

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KÖMÜRÜN KENDİ KENDİNE YANMASINDA
MİNERAL MADDEİNİN ETKİSİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Müh. Orhan Veli KAZANCI**

Anabilim Dalı : MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ

Programı : ISI-AKIŞKAN

AĞUSTOS 2008

**KÖMÜRÜN KENDİ KENDİNE YANMASINDA
MİNERAL MADDENİN ETKİSİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Müh. Orhan Veli KAZANCI
(503051111)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 04 Ağustos 2008
Tezin Savunulduğu Tarih : 06 Ağustos 2008**

**Tez Danışmanı : Prof.Dr. Ahmet ARISOY
Diğer Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Seyhan ONBAŞIOĞLU
Prof.Dr. Hüsnü ATAKÜL**

AĞUSTOS 2008

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans tez danışmanlığımı üstlenerek çalışmalarım süresince hem görüş hem de önerileriyle beni yönlendirerek desteğini esirgemeyen, bana çok emek harcayan ve her zaman ilgilenip destek olan Değerli Danışmanım Prof. Dr. Ahmet ARISOY'a en içten saygılarımla teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarını ve sonuçlarını bu çalışma kapsamında kullandığım Avustralya Queensland Üniversitesi Maden Fakültesi Öğretim Üyesi Basil B. Beamish'e yaptığı yardımlardan dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak benden manevi desteklerini hiç esirgemeyen, her an yanımda olduğunu ve beni her konuda desteklediğini bildiğim sevgili aileme ve sevgili arkadaşım Araş. Gör. İkem GÖCEK'e, Araş. Gör. Gökhan ARSLAN'a ve bu çalışmanın yazım kurallarına uygun hale getirilmesinde en büyük desteği veren sevgili arkadaşım Araş. Gör. Senem KURŞUN'a tüm kalbimle teşekkür ederim.

Ağustos 2008

Orhan Veli KAZANCI

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	viii
ÖZET	ix
SUMMARY	x
1. GİRİŞ	1
2. DÜŞÜK SICAKLIKLARDA KÖMÜR YANMASI VE KENDİ KENDİNE TUTUŞMA	2
2.1. Giriş	2
2.2. Temel Kavramlar	3
2.3. Kömürün Kendi Kendine Tutuşmasına Etki Eden Faktörler	5
2.3.1. Kömürleşme derecesi (Kömürün rankı)	5
2.3.2. Sıcaklık	6
2.3.3. Parçacık boyutu	6
2.3.4. Kömürün nem içeriği ve değişimi	6
2.3.5. Kömürün ısı iletkenliği	7
2.3.6. Ön oksitlenme	7
2.3.7. Ortamdaki oksijen miktarı	7
2.3.8. Ortamdaki hava hızı	8
2.3.9. Kül oranı	8
3. KÖMÜRÜN KENDİ KENDİNE TUTUŞMASINI İNCELEME YÖNTEMLERİ	10
3.1. Giriş	10
3.2. İnceleme Yöntemleri	10
3.2.1. Deneysel inceleme yöntemleri	10
3.2.2. Teorik inceleme yöntemleri	11
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	12
4.1. Giriş	12
4.2. Kömür Örnekleri	12
4.3. Adyabatik Fırın Testi Deney Düzeneği	13
4.4. Adyabatik Fırın Testinin Uygulanması	16
4.5. Adyabatik Fırın Testi Sonuçları	17
4.5.1. R ₇₀ kendiliğinden ısınma indeksi	18
4.5.2. Sıcaklık dağılımının irdelenmesi	19

5. MATEMATİKSEL MODEL	20
5.1. Giriş	20
5.2. Kendi Kendine Yanma Reaksiyonu İçin Arrhenius Formunda Hız İfadesi	20
5.2.1. Arrhenius formunda reaksiyon hız ifadesi	20
5.2.2. Kömür oksidasyonu için arrhenius formunda hız ifadesi	21
5.2.3. Arrhenius formundaki hızın deneysel verilerle karşılaştırılması	23
5.3. Deneysel Sonuçların Polinomla Temsil Edilmesi	25
5.4. Kendi Kendine Yanma Reaksiyonu İçin Önerilen Yeni İfade	28
5.4.1. Hız ifadesinin elde edilişi	28
5.4.2. Arrhenius parametrelerinin bulunması	31
5.4.3. Hız ifadesindeki diğer parametrelerin bulunması	34
6. MİNERAL MADDENİN FONKSİYONU OLARAK HIZ İFADESİ	38
6.1. Giriş	38
6.2. Teorik Hız İfadesindeki Parametrelerin Mineral Madde Miktarına Göre Değişimleri	39
6.2.1. E/R parametresi	39
6.2.2. k'' parametresi	40
6.2.3. ξ parametresi	41
6.2.4. S_0^* parametresi	42
7. VARGILAR VE ÖNERİLER	45
KAYNAKLAR	46
EKLER	49
EK A. TG5 Kömürüne Ait Sıcaklığın Zamana Göre Değişim Değerleri	49
ÖZGEÇMİŞ	50

KISALTMALAR

DTA	: Diferansiyel termal analiz
kb	: Kuru bazda
kbmmi	: Kuru bazda mineral madde içermeyen
mm	: Mineral madde

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 4.1	Adyabatik Fırın Testinde Kullanılan Kömürlerin Özellikleri 13
Tablo 4.2	Kömür Örneklerinin R_{70} Değerleri..... 19
Tablo 5.1	Bütün Kömür Örneklerine Ait Polinom Katsayıları 28
Tablo 5.2	Kömür Örneklerine Ait Arrhenius Parametreleri..... 32
Tablo 5.3	Teorik Hız İfadesinde Kullanılan Parametreler 34

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 4.1 : Adyabatik Fırının İçten Görünüşü.....	14
Şekil 4.2 : Adyabatik Fırın Duvarına Monte Edilmiş Reaksiyon Kabı.....	14
Şekil 4.3 : Reaksiyon Kabının Ayrıntılı Görünüşü.....	15
Şekil 4.4 : TG1 Kömürünün Sıcaklığının Zamanla Değişimi	17
Şekil 4.5 : TG2 Kömürünün Sıcaklığının Zamanla Değişimi	17
Şekil 4.6 : TG5 Kömürünün Sıcaklığının Zamanla Değişimi	18
Şekil 4.7 : TG6 Kömürünün Sıcaklığının Zamanla Değişimi	18
Şekil 5.1 : TG1 Kömürüne Ait Deneysel Olarak Elde Edilen Hız Eğrisi	24
Şekil 5.2 : TG2 Kömürüne Ait Deneysel Olarak Elde Edilen Hız Eğrisi	24
Şekil 5.3 : TG5 Kömürüne Ait Deneysel Olarak Elde Edilen Hız Eğrisi	24
Şekil 5.4 : TG6 Kömürüne Ait Deneysel Olarak Elde Edilen Hız Eğrisi	25
Şekil 5.5 : TG1 Kömürüne Ait Deneysel Hız Eğrisine Uydurulan Polinom.....	26
Şekil 5.6 : TG2 Kömürüne Ait Deneysel Hız Eğrisine Uydurulan Polinom.....	26
Şekil 5.7 : TG5 Kömürüne Ait Deneysel Hız Eğrisine Uydurulan Polinom.....	27
Şekil 5.8 : TG6 Kömürüne Ait Deneysel Hız Eğrisine Uydurulan Polinom.....	27
Şekil 5.9 : TG1, TG2, TG5 ve TG6 Kömürlerine Ait Deneysel Sonuçlardan Elde Edilen Hız Eğrilerine Uydurulan Polinomların Toplu Gösterimi	28
Şekil 5.10 : 70°C'ın Üstündeki Sıcaklıklar İçin TG1 Kömürüne Ait Reaksiyon Hızı Grafiği	32
Şekil 5.11 : 70°C'ın Üstündeki Sıcaklıklar İçin TG2 Kömürüne Ait Reaksiyon Hızı Grafiği	33
Şekil 5.12 : 70°C'ın Üstündeki Sıcaklıklar İçin TG5 Kömürüne Ait Reaksiyon Hızı Grafiği	33
Şekil 5.13 : 70°C'ın Üstündeki Sıcaklıklar İçin TG6 Kömürüne Ait Reaksiyon Hızı Grafiği	34
Şekil 5.14 : TG1 Kömürüne Ait Teorik ve Deneysel Hız Grafiği.....	35
Şekil 5.15 : TG2 Kömürüne Ait Teorik ve Deneysel Hız Grafiği.....	35
Şekil 5.16 : TG5 Kömürüne Ait Teorik ve Deneysel Hız Grafiği.....	36
Şekil 5.17 : TG6 Kömürüne Ait Teorik ve Deneysel Hız Grafiği.....	36
Şekil 5.18 : Bütün Kömür Örneklerine Ait Teorik Hız Eğrileri	37
Şekil 6.1 : E/R Değerinin Yüzde Mineral Maddenin Artışıyla Olan Değişimi	40
Şekil 6.2 : k" Parametresinin Yüzde Mineral Madde Artışıyla Değişimi	41
Şekil 6.3 : ξ'nin Yüzde Mineral Madde Artışıyla Değişimi	42
Şekil 6.4 : S ₀ 'ın Yüzde Mineral Madde Artışıyla Değişimi	43
Şekil 6.5 : S ₀ 'ın Yüzde Mineral Madde Artışıyla Lineer Değişimi	44

SEMBOL LİSTESİ

T	: Sıcaklık, °K
t	: Zaman, s
R₇₀	: Kendiliğinden ısınma indeksi, °C/h
a, b, c, d	: Kimyasal reaksiyonda elementin önündeki katsayı
k	: Kimyasal reaksiyon hız sabiti, s ⁻¹
A	: Frekans faktörü (pre-eksponansiyel faktör), s ⁻¹
E	: Aktivasyon enerjisi, J/mol
R	: Üniversal gaz sabiti = 8,314 J / K · mol
ρ_{ox}	: Oksijen yoğunluğu, kg/m ³
ε	: Difüzyon etkenlik faktörü
ρ_{ox}⁰	: Saf oksijen yoğunluğu, kg/m ³
ΔH	: Reaksiyon ısısı, J/kgO ₂
ρ_{kömür}	: Kömürün yoğunluğu, kg/m ³
C_{kömür}	: Kömürün özgül ısısı, J / kg · K
k'	: Reaksiyon hız ifadesinde bir katsayı ($k' = \Delta H \cdot A / \rho_{\text{kömür}} \cdot C_{\text{kömür}}$), m ³ · K/kg · s
k''	: Pre-eksponansiyel faktör ($k'' = k' \cdot \varepsilon \cdot \rho_{\text{ox}}^0$), K/s
S	: Kullanılabilir aktif site sayısı, adet/m ²
S₀	: Başlangıçtaki kullanılabilir aktif site sayısı, adet/m ²
S_L	: Limit değerdeki kullanılabilir aktif site sayısı, adet/m ²
ξ	: Aktif site sayısının değişim hızının hız sabiti, m ³ / kg · s
S* = S/S_L	: Herhangi bir andaki aktif site sayısının limit değere oranı
S*₀ = S₀/S_L	: Başlangıçtaki aktif site sayısının limit değere oranı
m	: Doğru denkleminin eğimi
μ	: Yüzde mineral madde miktarı
B₁, B₂, B₃, B₄, B₅	: Polinom katsayıları

KÖMÜRÜN KENDİ KENDİNE YANMASINDA MİNERAL MADDENİN ETKİSİ

ÖZET

Sunulan çalışmada, kömürlerin kendi kendine yanması olayına mineral maddenin etkisi teorik olarak incelenmiştir. Öncelikle kömürün kendi kendine yanmasını etkileyen kömür özellikleri hakkında bilgiler verilmiş, daha sonra ise kömürün kendi kendine yanması ile ilgili yapılan çalışmalarda kullanılan yöntemler belirtilmiştir. Çalışmanın deneysel kısmında adyabatik fırın test düzeneği kullanılmıştır. Adyabatik fırın test düzeneği Avustralya'nın Queensland Üniversitesi Maden Fakültesi'ne aittir ve deneyler bu üniversitede yapılmıştır. Deney düzeneğinin özellikleri ve deney prosedürünün işleyişi hakkında ayrıntılı olarak bilgi verilmiştir. Deneylerde aynı damardan çıkartılmış, mineral madde miktarları %11,2 ile %71,1 arasında değişen dört adet kömür örneği kullanılmıştır. Adyabatik fırın testi deneylerinden elde edilen sonuçlar grafiklere aktarılarak çalışmaya eklenmiştir.

Çalışmanın teorik kısmında ise, öncelikle kömürün düşük sıcaklıklardaki oksidasyon hızı Arrhenius formunda yazılmıştır ve bu hız deneysel sonuçlardan elde edilen hız ile karşılaştırılmıştır. Deneysel oksidasyon hızı Arrhenius formuna uymamıştır. Daha sonra, deneysel oksidasyon hızı dördüncü dereceden bir polinomla ifade edilmiştir. Üçüncü adımda, oksijenin tükenim hızı yazılmıştır ve düşük sıcaklıklardaki kömür oksidasyonunda çok etkili olan ve miktarı zamanla değişen aktif merkez sayısı ile çarpılmıştır. Daha sonra, oksijenin tükenim hızı uygun kabuller altında sıcaklığın değişim hızına dönüştürülmüştür. Teorik olarak bulunan sıcaklığın değişim hızı deneysel reaksiyon hızına uymuştur. Teorik reaksiyon hızının, değerleri kömürden kömüre değişen ve deneysel sonuçlardan elde edilen parametreleri vardır. Dört kömür örneğine ait bu parametrelerin değerleri çalışmanın teorik kısmında verilmiştir.

Bu çalışmanın sonunda, parametrelerin değerlerinin kömürün mineral madde içeriğiyle değişimi grafiksel olarak gösterilmiştir ve bu değişimin sebepleri açıklanmıştır. Son olarak çalışmanın sonuçları özetlenmiştir ve gelecekte yapılacak çalışmalar için önerilerde bulunulmuştur.

THE EFFECT OF MINERAL MATTER ON SELF-HEATING OF COAL

SUMMARY

The effect of mineral matter on spontaneous combustion of coal was analysed in theoretical way in this study. Firstly, information about the coal properties which effect the spontaneous combustion of coal was informed, then methods which are used in the studies of spontaneous combustion of coal were specified. Adiabatic oven test method was used in experimental part of this study. The adiabatic oven test mechanism is the property of Queensland University, Faculty of Mines and experiments were made in this university. Properties of the adiabatic oven test mechanism and steps of the experiment were explained in experimental model section. Adiabatic oven test have been conducted on subbituminous coal cores from the same seam profile, which cover a mineral matter content range of %11,2-%71,1. The results of adiabatic oven tests were given on graphs in experimental model section.

In theoretical part of this study, firstly low temperature oxidation rate of coal was written in Arrhenius form and oxidation rate which was found from the experimental results was compared with this theoretical oxidation rate. Experimental oxidation rate does not conform to an Arrhenious form. Then, experimental oxidation rate was described by a forth order polynomial. At the third step, the rate of oxygen consumption was written and multiplied with active center quantity which is very effective and changes with time at low temperature coal oxidation. Then, the rate of oxygen consumption was transformed to the rate of temperature change under appropriate assumptions. The rate of temperature change which was found theoretically conforms to an experimental reaction rate. Theoretical reaction rate has some parameters which values change from coal to coal and their values were found from the experimental results. The values of these parameters for four coal samples were given in theoretical part of this study.

At the end of this study, values of parameters whic change with the mineral matter content of coal was shown graphically and the reasons of this changing were explained. Finally, the results of this study was summarised and the opinions for the future studies were offered.

1. GİRİŞ

Kömürün kendi kendine yanması, kömürün her sıcaklıkta oksijen ile reaksiyona girebilmesi nedeniyle, kömür madenlerinde, uzun mesafeli taşımacılıkta, kömürün depolanması esnasında karşılaşılan ve istenmeyen bir olaydır. Kendi kendine yanma olayı, esas olarak, kömür bünyesindeki C atomlarının ortamdaki O₂ molekülleriyle etkileşime girmeleri sonucu üretilen ısının, çeşitli faktörler nedeniyle çevreye verilen ısıdan fazla olması durumunda, kömür bünyesinde meydana gelen sıcaklık artışının bir sonucudur. Kendi kendine yanma olayı, kömürün ısı değerinin düşmesine sebep olmakta ve bunun sonucunda ekonomik kayıplar ortaya çıkmaktadır. Ayrıca, eğer kömür sıcaklığı kritik değerlere ulaşırsa alevli yanma başlamakta ve bu durumda gerek depolarda gerekse maden ocaklarında ciddi problemlerle karşılaşmaktadır. Bu nedenlerden ötürü, kömürlerin kendi kendilerine yanmaya ne kadar yatkın oldukları ve bu yatkınlığı gerek kömür bünyesindeki gerekse çevredeki şartların ne şekilde etkilediğini bilmek, olayın oluşmadan önce tespit edilmesi ve gerekli önlemlerin alınması için büyük önem taşımaktadır.

Kömürün kendi kendine yanması olayı, kömürün endüstriyel amaçlı kullanımından beri araştırmacıların ilgilendiği bir konu olmuştur. Son yıllara kadar yapılan çalışmaların büyük çoğunluğu, düşük sıcaklıklardaki kömür-oksijen reaksiyonunu açıklayabilmek ve kömürleri kendiliğinden yanmaya yatkınlığına göre sınıflandırabilmek amacıyla küçük ölçekli deney düzenekleriyle yapılmıştır.

Toplam altı bölüm halinde sunulan bu çalışmada, kömürlerin kendi kendine yanmasında mineral maddenin etkisi incelenmiş ve teorik hız ifadesi mineral madde miktarına bağlı olarak yazılmaya çalışılmıştır.

2. DÜŞÜK SICAKLIKLARDA KÖMÜR YANMASI VE KENDİ KENDİNE TUTUŞMA

2.1 Giriş

Kömür bütün fosil yakıtlar arasında en bol bulunanıdır ve dünyada üretilen elektriğin üçte birinin kaynağıdır [1]. 2004 yılında dünya çapında yaklaşık 6,1 milyar ton kömür tüketilmiştir. Bu değer dünyadaki toplam enerji tüketiminin yaklaşık %26'sına karşılık gelmektedir [1].

Yaygın bir enerji kaynağı olan kömürün en büyük problemlerinden bir tanesi kendiliğinden ısınmasıdır. Kömürün havayla teması geçmesiyle başlayan oksidasyon olayı ve bunun sonucunda ortaya çıkan ısı, kömürün havaya verdiği ısıdan fazla olursa sıcaklık yükselmeye başlar ve tutuşma sıcaklığına kadar ulaşabilir [2, 3, 4]. Kömürün kendiliğinden ısınması kömür depolarındaki, yığınlardaki kaybın temel sebebidir. Kayıplar, sadece yangınlarla değil aynı zamanda kömürün ekonomik değerinin düşmesiyle de olmaktadır. Ayrıca yangın ve havaya yaydığı zehirli gazlarla güvenlik ve çevresel problemler oluşturmaktadır. Bu şekilde de insan sağlığını tehdit etmektedir [5]. Bu nedenle kömürün oksitlenmeye karşı ne kadar reaktif olduğunu bilmek; depolama, uzun mesafe taşıma ve ocaklardan kömür çıkartılması esnasında olabilecek olası felaketleri önceden bilmemize olanak sağlar [6].

Kömürün kendi kendine ısınması bir dizi kompleks egzotermik reaksiyonun sonucudur. Kömür, oksidasyon için yeterli hava sağlandıkça ve üretilen ısı çekilmediği müddetçe ısınmaya devam eder. Kömürün kendi kendine ısınmaya olan yatkınlığını kontrol eden özellikler yıllardır birçok araştırmaya konu olmuştur [7]. Bu çalışmalarda, birçok faktörün kendi kendine yanma olayı üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu çalışmalar ışığında, olayda etkili olan faktörler genel olarak, kömüre ve çevreye bağlı olarak iki farklı şekilde sınıflandırılabilir [4]. Ancak bu faktörlerden bazılarının olay üzerindeki etkileri henüz tam olarak açıklanamamıştır.

Neden bazı kömürlerin kendi kendine yanmaya daha yatkın olduklarını anlamak için, önce kömürün fiziksel ve kimyasal özelliklerine bakmak ve daha sonra kömür

bünyesinde meydana gelen olayları, çevresel faktörleride dikkate alarak, incelemek gerekir.

2.2 Temel Kavramlar

Genel olarak kömür hidrokarbon bir bileşik olmasına rağmen, bileşiminde C, H, O, N, S, kül ve nem gibi maddeler bulunmaktadır. Bu bileşenlerin kömür bünyesinde bulunma oranlarına göre kömürler; turba, linyit, yarı bitümlü, bitümlü ve antrasit gibi isimler alarak kömürleşme derecelerine göre sınıflandırılırlar [4].

