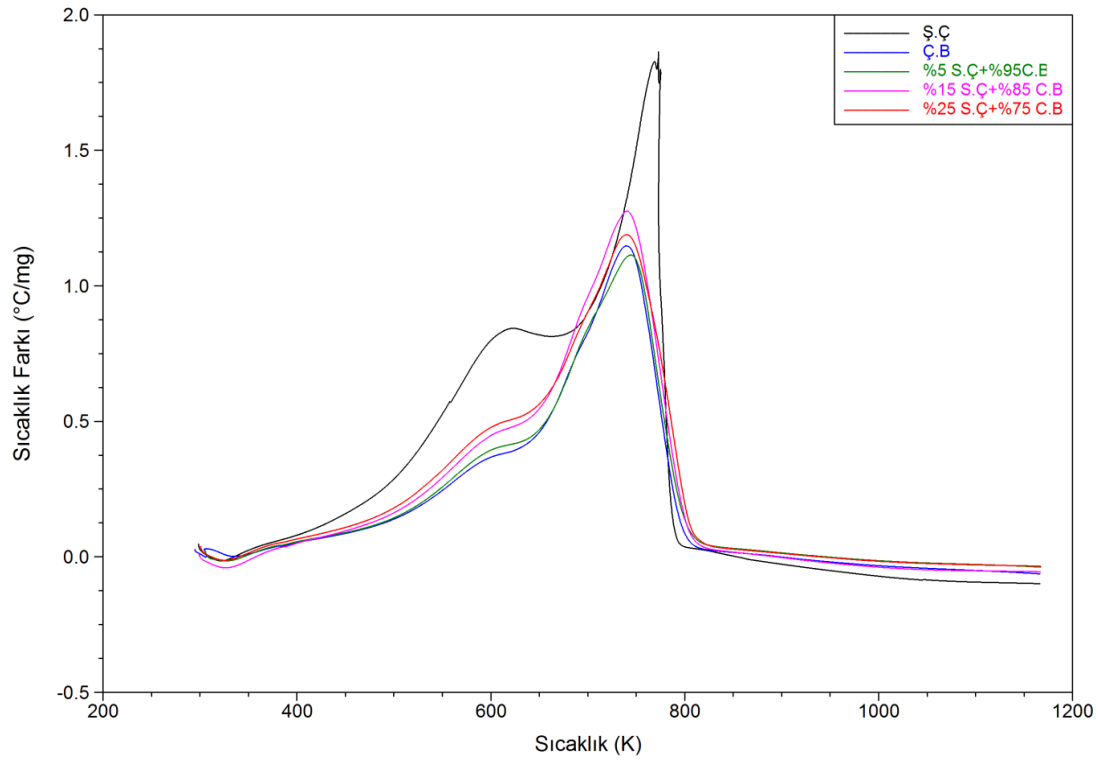
Farklı kömür ve biyokütle yarıkoklarından hazırlanan karışımlara ait TG, DTG ve DTA eğrileri incelendiğinde (Şekil 5.17-Şekil 5.28), bütün karışımların yanma davranımlarının kömürlerin yanma davranımlarına daha yakın olduğu; bu durumun Çorum Bayat kömüründen hazırlanan karışımlar için daha belirgin olduğu görülmektedir.



**Şekil 5.26:** Şeftali çekirdeği yarıkoku, Çorum Bayat kömürü ve bunlardan hazırlanan karışımların kuru hava atmosferinde yanmasına ait TG eğrileri.



**Şekil 5.27:** Şeftali çekirdeği yarıkoku, Çorum Bayat kömürü ve bunlardan hazırlanan karışımların kuru hava atmosferinde yanmasına ait DTG eğrileri.



**Şekil 5.28:** Şeftali çekirdeği yarıkoku, Çorum Bayat kömürü ve bunlardan hazırlanan karışımların kuru hava atmosferinde yanmasına ait DTA eğrileri.

Çorum Bayat kömürü ile farklı oranlardaki vişne ve şeftali çekirdeği yarıkoklarına ait karışımların ilk tutuşma sıcaklığı, yanma süresi, yanma verimi, maksimum yanma sıcaklığı, maksimum ağırlık kaybı gibi yanma özellikleri Çizelge 5.5’de verilmektedir.

**Çizelge 5.5:** Vişne ve şeftali çekirdeği yarıkokları ile Çorum Bayat kömürü [58] karışımlarından hazırlanan karışımların yanma özellikleri.

| Numune      | İlk Tutuşma Sıcaklığı (K) | Yanma Süresi (dak) | Yanma Verimi (%) | Maksimum Yanma sıcaklığı (K) | Maksimum Ağırlık Kaybı (mg/dak) |
|-------------|---------------------------|--------------------|------------------|------------------------------|---------------------------------|
| ÇBK95+VÇY5  | 493                       | 29,28              | 66,66            | 739                          | 0,6424                          |
| ÇBK85+VÇY15 | 486                       | 29,8               | 68,55            | 732                          | 0.6528                          |
| ÇBK75+VÇY25 | 476                       | 30,68              | 68,88            | 740                          | 0,6558                          |
| ÇBK95+ŞÇY5  | 491                       | 29,87              | 65,29            | 741                          | 0,6312                          |
| ÇBK85+ŞÇY15 | 479                       | 31,24              | 70,45            | 738                          | 0,6606                          |
| ÇBK75+ŞÇY25 | 475                       | 31,84              | 72,66            | 737                          | 0,6727                          |

Çorum Bayat kömürü ile farklı miktarlarda vişne ve şeftali çekirdeği yarıkoku içeren karışımlardaki vişne çekirdeği yarıkokunun oranı %5'ten %25'e çıkarıldığında karışımların ilk tutuşma sıcaklığının 493 K'den 476 K'e düştüğü; Çorum Bayat kömürü ile şeftali çekirdeği yarıkok karışımlarının tutuşma sıcaklıklarının ise karışımdaki şeftali çekirdeği oranının %5'ten %25'e çıkarılmasıyla 491 K'den 475 K'e düştüğü görülmektedir.

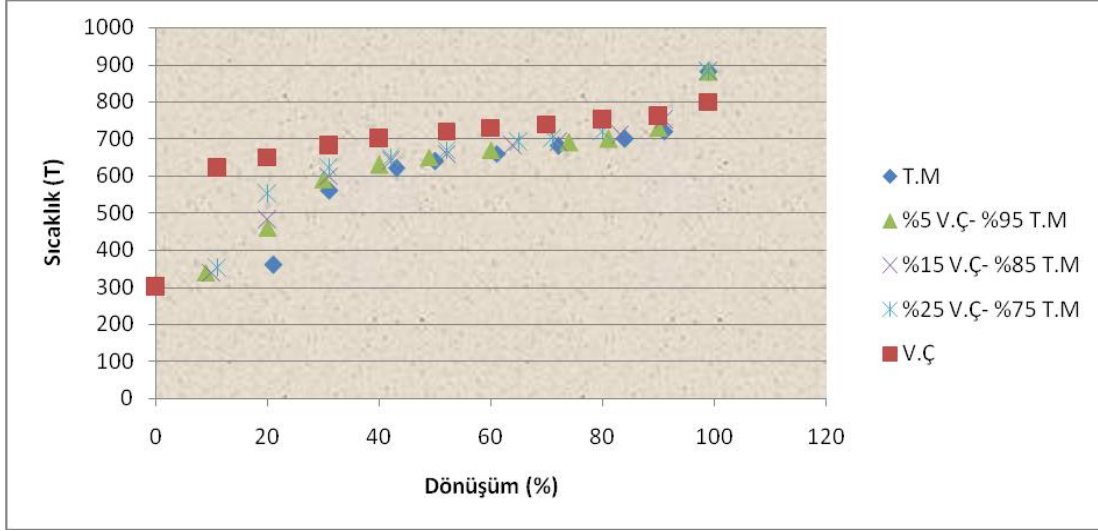
Çorum Bayat kömürü ile vişne çekirdeği yarıkok karışımlarının yanma veriminin vişne çekirdeği yarıkok oranının %5'ten %25'e çıkarılmasına bağlı olarak %66,6'dan %68,8'e; şeftali çekirdeği yarıkok oranının %5'ten %25'e çıkarılmasına bağlı olarak ise %65,29'dan %72,66'a çıktığı belirlenmiştir.

