



**KÖMÜRÜN OKSİDASYONUNA
KATKI MADDELERİNİN ETKİSİ**

Elif Yağmur KIZILIRMAK

Yüksek Lisans Tezi

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı**

Dr. Öğr. Üyesi Jale NAKTİYOK

2019

Her hakkı saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KÖMÜRÜN OKSİDASYONUNA KATKI MADDELERİNİN ETKİSİ

Elif Yağmur KIZILIRMAK

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı**

**ERZURUM
2019**

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü



TEZ ONAY FORMU

KÖMÜRÜN OKSİDASYONUNA KATKI MADDELERİNİN ETKİSİ

Dr. Öğr. Üyesi Jale NAKTİYOK danışmanlığında, Elif Yağmur KIZILIRMAK tarafından hazırlanan bu çalışma, 13/06/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı'nda yüksek lisans tezi olarak ~~oybirliği~~ ~~oy~~ ~~çokluğu~~ (3./3) ile kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Abdulkadir ÖZEL

İmza :

Üye : Doç. Dr. Rüzan GULİYEV

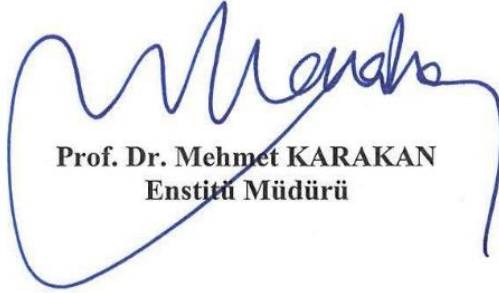
İmza :

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Jale Naktiyok

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu'nun 27.06/2019 tarih ve ..26....../..78..... nolu kararı ile onaylanmıştır.


Prof. Dr. Mehmet KARAKAN
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildiriş, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KÖMÜRÜN OKSİDASYONUNA KATKI MADDELERİNİN ETKİSİ

Elif Yağmur KIZILIRMAK

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Jale NAKTİYOK

Bu çalışmada bazı katkı maddelerinin kömürün yanma performansı üzerine etkileri incelenmiştir. Bunun için Tavşanlı bölgesinden elde edilen kömür örnekleri belirli oranlarda CaCO_3 ve MgO ile karıştırılmıştır. Ayrıca kömürün mevcut mineral yapısının yanma performansı üzerine etkisini belirlemek için kömür demineralize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar orjinal kömürün yanma performansı ile karşılaştırılmıştır. Hazırlanan örneklerin yanma reaktivitesini belirlemek için izotermal olmayan termogravimetrik analiz kullanılmıştır. Bu deneyler, eş zamanlı TG-DTG/DSC termogravimetrik analiz cihazında gerçekleştirilmiştir. Yanma işleminde Ortega ve Master-Plot yöntemleri kullanılarak örneklerin aktivasyon enerjileri ve yanma mekanizmaları belirlenmiştir. Kömürün mevcut mineral türlerinin, CaCO_3 ve MgO gibi katkı maddelerinin kömürün yanma reaktivitesi üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu gözlenmiştir. Kömürdeki mineral türlerinin, kömürün yanma reaktivitesine güçlü bir katalitik etki uyguladığı yani demineralize örneklerin, orijinal kömürden daha az reaktif olduğu anlaşılmıştır. %10'luk CaCO_3 ilavesinin kömürün yanması üzerinde geciktirici, %10'luk MgO ' in ise hızlandırıcı etkilerinin olduğu yanma profillerinden ve aktivasyon enerjilerinden anlaşılmıştır.

2019, 84 sayfa

Anahtar Kelimeler: Kömür, demineralizasyon, katkı maddeleri, TGA-DTG/DSC, Kinetik analiz

ABSTRACT

Master Thesis

THE EFFECT OF ADDITIVES ON OXIDATION OF COAL

Elif Yağmur KIZILIRMAK

Ataturk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering
Process and Reactor Design

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Jale NAKTİYOK

In this study, the effect of some additives on combustion performance of coal was examined. For this, coal samples derived from Tavşanlı region were mixed with CaCO_3 and MgO in specific amounts. Moreover, it was demineralized to determine the coal's mineral structure on combustion performance coal. The obtained results were compared with the burning performance of original coal. Non-isothermal thermogravimetric analysis (TGA) was used to state the burning reactivity of the prepared samples. These experiments were carried out at simultaneous TG-DTG/DSC thermogravimetric analysis apparatus. In the kinetics analysis, the activation energy and combustion mechanisms of the samples were determined by using Ortega and Master-Plot methods. It was observed that the coal's mineral structure and the additives such as CaCO_3 and MgO have considerable effects on the combustion reactivity of the coal. It was understood that mineral types in coal act a strong catalytic effect on the coal's combustion reactivity. That is, demineralized samples are less reactive than the original coal. It was determined that 10% CaCO_3 addition has 'heat sink' effect on coal's combustion process whereas 10% MgO has 'accelerator' effect when their combustion profiles and activation energy were examined.

2019, 84 pages

Keywords: Coal, Demineralization, Additives materials, TGA-DTG/DSC, Kinetic analysis

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca danışmanlığımı yürüten, çalışmalarımda desteğini esirgemeyip her konuda yardımcı olan ve tezin ortaya çıkmasında büyük emeği ve katkısı olan hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Jale NAKTİYOK'a ve değerli bilgilerini bizden esirgemeyen her zaman bizlerle paylaşan Sayın Prof. Dr. A. Kadir ÖZER'e ve Sayın Prof. Dr. M. Şahin GÜLABOĞLU'na, lisans ve yüksek lisans eğitimimde her konuda destek olan hocam ve ablam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Eda KELEŞ GÜNER'e ve bugünlere gelmemi sağlayan, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen her konuda her zamanda yanımda olan başta annem ve babam olmak üzere canım aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Elif Yağmur KIZILIRMAK

Mayıs, 2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Kömür.....	3
2.2. Kömürün Oluşumu	3
2.3. Kömürün Oksidasyonu.....	6
2.4. Kömürün Sınıflandırılması.....	10
2.4.1. Kömür türleri	11
2.5. Kömürlerin Kullanımını Belirleyen Önemli Özellikleri	12
2.5.1. Nem	13
2.5.2. Uçucu madde	13
2.5.3. Kül	13
2.5.4. Sabit Karbon.....	14
2.5.5. Kömürün kullanımı ve teknolojisi.....	14
2.6. Kömürün Kullanım Alanları	15
2.6.1. Enerji sektörü (Termik santral)	18
2.6.2. Çimento sektörü	18
2.6.3. Şeker sektörü	19
2.6.4. Toprak sektörü.....	19
2.6.5. Isınma sektörü	19
2.6.6. Diğer sektörler	20
2.7. Kömür Üretimi ve Tüketimi	20
2.7.1. Dünya kömür kaynak rezervlerinin dağılımı.....	21
2.7.2. Türkiye kömür kaynak rezervlerinin dağılımı.....	22

2.8. Kömürün Verimli Yanması	24
2.9. Termogravimetrik Analiz Ölçüm Metotları	32
2.10. Katı-Hal Bozunma Kinetiği.....	33
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	39
3.1. Kömür.....	39
3.2. Örneklerin Hazırlanması	40
3.3. Çalışmada Kullanılan Cihazlar.....	41
3.3.1. X ışını kırınım cihazı (X-Ray Difraktometre).....	41
3.3.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	41
3.3.3. Termal analiz cihazı	41
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	43
4.1. Kömürün XRD analizi.....	43
4.2. Kömürün SEM Analizi.....	44
4.3. Termogravimetrik Analiz (Kömürün Yanma Profili)	45
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	77
KAYNAKLAR	80
ÖZGEÇMİŞ	85

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

%	Yüzde
µg	Microgram
µm	Micrometre
µW	Microwatt
dk	Dakika
Ea	Aktivasyon enerjisi
kcal/kg	Spesifik ısı kapasitesi
kg	Kilogram
mg	Miligram
°C	Santigrat derece
s	Saniye
T	Sıcaklık (°C)

Kısaltmalar

SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TGA	Termogravimetrik Analiz
XRD	X Işını Kırınım Yöntemi
DTG	Diferansiyel Termogravimetri
DSC	Diferansiyel Taramalı kalorimetre
ASTM	American Society of Testing Materials

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Kömürün oluşum süreci.....	4
Şekil 2.2. Kömürün Oluşumu	5
Şekil 2.3. Kömür oksidasyon sürecinde oluşan temel olayların bir gösterimi.....	7
Şekil 2.4. Kömürün oksitlenme mekanizması ve oksijen adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi	8
Şekil 2.5. Kömürün mevcut kullanımı	15
Şekil 2.6. Dünya birincil enerji arzının kaynaklara göre dağılımı 2017	16
Şekil 2.7. 2013 Yılı Ekim ayı sonu itibarı ile elektrik enerjisi üretiminin birincil enerji kaynaklarına göre dağılımı (%).....	17
Şekil 2.8. Türkiye birincil enerji üretiminin kaynaklara dağılımı	21
Şekil 2.9. Dünya kömür kaynak rezervlerinin kömür türü bazında dağılımı.....	22
Şekil 2.10. Türkiye toplam kömür kaynak rezervinin kömür türüne göre dağılımı	23
Şekil 3.1. NETZSCH STA 409 PC Luxx eş zamanlı termal analizör	42
Şekil 4.1. Tavşanlı kömürünün XRD sonuçları	43
Şekil 4.2. Tavşanlı kömürünün SEM fotoğrafları.....	44
Şekil 4.3. Tavşanlı kömürünün 10°C/dak'lık ısıtma hızında hava atmosferinde a)TG b)DTG ve c)DSC grafikleri (Naktiyok 2018)	46
Şekil 4.4. Demineralize edilmiş olan Tavşanlı kömürün farklı ısıtma hızlarında elde edilen a)TG b)DTG ve c)DSC grafikleri.....	49
Şekil 4.5. 10°C/dak ısıtma hızında farklı oranlarda ilave edilmiş CaCO ₃ -kömür karışımlarının a)TG, b) DTG ve c) DSC profilleri	54
Şekil 4.6. %10 CaCO ₃ 'lı Tavşanlı kömürün farklı ısıtma hızlarında elde edilen a)TG b)DTG ve c) DSC profilleri	57
Şekil 4.7. 10°C/min ısıtma hızında farklı oranlarda ilave edilmiş MgO-kömür karışımlarının a)TG, b) DTG ve c) DSC profilleri	60
Şekil 4.8. %10 MgO'li Tavşanlı kömürün farklı ısıtma hızlarında elde edilen a)TG b)DTG ve c)DSC profilleri	62

Şekil 4.9. Demineralize edilmiş kömür, orijinal kömür, MgO-kömür ve CaCO ₃ -kömür örnekleri için 10°C/dak ısıtma hızında elde edilen DTG profilleri.....	64
Şekil 4.10. Demineralize edilmiş kömür, orijinal kömür, CaCO ₃ -kömür ve MgO-kömür örnekleri için 10°C/dak ısıtma hızında elde edilen DSC profilleri.....	65
Şekil 4.11. Demineralize edilmiş kömür için farklı $g(\alpha)$ reaksiyon modelleri için α 'ya karşılık teorik Master-plot $g(\alpha)/g(0.5)$ değerleri	69
Şekil 4.12. %10 CaCO ₃ -kömür karışımı için farklı $g(\alpha)$ reaksiyon modelleri için α 'ya karşılık teorik Master-plot $g(\alpha)/g(0.5)$ değerleri	73
Şekil 4.13. %10 MgO-kömür karışımı için farklı $g(\alpha)$ reaksiyon modelleri için α 'ya karşılık teorik Master-plot $g(\alpha)/g(0.5)$ değerleri	76

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Uluslararası Genel Kömür Sınıflaması	10
Çizelge 2.2. Kömürlerin belirleyici özellikleri	11
Çizelge 2.3. Türkiye’de linyit rezervlerinin bölgesel dağılımı ve ortalama kimyasal özellikleri	12
Çizelge 2.4. Mevcut politikalar senaryosu.....	18
Çizelge 2.5. Yıllara göre dünyada kömür üretimi (bin ton).....	20
Çizelge 2.6. Türkiye’nin önemli linyit sahaları ve kaynak rezerv miktarları	23
Çizelge 2.7. Katı-hal bozunma reaksiyonları için mekanizmalar	38
Çizelge 3.1. Tavşanlı kömürünün elementel ve kimyasal analizi (havada kurutulmuş örnek)	39
Çizelge 4.1. Demineralize kömür ve orijinal kömürün TG-DTG profillerinden elde edilen Tsh, Tig, T _{pik} -mak, and Tb-out sıcaklıkları	51
Çizelge 4.2. %10 CaCO ₃ ’lı kömür ile orijinal kömürün TG-DTG profillerinden elde edilen Tsh, Tig, T _{pik} -mak, and Tb-out sıcaklıkları	58
Çizelge 4.3. %10 MgO’li kömür ile orijinal kömürün farklı hızlarda TG-DTG profillerinden elde edilen Tsh, Tig, T _{pik} -mak, and Tb-out sıcaklıkları	63
Çizelge 4.4. Demineralize edilmiş kömür için çeşitli ısıtma hızlarında farklı katı hal mekanizmaları için elde edilen aktivasyon enerjileri	68
Çizelge 4.5. %10 CaCO ₃ ’lı kömür için çeşitli ısıtma hızlarında farklı katı hal mekanizmaları için elde edilen aktivasyon enerjileri	71
Çizelge 4.6. %10 MgO’li kömür için çeşitli ısıtma hızlarında farklı katı hal mekanizmaları için elde edilen aktivasyon enerjileri	75

1. GİRİŞ

Hızlı nüfus artışı, gelişmekte olan endüstrinin enerji talebi sınırlı kaynaklarla karşılanamamakta enerji üretimi ile tüketimi arasındaki fark giderek artmaktadır. Günümüzde sahip olduğumuz teknolojik gelişmeleri ve fırsatları korumak için doğrudan ve dolaylı olarak enerji tüketimi zorunludur. İhtiyacımız olan enerjinin çoğu fosil yakıtlardan, gerisi ise nükleer ve yenilenebilir enerji kaynaklarından sağlanmaktadır. (Yıldızbilir 2006).

Kömür, fosil kökenli tortul bir kayaç olup en önemli enerji kaynaklarından birisidir ve uzun süre birincil enerji kaynağı olmaya devam edecektir. Günümüzde diğer enerji kaynakları kısmen kömürün yerini alsa da, kömür en çok rezervi olan bir yakıt olduğu için uzun yıllar insanlığın ihtiyacını karşılayacak ve bilim insanlarının çalışmalarında yer alacaktır (Türkiye 13. Kömür Kongresi Bildiriler Kitabı)

Kömür, Türkiye'de de birincil enerji kaynağıdır ve düşük karbonlu kömürler bu enerji kaynağının büyük bir bölümünü oluşturmaktadır. Bu nedenle, düşük dereceli kömürlerin etkin kullanımı Türkiye’de çok önemlidir. Düşük karbonlu kömürlerin temsilcisi olan linyit, dünyada pek çok alanda önemli bir enerji kaynağıdır (linyit sektör raporu, 2015).

Dünyada kömür stoğu, belirli bir süre enerji sektörünün ihtiyacını karşılamak için yeterlidir, ancak sürekli olarak tükenmektedir. Bu nedenle kömür kaynaklarının temiz, verimli ve güvenli kullanımı enerji arzının dönüştürülmesi için büyük önem taşımaktadır (Wang *et al.* 2017; Chavda and Mahanwar 2018). Aynı zamanda üretilen enerjinin daha faydalı olması için kaynakların daha iyi bir şekilde kullanılması, işletilmesi ve depolanması gerekmektedir.

Kömürün temiz ve verimli yani daha etkin bir şekilde kullanılabilmesi için pek çok metot araştırılmış ve geliştirilmiştir. Doğrudan kömür kullanımındaki bazı sorunlar nedeniyle kömürün iyileştirilmesi ve modifikasyonu üzerine araştırmalara ve kömürün özelliklerini

geliştirmeye yardımcı olabilecek bir dizi çalışmaya öncelik verilmiştir (Khatami and Levendis 2016). Bu çalışmalara oksijen-hava oranı, kömür partikül boyutu, farklı kömür karışımlarının hazırlanması ve katalitik yanma örnek olarak gösterilebilir.

Temiz kömür kullanımını desteklemek için kazanların ve ilgili cihazların performansını ve verimliliğini artırmak da önemlidir. Kömüre katkı maddeleri ilave etmek bu verimliliği artırmanın yollarından biridir (Khatami and Levendis 2016). Özellikle, fırınlarda yanma sonrası oluşan kül birikimi ciddi operasyon problemlerini ortaya koymaktadır. Bu durumun etkilerini azaltmaya çalışmak ve aynı zamanda çevreye karşı daha duyarlı davranmak adına kömürde bulunan kül yapıcı maddelerin (mineral maddelerin) yanma davranışına etkilerinin bilinmesi gerekir

Hem geleneksel hem de gelecekteki yanma teknolojilerine uygun olarak farklı ham madde yakıtlarının çeşitli çalışma koşullarında yanma davranışları hakkında kapsamlı bir anlayış gerekmektedir. Bu amaçla doğrudan kömür kullanımındaki bazı sorunlar nedeniyle kömürün iyileştirilmesi ve modifikasyonu üzerine araştırmalara, kömürün özelliklerini geliştirmeye yardımcı olabilecek kömür katkı maddesi kullanımına öncelik verilmiştir.

Bu çalışmada, kömürün yanma davranışı üzerine MgO ve CaCO₃ ilavesinin etkileri incelenecektir. Ayrıca kömür içinde bulunan mineral maddenin uzaklaştırılmasının yanma profilini nasıl etkilediği de bu çalışmada ele alınacaktır. Hazırlanan örneklerin yanma profillerinin hızlı, güvenilir ve tekrar edilebilir bir metot olan TGA yöntemiyle belirlenmesi bu konuda yapılacak olan çalışmalara ivme kazandıracaktır. Farklı özellikte hazırlanan örneklerin yanma proseslerinin kinetik analizi yine termal analiz cihazından elde edilen verilerden faydalanarak gerçekleştirilecektir. Katkı malzemelerinin (CaCO₃ ve MgO) ve demineralize olmuş kömürün yüksek sıcaklıkta yanma prosesinde sağlayacağı olumlu yada olumsuz etkileri belirlemek bu araştırmanın amaçları arasındadır.

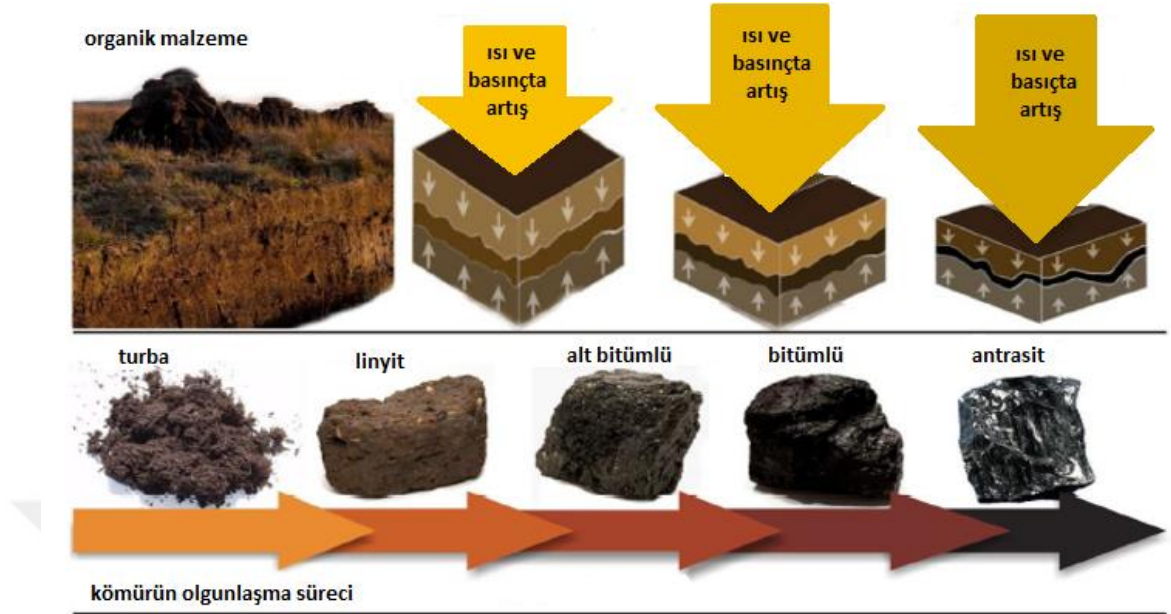
2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Kömür

Kömür, eski zamanlardan beri bulunan düşük maliyetle temin edilen yakıt ve ısı kaynağı olarak kullanılmasından dolayı yararlanılan önemli bir enerji kaynağıdır. Kömür dünyada genelinde 50'den fazla ülkede çıkarılmaktadır. Kömür, diğer fosil esaslı yakıtlar gibi (petrol ve doğalgaz) dünyanın belli bir yerinde çıkarılmayıp hemen hemen her yerinde yaygın bulunmaktadır. Kömür saklanması ve taşınması açısından oldukça güvenilir bir enerjidir. Günümüzde temiz kömür teknolojileri konusuna önem verilmekte ve böylelikle çevrenin kirletilmemesi yoluna gidilmektedir.

2.2. Kömürün Oluşumu

Tortul bir kayaç olan kömür, fosil kaynaklı yakıtların en önemlilerinden birisini oluşturur. Kömür; hayvanların, ağaçların ve toprağın (Şekil 2.1) birikimi ve sıkışması yoluyla insanlık tarihinden önce dünyanın birincil çağında oluşan taşlaşmış karbon matristir. Bu süre içinde yüksek basınç ve sıcaklığın etkisiyle kimyasal yapısında önemli değişikliklere neden olan fiziksel süreçlere maruz kalmıştır (Avila 2012).



Şekil 2.1. Kömürün oluşum süreci

Kömür, uygun koşullarda bataklıklarda bozunmamış ve çürümeden kalan bitkisel kalıntı birikimlerinin biyokimyasal ve fiziksel etki ile zamanla değişimi sonucu oluşan bir enerji dönüşümüdür.

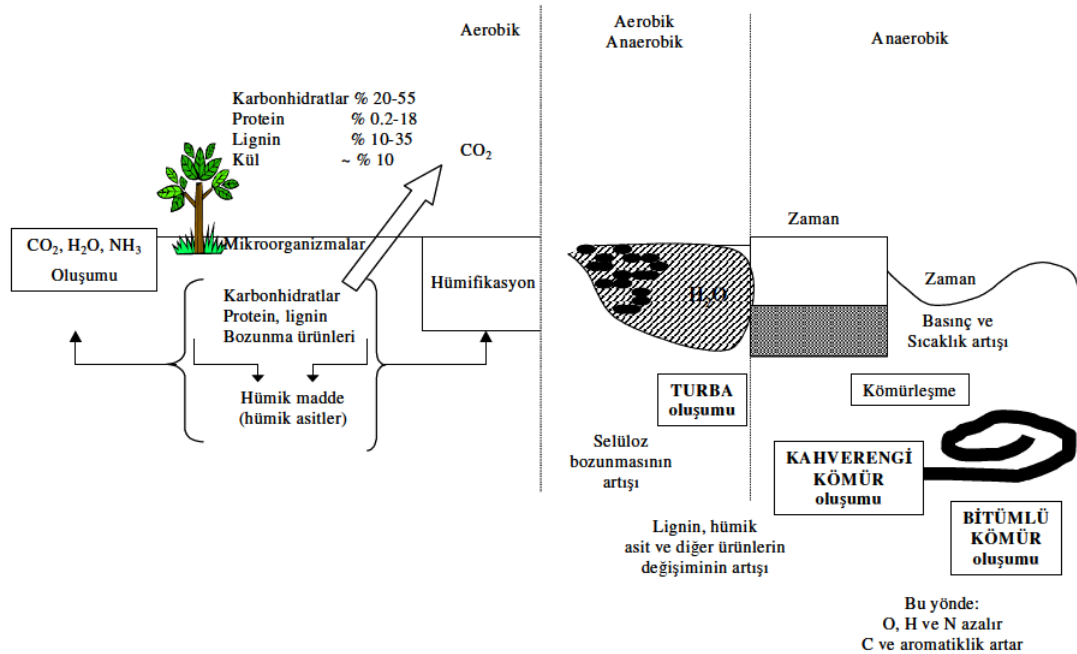
Kömürü oluşturan elementler hidrojen, karbon, oksijen ve az olmakla beraber bir miktarda kükürt ve azottur. Bununla beraber ana element karbondur. Kömürün linyitten antrasite kadar olgunlaşmasıyla zaman içinde meydana geldiği değişim derecesi kömürleşme olarak adlandırılır. Kömürleşmenin kömürün fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerinde çok önemli bir rolü vardır ve bu durum kömür rankı olarak karşımıza çıkmaktadır. En az karbonlu olanlardan en çok karbonlu olanlara kadar olan kömürler linyit, alt bitümlü, bitümlü ve antrasit olarak sıralanırlar (Raymond 2015).

Kömürleşmeyi sağlayan başlıca ana kaynaklar; yüzeysel sulardan, havadan veya bitkilerden alınan CO_2 'dir. Bitkiler hava ve sudaki CO_2 'in önemli bir bölümünü özümleyerek, yaşamları için gerekli olanları yapılarında tutarlar, kalıntılar solunum yoluyla geriye döner. CO_2 'in suda çözünen bölümü, organik tortularda ve karbonatlı kayalarda birikir. Bunların başkalaşması neticesinde yeniden çevrime katılır. Bitkilerin yapısında bulunan

selülozlar ($C_6H_{10}O_5$) ve linyinler ($C_{30}H_{34}O_{11}$) kömür oluşumunda ana rolü oynamaktadır. Vaks ve reçineler kömürleşme esnasında probitüminaları oluşturmaktadır (Şaban 2008).

Karbonizasyon sürecinin en genç bitki kökenli tabakaları turbalardır. Turbaların daha üst karbonizasyona girebilmesi ve bunların kömür rezervlerine geçebilmesi için çok uzun bir aşamanın geçmesi ve aynı zamanda hava oksidasyonunu engelleyecek yeterli kalınlıktaki tabakalar ile kaplanması gerekir. Aksi takdirde, bitkisel atıklar havadaki serbest oksijenle parçalanır ve turba yerine CO_2 ile H_2O meydana gelir. Turba oluşumunda depolanan organik maddenin yanında oksijen ile bozunmasına engel olacak kil ve silt gibi inorganik maddelerini de içinde barındırır. Kömürüne oluşum şeması Şekil 2.2’de gösterilmektedir.

Şekilde de görüldüğü gibi bitkiler; karbonhidratlar, glikositler, tanninler, pigmentler, asitler ve onların tuzları (yağlar ve bal mumu gibi), reçineler, protein ve enzimler gibi önemli organik bileşiklerden oluşurlar. Turbalıkta çöken organik madde, bakteri aktivitesi, hidroliz, oksidasyon ve indirgenme işlemlerinden oluşan biyokimyasal süreçlere tabi olurlar. Bu oluşum esnasında, ilk olarak hümitik asit oluşur. Hümitik asitler zamanla asidik özelliklerini kaybederler ve böylece hüminler meydana gelir.



Şekil 2.2. Kömürün Oluşumu (Ateşok 2004; Eser 2011).

Hümin ve bozunma süreci devam eden maddelere (odun) turba denilmektedir. Bataklıkta yetişen bitkiler, bataklıktaki organik sedimantasyonu sağlamalarının yanı sıra, bataklığı da korurlar. Bataklıkta bulunan su miktarı, turba oluşumunda etkili bir faktördür. Bataklık kurursa aşırı oksitlenmeden dolayı turba oluşumu zorlaşır. Su derinliği çok olursa, organik çamur veya kömür olmayan çökelti turba yerine çökelecektir. Turba bataklığının çeşitli yerlerinde; su seviyesi, tuzluluk ve temel kaya türüne bağlı olarak, farklı bitki toplulukları ve farklı özellikte turbalar meydana gelir. Turba, jeolojik ve kimyasal etkilerle linyit, bitümlü kömür ve antrasite dönüştürülür (Ateşok 2004). Kömürleşmenin ikinci aşamasında mikrobiyal aktivite izlenmez. Bu aşamadan sonra sert kahverengi kömürün (alt bitümlü kömür) bozunması çok hızlı meydana gelir. Kömürde önemli değişimlerin meydana geldiği bu aşamada, kömürün altındaki ve üzerindeki diğer tortul kayalarda hemen hemen hiçbir önemli mineralojik / kimyasal bir süreç meydana gelmez. Kömürleşme sürecinde organik yapıların mineral yapılardan daha çok sıcaklık ve basınca karşı daha duyarlı olduklarını görülmektedir.

Linyit ve alt bitümlü kömürler, tipik olarak daha yumuşak, donuk, toprak gibi görünen kırılğan malzemelerdir. Yüksek nem seviyeleri ve düşük karbon içeriğinden dolayı düşük enerji içeriğine sahiptirler (Raymond 2015).

Linyit karmaşık bir yapıya sahiptir ve temel olarak üç boyutludur makromoleküler ağlar, nispeten küçük çeşitli organik moleküller ve inorganik malzemeler. Endüstriyel işlem sırasında linyitin oksijenle reaksiyonu kendiliğinden ısınmaya ve ardından kömür madenlerinde kendiliğinden yanmaya neden olabilir bu durum ciddi güvenlik sorunlarına ve mülk kayıplarına neden olur (Wang 2017).