Her cins kömürün kendi kendine yanmaya karşı yatkınlığı son derece farklıdır. Düşük dereceli kömürler, göreceli olarak karbon bakımından fakir ve dolayısıyla ısıl değerce düşükken oksijen bakımından zengindirler ve ortam sıcaklığında sıradan koşullarda saklandıklarında kendiliğinden yanmaya yatkındırlar [4, 8]. Buna karşılık, karbon bakımından zengin ve ısıl değeri yüksek iken oksijen içeriği az olan yüksek ranklı kömürlerin kendiliğinden yanmaya olan yatkınlıkları düşük ranklı kömürlere göre düşüktür.

Kömürün kendi kendine yanma teorisi genelde kömür bileşimindeki karbon ile havadaki oksijenin kimyasal reaksiyonu üzerine kuruludur [4]. Düşük sıcaklıklarda kömür oksidasyonu aynı anda birçok fiziksel ve kimyasal işlemin birbirine karşı çalıştığı, kompleks reaksiyon dizilerini içerir [2, 9, 10, 11]. Bu reaksiyon adımlarından ikisi, gözenek yüzeyinde oksijenin kemisorbsiyonu [12] ve kararlı ve kararsız karbon oksijen komplekslerinin oluşumudur [10, 13]. Gözenek yüzeyindeki oksijenin kemisorbsiyon işlemi ve karbon oksijen komplekslerinin oluşumu ise tercihen, kemisorbsiyon aktivasyon enerjileri diğer serbest noktalardan daha düşük olan ve araştırmacılar tarafından aktif noktalar adı verilen en reaktif serbest sitelerde meydana gelir [1, 2, 12, 14].

Kömür oksidasyonundaki diğer adımlarsa, kararsız oksijenle doymuş katı ara ürünlerin desorpsiyonu [12], kararlı komplekslerin sayısının azalması, oksidasyon için yeni aktif noktaların oluşması ve bu komplekslerin yeniden oluşturulmasıdır [10, 13].

Kömürün düşük sıcaklıklardaki oksidasyonunda kritik safha karbon yüzeyinin oksijenle doyurulduğu kemisorbsiyondur [12]. Çünkü kemisorbsiyon oksidasyonun

başlangıç safhasında göreceli olarak hızlıdır ve önemli bir rol oynamaktadır. Aktif noktalar bu aşamada hızla tükenirler [2, 15].

Campbell ve Mitchell [1]'in kömürün kendi kendine yanması üzerine yaptıkları çalışmada, kömür oksidasyonundaki kritik yönün, kömür yüzeyinde görülen heterojen kimyasal etkileşimler olduğu ve bu etkileşimlerin, kömürün fiziksel yüzeyi ve oluşan heterojen reaksiyonun fonksiyonu olduğu ifade edilmiştir. Ayrıca her ne kadar yüzey bileşikleri sıklıkla tekil ve belirli kinetik özellikleriyle modellenelerde, çalışmaların yüzey komplekslerinin basit bir yapıya sahip olmadığını gösterdiğini ve kararlı yüzey komplekslerinin rolünün açık bir şekilde bilinmediğini belirtmişlerdir. Bu kararlı bileşiklerin bazen inhibitör rolü üstlenirken, bazen ihmal edilebildiklerini ve bazen de katalitik ya da destekleyici rolü üstlenebildiklerini ifade etmişlerdir.

Kemisorbsiyon ve yüzey kompleksleriyle ilgili olarak Jones [8] yaptığı çalışmada, kömür ve oksijen etkileşiminin ilk safhasında oksijen moleküllerinin sorbsiyon ile kömür gözeneklerinin iç yüzeyine tutunduğunu ve bunun sonucunda tersinir ve tersinmez yapıların oluştuğunu belirtmiştir.

Gerçekte kendi kendine yanma olayı, reaksiyon adımlarında ifade edildiği gibi basit değildir. Oksidasyon anında son derece karmaşık fiziksel ve kimyasal olayların olduğu bilinmektedir. Temelde bu olaylar ard arda değil, her an birbirlerini etkileyecek türde bir reaksiyon mekanizması üzerine kuruludur. Bu nedenle kömür oksidasyonunun incelenmesi ve hızının belirlenebilmesi için olayın kimyasal ve ısıl yönü birlikte ele alınmalıdır [4].

Wang ve arkadaşları [2] yaptıkları çalışmada ise, kömürün oksidasyonunun, kömür yapısında oluşmuş kararlı ve kararsız oksijen komplekslerinin ısıl etki nedeniyle yeniden biçimlenmesiyle yönetildiğini, gözenek yüzeyinde olan oksijen adsorbsiyonunun ise gaz fazındaki oksijen konsantrasyonundan bağımsız olarak aktif noktaların sayısı ile kontrol edildiğini söylemiştir. Ayrıca aktif noktaların yüzeydeki konsantrasyonunun etkin iç yüzey alanı ile ilişkili olduğunu ve oksidasyon esnasında sadece çok küçük bir iç yüzey alanının oksijenle etkileşime girdiğini belirtmişlerdir.

Campbell ve Mitchell [1] düşük sıcaklıklarda gerçekleşen kömür oksidasyonu ile ilgili yapılmış olan literatürdeki çalışmaların sonuçlarını aşağıdaki altı maddede özetlemişlerdir.

- i. Oksijen molekülü, gaz fazındaki CO ve CO₂ ürünlerini oluşturmadan önce kendisini karbon yüzeyine bağlamalı ve ara bileşik formunu oluşturmalıdır [1].
- ii. Kömürün kafes yapısı içinde bulunan farklı türlerdeki karbon sitelerinin farklı kararlılıkları ve reaktivite değerleri vardır [1].
- iii. Kömür oksidasyonu sırasında oluşan farklı türdeki oksijen komplekslerinin yada fonksiyonel grupların farklı kararlılıkları ve reaktiviteleri vardır[1].
- iv. Yüzeydeki oksijen kompleksleriyle gaz fazındaki O₂ arasında doğrudan bir etkileşim olabilmelidir [1].
- v. Yüzey bileşikleri birbiriyle etkileşime girebilir, difüze olabilir ve yer değiştirebilirler [1].
- vi. Gaz fazındaki ürünlerin yüzeyden ayrılma kinetiği bilinmiyorsa, bu gibi durumlarda bütün kinetik davranışı bilmek imkansızdır [9].

Ne varki olayın kimyasal yönü henüz tam olarak anlaşılmış değildir ve araştırılmaya devam edilmektedir.

2.3 Kömürün Kendi Kendine Tutuşmasına Etki Eden Faktörler

Kömürün kendi kendine yanması ve bu olayı etkileyen faktörler üzerine çok sayıda çalışma yapılmış olmasına rağmen, bu konu henüz açıklığa kavuşmamıştır. Bunun nedeni, kömürün oldukça karışık bir yapıya sahip olması ve olay üzerinde etkin olan faktörlerin oldukça fazla olmasıdır [4]. Bunların en önemlileri; kömürün derecesi, nem oranı, sıcaklık, ön oksitlenme (yaşlanma etkisi), ortamdaki oksijen miktarı, hava hızı, kül oranı ve parçacık boyutu [5, 7, 13, 14]. Bu faktörler aşağıda ifade edilmiştir.

2.3.1 Kömürleşme derecesi (Kömürün rankı)

Kömür çok eski çağlardan bu yana bitkisel maddelerin artıklarıdır. Kömürlerin sınıflandırılması, bitkilerin çürüme (decomposition) durumlarına göre değişir. Turbadan antrasite ve hatta grafit oluşumuna kadar devam eden kömürleşme süresindeki değişimler kömürün kendi kendine yanma özelliğini oldukça etkilemektedir.

Kömürün derecesi azaldıkça kendi kendine yanma yatkınlığı artmaktadır. Bunun en büyük nedeni düşük dereceli kömürlerde uçucu madde miktarının fazla olmasıdır. Ayrıca birçok araştırmacının kabul ettiği teoriye göre oksidasyon aktif merkezlerde oluşmaktadır. Kömürdeki aktif merkezlerin sayısı (miktarı), kömür rankı ile ilgilidir ve düşük ranklı kömürlerde birim yüzeydeki aktif merkez sayısı yüksek ranklı kömürlerden yüksektir [4].

2.3.2 Sıcaklık

Sıcaklık, kendi kendine yanma olayı üzerinde en büyük etkiye sahiptir. Çünkü oksidasyon anında oluşan birçok kimyasal olay sıcaklığın bir fonksiyonudur. Düşük sıcaklıklardaki kömür oksidasyonunda kemisorbsiyon önemini yitirdikten sonra sıcaklık artarken, aktif noktaların sayısı artar ve bununla beraber kimyasal reaksiyon hızının artması da reaksiyon hızını üstel olarak arttırdığından kömürün yanması hızlanmaktadır. Kömür sıcaklığındaki 10 °C'lık artış, reaksiyon hızında yaklaşık iki kat bir artışa sebep olmaktadır [4].

Ayrıca, Arısoy ve Beamish [15]'in yaptığı çalışmada, oksidasyonun başladığı sıcaklığın da kendi kendine yanma üzerinde etkisi olduğunu ifade etmişlerdir.

2.3.3 Parçacık boyutu

Kömürün kendi kendine yanmasında heterojen yüzey reaksiyonları söz konusudur. Heterojen yanma oksijen yüzeye ulaştığında, yüzeyde kemisorbsiyon olduğunda ve yüzey kompleksleri oluştuğunda meydana gelir [9].

Etkin reaksiyon alanının fazla olması halinde, oksijen ile temas yüzeyinin fazla olacağı açıktır. Kömür ne kadar ince taneli olursa, yüzeysel alan artacağından oksijenle temas eden yüzey de fazla olacaktır. Bu durumda kömürün kendi kendine yanma yatkınlığı da artacaktır.

Beamish ve Barakat.[16]'da oksidasyona müsait yüzey alanının diğer yanma işlemlerini ve kömürün kendiliğinden ısınmasını kontrol eden önemli bir faktör olduğunu belirtmektedir.

2.3.4 Kömürün nem içeriği ve değişimi

Gerek kömürün nem içeriği ve gerekse ortam havasının nem oranı, kömürün kendi kendine yanması üzerinde oldukça önemli ve karmaşık etkiye sahiptir. Bu etkinin

fiziksel ve kimyasal yönünü ifade edebilmek için birçok deneysel çalışma yapılmıştır [4]. Fiziksel nem, yanma sırasında daha çok kuruma, uçucu madde çıkışı ve yanma süreçlerini etkilerken, kimyasal nem daha sonraki aşamalarda devreye girmektedir [17, 18].

Kömürdeki fiziksel nem oranının artması ile kömürün kendi kendine yanma eğilimi azalmaktadır. Çünkü suyun gizli ısısının yüksek olması nedeniyle buharlaşma anında ortamdaki yüksek sayılabilecek miktarda ısı çekilmesine neden olmakta ve reaksiyon hızı yüksek olsa bile sıcaklık artışı olmamaktadır. Diğer taraftan buharlaşma, aktif yüzey alanını arttırmakta ve kömürün kendi kendine yanma eğilimini yükseltmektedir. Benzer şekilde, nemli havanın özellikle kuru kömür ile teması geçmesi durumunda kömür yüzeyindeki yoğuşma sonucu su buharının gizli ısısı, kömürün sıcaklığını arttırarak kendi kendine yanma reaksiyonunu hızlandıracaktır. Kömür yığınlarının nemli günlerde tutuşması bu durumu doğrulamaktadır. Kömür neminin katalitik etkisi olduğu da bilinmektedir.

2.3.5 Kömürün ısı iletkenliği

Kömürden iletimle olan ısı kayıpları, kömürün ısı iletkenliği ile orantılıdır. Bu yüzden ısı iletkenliği düşük olan kömürler kendi kendine tutuşmaya daha yatkındırlar.

2.3.6 Ön oksitlenme

Maden ocağındaki kazılarda çok geniş yüzey alanları açıkta bırakmakta ve böylece yeni açılmış yataklarda süratle oksijen kemisorbsiyonu görülmektedir. Bunun sonucunda ısı oluşmakta ve tehlike arz etmektedir. Bu işlem ön oksitlenme olarak bilinir [3].

2.3.7 Ortamdaki oksijen miktarı

Kömürün bulunduğu ortamdaki oksijen miktarı oksidasyon sonucu sürekli azalır. Eğer kömür, ortamdaki bütün oksijeni tüketirse oksidasyon reaksiyonu sona erer. Bu nedenle kömürün bulunduğu ortamdaki oksijen konsantrasyonunun değişimi kömürün kendi kendine ısınmasını etkileyen bir parametredir.

2.3.8 Ortamdaki hava hızı

Kömür ile etkileşim halindeki havanın, reaksiyon bölgesine transferi yalnızca molekül difüzyon ile olmayıp, büyük oranda taşınımla olmaktadır. Taşınım olayı rüzgar gibi çevresel faktörlere bağlıdır. Eğer ortama oksijen sağlayan havanın hızı yüksekse, oksidasyon reaksiyonu için hemen hemen sınırsız bir oksijen sağlayarak reaksiyonun devamlılığına sebep olurken, diğer taraftan üretilen ısının ortamdan uzaklaştırılmasına olan katkısı nedeniyle soğuma etkisi yaratmaktadır. Eğer hava hızı düşükse, bu durumda ortamdaki oksijen konsantrasyonu sınırlanmış olur ancak oksidasyon sonucu üretilen ısı ortamdan çekilemez ve sıcaklık artışı önlenemez.

2.3.9 Kül oranı

Kömürün kül içeriği, mineral madde miktarıyla doğrudan ilişkilidir [7]. Mineral madde, kömürün içindeki bütün inorganik mineraller ve elementlerin toplamı olarak kabul edilir [7, 19]. Kömürün yapısında bulunan mineral maddeler genellikle bitki kökenlidir ve Fe, P, Ca, K ve Mg bakımından zengin kil, sülfidler, karbonatlar, sülfatlar, kloritler, silikatlar, oksitler ve hidroksitleri içerirler. Kömürün yapısındaki bu mineral maddeler, kömürün organik kısmıyla çok yakın bir ilişki içindedirler ve kömürün içinde üniform bir dağılım gösterirler [19]. Kömürdeki mineral maddeler çıplak gözle görülebilecek büyüklükten optik veya elektron mikroskobu ile görülebilen mikron boyutlarına kadar çeşitli büyüklüklerde olabilmektedir.

Kömürün içindeki mineral madde miktarı, kömürün reaktivitesi ve kendiliğinden ısınmaya olan yatkınlığını etkileyen önemli bir faktördür [9]. Bununla birlikte mineral maddenin kömürün kendiliğinden ısınmasına olan etkisinin ayrıntıları bilinmemektedir [6]. Mineral maddenin kömürün kendiliğinden ısınmasına olan etkisi birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir.

Küçükbayrak ve arkadaşlarının [13] yaptığı çalışmada orjinal ve demineralize edilmiş kömürler karşılaştırılmış ve demineralize edilmiş kömür örneklerinin orijinal olanlara göre daha az reaktif olduğu belirtilmiştir. Reaktivitedeki bu değişimi kömürdeki mineral maddenin, kömür örneklerinin yanma reaktivitesi üzerindeki güçlü katalitik etkisiyle açıklamışlardır .

Beamish ve Arısoy [6, 7] yaptıkları çalışmalarda, kömürün içindeki mineral maddenin, kömürün yanma davranışını etkilediğini ve değiştirdiğini söylemişlerdir. Mineral maddenin, kömürün kendi kendine ısınma hızını ısı soğurarak veya oksijenin

aktif noktalara erişimini fizikokimyasal olarak yavaşlatarak etkilediğini belirtmişler ve bu etkilerin ancak kömüre uygun testler yapılarak belirlenebileceğini ifade etmişlerdir.

Palmer ve arkadaşları [20] yaptıkları çalışmada oksijen kemisorbsiyonunun kömürdeki mineral madde içeriği azaldıkça arttığını belirtmişlerdir.

Lunden ve arkadaşları [21], karbon matrisiyle etkileşimde bulunan inorganik mineral maddenin çeşitli yollarla kömürün reaktivitesini etkilediğini ve en ilgi çekici gözleminse, karbon matrisinin içindeki katı halde bulunan inorganik mineral yapının miktarı olduğunu ifade etmişlerdir. Atomik düzeyde dağılmış ve içiçe karışmış bu inorganik ve organik yapıların, aktif karbon noktalarına oksijen erişimini bloke ederek, yanma esnasında değişim geçiren mikroskobik karbon yapısını etkileyerek ve kömür parçacığının içinde birim yüzey alanındaki kullanılabilir karbon miktarını azaltarak reaktiviteyi düşürebileceğini belirtmişlerdir.

Mineral maddenin kömürün kendi kendine yanmasına etkisi ile ilgili yapılan bir başka çalışmada, kömür bünyesindeki mineral madde türünün de oksidasyon üzerinde farklı etkileri olduğu açıklanmıştır. Bazı araştırmacılar, kömür bünyesindeki kaolinite, quartz [5], Ca, Mg, K ve Si [22] minerallerinin, inert yapılarından ötürü yanma işlemini yavaşlatıcı etkileri olduğunu belirtmiştir. Bir başka çalışmada ise kömür bünyesindeki demirin yanma işlemine katalitik etkisi olduğu söylenmiştir [23].

3. KÖMÜRÜN KENDİ KENDİNE TUTUŞMASINI İNCELEME YÖNTEMLERİ

3.1 Giriş

Kömürün kendi kendine tutuşması ile ilgili olarak yapılan çalışmalarda amaç, kömürün kendi kendine tutuşma şartlarının belirlenmesi veya bu şartlardaki depolama süresinin tayinidir. Ancak kendiliğinden yanma olayının gerçek boyutlarda incelenmesi oldukça zordur. Çünkü, olayda etkili olan değişken sayısı oldukça fazla ve oksidasyon süresi çok uzundur. Bu nedenle, incelemeler genellikle kömürlerin birbirleri ile kıyaslanması sonucu göreceli olarak kendi kendine yanma eğilimlerinin belirlenmesi üzerine yoğunlaşmıştır [4].

Kömürlerin kendi kendine yanma eğilimleri hakkında yapılan çalışmaları genel olarak deneysel ve teorik olarak ikiye ayırmak mümkündür. Deneysel çalışmalarda kömür örnekleri çeşitli deney düzeneklerinde incelenmekte ve sonuçlar yorumlanmaktadır. Teorik çalışmalarda ise, yapılan deneysel çalışmalardan yola çıkarak kömürün kendiliğinden yanma reaksiyon dizisi bilinen teorik ifadelerle yada ampirik denklemlerle modellenmeye çalışılmaktadır. Ancak bu süreç oldukça zordur, çünkü kömürün oksijenle reaksiyonu kompleks bir olaydır [5].

3.2 İnceleme Yöntemleri

3.2.1 Deneysel inceleme yöntemleri

Kendiliğinden ısınmayı etkileyen faktörler üzerine çalışmak ve bu faktörleri sayıya dökmek için birçok deneysel metod geliştirilmiştir. Her test metodunun kendi kendine ısınmayı öngörmek için kendine ait bir kriteri vardır. En çok kullanılan metodlar [5, 16]:

- i. Adyabatik fırın testi
- ii. Kesişme noktası sıcaklığı
- iii. Oksijen adsorbsiyon metodu
- iv. DTA

v. Olpinski indeksi

Her metodun kendine göre avantajı ve dezavantajı vardır ve bütün metodların kömür yığınındaki gerçek ısı üretimini tahmin etmede sınırları vardır [5].

Deneysel metodlardan adyabatik fırın testi metodu diğer metodlara göre daha sık kullanılan bir metoddur. Kömürün kendiliğinden ısınmaya yatkınlığını belirlemek ve bu durumu etkileyen faktörler üzerine çalışmak amacıyla kullanılmaktadır [6, 15]. Özellikle son zamanlarda Yeni Zelanda Avustralya'da oldukça yaygındır. Popüler olmasının sebebiyse, küçük örnek boyutları gerektirmesi ve deneysel sistemin basitliğidir. Bu metodun bir avantajıda, kendiliğinden ısınma sürecindeki sıcaklık artışını kayıt altına almasıdır [5, 6, 15]. Bu çalışmada da deneysel dataların elde edilmesi için adyabatik fırın testi kullanılmıştır.

3.2.2 Teorik inceleme yöntemleri

Bu tür incelemelerde, önce bir sistem tanımlanıp bu sistem için yazılabilecek matematiksel eşitliklerin çözümü esas alınmaktadır. Böylece özellikle yığın halindeki kömürlerin kendi kendine tutuşmaya karşı davranışlarını gerçek boyutlarda incelemek mümkün olabilmektedir. Bu gün için sistem eşitliklerinin çok iyi bilinmesine rağmen, analitik çözümlerle sonuca ulaşamadığı gibi sayısal çözüm aşamasında da birçok deneysel verilere ihtiyaç duyulmaktadır. Daha önce belirtildiği gibi olayda etkili olan birçok değişken vardır. Bu nedenle uygun bir sistem seçimi yapılarak bazı kabuller altında kendi kendine tutuşma olayının incelenmesi mümkün olabilmektedir [4].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Giriş

Kömür içeriğinin, kendi kendine yanmaya olan etkisinin kendi kendine yanma davranışı bilinen kömürler sayesinde belirlenebilmesi, kendi kendine tutuşma riskini tayin etmede önemli bir başlangıç noktasıdır [7]. Literatürde bu amaçla yapılmış birçok çalışma vardır. Kömürün kendi kendine ısınma davranışı üzerine yapılmış olan bu çalışmalarda deneysel ve teorik metodlar kullanılmaktadır. Deneysel metodlardan adyabatik fırın testi getirdiği avantajlardan dolayı en çok kullanılan yöntemlerden birisidir.