Çorum Bayat kömürüne katılan vişne çekirdeği yarıkoku oranı %5'den %25'e çıkarıldığında karışımların en yüksek yanma hızlarının 0,6424 mg/dak'dan 0,6558 mg/dak'a; şeftali çekirdeği yarıkoku oranı %5'ten %25'e çıkarıldığında ise en yüksek yanma hızlarının 0,6312 mg/dak'dan 0,6727 mg/dak'a çıktığı görülmektedir. En yüksek yanma hızlarına ulaşılan sıcaklıklar Çorum Bayat kömürü ile vişne çekirdeği yarıkok karışımları için 732-740 K aralığında; Çorum Bayat kömürü ile şeftali çekirdeği yarıkok karışımları için ise 737-741 K aralığında değişmektedir. Çorum Bayat kömürü ile hazırlanan karışımların maksimum yanma sıcaklıkları Tekirdağ Malkara kömürü ile hazırlanan karışımlara kıyasla daha yüksek olmuştur.

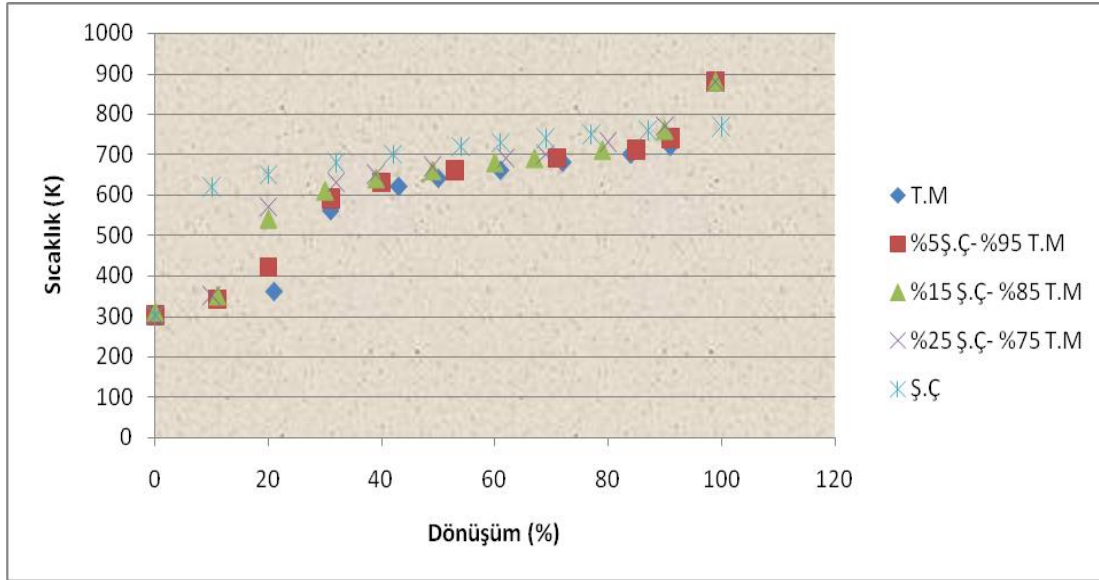
Çorum Bayat kömürü ile vişne çekirdeği yarıkok karışımlarındaki vişne çekirdeği yarıkok oranı %5'ten %25'e çıkarıldığında yanma süresinin 20,18 dakikadan 27,98 dakikaya; şeftali çekirdeği yarıkoku ile hazırlanan karışımlardaki şeftali çekirdeği yarıkok oranı %5'ten %25'e çıkarıldığında ise yanma süresinin 29,87 dakikadan 31,84 dakikaya çıktığı belirlenmiştir.

Biyokütle yarıkoklarının, karışımların yanma davranımlarındaki katkı etkisini daha iyi açıklayabilmek için bütün karışımların yüzde dönüşüm değerlerinin sıcaklıkla değişimini gösteren grafikler çizilmiştir (Şekil 5.29-Şekil 5.32).

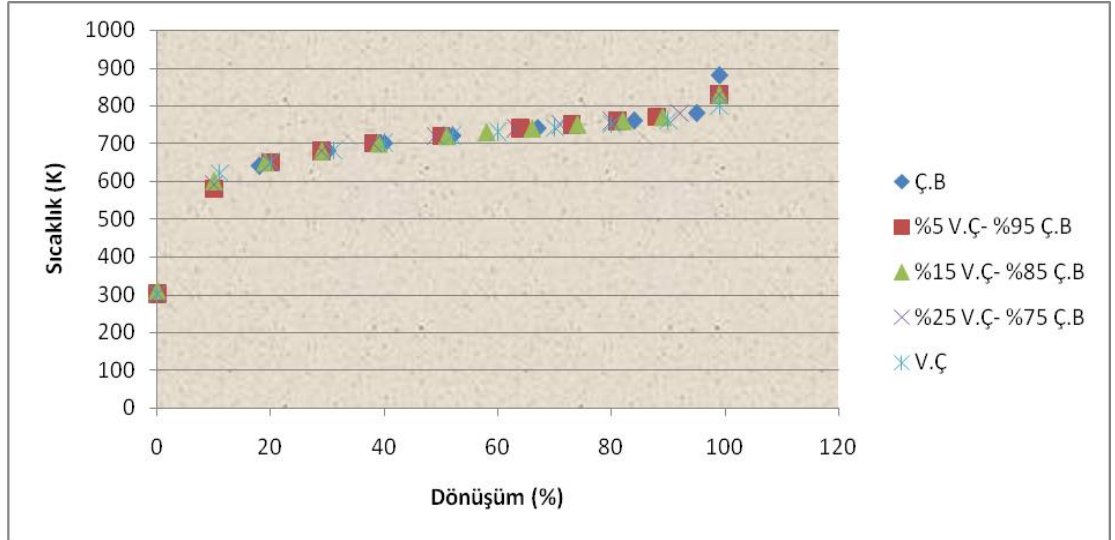
Grafikler incelendiğinde Tekirdağ Malkara kömürü kullanılarak hazırlanan karışımlar (Şekil 5.29, Şekil 5.30) ile Çorum Bayat kömürü kullanılarak hazırlanan karışımların (Şekil 5.31, Şekil 5.32) yüzde dönüşümlerinin sıcaklıkla değişiminin farklı olduğu görülmektedir.



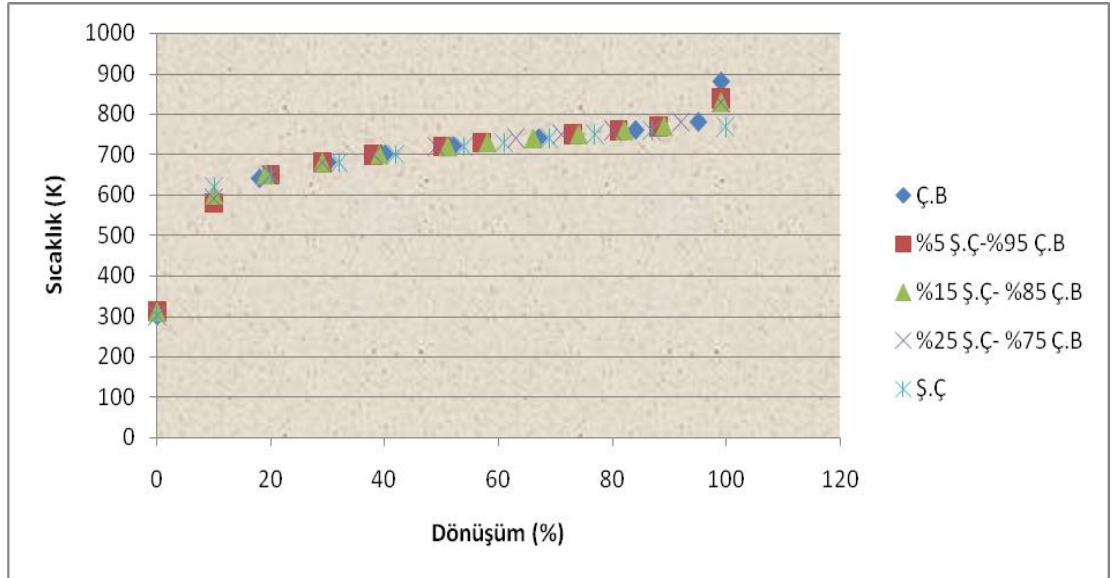
**Şekil 5.29:** Vişne çekirdeği yarıkoku, Tekirdağ Malkara kömürü ve bunlardan hazırlanan karışımların sıcaklık-dönüşüm değerleri grafiği.