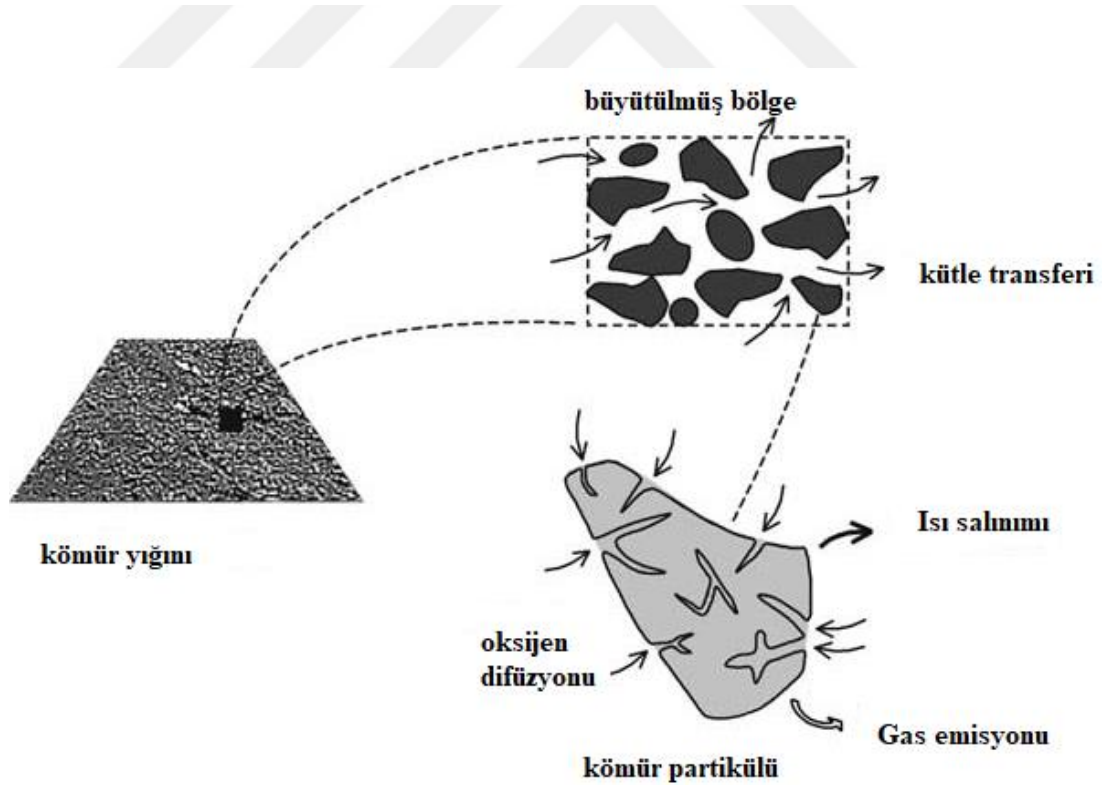
2.3. Kömürün Oksidasyonu

Kömürün havadaki oksijenle temas ettiği anda kömür oksidasyonu gerçekleşir. Pratik durumlarda, hava ve kendiliğinden ısınma, havaya maruz kalan kömürde, depolanan ve taşınan kömürde ve ayrıca terkedilmiş madenlerde kalan kömürde ve madencilik işlemlerinden ve kömür hazırlama işlemlerinden kaynaklanan atık dökümlerinde ortaya

çıkılmaktadır. Düşük sıcaklıklarda kömür oksidasyonu, dört basamakta oluşan karmaşık bir süreçtir (Wang *et al.* 2003).

- Kömür parçacıklarının yüzeylerine oksijen taşınımı (bir parçacığı çevreleyen filme konvektif kütle transferi, ardından filmde difüzyif kütle transferi)
- Kömür gözeneklerine O_2 taşınımı (gözenek difüzyonu)
- Kömür ve O_2 arasındaki kimyasal etkileşim
- Gaz ürünlerin oluşumu ve ısı salınımı (Şekil 2.3)

Bu durumun karmaşıklığı, kömürün bileşimlerinin çeşitliliği ve özelliklerinin yanı sıra gözenekli yapısı ile arttırılmıştır. Kömür ve O_2 molekülleri arasındaki kimyasal etkileşimler kömür parçacıklarının dış yüzeyinde ve kömür gözenekleri içerisinde meydana gelir. Genellikle kömür gözeneklerinin yüzeyinde baskın şekilde görülür.



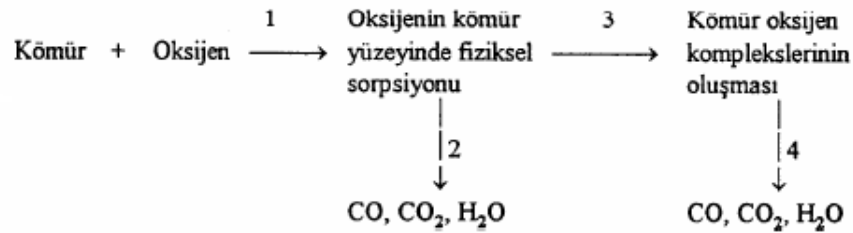
Şekil 2.3. Kömür oksidasyon sürecinde oluşan temel olayların bir gösterimi (Wang *et al.* 2003)

Oksijen (oksidan) ile kömürün (yakıt) buluşmasının sonucunda kömür kütlesi içinde sıcaklık artmaya ve kömür kendiliğinden ısınmaya başlar.



Bu olay sonucunda açığa çıkan ısı, çevre atmosfer tarafından uzaklaştırılmaz ise o zaman kömür kütlesi içinde sıcaklık artışı devam edecektir. Buna düşük sıcaklık oksidasyonu ya da kendiliğinden ısınma olayı denir. Maden ocaklarında, açığa çıkan ısı ortamdan uzaklaştırılır ve oksidasyon, yavaş bir şekilde ve herhangi bir tutuşma tehlikesi olmadan devam etmektedir. Sıcaklık arttıkça, ortamdaki oksijen oksidasyon hızı artar ve kömürün sıcaklığı yükselir. Kömürün ateşleme sıcaklığına (kritik sıcaklık) ulaşıldığında, yanma meydana gelir. Kendiliğinden yanma her kömür ocağında eşit yaygınlıkta görülen bir olay değildir. Her kömür ocağında yangın olmasa bile oksidasyon olayı söz konusudur. Oksidasyonun başlangıcından, duyu organları tarafından ilk yangın belirtilerin tespit edilmesine kadar geçen süre ‘inkübasyon süresi’ olarak adlandırılır. Bu süre herhangi bir belirti göstermeden birkaç saat veya hafta sürebilir.

Sıcaklık	-200 °C	-5 °C	40 °C
Adsorpsiyon	Fiziksel Adsorpsiyon	⇒ Kimyasal Adsorpsiyon	⇒ Kimyasal Reaksiyon



Şekil 2.4. Kömürün oksitlenme mekanizması ve oksijen adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (Kaymakçı 1998)

Kömürün kendiliğinden tutuşması, sadece dış atmosfer ortamında değil aynı zamanda yeraltı kömür stoklarında, açık madenlerde ve ulaşım araçlarında da görülebilen

ekzotermik bir reaksiyondur. Kömürün sıcaklığı ekzotermik iç reaksiyonlar nedeniyle artmaya başlar ve yüksek sıcaklıklara hızlandırır ve son olarak tutuşma gerçekleşir kendi kendini ısıtma devam eder. Kömür serbest oksijen ile reaksiyona girer, CO, CO₂ ve su buharı gibi gazlar yayar, biriken ısı açık ateşe neden olur (Şekil 2.4) (Huggins *et al.* 1989; Adamski 2003).

Kendiliğinden tutuşma olayı özellikle istenmeyen çok tehlikeli bir durumdur. Oluşacak tüm tehlikeli durumlar bir tarafa kömürün kalitesi bu durumdan fazlasıyla etkilenecektir. Kendiliğinden ısınma ve tutuşma olayından en çok düşük ranklı özellikle linyit ve alt bitümlü kömürler antrasit ve bitümlü kömürlere göre daha fazla etkilenmektedirler (Pis *et al.* 1996).

Kendiliğinden ısınmanın bir sonucu olarak oluşan kendiliğinden tutuşma olayının sonucunda çıkan yangınlar, ciddi insan ve maddi kayıplarına yol açabilen kazaların kaynağı olabilmektedir. Kendiliğinden yanma olayından dolayı büyük rezervlerin terk edilmesi yanında gazlı ocaklarda oluşabilen patlamalar, iş güvenliğinin tehlikeye sokmaktadır (Didari 1986).

Kendiliğinden yanma olayını azaltmak ve bu durumu önlemek için literatürde yapılmış çok sayıda çalışma bulunmaktadır (Itay *et al.* 1989; Rosema *et al.* 2001; Wang *et al.* 2003; Falcon and Keyser 2001; Myles and Glasser 2005a, 2005b). Özellikle kömür yapısının (kömür kompozisyonu, nem, partikül büyüklüğü, yüzey alanı ve mineral içeriği) kendiliğinden yanma olayına etkileri incelenmektedir.

Kendiliğinden ısınma, kendiliğinden tutuşma olayının başlangıcı olduğu için özellikle kömürlerin bu eğilimlerinin belirlenmesi çok önemlidir (Naktiyok 2018).

Kömürler aynı ölçüde kendiliğinden ısınmaya karşı duyarlı değildir. Bir kömürün kimyasal ve fiziksel özellikleri oksidasyon sürecinde önemli bir rol oynar. Literatürde açıklandığı gibi, oksijeni tutma eğilimi, hızı kömürün karbon içeriğindeki artışla (kömür

rank) azalma meydana gelmektedir. Yani kömürdeki C oranı arttıkça havadaki oksijene karşı ilgisi azalmaktadır (Coward 1957; Pis 1996).

Kendiliğinden yanma ile etkin bir şekilde mücadele edebilmek için kendiliğinden yanmaya yatkın damarların birli sınıflandırılmaya tabi tutularak önlemlerin alınması oldukça önemlidir. Bu yatkınlığı belirlemek için çeşitli metotlar ortaya konulmuştur.

2.4. Kömürün Sınıflandırılması

Kömürün sınıflandırılmasında aynı zamanda kalitesinin belirlenmesinde fiziksel ve kimyasal özellikler son derece önemlidir. Kullanım amaçlarına göre farklı tipte kömürlerin uluslararası sınıflandırılmasında; koklaşma, uçucu madde miktarı, kalori değeri, sabit karbon değeri ve kekleşme özelliklerine göre sert ve kahverengi kömürler olmak üzere iki farklı grupta incelenirler:

- a) Sert Kömürler: Nemli ve külsüz 5700 Kcal/Kg''ın üzerinde kalorifik değerdedir. Uçucu madde içeriği, kalorifik değer ve koklaşma özelliklerine göre alt sınıflara ayrılırlar.
- b) Kahverengi Kömürler: Nemli ve külsüz bazda 5700 Kcal/Kg''ın altında ısı değere sahiptirler.

Çizelge 2.1'de Uluslararası Genel Kömür Sınıflaması ait veriler sunulmaktadır.

Çizelge 2.1. Uluslararası Genel Kömür Sınıflaması (DPT 2001)

SERT KÖMÜRLER	KAHVERENGİ KÖMÜRLER
1. Koklaşabilir kömürler (Yüksek fırınlarda kullanıma uygun kok üretimine izin veren kalitede)	3. Alt bitümlü kömürler 4.165-5.700 kcal/kg, topaklaşma özelliği göstermez.
2. Koklaşmayan kömürler a) Bitümlü Kömürler b) Antrasit	4. Linyit 4.165 kcal/kg topaklaşma özelliği göstermez.

2.4.1. Kömür türleri

Kömürleşme ortamındaki basınç ve sıcaklıktaki artış nedeniyle, yapısındaki su ve uçucular azalır, karbon içeriği ve ısı değeri artar. Kömür; turba, linyit, alt bitümlü kömür, bitümlü kömür (sert kömür), antrasit, grafit gibi türlerden oluşur. Kömürleşme esnasında, metamorfik yoğunluğu (basınç ve sıcaklık etkisi), karbon yüzdesi ve kalori içeriği artar, bununla beraber su ve uçucu maddeler azalır. Ek olarak, kömürün sertliği artar ve tozlaşma azalır. Genel sınıflandırmadaki kömürlerin özellikleri Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Kömürlerin belirleyici özellikleri

Linyit	Alt Bitümlü Kömürler	Bitümlü Kömürler	Antrasit
Kahverengi	Siyah	Koyu Siyah	Parlak siyah
Kırılgan, çubuk halinde ufalanma	Oksidasyon veya kurutma sonucunda ince toz halinde ufalanma	Bloksu kırılma	Merceksi kırılma
Masif odunsu veya üniform kilsli doku	Masif	Bantlı ve kompakt	Sert ve dayanıklı
4610 kcal/kg	4610-6930 kcal/kg	5390- 7700 kcal/kg	Isıl Değeri ≥ 7000 kcal/kg
Uçucu madde miktarı ve nem içeriği yüksek	Bitümlü kömürlerden daha yüksek	Düşük	Düşük
Düşük sabit karbon içeriği	Bitümlü kömürden düşük	Düşük	Düşük

Çizelge 2.3. Türkiye’de linyit rezervlerinin bölgesel dağılımı ve ortalama kimyasal özellikleri

Bölgeler	Rezerv (Milyar Ton)	Nem (%)	Kükürt (%)	Kül (%)	Isıl Değeri (Kcal/kg)
Kuzey Batı Anadolu Bölgesi (Kütahya- Balıkesir- Bursa- Manisa- Çanakkale)	1.8	20	1.70	20	3500
Güney Orta Anadolu Bölgesi (Adana-Kahraman Maraş)	3.7	50	2.00	20	1200
İç Anadolu Bölgesi (Ankara- Çankırı- Çorum- Yozgat- Sivas)	1.4	30	3.20	25	2500
Güney Batı Anadolu Bölgesi (Aydın-Muğla-Denizli-Isparta- Burdur-Afyon)	0.9	30	2.00	20	2500
Trakya Bölgesi (Tekirdağ-Edirne-Kırklareli- İstanbul)	0.35	30	3.00	30	2500
Doğu Anadolu Bölgesi (Bingöl- Erzurum- Erzincan- Van)	0.15	20	1.20	21	2500
Toplam	8.3	36.5	2.10		2330

2.5. Kömürlerin Kullanımını Belirleyen Önemli Özellikleri

Kömürlerin Fiziksel Özellikleri: Kömürün yapısında bulunan inorganik madde ve nem oranına bağlı olarak yoğunlukları 1,1–2,2 gr/ cm³ arasındadır. Porozite (gözeneklilik), değeri %3-25 arasında ve kömürleşme derecesine bağlı olarak değişmektedir (www.tki.gov.tr 2009).

Kömürlerin Kimyasal Özellikleri: Kalori (ısı), kaba ve elementel analizler kömürlerin kalitesini belirlemektedir. Kaba analizler; nem, uçucu madde, kül ve sabit (fixed) karbon analizleridir. Elementel analizler ise kömürde bulunan C, H, N, S ve O elementlerinin belirlenmesinden oluşur (www.tki.gov.tr 2009).

2.5.1. Nem

Kömürde bulunan nem miktarı çok önemli bir parametredir. Maden ocağı çıkışıındaki kömüre ait olan nem miktarı, karbonizasyon oranı arttıkça düşer.

Kömürde nem üç şekilde bulunur.

- Bünye nemi
- Kaba nem
- Hidrat suyu

Fiziksel olarak kömüre bağlı olan su adsorpsiyon ve kılcal kuvvetlerle meydana gelir bu kömürdeki bünye nemini oluşturur. Kömür yüzeyinde, yüzey nemi diye bilinen su, kömürün üzerindeki boşlukları doldurur. Molekül suyu veya hidrat suyu kömüre kimyasal olarak bağlanmıştır (Çekiç 2015).

2.5.2. Uçucu madde

Nem hariç yüksek sıcaklıkta çıkan organik veya inorganik maddeleridir. Uçucu madde tayini kömürün 900°C’de ve 7 dakika ısıtılmasıyla yapılır. Amerikan (ASTM) metotlarında ise bu analiz 950°C’de ısıtılır.

2.5.3. Kül

Kömürün yanmasıyla elde edilen kül, kömürde mevcut bulunan mineral maddelerdir. Kömür yandığı zaman yapıda bulunan mineral maddeler önemli değişimlere uğradıkları için mineral madde ve kül, hem nitel hem de nicel olarak birbirine benzememektedir. Kömür yandığı zaman mineral maddede hidrat suyu kaybolur, karbonatlar parçalanır. Ayrıca sülfürler de parçalanarak alkali metal klorürler uçucu duruma gelir. Kömürün yanmasıyla meydana gelen metal oksitler, organik ve piridik kökürdün bir kısmını kökürt

trioksit olarak tutar, fakat sıcaklık yüksek olursa oksitler, silikatlar ve serbest silika tepkimeye girerek yeni bileşikler oluştururlar (Çekiç 2015).

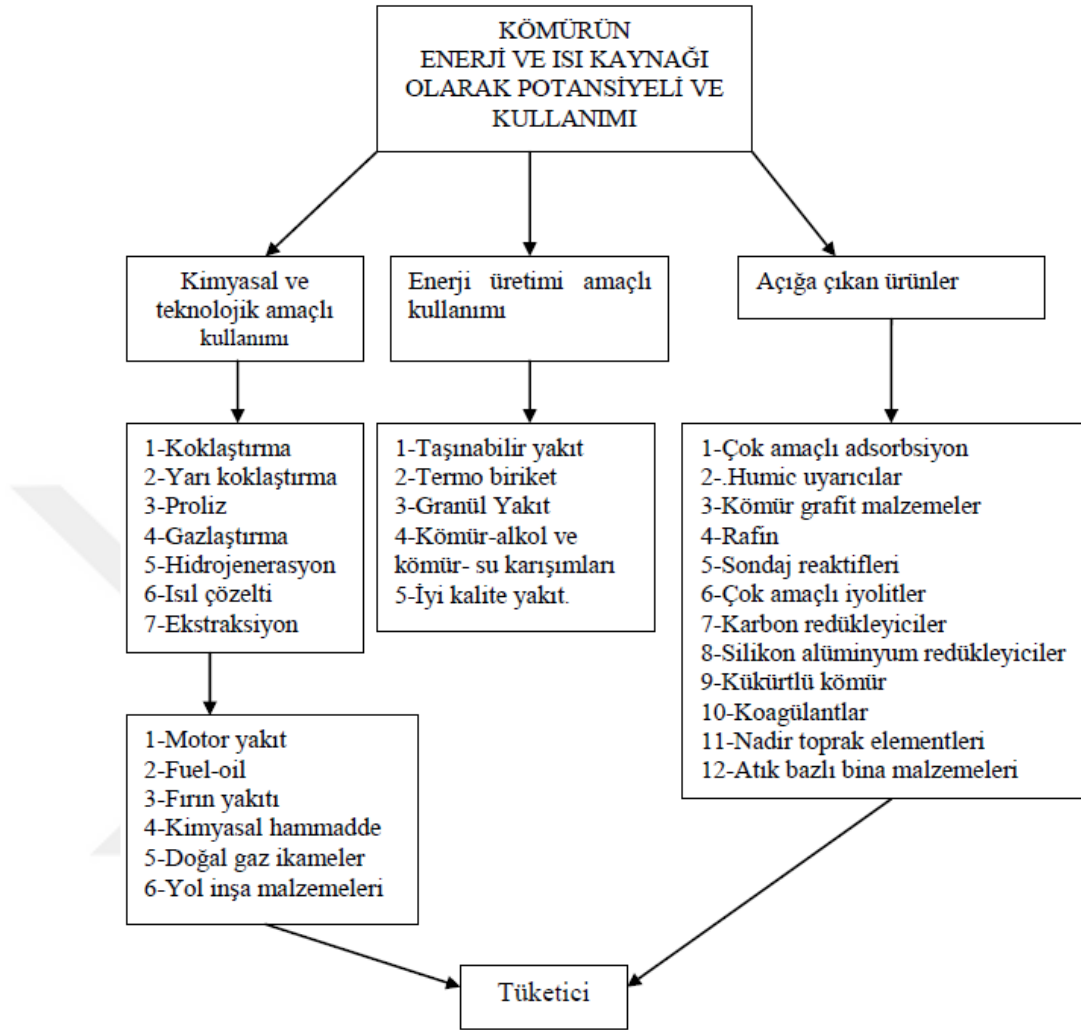
2.5.4. Sabit Karbon

Kömürde mevcut bulunan uçucu maddeler ayrıldıktan sonra geriye karbonlu kısım kalır. Elde edilen bu yapıda kömürün organik bileşiklerinin bozunma kalıntıları bulunur ve az miktarda N, S, H ve O bulundurur. Koklaşma özelliğinin en önemli göstergesi sabit karbondur fakat bu değer direk olarak bulunamaz (Ocakoglu 2015). Linyit kömürü Türkiye'de en fazla bulunan kömür çeşididir. Bunun nedeni ise Türkiye'nin bulunduğu toprak parçasının genç olmasıdır. Ülkemizdeki linyit kaynaklarının %46'sı Afşin-Elbistan bulunur. Zonguldak ve yakınında ise taş kömürü rezervleri bulunur. Zonguldak Havzası'nda toplam taşkömürü rezervi 1,30 milyar ton olarak belirlenmiştir.

2.5.5. Kömürün kullanımı ve teknolojisi

Kömür, coğrafi olarak iyi dağılmış ekonomik, güvenilir ve bol miktarda bulunan bir doğal kaynaktır. Şu anda dünya çapında elektrik üretimi için kullanılan en büyük ve tek enerji kaynağıdır ve toplam küresel enerji üretim kapasitesinin yaklaşık olarak %40'ını sağlamaktadır (Mohalik 2016).

Kömürün kullanımı çok çeşitlidir ve her toplumda önemli bir paya sahiptir. Günümüzde çoğunlukla enerji kaynağı görülen kömür, gelişmiş ülkelerde kimya, boya, ilaç, gübre, plastik gibi önemli endüstriyel alanlarda hammadde sıfatıyla yerini alır. Kömür, termik santralde elektrik enerjisi üretiminde, konutlarda, sanayide, ulaşımda, ısınma amaçlarıyla kullanılır. Bununla birlikte, birçok ürün kömürden asilasyon ve teknolojik metotlarla elde edilebilir. Bu metotlardan bazıları; koklaştırma, sıvılaştırma ve gazlaştırma işlemidir. Şekil 2.5'de kömürün mevcut kullanımını özetlemektedir.



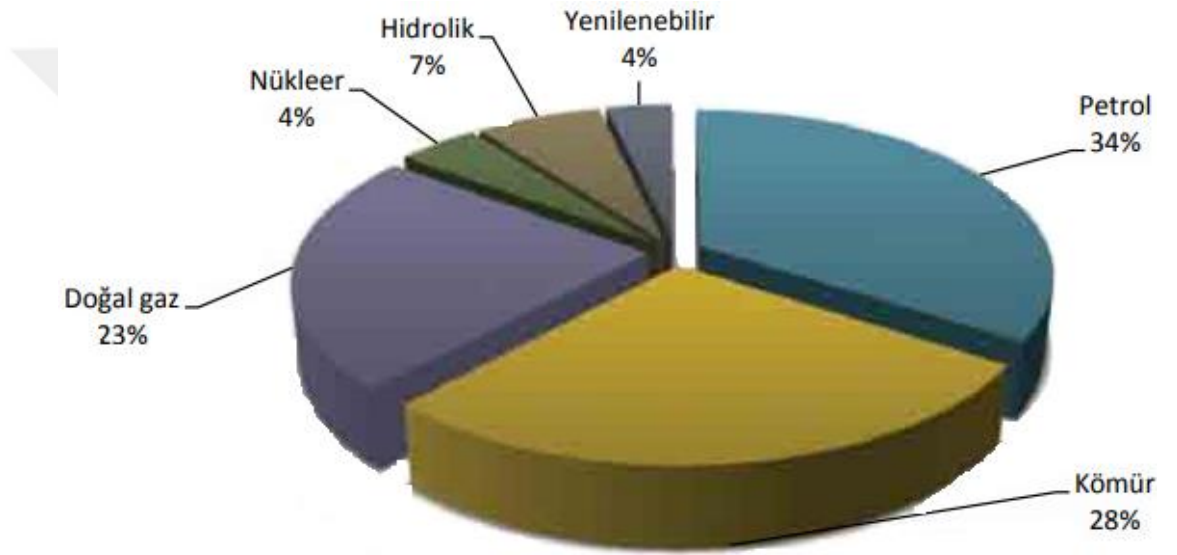
Şekil 2.5. Kömürün mevcut kullanımı

2.6. Kömürün Kullanım Alanları

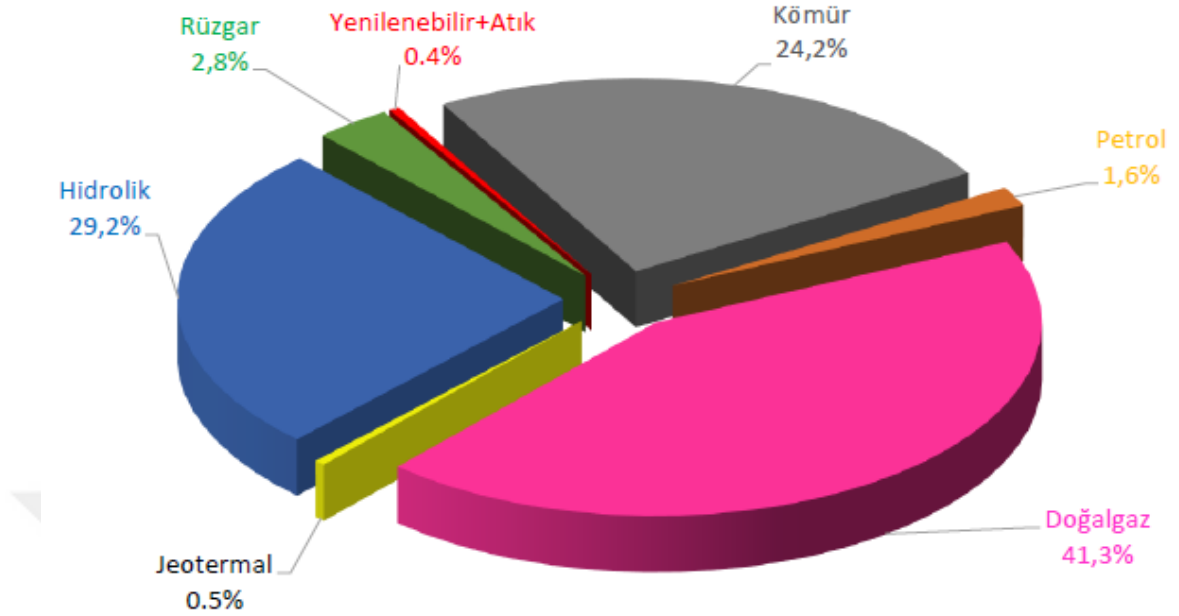
Kömür, dünya enerji ihtiyacının yaklaşık olarak %28'sini sağlar. Ülkemizin elektrik üretiminde kullandığı kaynaklar, doğal gaz, kömür ve yenilenebilir enerji kaynaklarıdır.

Şekil 2.7'de görüleceği gibi elektrik üretiminin yaklaşık olarak %24,2'si kömürden sağlanmaktadır. Türkiye, oldukça düşük kaliteli linyit kaynaklarına sahiptir ve bu kömürlerin de ekonomik anlamda kullanılması planlanmaktadır (Kök *et al.* 2007; Tahmesabi 2013; www.tbmm.gov.tr/dokumanlar/2014).

Dünya’da 1973-2017 yılları arasında petrol miktarı %46,2’den %34’e inerken, doğalgazın %16’dan %23’e, nükleer enerjinin %0,9’dan %4’e ve yenilenebilir enerji kaynakları ise %1,9’dan %4’e çıkmıştır. Bu yıllarda kömür miktarı 3,5 puan yükselişle %24,5’den %28 seviyesine gelmiştir. 2000-2017 yılları arasındaki en önemli durum kömürün toplam enerji arzındaki payı olmuştur. Bu zaman aralığında petrol %36,5’den %34’e, nükleer enerji %6,7’den %4’e doğru azalırken, doğalgaz %20,6’dan %23’e artmış kömür %23,1’den %28 seviyesine yükselmiştir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Dünya birincil enerji arzının kaynaklara göre dağılımı 2017



Şekil 2.7. 2013 Yılı Ekim ayı sonu itibarı ile elektrik enerjisi üretiminin birincil enerji kaynaklarına göre dağılımı (%)

Ülkemizde linyit üretimi; üç ana sektörün taleplerini karşılamayı amaçlamaktadır. Bunlar; Enerji Sektörü (Termik Santral), Sanayi Sektörü ve Isıtma Sektörüdür. 2007 yılından beri linyit üretiminin yarısına yakını Türkiye Kömür işletmeciliği tarafından karşılanmaktadır. Linyit tüketiminde birinci sırada %76 ile termik santraller bulunmaktadır. Bunu %10 oranında sanayi ve %14 oranında ısınma sektörü alır.

Dünya elektrik üretiminin yaklaşık %40'ı kömürden sağlanmaktadır. Petrol ve doğalgaz rezervlerimizin az olmasından dolayı kömürün popülaritesi giderek artmaktadır. Yalnızca diğer enerji kaynaklarına göre rezervin büyüklüğünün yanında,

- Kömür yataklarının yurdumuzun çeşitli bölgelerine dağılması
- Ekonomik, bölgesel ve kültürel kalkınmaya çok önemli etkide bulunması,
- İşletilmesi nedeniyle ortaya çıkan katma değer,
- Elektrik enerjisi üretiminde kw/h başına ucuz hammadde olması
- Emniyetli taşınma

gibi faktörler, kömürü ülkemizin en önemli enerji kaynağı haline getirmektedir.

Uluslararası Enerji Ajansı, günümüz enerji politikalarının gelecekte de fazla değişmeyeceği düşüncesiyle, kömürün, dünya enerji bileşimi içindeki belirleyici konumunun en azından 25 yıl içinde de değişmeyeceğini belirtmektedir. Çizelge 2.4'te Uluslararası Enerji Ajansı tarafından hazırlanan 2017-2040 dönemine ait enerji kaynakları için 'Mevcut Politikalar Senaryosu' verilmiştir.

Çizelge 2.4. Mevcut politikalar senaryosu

Dönem	Petrol	Kömür	Doğalgaz	Nükleer	Yenilenebilir ve diğerleri
2017-2025	2,8	16,9	11,2	45	74,5
2025-2040	13,7	22,2	34,5	19,3	28,7
2017-2040	16,9	42,8	49,5	73	124,7

2.6.1. Enerji sektörü (Termik santral)

Kamuya ait linyit sahaları için projelerin yıllık toplam tüvenan üretim kapasitesi 78.735 milyon ton'dur. TKİ'nin tüvenan bazda proje kapasitesi 46.150 milyon ton, satılabilir linyit bazında proje kapasitesi 41 milyon ton'dur. Bu satılabilir kapasitenin 34.035 milyon tonu 4209 MW kurulu gücündeki termik santrallere, 6.73 milyon tonu ise ısınma ve sanayi sektörüne yöneliktir.