Bu çalışma kapsamında önerilen teorik ifade için de gerekli deneysel sonuçlar adyabatik fırın testi metoduyla elde edilmiştir. Bu nedenle bu bölümde, kullanılan kömür örneklerinin özellikleri, test yapılan adyabatik fırının yapısı ve test prosedürünün işleyişi hakkında bilgi verilecektir. Ayrıca adyabatik fırın testiyle kömür örneklerinden elde edilen sonuçlar kendiliğinden ısınma eğrileriyle gösterilecektir.

4.2 Kömür Örnekleri

Bu çalışmada kullanılan kömür örnekleri, Avustralya Queensland'daki Callide Havzası'nda yapılan jeoteknik kazı programıyla elde edilmiştir. Test için seçilen kömürler, aynı damardan alınan ve aynı rank mertebesinde örneklerdir. Örnek bütünlüğü sağlamak için, bütün kömürler öncelikle plastik yapışkan malzemeyle, sonra alüminyum folyo ile sarılmıştır. Son olarak dış maskeleme bandıyla sarılmıştır. Bu işlemden sonra kömürler kazı bölgesinde buz ile soğutulmuştur. Bu örnekler daha sonra içi buz dolu yalıtımlı taşıyıcılarla laboratuara getirilmiştir ve hemen adyabatik test uygulanıncaya kadar bekleyeceği derin dondurucuya aktarılmıştır. Bütün bu önlemlerin alınmasındaki amaç, testten önce ön oksitlenme etkisini minimuma indirmektir [6].

Bu çalışmada, Beamish ve Blazak [6]'nın test ettiği dört örneğin verileri kullanılmıştır. Bunlar TG1, TG2, TG5 ve TG6 kodlu kömürlerdir. Bu örneklere ait kömür özellikleri Tablo 4.1'de verilmiştir. Bu örneklerin rank sınıfı subbitümlü A'dır. Callide Havzası'nın kömürlerinde görülen yüksek inertinit içeriğini yansıtan ve uçucu madde içeriği düşük kömürlerdir. Aynı damardan alınan bu kömür örneklerini birbirinden ayıran en önemli fark mineral madde içerikleridir. Kömürlerin mineral madde içerikleri %11.2 ile %71.1 arasında değişmektedir.

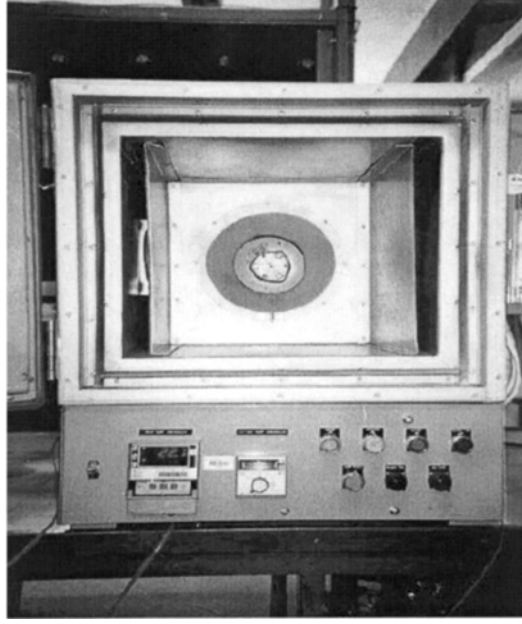
Tablo 4.1 : Adyabatik Fırın Testinde Kullanılan Kömürlerin Özellikleri

Örnekler	TG5	TG6	TG1	TG2
Toplam Test Kütlesi (g)	150,3	150,1	150,2	150,2
Uzaklaştırılan Nem Kütlesi (g)	21,4	17,9	18,4	13,5
Kuru Reaktant Kütlesi (g)	128,9	132,2	131,8	136,7
Mineral Madde Kütlesi (g)	14,4	41,6	59,0	97,2
Mineral Madde İçermeyen Kömür Kütlesi (g)	114,5	90,6	72,8	39,5
Nem (% ,ar)	14,2	11,9	12,3	9
Mineral Madde (% , kb)	11,2	31,5	44,8	71,1
Kül (% , kb)	9,8	28,4	39,1	62,2
MM/Kül	1,14	1,11	1,15	1,14
Uçucu Madde Miktarı (% , kbmmi)	27,2	27,7	27,8	28
Sabit Karbon (% , kbmmi)	72,8	72,3	72,2	72,0

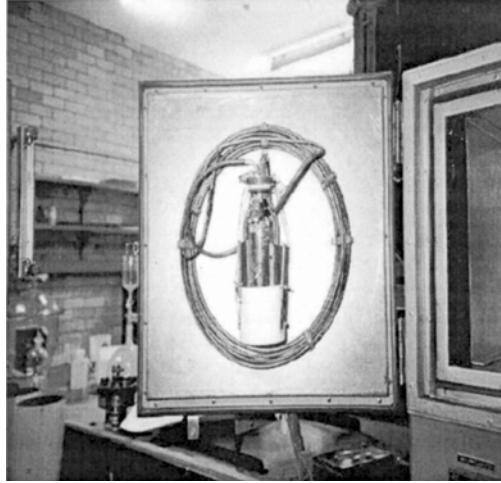
4.3 Adyabatik Fırın Testi Deney Düzenegi

Bu çalışma içerisinde kullanılan deneysel sonuçlar, Queensland Üniversitesi'nde bulunan adyabatik fırın testi düzenegiyle elde edilmiştir. Adyabatik fırın test düzenegi üç parçadan oluşur. Bunlar; fırın, reaksiyon kabı ve kontrol ünitesidir. Fırın ve kapak çift yüzlüdür. Kaowool ve yüksek yoğunluklu fiberglass malzemeyle yalıtılmıştır. Isınma 1,6 kW'lık ısıtıcılarla sağlanmaktadır. Şekil 4.1'de görülen ve fırının arka kısmına yerleştirilen fan, fırın içinde sıcaklık dağılımının üniform olmasını sağlamaktadır. Test esnasında içeri verilen gazın sıcaklığının ortam sıcaklığında olması için, gazın örneğe ulaşmadan önce geçerken ısındığı 16m uzunluğundaki bakır boru, Şekil 4.2'de görüldüğü gibi fırının kapağına yerleştirilmiştir.

Reaksiyon kabı 250 ml'lik vakumlu bir şişedir. Bu şişenin üst kısmı Şekil 4.3'te görüldüğü gibi teflon tıkaçla tamamen kapatılmıştır. İki cam tüp telfon tıkaçın içinden geçmektedir. Uzun tüp 3 mm iç çapa sahiptir ve 150 mm uzunluğundadır. Bu tüp reaksiyon kabının içine oksijen ya da nitrojen gazlarının geçişini sağlamaktadır.



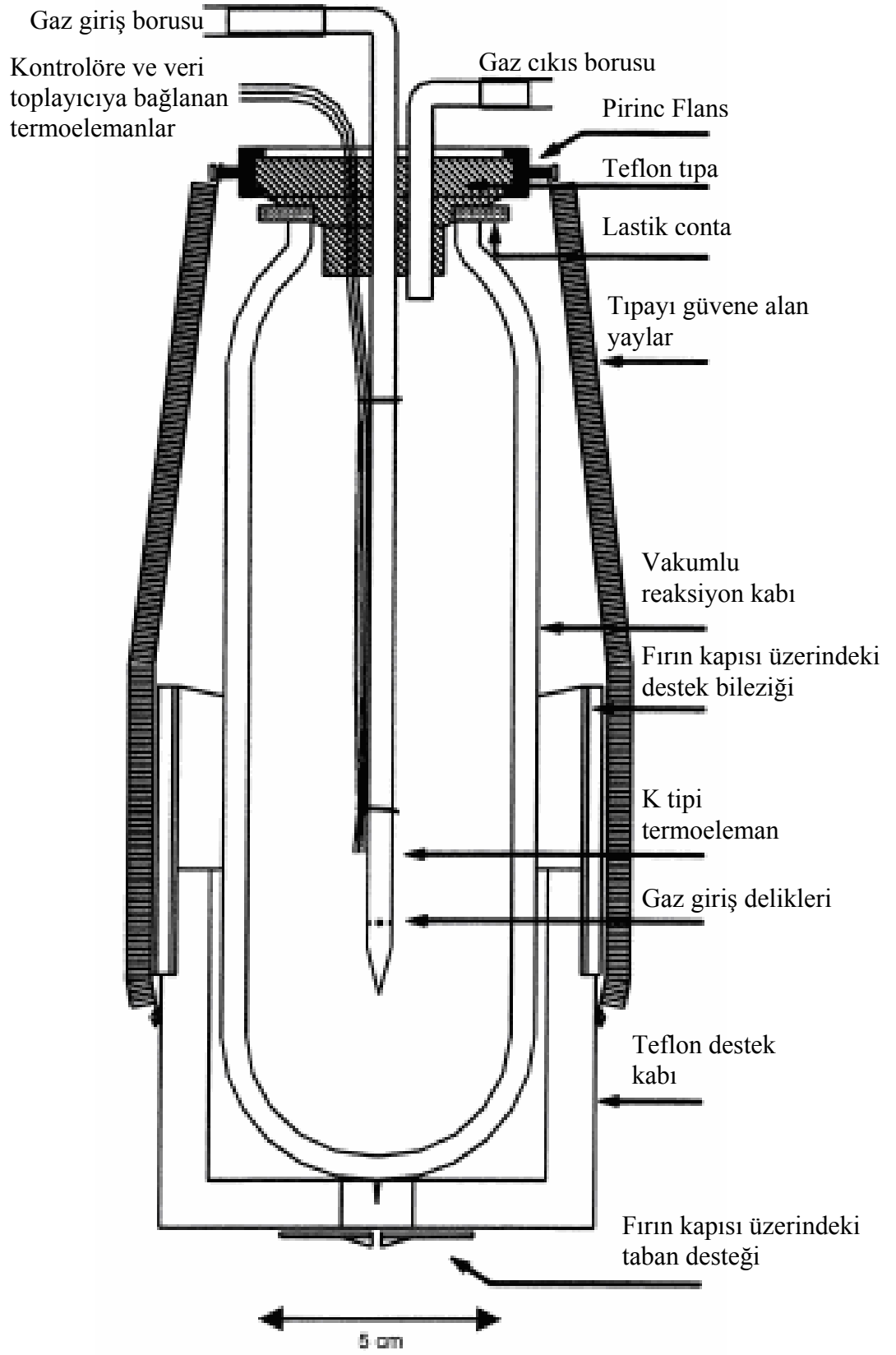
Şekil 4.1 : Adyabatik Fırının İçten Görünüşü



Şekil 4.2 : Adyabatik Fırın Duvarına Monte Edilmiş Reaksiyon Kabı

Aynı zamanda bu tüpün uç kısmı kömür örneğinin içine kolay dalması için sivridir. Kısa olan tüp ise, kömür yüzeyinden çıkan ve fırın boyunca gelen atık gazların çıktığı egzoz boşluğudur.

Teflon tıkaç yerine bakır kısıkaçlarla tutturulmuştur. Ayrıca gaz sızıntısını engellemesi ve reaksiyon kabına destek olması için bu kısıkaçlara Şekil 4.3'te görüldüğü gibi iki adet yay eklenmiştir. Teflon tıkaçtan tüplerin haricinde üç adet termoeleman geçirilmiş ve uzun tüpün son kısmına bağlanmışlardır. Bu termoelemanlar kömürün sıcaklığını izlemek ve kontrol etmek amacıyla yerleştirilmiştir. Reaksiyon kabı üzerindeki ekipmanlara kolaylıkla ulaşılabilmesi için destek bilezikleriyle Şekil 4.2'de görüldüğü gibi fırın kapağına monte edilmiştir.



Şekil 4.3 : Reaksiyon Kabının Ayrıntılı Görünüşü

Deneylerde, fırın ve kömür sıcaklıklarını kontrol etmek için SIGMA Kontrol Şirketi'nin MDC10 kontrol ünitesi kullanılmıştır. Bu ünite, kömür ve fırının sıcaklığının eşit tutulmasını sağlamaktadır.

Fırındaki sıcaklığı izlemek için altı adet K tipi termoeleman kullanılmıştır. Bunlardan üç tanesi reaksiyon haznesinin içine yerleştirilmiştir ve veri toplayıcıya, kontrol ünitesine ve limit anahtarına ayrı ayrı bağlanmışlardır. İki termoeleman da fırının içine yerleştirilip fırının sıcaklığını izlemek ve kontrol etmek amacıyla veri toplayıcıya ve kontrol ünitesine bağlanmıştır. Son termoelemanda, ortam sıcaklığını kaydetmek üzere fırının dışına bırakılmıştır.

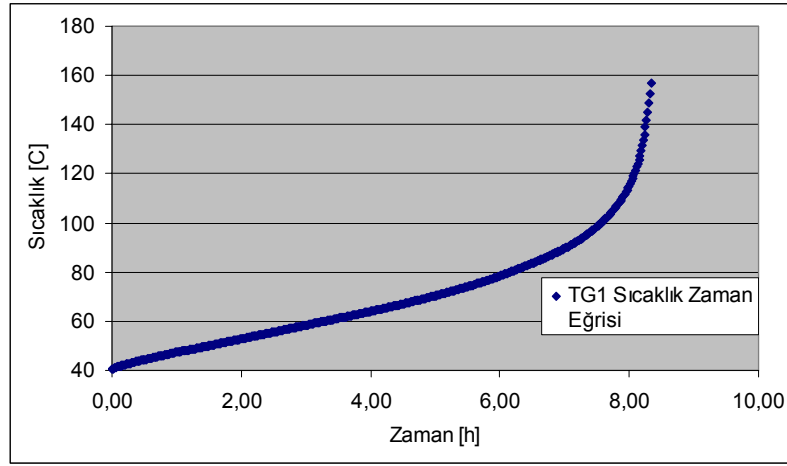
Deney sırasında limit anahtarı gücü kapattığında yada güç kaybı yaşandığında gaz akışını kapatmak üzere iki adet solenoid valf kullanılmaktadır. Limit anahtarı ise reaksiyon kabındaki sıcaklık ayarlanan limit değere ulaştığı zaman gücü kesmek için kullanılmaktadır.

4.4 Adyabatik Fırın Testinin Uygulanması

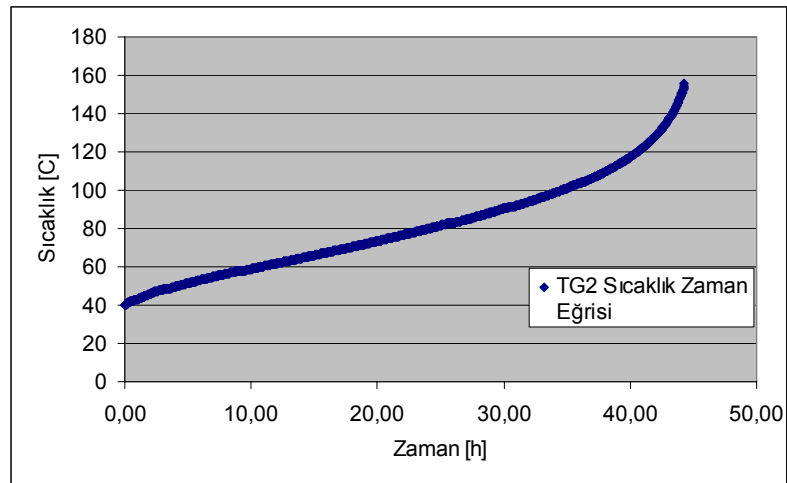
Test başlamadan önce bütün kömür örnekleri 212 mm'den küçük olacak şekilde kırılmıştır. Bunun amacı kömürün öğütülmesi nedeniyle oluşan taze yüzeylerdeki oksidasyon etkisini en aza indirmektir. 150 g'lık kırılmış kömür örneği 110 °C sıcaklıkta nitrojen ortamında 16 saat bekletilerek tamamen kuruması sağlanmıştır. Kurutma işleminin sonunda, tüp ve kömür örneği 40 °C sıcaklıktaki adyabatik fırına yerleştirilir ve dengeye gelmeleri beklenir. Dengeye gelme işlemi bittikten sonra, kömür örneği reaksiyon kabına aktarılır ve 40 °C sıcaklıkta dengeye gelmesi için içinden nitrojen gazı geçtiği halde beklemeye bırakılır. Kömür örneğinin sıcaklığı dengeye gelir gelmez, fırın uzaktan izleme moduna alınır ve gaz seçim anahtarı oksijene getirilir. Ortama verilen oksijenin hacimsel debisi sabit 50 ml/dak'dır. Bu andan itibaren kömür örneğinin sıcaklığı oksidasyon sonucu artmaya başlar ve bu sıcaklık fırın tarafından sürekli takip edilir. Kömürün sıcaklığındaki zamana bağlı olan değişiklikler veri toplayıcı tarafından sonraki analizler için kaydedilir. Fırının limit anahtarı, kömür örneğinin sıcaklığı 160 °C'a ulaştığında gücü keser ve oksijen akışını durdurur. Fırın soğuduktan sonra kömür örneği reaksiyon kabından alınır ve kap sonraki test için temizlenir [5, 15, 24].

4.5 Adyabatik Fırın Testi Sonuçları

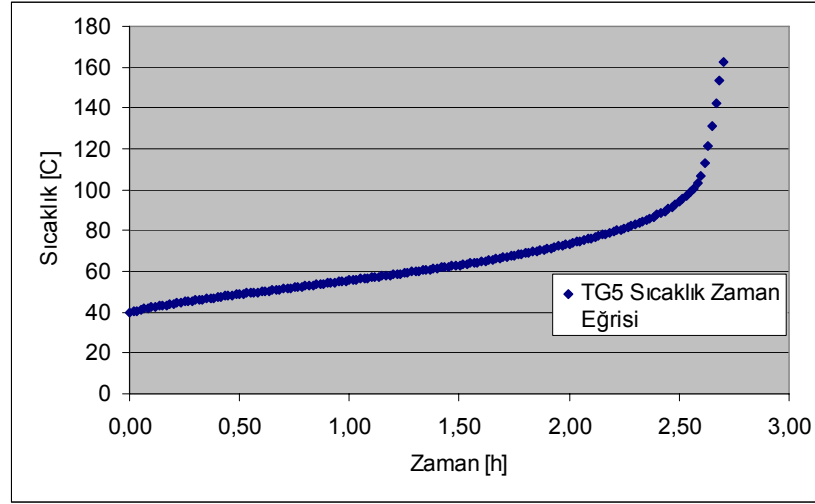
Adyabatik fırın testinden elde edilen sonuçlar hem kömürün reaktivitesinin belirlenmesinde, hem de kömürün özelliklerinin kendiliğinden yanmaya olan etkilerinin incelenmesinde kullanılmaktadır. TG1, TG2, TG5 ve TG6 kömürleriyle yapılan adyabatik fırın testlerinde kömür örneklerinin 40 °C'dan 160 °C'a kadar sıcaklıklarının zamana göre değişimi kaydedilmiştir. TG5 örneğine ait sonuçlar EK A'da verilmiştir. Tüm deney sonuçları Şekil 4.4 - 4.7'deki kendiliğinden ısınma eğrilerinde görülmektedir. Bu çalışmada test edilen TG1, TG2, TG5 ve TG6 kömürleri için R_{70} reaktivite değerleri ve sıcaklık dağılımının irdelenmesi Bölüm 4.5.1 ve Bölüm 4.5.2'de açıklanmıştır.