**Şekil 5.30:** Şeftali çekirdeği yarıkoku, Tekirdağ Malkara kömürü ve bunlardan hazırlanan karışımların sıcaklık-dönüşüm değerleri grafiği.



**Şekil 5.31:** Vişne çekirdeği yarıkoku, Çorum Bayat kömürü ve bunlardan hazırlanan karışımların sıcaklık-dönüşüm değerleri grafiği.



**Şekil 5.32:** Şeftali çekirdeği yarıkoku, Çorum Bayat kömürü ve bunlardan hazırlanan karışımların sıcaklık-dönüşüm değerleri grafiği.

Tekirdağ Malkara kömürü ile hazırlanan karışımlarda, biyokütle yarıkokuğunun yanma davranımına olan katkı etkisi belirgin olarak gözlenirken, Çorum Bayat kömürü ile hazırlanan karışımlar için bu etkinin belirgin olmadığı görülmektedir.

Kopuz [58], tarafından gerçekleştirilen çalışmada, Tekirdağ Malkara ve Çorum Bayat kömürlerine ağırlıkça % 5, % 15, % 25 oranlarında şeftali çekirdeği ve vişne çekirdeği katılarak hazırlanan karışımların yanma davranımları incelenmiştir. Bu çalışma sonucunda, Çorum Bayat kömürü-biyokütle karışımlarının yanma davranımında katkı etkisinin belirgin olduğu; ancak Tekirdağ Malkara kömürü-biyokütle karışımlarının yanma davranımında katkı etkisinin yanı sıra sinerji

etkisinin de olduğu sonucuna varılmıştır. Bu çalışmada, Tekirdağ Malkara kömürüne biyokütle yerine biyokütle yarıkoku katılması sonucunda yanma davranımına olan sinerji etkisinin ortadan kalktığı gözlenmiştir.

Kömür-biyokütle karışımlarının yanması konusundaki diğer çalışmalar incelendiğinde; Gil ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, kömür ve çam talaşının %5 ile %80 oranları arasında kömüre eklenmesiyle hazırlanan karışımların, yanma davranımını incelemişlerdir. Çalışma sonucunda karışımı oluşturan bileşenler arasında herhangi bir etkileşim gözlenmemiştir. Etkileşimin olmaması kömür ve çam talaşı eklenmesinin, kömür ve çam talaşının yanma davranımlarının birbirine benzediğini göstermektedir [42].

Haykırı-Açma ve Yaman [65], fındık kabuğu ve Elbistan linyiti karışımlarının yanma davranımını inceledikleri çalışmada; % 10'dan az oranda fındık kabuğu kullanılarak hazırlanan biyokütle-lyenit karışımının yanma oranlarının teorik değerlerden daha yüksek olduğu yani fındık kabuğu ile Elbistan linyiti arasında sinerjik etkileşim olduğu; % 20 oranında fındık kabuğu içeren karışımlar için elde edilen sonuçların ise teorik değerlerle uyumlu olduğu yani bir katkı etkisinin olduğu sonucuna varılmıştır.

#### **5.4.2 Yanma TG eğrilerinden elde edilen kinetik sonuçların değerlendirilmesi**

Biyokütle yarıkokları ile biyokütle yarıkoku-kömür karışımlarının yanma tepkimelerine ait kinetik parametreler Bölüm 4'te verilen Horowitz-Metzger, Dharwadker-Karkhanavala, Coats-Redfern, Zsako Yöntemleri kullanılarak BASIC dilinde yazılmış bir bilgisayar programı yardımıyla hesaplanmıştır.

Kinetik parametreleri hesaplamak için kullanılan yöntemlerde  $f(\alpha)$  fonksiyonu olarak, katı hal bozunma tepkimeleri için geçerli olan 19 teorik model kullanılmıştır. Kullanılan teorik modeller Çizelge 5.6' da verilmiştir [66-74].

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 [75] tarafından başlatılmıştır. Perrenot ve Widman [76], Sestak-Berggran eşitliğini kullanarak Mettler yazılım dilini kullanarak program geliştirmişlerdir. Elder [77], Fortran programlama dilini

kullanarak n. mertebeden tepkimeler için bir algoritma oluşturmuştur. Malek [75], bu programı ardışık tepkimeler için geliştirmiştir. Mitilky ve Sestak [78], söz konusu programı genelleştirmişlerdir. Flynn [79], integral eşitlik kullanarak Arrhenius parametrelerini (E(aktivasyon enerjisi) ve A(frekans faktörü)) tespit etmiştir. Ayrıca, Dollimore ve çalışma arkadaşları [80] başka bir bilgisayar programı geliştirmişlerdir. Meriçboyu [81] yine BASIC dilinde yazılmış bir bilgisayar programını kullanarak 5 farklı yöntem ile katı faz termal bozunma kinetiğini incelemiştir.

**Çizelge 5.6:** Katı hal bozunma kinetiği hesaplamalarında kullanılan teorik modeller [66-74].

| Eşitlik                 | Tanımı                    | Diferansiyel hali  | İntegral hali              |
|-------------------------|---------------------------|--------------------|----------------------------|
| Birinci Mertebe (n=1)   | Kimyasal Kinetik (Fn 1)   | $(1-\alpha)$       | $-\ln(1-\alpha)$           |
| Sıfırıncı Mertebe (n=0) | Kimyasal Kinetik (Fn 0)   | 1                  | $\alpha$                   |
| 1/3. Mertebe (n=1/3)    | Kimyasal Kinetik (Fn 1/3) | $(1-\alpha)^{1/3}$ | $3/2.[1-(1-\alpha)^{2/3}]$ |
| 1/2. Mertebe (n=1/2)    | Kimyasal Kinetik (Fn 1/2) | $(1-\alpha)^{1/2}$ | $2.[1-(1-\alpha)^{1/2}]$   |
| 2/3. Mertebe (n=2/3)    | Kimyasal Kinetik (Fn 1/3) | $(1-\alpha)^{2/3}$ | $[1-(1-\alpha)^{2/3}]$     |
| İkinci Mertebe (n=2)    | Kimyasal Kinetik (Fn 2)   | $(1-\alpha)^2$     | $[1-(1-\alpha)^{-1}]$      |
| Üçüncü Mertebe (n=3)    | Kimyasal Kinetik (Fn 3)   | $0.5.(1-\alpha)^3$ | $[1-(1-\alpha)^{-1}]^2$    |

**Çizelge 5.6 (devam):** Katı hal bozunma kinetiği hesaplamalarında kullanılan teorik modeller [66-74].

| Eşitlik                     | Tanımı                                                      | Diferansiyel hali                    | İntegral hali                      |
|-----------------------------|-------------------------------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|
| Faz Sınır Kontrollü Tepkime | Etkileşim Geometrisi, Silindirik Simetride (R2)             | $2.(1-\alpha)^{1/2}$                 | $1-(1-\alpha)^{1/2}$               |
| Faz Sınır Kontrollü Tepkime | Etkileşim Geometrisi, Küresel Simetride (R3)                | $3.(1-\alpha)^{2/3}$                 | $1-(1-\alpha)^{2/3}$               |
| Avrani- Erofer              | Çekirdeğin Rastgele Nükleasyonu ve büyümesi (n=1.5), (A1.5) | $1.5(1-\alpha)[-ln(1-\alpha)]^{1/3}$ | $[-ln(1-\alpha)]^{2/3}$            |
| Avrani- Erofer              | Çekirdeğin Rastgele Nükleasyonu ve büyümesi (n=2), (A2)     | $2.(1-\alpha)[-ln(1-\alpha)]^{1/2}$  | $[-ln(1-\alpha)]^{1/2}$            |
| Avrani- Erofer              | Çekirdeğin Rastgele Nükleasyonu ve büyümesi (n=3), (A3)     | $3.(1-\alpha)[-ln(1-\alpha)]^{2/3}$  | $[-ln(1-\alpha)]^{1/3}$            |
| Avrani- Erofer              | Çekirdeğin Rastgele Nükleasyonu ve büyümesi (n=4), (A4)     | $4.(1-\alpha)[-ln(1-\alpha)]^{3/4}$  | $[-ln(1-\alpha)]^{1/4}$            |
| Valeni Barrer               | İki Boyutlu Difüzyon (D2)                                   | $[-ln(1-\alpha)]^{-2}$               | $\alpha -(1-\alpha).ln(1-\alpha).$ |