2.6.2. Çimento sektörü

Ülkemizde kurulu 60 çimento fabrikası, 2008 yılı değerleriyle 51.43 milyon ton çimento üretimi yapmıştır (TÇMB). Sektörde yakıt olarak; petrokok, ithal taşkömürü, ithal ve yerli linyit, az miktarda fuel-oil ve doğalgaz kullanılmakta olup, maliyetin %30'unu yakıtlar oluşturmaktadır. Kullanılan petrokok'un kalori değeri 7500 kcal/kg, ithal taşkömürün 6300 kcal/kg, yerli taşkömürün 6000 kcal/kg, yerli linyitin 3500-4500 kcal/kg'dır.

Sektörün yıllık yakıt ihtiyacı, 5000 kcal/kg ve %3 kükürt içerikli kömür bazında 6.5 milyon tondur. Çimento fabrikalarında yakıtlar çeşitli oranlarda karıştırılarak, linyit ise 2000 kalori ile 4500 kalori arasında kullanılabilir.

2.6.3. Şeker sektörü

Ülkemizde, kömürü yakıt olarak kullanan 21 adet toplamda ise 30 adet Şeker Fabrikası vardır. Kömür kullanılan fabrikalarda ısı değeri düşük (2.200-3.800 kcal/kg) ve yüksek (4.000-4.500 ve üzeri) olmak üzere iki tip kömür ile ihtiyaç karşılanmaktadır. Bu fabrikaların yıllık linyit ihtiyaçları ortalama 900.000 ton olarak belirlenmiştir

2.6.4. Toprak sektörü

Ülkemizde 600 civarında tuğla ve kiremit fabrikasının bulunduğu, bunlardan bir çoğunun tuğla, bazılarının ise hem tuğla hem kiremit üretimi yaptığı biliniyor. İnşaat sektöründeki gelişmelere bağlı olarak üretim kapasitelerinde artma veya azalma olmaktadır. Türkiye'deki toprak sanayide yakıt olarak 3.000-4.000 kcal/kg ısı değeri linyit kullanılır ve bir kaçı hariç pişirme fırınları bu değerlere göre kurulmuştur. Ancak, hava kirliliğinin yoğun olduğu bazı büyük şehirlerde doğalgaz kullanımına geçilmesi bekleniyor.

2.6.5. Isınma sektörü

Kaymakamlık ve Valilik makamlarından, 2003 yılında TKİ koordinatörlüğünde fakir ailelere yapılan kömür dağıtımı sırasında, elde edinilen istatistiksel verilere göre Ülkemizin ısınma sektöründeki kömür talebi yaklaşık olarak 14 milyon tondur. Ülkemizin 2008 yılı itibariyle yaklaşık olarak 17 milyon ton kömür ihtiyacı vardır. Bu kömür talebinin yaklaşık yarısı ithal edilerek, yarısı ise TKİ ve diğer yerli kömür üreticileri tarafından giderilmektedir. Isınma sektöründeki linyitin kullanımı, 1989 yılından günümüze kadar hızla artan ithal kömür ve son yıllarda kullanımı ve yayılımı oldukça genişleyen doğalgaz nedeniyle azalmıştır.

2.6.6. Diğer sektörler

Ülkenin büyüme hızına ve ekonomik gelişimine bağlı olarak orta ve küçük ölçekli sanayi işletmelerinin (tavuk, yağ, tekstil, tuz fabrikaları vb.) linyit gereksinimleri, artma eğilimi göstermektedir. Bununla birlikte, büyük şehirlerde kurulan bazı endüstriyel tesislerin çevresel düzenlemelerden dolayı doğal gazla geçme zorunluluğu göz önüne alındığında, bu sektör kapsamındaki işletmelerin kömür taleplerinin 2,5-3 milyon ton aralığında devam etmesi beklenmektedir.

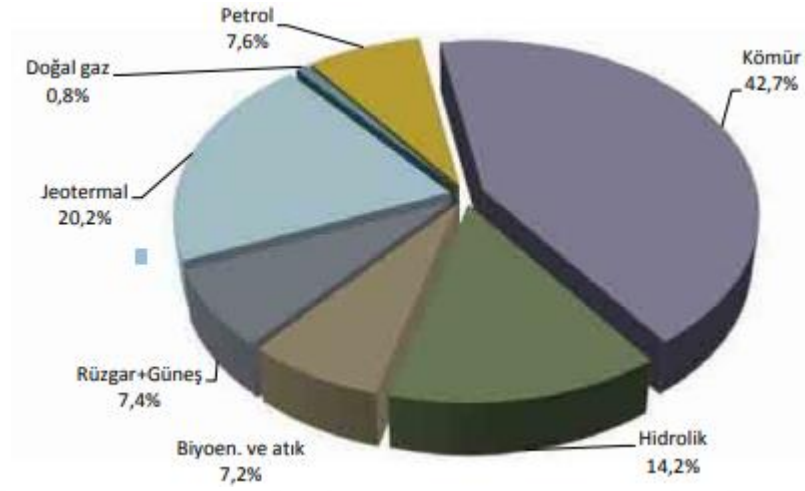
2.7. Kömür Üretimi ve Tüketimi

Kömür insanlık tarihinin belki de en çok kullanılan enerji kaynağıdır. Dünya’da rezervleri giderek azalsa da uzun yıllar boyunca enerji kaynağı olarak kullanılacaktır. Çizelge 2.5’de yıllara göre kömür üretimi görülmektedir.

Çizelge 2.5. Yıllara göre dünyada kömür üretimi (bin ton) (Türkiye Taşkömürü Kurumu 2017)

Yıllar	Taş Kömürü			Linyit
	Koklaşabilir	Termal	Toplam	
2008	793 776	5 000 191	5 793 967	964 797
2009	793 794	5 195 743	5 989 537	913 280
2010	861 000	5 437 300	6 298 300	861 000
2011	911 000	5 726 600	6 637 600	911 000
2012	987 226	5 918 430	6 905 656	888 803
2013	1 076 500	6 064 100	7 140 600	834 000
2014	1 107 600	6 006 200	7 113 800	815 900
2015	1 089 900	5 811 400	6 901 300	807 400

Türkiye’de birincil enerji üretiminde kaynak dağılımına bakıldığında %52,7 ile kömür kullanımının en büyük paya sahip olduğu görülmektedir (Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu, 2016). Son yıllarda biyokütle büyük bir atak yapıp payını %7,2’ye çıkarmıştır. Türkiye 2016 sonu itibarıyla toplamda 78 607 MW kurulu elektrik gücüne sahiptir. Kömüre dayalı santral kurulu gücü ise 17 316 MW olup toplam kurulu gücün %22’sine karşılık gelir.

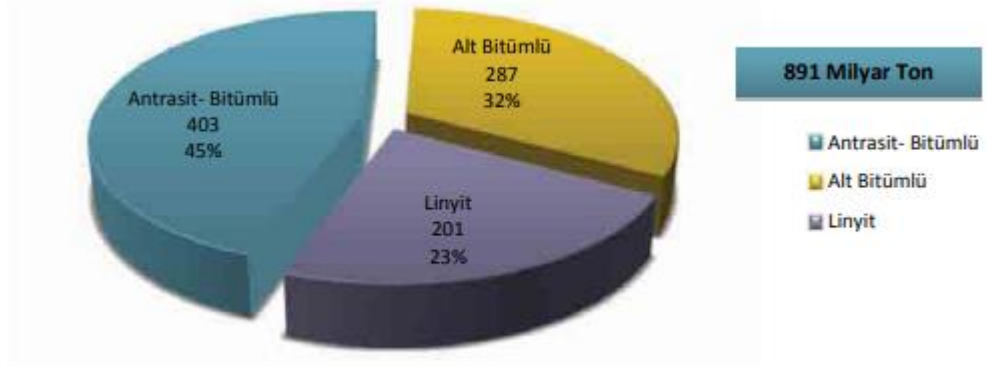


Şekil 2.8. Türkiye birincil enerji üretiminin kaynaklara dağılımı (TKİ 2017)

Son yıllarda kömürün kullanılmasından doğan her türlü olumsuz etkinin en az seviyeye indirmek için “Temiz kömür” çalışmaları hız kazanarak yürütülmektedir. Temiz kömür teknolojisi için yapılan çalışmalardan en önemlilerinden biri olan gazlaştırma ve sıvılaştırma teknolojisi son yıllarda ön plana çıkmaktadır. Gazlaştırma işleminde kullanılacak hammadde sadece kömürle sınırlı değildir, petro kok gibi petrol bazlı maddelerde, biokütle ve atıklar da gazlaştırma işlemine tabi tutulabilir. (Maden Mühendisleri Odası 2015)

2.7.1. Dünya kömür kaynak rezervlerinin dağılımı

Dünya Enerji Konseyi'nin araştırma bulgularına göre dünyada işletilebilir kömür rezervinin toplam 891 milyar ton olduğu görülmektedir. Söz konusu rezervin; 403 milyar tonunu antrasit ve bitümlü kömür oluşturur, 287 milyar tonu alt bitümlü kömür ve 201 milyar tonu ise linyit kategorisindedir. Tahmini rakamlar dünyanın toplam rezervinin 1.1 trilyon civarında olduğunu göstermektedir.



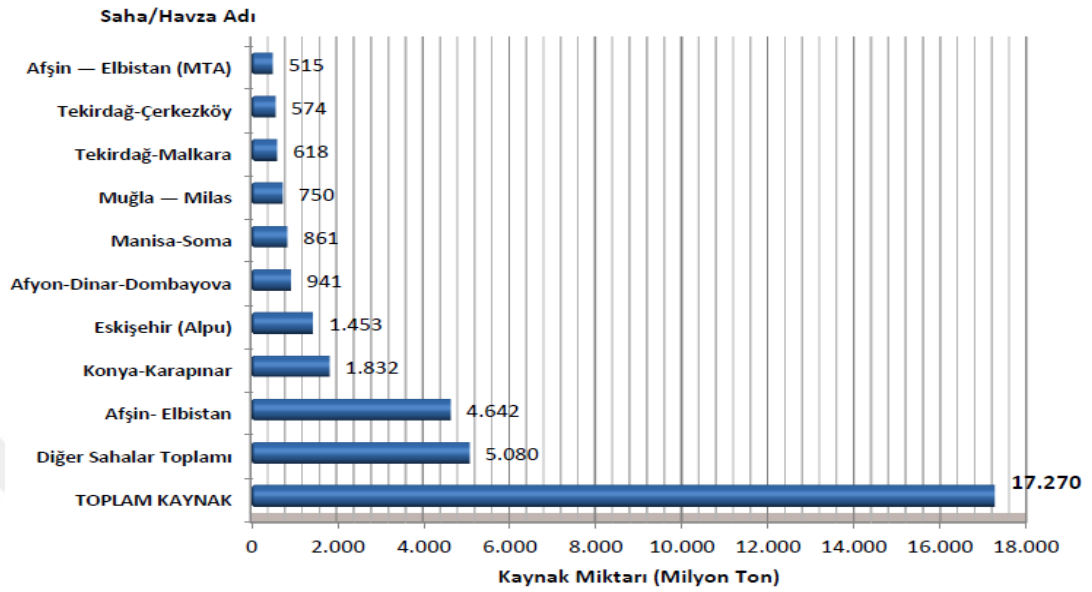
Şekil 2.9. Dünya kömür kaynak rezervlerinin kömür türü bazında dağılımı

2.7.2. Türkiye kömür kaynak rezervlerinin dağılımı

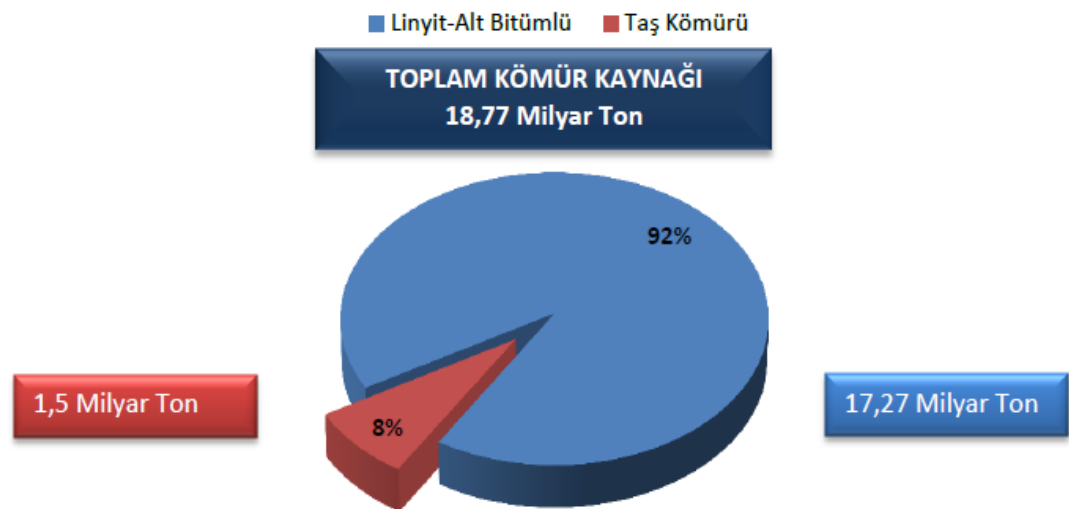
Rezerv ve üretim miktarları açısından ülkemiz linyitte dünya ölçeğinde orta seviyede taşkömüründe (antrasit) ise alt seviyede değerlendirilir. Ülkemizde toplam dünya linyit rezervlerinin %8,7'si, linyit ve alt bitümlü kömür rezervlerinin %3,6'sı ve antrasit dahil dünya kömür rezervlerinin yaklaşık olarak %2,1'i bulunmaktadır. Son yıllarda linyit kaynaklarındaki artışla birlikte ülkemizdeki linyit kaynağının yaklaşık olarak %29,5'i Afşin-Elbistan havzasında %10,5 Konya-Karapınar, %8,3 Eskişehir-Alpu, %5,4 Afyon-Dinar, %4,9 Manisa-Soma ve %4,3 Muğla-Mila' ta bulunmaktadır.

Ülkemizdeki en önemli taşkömürü kaynağı Zonguldak ve çevresinde bulunmaktadır. MTA'nın güncel mevcut raporlarına göre taş kömürü kaynağı 1,5 milyar ton'dur. Linyit, asfaltit ve taş kömürü içeren toplam kömür kaynağı 18,77 milyar ton'dur (MTA 2018). Ülkemiz kömür kaynaklarının henüz üçte birinin etüt ve fizibilite çalışmaları tamamlandığı için çok az bir kısmı rezerv olarak nitelendirilmektedir.

Çizelge 2.6. Türkiye'nin önemli linyit sahaları ve kaynak rezerv miktarları



Linyit/alt bitümlü kömür alanları ülkemizdeki tüm bölgelere yayılmıştır ve bu alanlardaki linyit/alt bitümlü kömürün ısı değerleri 1000-5000 kcal/kg arasında değişkenlik göstermektedir. Ülkemizdeki toplam linyit/alt bitümlü kömür rezervinin yaklaşık %68'i düşük kalorili olup %23,5'i 2000-3000 kcal/kg arasında, %5,1'i 3000-4000 kcal/kg arasında, %3,4'ü 4000 kcal/kg üzerinde ısı değere sahiptir. Bununla birlikte linyitlerimizin büyük bir kısmının ısı değeri düşüktür bu yüzden termik santrallerde kullanımı öne çıkmıştır.



Şekil 2.10. Türkiye toplam kömür kaynak rezervinin kömür türüne göre dağılımı

2.8. Kömürün Verimli Yanması

Kömürün katalitik yanması tam yanma işlemleri ve yanma sonrasında daha düşük miktarlarda çıkış gazlarındaki kirleticilerin oluşumundan dolayı oldukça fazla dikkat çekmektedir. Çeşitli kimyasal bileşenler özellikle alkali-metal, geçiş metalleri, toprak alkali gibi kimyasal bileşikler laboratuvar ölçeğinde araştırılmaktadır. Aynı zamanda termik santralleri, çimento fabrikaları ve sivil birçok alanda kullanılmaktadır. Kömürün yanma davranışının geliştirmek için yanma işleminden önce pulverize edilmiş kömürle bu katkı maddeleri ya da katalizörler doğrudan karıştırılarak sermaye maliyetlerinden tasarruf sağlanmaktadır.

Yanma davranışı üzerine katalitik etki birçok faktörden etkilenmektedir. Bunlar

- Kömür rankı
- Katkı maddesinin tipi
- Katkı maddesinin miktarı
- Yanma şartları

Literatürde yüksek ranklı kömürlerde bu etkinin daha iyi bir şekilde görülebileceği belirtilmektedir. Bu etki

linyit < bitümlü kömür < antrasit < grafit

şeklinde sıralanmaktadır. Fakat yüksek kül içerikli ve düşük ranklı kömürlerde de etkili sonuçlar elde edilmektedir (Ma 2006).

Liu (2002) yapılan çalışmada; doping maddelerinin SO₂ emisyonu üzerindeki katalitik etkilerini ve kömür yanma davranışını termogravimetrik analiz ile araştırmıştır. Tüm deneyler 20-30°C/dak ısıtma hızında 1000°C'ye kadar hava atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Doping maddeleri olarak NaCl, CaCl₂, FeCl₃, FeCl₂ ve Fe₂O₃

kullanılmıştır. Deneyisel sonuçlar, kömür içerisine eklenen maddelerden özellikle CaCl_2 'nin en etkili olduğu, SO_2 emisyonunu azalttığını göstermiştir. NaCl , CaCl_2 ve Fe_2O_3 'in SO_2 ve kömürdeki mineraller arasındaki reaksiyonları teşvik ederek kömür külü kükürt dioksit tutma kapasitesini arttırmaktadır. Böylece baca gazında SO_2 konsantrasyonu da azalmaktadır. Kömürün yanma davranışı üzerinde zayıf etkilerinin yanı sıra FeCl_3 ve FeCl_2 'nin kömür yanma davranışı üzerinde güçlü etkilere sahip olduğu gözlenmiştir. Yanmayı hızlandırarak oluşan kömürün tutuşmasını geliştirdiği, 300 ila 520°C arasındaki bölgede baca gazındaki SO_2 konsantrasyonunun arttırdığı gözlenirken yanma sırasında toplam SO_2 emisyon miktarını azaltmıştır. FeCl_3 ve FeCl_2 ile SO_2 emisyonunun düşürülmesi, esas olarak, yüksek sıcaklıklarda onlardan oluşturulan Fe_2O_3 'den kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

Pintana (2013) tarafından yapılan çalışmada, CaO içerikli Tayland linyitinin ısı davranışını ve yanma kinetiğini incelemiştir. Non-izotermal termogravimetrik yöntem ortam sıcaklığından 1300°C'ye kadar 10, 30 ve 50°C.dak⁻¹ ısıtma hızlarında oksijen ortamında uygulanmıştır. Kömürlerin termal ayrışması için aktivasyon enerjisi (E) için Flynn-Wall-Ozawa (FWO) ve Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) yöntemleri kullanılmıştır. Düşük (%14) ve yüksek (%42) CaO içeriğine sahip linyitlerde farklı termal bozunma davranışları gözlenmiştir. KAS yöntemiyle karşılaştırıldığında, tüm dönüşümler için FWO yöntemi ile daha yüksek E değerler elde edilmiştir. Yüksek CaO 'li linyitinin düşük CaO 'li kömürden daha yüksek aktivasyon enerjisine sahip olduğu gözlenmiştir.

Hu *et al.* (2018) tarafından yapılan çalışmada, Fe_2O_3 , CaO ve MnO_2 'nin kömür-kömür karışımlarının yanma karakteristikleri ve kinetiği üzerindeki etkileri, termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) kullanılarak araştırılmıştır. Sonuçlar katalizörlerin, kömür karışımlarının yanma karakteristikleri üzerinde, özellikle kömür-kömür harmanlarının yanma döneminin ilk döneminde olumlu etkileri olduğunu göstermiştir. Katalizör ilavesiyle (kütlece %1.5), uçucu madde salınımının arttığı ve tutuşma noktasını düşüğü ve yanmanın düşük sıcaklıklara kaydığı gözlenmiştir. Ayrıca iki kinetik modelin (R_2 ve F_1) yanma süreçlerinin farklı aşamalarında kinetik

parametrelerin hesaplanması için yürütücü kuvvet olduğu da belirlenmiştir. Sonuç olarak, Fe_2O_3 veya CaO ilavesiyle, ana yanma bölgesine ait aktivasyon enerjisi sırasıyla 86.0 kJ/mol' den 76.92 kJ/mol ve 75.12 kJ/mol' e düştüğü belirlenmiştir.

Tang *et al.* (2015) tarafından yapılan çalışmada, kömürün kendiliğinden yanması üzerine inorganik klorürlerin (sodyum klorür, magnezyum klorür, potasyum klorür, kalsiyum klorür ve çinko klorür) etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışmada düşük sıcaklıklarda (323K ila 453K) kömür oksitleme gaz ürünlerinin analizi, kömürdeki inorganik klor varlığının O_2 tüketimini ve CO ve CO_2 oluşumunu önemli ölçüde azalttığını göstermiştir. Ham kömür ve klor yüklü kömür örnekleri, aynı deney koşulları altında 36 saat süreyle oksitlenmiştir. İncelemede kullanılan beş reaktiften magnezyum klorür, kömürün düşük sıcaklık oksidasyonu üzerinde en iyi engelleyici etkiye sahiptir. İnorganik klorürün, düşük sıcaklık oksidasyon prosesinde metil, metilen ve hidroksi gruplarının oksidasyonunu inhibe edebileceği sonucuna varılmıştır. Ayrıca kömürün yüksek klor içeriğine sahip olması halinde kömürün kendiliğinden yanmasının önleneyeceği de belirtilmiştir.

Pan (1988) tarafından yapılan çalışmada, kalsiyum klorür ve kalsiyum asetatın linyit kömürü ve kömürün bozunma hızına etkisi hem piroliz hem de yanma koşulları altında incelenmiştir. Deneyler düşük ($20^\circ\text{C}/\text{dak}$) ve orta ($2100^\circ\text{C}/\text{dak}$) ısıtma hızlarında termogravimetrik analizde gerçekleştirilmiştir. 10^5 Nm^{-2} azot atmosferinde hem kalsiyum klorür hem de kalsiyum asetat, parçalanmış kömür miktarını hafifçe azaltmıştır. Bununla birlikte, kalsiyum asetatın inhibe edici etkisinin numune büyüklüğüne ve paketleme yoğunluğuna bağlı olduğu da görülmüştür. Oksijen varlığında, kömüre kalsiyum klorür ilavesinin düşük sıcaklıklarda klorür ve yüksek sıcaklıklarda kalsiyumun katalitik rolüne bağlı iki zıt etki yarattığı gözlenmiştir. Ayrıca, katkı maddelerinin görünür aktivasyon enerjisini azalttığı ve linyit kömürünün ısı reaksiyonunu arttırdığı belirtilmiştir.

Smith *et al.* (1988) tarafından yapılan çalışmada, kendiliğinden ısınma sıcaklıkları, adyabatik bir fırında çok sayıda katkı maddesi ile kömür karışımları hazırlanarak belirlenmeye çalışılmıştır. Ayrıca kömürün kendiliğinden ısınmasını engellemek için

ilave edilen bu katkı maddelerinin etkileri de belirlenmiştir. NaNO_3 , CaCO_3 ve NaCl 'ün en etkili özelliklere sahip katkı maddeleri olarak bulunmuştur. Ancak NaNO_3 'ün yüksek sıcaklıklarda kömür ile ekzotermik reaksiyonundan dolayı pratik bir inhibitör olarak kabul edilemeyeceği de belirtilmektedir.

Saha (2012) tarafından demir ve nikel oksit eşliğinde düşük küllü Victoria kahverengi kömürünün azot, hava, CO_2 , buhar gibi yanma ve gazlaştırma atmosferlerinde TGA cihazında çoklu redoks deneyleri yapılmıştır. Ayrıca; yüksek kül linyiti, Victoria kahverengi kömürü ile performansını karşılaştırmak için yakıt olarak kullanılmıştır. Sonuçlarda çoklu oksitlerin oksijen taşıyıcısı olarak iyi bir performans sergiledikleri görülmüştür. Bununla birlikte, gaz yakıtı eldesinde iyi bir oksijen taşıyıcı olan NiO , çoklu döngüler üzerinde azalan reaktivite göstermiştir. Her iki metal oksidin de farklı deney koşulları altında 400°C 'ye kadar indirgeme reaksiyonunu başlatabildiği gözlenmiştir. Fe_2O_3 , tek bir döngü işleminde, her iki gaz (CO_2 ve buhar) bileşimi altında, % 90'dan daha yüksek bir kömür yanma yüzdesi göstermiştir. Kül ve Fe_2O_3 parçacıkları arasında hiçbir yığılma gözlenmemiştir. Fe_2O_3 kütlelerinde herhangi bir azalma ise olmamıştır.

Bununla birlikte, deneyler, döngü başına NiO oksijen taşıyıcısının %4.4-7.5 ağırlık kaybına işaret etmektedir. Termodinamik tahminler aynı zamanda olmasa da ağırlık kaybını gösterir. NiO 'nun ulaştığı maksimum kömür yüzdesi oranı, tek döngüde %77'dir. Ancak CO_2 ortamında 5. döngüde yanma yüzdeleri Fe_2O_3 ve NiO için sırasıyla %89 ve %67 olarak hesaplanmıştır.

Wang (2017) tarafından yapılan çalışmada, Çin-Shengli linyitinin alkali-oksijen oksidasyonu (AOO), kendiliğinden yanma eğilimini engellemesi ile AOO'nun yapılar üzerindeki etkileri ve yanma özellikleri araştırılmıştır. Farklı koşullar altında AOO ile muamele edilmiş linyit yapıları XRD, Raman, XPS ve FTIR ile karakterize edilmiştir. Numunelerin yanma karakteristikleri, termogravimetrik analiz ve sabit yataklı yakma ile incelenmiştir. Sonuçlar, AOO muamelesinin sıcaklığının, kristalit yapıları ve linyitin yanma karakteristikleri üzerinde önemli etkiye sahip olduğunu ortaya çıkarmıştır. AOO ön işleminden sonra, linyit içindeki benzen halkası iskelet yapıları belirgin bir değişiklik

göstermemiştir, ancak aromatik çekirdek üzerindeki alifatik yan zincirlerin miktarları azalmıştır.

Barraza-Burgos (2015) tarafından yapılan çalışmada, kömür karışımlarının termogravimetrik özellikleri ve piroliz kinetiği, oda sıcaklığından 850°C'ye kadar, 20°C/dak ısıtma hızında termogravimetrik analiz cihazı kullanılarak araştırılmıştır. Orijinal kömür örnekleri üç Kolombiya bölgesinden elde edilmiştir. Kömür karışımı örnekleri (%50-50 w/w) bu üç bölgenin orijinal kömüründen elde edilmiştir. Termogravimetri (TG) ile elde edilen kömürlerin ağırlık kaybı eğrileri farklı eğilimler göstermiştir. Bunlar kömür moleküler yapıları farklı kimyasal bağlara sahip olduğu için piroliz davranışlarının benzer olmadığını gösterebilir. Ek olarak, TG verisinden faydalanarak kinetik analiz gerçekleştirilmiştir. Analizde, kömür ve kömür karışımlarının pirolizininin tek bir kimyasal reaksiyonun olduğu varsayılmıştır. Piroliz sırasında kömürler ve kömür harmanları arasındaki katkı etkisini belirlemek için bir Sinerji Aktivasyon Enerjisi Oranı (SAER) tanımlanmıştır. Elde edilen sonuçlar CUN-VAL kömür karışımının SAER'inin üniteye yakın olduğunu ve bu karışımın katkı maddesi davranışına sahip olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte, ANT-VAL kömür karışımının SAER'i, bir kereden daha düşüktür, buna karşın ANT-CUN kömür harmanı, birinden daha yüksektir. VAL ve CUN kömürlerinin, ANT kömürüyle harmanlandıklarında katkı maddesi olmayan bir reaksiyona sahip olabileceği gözlenmiştir.

Rafiq *et al.* (2016) yapılan çalışmada, piroliz sıcaklığının biyokömür özellikleri üzerindeki etkisini incelemiş ve karbon tutma ve enerji üretimi için uygunluğunu değerlendirmiştir. Biyokömür, 300, 400 ve 500°C'de yavaş yavaş piroliz kullanarak ve 2 saatlik bekleme süresiyle mısır kalıntılarından üretilmiştir. Deneysel biyokömürler, element analizi, BET, FTIR, TGA/DTA, NMR (C-13) ile karakterize edilmiştir. Sonuçlar, mısır kalıntısı biyokömürünün karbon içeriğinin artan piroliz sıcaklıkları ile %45.5'ten %64.5'e yükseldiğini göstermektedir. FTIR ve NMR (C-13) ile belirlenen biyokömürdeki aromatik karbon konsantrasyonundaki artışla birleştiğinde, H:C ve O:C oranlarında ve aynı zamanda uçucu madde miktarında azalma, 500°C'de daha yüksek bir biyo-karbon stabilitesi göstermiştir. Mısır kalıntılarının 500°C'de piroliz olduğu 10.12 MJ/kg termal

enerji sağlayabileceği tahmin edilmiştir. Piroliz, bu nedenle karbon negatif, enerji pozitif ve toprak değişik faydaları ile potansiyel bir teknoloji senaryosu kazanılmıştır.