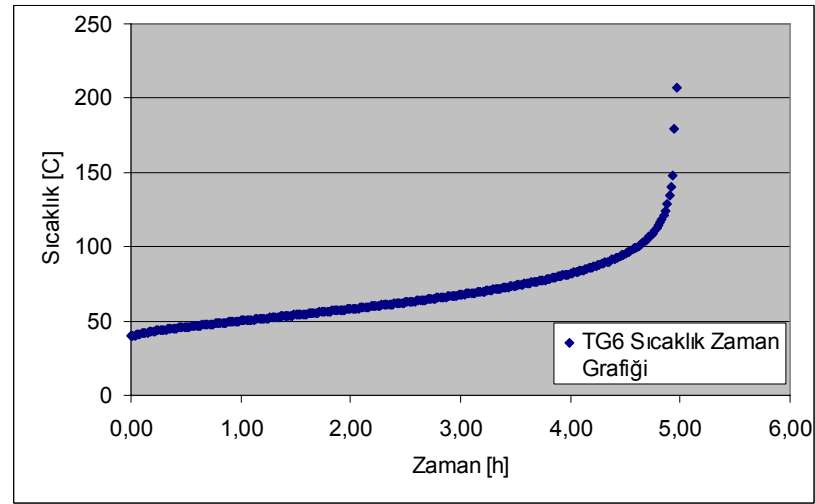
Şekil 4.4 : TG1 Kömürünün Sıcaklığının Zamanla Değişimi



Şekil 4.5 : TG2 Kömürünün Sıcaklığının Zamanla Değişimi



Şekil 4.6 : TG5 Kömürünün Sıcaklığının Zamanla Değişimi



Şekil 4.7 : TG6 Kömürünün Sıcaklığının Zamanla Değişimi

4.5.1 R₇₀ kendiliğinden ısınma indeksi

Adyabatik fırın testinden elde edilen veriler, test edilen kömürün reaktivitesini belirten R₇₀ değerinin bulunmasında kullanılabilir [6, 15]. R₇₀ değeri, kömürün uygun parçacık boyutlarındayken oksijene karşı ne kadar reaktif olduğunu gösteren bir veridir [7]. Kendi kendine ısınma hızı indeksi olarak bilinen R₇₀ değeri, kömürün sıcaklığının 40 °C'tan 70 °C'a ortalama yükselme hızını göstermektedir. Bu değer ne kadar yüksekse, kömürün kendiliğinden ısınmaya yatkınlığı da o kadar yüksektir [6, 15, 16].

Kömür örnekleri için adyabatik fırın testiyle elde edilen R₇₀ değerleri Tablo 4.2'de verilmiştir. Kömürün R₇₀ değeri eğer 0.5°C/h'ten küçükse reaktivitesi düşük seviyede, 0.5-0.8°C/h arasındaysa reaktivitesi orta seviyede ve 0.8°C/h'in üstündeyse

reaktivitesi yüksek seviyede kömür olarak tanımlanır [5, 16]. Bu verilere göre deneyde kullanılan bütün kömür örnekleri yüksek reaktivitedeki kömürlerdir.

Tablo 4.2 : Kömür Örneklerinin R_{70} Değerleri

Örnek Adı	R_{70} [$^{\circ}\text{C}/\text{h}$]
TG1	5,98
TG2	1,69
TG5	16,22
TG6	9,31

4.5.2 Sıcaklık dağılımının irdelenmesi

Adyabatik fırın testinden elde edilen veriler, kömürün kendi kendine ısınmasında etkili olan faktörlerle ilgili çalışmalarda da kullanılabilir [6, 15]. Bu tez çalışmasında da, adyabatik fırın testi, kömürdeki mineral maddenin kendiliğinden ısınma üzerindeki etkilerini incelemek amacıyla kullanılmıştır.

Adyabatik fırın testinden elde edilen veriler, kömürün sıcaklığının 40°C 'tan 160°C 'a çıkması esnasındaki zamana göre değişimi göstermektedir. Ancak elde edilen bu veriler ham verilerdir. R_{70} değerinin hesaplanması haricinde doğrudan kullanılamazlar. Ham verilerin kömürün özelliklerinin kendiliğinden yanmaya etkilerinin incelenmesinde kullanılabilmesi için, bu verilerin belirlenen teorik modelin yapısına uygun şekilde ifade edilmesi gerekir. Ham verilerin teorik ifadeye göre düzenlenip kullanılması Bölüm 5'te ayrıntılı olarak anlatılacaktır.

5. MATEMATİKSEL MODEL

5.1 Giriş

Düşük sıcaklıklardaki kömür oksidasyonu, O₂'nin gözeneklere taşınmasını, gaz adsorbsiyonunu, katı ve gaz fazdaki ürünlerin oluşumunu, aynı zamanda ısı üretimini içeren kompleks bir olaydır [10]. Bu olayı anlamak ve tam olarak ifade edebilmek için dünya çapında yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Literatürde kömürün kendi kendine yanması hakkında yapılan araştırmalarda hem deneysel hem de teorik modellerin kullanıldığından Bölüm 3'te bahsedilmişti. Bu çalışmada; deneysel olarak elde edilen sonuçları ifade edebilecek, kömürdeki mineral madde değişiminin etkisini göz önüne alan bir matematik model [5] önerilecektir. Bu bölümün ilerleyen kısımlarında matematiksel ifadenin elde edilişi, denklemi etkileyen kömürün yanma özellikleri ve modeldeki terimlerin ne anlama geldiği hakkında bilgi verilecektir. Son olarak da elde edilen bu ifade deneysel sonuçlarla karşılaştırılacaktır.

5.2 Kendi Kendine Yanma Reaksiyonu İçin Arrhenius Formunda Hız İfadesi

Kömürün kendi kendine yanma hızını teorik olarak ifade edebilmek için, kömür yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonu bilmek ve bu reaksiyon için hız ifadesini yazmak gerekir. Bu nedenle bu bölümde önce basit bir kimyasal reaksiyonun hız ifadesinin nasıl yazıldığı hakkında bilgi verilecek, daha sonra da bu ifadeden yola çıkarak kendiliğinden yanma reaksiyonun hız ifadesi yazılacaktır.

5.2.1 Arrhenius formunda reaksiyon hız ifadesi

Kütle tesiri kanununa göre, kimyasal bileşenlerin oluşum hızı reaksiyona giren bileşenlerin konsantrasyonlarıyla orantılıdır. Bu orantı lineer olmayıp üstel bir fonksiyon şeklindedir. Ayrıca hız ifadesindeki konsantrasyon değerinin üzerindeki üs katsayısı o bileşene ait stokiyometrik katsayıya eşittir.



A, B, C ve D bileşenlerinden oluşan yukarıdaki Denklem 5.1'deki tek adımlı bir reaksiyon için C bileşeninin oluşum hızı ifadesini yazalım.

$$\frac{d[C]}{dt} = c \cdot k \cdot [A]^a \cdot [B]^b \quad (5.2)$$

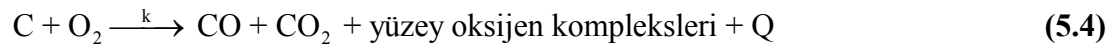
Bu hız ifadesindeki k orantı katsayısına özgül reaksiyon hız sabiti veya kısaca reaksiyon sabiti adı verilir. Bu değer esas olarak sıcaklığa bağlıdır ve Arrhenius formu adı verilen:

$$k = A \cdot e^{-E/RT} \quad (5.3)$$

şeklinde ifade edilir. Bu ifadede A, frekans faktörü veya pre eksponansiyel faktör olarak bilinir ve genellikle sabittir. R değeri, molekülün kimyasal enerjisi olup genellikle universal gaz sabiti olarak alınır. E değeri ise aktivasyon enerjisi olup reaksiyonun ilerlemesi için gerekli minimum enerjiyi ifade eder. Eşik değeridir. Reaksiyona bu değer altında bir enerji verilirse reaksiyon gerçekleşmez. Reaksiyon sabiti ifadesindeki eksponansiyel terime de Boltzman faktörü adı verilir ve bu değer moleküller arası çarpışmalardan reaksiyona dönüşen kesri ifade eder [25].

5.2.2 Kömür oksidasyonu için arrhenius formunda hız ifadesi

Kömürün kendi kendine yanmasının kimyasal yönü, kömürün karmaşık bir yapıya sahip olması ve parçacık yüzeyinde değişik heterojen yüzey reaksiyonlarının varlığı nedeniyle tam olarak anlaşılammış olmasına rağmen; genel olarak düşük sıcaklıklardaki kömür yanmasında C-O bileşiklerinin üretildiği kabul edilir [4]. Ayrıca kendiliğinden yanma düşük sıcaklıklarda gerçekleştiği için problemi basit oksijen kemisorbsiyonu olarak kabul etmek mantıklıdır [9]. Oksijen kemisorbsiyonunun bu basit formu aşağıdaki gibi yazılabilir [12].



Aslında oksijenin kömürle olan kemisorbsiyonunda, reaksiyonu kontrol eden mekanizma çok karmaşıktır [11] ancak Denklem 5.4'teki basit reaksiyon kömür yüzeyinde gerçekleştiği için, kömürün oksijenle olan etkileşiminde oksijenin tükenme hızını almak ve incelemek daha uygundur [3]. Buna göre adyabatik fırın testindeki kömür oksidasyonunun hız ifadesi için oksijenin tükenim hızı şu şekilde yazılır:

$$\frac{d\rho_{ox}}{dt} = \rho_{ox} \cdot A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (5.5)$$

Bu ifadeye ρ_{ox} terimi gaz fazındaki oksijen yoğunluğunu göstermektedir. Denklem 5.5'te görülen reaksiyon hızının, oksijen yoğunluğuna olan lineer bağılılığı deneysel olarak kanıtlanmıştır. Arrhenius formundaki bu hız ifadesinde hız, kömürün sıcaklığına üstel olarak bağlıdır ve reaksiyon hızını etkileyen diğer kimyasal ve fiziksel faktörler, hız denkleminde iki sabitle dikkate alınmıştır. Bunlar frekans faktörü A ve aktivasyon enerjisi E'dir [15].

Bu denklemde oksijenin kömür boyunca her yere ulaştığı kabul edilmiştir. Gaz ve katı faz arasındaki heterojen reaksiyon hızı ise, homojen gaz fazındaki reaksiyon hızı gibi ifade edilmiştir. Bu kabul, kömürün düşük sıcaklıklardaki kendi kendine yanmasında yapılabilmektedir. Ancak oksijenin kömür parçacığı içindeki difüzyon hızının etkisi dikkate alınmak istendiğinde bir etkenlik faktörü ε denkleme ithal edilebilir. Bu terim denkleme yerleştirilirse, oksijenin tükenim hızı Denklem 5.6'daki gibi olur.

$$\frac{d\rho_{ox}}{dt} = \varepsilon \cdot \rho_{ox} \cdot A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (5.6)$$

Adyabatik fırın testlerinde adyabatik koşullar altında, yayılan ısı akısını ya da reaksiyon hızını elde edebilmek için kömürle gaz arasındaki konveksiyon ve difüzyonla ısı transferi hızı, reaktant gazın tüketimi ve gelen gaz akışına verilen ısı terimi ihmal edilerek, üretilen ısının tamamen kömürün ısınmasına harcadığı kabul edilirse aşağıdaki eşitlik yazılabilir.

$$V_{kömür} \cdot \frac{d\rho_{ox}}{dt} \cdot \Delta H = V_{kömür} \cdot \rho_{kömür} \cdot C_{kömür} \cdot \frac{dT}{dt} \quad (5.7)$$

Denklem 5.7'de dT/dt terimi yalnız bırakılırsa:

$$\frac{dT}{dt} = \left[\frac{\Delta H \cdot \varepsilon \cdot \rho_{ox}^0 \cdot A}{\rho_{kömür} \cdot C_{kömür}} \right] \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (5.8)$$

$$\frac{dT}{dt} = k' \cdot \varepsilon \cdot \rho_{ox}^0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (5.9)$$

$$\ln\left(\frac{dT}{dt}\right) = \ln k'' - \frac{E}{RT} \quad (5.10)$$

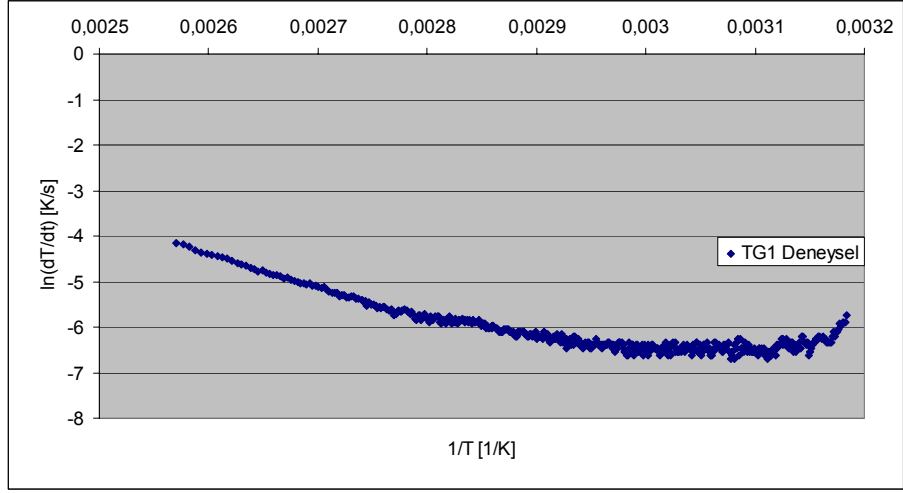
şeklinde adyabatik test sırasındaki yanma/oksidasyon hız ifadesi elde edilmiş olur. Yukarıdaki denklemlerde ρ_{ox}^0 değeri saf oksijen yoğunluğudur çünkü adyabatik test sırasında numune üzerine saf oksijen beslenir. ΔH reaksiyon ısısını, $\rho_{kömür}$ kömürün yoğunluğunu, $C_{kömür}$ kömürün özgül ısısını, $k' = \Delta H \cdot A / \rho_{kömür} \cdot C_{kömür}$ ve $k'' = k' \cdot \varepsilon \cdot \rho_{ox}^0$ 'ı göstermektedir.

5.2.3 Arrhenius formundaki hızın deneysel verilerle karşılaştırılması

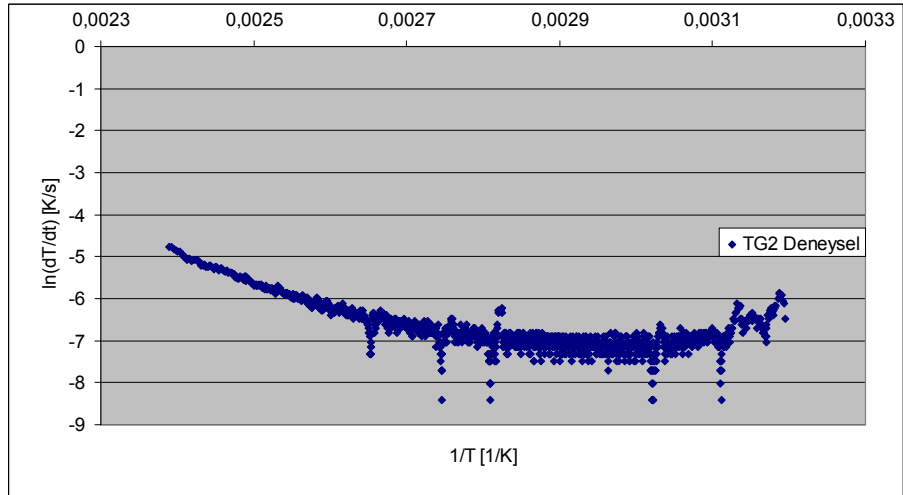
Görüldüğü gibi Denklem 5.10 Arrhenius formunda bir ifadedir. Bu ifade, kömürün literatürde belirtilen ve Denklem 5.2'de verilen reaksiyon hız ifadesi, kendiliğinden yanma reaksiyonuna uygulanarak bulunmuştur. Eğer bu ifade gerçekten kendiliğinden yanma reaksiyonunu temsil eden bir hız ifadesiyse, adyabatik fırındaki deneysel sonuçların bunu doğrulaması gerekir.

Adyabatik fırın testinden elde edilen deneysel sonuçların kömür numunesi sıcaklığının zamana göre değişimi şeklinde olduğu Bölüm 4'te belirtilmişti. Bu nedenle sonuçları, teorik hız ifadesiyle karşılaştırabilmek için elde edilen datayı sıcaklık artış hızı-zaman olarak vermek gerekir. Denklem 5.10'a bakıldığında teorik ifadenin $\ln(dT/dt)$ 'nin $1/T$ eksen takımında bir doğru denklemi olduğu görülür. Bu denklemin kendiliğinden yanma hızını temsil ettiğinin kabul edilebilmesi için, deneysel sonuçlar düzenlendikten sonra elde edilen $\ln(dT/dt)$ 'nin $1/T$ 'ye göre değişim grafiği lineer olmalıdır [15, 26]. Bu nedenle deneysel sonuçlar, x eksen $1/T$ ve y eksen $\ln(dT/dt)$ olan bir grafik çizecek şekilde düzenlenir. Sonuçlar Şekil 5.1 - 5.4'te görülmektedir.

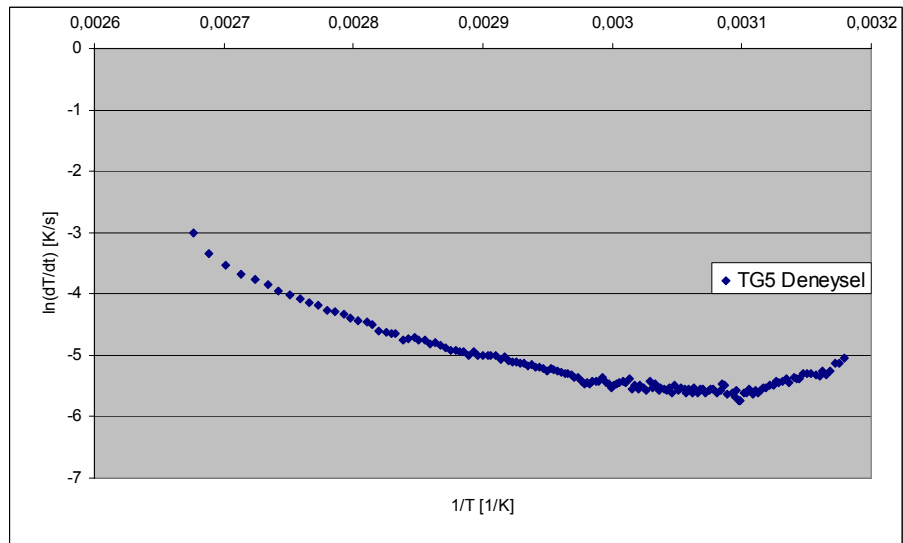
Dört kömür örneğine ait grafiklerde de görüldüğü gibi, deneysel sonuçlar bir doğru şeklinde değişmemektedir. Önce azalan daha sonra da artan eğrisel bir karakter göstermektedir. Bu durum bize, kömürün kendi kendine yanmasını teorik olarak ifade ederken sıradan bir kimyasal reaksiyonda olduğu gibi Arrhenius formunu kullanamayacağımızı göstermektedir. Çünkü düşük sıcaklıklardaki kömür oksidasyonunun başlarında, kemisorbsiyon çok etkilidir [2] ve grafiklerdeki lineer olmayan davranışın temel sebebidir. Bu nedenle kemisorbsiyonun etkisini göz önüne alan teorik bir hız ifadesi önerilmelidir.



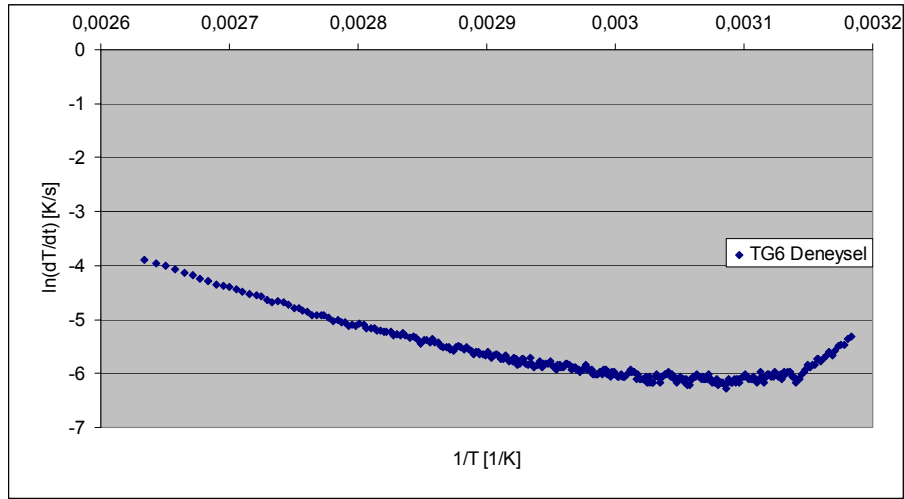
Şekil 5.1 : TG1 Kömürüne Ait Deneysel Olarak Elde Edilen Hız Eğrisi



Şekil 5.2 : TG2 Kömürüne Ait Deneysel Olarak Elde Edilen Hız Eğrisi



Şekil 5.3 : TG5 Kömürüne Ait Deneysel Olarak Elde Edilen Hız Eğrisi



Şekil 5.4 : TG6 Kömürüne Ait Deneysel Olarak Elde Edilen Hız Eğrisi

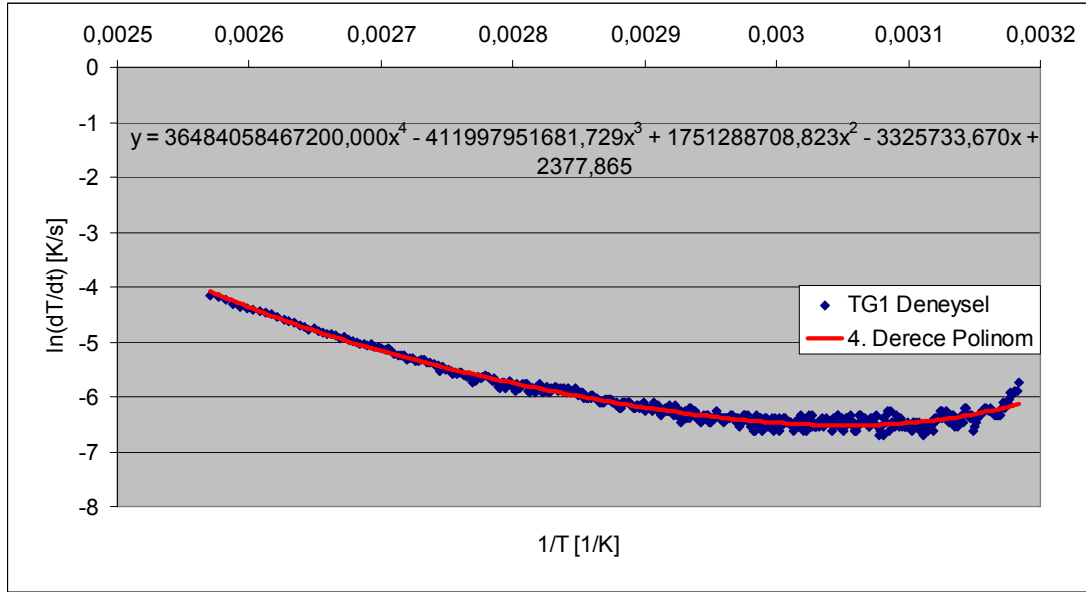
5.3 Deneysel Sonuçların Polinomla Temsil Edilmesi

Adyabatik fırın testinden elde edilen sonuçlar kömür örneğinin 40 °C'tan 160 °C'a kadar olan aralıktaki sıcaklığının zamana göre değişimini göstermektedir. Sıcaklıklar her dakika kaydedilir. Elde edilen bu ham veriler işlenerek yukarıda anlatıldığı gibi kinetik verilere dönüştürülür. Oluşturulan kinetik verilerin grafik halinde gösterimleri Şekil 5.1 - 5.4'te verilmiştir. Hız denklemi bu grafiklerden elde edilebilir.