**Çizelge 5.6 (devam):** Katı hal bozunma kinetiği hesaplamalarında kullanılan teorik modeller [66-74].

| Eşitlik             | Tanımı                   | Diferansiyel hali                      | İntegral hali                       |
|---------------------|--------------------------|----------------------------------------|-------------------------------------|
| Jarden              | Üç Boyutlu Difüzyon (D3) | $3/2.(1-[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1})$    | $[1-(2/3).\alpha]-(1-\alpha)^{2/3}$ |
| Ginstling Broustain | Üç Boyutlu Difüzyon (D4) | $3/2.(1-[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1})$    | $[1-(2/3).\alpha]-(1-\alpha)^{2/3}$ |
| Prout-Tompkins      | Dallanan Çekirdek (B1)   | $\alpha .(1-\alpha)$                   | $\ln [\alpha .(1-\alpha)]^{-1}$     |
| Prout-Tompkins      | Dallanan Çekirdek (B2)   | $0.5.(\alpha).[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$   | $\ln [(1-\alpha)]^2$                |
| Prout-Tompkins      | Dallanan Çekirdek (B3)   | $1/3.(1-\alpha).[-\ln(1-\alpha)]^{-2}$ | $\ln[(1-\alpha)]^3$                 |

Bu çalışmada, biyokütle yarıkokları ve biyokütle yarıkoku-kömür karışımlarının yanma tepkimesine ait kinetik hesaplamalar, Meriçboyu [81] tarafından geliştirilen ve ekte verilen bilgisayar programı yardımıyla yapılmıştır. Programa veri olarak, sabit ısıtma hızı, ağırlık kayıp bölgelerinin başlangıç ve bitiş ağırlıkları, deneysel TG verilerinden hesaplanan dönüşüm ( $\alpha$ ) değerleri ile bu dönüşüm değerlerine karşılık gelen sıcaklık (T) değerleri girilmiştir. Bilgisayar programı ile yapılan hesaplamalarda öncelikle Çizelge 5.6’da 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” değerleri hesaplanmıştır.

Biyokütle yarıkokları ve biyokütle yarıkoku-kömür karışımlarının 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.

Kömür- biyokütle yarıkok karışımlarının kinetik parametreleri, yanma eğrilerinde nem çıkışından sonra tek ağırlık kayıp bölgesi olması sebebiyle, tek bölge için hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 5.7-5.10'da verilmiştir.

**Çizelge 5.7:** Horowitz –Metzger yöntemine göre hesaplanmış kinetik parametreler.

| Numune      | E(kJ/mol) | Log A(s <sup>-1</sup> ) | Kinetik Model | r       |
|-------------|-----------|-------------------------|---------------|---------|
| TMK*        | 91,97     | 6,56                    | Fn1           | 0,99967 |
| ÇBK*        | 109,12    | 7,14                    | Fn1           | 0,99944 |
| VÇY         | 81,73     | 5,12                    | Fn1/3         | 0,99889 |
| ŞÇY         | 79,77     | 4,65                    | Fn1/3         | 0,99735 |
| TMK95+VÇY5  | 97,40     | 6,98                    | Fn2/3         | 0,99959 |
| TMK85+VÇY15 | 101,56    | 7,30                    | Fn2/3         | 0,99930 |
| TMK75+VÇY25 | 68,77     | 4,57                    | Fn2/3         | 0,98506 |
| TMK95+ŞÇY5  | 96,66     | 6,80                    | Fn2/3         | 0,99926 |
| TMK85+ŞÇY15 | 99,12     | 7,08                    | Fn2/3         | 0,99838 |
| TMK75+ŞÇY25 | 95,04     | 6,72                    | Fn2/3         | 0,98875 |
| ÇBK95+VÇY5  | 110,06    | 7,16                    | Fn2/3         | 0,99900 |
| ÇBK85+VÇY15 | 98,86     | 6,40                    | Fn2/3         | 0,99930 |
| ÇBK75+VÇY25 | 98,63     | 6,30                    | Fn2/3         | 0,99973 |
| ÇBK95+ŞÇY5  | 100,79    | 6,45                    | Fn2/3         | 0,99958 |
| ÇBK85+ŞÇY15 | 92,86     | 5,88                    | Fn2/3         | 0,99979 |
| ÇBK75+ŞÇK25 | 91,95     | 5,82                    | Fn2/3         | 0,99963 |

**Çizelge 5.8:** Dharwadker yöntemine göre hesaplanmış kinetik parametreler.

| Numune      | E(kJ/mol) | Log A(s <sup>-1</sup> ) | Kinetik Model | r       |
|-------------|-----------|-------------------------|---------------|---------|
| TMK*        | 102,80    | 7,45                    | Fn1           | 0,99967 |
| ÇBK*        | 131,46    | 8,81                    | Fn1           | 0,99944 |
| VÇY         | 81,03     | 5,06                    | Fn1/3         | 0,99889 |
| ŞÇY         | 77,92     | 4,52                    | Fn1/3         | 0,99735 |
| TMK95+VÇY5  | 84,79     | 5,94                    | Fn2/3         | 0,99959 |
| TMK85+VÇY15 | 90,70     | 6,41                    | Fn2/3         | 0,99930 |
| TMK75+VÇY25 | 91,78     | 6,48                    | Fn2/3         | 0,98506 |
| TMK95+ŞÇY5  | 81,85     | 5,60                    | Fn2/3         | 0,99926 |
| TMK85+ŞÇY15 | 92,30     | 6,52                    | Fn2/3         | 0,99838 |
| TMK75+ŞÇY25 | 131,41    | 9,66                    | Fn2/3         | 0,98875 |
| ÇBK95+VÇY5  | 110,06    | 7,16                    | Fn2/3         | 0,99900 |
| ÇBK85+VÇY15 | 105,39    | 6,90                    | Fn2/3         | 0,99930 |
| ÇBK75+VÇY25 | 101,30    | 6,50                    | Fn2/3         | 0,99973 |
| ÇBK95+ŞÇY5  | 100,79    | 6,45                    | Fn2/3         | 0,99958 |
| ÇBK85+ŞÇY15 | 104,73    | 6,77                    | Fn2/3         | 0,99979 |
| ÇBK75+ŞÇY25 | 102,38    | 6,61                    | Fn2/3         | 0,99969 |

**Çizelge 5.9:** Coast Redfern yöntemi ile hesaplanmış kinetik parametreler

| Numune      | E(kJ/mol) | Log A(s <sup>-1</sup> ) | Kinetik Model | r       |
|-------------|-----------|-------------------------|---------------|---------|
| TMK*        | 72,96     | 4,95                    | Fn1           | 0,99720 |
| ÇBK*        | 86,35     | 5,19                    | Fn1           | 0,99534 |
| VÇY         | 63,55     | 4,31                    | Fn1/3         | 0,99795 |
| ŞÇY         | 56,26     | 3,99                    | Fn1/3         | 0,99657 |
| TMK95+VÇY5  | 80,54     | 5,21                    | Fn2/3         | 0,99879 |
| TMK85+VÇY15 | 86,62     | 5,42                    | Fn2/3         | 0,99970 |
| TMK75+VÇY25 | 60,19     | 4,30                    | Fn2/3         | 0,99041 |
| TMK95+ŞÇY5  | 77,30     | 5,07                    | Fn2/3         | 0,99748 |
| TMK85+ŞÇY15 | 84,72     | 5,34                    | Fn2/3         | 0,99973 |
| TMK75+ŞÇY25 | 83,86     | 5,20                    | Fn2/3         | 0,99161 |
| ÇBK95+VÇY5  | 92,78     | 5,37                    | Fn2/3         | 0,99966 |
| ÇBK85+VÇY15 | 82,64     | 5,02                    | Fn2/3         | 0,99986 |
| ÇBK75+VÇY25 | 79,04     | 4,88                    | Fn2/3         | 0,99861 |
| ÇBK95+ŞÇY5  | 82,31     | 5,00                    | Fn2/3         | 0,99963 |
| ÇBK85+ŞÇY15 | 74,54     | 4,72                    | Fn2/3         | 0,99916 |
| ÇBK75+ŞÇY25 | 74,74     | 4,72                    | Fn2/3         | 0,99934 |