Topal (2000) tarafından yapılan çalışmada, evlerin ısıtmak için kullanılan soba ve kazanlarda çeşitli tür ve özelliklerdeki kömürler orijinal ve kireç ilave edilerek deneysel olarak incelenmiştir. Yani kireç ilave edilerek kömürün yakma yanma ve emisyon davranışları incelenmiştir. Soba için kullanılacak kömüre 1,00–3,15 mm boyutunda ve Ca/S oranı 2 olacak şekilde kireç ilave edilmiştir. Çalışmada Tunçbilek ve Soma linyitleri ile İthal taşkömürü kullanılmıştır. Yanma ve soba verimleri her üç kömür için yaklaşık sabit kalırken SO₂ tutma verimleri sırasıyla Tunçbilek, Soma ve İthal kömür için %49,1 %42,5 ve %28,2 olarak bulunmuştur. Belirlene kireç oranının kömüre eklenmesiyle sobanın yanma veriminde düşüşe neden olmadan linyitlerde yaklaşık %50 civarında SO₂ tutma sağlanmıştır.

Naktiyok (2018) tarafından yapılan çalışmada, Tavşanlı (Türkiye) kömürünün kendiliğinden ısınma eğilimi, termal analiz ile incelenmiştir. Hava atmosferinde elde edilen TG-DTG ve DSC-DDSC grafikleri kömürün yanma davranışını ve kendi kendine ısınma sıcaklığını (T_{sh}) belirlemek için 25 ile 800°C arasında kullanılmıştır. Kendinden ısınma sıcaklığı değişirken kömürün partikül büyüklüğüne ve ısıtma oranlarına bakılmıştır. Ayrıca, ana yanma bölgesinin kinetik parametreleri; hava atmosferinde, izotermal olamayan ısıtma koşullarında, farklı ısıtma oranlarında (1, 2.5, 5 ve 10°Cdak⁻¹) 25-800°C sıcaklık aralığında elde edilmiştir. Aktivasyon enerjisi, ön-üstel faktör ve reaksiyon mekanizması KAS, FWO, Coats-Redfern ve Master-Plot yöntemleri kullanılarak hesaplanmıştır. Kömürün oksidasyon sürecinin birinci mertebeden [F₁:ln (1-α)] mekanizma ile kontrol edildiği sonucuna varılmıştır.

Slovak *et al.* (2012) yapılan çalışmada, CaCl₂ ve üre'nin 100-300°C sıcaklıklarda kömür oksidasyon sürecini engelleyen kimyasal katkı maddeleri etkisini araştırmak için termal analiz kullanılmıştır. Oksijen kemisorpsiyonu ve karşılık gelen artan ısı miktarına bağlı ağırlık artışı, parametreler olarak değerlendirilmiştir. Farklı ısıtma hızlarına sahip TGA deneylerinde aktivasyon enerjisi (E_a) dönüşümün fonksiyonu olarak belirlemiştir.

Çalışılan sıcaklık aralığında oksijen etkileşiminin muamele edilmemiş kömürde aktivasyon enerjisinin 70 kJmol^{-1} den (yaklaşık 100°C) 180 kJmol^{-1} 'e (yaklaşık 250°C) değiştiği gözlenmiştir. Kömüre kimyasal maddeler eklendiğinde de aktivasyon enerjisi benzer eğilim bulunmuştur. Bununla birlikte, CaCl_2 'nin varlığı, tüm sıcaklık aralığında aktivasyon enerjilerinde artışa yol açarken ürenin sadece 200°C 'nin altındaki sıcaklıklarda E_a da artışa neden olmuştur. Sıcaklığın artmasıyla kömürdeki üre varlığı, kömürün oksidasyonu üzerindeki inhibe etkisi yerine katalitik etki göstermiştir. Çünkü bunu gösteren aktivasyon enerjisi azalmaya neden olmuştur. Bu nedenle, CaCl_2 sadece kömürün 300°C 'ye kadar sıcaklıklarda oksijen ile etkileşimini etkileyen ‘gerçek’ bir inhibitör olarak önerilebileceği sonucuna varılmıştır.

Yukarıdaki literatürlerde kömürün yanma ve pirolizi şartları üzerine katkı maddelerinin etkileri belirtilmiştir. Bununla beraber kömürün yapısı içinde bulunan mineral maddenin yanmayı nasıl etkilediği de önemli bir konudur.

Mineral madde

Kömürün mineral veya inorganik bileşenleri, kömürün organik yapısının parçası olmayan elementlerin toplamıdır. Organometalik bileşikler gibi, inorganik elementlerin organik yapı ile oluşturdukları bileşikler de mineral maddeyi oluştururlar (Çekiç 2015).

İçerdiği mineral madde kömürün üretimesini, hazırlanmasını ve kullanılmasını etkiler. Mineral madde kömür üretim ve nakliyesinde istenmeyen bir yakıt bileşenidir. Kömür hazırlama ve zenginleştirme işlemlerinin kömürün mineral madde içeriğini azaltması amaçlanmaktadır. Kömür hazırlama tekniklerinin etkinlikleri ne olursa olsun, daima önemli bir miktar mineral madde kömürde kalır ve kömürün kullanımında önemli bir paya sahiptir. Kullanılan kömürün mineral maddesinin bileşimi ve miktarı önemlidir, çünkü üretilen kokun kalitesini etkileyen kül ve kükürt içeriğinde belirleyici bir rol oynar (Kurt 2015).

Kömür, yanıcı maseral ve mineral bileşenlerden oluşan ve C, H, O, N gibi çeşitli ana elementlerin yanı sıra onlarca küçük element içeren kompleks bir malzemedir (Zhu 2008). Ayrıca kömür, çoğu mineral bileşenlerle ilişkili olan ve bunların kömürün kendiliğinden yanma eğilimini etkilemesi muhtemel olan karbonatlar, sülfatlar, kloritler ve silikatlar gibi çok sayıda safsızlık içerir (Tang ve Zhao 2002; Zhang 2009). Örneğin, pirit bakımından zengin olan kömürün Fe^{+2} iyonlarının varlığından dolayı kendiliğinden yanmaya maruz kalma olasılığı daha yüksektir (Cole *et al.* 1987). Her ne kadar bu reaksiyonun mekanizması kapsamlı bir şekilde çalışılsa da, diğer elementlerin bugüne kadar kömür kendiliğinden yanma ve ana yanma olaylarına etkisi konusunda çok az çalışma yapılmıştır. Birçok bilim adamı, kendiliğinden yanmayı kontrol altına almak için, mümkün olduğu kadar alev geciktirici maddeler olarak kömüre farklı inorganik bileşikler eklenmesinin etkisini araştırmıştır (Carras and Young 1994; Beamish and Arisoy 2008;). Mineral maddenin kömür sıvılaştırması, kömür kömürü yanması ve kömür pirolizi vs. üzerindeki etkisi üzerine bir takım araştırmalar yapılmıştır (Hanzade *et al.* 1999; Li *et al.* 2009; Ma 2011).

Yanma verimliliği üzerine kömürdeki mevcut mineral yapısının etkisi Haykırı-Açma *et al.* (2001) tarafından yapılan bir çalışmada incelenmiştir. Char (karbonlaştırılmış kömür) örnekleri hem orijinal hem demineralize linyitten üretilmiştir. Numunelerin yanma reaktivitesini belirlemek için izotermal olmayan termogravimetri kullanılmıştır. Yanma aktivasyon enerjileri, TG verilerinin Coats-Redfern ve Zsako yöntemleri ile hesaplanmıştır. Orijinal ve demineralize linyitlerinin yanma sonuçları da karşılaştırılmış ve tartışılmıştır. Bu çalışmada mineral türlerinin, kömür örneklerinin yanma reaktivitesi üzerinde önemli bir etki gösterdiği gözlenmiştir. Sonuç olarak mineral türlerinin, kömür örneklerinin yanma reaktivitesine güçlü bir katalitik etkiye sahip oldukları belirlenmiştir. Demineralize linyit örneklerinin orijinal linyit örneklerinden daha az reaktif oldukları, demineralize linyit örneklerinin tutuşma, pik sıcaklıkları ve yanma sürelerinin, orijinal linyit karakterlerinden daha fazla olduğu anlaşılmıştır.

Bhatt (2006) tarafından yapılan bir çalışmada termik santrallerin enerji performansını etkileyen en önemli mineral türünün serbest silika olan kuvars olduğunu belirtmektedir. Kül, santral performansını üç şekilde etkiler:

- Yanma ve ısı transferi
- Akış hidrodinamiği
- Boyut küçültme

Bu çalışmada, 30'dan fazla termik santral ünitesi üzerinde yapılan deneysel çalışmalar ile kömürde külün etkisinin enerji verimliliği, enerji çıkışı, bulunabilirlik (zorla kesintiler) ve ekipman ömrü gibi brüt birim performans endeksleri açısından ölçülmesini sağlamıştır. Kömürdeki külün fonksiyonu olarak enerji verimliliğindeki değişiklikler sunulmaktadır.

Bu makalede kararlı elektrik santrali uygulamaları, enerji verimliliği ve bazı yakıtların kullanımıyla ilişkili enerji cezaları için kullanılabilecek kömürdeki külün üst sınırını belirlenmeye çalışılmıştır.

2.9. Termogravimetrik Analiz Ölçüm Metotları

Termogravimetrik Analiz, kontrollü bir atmosferde ve kontrollü bir sıcaklık programında herhangi bir numune kütlelerinde meydana gelen değişimlerin sıcaklık veya zamanın fonksiyonu olarak izlendiği bir tekniktir. Üç farklı sıcaklık programını esas alan termogravimetrik yöntemler şu şekilde sıralanabilir.

- **İzotermal termogravimetri** yöntemi sabit sıcaklıkta, kütle kaybının zamanın fonksiyonu olarak kaydedilmesini temel alır.
- **Quasi izotermal termogravimetri** olarak adlandırılan termogravimetri yönteminde madde, sabit kütleye ulaşmaya kadar bir dizi farklı ısıtma programına tâbi tutulur.
- **Dinamik termogravimetri ya da izotermal olmayan termogravimetri** yönteminde ise maddeye, birim zamanda sabit bir sıcaklık artışı sağlayan ısıtma programı

uygulanır ve madde kütlesinde meydana gelen değişimler sıcaklığın fonksiyonu olarak kaydedilir (Wednall 1964).

2.10. Katı-Hal Bozunma Kinetiği

İzotermal olmayan termogravimetri, ısı bozunma reaksiyonlarının kinetiğini incelemek için geniş ölçüde uygulanan bir yöntemdir. Bu amaçla geliştirilmiş olan çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Bunlar şu şekilde sıralanabilir:

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

Bunlar içinde en çok tercih edilen yöntemler integral ve diferansiyel yöntemlerdir.

Kinetic sonuçların değerlendirilmesinde en önemli noktalardan birisi ICTAC-2000 (11th International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry) protokolü temel alınarak en basit ve en yaygın metotların kullanılmasına yöneliktir. Protokol gereğince herhangi bir modele dayanmayan (model-free) ve modele dayanan (model-fitting) ifadeleri kullanarak, termogravimetri (TGA), diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) gibi termal analiz yöntemleri aracılığıyla elde edilen verilerden kinetik parametrelerin (aktivasyon enerjisi, ön-üstel faktör ve reaksiyon modeli) güvenilir bir şekilde değerlendirilmesi için rehberlik sunmaktadır (Brown 2000; Maciejewski 2000; Vyazovkin 2000; Vyazovkin *et al.* 2011).

Herhangi bir modele dayanmayan (model-free) metotlar, reaksiyon modeli seçmeden Arrhenius parametrelerini belirleyebilmektedir. Kinetik analizde elde edilen en önemli bilgi, dönüşüm oranına(α) karşılık aktivasyon enerjisinin (E_a) değişimini belirlemektir.

Böylelikle çok basamaklı reaksiyonlar tanımlanabilmekte ve reaksiyon mekanizması hakkında bilgi elde edilebilmektedir.

Termogravimetrik analizde dönüşüm oranı aşağıdaki gibi belirlenir:

$$\alpha = \frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_\infty} \quad (2.1)$$

Reaksiyon hızı ise,

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (2.2)$$

şeklinde belirtilir ve α , t sürede reaksiyona girmiş maddenin dönüşüm oranıdır. $f(\alpha)$ reaksiyon mekanizmasını gösteren bir fonksiyon, k ise Arrhenius ifadesindeki spesifik hız sabitidir. Buna göre Arrhenius hız eşitliği aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2.3)$$

İzotermal olmayan bir sistemde ısıtma hızı (β);

$$\frac{dT}{dt} = \beta \quad (2.4)$$

şeklinde verilir ve β sabit bir değerdir.

Eş. 2 aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left(\frac{d\alpha}{dT}\right) \cdot \left(\frac{dT}{dt}\right) = kf(\alpha) \quad (2.5)$$

Eş. 4'teki dT/dt ve Eş. 3'teki k değeri, Eş. 5'te yerine yazılarak düzenlendiğinde,

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot dT \quad (2.6)$$

bulunur. Özellikle çok düşük sıcaklıklarda reaksiyon hızının ihmal edilebilecek kadar düşük olması durumunda, Eş. 6'nın sol ve sağ tarafları 0'dan α 'ya ve 0'dan T'ye kadar integre edilirse:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \left(\frac{A}{\beta}\right) \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (2.7)$$

$g(\alpha)$ yeni bir fonksiyondur ve Eş. 7'deki $\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT$ ifadesinden dolayı sıcaklık integrali de denilmektedir. $g(\alpha)$ 'nın analitik bir çözümü de bulunmamaktadır.

$x = E/RT$ yazılarak $\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT$ değeri $\frac{E}{R} \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x^2} dx = \left(\frac{E}{R}\right) P(x)$ 'ye dönüştürülür. $P(x)$, x 'in sonsuz bir fonksiyonudur. Eş. 7'deki yerine yazılarak aşağıdaki eşitlik bulunur:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{EAP(x)}{R\beta} \quad (2.8)$$

E/R ifadesi sabit olduğundan dolayı $\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$ değeri, $P(x)$ fonksiyonunun değerine bağlıdır.

Bir çalışmada $P(x)$ fonksiyonunu değerlendirilmiş x 'in $20 \leq x \leq 60$ aralığında $P(x)$ 'in

$\log(P(x)) = -2,315 - 0,4567x$ olabileceğini ifade edilmiştir (Doyle 1962).

Kissinger–Akahira–Sunose (KAS) metodu

KAS metodu reaksiyon mekanizması bilinmeden dönüşümün (α) oranları için aktivasyon enerjisinin hesaplanabileceği integral metottur (Kissinger 1956; Akahira and Sunose 1965). KAS metodu bu metot Eş. 6'nın diferansiyelinin alınmasına dayanır. Buna göre,

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \left[\frac{AR}{E} \right] - \frac{E}{RT} + \ln \frac{df(\alpha)}{d\alpha} \quad (2.9)$$

elde edilir. Herbir ısıtma hızında α için aktivasyon enerjisi, $\ln \beta/T^2$ ye karşı $1/T$ grafiğinin eğiminden bulunmaktadır.

Flynn–Wall–Ozawa (FWO) metodu

FWO metodu ise izotermal olmayan verileri değerlendirmek için kullanılan integral metotlardan birisidir (Flynn and Wall 1966; Ortega 1996). Doyle yaklaşımı ve Eş.7'nin logaritmik formu kullanılarak, FWO metodunun lineer eşitliği elde edilir:

$$\log(\beta) = \log \left(\frac{AE}{g(\alpha)R} \right) - 2,315 - 0,457 \left(\frac{E}{RT} \right) \quad (2.10)$$

Eş. 10'da her iki tarafın $\ln$ değeri hesaplanırsa Eş. 11 elde edilir.

$$\ln(\beta) = \ln \left(\frac{AE}{g(\alpha)R} \right) - 5,331 - 1,052 \left(\frac{E}{RT} \right) \quad (2.11)$$

Herbir ısıtma hızı için reaksiyonun dönüşüm oranı (α) ele alındığında, $\ln \beta$ 'ya karşı $1/T$ grafiklerinin eğimlerinden aktivasyon enerjileri hesaplanmaktadır.

$g(\alpha)$ reaksiyon mekanizmasının tahmini

Katı-hal bozunma reaksiyonlarının mekanizmaları Ortega (1996) tarafından önerilen metotlardan tahmin edilmektedir. Herhangi bir metotla elde edilen aktivasyon enerjisi değeri alınarak reaksiyon mekanizmasını bulunabilir. Eş. 11 yeniden düzenlenirse Eş. 12 elde edilir.

$$\ln(g(\alpha)) = \ln\left(\frac{AE}{\beta R}\right) - 5,331 - 1,052\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (2.12)$$

Katı hal bozunma reaksiyonları için farklı mekanizmalar denenerek elde edilen aktivasyon enerjileri, başka metotlarla elde edilen (KAS ya da FWO gibi) aktivasyon enerjisi ile karşılaştırılır. Çizelge 2.2’de katı hal bozunma reaksiyonları için mekanizmalar gösterilmektedir. Ortega metodunda $\ln(g(\alpha))$ ’ya karşılık $1/T \cdot 1000$ ’nin grafiğinde eğim bize $-1.052 \cdot E/R$ değerini verecektir. Bu grafiklerde R^2 değeri (korelasyon katsayısı) en yüksek olan mekanizma (lineer regresyon analizi ile düz bir çizgi vermelidir) reaksiyon için yürütücü ya da kontrol edici mekanizma olarak kabul edilmektedir. Yürütücü mekanizma belirlenip aktivasyon enerji değeri Eş. 12’de yerine konularak $\ln(A)$ değeri hesaplanabilmektedir (Yorulmaz ve Atımtay 2009).

Katı hal bozunma tepkimelerinde yürütücü mekanizmalar; kimyasal reaksiyon, difüzyon, faz sınırı, ayrıca rastgele çekirdeklenme şeklinde sıralanabilirler (Ortega 1996).

Çekirdeklenme (A_n), katı bir reaktantın içinde yeni ve farklı bir ürünün oluşumu olarak tanımlanabilir. Reaktantın, ürün bileşenlerine dönüşümü ve ürün fazının kafes yapısındaki reaksiyona girmiş maddenin tekrardan kristallenmesi şeklinde gerçekleşebilir. Belki de birkaç adım gerektiren çekirdeklenme olayı, çekirdek büyüdükçe; reaksiyonun, reaktantın içine doğru ilerlemesiyle meydana geldiği aktif reaktant-ürün ara yüzeyinde oluşmaktadır (Rey 1989).

Faz sınırı kontrollü reaksiyonlarda ise (R_n), reaksiyonun sabit bir hızdaki ara yüzün hareketi ile kontrol edildiği ve reaksiyonun neredeyse anında gerçekleştiği, böylece her partikülün yüzeyinin bir ürün tabakası ile kaplandığı varsayılır. Bu modele göre, reaksiyona girmemiş katı yüzey ile tamamen dönüştürülmüş bir kül tabakası arasındaki sınırdaki heterojen reaksiyonlar gözlenmektedir.

Katı hal reaksiyonu kimyasal reaksiyon kontrollü ise bu F_n şeklinde gösterilir ve her aktif bölgede eşit bir çekirdeklenme olasılığı vardır (Rey 1989).

Çizelge 2.7. Katı-hal bozunma reaksiyonları için mekanizmalar

Modeller	Sembol	$g(\alpha)$
<i>Kimyasal kinetik</i>		
1.Mertebe	F ₁	$-\ln (1-\alpha)$
2.Mertebe	F ₂	$(1-\alpha)^{-1}-1$
3.Mertebe	F ₃	$((1-\alpha)^{-2}-1)/2$
<i>Difüzyon</i>		
Bir boyutlu difüzyon	D ₁	α^2
İki boyutlu difüzyon	D ₂	$\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$
Ginstling-Brounshtein eşitliği	D ₄	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$
<i>Etkileşim Geometrisi Fazlar arası sınırlayıcı yüzey reaksiyonu</i>		
İki boyutlu	R ₂	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
Üç boyutlu	R ₃	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
<i>Rastgele çekirdeklenme ve çekirdek büyümesi</i>		
İki boyutlu	A ₂	$(-\ln(1-\alpha))^{1/2}$
Üç boyutlu	A ₃	$(-\ln(1-\alpha))^{1/3}$
<i>Üssel çekirdeklenme</i>		
n=2	P ₂	$\alpha^{1/2}$
n=3	P ₃	$\alpha^{1/3}$
n=4	P ₄	$\alpha^{1/4}$

Ea yani aktivasyon enerjisi aktive edilen kompleksin titreşimlerinin frekansı (A) ve reaksiyon mekanizması ($g(\alpha)$) ile ilişkilidir. Belirlenen üçlülerin anlamlı bir şekilde yorumlanabilmesi, seçilen hız denkleminin proses mekanizmasının temel özelliklerini yeterince yakalayabilmesine bağlıdır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Bu araştırma Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Araştırma Laboratuvarında, bazı kimyasal analizler ise DAYTAM' da (Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi) gerçekleştirilmiştir.

3.1. Kömür

Kömür, Tavşanlı-Kütahya'dan sağlanmıştır. Numuneler laboratuvar tipi çeneli kırıcıda kırılmış, ASTM standart elekleri ile farklı tane boyutlarına göre sınıflandırılmıştır. Kömürler, hava oksidasyonundan etkilenmemesi için hava geçirmez torbalarda ve vakumlu desikatörde saklanmıştır. ASTM standartlarına (ASTM 3172-13) uygun olarak elementel ve kimyasal analizleri yapılmıştır (Naktiyok 2018). 125-250 µm tane boyutuna ait kömürün elementel ve kimyasal analiz sonuçları Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Tavşanlı kömürünün elementel ve kimyasal analizi (havada kurutulmuş örnek)

C	H	N	S	Kül	Uçucu Madde	Sabit Karbon
33.36	4.48	1.61	1.24	20.05	34.44	45.51

Çizelge 3.1'de de görüldüğü gibi yapılan kısa analiz sonucunda kömür örneğinin kül içeriği %20.05, uçucu madde içeriği %34.44, sabit karbon içeriği %45.51 olarak bulunmuştur. Elementel analiz sonucunda ise ağırlıkça %33.36 karbon, %4.48 hidrojen, %1.61 azot ve %1.24 oranında ise kükürt içeriği bulunmuştur.

Elementel ve kaba analiz, kömürlerin genel özellikleriyle ilgili önemli bilgiler sağlayan geleneksel bir tekniktir. Kaba analizde nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon değerleri bulunur. Kaba analiz, kömürlerin oluşumu hakkında yakın bir tahminde bulunur. Elementel analizde ise kömürdeki karbon, hidrojen, azot, kükürt ve oksijen gibi elementlerin tespiti sağlanır. Ayrıca elementel analiz, kömürün yanma özelliklerinin

değerlendirmesinde; kükürt ve azot oksitler gibi zararlı gazların belirlenmesinde de yardımcı olur.

3.2. Örneklerin Hazırlanması

Çalışmada katkı maddesi olarak Merck marka %99 saflıkta CaCO_3 ve yine Merck marka MgO kullanılmıştır. Bu katkı maddelerin Tavşanlı kömürünün oksidasyon (yanma) prosesi üzerine olumlu ya da olumsuz etkileri incelenmiştir. 125-250 μm boyutuna sahip kömür örnekleri her bir katkı maddesinin oranı %10 CaCO_3 -kömür ve %10 MgO -kömür olacak şekilde hazırlanmıştır. Bu maddeler kömüre doğrudan katı olarak ilave edilmiş ve homojen bir dağılım sağlaması için 10 dakika boyunca iyice karıştırılmıştır.

Bununla beraber kömürün mevcut yapısında bulunan mineralli (inorganik) kısmın oksidasyon prosesi üzerine etkisini incelemek için kömür demineralize edilmiştir. Bu amaçla belirli bir miktar kömür %40'lık HF çözeltisinde 4-5 saat kadar bekletilmiş daha sonra süzülerek kömür iyice yıkanmıştır. Yıkanan kömürler 0,2 M H_2SO_4 çözeltisinde 2-3 saat 60-70°C'ye ısıtılmıştır. Süzülen kömürler saf suyla iyice yıkanarak oda şartlarında kurumaya bırakılmıştır (Watanabe 2001; Sonibare *et al.* 2010).

Böylece çalışmada yüksek sıcaklıkta oksidasyon (yanma) deneyleri için;

- %10 CaCO_3 -kömür
- %10 MgO -kömür
- Mineralsiz kömür

örnekleri kullanılmıştır.

3.3. Çalışmada Kullanılan Cihazlar

3.3.1. X ışını kırınım cihazı (X-Ray Difraktometre)

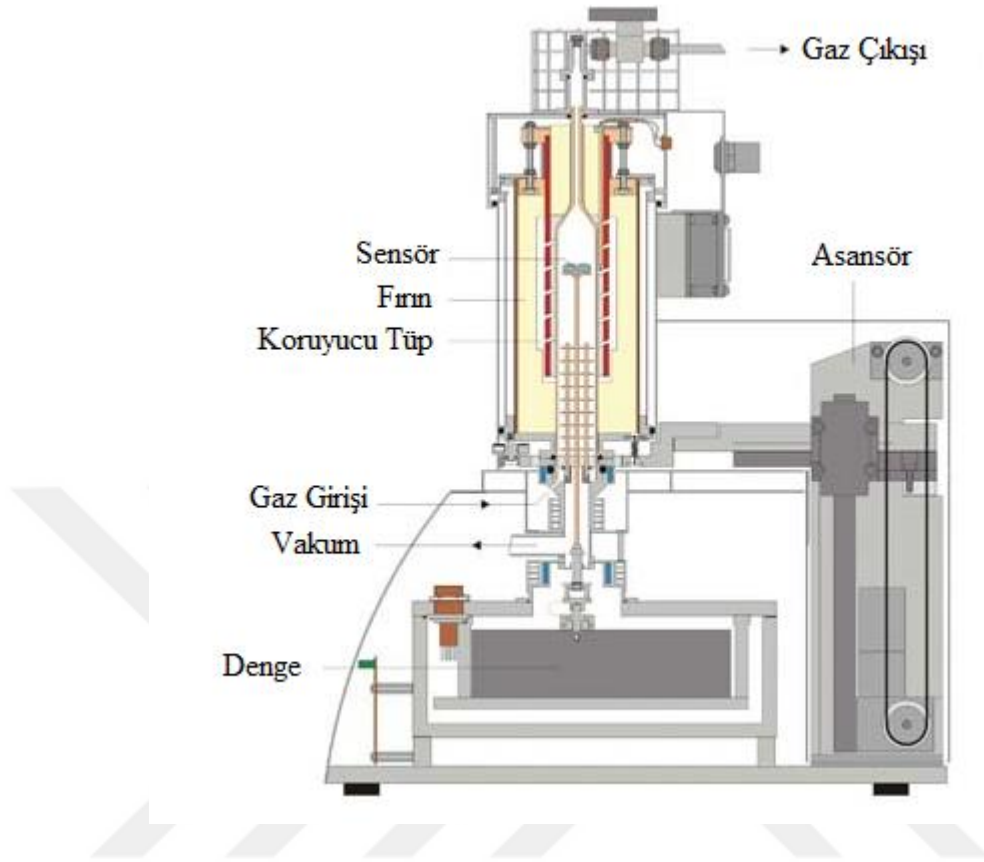
Hazırlanan numunelerin PANalytical Empyrean marka X-ray difraktometre ile difraksiyon pikleri belirlenmiştir. Ölçümler oda sıcaklığında $20^{\circ} \leq 2\theta \leq 80^{\circ}$ aralığında ve $2^{\circ}/\text{dak}$ 'lık tarama hızında gerçekleştirilmiştir.

3.3.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Numunelerin morfolojik ve topografik yapılarının tespit edilmesinde Zeiss Sigma 300 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır.

3.3.3. Termal analiz cihazı

Termogravimetrik ölçümler NETZSCH STA 409 PC Luxx marka cihazda yapılmıştır. Cihazın denge ve sıcaklık kontrol sistemi 0.001 mg ağırlık kaybını ve 0,1 K sıcaklık değişimini tam olarak ölçebilmektedir. Kömür örnekleri, (yaklaşık 20 mg) pan içerisine yerleştirilerek ve hava atmosferinde oda sıcaklığından 1000°C 'ye kadar 1, 2.5, 5 ve $10^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ gibi farklı ısıtma hızlarında ısıtılarak termogravimetrik analiz deneyleri yapılmıştır. Deneyler eş zamanlı TG-DTG/DSC aparatıyla gerçekleştirilmiştir. TG-DTG/DSC profillerinden kömür örneklerinin yüksek sıcaklıkta oksidasyonu ve bozunma prosesleri için kütle kayıpları ve karakteristik sıcaklıklar (reaksiyon başlama sıcaklığı, maksimum pik sıcaklığı, reaksiyonun bitiş sıcaklığı) elde edilmiştir.