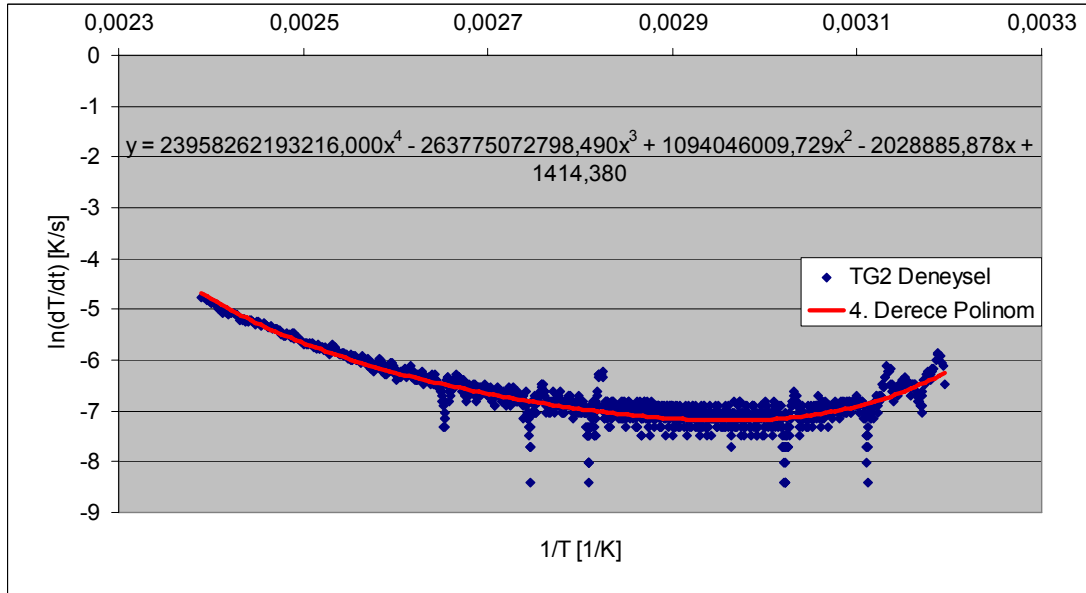
Bu tür bir grafik, Jones ve arkadaşları [6] tarafından bulunan ısı yayım metodunun temelidir. Bu metotta genellikle kömürün oksidasyon hızının Arrhenius formuna uygun olduğu kabul edilir. Bununla birlikte Jones ve Newman [15] tarafından yapılan son çalışmalarda, bu kabul sorgulanmıştır. Jones ve Newman'ın mikrokalemetre metoduyla yaptıkları çalışmada, iki farklı karbon içeren örnek test edilmiştir. Bu örnekler kimyasal aktive edilmiş karbon ve Çin bitümlü kömürleridir. Deneyler 38-65 °C sıcaklık aralığında yapılmıştır. Sonuçlar reaksiyon hızının beklenen Arrhenius formunu göstermediğini ortaya koymuştur. Benzer sonuçlar Şekil 5.1 - 5.4'teki hız grafiklerinde de görülmektedir. $\ln(dT/dt)$ 'nin $(1/T)$ 'ye göre olan değişimi açıkça lineer olmayan bir davranış göstermektedir ve bu sonuçları ifade edebilmek için araştırmacılar üçüncü dereceden bir polinom uydurmuşlardır.

Beamish ve Arisoy [6]'da yaptıkları çalışmada lineer davranış göstermeyen reaksiyon hızı ifadesini önce üçüncü dereceden bir polinomla ifade etmişlerdir. Daha sonra bu araştırmacılar başlangıç sıcaklığının kendiliğinden yanmaya etkisi konulu

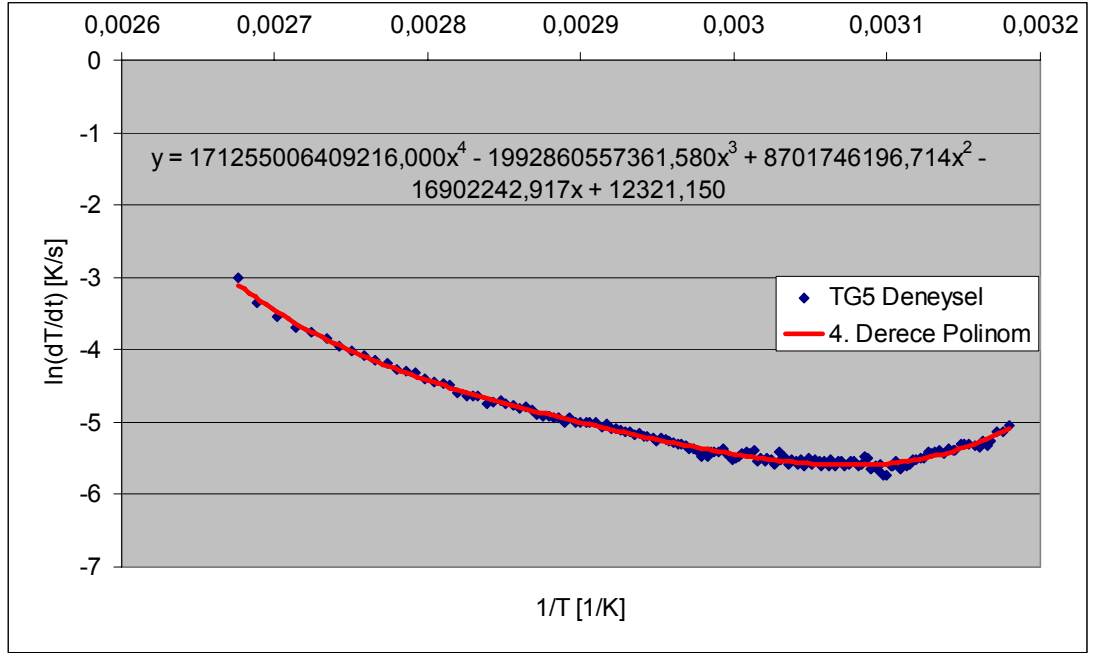
çalışmalarında ise reaksiyon hızı ifadeleri için dördüncü dereceden polinomlar kullanmışlardır [15]. Bu nedenle, bu çalışma kapsamında da deneysel veriler yardımıyla elde edilen reaksiyon hızı grafiklerine dördüncü dereceden bir polinom eğrisi uydurulmuştur. Yukarıda bahsedilen prosedür kullanılarak bütün kömürlerin deneysel sonuçlarına bu şekilde bir polinom ifadesi uydurulabilir. Deneysel sonuçlara uydurulan polinomlar Şekil 5.5 - 5.8’de görülmektedir.



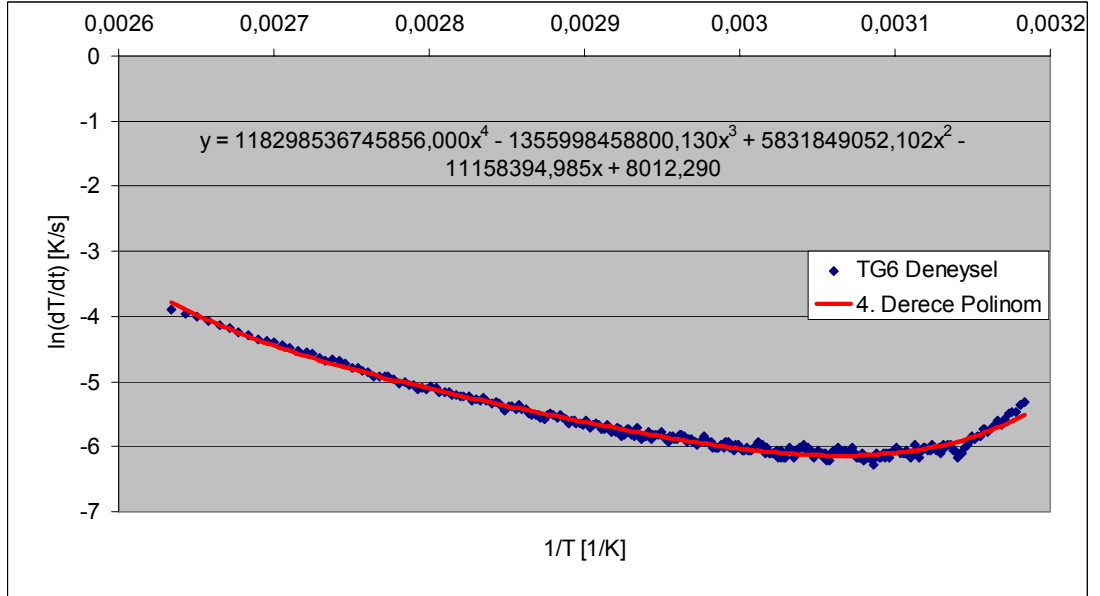
Şekil 5.5 : TG1 Kömürüne Ait Deneysel Hız Eğrisine Uydurulan Polinom



Şekil 5.6 : TG2 Kömürüne Ait Deneysel Hız Eğrisine Uydurulan Polinom



Şekil 5.7 : TG5 Kömürüne Ait Deneysel Hız Eğrisine Uydurulan Polinom



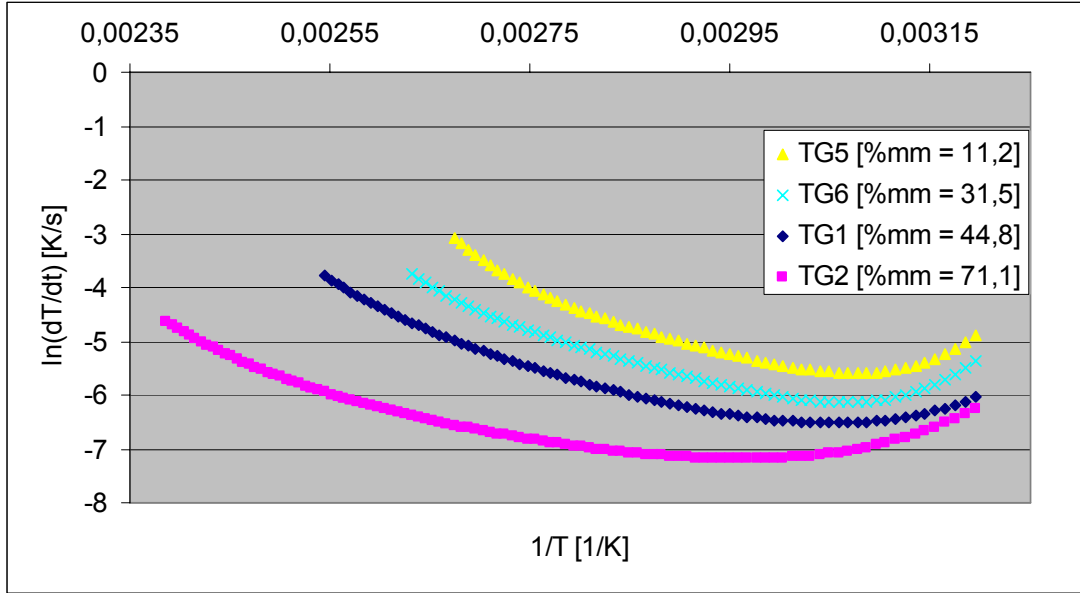
Şekil 5.8 : TG6 Kömürüne Ait Deneysel Hız Eğrisine Uydurulan Polinom

Deneysel sonuçlara uydurulan polinomların sembolik gösterimi Denklem 5.11'deki gibidir.

$$\ln\left(\frac{dT}{dt}\right) = B_1 \cdot \left(\frac{1}{T}\right)^4 + B_2 \cdot \left(\frac{1}{T}\right)^3 + B_3 \cdot \left(\frac{1}{T}\right)^2 + B_4 \cdot \left(\frac{1}{T}\right) + B_5 \quad (5.11)$$

Tablo 5.1'de polinomların B_1 , B_2 , B_3 , B_4 ve B_5 katsayılarının sayısal değerleri verilmiştir ve Şekil 5.9'da bütün kömürlere ait polinom eğrileri bir arada

gösterilmiştir. Şekil 5.9 net olarak kömürün reaktivitesinin, mineral madde miktarı düşerken arttığını göstermektedir. Bu ilişki örneklerin R_{70} değerlerinden de gözlenebilmektedir [6].



Şekil 5.9 : TG1, TG2, TG5 ve TG6 Kömürlerine Ait Deneysel Sonuçlardan Elde Edilen Hız Eğrilerine Uydurulan Polinomların Toplu Gösterimi

Tablo 5.1 : Bütün Kömür Örneklerine Ait Polinom Katsayıları

	B_1	B_2	B_3	B_4	B_5
$\ln(dT/dt)_{TG1}$	3,648E+13	-4,120E+11	1,751E+09	-3,326E+06	2,378E+03
$\ln(dT/dt)_{TG2}$	2,396E+13	-2,638E+11	1,094E+09	-2,029E+06	1,414E+03
$\ln(dT/dt)_{TG5}$	1,713E+14	-1,993E+12	8,702E+09	-1,690E+07	1,232E+04
$\ln(dT/dt)_{TG6}$	1,183E+14	-1,356E+12	5,832E+09	-1,116E+07	8,012E+03

5.4 Kendi Kendine Yanma Reaksiyonu İçin Önerilen Yeni İfade

5.4.1 Hız ifadesinin elde edilişi

Kendi kendine tutuşma olayının deneysel sonuçlarla uyumlu hız ifadesine ulaşabilmek için özellikle olayın başlangıcında etkili olan kemisorbsiyon hızını göz önüne almak gerekir. Olayın başlangıcındaki düşük sıcaklıklarda toplam reaksiyon/oksidasyon hızını kontrol eden adım kemisorbsiyon hızı olmaktadır. Bir başka anlatımla bu düşük sıcaklıklarda yüzeydeki oksidasyon tamamen kemisorpsiyon tarafından oluşturulmaktadır. Gaz fazındaki oksijen kemisorpsiyonla yüzeylere bağlanarak tüketilmektedir. Yüzeydeki kimyasal reaksiyonlarla oksijenin, gaz fazında ürünler oluşturması sıcaklığın artmasıyla hızlanmaktadır.

Kemisorbsiyon doğrudan kömür yüzeylerindeki aktif nokta sayısı ile veya sayısal yoğunluğuyla orantılıdır. Bunu göz önüne almak suretiyle, yani kemisorbsiyon ve kimyasal reaksiyon hızlarını birlikte göz önüne almak suretiyle, yeni hız ifadesini aşağıdaki gibi yazmak mümkündür:

$$\frac{d\rho_{ox}}{dt} = S^* \cdot \varepsilon \cdot \rho_{ox} \cdot A \cdot e^{-E/RT} \quad (5.12)$$

Bu ifadede S^* terimi kullanılabilir aktif nokta sayısını temsil eden bir faktörü göstermektedir ve oksijenin tüketim hızı bu terimle doğru orantılıdır. S^* faktörü boyutsuz bir değer olmak durumundadır ve $S^* = S/S_L$ olarak tanımlanabilir. Burada S (adet/cm²) herhangi bir t anındaki aktif nokta sayısı yoğunluğunu ve S_L (adet/cm²) aktif noktaların limit değere ulaştığındaki yoğunluğunu göstermektedir. Aktif nokta sayısı, kömürün oksijenle reaksiyona girme biçimine bağlı zamanla değişen bir değerdir. Dolayısıyla S^* faktörü öncelikle zamanın bir fonksiyonudur.

Kemisorbsiyon esnasında, yüzeydeki aktif noktalarda aşırı kararsızdan, oldukça kararlı hale kadar çeşitlilik gösteren oksijen kompleksleri ve reaktif olmayan ve 150°C'in altında termolize uğramayan esterler, anhidritler ya da humik asit gibi yapılar oluşmaktadır [2]. Kömür yüzeyinde oluşan daha kararlı yüzey kompleksleri yavaş reaksiyona girmekte ve böylece yüzeyde oksijen komplekslerinin birikmesine sebep olmaktadır, kararsız oksijen komplekslerinin reaksiyon hızı kemisorbsiyon hızını arttırmaktadır. Kararsız yüzey komplekslerinin reaksiyonu, oksidasyon ürünlerini serbest bırakmakta ve yeni adsorbsiyon noktaları açmaktadır. Bununla birlikte, devam eden adsorbsiyon esnasında bu yeni açılan noktaların hepsi yeniden kararsız yüzey kompleksleri oluşturamamaktadır. Sonuç olarak, oksidasyon ürünlerinin oluşum hızı, her ne kadar ortamda bol miktarda oksijen olsa da, reaktif adsorbsiyon noktalarının sayısının azalmasından dolayı azalmaktadır [2, 3, 5, 10, 15]. Bu sebepten ötürü toplam reaksiyon hızının zamanla düşmesiyle reaktif noktaların sayısı bir limit değere ulaşır [15].

Reaksiyonun başlangıcından itibaren belli bir süre sonra aktif site sayısı S_L^* ile gösterilen limit değerine ulaşmaktadır. Bu andan sonra kemisorbsiyon, hız üzerindeki etkisini önemli ölçüde kaybeder ve oksidasyon hızı artık sıcaklığın bir fonksiyonu olur [15]. Bütün bu bilgilerin ışığında S^* değerinin değişimi hakkında bir

denklem türetilir. S^* değerinin zamana göre değişimi için aşağıdaki ifade önerilebilir:

$$-\frac{dS^*}{dt} = (S^* - 1) \cdot \rho_{ox} \cdot \xi \quad (5.13)$$

$$-\frac{dS^*}{(S^* - 1)} = \rho_{ox} \cdot \xi \cdot dt \quad (5.14)$$

Bu denklemin her iki tarafında integrali alınır ve sınır değerleri yerlerine yazılır.

$$-\int_{S_0^*}^{S^*} \frac{dS^*}{(S^* - 1)} = \int_0^t \rho_{ox} \cdot \xi \cdot dt \quad (5.15)$$

$$-\ln(S^* - 1) \Big|_{S_0^*}^{S^*} = \rho_{ox} \cdot \xi \cdot t \quad (5.16)$$

$$\ln(S^* - 1) - \ln(S_0^* - 1) = -\rho_{ox} \cdot \xi \cdot t \quad (5.17)$$

$$\ln \frac{(S^* - 1)}{(S_0^* - 1)} = -\rho_{ox} \cdot \xi \cdot t \quad (5.18)$$

$$\frac{(S^* - 1)}{(S_0^* - 1)} = \exp(-\rho_{ox} \cdot \xi \cdot t) \quad (5.19)$$

$$S^* = 1 + (S_0^* - 1) \cdot \exp(-\rho_{ox} \cdot \xi \cdot t) \quad (5.20)$$

İfadesi elde edilir. S^* ifadesi Denklem 5.12'da yerine konulursa:

$$\frac{d\rho_{ox}}{dt} = \left[1 + (S_0^* - 1) \cdot \exp(-\rho_{ox} \cdot \xi \cdot t) \right] \cdot \varepsilon \cdot \rho_{ox} \cdot A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (5.21)$$

şeklinde oksijenin tüketim hızı elde edilmiş olur. Bu hız ifadesinde, hem kömür bünyesindeki mineral madde miktarının kendiliğinden yanmaya olan etkisi, hem de kemisorbsiyonun kömür oksidasyonunun başlangıç safhasındaki etkisi göz önüne alınmış oldu. Denklem 5.6'dan Denklem 5.10'a geçerken yapılan kabuller yapılarak adyabatik fırın testindeki numunenin sıcaklığının zamana göre değişimi, Denklem 5.22'te olduğu gibi ifade edilir.

$$\frac{dT}{dt} = \left[1 + (S_0^* - 1) \cdot \exp(-\rho_{ox} \cdot \xi \cdot t) \right] \cdot k'' \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (5.22)$$

Bu ifadede S_0^* başlangıçtaki aktif site sayısının limit değere oranını, ξ aktif site sayısının azalma hızı sabitini, ρ_{ox} oksijen konsantrasyonunu, t geçen süreyi, E aktivasyon enerjisini, R universal gaz sabitini, T kömürün sıcaklığını, $k'' = k' \cdot \varepsilon \cdot \rho_{ox}^0$, $k' = (\Delta H \cdot A) / (\rho_{kömür} \cdot C_{kömür})$, ρ_{ox}^0 başlangıçtaki oksijen konsantrasyonunu, ε difüzyon katsayısını, A pre-eksponansiyel faktörü, ΔH reaksiyon ısısını, $\rho_{kömür}$ kömürün yoğunluğunu ve $C_{kömür}$ kömürün özgül ısısını göstermektedir.