**Çizelge 5.10:** Zsako yöntemi ile hesaplanmış kinetik parametreler

| Numune      | E(kJ/mol) | Log A(s <sup>-1</sup> ) | Kinetik Model | Dm     |
|-------------|-----------|-------------------------|---------------|--------|
| TMK*        | 83,70     | 8,90                    | Fn1           | 0,0075 |
| ÇBY*        | 87,88     | 8,10                    | Fn1           | 0,0051 |
| VÇY         | 83,70     | 8,24                    | Fn1/3         | 0,0100 |
| ŞÇY         | 83,70     | 8,14                    | Fn1/3         | 0,0146 |
| TMK95+VÇY5  | 83,70     | 8,82                    | Fn2/3         | 0,0023 |
| TMK85+VÇY15 | 87,88     | 9,11                    | Fn2/3         | 0,0011 |
| TMK75+VÇY25 | 83,70     | 8,56                    | Fn2/3         | 0,0155 |
| TMK95+ŞÇY5  | 83,70     | 8,80                    | Fn2/3         | 0,0037 |
| TMK85+ŞÇY15 | 83,70     | 8,73                    | Fn2/3         | 0,0012 |
| TMK75+ŞÇY25 | 83,70     | 8,50                    | Fn2/3         | 0,0043 |
| ÇBK95+VÇY5  | 92,07     | 8,78                    | Fn2/3         | 0,0011 |
| ÇBK85+VÇY15 | 83,70     | 8,18                    | Fn2/3         | 0,0008 |
| ÇBK75+VÇY25 | 83,70     | 8,18                    | Fn2/3         | 0,0030 |
| ÇBK95+ŞÇY5  | 83,70     | 8,17                    | Fn2/3         | 0,0012 |
| ÇBK85+ŞÇY15 | 83,70     | 8,20                    | Fn2/3         | 0,0051 |
| ÇBK75+ŞÇY25 | 83,70     | 8,17                    | Fn2/3         | 0,0047 |

\*Kömür numunelerinin yanma tepkimesine ait kinetik parametreler [58] nolu kaynaktan alınmıştır.

Çizelge 5.6-Çizelge 5.9’da verilen sonuçlar incelendiğinde tepkime kinetik modelinin numune cinsine bağlı olarak değiştiği; ancak bütün hesaplama yöntemleri için aynı olduğu görülmektedir. Kinetik modeller kömürler için  $f(\alpha) = (1 - \alpha)$  [58], biyokütle yarıkokları için  $f(\alpha) = (1 - \alpha)^{1/3}$ , biyokütle yarıkoku-kömür karışımları için ise  $f(\alpha) = (1 - \alpha)^{2/3}$  eşitlikleri olarak belirlenmiştir.

Hesaplanan aktivasyon enerjisi ve frekans çarpanı değerleri numune cinsine ve hesaplama yöntemine bağlı olarak değişmiştir. Bu parametrelerden Horowitz-Metzger yöntemi uygulanarak yapılan hesaplamalara göre 79,77-110,06 kJ.mol<sup>-1</sup> ve 4,65-7,16 s<sup>-1</sup>, Dharwadker-Karkhanavala yöntemi uygulanarak yapılan hesaplamalara göre 77,92-131,46 kJ.mol<sup>-1</sup> ve 4,52-8,81 s<sup>-1</sup>, Coats-Redfern yöntemi uygulanarak yapılan hesaplamalara göre 56,26-92,78 kJ.mol<sup>-1</sup> ve 3,99-5,37 s<sup>-1</sup>, Zsako yöntemi uygulanarak yapılan hesaplamalara göre 83,7-92,07 kJ.mol<sup>-1</sup> ve 8,14-8,78 s<sup>-1</sup> arasında değiştiği saptanmıştır. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde Aktivasyon enerjisi değerlerindeki artışa bağlı olarak frekans çarpanı değerlerinde de bir artış olduğu görülmektedir. 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 denklemlenmektedir[82].”

Sahu ve arkadaşları, talaş ve pirinç kabuğu biyokütleleri ve bu biyokütlere ait yarıkokların Hint kömürüne eklenmesiyle hazırlanan karışımların termogravimetrik analizini inceledikleri bu çalışmada, karışımların aktivasyon enerjisi, sıcaklık ve ağırlık kaybı gibi termogravimetrik analiz parametreleri belirlenmiştir. %50’den daha az biyokütle yarıkoku içeren karışımların daha yüksek oranda biyokütle yarıkoku içeren karışımlara göre daha iyi sonuçlar verdiği belirlenmiştir. Kinetik parametreler Netzsch Gerätebau kinetik yazılımı kullanılarak elde edilmiştir. Çalışmada farklı oranlardaki karışımların aktivasyon enerjisi değerlerine nispi etkilerinin yorumlanması için tüm numunelerin kinetik hesaplamaları birinci derece reaksiyon modeline göre yapılmıştır. Aktivasyon enerjisi (E) değerlerinin 87.1–125.3 kJ/mol, frekans çarpanı (log A) değerlerinin ise 4.1 ve 7.1 s<sup>-1</sup> arasında değiştiği görülmüştür. Kömür- biyokütle yarıkok karışımlarında, yanma bölgesinde aktivasyon enerjisinin düştüğü ve reaktivitenin arttığı gözlemlenmiştir. Özel yakma sistemlerinde uygun biyokütle türü ve karışım oranı sağlanmasının bir takım avantajlar sağladığı görülmüştür [30].

Kastanaki ve arkadaşlarının [83], pamuk ve orman artıkları yarıkokları ile kömür yarıkoku karışımlarının 10°C/dak ısıtma hızında termal analizini gerçekleştirdikleri çalışmada, karışımların bozunma kinetiğini açıklamak için en uygun modelin Power law modeli olduğu belirlenmiştir. Kinetik parametreler yanmanın gerçekleştiği tek bölge için hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisi (E) ve frekans çarpanı (A) değerleri kömür yarıkok numunesi için 115,4 kJ/mol ve 1,37x10<sup>5</sup> s<sup>-1</sup> atm<sup>-1</sup>; orman artığı yarıkok numuneleri için 130 kJ/mol ve 1,03x10<sup>7</sup> s<sup>-1</sup> atm<sup>-1</sup>; pamuk artığı yarıkok numuneleri için 149,9 kJ/mol ve 7,58x10<sup>9</sup> s<sup>-1</sup> atm<sup>-1</sup>; odun yarıkok numunesi için ise 145,3 kJ/mol ve 1.19x10<sup>8</sup> s<sup>-1</sup> atm<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Karışımların kinetik modellenmesi de aktivasyon enerjisi ve frekans çarpanı değerlerine göre yapılmıştır.

Yarı antrasit, kağıt çamuru ve bunların karışımlarıyla yapılan çalışmada, karışımların yanma sırasındaki termal davranımları incelenmiştir. Deneyler 10 K/dak, 20 K/dak ve 30 K/dak ısıtma hızlarında 310K-1300K sıcaklık aralığında gerçekleşmiştir. Kağıt çamurunun uçucularının yanmasının daha çabuk gerçekleştiği belirlenmiştir. Karışımların içerdiği kağıt çamuru oranına bağlı olarak karışımlar farklı yanma davranımları göstermiştir. Bu çalışmada Freeman–Carroll ve eş dönüşümlü kinetik

analiz metodlarından, termogravimetrik analiz verileri kullanılarak yararlanılmıştır. Karışımların aktivasyon enerjileri incelendiğinde %10 kağıt çamuru içeren karışımların kömür ile benzer özellikler gösterdiği görülmüştür [84].

Normal ısıtma şartları altında buğday samanı, saman tozu gibi biyokütleler ve bu biyokütleler ile farklı oranlarda hazırlanan kömür-biyokütle karışımlarının yanma davranışlarının incelendiği çalışmada, biyokütlelerin yanmasını oluşturan uçucu ve yarıkoklarının yanma mekanizması araştırılmıştır. Kimyasal tepkimelerin zorluğunu değerlendirmek için Arrhenius denklemi yardımıyla kinetik parametreler hesaplanmıştır. Saman tozu biyokütlesinin aktivasyon enerjisi değerlerinin düşük olması, bu biyokütlenin çabuk yandığını, yanma aralığının uzun olduğunu, dolayısıyla da iyi bir yakıt olduğunu göstermektedir. Bu çalışmada, kinetik parametrelerle birlikte ısı değerleri de incelenmiştir. Biyokütle ile %5 oranında kömür içeren karışımların biyokütleye en yakın ısı değeri verdiği belirlenmiştir [85]. %10 %20 %30 ve %50 oranındaki şehir atıklarının farklı kömürlerle birlikte yakıldığı çalışmada, numunelerin 10°C/dak ısıtma hızında ortam sıcaklığından 700°C'ye kadar olan sıcaklık aralığında termal analizi yapılmıştır. Uçucu miktarı ve tutuşma sıcaklığı gibi yanma karakteristikleri incelenmiştir. Karışımların yanma kinetiği üzerinde yanma karakteristiklerinin yanında, kullanılan kömüründe önemli rolü olduğu belirlenmiştir. Kinetik parametreler Arrhenius denklemi yardımıyla hesaplanmıştır. Kinetik analizde, karışımlardaki şehir atığı oranı arttıkça aktivasyon enerjisinin düştüğü belirlenmiştir [86].