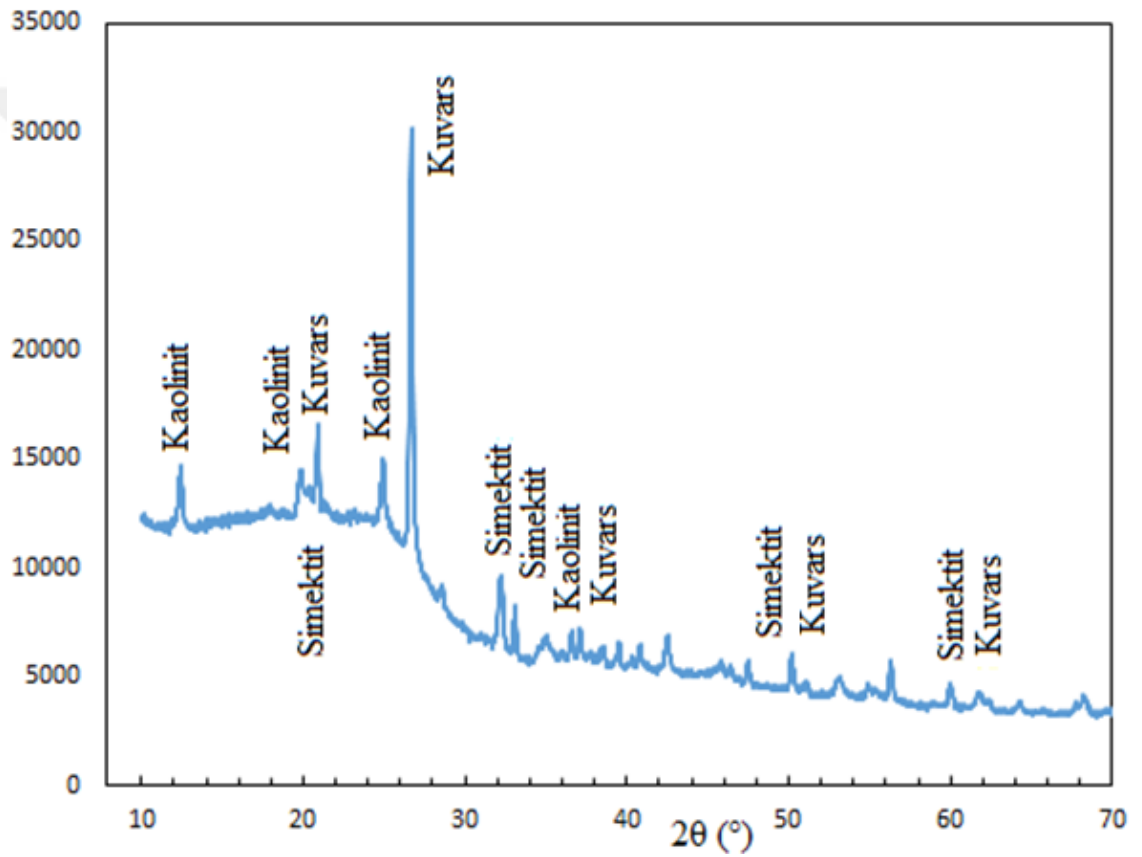


Şekil 3.1. NETZSCH STA 409 PC Luxx eş zamanlı termal analizör

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Kömürün XRD analizi

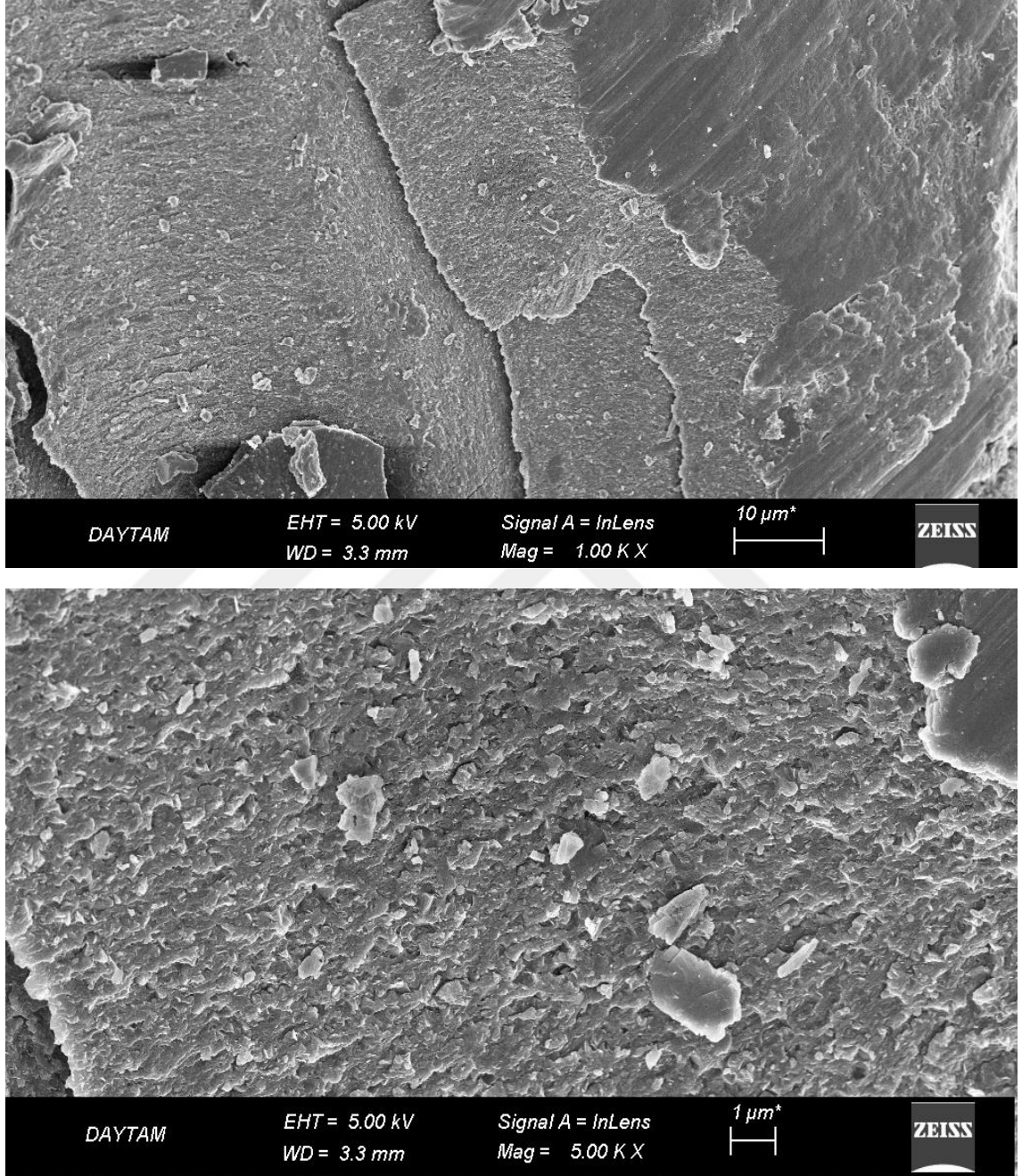
İşlem görmemiş Tavşanlı kömürüne ait XRD sonuçları Şekil 4.1’de görülmektedir.



Şekil 4.1. Tavşanlı kömürünün XRD sonuçları

XRD sonuçlarına göre kömürde en fazla kuvars (SiO_2), kaolinit ($\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$), simektit ($(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Al}, \text{Mg})_6(\text{Si}_4\text{O}_{10})_3(\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) mineralleri bulunmaktadır. Kaolinit ve simektit bir çeşit kil mineralidir.

4.2. Kömürün SEM Analizi



Şekil 4.2. Tavşanlı kömürünün SEM fotoğrafları

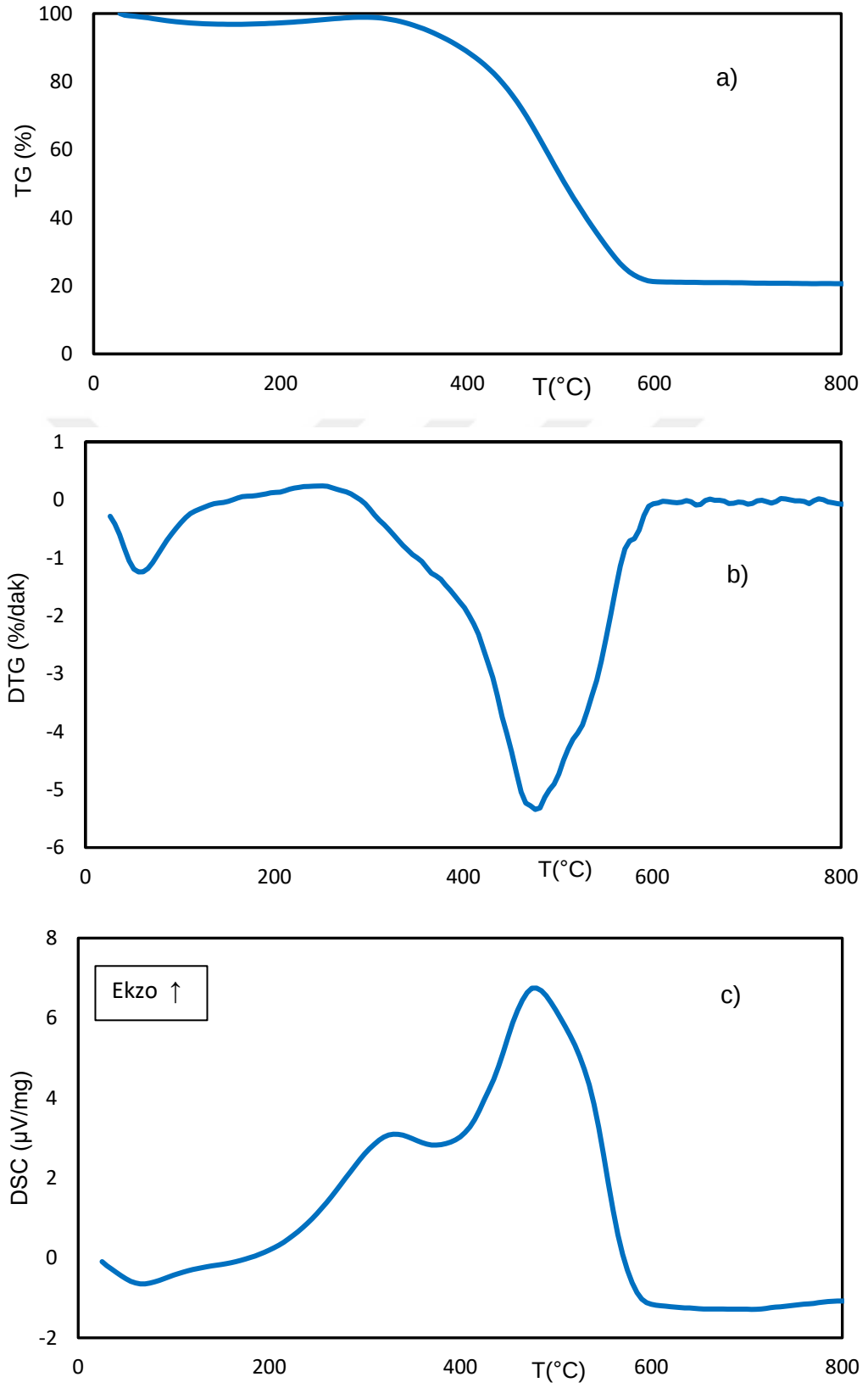
Şekil 4.2’de işlem görmemiş Tavşanlı kömürünün 1 ve 10 μm ’de çekilen SEM görüntüleri bulunmaktadır. Bu görüntülerden de anlaşılacağı üzere kömür amorf ve gözeneksiz bir yapıya sahiptir.

4.3. Termogravimetrik Analiz (Kömürün Yanma Profili)

Bu çalışmada Tavşanlı kömürünün yüksek sıcaklıkta yanma işlemi için önceki çalışmadan elde edilen yani orijinal kömüre ait olan TG/DTG-DSC verilerinden faydalanılmıştır (Naktiyok, 2018). İzotermal olmayan şartlar altında 10°C/dak ısıtma hızında 25°C'den 800°C'ye kadar hava atmosferinde Tavşanlı kömürünün deneysel TG-DTG/DSC grafikleri Şekil 4.3' de verilmiştir. Bu çalışmadaki orijinal kömüre ait olan veriler, %10 CaCO₃-kömür, %10 MgO-kömür, mineralsız kömür örnekleri için referans deneyler olarak kullanılacaktır. Bu literatürdeki sonuçlar ile tezde yer alan TG/DTG ve DSC sonuçları birbirleriyle karşılaştırılacaktır.

Termogravimetrik analiz, zamana ve sıcaklığa bağlı olarak numunede meydana gelen ağırlık değişimini gösteren bir tekniktir. Şekil 4.3. a'daki TG grafiği incelendiğinde görüleceği gibi orijinal kömürün 150°C'ye kadar yaklaşık olarak % 3.5'lik bir ağırlık azalması söz konusudur. Bu durum çoğunlukla kömürde mevcut bulunan suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Ana yanma bölgesini gösteren 290 ile 610°C arasındaki kütle kaybı ise yaklaşık olarak %77.61'dir. Bu bölgede kömürün 'char' adı verilen karbonlu kısmı yanmaktadır. 610°C'den sonra kütle değişimi yaklaşık olarak %20 civarında sabitlenmiştir. Bu miktar kömürün yanması sonucunda oluşan kül miktarını göstermektedir.

TG verilerini daha iyi analiz edebilmek için DTG verilerine ihtiyaç duyulmuştur. Çünkü TG eğrilerinde saklanan yada görülemeyen çoğu reaksiyon DTG eğrisinde kendini ele vermektedir.



Şekil 4.3. Tavşanlı kömürünün $10^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ 'lık ısıtma hızında hava atmosferinde a)TG b)DTG ve c)DSC grafikleri (Naktiyok 2018)

DTG grafiğinden de görülebileceği gibi (Şekil 4.3. b), iki tane kütle kaybı bölgesi vardır. Birinci bölgede meydana gelen kütle kaybı TG analizinde de belirtildiği gibi suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. İkinci ana kütle kaybı bölgesine gelmeden önce yaklaşık olarak 150-250°C arasında ise % 2.0 civarında kütle kazanımının olduğu görülmektedir. Literatürde kömür oksijenle temas ettiği zaman düşük sıcaklıklarda oluşan yapıların yani oksidasyonun kütle kazanımına neden olduğu belirtilmiştir (Wang *et al.* 2003; Avila *et al.* 2012). Yine literatürde belirtildiği gibi oksidasyon veya oksijen adsorpsiyonu (oksijenli kompleks oluşumu) kendiliğinden ısınma veya kendiliğinden yanma prosesi üzerinde çok önemli bir etkiye sahiptir (Naktiyok 2018).

Şekil 4.3.c' de DSC eğrisi ise kömürün yanması sırasında meydana gelen ısı değişimlerini göstermektedir.

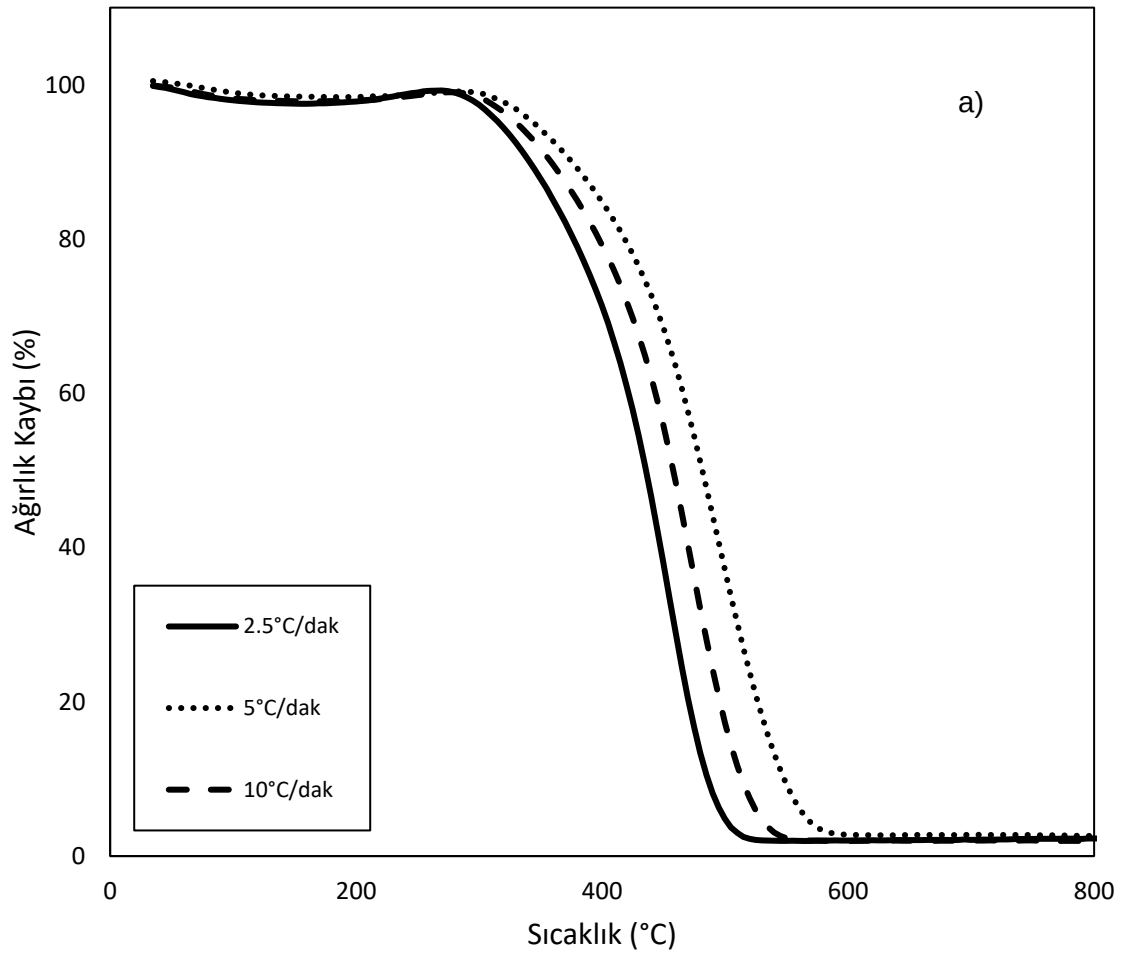
25-150°C arası endotermik pik: Bu pik suyun buharlaşmasından kaynaklanan endotermik piktir. 150°C'den sonra peş peşe gelen iki ekzotermik pik vardır.

Birinci ekzotermik pik: Bu pik, endotermik pikin bitiş noktasından 377°C'ye kadar olan sıcaklık aralığında görülmektedir. TG ve DTG eğrilerinde kütle kazancı bölgesine de karşılık gelmektedir. Yani bu bölgede kömürün oksidasyona uğradığı ve kömür yüzeyinde oksijen-kömür ara bileşiklerinin olduğu görülmektedir. Bununla beraber kömürün tutuşmaya başlamadan önce yayılan ısı gelişimi de yine bu bölgede görülmektedir. Aynı zamanda hafif uçucu bileşenler kömürden uzaklaşmaktadır.

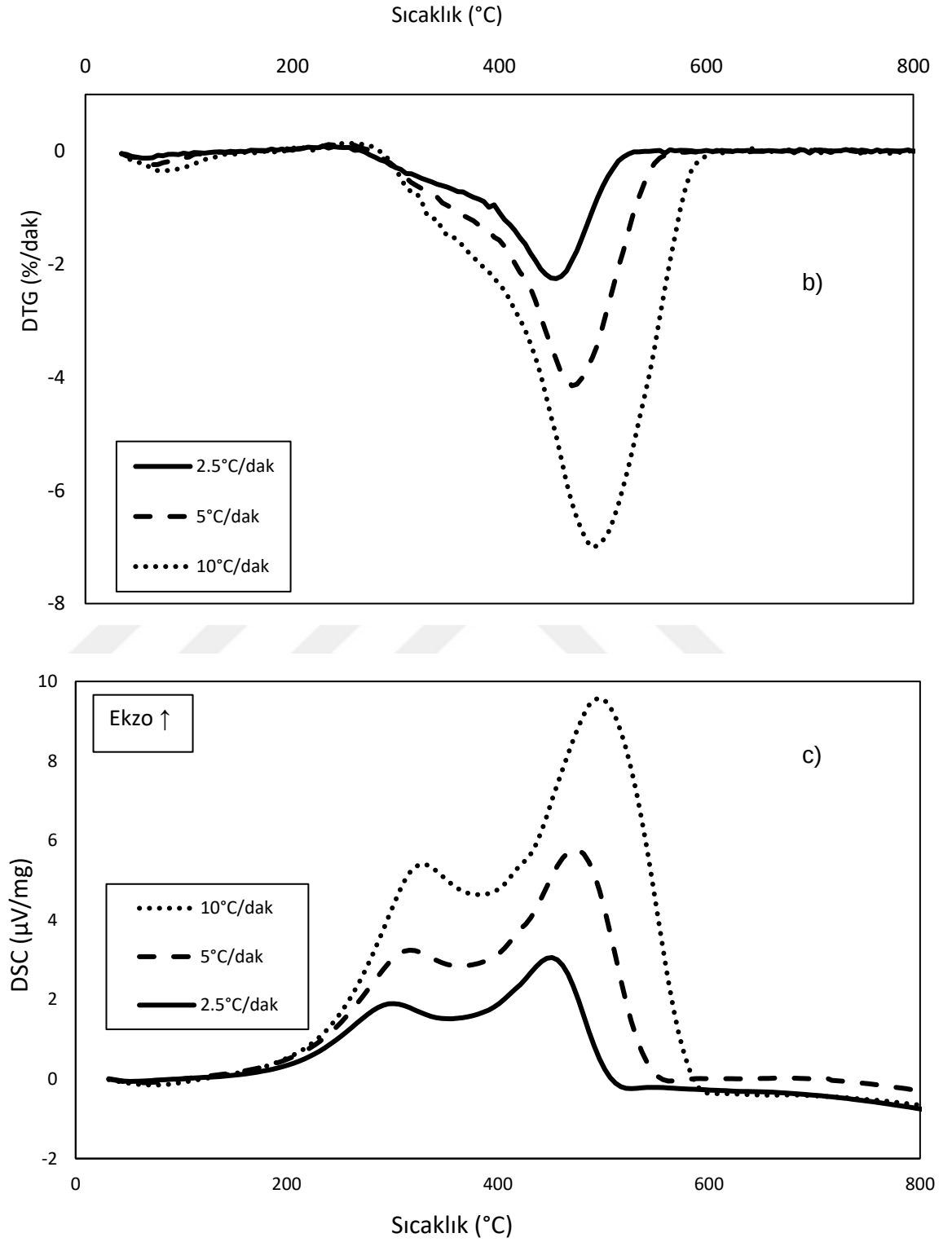
İkinci ekzotermik pik: Bu pik, 377°C'den sonra başlamakta ve 610°C'ye kadar devam etmektedir ve esas ana yanma bölgesini göstermektedir. Önemli miktarda kömür dönüşümüyle birlikte yine önemli miktarda ısı salma oranına sahiptir ve DSC eğrisi üzerinde büyük bir tepe oluşturur.

Yanma Özellikleri Üzerine Demineralizasyon İşleminin Etkisi

Şekil 4.4’de demineralize edilmiş Tavşanlı kömürünün 2.5, 5 ve 10°C/dak’lık ısıtma hızlarında ve hava atmosferinde 25°C’den 800°C’ye kadar elde edilen TG-DTG ve DSC grafikleri görülmektedir.



Şekil 4.4. (devam)



Şekil 4.4. Demineralize edilmiş olan Tavşanlı kömürün farklı ısıtma hızlarında elde edilen a)TG b)DTG ve c)DSC grafikleri

Şekil 4.4 a’da gösterilen TG grafiğinde demineralize kömürün tüm ısıtma hızlarında elde edilen sıcaklık artışıyla ağırlık kayıpları görülmektedir. Kömür numunesinin düşük sıcaklıklarda ağırlık kaybı yaklaşık olarak % 2.14 civarındadır. Ancak 160-170°C’den sonra 280°C’ye kadar küçük bir kütle artışı bulunmaktadır. Bu artış kömürün oksijen adsorpsiyonundan kaynaklanmaktadır (Li 2014; Naktiyok 2018) DSC profilinde ise bu artışa karşılık gelen ekzotermik bir pik elde edilmektedir. Çünkü adsorpsiyon işlemi ekzotermik bir prosestir. Bu sıcaklıktan sonra kömürün ana yanma bölgesine geçilmekte ve TG-DTG grafiklerinde büyük bir kütle kaybı, DSC grafiğinde ise büyük bir ekzotermik pik karşımıza çıkmaktadır. Kömür demineralize edildiği için TG verilerinde kül yüzdesi ihmal edilecek kadar küçük bir oranda okunmaktadır.

Kömürün yanması genellikle iki prosesin birleşimidir. Bunlar;

- Düşük sıcaklıklarda kömürün pirolizi veya devolatilizasyonudur.
- Kalan kömürün yani karbonlaşmış kömürün (char) karbon-oksijen reaksiyonlara göre heterojen yanmasıdır (Li *et al.* 2005).

Herhangi bir kömürün TG analiziyle elde edilen yanma profili, diğer kömürlerden ayırt edilmesinde önemli bir özelliğe sahiptir. Yanma profili incelenirken DTG eğrisinden elde edilen dört temel özellik kullanılmalıdır. Bunlar;

- Tsh, kendiliğinden ısınma sıcaklığı, ekzotermik reaksiyonların başladığı sıcaklıktır.
- Tig, sabit karbonun yanmaya başladığı yani tutuşmanın meydana geldiği sıcaklıktır.
- Tpik-mak, DTG eğrisinin tepe noktasındaki maksimum ağırlık kaybının gerçekleştiği sıcaklıktır.
- Tb-out, ağırlık kaybının yani yanma işleminin sona erdiğini ve bir kez daha temel bir ağırlığa ulaşıldığını gösteren sıcaklıktır.

Bazı kömürlerde Tsh ve Tig sıcaklıkları birbirleriyle örtüşebilir. Çünkü kömürden uçucu maddelerin salınması, yanmayı teşvik eden koşullar yaratmaktadır. Tig ani kütle kaybının

başladığı sıcaklık olarak ölçülür. Tpik-mak ne kadar düşük olursa kömürün o kadar reaktif olduğu düşünülür.

DTG eğrilerinden elde edilen Tpik-mak Tb-out sıcaklıkları ısıtma hızına bağlıdır. Tp-mak sıcaklığı, karbonlu kalıntının (char) oluşumu ile birlikte hızlı uçuculaşma nedeniyle ağırlık kaybı hızının maksimum olduğu yeri temsil eder. Bu parametre temel olarak ‘yanabilirliğinin’ yani reaktifliğin değerlendirmesinde kullanılır. Düşük Tp-mak sıcaklığı kolay bir tutuşma olayını gösterir. Tb-out sıcaklığı ise kömürün oksidasyonunun tamamlandığı sıcaklıktır (Yorulmaz ve Atımtay 2009) Genel olarak, ısıtma hızı arttıkça, Tpik-mak ve Tig sıcaklıkları da artmıştır.

Çizelge 4.1. Demineralize kömür ve orijinal kömürün TG-DTG profillerinden elde edilen Tsh, Tig, Tpik-mak, and Tb-out sıcaklıkları

Isıtma hızı (°C/dak)	Kömür Çeşidi	Tsh (°C)	Tig (°C)	Tpik-mak (°C)	Tb-out (°C)
2.5	Orjinal	157	344	445	535
	Demineralize	195	364	460	535
5	Orjinal	157	357	463	578
	Demineralize	195	387	475	570
10	Orjinal	157	377	481	607
	Demineralize	195	400	495	610

Çizelge 4.1 de orijinal kömürün yanma profilinden elde edilen değerler (Naktiyok 2018) ile demineralize edilmiş kömürün değerleri verilmiştir. Tabloda demineralize edilmiş kömür ile orijinal kömürün verilerini karşılaştıracak olursak özellikle sönme

sıcaklıklarının değişmediği hemen hemen aynı değerlere sahip olduğu göze çarpmaktadır. Bununla beraber kömürde oksijen adsorpsiyonun başladığını gösteren Tsh sıcaklığının 157°C'den 195°C'ye yükseldiği; aynı zamanda tutuşma Tig ve Tpik-mak sıcaklıklarında da önemli bir artışın olduğu görülmektedir.

Haykırı-Açma *et al.* (2001) tarafından yapılan bir çalışmada demineralize edilmiş linyitlerden elde edilen charların demineralize edilmemiş charlara göre daha yüksek karakteristik sıcaklık değerlerine sahip olduğu bulunmuştur. Ayrıca Smoot (1993) çalışmasında kömürde bulunan bazı minerallerin, reaktant gazların reaktif sitelerde (çukurlar, kusurlar gibi) ayrışmasını sağlayan ve yardım eden katalizörler gibi davrandıklarını belirtmektedir.

Yanma prosesinde en önemli adım char adı verilen karbonlaşmış kısmın yanmasının gerçekleşmesidir. **Char**'ın yanma hızı yakma cihazlarının dizaynında kullanılmaktadır.

Charın oksidasyonu, char'ın fiziksel yapısına (gözenek yapısı, yüzey alanı), reaktanların difüzyonuna, partikül boyutuna, sıcaklık, basınç ve kömürün yapısında bulunan minerallere bağlıdır (Haykırı-Açma *et al.* 2001). Literatürde karbonlaşmış kömürün reaktivitesi üzerinde kömürün fiziksel yapısının ve mineral madde içeriğinin etkisinin fazla olduğu belirtilmektedir.

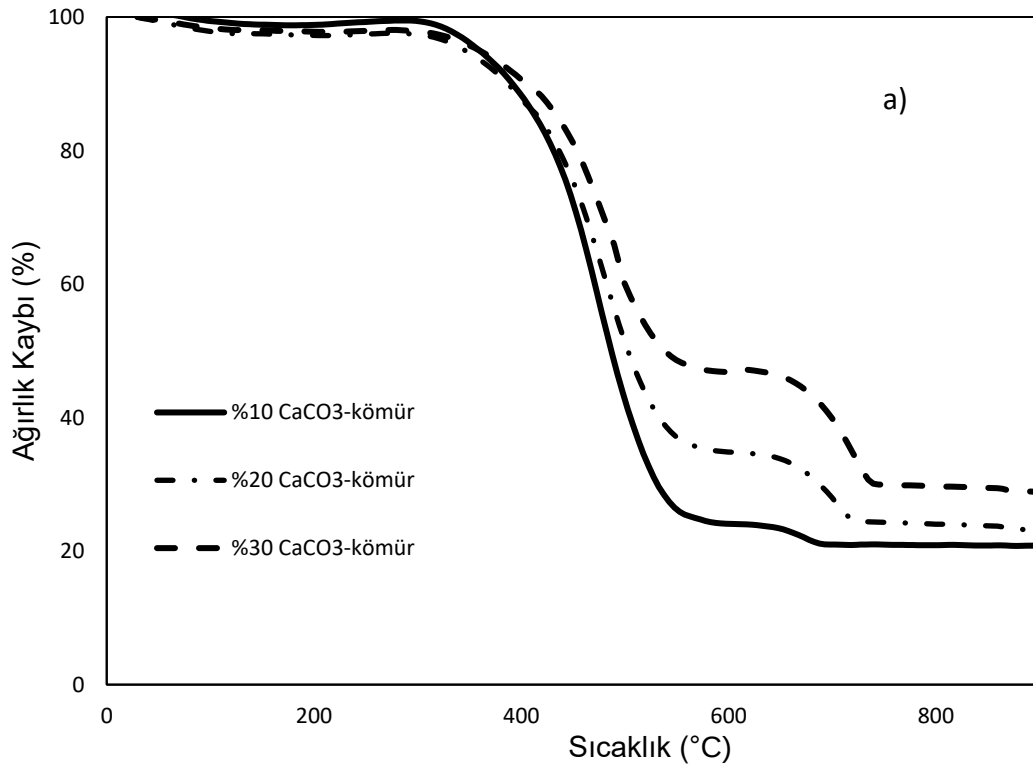
Kömürde kil mineralleri değişen miktarlarda bulunan sülfidler, karbonatlar, sülfatlar, klorürler, silikatlar, oksitler, hidroksitler ve fosfatlardan oluşmaktadır.