Denklem 5.22'de görüldüğü gibi kendi kendine yanma olayına ait reaksiyon hızı, Arrhenius formunda olduğu gibi sadece sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ifade edilmemiştir. Zamana bağlı bir terimde reaksiyon hızında bulunmaktadır ve bu terim reaksiyonun ilk safhalarında çok etkilidir. Reaksiyon hızının bu şekilde hem sıcaklığa hem de zamana bağlı olarak ifade edilmesi gerektiği araştırmacılar tarafından teyit edilmiştir [15].

5.4.2 Arrhenius parametrelerinin bulunması

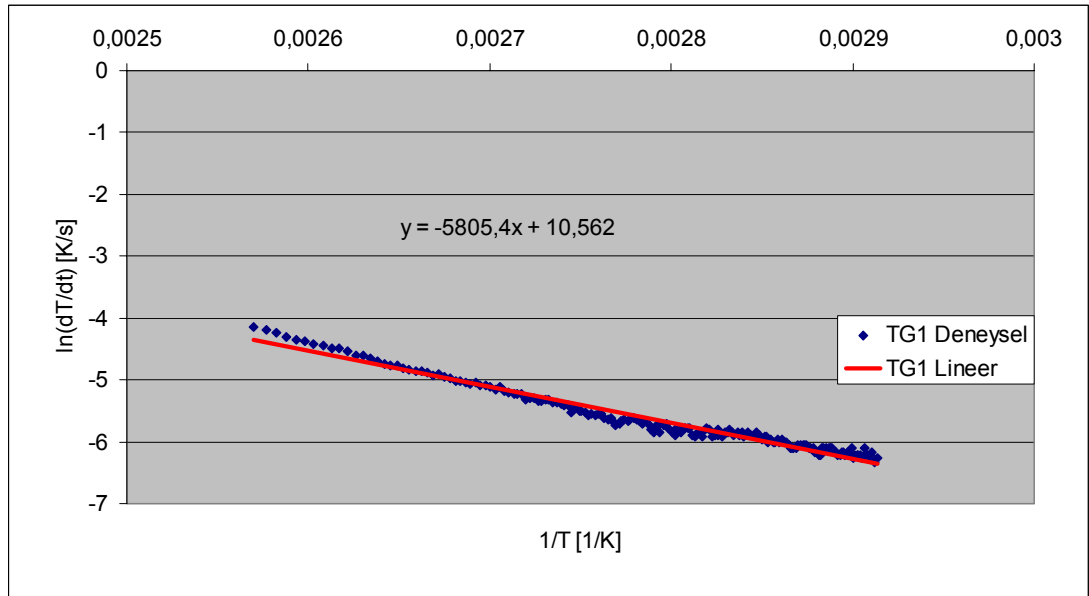
Denklem 5.22'de görüldüğü gibi köşeli parantez içindeki ifade reaksiyon hızına kemisorbsiyonun etkisini eklemektedir. Köşeli parantezin dışındaki terimler Arrhenius formundaki hız ifadesinde görülen çarpanlardır. Yani k'' ve $-E/R$ parametreleri Arrhenius parametreleridir. k'' ve $-E/R$ 'nin değerleri deneysel sonuçlardan bulunur.

Şekil 5.5 - 5.8'de görüldüğü gibi deneysel sonuçlar lineer olmayan bir karakter göstermektedir. Ancak bu durum 70°C 'tan sonra değişmektedir. 70°C oksijenle temasta olan kömür için yüksek bir sıcaklıktır. Bu mertebe sıcaklıkta, kömür yüzeyindeki aktif sitelerde kararlı halde bulunan karboksil gruplar da reaksiyona girmeye başlarlar. Bu durum aktif site sayısının artmasına ve oksidasyon reaksiyonunun hızlanmasına yol açar. 70°C 'tan sonra kömür oksidasyonunda kemisorbsiyonun etkisi yok olmasa da en aza iner [2]. Kemisorbsiyonun etkisinin azalmasıyla da reaksiyon hızı lineere çok yakın bir davranış gösterir. Wang ve arkadaşları [2] da kömür oksidasyonu başladıktan çok uzun bir süre sonra stokiyometrik ilişkinin kabaca kabul edilebileceğini belirtmiştir. Dolayısıyla Arrhenius parametreleri 70°C 'tan sonraki deneysel verilerden oluşturulan hız grafiğinden bulunabilir [15]. Denklem 5.10'u tekrar göz önüne alırsak, $\ln(dT/dt)$ y

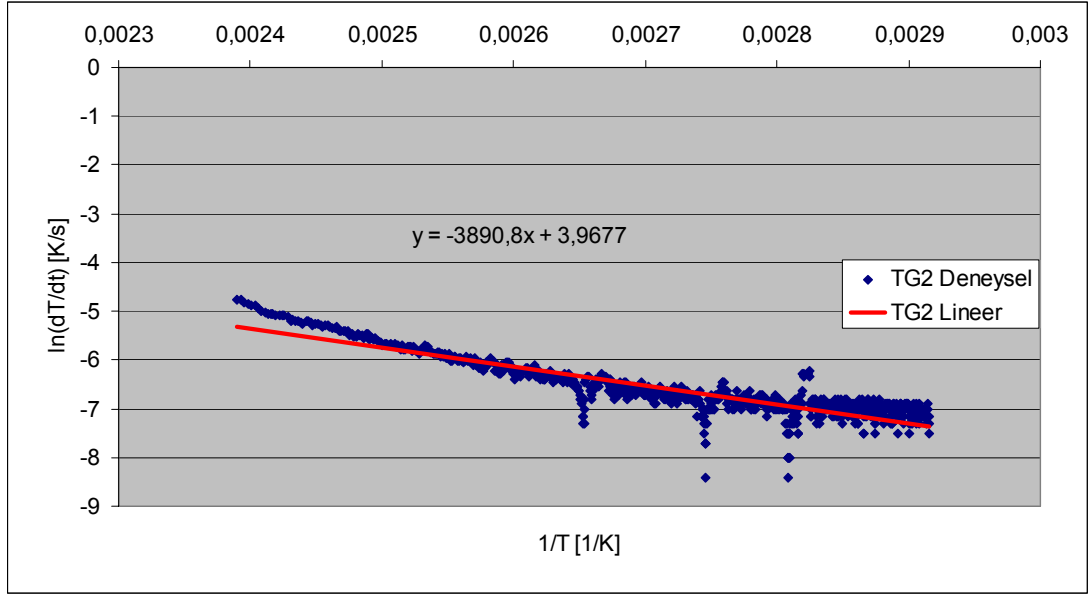
ile, $1/T$ x ile, $-E/R$ m ile ve $\ln k''$ n ile sembolize edilirse $y=mx+n$ şeklinde bir doğru denklemi olduğu görülür. Bu denklemdeki m ve n'nin değerleri, kömür örneklerine ait hız grafiklerindeki 70°C 'ın üstünde olan noktalardan geçirilen doğrunun denkleminde bulunur. Bu doğrunun eğimi aktivasyon enerjisi (E/R)'yi vermekteyken, doğrunun y eksenini kestiği nokta ise $\ln k''$ 'yü verecektir [15]. Bu grafiğin teorik olarak uygunluğu enerji korunum denklemindeki taşınım ve difüzyonla olan ısı transferi terimleri ve reaktant tükenmesi teriminin ihmal edilerek basitleştirilmesiyle görülebilir [5]. Uydurulan doğrular ve denklemleri Şekil 5.10 - 5.13'te görülmektedir. Ayrıca Tablo 5.2'de E/R , $\ln k''$ ve $C_{\text{kömür}}$ ifadesindeki değerler yerine konularak elde edilen pre-eksponansiyel faktör A'nın değerleri verilmiştir. A değeri hesaplanırken k'' ifadesindeki $\Delta H=9375000 \text{ J/kgO}_2$, $\rho_{\text{ox}}^0=1,42 \text{ kg/m}^3$, $\varepsilon=1$, $\rho_{\text{kömür}}=1300 \text{ kg/m}^3$ olarak sabit alınmıştır. $C_{\text{kömür}}$ değeri ise her kömürün kendine ait 40°C sıcaklıktaki özgül ısısı olarak alınmıştır. Kömürlere ait 40°C 'taki özgül ısı değerleri Tablo 5.2'de verilmiştir.

Tablo 5.2 : Kömür Örneklerine Ait Arrhenius Parametreleri

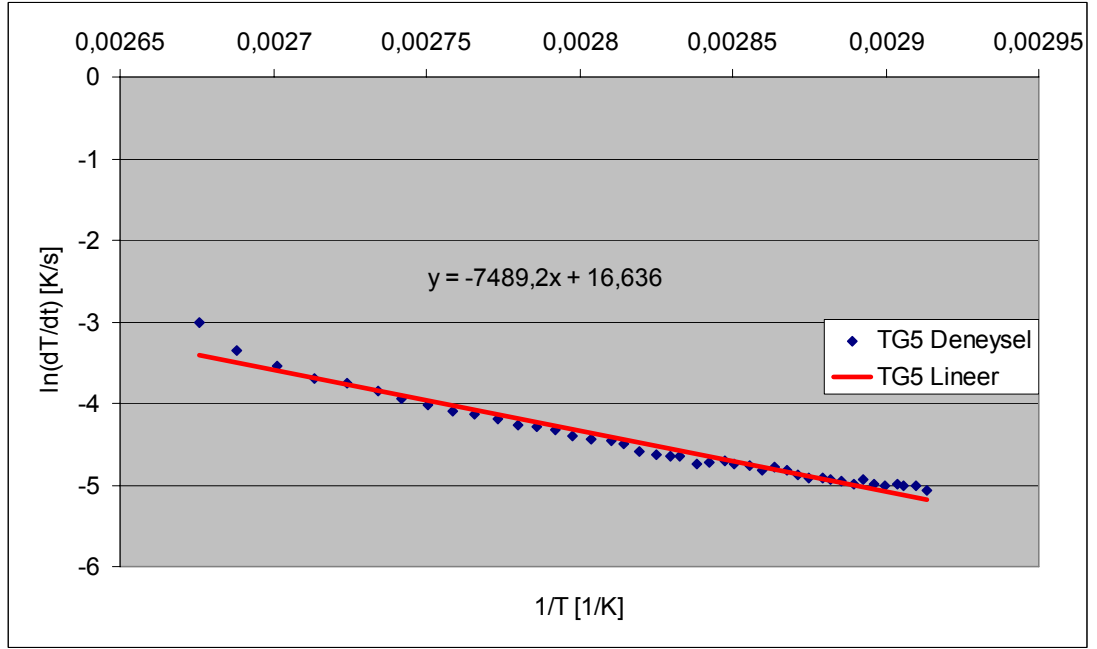
	E/R	$\ln k''$	A	$C_{\text{kömür}}$
TG1	5805,4	10,562	1,943	1883,6
TG2	3890,8	3,9677	1,333	3439,5
TG5	7489,2	16,636	1,972	1213,6
TG6	6318,4	12,633	1,870	1515,8



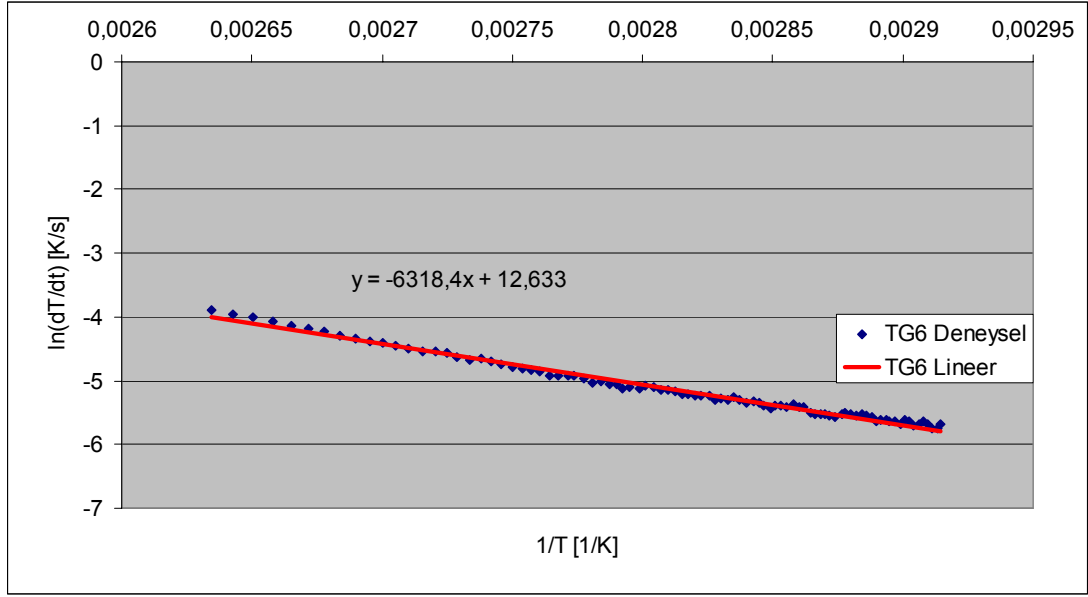
Şekil 5.10 : 70°C 'ın Üstündeki Sıcaklıklar İçin TG1 Kömürüne Ait Reaksiyon Hızı Grafiği



Şekil 5.11 : 70°C'ın Üstündeki Sıcaklıklar İçin TG2 Kömürüne Ait Reaksiyon Hızı Grafiği



Şekil 5.12 : 70°C'ın Üstündeki Sıcaklıklar İçin TG5 Kömürüne Ait Reaksiyon Hızı Grafiği



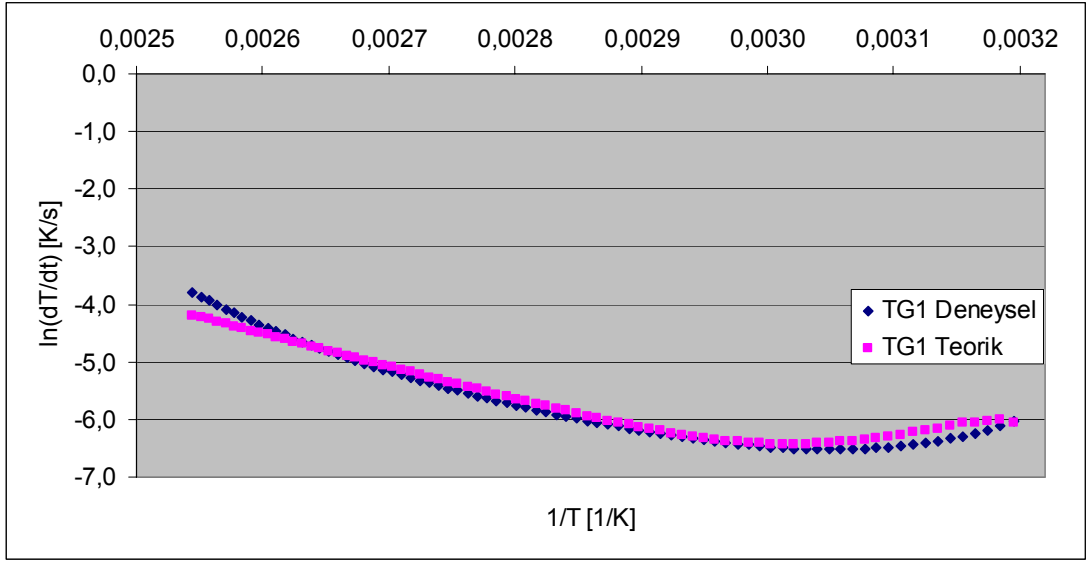
Şekil 5.13 : 70°C’ın Üstündeki Sıcaklıklar İçin TG6 Kömürüne Ait Reaksiyon Hızı Grafiği

5.4.3 Hız ifadesindeki diğer parametrelerin bulunması

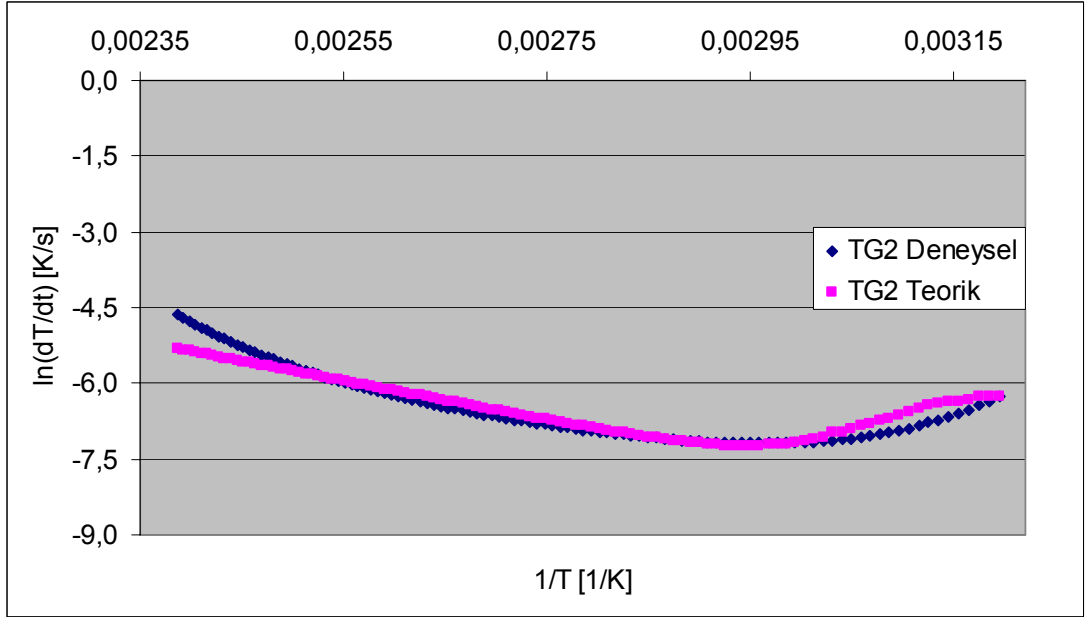
Denklem 5.22’deki diğer parametrelerin belirlenmesi için deneysel sonuçlardan yararlanılmıştır. Bunun için deneysel olarak belirlenen eğrilerle Denklem 5.22’ye göre ifade edilen teorik eğriler karşılaştırılmıştır. Her iki grup eğrinin çakışabilmesi için Denklem 5.22’de geçen parametrelerin ayarlanması gerekmektedir. Denklem 5.22’deki teorik ifadede geçen S_0^* ve ξ parametreleri değiştirilerek teorik ve deneysel eğriler karşılaştırılır ve söz konusu kömür için bu parametreler belirlenmiş olur. Sonuçlar Şekil 5.14 - 5.17’de görülmektedir. Her bir kömür için bu şekillerden belirlenen parametrelerin değerleri Tablo 5.3’te bütün kömür örnekleri için verilmiştir.