Elbistan linyitinin fındık kabuğu ile birlikte yakıldığı çalışmada, numunelerin 20 K/dak ısıtma hızında ortam sıcaklığından 1173 K'e kadar olan sıcaklık aralığında termal analizi yapılmıştır. Fındık kabuğu %2-20 arasında farklı oranlarda Elbistan linyitine eklenerek, karışımların yanma özellikleri belirlenmiştir. Fındık kabuğu, linyit ve bunlardan hazırlanan karışımların, maksimum yanma sıcaklıkları ve maksimum yanma oranları karşılaştırılmıştır. Karışımlardaki biyokütle oranı %20 civarlarındayken biyokütlenin karışımlara katkı etkisi yaptığı gözlemlenmiştir. Karışımların aktivasyon enerjisi değerleri, fındık kabuğu ve linyit numunelerine ait aktivasyon enerjisi değerlerinin arasındadır. Karışımlardaki fındık kabuğu oranı arttıkça aktivasyon enerjisinin düştüğü belirlenmiştir [65].

Kömür, çam talaşı ve kömür-çam talaşı karışımlarının kinetiği ve yanma davranımları 15 K/dak ısıtma hızında, ortam sıcaklığından 1273 K'e kadar olan sıcaklık aralığında termogravimetrik analiz ile incelenmiştir. Kömüre %5-80 arasında değişen oranlarda çam talaşı katılmıştır. Çam talaşının yanması; 473-633 K arasında uçucu çıkışı ve yanması, 633-763 K arasında yarıkok yanması olmak üzere iki bölgede; kömürün yanması ise 588-888 K arasında tek bir bölgede gerçekleşmiştir. Karışımların yanması ise üç bölgede gerçekleşmiştir. Kinetik parametreleri Coats-Redfern yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Biyokütle yanmasının ilk basamağı ve kömür yanması birinci dereceden kimyasal kinetik kontrollüken, biyokütle yanmasının ikinci basamağının difüzyon kontrollü olduğu belirlenmiştir. Çalışmada kömür ile çam talaşı arasında sinerjik etkileşim saptanamamıştır [42].

Bu alanda yapılan çalışmalarda, kinetik analizlerde kullanılan aktivasyon enerjisi ve frekans çarpanı değerlerinin numune cinsine ve kinetik modele bağlı olarak değiştiği görülmüştür.



## 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Vişne ve şeftali çekirdeği numunelerinden düşük sıcaklık karbonizasyonu ile elde edilen yarıkoklar ile Tekirdağ Malkara ve Çorum Bayat kömürleri kullanarak hazırlanan karışımların yanma davranımlarının incelendiği bu çalışmanın genel sonuçları aşağıda özetlenmiştir:

1. Biyokütle yarıkokları ile biyokütle yarıkoku-kömür karışımlarının yanmasına ait TG eğrilerinde, nem çıkışı ve yanmayı temsil eden iki ağırlık kayıp bölgesinin; DTG eğrilerinde ise bu bölgelere karşılık gelen iki farklı pikin olduğu görülmüştür.
2. DTA eğrilerinden, yarıkokların yanma tepkimesinin gerçekleştiği sıcaklık aralıkları vişne ve şeftali çekirdeği yarıkokları için sırasıyla 449 K ile 806 K ve 457 K ile 794 K olarak belirlenmiştir. Bu sıcaklıklar, Tekirdağ Malkara kömürü için 531 K ve 750 K olarak, Çorum Bayat kömürüne için ise 540 K ve 810 K olarak belirlenmiştir.
3. Biyokütle yarıkoku-kömür karışımların tutuşma sıcaklıklarının kömür ve biyokütle yarıkok numunelerinin tutuşma sıcaklıkları arasında yer aldığı; kömürlere katılan biyokütle yarıkok oranı arttıkça tutuşma sıcaklıklarının düştüğü ve yanma veriminin arttığı belirlenmiştir.
4. Biyokütle yarıkoku-kömür karışımlarının maksimum yanma hızının, karışımlardaki biyokütle yarıkoklarının türü ve oranından etkilendiği belirlenmiştir.
5. Karışımların yanma davranımının, biyokütle yarıkoku oranı azaldıkça kömürün yanma davranımına yaklaştığı görülmüştür.
6. Biyokütle yarıkoku-kömür karışımlarının yanma tepkimelerine ait TG, DTG, DTA eğrileri incelendiğinde, karışımların yanma davranımlarında katkı etkisinin olduğu görülmektedir.
7. Çorum Bayat kömürü ile şeftali çekirdeği ve vişne çekirdeği yarıkoku karışımlarına ait TG, DTG ve DTA eğrileri karşılaştırıldığında, karışımların yanma

davranımlarının Tekirdağ Malkara kömürüyle hazırlanan karışımlara kıyasla kömür numunelerine daha yakın olduğu görülmektedir.

8. Kömür numuneleri ile biyokütle yarıkok karışımlarına ait sıcaklığa karşı yüzde dönüşüm değerlerinin incelendiği grafiklerde, Tekirdağ Malkara kömürü ile hazırlanan karışımların katkı etkisi belirgin olarak gözlenirken, Çorum Bayat kömürü ile hazırlanan karışımlarda bu etki biyokütle yarıkoklarının yanma davranımının Çorum Bayat kömürüne çok yakın olması nedeniyle belirgin olarak görülmemiştir..

9. Kömür numuneleri ve farklı oranlardaki biyokütle yarıkoku içeren karışımların yanma tepkimelerine ait TG verileri kullanılarak yapılan hesaplamalarda, kömür, biyokütle yarıkoku ve biyokütle yarıkoku-kömür karışımlarının yanma tepkimelerini temsil eden en uygun kinetik modellerin sırasıyla;  $f(\alpha) = (1 - \alpha)$  [58],  $f(\alpha) = (1 - \alpha)^{1/3}$ ,  $f(\alpha) = (1 - \alpha)^{2/3}$  olduğu belirlenmiştir.

10. Tepkime kinetik modelinin numune cinsine bağlı olarak değiştiği; ancak bütün hesaplama yöntemleri için aynı olduğu görülmektedir.

Bu çalışmada kömür, iki farklı biyokütle yarıkoku ve değişik oranlarda biyokütle yarıkoku içeren kömür-biyokütle yarıkok karışımlarının kuru hava ortamında 10 K/dak ısıtma hızında yanması gerçekleştirilmiştir.

Bundan sonraki çalışmalarda, farklı ısıtma hızlarında kullanmanın ve farklı gaz atmosferinde (saf oksijen) yakmanın yanma sürecine ve kinetik parametrelere etkisi incelenebilir.

Ayrıca, ülkemiz biyokütle kaynakları açısından zengin bir potansiyele sahip olduğundan, başka biyokütlelerden elde edilecek yarıkokların, yanma davranımları ve yanma kinetikleri de incelenebilir.