Tavşanlı kömürünün XRD sonuçları incelendiği zaman (Şekil 4.1) önemli miktarda kalsit, semektit ve kaolonit gibi mineral yapıların baskın olduğu görülmektedir.

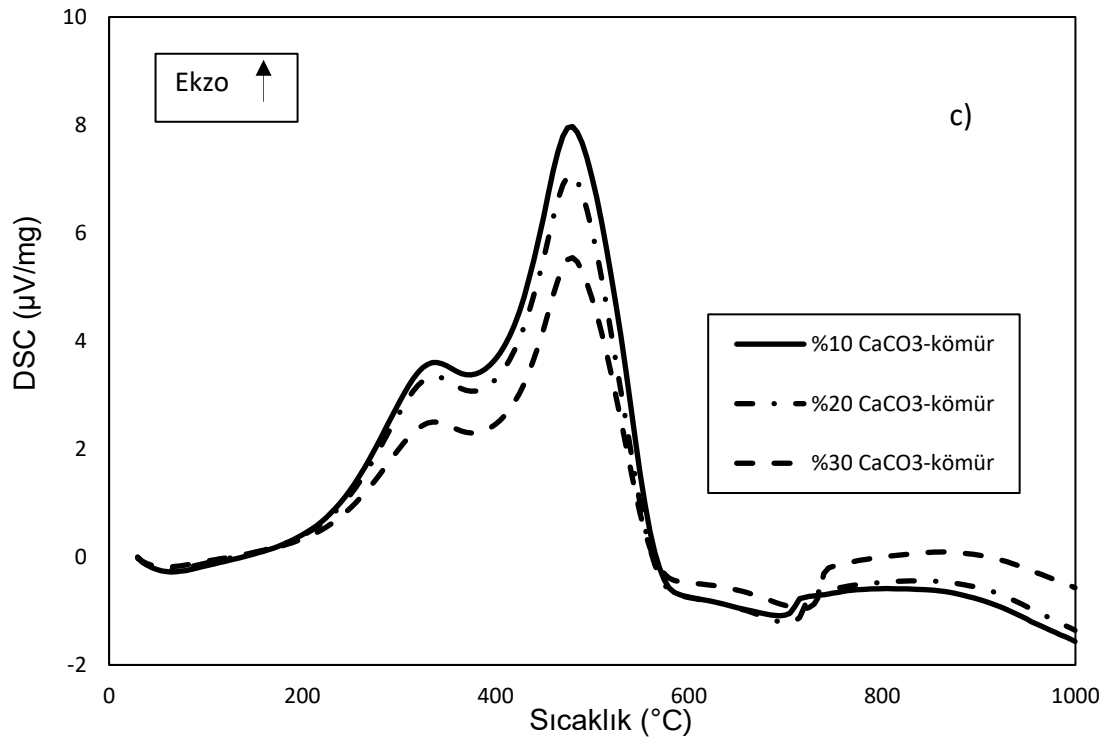
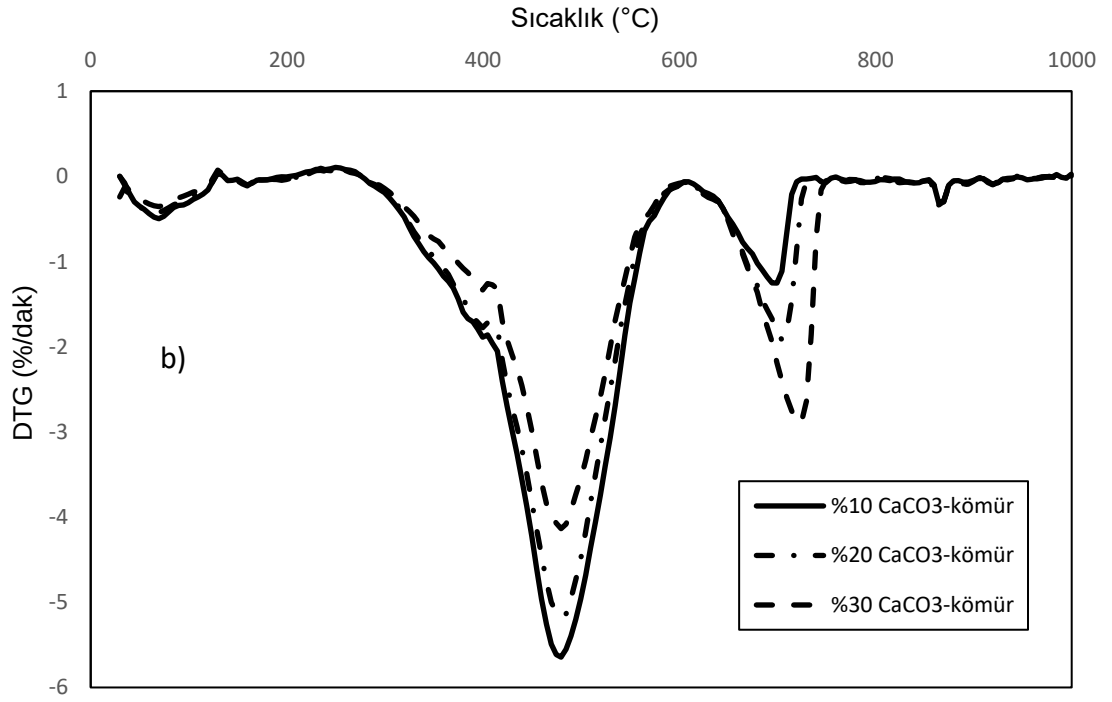
Kömürün kül içeriği, birçok yanma işleminde kömür davranışını değiştiren inorganik bileşenleri olan mevcut mineral madde ile yakından ilgilidir. Kömürün kendiliğinden ısınması durumunda, mineral madde genellikle bir seyreltici olarak kabul edilir ve ısı kapasitesi nedeniyle etkili bir ısı emici oluşturur (Humphreys *et al.* 1981). Bununla birlikte, mineral madde ayrıca oksidasyon alanlarına erişimin engellenmesine neden olarak kömürün kendi kendine ısınma oranını daha da düşürdüğü literatürde belirtilmektedir (Beamish and Arisoy 2008).

Fakat yapılan bu çalışmada kömürün yanma profilinden ve karakteristik sıcaklıklardan da görüleceği gibi mineral kısmın uzaklaştırılması ile kömürün reaktivitesi düşmektedir.

Yanma özellikleri üzerine CaCO_3 'ün etkisi



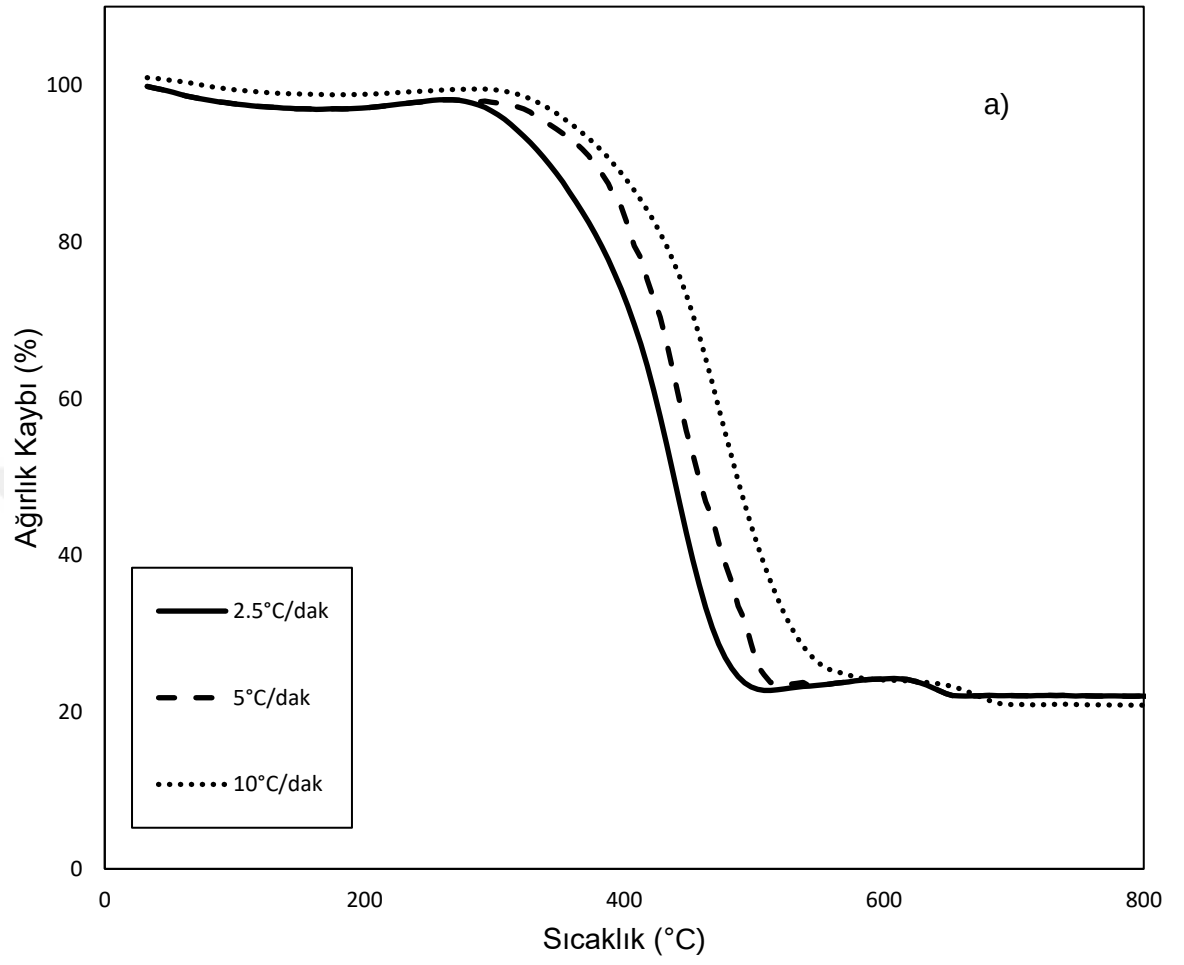
Şekil 4.5. (devam)



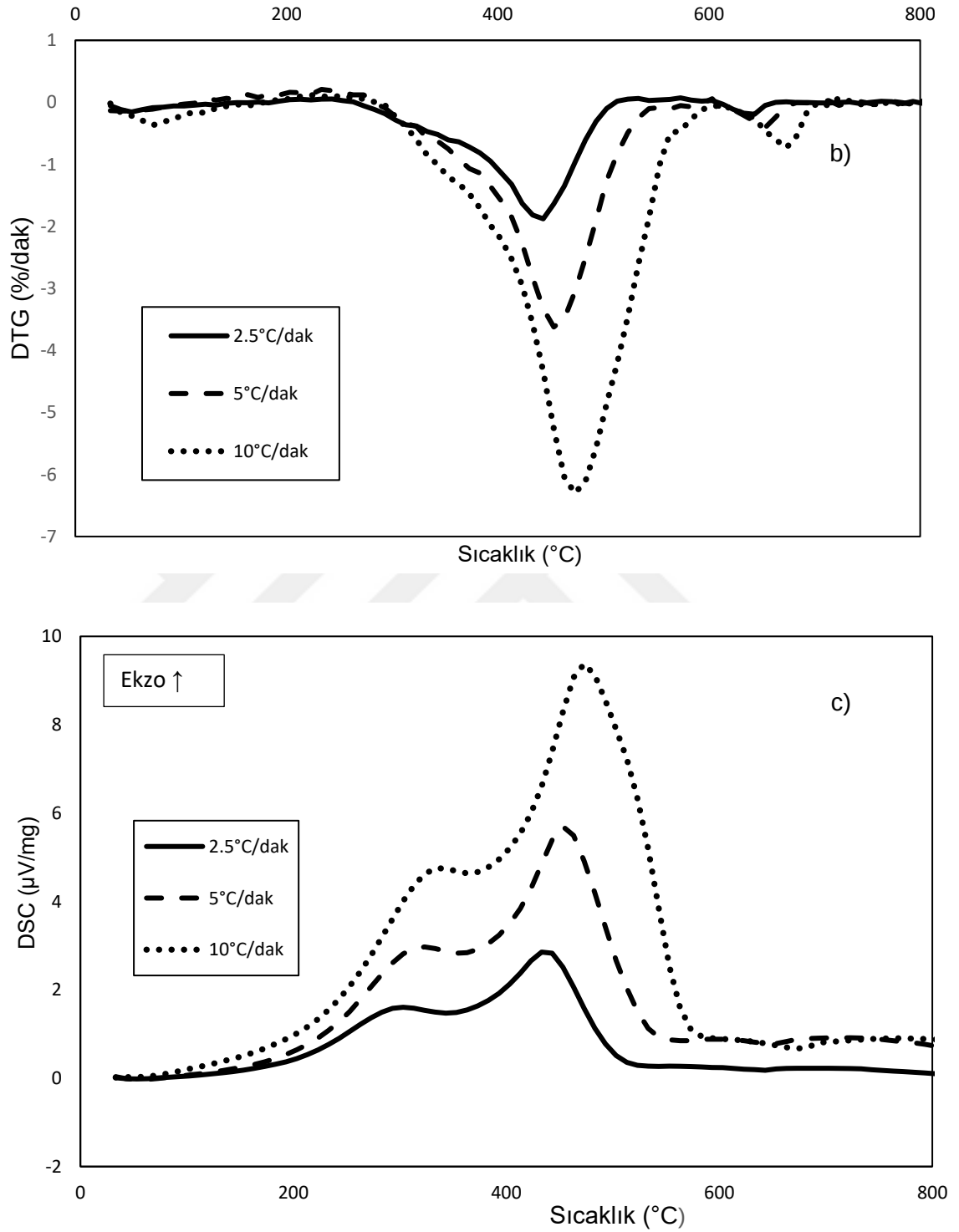
Şekil 4.5. 10°C/dak ısıtma hızında farklı oranlarda ilave edilmiş CaCO₃-kömür karışımlarının a)TG, b) DTG ve c) DSC profilleri

Şekil 4.5’de %10, %20 ve %30 CaCO_3 içerikli kömür karışımlarının TG, DTG ve DSC profilleri görülmektedir. Bu grafiklerde özellikle %10 CaCO_3 -kömür karışımının DSC grafiğinde en fazla ısı salınımına sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca diğer karışımlarda kül ihtivasının artmasından dolayı bu çalışmada sadece %10 CaCO_3 -kömür karışımının farklı ısıtma hızlarında yanma profillerinin incelenmesine karar verilmiş ve yanma kinetiği bu oran için hesaplanmıştır.

Şekil 4.6’da %10 CaCO_3 ’lu Tavşanlı kömürünün 2.5, 5 ve $10^\circ\text{C}/\text{dak}$ ’lık ısıtma hızlarında ve hava atmosferinde 25°C ’den 800°C ’ye kadar elde edilen TG-DTG ve DSC grafikleri görülmektedir. Bu grafiklerde kömürün yaklaşık olarak 250°C ’de başlayıp 600°C ’de biten yanma profilinin yanında 600 - 750°C sıcaklık aralığında CaCO_3 ’ın bozunma eğrisi göze çarpmaktadır. CaCO_3 ’ın bozunması DTG grafiğinde ağırlık kaybı ve DSC grafiğinde ise endotermik bir pik olarak görülmektedir. Ham kömürün $10^\circ\text{C}/\text{dak}$ ’lık ısıtma hızındaki yanma davranışıyla karşılaştıracak olursak özellikle yanma bölgesi için elde edilen DSC grafiğindeki ekzotermik pik birbirlerine benzemektedir. Fakat Çizelge 4.2’yi incelediğimiz zaman kendiliğinden ısınma sıcaklığı olarak ifade edilen (Naktiyok 2018) Tsh sıcaklığının orjinal kömürde yaklaşık olarak 160°C iken CaCO_3 ilavesiyle 183°C ’ye çıktığı görülmektedir. Tutuşma sıcaklığı 377°C iken yaklaşık olarak 390°C ’ye çıkmıştır. Bununla beraber ham kömürde Tpik-mak sıcaklığı ise 481°C iken CaCO_3 ’lu kömürde 483°C olarak okunmuştur. Sönme sıcaklığı her iki örnek için değişmemiş yaklaşık olarak 607°C ve 605°C olarak belirlenmiştir. Hemen hemen tüm ısıtma hızlarında kömürün reaktifliğinin bir ölçüsü olan Tpik-mak sıcaklığının ve sönme sıcaklığının (Tb-out) %10’luk CaCO_3 ilavesi ile değişmemesi bir avantaj olarak görülebilir. Çünkü kömürün yanma işleminde elde edilebilecek verim değişmemiştir. Bununla beraber %10’luk CaCO_3 ilavesi kullanılan kömür için literatürde ‘heat sink’ olarak tanımlanan soğutucu görevini üstlenebilir. Katkı maddesinin ilavesiyle kömürün yanma veriminde bir değişiklik gözlenmiyor aksine kendiliğinden ısınma sıcaklığı gibi bir sıcaklığı yükseltebiliyorsa bu madde iyi bir soğutucu yani ‘heat sink’ olarak görev yapabilir (Blazak *et al.* 2001; Beamish and Arısoy 2008).



Şekil 4.6. (devam)

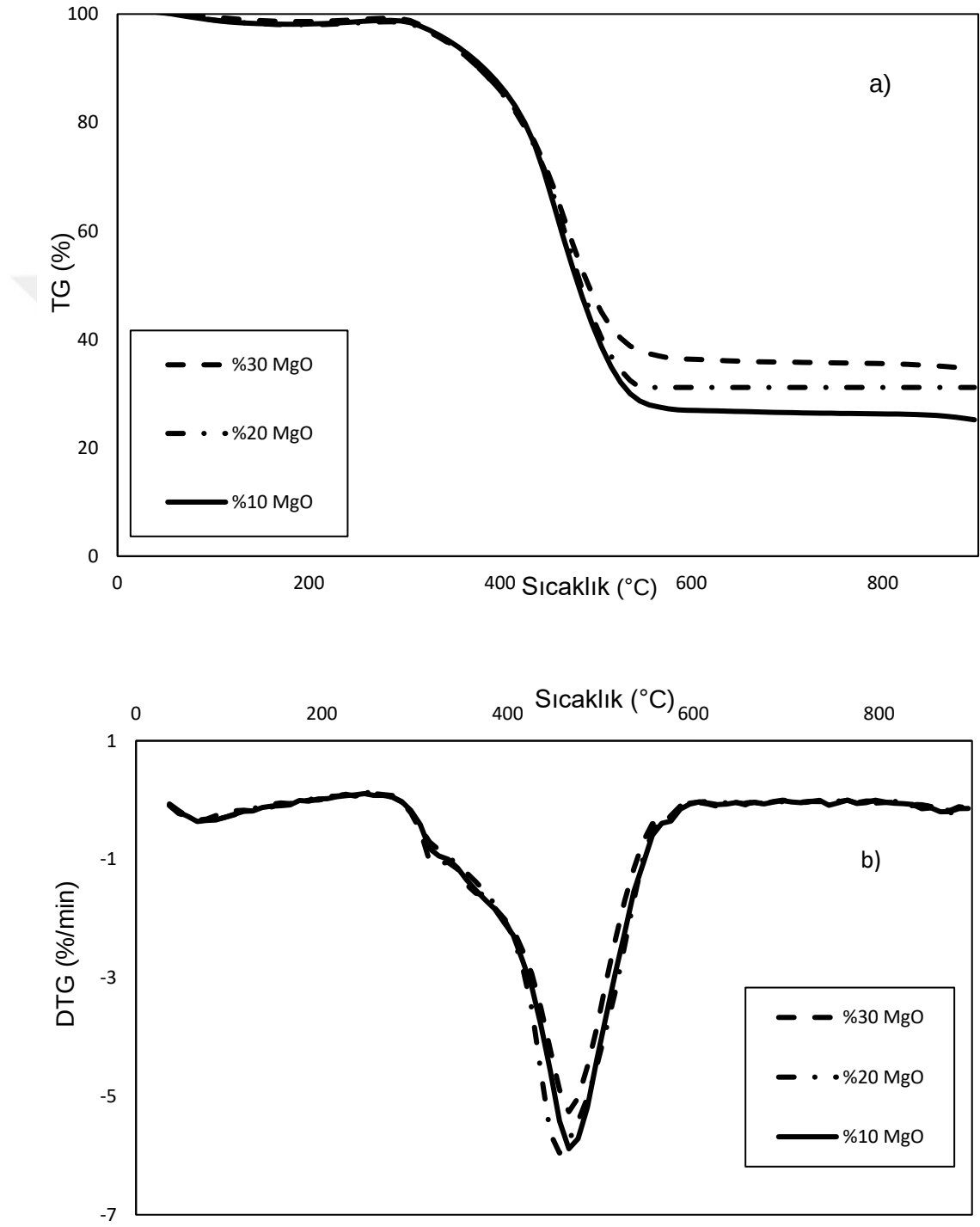


Şekil 4.6. %10 CaCO_3 'lı Tavşanlı kömürün farklı ısıtma hızlarında elde edilen a)TG b)DTG ve c) DSC profilleri

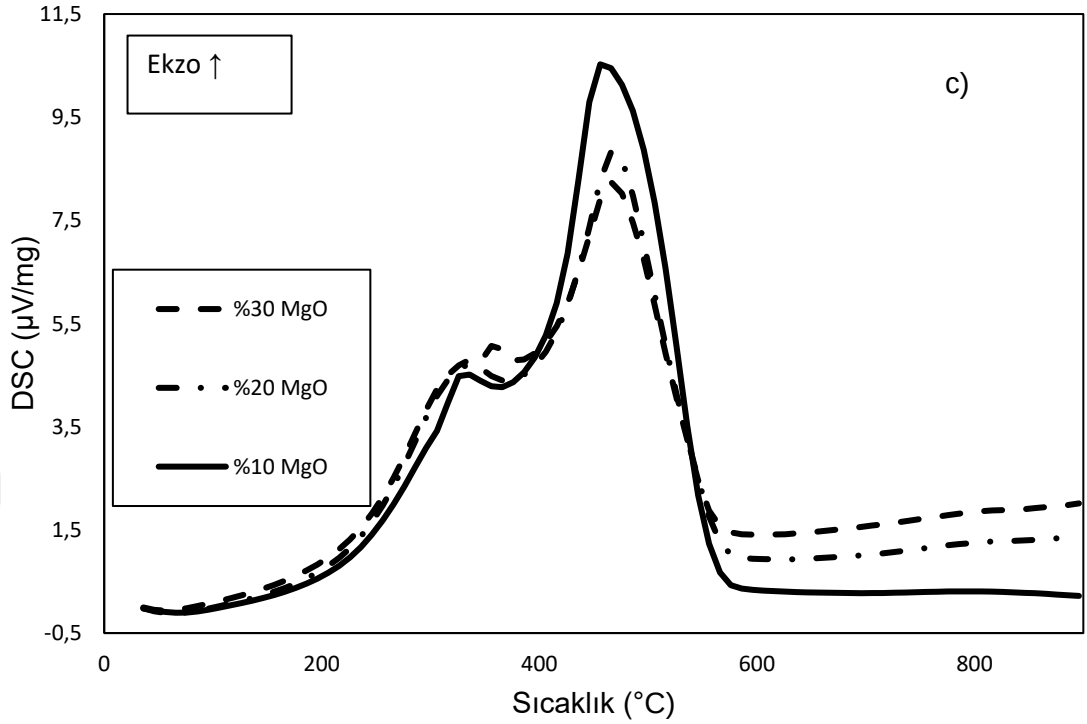
Çizelge 4.2. %10 CaCO₃'lı kömür ile orijinal kömürün TG-DTG profillerinden elde edilen Tsh, Tig, Tpik-mak, and Tb-out sıcaklıkları

Isıtma hızı (°C/dak)	Kömür Çeşidi	Tsh (°C)	Tig (°C)	Tpik-mak (°C)	Tb-out (°C)
2.5	Orjinal	157	344	445	535
	CaCO ₃	183	350	445	533
5	Orjinal	157	357	463	578
	CaCO ₃	183	360	463	563
10	Orjinal	157	377	481	607
	CaCO ₃	183	390	483	605

Yanma özellikleri üzerine MgO'in etkisi



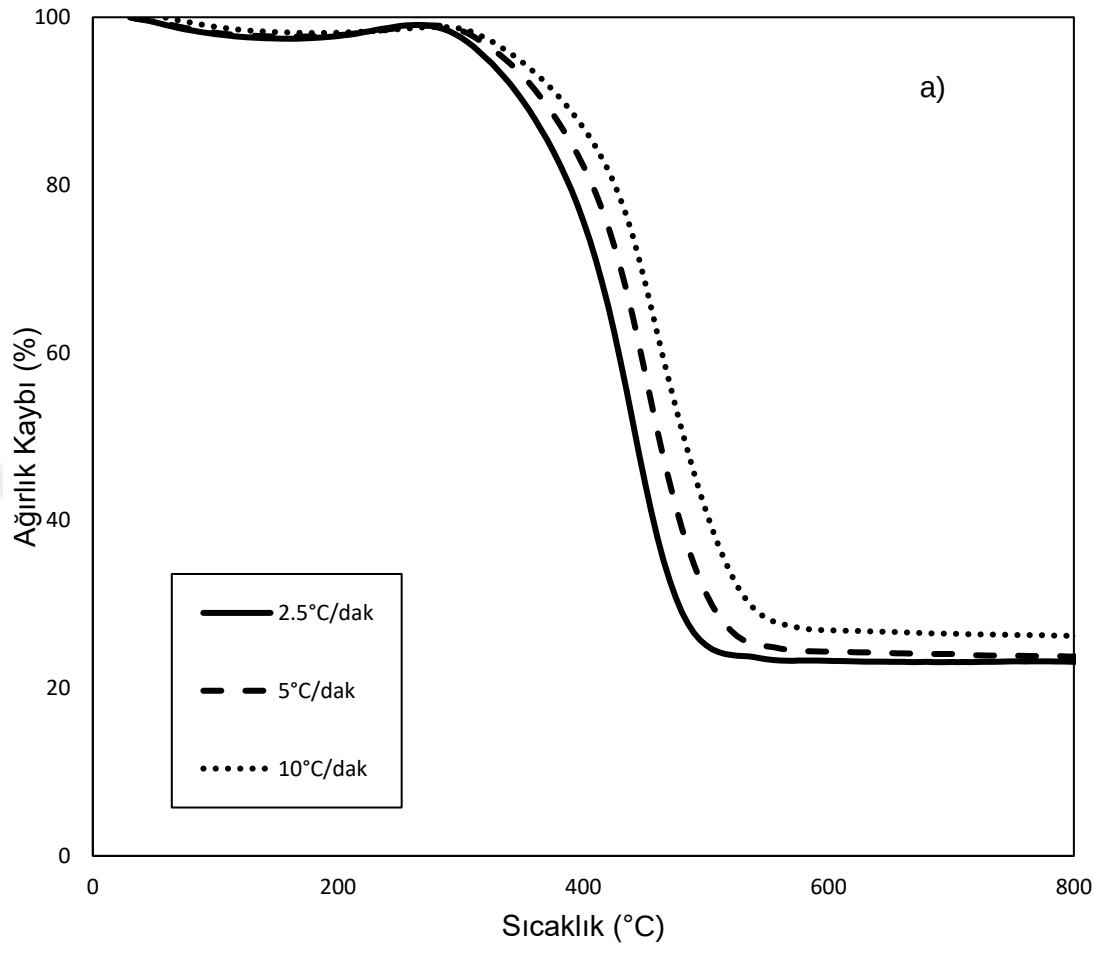
Şekil 4.7. (devam)



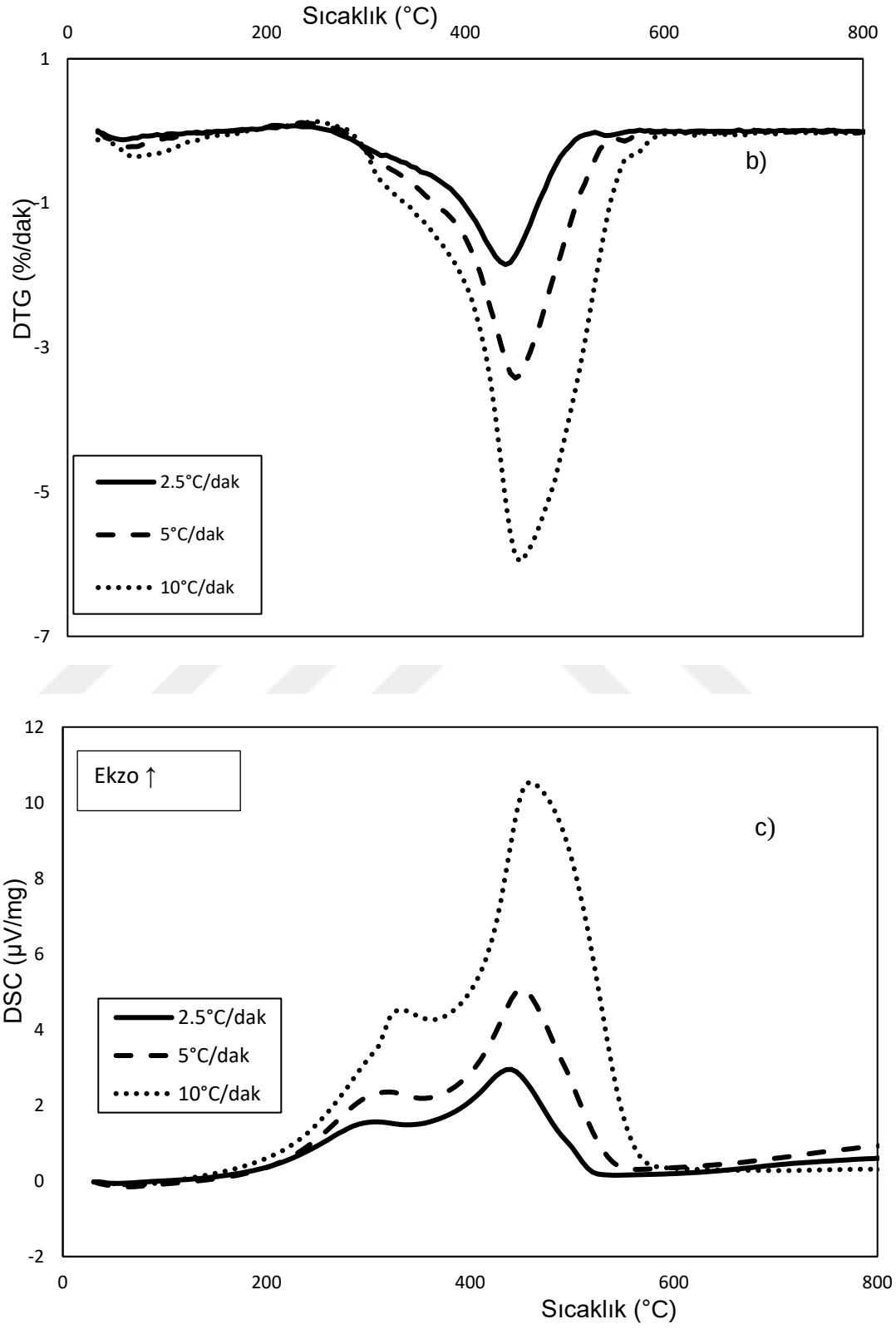
Şekil 4.7. 10°C/min ısıtma hızında farklı oranlarda ilave edilmiş MgO-kömür karışımlarının a)TG, b) DTG ve c) DSC profilleri

Şekil 4.7’de %10, %20 ve %30 MgO içerikli Kömür karışımlarının TG, DTG ve DSC profilleri görülmektedir. Bu grafiklerde özellikle %10 MgO-kömür karışımının DSC grafiğinde en fazla ısı salınımına sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca diğer karışımlarda kül ihtivasının artmasından dolayı bu çalışmada sadece %10 MgO-kömür karışımının farklı ısıtma hızlarında yanma profillerinin incelenmiş ve kinetik ifadeleri hesaplanmıştır.