Tablo 5.3 : Teorik Hız İfadesinde Kullanılan Parametreler

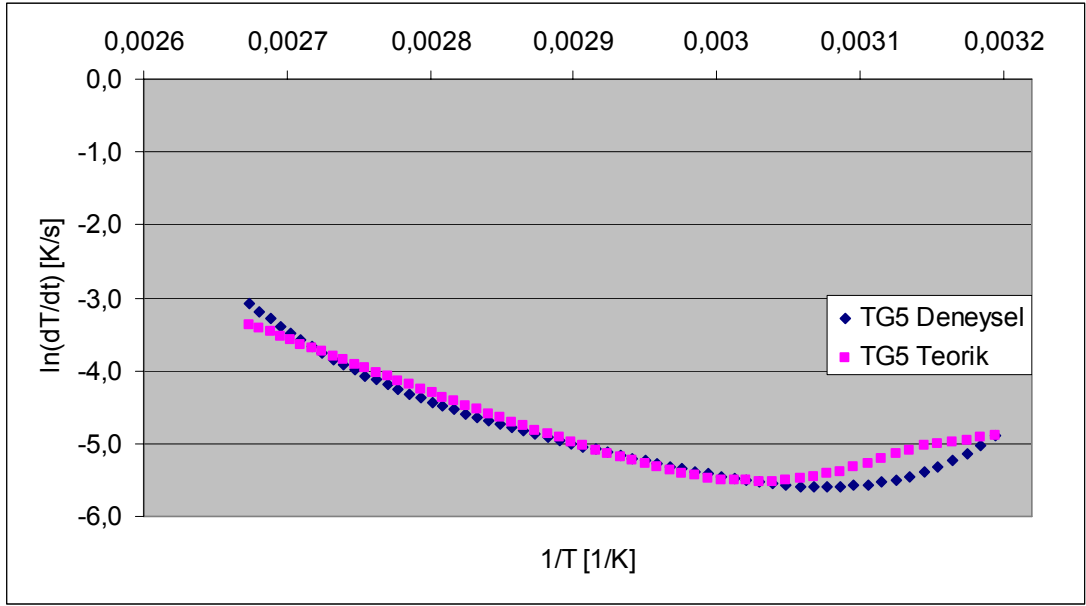
	S_0^*	ξ
TG1	6,9683	0,986
TG2	9,1418	3,239
TG5	11,0766	0,296
TG6	8,8781	0,972



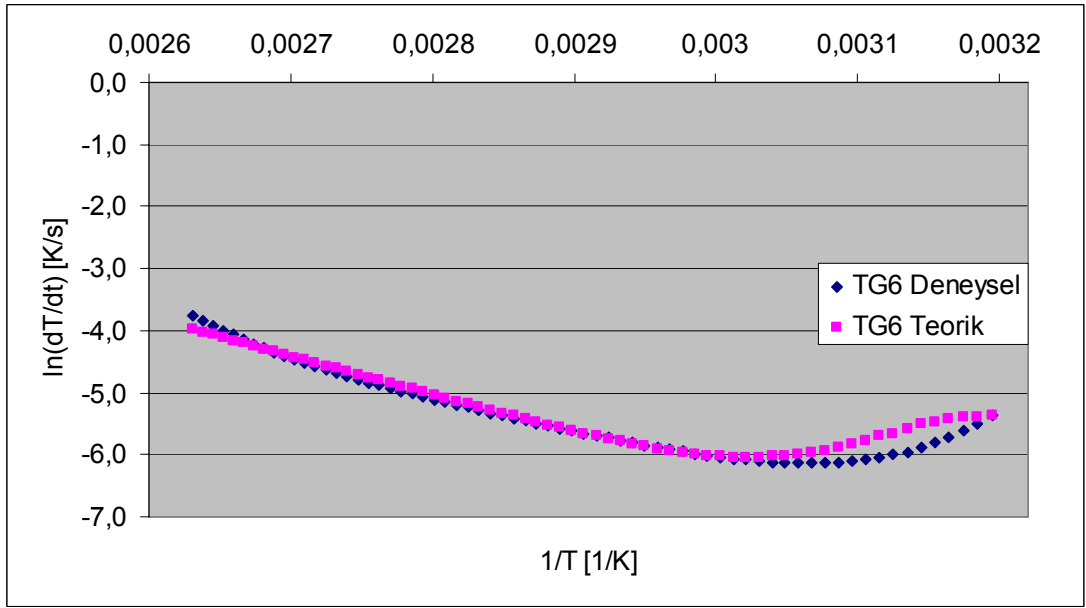
Şekil 5.14 : TG1 Kömürüne Ait Teorik ve Deneysel Hız Grafiği



Şekil 5.15 : TG2 Kömürüne Ait Teorik ve Deneysel Hız Grafiği



Şekil 5.16 : TG5 Kömürüne Ait Teorik ve Deneysel Hız Grafiği



Şekil 5.17 : TG6 Kömürüne Ait Teorik ve Deneysel Hız Grafiği

Buna göre incelenen her bir kömürün deneysel verilerden yararlanarak belirlenen teorik hız ifadeleri aşağıda verilmiştir:

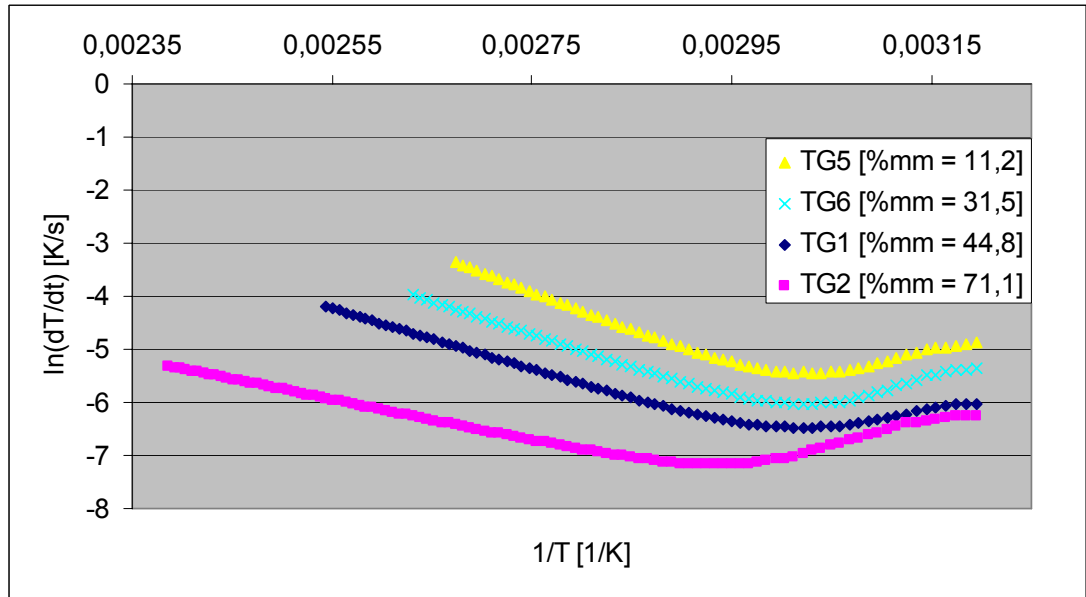
$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{TG5} = [1 + (10,0766) \cdot \exp(-0,296 \cdot \rho_{ox} \cdot t)] \cdot \frac{\Delta H \cdot \varepsilon \cdot \rho_{ox}^0}{\rho_{k\ddot{o}m\ddot{u}r} \cdot C_{k\ddot{o}m\ddot{u}r}} \cdot 1,972 \cdot \exp(-7489,2/T) \quad (5.23)$$

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{TG6} = [1 + (7,8781) \cdot \exp(-0,972 \cdot \rho_{ox} \cdot t)] \cdot \frac{\Delta H \cdot \varepsilon \cdot \rho_{ox}^0}{\rho_{k\ddot{o}m\ddot{u}r} \cdot C_{k\ddot{o}m\ddot{u}r}} \cdot 1,870 \cdot \exp(-6318,4/T) \quad (5.24)$$

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{TG1} = [1 + (5,9683) \cdot \exp(-0,986 \cdot \rho_{ox} \cdot t)] \cdot \frac{\Delta H \cdot \varepsilon \cdot \rho_{ox}^0}{\rho_{k\ddot{u}m\ddot{u}r} \cdot C_{k\ddot{u}m\ddot{u}r}} \cdot 1,943 \cdot \exp(-5805,4/T) \quad (5.25)$$

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{TG2} = [1 + (8,1418) \cdot \exp(-3,239 \cdot \rho_{ox} \cdot t)] \cdot \frac{\Delta H \cdot \varepsilon \cdot \rho_{ox}^0}{\rho_{k\ddot{u}m\ddot{u}r} \cdot C_{k\ddot{u}m\ddot{u}r}} \cdot 1,333 \cdot \exp(-3890,8/T) \quad (5.26)$$

İncelenen kömür örneklerine ait teorik hız eğrileri, yani yukarıdaki denklemler birer eğri olarak Şekil 5.18’de bir arada gösterilmiştir. Bu eğrilerin Şekil 5.9’da verilen deneysel eğrilerle büyük ölçüde çakıştığı görülmektedir. Parametrelerin deneysel verilere dayanarak belirlendiği dikkate alınırca bu normaldir. Ancak elde edilen formun birebir çakışması önerilen yeni hız denkleminin gerçeğe uygun olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.18 : Bütün Kömür Örneklerine Ait Teorik Hız Eğrileri

6. MİNERAL MADDENİN FONKSİYONU OLARAK HIZ İFADESİ

6.1 Giriş

Kömürün kendiliğinden yanmasıyla ilişkili literatürde yapılan çalışmalar temelde yanma işleminin ön tutuşma kısmıyla ilgilenmektedir. Sıcaklıklar oldukça düşüktür ve kimyasal kinetik reaksiyon hızında ana rolü üstlenmektedir. Kömür gözeneklerinin iç yüzey alanı dış yüzeyden çok daha büyük olduğu için, kömürün düşük sıcaklıklardaki oksidasyonu çoğunlukla kömür gözeneklerinin içinde meydana gelen bir fenomen olarak göz önüne alınabilir [15]. Atmosferik şartlarda gerçekleşen bu fenomen kompleks bir işlemdir. Düşük sıcaklıklarda aynı anda meydana gelen birçok fiziksel ve kimyasal reaksiyon vardır. Adyabatik fırın testi bu kompleks fenomenin, Arrhenius hız denklemiyle ifade edilmesinin uygun olmadığını göstermiştir. Bunun yerine, reaksiyon hız denkleminin adyabatik fırın testi sonuçlarına dayanarak yeni bir hız ifadesi teklif edilmiştir [15] ve bu Bölüm 5'te açıklanmıştır.

Kömürün düşük sıcaklıklardaki oksidasyonunun başlangıç evresinde kemisorbsiyon, olayı kontrol eden asıl işlemdir. Kemisorbsiyon esnasında kararlı yüzey kompleksleri oluşmakta ve bunlar yüzeydeki kullanılabilir aktif siteleri doldurmaktadır. Bunun sonucunda belli bir süre sonra kullanılabilir aktif sitelerin sayısı limit değere inmektedir. Sonuç olarak, oksidasyon ürünlerinin oluşum hızı oksidasyon ilerledikçe düşmektedir. Bu durum, taze kömürün reaksiyon hızı ifade edilirken hem zamana hem de sıcaklığa bağlı olması gerektiğini göstermektedir [15]. Bu bilgiler ışığında da Bölüm 5'te kendi kendine yanma reaksiyonunu temsil eden teorik bir hız ifadesi önerilmiştir.

Çalışmanın bu kısmında, kömür içerisindeki mineral maddenin kendi kendine tutuşma üzerine etkisi ifade edilmeye çalışılacaktır. Bunun için, teorik hız ifadesindeki parametreler mineral maddenin fonksiyonu olarak yazılacaklardır yani, artan mineral madde miktarıyla olan değişimleri ampirik bir denklemlerle ifade

edilecektir ve bu fonksiyonlar Denklem 6.1'deki teorik hız ifadesine yerleştirilecektir.

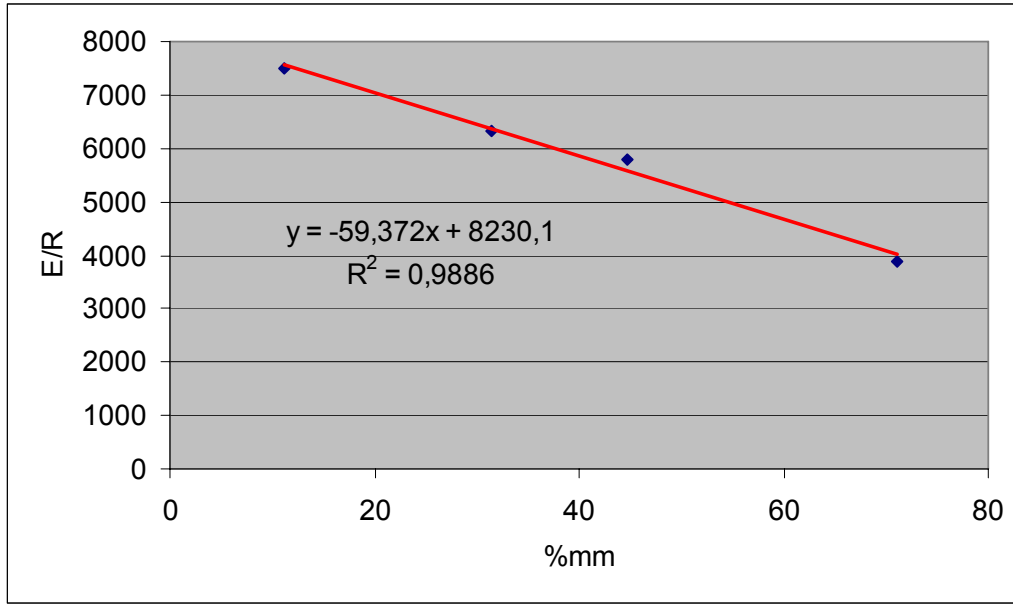
$$\frac{dT}{dt} = \left[1 + (f_1(mm) - 1) \cdot \exp(-\rho_{ox} \cdot f_2(mm) \cdot t) \right] \cdot f_3(mm) \cdot \exp\left(-\frac{f_4(mm)}{T}\right) \quad (6.1)$$

Denklem 6.1'de $f_1(mm)$ fonksiyonu S_0^* '1, $f_2(mm)$ fonksiyonu ξ 'yi, $f_3(mm)$ fonksiyonu k'' 'yü ve $f_4(mm)$ fonksiyonu E/R 'yi temsil etmektedir ve bu fonksiyonların denklemleri aşağıda verilmiştir. Ayrıca $f_1 - f_4$ fonksiyonları bulunurken hız ifadesine ait parametrelerin artan mineral madde miktarıyla olan değişimleri de yorumlanmıştır.

6.2 Teorik Hız İfadesindeki Parametrelerin Mineral Madde Miktarına Göre Değişimleri

6.2.1 E/R parametresi

Kömüre ait bir özellik olan aktivasyon enerjisi, kömürün yapısındaki farklılıklar nedeniyle her kömürde farklı değerler almaktadır. Bu çalışmada göz önüne alınan, aynı damardan çıkartılmış farklı mineral madde miktarlarına sahip kömürlerde esas olarak E/R değerinin değişmemesi beklenir. Ancak aynı damardan çıkarılan ve fakat farklı oranda mineral madde içeren dört kömür örneğinin E/R değerleri birbirinden farklıdır. Kömür örneklerine ait E/R değerleri Tablo 5.2'de verilmiştir. Tablo 5.2'den alınan değerlerin bir grafiğe işlenmesiyle elde edilen Şekil 6.1'de görüldüğü gibi, kömür bünyesindeki mineral madde miktarının artması aktivasyon enerjisini düşürmektedir. Kömür aktivitesiyle mineral madde miktarı arasında $f_4 = -59,372 \cdot \mu + 8230,1$ şeklinde lineer bir ilişki görülmektedir. Aktivasyon enerjisi ile mineral madde miktarı arasında ters bir orantı vardır. Aktivasyon enerjisinin mineral madde arttıkça azalması beklenen bir sonuçtur. Çünkü kömürdeki mineral maddenin yanma üzerine katalitik etkisi olduğu bilinmektedir. Bu bilgi birçok araştırmacı tarafından teyit edilmiştir [13, 23].

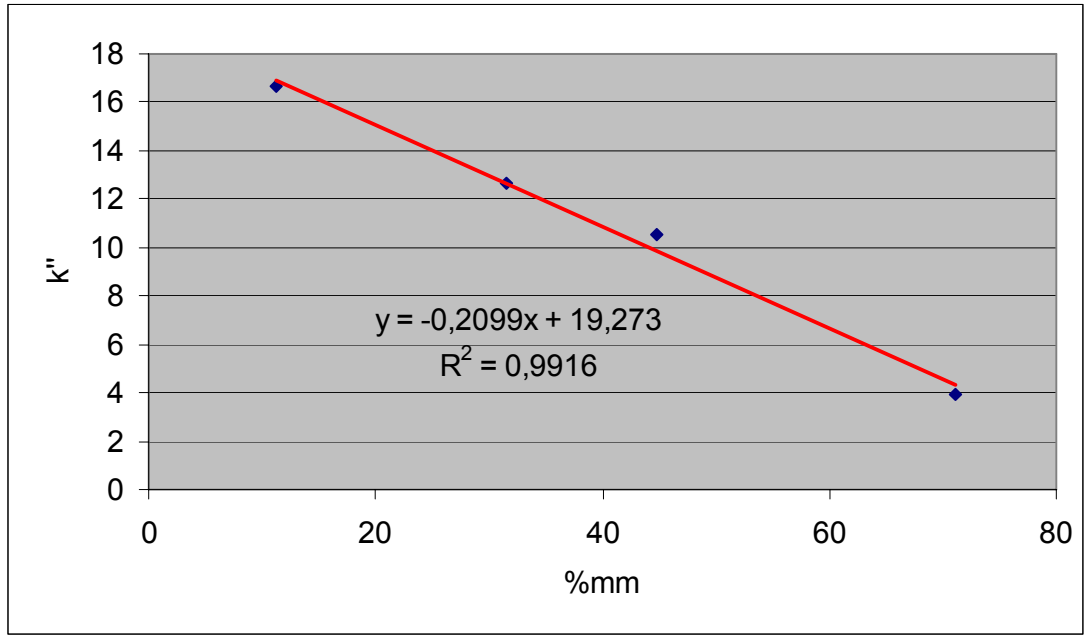


Şekil 6.1 : E/R Değerinin Yüzde Mineral Maddenin Artışıyla Olan Değişimi

6.2.2 k" parametresi

Arrhenius formundaki reaksiyon hızında eksponansiyel ifadenin çarpanı olan k" değeri, farklı kömürlerde farklı değerler alır. Bu çalışmada kullanılan aynı damardan çıkartılmış farklı mineral madde miktarlarına sahip dört kömür için ise aynı değeri alması beklenir. Ancak bu dört kömüre ait k" değerleri birbirinden farklıdır. Kömürlere ait k" değerleri Tablo 5.2'de verilmiştir. Tablo 5.2'den alınan değerlerin bir grafiğe aktarılmasıyla elde edilen Şekil 6.2'de görüldüğü gibi, k" değeri artan mineral madde miktarıyla düşmektedir. Yani k" parametresiyle mineral madde miktarı arasında ters bir orantı vardır. Şekil 6.2'den k" parametresiyle mineral madde miktarı arasında $f_3 = -0,2099 \cdot \mu + 19,273$ şeklinde lineer bir ilişki olduğu görülmektedir.

k" değerlerinin kömürdeki mineral madde miktarı arttıkça düşmesi beklenen bir sonuçtur. k" parametresi küçüldükçe aynı sıcaklıktaki reaksiyon hızı düşmektedir. Burada hem fiziksel olarak mineral maddenin ısı yutmasıyla, hem de kimyasal olarak bünyedeki mineral maddenin oksijenin aktif karbon yüzeylere ulaşmasını engellemesiyle açıklanabilir. Bütün örnekler aynı kömür özelliklerine sahip olmalarına rağmen sadece mineral madde miktarlarındaki fark, reaksiyon hızlarının farklı olmasına neden olmaktadır.

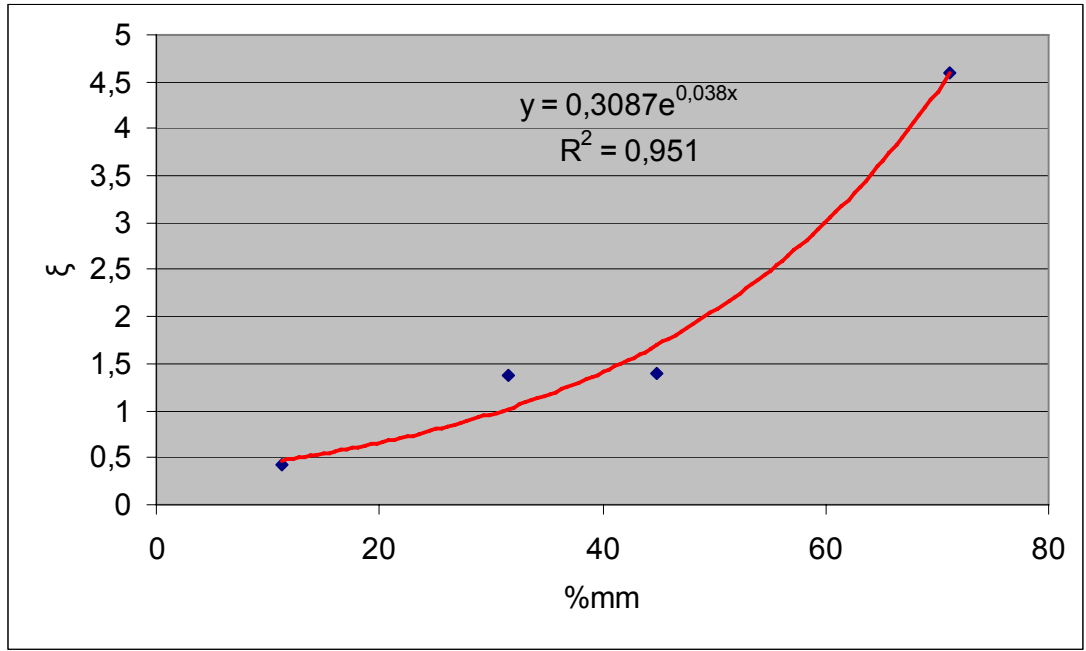


Şekil 6.2 : k'' Parametresinin Yüzde Mineral Madde Artışıyla Değişimi

6.2.3 ξ parametresi

ξ parametresi, aktif site sayısının tükenme hızının hız sabitidir. Dört kömür örneğine ait ξ değerleri birbirinden farklıdır. Kömür örneklerine ait ξ değerleri Tablo 5.3'te verilmiştir. Tablo 5.3'teki sonuçlara göre çizilen Şekil 6.3'te görüldüğü gibi, mineral madde miktarının artmasıyla ξ değeri artmaktadır.