## KAYNAKLAR

- [1] **Kum, H.** (2009). Yenilenebilir enerji kaynakları: Dünya Piyasalarındaki Son Gelişmeler ve Politikalar, *Erciyes Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi*, Kayseri.
- [2] **Url-1**<<http://www.energy.itu.edu.tr/iTUOnerileri.pdf>>, alındığı tarih:19.11.2011.
- [3] **Url-2** <<http://www.enerji.gov.tr/index.php?dil=tr&sf=webpages&b=enerji&bn=215&hn=12&nm=384&id=384>>, alındığı tarih: 20.11.2011.
- [4] **T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı**, 2007. *Dokuzuncu kalkınma planı madencilik özel ihtisas komisyonu raporu*, Ankara.
- [5] **Anaç, S.** (2003). Enerji Politikalarında Kömürün Yeri, *Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu*, Türkiye. <[http://www.tki.gov.tr/Dosyalar/s\\_anac.ppt](http://www.tki.gov.tr/Dosyalar/s_anac.ppt)>, alındığı tarih 20.11.2011.
- [6] **Demirbaş, A.** (2006). Turkey' s renewable energy facilities in the near future, *Energy Sources, Part A*. **28**, 527-536.
- [7] **Ültanır, M. Ö.** (1998). 21. Yüzyıla Girerken Türkiye'nin Enerji Stratejisinin Değerlendirilmesi, *TÜSİAD-Türk Sanayicileri ve İşadamları Derneği, TÜSİAD-T/98*, 12, 239, İstanbul.
- [8] **Perlack, R.D., Wright, L.L., Huston, M.A., Schramm, W.E.** (1995). Biomass Fuel from Woody Crops for Electric Power Generation, *L. Martin Energy Systems*, Tennessee.
- [9] **Karayığit, A.İ., Köksoy, M.** (1998). Kömür Özellikleri Teknolojisi ve Çevre İlişkileri, *Kömür* (Sf. 59-81), Ed. Kural, O., Özgün Ofset Matbaacılık A.Ş., İstanbul.
- [10] **Özpeker, I.** (1988). Kömürün oluşumu petrografisi ve sınıflandırılması. *Kömür kimyası ve teknolojisi* (Sf. 7-35), Kural, O., İstanbul, Türkiye.
- [11] **Nakoman, E.** (1971). *Kömür*, Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü Yayınları, Eğitim Serisi No.8, Ankara.
- [12] **Url-3**<[http://www.tki.gov.tr/dosyalar/komur\\_nedir.pdf](http://www.tki.gov.tr/dosyalar/komur_nedir.pdf)>, alındığı tarih: 20.11.2011.
- [13] **Meriçboyu, A., Beker, Ü., Küçükbayrak, S.** (1998). Kömürün Kullanımını Belirleyen Önemli Teknolojik Özellikleri, *Kömür* (Sf. 149-163), Ed. Kural, O., Özgün Ofset Matbaacılık A.Ş., İstanbul.
- [14] **Himus, G. W.** (1958). *The Elements of Fuel Technology*, Leonord Hill Limited, London.
- [15] **Lowry, H. H.** (1963). Chemistry of Coal Utilization, *Supplementary Volume*, John Wiley and Sons Inc., New York.

- [16] **Meyers, R.A.** (1982). *Coal Structure*, Academic Pres, Inc., New York.
- [17] **Ateşok, G.** (1986). *Kömür hazırlama*, İstanbul yayınları, İstanbul.
- [18] **Url-4** <[http://eng.harran.edu.tr/~ccetiner/biyokutle\\_enerjisi\\_6.pdf](http://eng.harran.edu.tr/~ccetiner/biyokutle_enerjisi_6.pdf)>, alındığı tarih:19.11.2011.
- [19] **Klass, D.L.** (1998). *Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals*, Academic Pres, London.
- [20] **Türe, S.** (2001). *Biyokütile Enerjisi* (Sf. 2-6), Tübitak matbaası, Ankara, Türkiye.
- [21] **Strezov, V., Evans, T.J., Nelson, P.F.** (2006). *Biomass and bioenergy new research* (Sf. 91-110). Nova science publishers, New York., U.S.
- [22] **Overend, R.P., Milne, T.A, and Mudge, L.K.** (1985). *Fundamentals of thermochemical biomass conversion*, Elsevier Applied Science, London.
- [23] **Glasser, W.G.** (1985). *Fundamentals of thermochemical biomass conversion*, (Cilt 3, Sf.61-76), Elsevier Applied Science Publishers.
- [24] **Speight, J.G.** (2008). *Synthetic Fuels Handbook*, McGraw-Hill, New York.
- [25] **Saxena, R.C., Adhikari, D.K. and Goyal, H.B.** (2009): *Biomass-based energy fuel through biochemical routes: A review*, Renewable and Sustainable Energy Reviews (Cilt 13, Sf.167-178).
- [26] **Robertson, A.M.** (1977). *Farm Wastes Handbook Scottish farm Buildings*, Investigation Unit.
- [27] **McKendry P.** (2002). *Energy production from biomass (part 2): conversion technologies*, Bioresource Technology (Cilt 83, Sf.47-54).
- [28] **Url5**<[http://web.ogm.gov.tr/diger/forestandclimate/Dokumanlar/BIOENERGY/Biyok%20C3%BCtle%20ve%20Biyoenjeri%20\(2\).pdf](http://web.ogm.gov.tr/diger/forestandclimate/Dokumanlar/BIOENERGY/Biyok%20C3%BCtle%20ve%20Biyoenjeri%20(2).pdf)>, alındığı tarih:19.11.2011.
- [29] **Lehmann,J., Joseph, S.** (2009). *Biochar for environmental Management*, Science and Technology.
- [30] **Sahu, S.G., Sarkar, P., Chakraborty, N.,Adak, N.K.** (2010). Thermogravimetric assessment of combustion characteristics of blends of a coal with different biomass chars, *Fuel processing technology*, India.
- [31] **Backreedy, R.I, Jones, J.M., Pourkashanian, M., Williams, A.** (2003). Burn-out of pulverised coal and biomass chars, *Fuel* (Cilt 82, Sf. 2097–2105).
- [32] **ASTM-E 872**, 1982, Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels, *Annual Book of ASTM Standards*.
- [33] **Açma, H.** (1999). Kömürün mineral içeriğinin yanma özelliklerine etkisi, *Doktora Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [34] **Berkowitz, N.** (1985). *Chemistry of Coal Science and Technology*, Elsevier, Amsterdam.

- [35] **Williams, A., Pourkashanian, M. and Jones, J.M.** (2000). *Combustion and Gasification of Coal*, Taylor&Franscis, New York.
- [36] **Smooth, L.D.** (1991). *Coal and Char Combustion in Fossil Fuel Combustion*, Ed. Bartok, W., Wiley-Interscience, New York.
- [37] **Arisoy, A.** (1991). *Kömür* (Ed. Orhan Kural) (Sf.357-401). Kurtiş Matbaası, İstanbul.
- [38] **Loo, S. and Koppejan, J.** (2008). *The Handbook of Biomass Combustion and Co-firing*, Earthscan, London.
- [39] **Url-6** < [http://www.energy-pathways.org/pdf/R5\\_co-combustion.pdf](http://www.energy-pathways.org/pdf/R5_co-combustion.pdf)>, alındığı tarih: 20.11.2011.
- [40] **Demirbaş, A.** (2003). Sustainable cofiring of biomass with coal, *Energy Conversion and Management* (Cilt 44, Sf. 1465-1479).
- [41] **McIlveen, D.R., Huang, Y., Rezvani, S., Wang Y.** (2007) A technical and environmental analysis of co-combustion of coal and biomass in fluidised bed Technologies, *Fuel* (Cilt 86, Sf.2032-2042).
- [42] **Gil, M.V., et al.** (2010). Thermal behaviour and kinetics of coal/biomass blends during co-combustion, *Bioresource Technology* (Cilt 101, Sf. 5601-5608).
- [43] **Kissenger, H.E.** (1957). Reaction Kinetics in DTA, *Analytical Chemistry* (Cilt 29, Sf. 1702-1706).
- [44] **Wentlandt, W.WM.** (1986). *Thermal Analysis*, John Wiley and Sons, Inc., New York.
- [45] **Flynn, G. H. , Wall, L. A.** (1960). *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, A70, 487.
- [46] **Keattch, C. J., Dollimore, D.** (1975). *An Introduction to Thermogravimetry*, Sec. Ed., Heyden, London.
- [47] **Doyle, C.D.** (1965). *J.Nature* (Cilt 207, Sf. 290).
- [48] **Coats, A.W., Redfern, J.P.**(1964). Kinetic Parameters From Thermogravimetric Data, *Nature* (Cilt 201, Sf. 68).
- [49] **Horowitz, H.H., Metzger, G.** (1923). A New Analysis of Thermogravimetric Traces, *Analytical Chemistry* (Cilt 35, Sf. 1464-1468).
- [50] **Ozawa, T.** ( 1965.) *Bull. Chem. Soc* (Cilt 38, Sf. 1881), Japan.
- [51] **Ozawa, T.** (1970). *J.Thermal Analysis* (Cilt 2, Sf. 301).
- [52] **Dharwadkar, S. R., Karkhanavala M.D.** (1969). Calculation of Activation Energy of Decomposition Reactions From Thermogravimetric Analysis, *Thermal Analysis* (Cilt 2, Sf.1049-1059). Academic Press, New York.
- [53] **Zsako, J.** ( 1973). *J.Thermal Analysis*(Cilt 8, Sf. 593).
- [54] **Zsako, J.** (1980). *J.Thermal Analysis*(Cilt 19, Sf. 333).
- [55] **Senum, G.I., Yang, R.T.** (1977). *Journal of Thermal Analysis* (Cilt 11, Sf. 445).