Şekil 4.8’de %10 MgO-kömür karışımının farklı ısıtma hızlarında elde edilen TG/DTG ve DSC profilleri verilmiştir. Bu profiller incelendiğinde %10 MgO’li kömürün yanma davranışında orjinal kömürün yanma davranışındaki gibi belli başlı olayların olduğu görülmektedir. Birinci bölgede 25~160°C’ye kadar meydana gelen kütle kaybı yaklaşık olarak %2, 160~285°C’ye kadar %0,68’lik bir kütle kazancı ana yanma bölgesinde ise 285°C’den 620°C’ye kadar %68’lik bir kütle kaybı vardır.



Şekil 4.8. (devam)



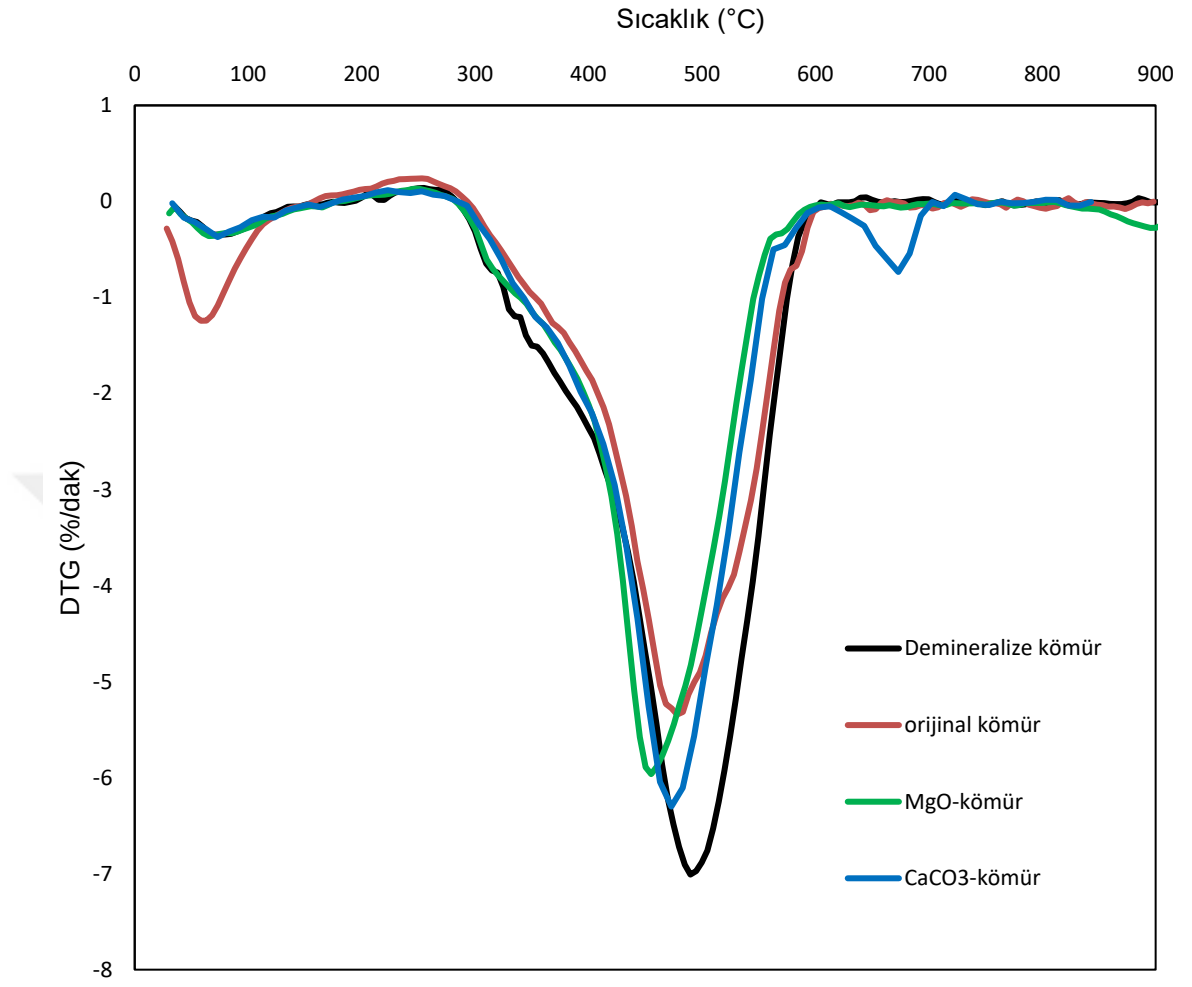
Şekil 4.8. %10 MgO'lı Tavşanlı kömürün farklı ısıtma hızlarında elde edilen a)TG b)DTG ve c)DSC profilleri

Literatürde Fe_2O_3 , CaO ve MnO_2 'nin kömür-char harmanlarının yanma özellikleri ve kinetiği üzerindeki etkileri, termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) kullanılarak incelenmiştir. Buradaki veriler incelendiği zaman kömürün yanma sıcaklıkları üzerinde sırasıyla $\text{MnO}_2 < \text{CaO} < \text{Fe}_2\text{O}_3$ ' ün etkili bir değişikliğe sahip oldukları görülmektedir (Hu 2018).

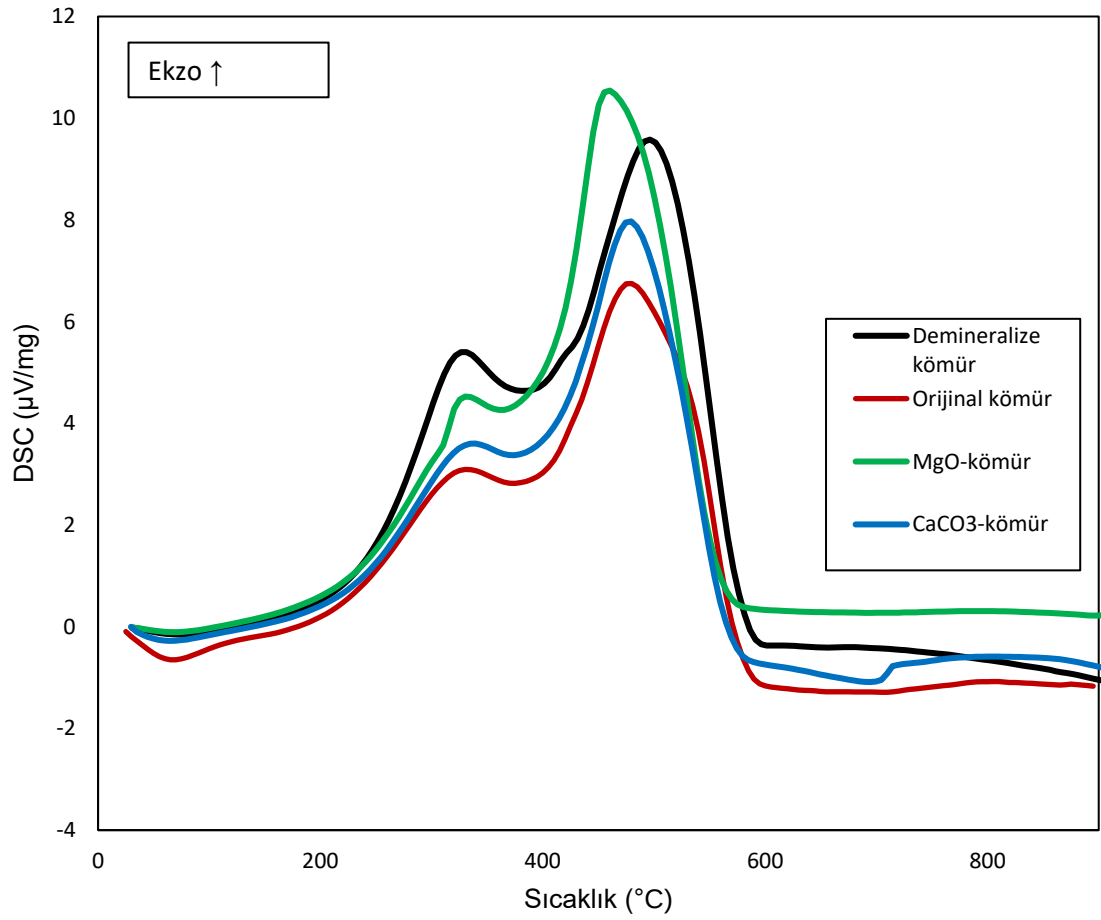
Çizelge 4.3. %10 MgO 'li kömür ile orijinal kömürün farklı hızlarda TG-DTG profillerinden elde edilen Tsh, Tig, T_{pik-mak}, and Tb-out sıcaklıkları

Isıtma hızı (°C/dak)	Kömür Çeşidi	Tsh (°C)	Tig (°C)	T _{pik-mak} (°C)	Tb-out (°C)
2.5	Orjinal	157	344	445	535
	MgO-kömür	165	320	440	524
5	Orjinal	157	357	463	578
	MgO-kömür	165	330	450	570
10	Orjinal	157	377	481	607
	MgO-kömür	165	340	455	600

Çizelge 4.3'de %10 MgO 'li kömürün yanmasında farklı ısıtma hızlarına ait karakteristik sıcaklıklar bulunmaktadır. Tablodan Tsh sıcaklığından başka diğer sıcaklıkların MgO ilavesiyle önemli ölçüde azaldığı görülmektedir. Tig ve T_{pik-max} ve Tb-out sıcaklığındaki azalmalar, MgO ilavesinin kömürünün reaktivitesini artırıcı bir özelliğe sahip olduğunu göstermektedir. Literatürde de belirtildiği gibi T_{pik-max} ne kadar düşük olursa kömürün reaktifliği o kadar fazla olacaktır (Li *et al.* 2005). Tb-out'un düşük değerinde olması yanma işleminin daha düşük sıcaklıklarda bittiğini yani kömürün düşük sıcaklıklarda söndüğünü göstermektedir.



Şekil 4.9. Demineralize edilmiş kömür, orijinal kömür, MgO-kömür ve CaCO₃-kömür örnekleri için 10°C/dak ısıtma hızında elde edilen DTG profilleri



Şekil 4.10. Demineralize edilmiş kömür, orijinal kömür, CaCO₃-kömür ve MgO-kömür örnekleri için 10°C/dak ısıtma hızında elde edilen DSC profilleri

Şekil 4.9 ve Şekil 4.10 sırasıyla demineralize edilmiş kömür, orijinal kömür, %10 CaCO₃-kömür ve %10 MgO-kömür örnekleri için 10°C/dak ısıtma hızında elde edilen DTG ve DSC profilleridir. Bu şekillerden de anlaşılacağı üzere demineralize kömürün DTG ve DSC pikleri orijinal kömürün piklerine göre sağa doğru kaymaktadır. Yani demineralize işlemi kömürün yanma reaktivitesini düşürmektedir. MgO'li kömürün DTG ve DSC pikleri ise sola doğru kaymaktadır. Bu durum kömüre %10 MgO ilavesinin kömürün yanma isteğini artırdığını göstermektedir. %10 CaCO₃ ilavesinde elde edilen pikler orijinal kömürün pikleri ile örtüşmektedir. Kömüre %10'luk CaCO₃ ilavesinde özellikle kendiliğinden ısınma ve tutuşma sıcaklıklarını artırdığı görülmektedir.

Kinetik analiz

Fosil yakıtların yanma reaktivitesini belirlenmenin en iyi yolu yanma profillerinden TG grafiklerinden elde edilen aktivasyon enerjilerini hesaplamaktır. Yanma prosesinde ve yakma cihazlarının dizaynında yanma hızı, kömürün yanma davranışını belirleyen en önemli parametredir. Çünkü bu bölge yanma işleminde baskın bölgedir ve esas enerji buradan elde edilir.

Önceki çalışmada orijinal Tavşanlı kömürünün ana yanma bölgesine ait kinetik veriler sunulmuştu (Naktiyok 2018). İzotermal olmayan koşullar altında hava atmosferinde farklı ısıtma hızlarında (1, 2.5, 5 ve 10°C/dak) numunenin TG-DTG verileri kullanarak kinetik parametreleri hesaplanmıştı. İlk olarak her sıcaklık için dönüşüm değerleri (α) bulunmuştur. Daha sonra, aktivasyon enerjisi ($-E_a/R$), 0.1 aralıklarla 0.1-0.9 α değerleri için KAS yöntemi kullanılarak $\ln(\beta/T^2)$ 'ye karşılık $1000/T$ grafiğinin eğiminden hesaplanmıştı. Aynı şekilde, FWO yönteminde E_a değerlerini bulmak için $\ln\beta$ değerlerine karşılık $1000/T$ grafiği kullanılmıştı (Şekil 8b). Her iki yöntemde de birbirine paralel olan lineer eğriler elde edilmişti. E_a değerlerinin yüksek R^2 'ye sahip olduğu ve sonuçların kabul edilebilir doğrulukta olduğu görülmüştü.

Ana yanma bölgesinin ortalama E_a değerleri KAS yönteminden 98.9 kJ/mol ve FWO yönteminden 105.3 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan E_a değerleri literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür. Çünkü linyitin aktivasyon enerjisi 44.82 ve 263.82 kJ/mol aralığında değişim göstermektedir.

Yanma reaksiyonunun farklı katı hal bozunma modelleri olan $g(\alpha)$ değerleri, aktivasyon enerjisinin ve $\ln A$ 'nın mekanizmasının belirlenmesi için Coast-Redfern yöntemi uygulanmıştı. Çizelge 2.7'de listelenen bazı kinetik modeller için aktivasyon enerjileri hesaplanmış ve analizde yürütücü model belirlenirken en yüksek korelasyon katsayısına sahip olan model seçilmişti. Fakat analizlerde her iki modele ait (F_1 : Kimyasal kinetik ve D_2 : Difüzyon) R^2 değerlerinin çok yüksek ve birbirlerine çok yakın olduğu görülmüştü.

R^2 değerleri F_1 modeli için 0,9944, D_2 modeli için 0,9971'dir. Bu nedenle, modelde karar verebilmek için Master-Plot metodu uygulanmıştır.

Master-Plot metodu, grafiksel bir yöntemdir (Duan *et al.* 2008; Alonso 2016; Doğan ve Kaya 2016). Bu metotta deneysel $p(u)/p(0.5)$ değerleri ve teorik $g(\alpha)/g(0.5)$ değerleri karşılaştırılmaktadır. Önceki çalışmada, orijinal kömür için Coast-Redfern metoduyla beraber Master-Plot metodu da kullanılarak kömürün yanma mekanizmasının en iyi (F_1) modeli tarafından tanımlanabileceğini gösterilmiştir. F_1 yani birinci dereceden kinetik model kimyasal reaksiyon kontrollüdür ve hız kontrol adımı çekirdeklenme işlemidir ve aktif bölge üzerindeki çekirdeklenme olasılığı aynıdır (Alshehri 2000; Alonso 2016). Bununla beraber yanma işleminin ortalama aktivasyon enerjisi, 78.4 kJ/mol ve $\ln A$ ise 10.01 olarak hesaplanmıştır.

Bu çalışmamızda ise demineralize edilmiş kömürün, %10 $CaCO_3$ ve %10 MgO içeren örneklerin yanma işleminin kinetik parametrelerini hesaplamak için farklı metotlar uygulanmıştır. Bunun için yine Coast-Redfern gibi yine herhangi bir modele dayanan Ortega metodu uygulanmıştır. Bu metotta aktivasyon enerjisi (E_a) hesaplanırken $1000/T$ 'ye karşılık göre $\ln g(\alpha)$ değerleri her bir model için grafik edilmiş ve $E_a = \text{Eğim} \cdot R / 1.052$ eşitliğinden faydalanılmıştır. Bu arada, farklı reaksiyon modelleri için doğrusal korelasyon katsayıları (R^2) hesaplanmıştır. Ayrıca bu kömür örneklerine hangi mekanizmanın baskın olduğunu bulabilmek için Master-Plot metodu da uygulanmıştır.

Demineralize kömür

Demineralize edilmiş kömürün yanma prosesinde kinetik parametreleri hesaplamak için Ortega metodu kullanılmış ve katı hal bozunma tepkimeleri için $g(\alpha)$ fonksiyonlarına ait 13 teorik model kullanılmıştır. Elde edilen değerler Çizelge 4.4'de verilmiştir. TG analiz sonucu elde edilen verilerin kinetik analizini yapmak için Excel programı kullanılmıştır. Excel programına, herbir ısıtma hızı için TG eğrilerinden hesaplanan dönüşüm (α) değerleri ile bu dönüşüm değerlerine karşılık gelen sıcaklık (T) değerleri girilmiştir. Analizde yürütücü modelin seçilmesi için öncelikle Çizelge 2.7'de görülen 13 farklı $g(\alpha)$

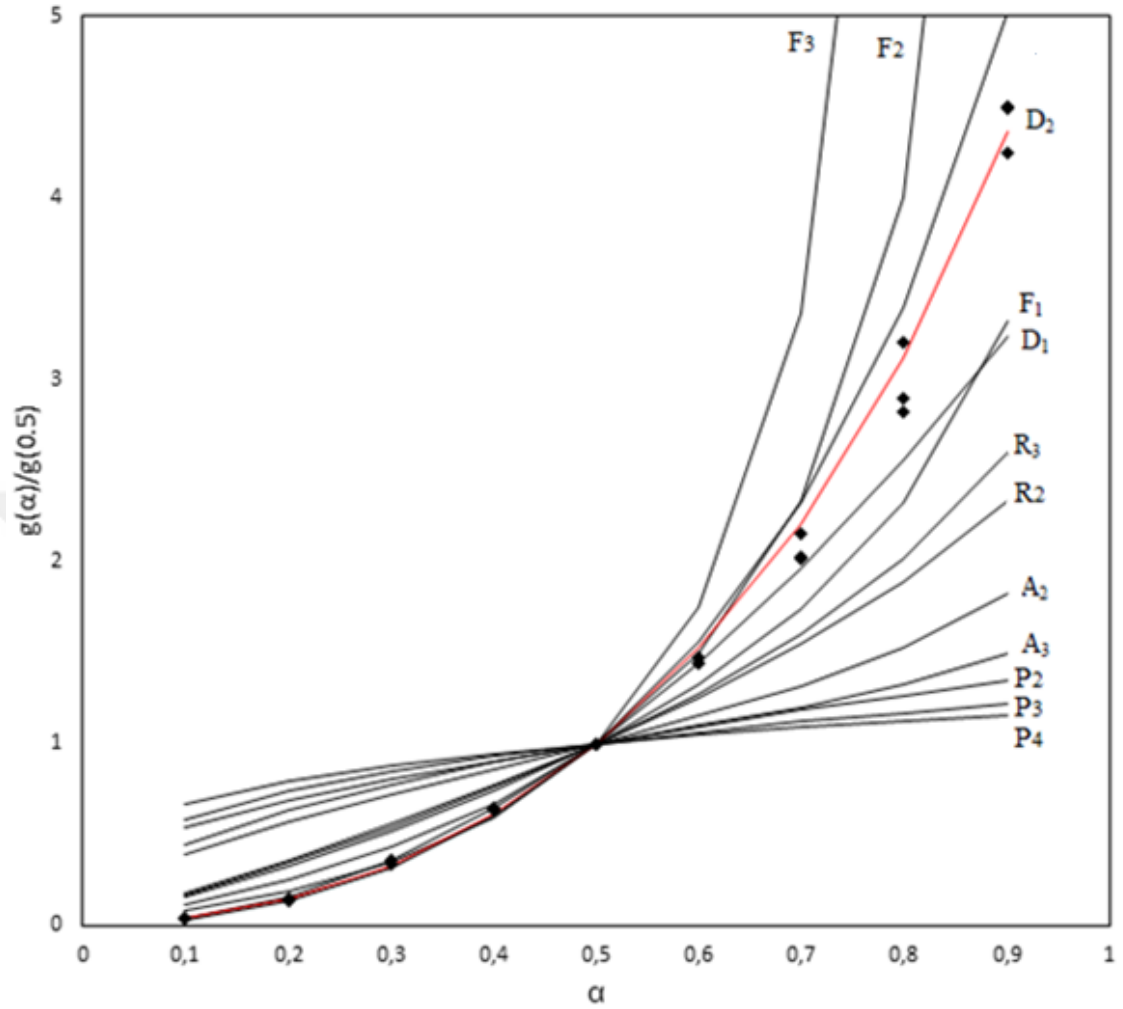
eşitlikleri kullanılmıştır. Herbir $g(\alpha)$ ifadesi için korelasyon katsayıları (R^2) hesaplanmış ve en yüksek katsayıyı veren $g(\alpha)$ ifadesi prosesin kinetik modeli olarak seçilmiştir. Proses için uygun kinetik model belirlendikten sonra, lineerleştirilmiş eşitliklerdeki katsayılarından yararlanılarak, tepkimenin aktivasyon enerjisi ' E_a ' ve frekans çarpanı ' $\ln A$ ' değerleri hesaplanmıştır.

Çizelge 4.4, farklı ısıtma hızlarında elde edilen demineralize edilmiş kömüre ait olan bazı kinetik modeller için hesaplanmış aktivasyon enerjileri gösterilmektedir.

Çizelge 4.4. Demineralize edilmiş kömür için çeşitli ısıtma hızlarında farklı katı hal mekanizmaları için elde edilen aktivasyon enerjileri

Modeller	$g(\alpha)$	$\beta=2.5$	$\beta=5$	$\beta=10$
1.Mertebe kimyasal reaksiyon	$F_1 -\ln(1-\alpha)$	79.97	81.36	79.81
2.Mertebe kimyasal reaksiyon	$F_2 (1-\alpha)^{-1}-1$	109.39	111.46	109.29
3.Mertebe kimyasal reaksiyon	$F_3 ((1-\alpha)^{-2}-1)/2$	145.70	148.66	146.06
Bir boyutlu difüzyon	$D_1 \alpha^2$	117.45	119.29	116.34
İki boyutlu difüzyon	$D_2 \alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$	129.18	131.28	128.12
Ginstling-Brounshtein eşitliği	$D_4 (1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$	134.05	136.25	133.02
Büzülen geometri (silindirik)	$R_2 1-(1-\alpha)^{1/2}$	68.35	69.48	67.85
Büzülen geometri (küresel)	$R_3 1-(1-\alpha)^{1/3}$	71.99	73.20	71.52
Çekirdeklenme ve büyüme (n=2)	$A_2 -\ln(1-\alpha)^{1/2}$	39.98	40.68	39.78
Çekirdeklenme ve büyüme (n=3)	$A_3 -\ln(1-\alpha)^{1/3}$	26.66	27.12	26.52
Üssel çekirdeklenme (n=2)	$P_2 \alpha^{1/2}$	29.36	29.82	29.08
Üssel çekirdeklenme (n=3)	$P_3 \alpha^{1/3}$	19.57	19.88	19.39
Üssel çekirdeklenme (n=4)	$P_4 \alpha^{1/4}$	14.68	14.91	14.54

$\ln g(\alpha)$ 'ya karşılık $1/T \cdot 1000$ grafiğinde R^2 değeri çok yüksek olan birkaç modele rastlanmıştır. Daha net karar verebilmek için yani demineralize edilmiş kömürün ana yanma bölgesine ait oksidasyon mekanizmasında yürütücü kuvvetin hangisine ait olduğunu belirleyebilmek için Master-Plot yöntemi de uygulanmıştır. Yukarıda belirtilen her bir $g(\alpha)$ modeli için belirlenen dönüşüm değeri (α)'ya karşılık teorik $g(\alpha)/g(0.5)$ değerleriyle beraber $p(u)/p(0.5)$ değerleri ise Şekil 4.7'de görülmektedir.



Şekil 4.11. Demineralize edilmiş kömür için farklı $g(\alpha)$ reaksiyon modelleri için α 'ya karşılık teorik Master-plot $g(\alpha)/g(0.5)$ değerleri

(—) D2: $\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$ modelini göstermektedir. Ayrıca (♦) 2.5, 5 ve 10°C/dak ısıtma hızına ait olan deneysel Master-plot değerleridir.

Şekil 4.11'de görüleceği gibi çeşitli ısıtma hızlarında ana yanma bölgesiyle ilgili deneysel veriler $p(u)/p(0.5)$ hesaplanmıştır. Bu şekilde hem α 'ya karşılık teorik $g(\alpha)/g(0.5)$ değerleri hem de yine α 'ya karşılık deneysel $p(u)/p(0.5)$ verileri beraber grafik edilmiştir. Teorik Master-plot değerleri çizgiler ile deneysel Master-Plot eğrileri ise noktalar (♦) olarak gösterilmektedir.

Deneysel veriler ile teorik verilerin uyumluluğu beraber düşünülecek olursa özellikle teorik $[D_2:(\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha))]$ çizgisiyle noktasal verilerin örtüştüğü görülmektedir. D_2 kinetik modeli başka bir değişle iki boyutlu difüzyon modeli bu çalışmada demineralize edilmiş kömürün ana yanma bölgesine ait yürütücü kuvvet olduğu anlaşılmaktadır. Demineralize kömürün aktivasyon enerjisi ortalama olarak 129.53 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Orijinal kömürün aktivasyon enerjisi herhangi bir model dayanan metot ile 78.4 kJ/mol bulunmuştu. Hesaplanan bu değeri, demineralize edilmiş kömürün değeri ile karşılaştıracak olursak orijinal kömürün aktivasyon enerjisinin oldukça düşük olduğu anlaşılmaktadır. Yani demineralize kömürün yanma bölgesine ait aktivasyon enerjisi oldukça fazladır. Bununla beraber orijinal kömürün yanma işleminde yürütücü kuvvetin $[F_1: -\ln(1-\alpha)]$ 1. mertebe kinetik modeli olduğu hesaplanmıştı. Fakat demineralize kömürün yanmasına ait yürütücü kuvvetin $[D_2:(\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha))]$ iki boyutlu difüzyon olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara göre demineralize kömürün orijinal kömüre göre daha az reaktif olduğu ve yanma isteğinin azaldığı söylenebilir. Zaten demineralize kömürün yanma profilinden elde edilen tutuşma sıcaklığı, pik-mak sıcaklığındaki artışlar da bu sonuçları desteklemektedir.

Literatürde demineralize edilmiş olan char ile orijinal charın yanma kinetiği ve yanma profilleri incelenmiş demineralize edilmiş örneklerin daha yüksek aktivasyon enerjisine ve daha yüksek tutuşma ve sönme sıcaklıklarına sahip oldukları belirtilmiştir (Haykırı ve Açma 2001). Ayrıca kömürde mineral türlerinin yanma işleminde katalitik bir etkiye sahip olduğu da yine literatürde belirtilmektedir (Smoot 1993; Haykırı-Açma *et al.* 1999).

Literatürdeki bu sonuçlar çalışmamızı desteklemektedir. Kinetik analizde demineralize kömür için yanma bölgesine ait $\ln(A)$ değeri 2.5, 5 ve 10°C/dak'lık ısıtma hızları için yaklaşık olarak 18.55 olarak hesaplanmıştır.