ξ değeri büyük olduğunda, teorik hız ifadesinde köşeli parantezin içindeki ifade etkisini yitirmekte ve hız eğrisi Arrhenius formundaki gibi lineer olmaktadır. Hız sabiti büyüdükçe kemisorbsiyonun başlangıçtaki etkisi ortadan kalkmaktadır. Mineral madde miktarı arttıkça aktif sitelere ulaşım zorlaşmakta veya başlangıçtaki kullanılabilir aktif site sayısı azalmaktadır. Kullanılabilir aktif siteler hızla oksijenle doyurulmakta ve limit değere çok çabuk ulaşılmaktadır. ξ parametresinin mineral madde miktarına bağlı olarak değişimine, $f_2 = 0,3087 \cdot \exp(0,038 \cdot \mu)$ şeklinde üstel bir ifade uymaktadır.



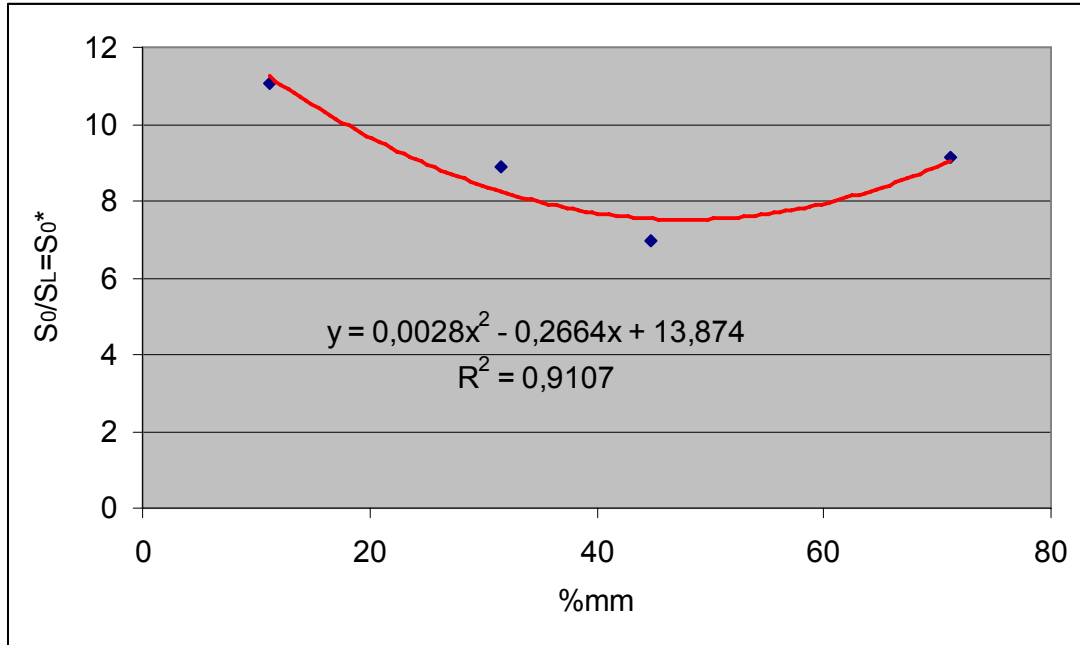
Şekil 6.3 : ξ 'nin Yüzde Mineral Madde Artışıyla Değişimi

6.2.4 S_0^* parametresi

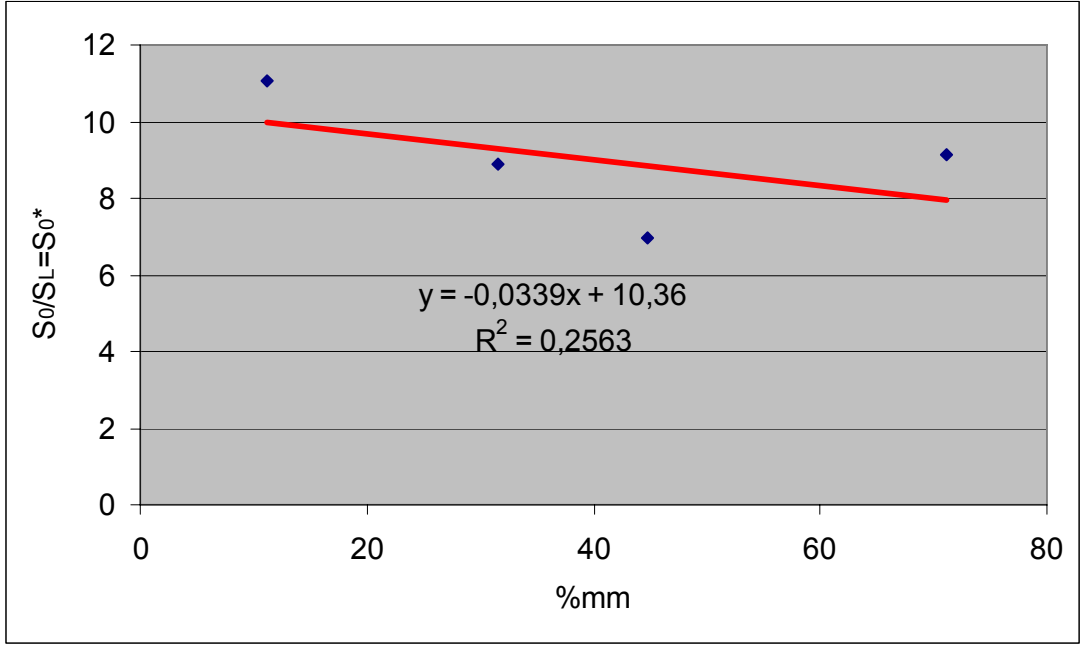
S_0^* parametresi, kömür örneklerindeki oksidasyon başlamadan önce bulunan kullanılabilir aktif site sayısının, aktif sitelerin oksijenle dolarak ulaştıkları limit değere oranıdır. Bu parametre farklı kömür türlerinde farklı değerler almaktadır. Bu çalışmada göz önüne alınan, aynı damardan gelen ve farklı mineral madde miktarına sahip dört kömür örneğinin S_0^* değerleri de birbirinden farklıdır. Kömür örneklerine ait S_0^* değerleri Tablo 5.3'te verilmiştir. Tablo 5.3'teki değerler kullanılarak çizilen Şekil 6.4'te görüldüğü gibi, S_0^* değerleri artan mineral miktarıyla önce azalmakta daha sonra ise artmaktadır. S_0^* parametresiyle mineral miktarı arasında belirgin bir ilişki yoktur. Ancak mineral madde miktarı arttıkça S_0^* değerinin düşmesi beklenmektedir. Çünkü artan mineral madde miktarının kömürdeki kullanılabilir aktif site sayısını düşürdüğü bilinmektedir. Aynı tür kömürlerde ise oksijenle reaksiyon sonucu aktif sitelerin sayısının ulaştığı limit değerlerin birbirine yakın olduğu düşünülmektedir. S_0^* oranında pay azalırken payda değişmediği için S_0^* oranının artan mineral madde miktarıyla düşmesi beklenir. Ancak sonuçlar beklenenden farklı çıkmıştır. Bunun sebebi kömür bünyesindeki mineral maddenin bulunuş şekli olabilir.

Mineral madde kömür bünyesinde karbonun kafes yapısına girmiş element olarak, gözenek yüzeylerinde yayılmış olarak ya da kömür içerisinde tam karışmamış halde gözle görülebilecek kadar büyük parçalar şeklinde bulunabilir. Mineral maddenin kömür içerisindeki bulunduğu hallerin her birisi, kömürdeki kullanılabilir aktif site sayısının değişimini farklı oranda etkiler. Eğer kömür bünyesindeki mineral madde, gözenek yüzeylerine yayılarak aktif siteleri bloke etmek yerine, kömür bünyesine tam karışmamış olarak büyük parçalar halinde bir arada bulunursa, bu tip bir kömürde başlangıçtaki kullanılabilir aktif site sayısı mineral madde içeriği daha düşük olan kömürlerdekenden daha fazla olabilir. TG2 kömür örneği içinde böyle bir durum söz konusu olabilir.

Son S_0^* değerindeki sapmadan dolayı, S_0^* 'ın mineral madde ile olan değişimini bir fonksiyonla ifade edebilmek için ikinci dereceden bir polinom kullanılmıştır. Ancak daha önce belirtildiği gibi S_0^* değerinin artan mineral madde miktarıyla ters orantılı ve doğrusal olarak azalması gerekmektedir. Bu nedenle f_1 fonksiyonu için Şekil 6.5'teki doğru denklemi dikkate alınmıştır. Buna göre $f_1 = -0,0339 \cdot \mu + 10,36$ şeklinde ifade edilmiştir.



Şekil 6.4 : S_0^* 'ın Yüzde Mineral Madde Artışıyla Değişimi



Şekil 6.5 : S_0^* 'in Yüzde Mineral Madde Artışıyla Lineer Değişimi

7. VARGILAR VE ÖNERİLER

Kömürün düşük sıcaklıklardaki oksidasyonunda birbirine bağımlı ve birbirini etkileyen birçok olay vardır. Ayrıca bu olaylara kömürün yapısal özelliklerinin de önemli etkileri olduğu bilinmektedir. Bununla birlikte, kömür oksidasyonunu etkileyen birçok faktör teorik anlamda tam olarak ifade edilememiştir. İfade edilebilenlerin büyük çoğunluğunda sadece deneyi yapılan kömür örnekleri için geçerli kalmış ve genelleştirilememiştir. Bunun nedeni, farklı kömürlerdeki yapısal özelliklerin ve içeriğin çok değişiklik göstermesi ve bu özelliklerin oksidasyonda önemli etkilere sahip olmasıdır.

Bu çalışma kapsamında da, benzer bir sonuca ulaşılmıştır. Kömür örneklerinin mineral madde içeriğinin oksidasyona olan etkileri incelenmiş ve bu durumu göz önüne alan teorik bir hız ifadesi önerilmiştir. Bu hız ifadesi, sadece bu çalışmada kullanılan kömürlerin değil, aynı zamanda adyabatik fırın testi sonuçları bilinen başka kömürlerin de reaksiyon hızlarının bulunmasını sağlamaktadır. Ancak bunun için teorik hız ifadesindeki S_0^* , ξ , k'' ve E/R parametrelerinin deney sonuçlarından elde edilmesi gerekmektedir. Bu parametrelerin değerleri sadece bu çalışmada kullanılan kömürler için birer fonksiyonla ifade edilmiştir. Ancak bu parametrelerin başka kömürlerde hangi değeri aldığını belirleyecek ifadeler bilinmemektedir. Bu hız ifadesinin genelleştirilebilmesi için, bu parametrelerin yapısal özellikleri bilinen herhangi bir kömür için ampirik olarak belirlenebilmesi gerekmektedir. Bunun içinse, farklı türdeki kömür örnekleriyle çok fazla deneysel sonuç elde edilmelidir.

Bu çalışmada mineral maddenin kendiliğinden yanmaya olan etkisi incelenirken, mineral maddelerin türleri göz önüne alınmamıştır. Ancak aynı kömür bünyesinde farklı türlerde mineral maddelerin olduğu bilinmektedir ve farklı türdeki mineral maddelerin farklı etkileri olduğu birçok araştırmacı tarafından ifade edilmiştir. İleride bu konu ile ilgili yapılacak çalışmalarda, kömür içerisindeki mineral maddelerin türlerinin de olaya olan farklı etkilerinin hız denkleminde ifade edilmelidir.

KAYNAKLAR

- [1] **Campbell, P.A. and Mitchell, R.E.**, 2008. The impact of the distributions of surface oxides and their migration on characterization of the heterogeneous carbon-oxygen reaction, *Combustion and Flame*, **154**, 47-66.
- [2] **Wang, H., Dlugogorski, B.Z. And Kennedy, E.M.**, 2002. Kinetic Modelling of Low-Temperature Oxidation of Coal, *Combustion and Flame*, **131**, 452-469.
- [3] **Zarrouk, S.J. and O'Sullivan, M.J.**, 2006. Self-heating of coal: the diminishing reaction rate, *Chemical Engineering Journal*, **119**, 83-92.
- [4] **Akgün, F.**, 1989. Kömürün Kendi Kendine Tutuşması, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [5] **Zarrouk, S.J., O'Sullivan, M.J. and St George, J.D.**, 2006. Modelling the spontaneous combustion of coal: the adiabatic testing procedure, *Combustion Theory and Modelling*, **10**, 907-926.
- [6] **Beamish, B.B. and Arisoy, A.**, 2008. Effect of mineral matter on coal self-heating rate, *Fuel*, **87**, 125-130.
- [7] **Beamish, B.B. and Arisoy, A.**, 2008. Effect of intrinsic coal properties on self-heating rates. *12th US Mine Ventilation Symposium*, Reno, Nevada, USA, June 9-11.
- [8] **Jones, J.C.**, 1997, Evidence from microcalorimetry for irreversible chemisorbtion of oxygen in a low-rank coal, *Fuel*, **76**, 1169-1172.
- [9] **El Mejdoub, N. and Delfosse, L.**, 1989. Elovichian Kinetics During Chemisorbtion of Oxygen on Semicoke, *Combustion and Flame*, **77**, 31-39.
- [10] **Wang, H., Dlugogorski, B.Z. And Kennedy, E.M.**, 2003. Analysis of the mechanism of the low-temperature oxidation of coal, *Combustion and Flame*, **134**, 107-117.

- [11] **Khan, M.R., Everitt, C.E. and Lui, A.P.**, 1990. Modeling of Oxygen Chemisorbtion Kinetics on Coal Char, *Combustion and Flame*, **80**, 83-93.
- [12] **Causton, P. and McEnaney, B.**, 1985. Determination of active surface areas of coal chars using a temperature-programmed desorption technique, *Fuel*, **64**, 1447-1452.
- [13] **Haykırı-Açma, H., Ersoy-Meriçboyu, A. and Küçükbayrak, S.**, 2001. Effect of mineral matter on the reactivity of lignite chars, *Energy Conversion and Management*, **42**, 11-20.
- [14] **Furimsky, E. et. al.**, 1988. Characterization of carbonaceous solids by oxygen chemisorbtion, *Fuel*, **67**, 798-802.
- [15] **Arısoy, A., Beamish, B.B. and Mortimer, C.**, 2007. Reaction Kinetics of Coal Oxidation at Low Temperatures during the Self-Heating Process and the Effect of Starting Temperature, *The 5th MCS*, Poitiers, Tunisia, September 23-27.
- [16] **Beamish, B.B., Barakat, M.A. and St. George, J.D.**, 2001. Spontaneous-combustion propensity of New Zealand coals under adiabatic conditions, *International Journal of Coal Geology*, **45**, 217-224.
- [17] **Akyüz, S.B.**, 2005. Kömürdeki Nemin Yanmaya Etkisinin Teorik İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [18] **Akbaba, N.**, 2002. Kömürdeki Nemin Yanmaya Etkisinin Teorik İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [19] **Haykırı-Açma, H. et. al.**, 1999. Effect of mineral matter on the reactivity of lignite, *Thermochimica Acta*, **342**, 79-84.
- [20] **Palmer, A.D. and et. al.**, 1990. Determination of mineral matter distribution in a coal seam using O₂ Chemisorbtion Technique, *Fuel Processing Technology*, **26**, 67-72.
- [21] **Lunden, M.M. and et. al.**, 1998. Mineral-Char interactions during char combustion of a high-volatile coal, *27th Symposium (International) on Combustion*, Boulder, Colorado, USA, August 1998, 1695-1702.
- [22] **Vamvuka, D., Troulinos, S. and Kastanaki, E.**, 2006. The effect of mineral matter on the physical and chemical activation of low rank coal and biomass materials, *Fuel*, **85**, 1763-1771.

- [23] **Haykırı-Açma, H., Ersoy-Meriçboyu, A. and Küçükbayrak, S.,** 2000. Effect of demineralization on the reactivity of lignites, *Thermochimica Acta*, **362**, 131-135.
- [24] **Beamish, B.B., Barakat, M.A. and St George, J.D.,** 2000. Adiabatic testing procedures for determining the self-heating propensity of coal and sample ageing effects, *Thermochimica Acta*, **362**, 79-87.
- [25] **Kanury, A.M.,** 1992. Introduction to Combustion Phenomena. Gordon and Breach Science Publishers, New York.
- [26] **Jones, J. C. And Newman, S. C.,** 2003. Non-Arrhenius behaviour in the oxidation of two carbonaceous substrates, *Journal of Loss Prevention in The Process Industries*, **16**, 223-225.

EKLER

EK A. TG5 Kömürüne Ait Sıcaklığın Zamana Göre Değişim Değerleri

T [°C]	t [Dak.]
39,96	0
40,36	1
40,80	2
41,12	3
41,52	4
41,92	5
42,28	6
42,68	7
42,92	8
43,24	9
43,40	10
43,68	11
44,16	12
44,40	13
44,68	14
45,04	15
45,20	16
45,48	17
45,80	18
46,04	19
46,36	20
46,60	21
46,84	22
47,08	23
47,36	24
47,64	25
47,84	26
48,08	27
48,28	28
48,52	29
48,72	30
48,96	31
49,20	32
49,36	33
49,68	34
49,84	35
50,04	36
50,12	37
50,36	38
50,72	39
50,92	40

51,16	41
51,32	42
51,60	43
51,88	44
52,08	45
52,24	46
52,56	47
52,72	48
52,96	49
53,20	50
53,48	51
53,64	52
53,88	53
54,16	54
54,28	55
54,60	56
54,80	57
55,04	58
55,32	59
55,52	60
55,76	61
55,92	62
56,24	63
56,40	64
56,72	65
56,96	66
57,12	67
57,44	68
57,68	69
58,00	70
58,08	71
58,40	72
58,60	73
58,84	74
59,16	75
59,4	76
59,72	77
59,96	78
60,20	79
60,40	80
60,68	81
60,88	82

61,16	83
61,48	84
61,76	85
62,08	86
62,28	87
62,48	88
62,76	89
63,00	90
63,32	91
63,60	92
63,88	93
64,16	94
64,44	95
64,76	96
65,12	97
65,40	98
65,72	99
66,04	100
66,36	101
66,72	102
67,00	103
67,36	104
67,72	105
68,04	106
68,44	107
68,76	108
69,12	109
69,48	110
69,88	111
70,24	112
70,68	113
71,12	114
71,40	115
71,88	116
72,28	117
72,68	118
73,08	119
73,56	120
74,00	121
74,32	122
74,84	123
75,28	124

75,72	125
76,20	126
76,72	127
77,20	128
77,84	129
78,20	130
78,80	131
79,32	132
80,00	133
80,40	134
80,96	135
81,68	136
82,28	137
82,84	138
83,64	139
84,44	140
85,12	141
85,92	142
86,72	143
87,60	144
88,60	145
89,48	146
90,56	147
91,68	148
92,76	149
94,08	150
95,52	151
97,20	152
99,00	153
100,68	154
103,24	155
106,72	156
113,24	157
121,52	158
130,96	159
142,48	160
153,36	161
162,32	162

ÖZGEÇMİŞ

Orhan Veli KAZANCI 1982 yılında Karaman’da doğdu. 1993-1997 yılları arasında Karaman Anadolu Lisesi’nde, 1997-2000 yılları arasında Konya Meram Fen Lisesi’nde eğitim gördü. 2000 yılında girdiği İstanbul Teknik Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü’nden 2005 yılında mezun oldu. 2005 yılında aynı üniversitede Makine Mühendisliği Anabilim Dalı Isı-Akışkan Yüksek Lisans Programı’nda yüksek lisans eğitimine başlamıştır. 2005 yılı Kasım Ayı’nda Makine Fakültesi Termodinamik ve Isı Tekniği Anabilim Dalı’nda araştırma görevlisi olarak çalışmaya başlamıştır. Halen bu görevde bulunmaktadır.