- [56] **MacCallum J.R., Tanner J.** (1970). Derivation of rate equations used in thermogravimetry, *Nature* (Cilt 225, Sf. 1127-1128).
- [57] **Van Krevelen D.W., Van Heerden C., Huntjens F.J.** (1951). Physicochemical aspects of the pyrolysis of coal and related organic compounds, *Fuel* (Cilt 30, Sf. 253-258).
- [58] **Kopuz, D.** (2011). Kömür Biyokütle Karışımlarının Yanma Davranımlarının İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [59] **ASTM-D 4442**, 1992. Direct Moisture Content Measurement of Wood and Wood-Base Materials, *Annual Book of ASTM Standards*.
- [60] **ASTM-E 872**, 1982. Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels, *Annual Book of ASTM Standards*.
- [61] **ASTM-E 1755**, 1995. Ash in Biomass, *Annual Book of ASTM Standards*.
- [62] **ASTM-E 711**, 1987. Gross Calorific Value of Refuse-Derived Fuel by the Bomb Calorimeter, *Annual Book of ASTM Standards*.
- [63] **Url-7** < <http://lisanskimya.balikesir.edu.tr/~f10501/ter.htm> >, alındığı tarih: 20.11.2011.
- [64] **Folgueras, M.B., Diaz, R.M., Xiberta, J., Prieto, I.** (2004). Thermogravimetric analysis of the co-combustion of coal and sewage sludge, *Fuel* (cilt 82, Sf.2051–2055).
- [65] **Haykiri-Acma, H. and Yaman, S.**( 2008). Effect of co-combustion on the burnout of lignite/biomass blends: A Turkish case study, *Waste Management* (Cilt 28, Sf. 2077-2084).
- [66] **Bagchi, T.P., Sen, P.K.** (1981). *Thermochimica Acta* (cilt 51, Sf.175-189).
- [67] **Criado, J.M., Ortega, A., Gotor, F.** (1990), *Thermochimica Acta* (cilt 157, Sf.171-179).
- [68] **Romero, A., Calvo, E.G., Leton, P., Arranz, M.A.** (1991), *Thermochimica Acta* (cilt 182, Sf.235-241).
- [69] **Popescu, C., Alexandrescu, R., Morjan, I., Popescu, M.**(1991), *Thermochimica Acta* (Cilt 184, Sf.73-80).
- [70] **Carp. O., Segal, E.** (1991). *Thermochimica Acta* (Cilt 185, Sf.111-127).
- [71] **Gao, X., Chen, D., Dollimore, D.**(1993). *Thermochimica Acta* (Cilt 215, Sf.83-95).
- [72] **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* (Cilt 390, Sf.195-211).
- [73] **Albano, C.L., Siamanna, R., Aquino, T., Martinez** (2000). *Proceedings of the European Congress on Computational Methods in Applied Science and Engineering*, Barcelona.
- [74] **Mamleev, V., Borbigot, S.** (2000). *Phys.Chem* (Cilt 2, Sf.4708).

- [75] **Malek, J.** (1992). *Thermochimica Acta* (Cilt 257, Sf.200).
- [76] **Perrenot, B., Widman, G.**(1988). *Journal of Thermal Analysis* (Cilt 37, Sf.1785).
- [77] **Elder, J.P.**(1984). *Journal of Thermal Analysis*(Cilt 29, Sf. 327).
- [78] **Mitilky, J., Sestak, J.** (1992). *Thermochimica Acta* (Cilt 20, Sf.31).
- [79] **Flynn, J.H.** (1992). *Thermochimica Acta* (Cilt 203, Sf.519).
- [80] **Dollimore, D., Evans, T.A., Lee, Y.F.** (1992). *Thermochimica Acta* ( Cilt 196, Sf. 255).
- [81] **Ersoy-Meriçboyu,.** (1992). Sorbent kalsinasyon ve sülfatasyon kinetiğinin incelenmesi, *Doktora Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [82] **Garn, P.D.** (1975). An Examination of the Kinetic Compensation Effect, *Journal of Thermal Analysis* (Cilt 7, Sf. 475-478).
- [83] **Kastanaki,E., Vamvuka, D.,** (2006). A comparative reactivity kinetic study on the combustion of coal–biomass char blends, *Fuel* (Cilt 85, Sf. 1186-1193).
- [84] **Yanfen, L., Xiaoqian, M.,** (2010). Thermogravimetric analysis of the co-combustion of coal and paper mill sludge, *Applied Energy* (Cilt 87, Sf.3526–3532).
- [85] **Wang, C., Wang, F., Yang, Q., Liang, R.,** 2009. Thermogravimetric studies of the behavior of wheat straw with added coal during combustion, *Biomass Bioenergy* (Cilt 33, Sf. 50–56).
- [86] **Muthuraman, M., Namioka, T., Yoshikawa,K.** (2010). Characteristics of co-combustion and kinetic study on hydrothermally treated municipal solid waste with different rank coals: A thermogravimetric analysis, *Applied Energy* (Cilt 87, Sf. 141-148).



## **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$(I):COLOR 7,8:RETURN
270 REM ** YAPILMAK ~STENEN ~_LEMLERE GE~_~ SA|LAYAN B™LŞM **
280 IF I=10 THEN END
290 IF I=9 THEN DNG=8 ELSE DNG=1
300 GOSUB 5000:'VER~LER~N YŞKLENMES~
310 FOR K=1 TO DNG:IF I=9 THEN :RESTORE 5000:GOSUB
5000:SCN=K:CLS:LOCATE
13,20:PRINT A$(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
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™LŞM **
430 CLS:PRINT TAB(25);A$(I):PRINT STRING$(80,196)
440 IF SCN=1 THEN :PRINT TAB(9)"ë(1/T)";TAB(25)"à";TAB(30)"ë(1/T)/ëLOG(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 Fakt"r_ 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 Fakt"r_ Log A = ";USING
"###.###";LGA;;PRINT " 1/s";:ELSE 610
601 PRINT TAB(10)"Kinetik Model = ";HKM$:PRINT TAB(10)"Aktivasyon
Enerjisi E = ";USING "#####.###";HE*4.185;
602 PRINT " kJ/mol [";HE;" kcal/mol ]"
610 PRINT :PRINT :PRINT TAB(10)"Aktivasyon Entropisi S = "USING
"#####.##";S;;PRINT " J/mol"
620 PRINT TAB(10)"Aktivasyon Entalpisi H = "USING "#####.##";H;;PRINT
" kJ/molùK"
630 PRINT TAB(10)"Aktivasyon Serbest Enerjisi G = "USING "#####.##";G;;PRINT
" kJ/mol
640 LOCATE 23,25:PRINT "DEVAM ~€~N <C> TU_UNA BASINIZ"
650 K$=INKEY$:IF K$="c" OR K$="C" THEN 660 ELSE 650
660 NEXT K:GOSUB 6000:RUN
900 REM ** Minimum D Deşerinin Hesapland_ş_ B"l_m **
910 HD=LZZD(1):LD=LZZD(1)
920 FOR MNM=1 TO KM
930 IF LZZD(MNM)<LD THEN
LD=LZZD(MNM):HE=E(MNM):LGA=LGZ(MNM):HKM$=KM$(MNM)
940 NEXT MNM:RETURN
950 REM ** Maksimum r Deşerinin Saptand_ş_ B"l_m **
960 HV=0:LV=0
970 FOR MXM=1 TO KM
980 IF R(MXM)>HV THEN
:HV=R(MXM):HM=M(MXM):HC=C(MXM):HE=E(MXM):HLGZ=LGZ(MXM):HKM$=
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))^(1/3))/(-1) : 'Fn n=2
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`TM`NTEMLER `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$,RATE$
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 İSTEMİYORUM":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:** Eda YILMAZER

**Doğum Yeri ve Tarihi:** İstanbul - 11.10.1986

**Adres:** Bahçelievler/ İSTANBUL

**Lisans:** Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği

**E-Posta:** yilmazer.eda@hotmail.com