CaCO₃'lı kömür

%10 CaCO₃'lı kömürün yanma prosesine ait kinetik parametreler yine Ortega metodundan hesaplanmış ve katı hal bozunma tepkimeleri $g(\alpha)$ fonksiyonlarına ait 13 teorik model kullanılmıştır. Elde edilen değerler Çizelge 4.2'de verilmiştir. TG analiz sonucu elde edilen verilerin kinetik analizini yapmak için uygulanan prosedür demineralize edilmiş kömür örnekleri için uygulanan prosedür ile aynıdır. %10 CaCO₃'lı örnekler için Ortega metodu uygulanarak elde edilen $g(\alpha)$ ifadeleri Çizelge 4.5'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.5. %10 CaCO₃'lı kömür için çeşitli ısıtma hızlarında farklı katı hal mekanizmaları için elde edilen aktivasyon enerjileri

Modeller	$g(\alpha)$	Isıtma hızları (°C/dak)		
		$\beta = 2.5$	$\beta = 5$	$\beta = 10$
1.Mertebe kimyasal reaksiyon	F ₁ $-\ln(1-\alpha)$	85.28	87.89	89.08
2.Mertebe kimyasal reaksiyon	F ₂ $(1-\alpha)^{-1}-1$	116.74	121.22	113.21
3.Mertebe kimyasal reaksiyon	F ₃ $((1-\alpha)^{-2}-1)/2$	155.58	162.44	164.71
Bir boyutlu difüzyon	D ₁ α^2	125.14	127.93	129.72
İki boyutlu difüzyon	D ₂ $\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$	137.68	141.10	143.02
Ginstling-Brounshtein eşitliği	D ₄ $(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$	142.89	146.59	148.58
Büzülen geometri (silindirik)	R ₂ $1-(1-\alpha)^{1/2}$	72.86	74.79	75.80
Büzülen geometri (küresel)	R ₃ $1-(1-\alpha)^{1/3}$	76.75	78.89	79.96
Çekirdeklenme ve büyüme (n=2)	A ₂ $-\ln(1-\alpha)^{1/2}$	42.64	43.95	44.54
Çekirdeklenme ve büyüme (n=3)	A ₃ $-\ln(1-\alpha)^{1/3}$	28.43	29.29	29.69
Üssel çekirdeklenme (n=2)	P ₂ $\alpha^{1/2}$	31.28	31.98	32.43
Üssel çekirdeklenme (n=3)	P ₃ $\alpha^{1/3}$	20.86	21.32	21.62
Üssel çekirdeklenme (n=4)	P ₄ $\alpha^{1/4}$	15.64	15.99	16.22

Bu sonuçlara göre %10 CaCO_3 'lı kömürün yanma davranışını belirleyen yürütücü kuvvetin $[D_4:(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}]$ olduğu belirlenmiştir. Ayrıca aktivasyon enerjisi ise yaklaşık olarak 146.02 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

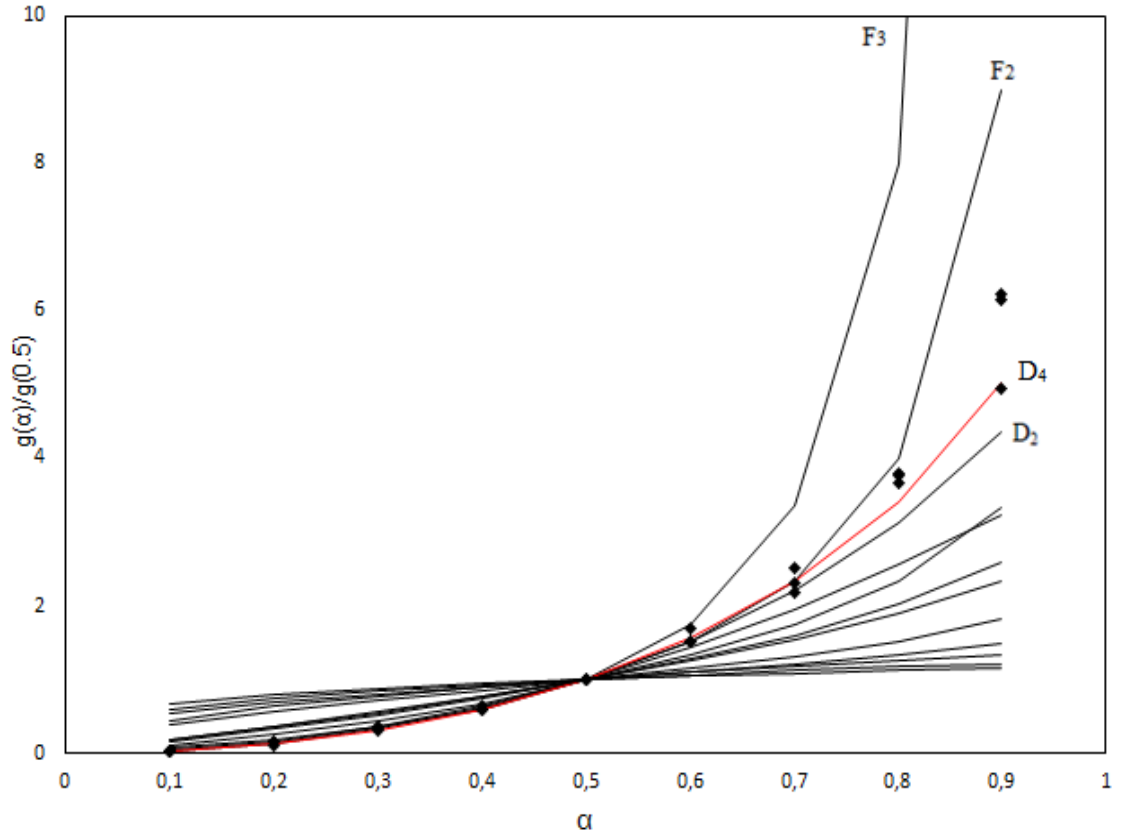
Kömürün ana yanma bölgesine ait oksidasyon mekanizmasında yürütücü kuvvetin hangisine ait olduğunu daha iyi bir şekilde belirleyebilmek için Master-Plot yöntemi de uygulanmıştır. Yukarıda belirtilen her bir $g(\alpha)$ modeli için belirlenen dönüşüm değeri (α) 'ya karşılık teorik $g(\alpha)/g(0.5)$ değerleriyle beraber $p(u)/p(0.5)$ değerleri ise Şekil 4.10'de görülmektedir.

() $D_4:(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$ modelini göstermektedir. Ayrıca (♦) 2.5, 5 ve 10°C/dak ısıtma hızına ait olan deneysel Master-plot değerleridir.

Şekil 4.12' de görüleceği gibi çeşitli ısıtma hızlarında ana yanma bölgesiyle ilgili deneysel veriler $p(u)/p(0.5)$ hesaplanmıştır. Bu şekilde hem α 'ya karşılık teorik $g(\alpha)/(g(0.5))$ değerleri hem de yine α 'ya karşılık deneysel $p(u)/p(0.5)$ verileri beraber grafik edilmiştir. Teorik Master-plot değerleri çizgiler ile deneysel Master-Plot eğrileri ise noktalar (♦) olarak gösterilmektedir.

Deneysel veriler ile teorik verilerin uyumluluğu beraber düşünülecek olursa özellikle teorik $D_4:(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$ çizgisiyle noktasal verilerin örtüştüğü görülmektedir.

Kinetik analizde %10 CaCO_3 'lı kömür için yanma bölgesine ait $\ln(A)$ değeri 2.5, 5 ve 10°C/dak'lık ısıtma hızları için yaklaşık olarak 20.21 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.12. %10 CaCO_3 -kömür karışımı için farklı $g(\alpha)$ reaksiyon modelleri için α 'ya karşılık teorik Master-plot $g(\alpha)/g(0.5)$ değerleri

MgO'li kömür

%10 MgO'li kömürün yanma prosesinde kinetik parametreleri hesaplamak için Ortega metodu kullanılmış ve katı hal bozunma tepkimeleri için $g(\alpha)$ fonksiyonlarına ait 13 teorik model kullanılmıştır. Elde edilen değerler Çizelge 4.6'da verilmiştir. TG analiz sonucu elde edilen verilerin kinetik analizini yapmak için uygulanan prosedür demineralize edilmiş kömür örnekleri için uygulanan prosedür ile aynıdır.

Ayrıca %10 MgO' li örnekler için Ortega metodu uygulanarak elde edilen Çizelge 4.6'da verilen her bir $g(\alpha)$ ifadesine ait 2.5, 5, 10°C/dak ısıtma hızları için ayrı ayrı aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır (Kızılırmak 2019).

Kinetik analizde aktivasyon enerjisi belirlenirken en yüksek korelasyon katsayısına (R^2) sahip mekanizma seçilmektedir. Fakat bu analizde bazı mekanizmaların R^2 değerlerinin yüksek ve birbirlerine yakın oldukları görüldü. Bu nedenle, MgO'li kömürün yanma mekanizmasını belirlemek için Master-Plot metodu da uygulanmıştır.

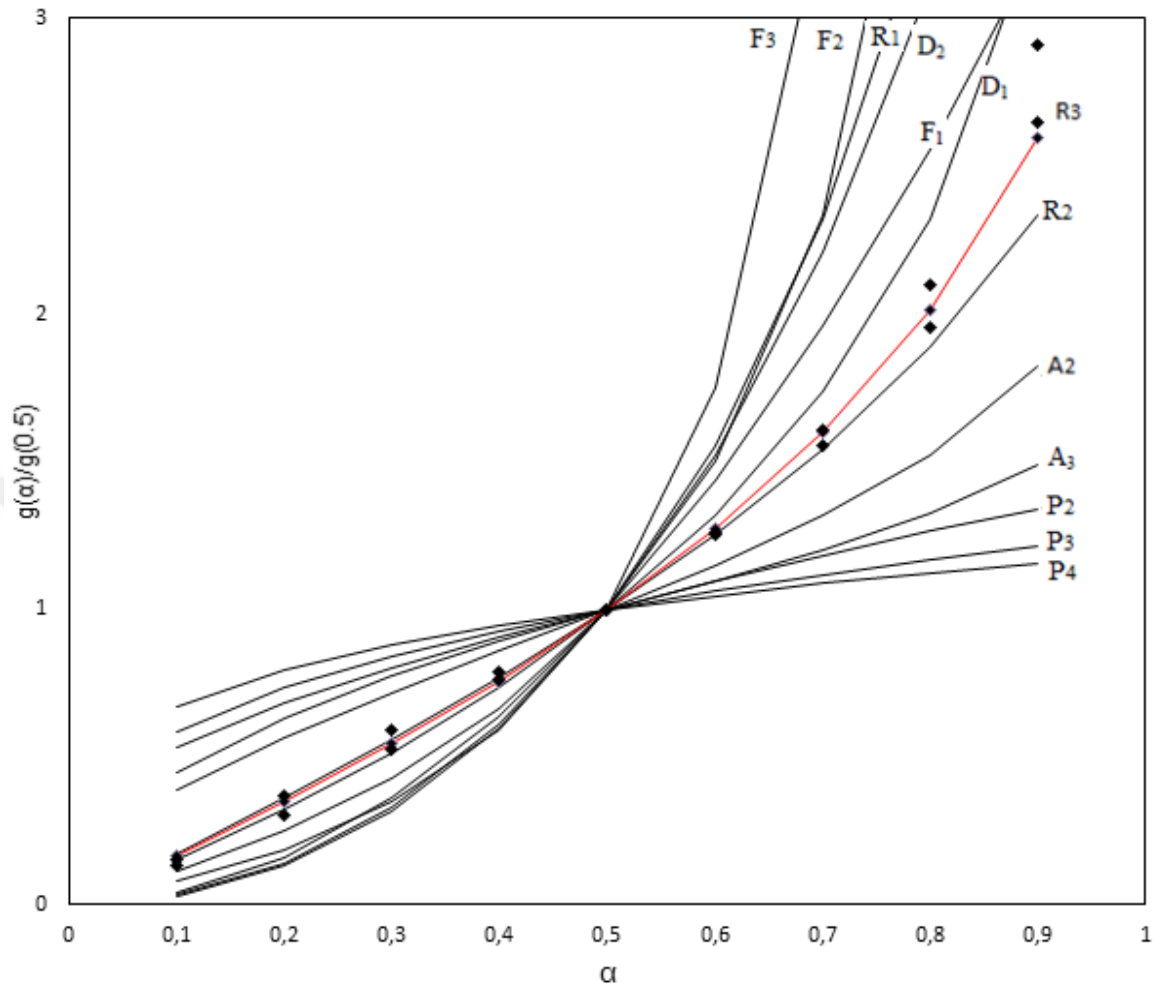
Şekil 4.13' de görüleceği gibi çeşitli ısıtma hızlarında ana yanma bölgesiyle ilgili deneysel veriler $p(u)/p(0.5)$ hesaplanmıştır. Bu şekilde hem α 'ya karşılık teorik $g(\alpha)/(g(0.5))$ değerleri hem de yine α 'ya karşılık deneysel $p(u)/p(0.5)$ verileri beraber grafik edilmiştir. Teorik Master-plot değerleri çizgiler ile deneysel Master-Plot eğrileri ise noktalar (♦) olarak gösterilmektedir.

Master-plot metodunun yardımıyla yanma mekanizmasını en iyi tanımlayan modelin $R_3:(1-(1-\alpha)^{1/3})$ olduğu belirlendi. R_3 , üç boyutlu bir faz sınır reaksiyonu için kullanılır ve yüzeyden içe doğru reaksiyon gösteren bir küre anlamına gelir. R_n modeli, her iki faz arasındaki sınırlandırıcı yüzey reaksiyonunu belirtir. Genel olarak, çeşitli karbonlu maddenin yanma işlemlerini düzenleyen bir model olarak kabul edilir [Yorulmaz ve Atımtay, 2009] .

Buna göre ana yanma bölgesine ait ortalama aktivasyon enerjisi yaklaşık olarak 67.9 kJmol^{-1} hesaplandı. Orijinal kömürün aktivasyon enerjisi 78.4 kJmol^{-1} ve yürütücü kuvvet ise $F_1: [-\ln(1-\alpha)]$ birinci mertebe kimyasal reaksiyon idi. Hem yanma profillerinden elde edilen düşük karakteristik sıcaklıklar hem de yanma bölgesine ait aktivasyon enerjisinin düşük değerde olması %10'luk MgO ilavesinin kömürün yanma reaktivitesine hızlandırıcı bir etkiye sahip olduğu söylenebilir.

Çizelge 4.6. %10 MgO'li kömür için çeşitli ısıtma hızlarında farklı katı hal mekanizmaları için elde edilen aktivasyon enerjileri

Modeller	$g(\alpha)$	Isıtma hızları (°C/dak)		
		$\beta= 2.5$	$\beta= 5$	$\beta= 10$
1.Mertebe kimyasal reaksiyon	$F_1 -\ln (1-\alpha)$	85.20	87.09	87.94
2.Mertebe kimyasal reaksiyon	$F_2 (1-\alpha)^{-1}-1$	119.97	119.99	121.39
3.Mertebe kimyasal reaksiyon	$F_3 ((1-\alpha)^{-2}-1)/2$	155.58	162.44	164.71
Bir boyutlu difüzyon	$D_1 \alpha^2$	124.68	126.99	127.97
İki boyutlu difüzyon	$D_2 \alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$	137.28	139.96	141.12
Ginstling-Brounshtein eşitliği	$D_4 (1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$	142.52	145.36	146.61
Büzülen geometri (silindirik)	$R_2 1-(1-\alpha)^{1/2}$	62.68	64.16	64.80
Büzülen geometri (küresel)	$R_3 1-(1-\alpha)^{1/3}$	66.61	68.21	68.91
Çekirdeklenme ve büyüme (n=2)	$A_2 -\ln(1-\alpha)^{1/2}$	42.60	43.54	43.97
Çekirdeklenme ve büyüme (n=3)	$A_3 -\ln(1-\alpha)^{1/3}$	28.40	29.03	29.31
Üssel çekirdeklenme (n=2)	$P_2 \alpha^{1/2}$	31.89	31.75	31.16
Üssel çekirdeklenme (n=3)	$P_3 \alpha^{1/3}$	20.78	21.17	21.33
Üssel çekirdeklenme (n=4)	$P_4 \alpha^{1/4}$	15.58	15.87	15.99



Şekil 4.13. %10 MgO-kömür karışımı için farklı $g(\alpha)$ reaksiyon modelleri için α 'ya karşılık teorik Master-plot $g(\alpha)/g(0.5)$ değerleri

(—) $R_3:(1-(1-\alpha)^{1/3})$ modelini göstermektedir. Ayrıca (♦) 2.5, 5 ve 10°C/dak ısıtma hızına ait olan deneysel Master-plot değerleridir. Kinetik analizde %10 MgO'li kömür için yanma bölgesine ait $\ln(A)$ değeri 2.5, 5 ve 10°C/dak'lık ısıtma hızları için yaklaşık olarak 9.02 olarak hesaplanmıştır.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Kömür, dünyada ve ülkemizde enerji sektörünün ihtiyacını karşılayabilecek en önemli enerji kaynağıdır. Bununla beraber çevrenin kirletilmesinde de büyük ölçüde kömür sorumludur (Chandra and Chandra 2004). Doğrudan kömür kullanımı daha yüksek kül oluşumuna, düşük ısıtma değeri ve beraberinde çevre kirliliği gibi çeşitli problemlere neden olmaktadır. Yakma işleminde çoğunlukla yanmamış kömür, kül olarak kabul edilmekte ve işlem tamamlandıktan sonra kül ile beraber çevreye atılmaktadır. Bununla beraber yakma işleminde doğrudan kömür kullanımı tehlikeli gaz (sera gazı, SO_x ve NO_x) emisyonuna, toksik metaller ve partikül madde emisyonuna da neden olmaktadır (Rahman *et al.* 2017).

Temiz kömür kullanımını desteklemek için, kazanların ve ilgili cihazların performansını ve verimliliğini artırmak önemlidir. Bu amaçla, hem geleneksel yakma teknolojilerine uygun olarak farklı ham madde yakıtlarının çeşitli çalışma koşullarında yanma davranışları hakkında kapsamlı bir anlayış gerekmektedir. Günümüzde kömürün doğrudan kullanımıyla ilgili bu gibi sorunlardan dolayı kömürün iyileştirilmesine ve yanma özelliklerinin değiştirilmesine yönelik araştırmalara öncelik verilmektedir. Bu işlemlerin başında kömüre katkı maddelerinin ilavesi gelmektedir.

Kısacası kömür yakma işlemlerinde iki ana hedef vardır. Birincisi düşük kirlilik, ikincisi ise yüksek yanma verimliliğidir. Bu hedefleri başarmak için katkı maddeleriyle beraber kömür kullanımı giderek önem kazanmaktadır. Özellikle metal oksitlerin (CaO, MgO, Fe₂O₃ vb.) kullanımı katalitik bir etkiye sahip oldukları için yakma işleminde avantaj olarak görülmektedir. Bu gibi katkı maddeleri kömürün tutuşma ve sönme sıcaklıklarını düşürmenin yanında aktivasyon enerjisini de azaltırlar. Böylelikle kömür yakmalı fırınlarda kullanılabilirler.

Fakat özellikle kömür madenlerinde, taşımacılıkta ve depolamada kömürün düşük tutuşma sıcaklığına sahip olması istenmeyen bir durum olarak karşımıza çıkmaktadır.

Çünkü düşük tutuşma sıcaklığıyla beraber kömürün kendiliğinden ısınması yada kendiliğinden tutuşması önemli bir güvenlik konusudur ve bu durumun giderilmesi gerekmektedir. Bunun için yine alkali ve toprak alkali metal tuzları (özellikle CaCO_3) kömürlere ilave edilerek tutuşma sıcaklığının geciktirilmesi sağlanabilir.

Yakma işlemi esnasında katkı maddelerinin kullanımı SO_2 , NO_x , CO ve CO_2 gibi zararlı gaz emisyon oranlarının düşmesini de sağlayabilmektedirler.

Geleneksel olarak yakma fırınları kömürlerin yakıt olarak kullanılması düşünülmüş ve tasarlanmıştır. Özellikle, fırınlarda külün birikmesi ciddi operasyon problemlerini ortaya koymaktadır. Bu durumun etkilerini önleyerek azaltmaya çalışmak ve aynı zamanda çevreye karşı daha duyarlı davranmak adına kömürde veya kömür karışımlarında bulunan kül yapıcı maddelerin (mineral maddelerin) yanma davranışlarının bilinmesi gerekir.

Araştırmamızda yukarıda bahsedilen amaçlar doğrultusunda kömürün daha etkin ve verimli yanabilmesi için farklı katkı maddeleri (CaCO_3 ve MgO) ilave edilmiştir. Bununla beraber kömürün yapısı içindeki katkı maddesi gibi düşünebileceğimiz kül yapıcı mineral maddelerinin de yanmaya etkisi incelenmiştir.

Elde edilen sonuçları aşağıda özetleyecek olursak;

- Kömür, demineralize edilmiş termal analiz yöntemiyle farklı ısıtma hızlarında yanma profilleri elde edilmiştir. Bu profillerden faydalanarak yanma kinetiğine geçilmiş ve yanma için gerekli olan aktivasyon enerjisinin demineralize edilmeyen orijinal haldeki kömürden oldukça fazla olduğu bulunmuştur. Elde edilen enerji adına külsüz kömürün aktivasyon enerjisinin orijinal kömürden çok daha fazla olması yanında kömürün yanmaya karşı reaktifliğini de yitirmesi önemli bir konu olarak karşımıza çıkmıştır.
- Katkı maddeleri eşliğinde kömürün yanma davranışları yine termal analiz cihazları ile belirlenmiştir. Buna göre %10 CaCO_3 katkılı kömür orijinal kömürün yanma isteğini

azaltmış, karakteristik sıcaklıkları yükseltmiş ve yanma işleminde enerji bariyerini artırmıştır.

➤ Bunun yanında %10 MgO ilavesi ise tam tersine kömürün yanma isteğini yani reaktifliğini artırmış, karakteristik sıcaklıkları ve enerji bariyerini oldukça düşürmüştür.

Öyleyse çalışmada kullandığımız kömür için %10 CaCO₃ ilavesinin tutuşma sıcaklığını artırıcı bir uygulamada; %10 MgO ilavesinin ise tutuşma sıcaklığını azaltıcı bir uygulamada kullanılabileceği söylenebilir. Bununla beraber çalışmamızın sonuçlarına dayanarak kömürün külsüzleştirilmesinin kömürün yanma verimliliğini düşürdüğü yani olumsuz bir durum sergilediği de görülmektedir.

Sonraki çalışmamızda yanma işlemi esnasında katkı maddelerinin kömürün yapısal özelliklerine etkileri incelenecek ve açığa çıkan gaz emisyonlarının miktarları ele alınacaktır. Yani katkı maddelerinin kömüre ilavesinin, yanma işleminde çevre kirliliğine karşı olumlu bir etkiye sahip olup olmadığı TG-FTIR yada TG-MS analizleri ile ayrıntılı olarak değerlendirilecektir. Bu çalışmada kullandığımız tutuşma sıcaklığını geciktirici CaCO₃ ve tutuşma sıcaklığını düşürücü MgO gibi katkı maddelerinin yanında farklı katkı maddeleri de kullanılacaktır.

Yanma olayının daha etkin, verimli gerçekleşmesinde kullanılabilecek organik ya da inorganik bileşikler bir sonraki çalışma konumuz olacaktır. Sadece linyit değil elektrik santrallerinde kullanılan düşük ranklı kömürlerin yanında yüksek ranklı kömürlere de katkı maddeleri ilave edilecek ve karşılaştırmalı bir çalışma yapılacaktır.

KAYNAKLAR

- Adamski, S.A., 2003. Safety in Mines Research Advisory Committee, Report No. COL713, 1–57.
- Alonso, M. Z., 2016. Master's Thesis, Norwegian University of Science and Tech. Faculty of Engineering Science and Techn. Department of Energy and Process Engineering, 36-54.
- Alshehri, S.M., Monshi, M.A.S., Abd El-Salam, N. M., Mahfouz, R.M., 2000. *Thermochimica Acta* 363, 61-70.
- Ateşok, G. 2004. Kömür Hazırlama ve Teknolojisi. Yurt Madenciliği Geliştirme Vakfı.
- Avila, C. R., 2012. Predicting self-oxidation of coals and coal/biomass blends using thermal and optical methods. Ph.D. thesis. University of Nottingham.
- Barraza-Burgos, J .M., García-Saavedra, E. A., Chaves-Sanchez, D., Trujillo-Urbe, M. P., Velasco-Charria, F. J., Acuña-Polanco, J. J. 2015. Thermogravimetric characteristics and kinetics of pyrolysis of coal blends, *Revista Facultad de Ingeniería, Universidad de Antioquia*, 77, 17-24.
- Beamish, B. B., and Arisoy, A., 2008. Effect of mineral matter on coal self-heating rate, *Fuel*, 87:125-130
- Bhatt, M.S., 2006. Effect of Ash in Coal on the Performance of Coal Fired Thermal Power Plants. Part I: Primary Energy Effects , Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 28. 25-41.1.
- Blazak, D. G., Beamish, B. B., Hodge I. and Nichols, W. 2001. Mineral Matter and Rank Effects on the Self-heating Rates of Callide Coal, Queensland Mining Industry Health and Safety Conference, Townsville, Australia, 26-29 Aug 2001. Brisbane, Australia: Queensland Mining Council.
- Brown M. E., Maciejewski M., Vyazovkin, S., Nomen, R., Sempere, J., Burnham, A., Opfermann, J., Strey, R., Anderson, H.L., Kemmler, A., Keuleers, R., Janssens, J., Desseyn, H.O, Li, C., Tang Tong B., Roduit B., Malek J., Mitsuhashi T., 2000. Computational Aspects of Kinetic Analysis: Part A: The ICTAC Kinetics Project-Data, Methods and Results. *Thermochimica Acta*, 355(1-2), 125-143.
- Carras, J. N., Young, B. C., 1994. Self-heating of coal and related materials: models, applications and test methods *Progress in Energy and Combustion Science*, 20.1-15.
- Çekiç, Y., 2015. Tekirdağ Malkara Linyit Kömürünün Farklı Sıcaklıklarda Farklı Yakma Koşullarında Yakılmasında Optimum Sıcaklık Ve Oksijen Miktarının Belirlenmesi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul
- Chandra, A., and H. Chandra. 2004. Impact of Indian and imported coal on Indian thermal power plants. *Journal of Scientific and Industrial Research* 63 (2):156–62.
- Chavda, R., and Mahanwar, P., 2018. Effect of inorganic and organic additives on coal combustion: A review, *International Journal of Coal Preparation And Utilization*, 1-18.
- Cole, D.A., Simmons, G.W., Herman, R.G., Klier, K., and Czako-Nagy, I., 1987. Transformations of iron minerals during coal oxidation. *Fuel*, 66.1240-1248.

- Coward, H.F., 1957. Research on spontaneous combustion of coal in mines—a review. Research Report 142, Great Britain: Safety in Mines Research Establishment.
- Devlet Planlama Teşkilatı (DPT), 2001. Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Enerji Hammaddeleri Alt Komisyonu Kömür Çalışma Grubu Raporu, 8. Beş Yıllık Kalkınma Planı, Ankara.
- Didari V., 1986. Yer Altı Ocaklarında Kömürün Kendiliğinden Yanması ve Risk İndeksleri, Madencilik, Cilt XXV, 4.
- Doğan, F., Kaya, İ., 2016. Materials Focus 5, 1-6.
- Doyle, C.D., 1962. Estimating isothermal life from thermogravimetric data, J Appl Polym Sci. 6, 639-42.
- Duan, Y., Li, J., Yang, X., Hu, L., Wang, Z., Liu, Y., Wang, C. J., 2008, Anal. Appl. Pyrolysis 83, 1–6.
- Eser, G., 2011. Türk Linyitlerinden Organik Gübre Üretimi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- Factors affecting the rate of the low-temperature oxidation reaction. Fuel 84, 1161-1170.
- Falcon, R.M.S., Keyser, M.J., 2001. The status of coal in South Africa: production, utilization, characterization. Final Proceedings of the International Conference on Coal Quality: Global Priority. US Geological Survey Circular 1272, Reston, VA, CD.
- Flynn, J.H., Wall, L.A., 1966. Quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data Polym. Lett. 4, 323-328.
- Hanzade, H., Reha, Y., and Aysegül, E. 1999. Effect of mineral matter on the reactivity of lignite. *Thermochimica Acta*, 342, 79-84.
- Haykırı-Açma, H., Ersoy-Mericioğlu, A., Küçükbayrak, S., 2001. Effect of mineral matter on the reactivity of lignite chars, Energy Conversion & Management 42, 11-20.
- Haykırı-Açma, H., Ersoy-Mericioğlu, A., Yaman, S., 1999. Effect of mineral matter on the reactivity of lignite. *Thermochimica Acta*, 342, 79-84.
- Hu, Y., Wang, Z., Cheng, X., Liu, M., and Ma, C., 2018. Effects of catalysts on combustion characteristics and kinetics of coal-char blends, IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science 133, 012023 doi:10.1088/1755-1315/133/1/012023.
- Huggins, F.E., Huffman, G.P., 1989. Coal weathering and oxidation: the early stages. In: Nelson CR, editor. Chemistry of coal weathering, vol.14, 33–60. Elsevier, Amsterdam.
- Humphreys, D, Rowlands, D and Cudmore, J F, 1981. Spontaneous combustion of some Queensland coals, in Proceedings Ignitions, Explosions and Fires in Coal Mines Symposium, pp5-1 – 5-19, The AusIMM Illawarra Branch, Melbourne, Australia.
- Itay, M.C., Hill, R., Glasser, D., 1989. A study of the low temperature oxidation of coal Fuel Processing Technology 21 (2) ,81-97.
- Khatami, R., Levendis, Y.A., 2016. An overview of coal rank influence on ignition and combustion phenomena at the particle level Combust Flame 164., 22-34.
- Kızılırmak, E.Y., Naktiyok, J., 2019. Effect of MgO additive (metallic salt) on the coal combustion process, MAS International Conference on Mathematics-Engineering-Natural&Medical Sciences-V, Erzurum, Nisan.
- Küçükbayrak, S., Haykırı-Açma, H., Ersoy-Mericioğlu, A., Yaman, S., 2001. Energy Conversion and Management 42, 613-626.

- Kurt, Ç., 2014. Adana Tufanbeyli Linyit Kömürünün Tanecik Boyutunun Yanma Özelliklerine Etkisi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Li, B., Chen, G., Zhang, H., Sheng, C., 2014. Development of non-isothermal TGA-DSC for kinetics analysis of low temperature coal oxidation prior to ignition *Fuel*, 118(8), 385-391.
- Li, M., Lu, S., and Jiao, X.W., 2009. Experimental study on influence the included minerals on the char combustion characteristics. *Coal Conversion*, 32, 33-36.
- Li, S., Whitely, N., Xu W., and Pan, W.P., 2005. Thermal Analysis Laboratory, Materials Characterization Center, Western Kentucky University, Bowling Green, KY 42101. U.S.A, 111-120.
- Liu, Z., Quek, A., Hoekman, S.K., Srinivasan, M.P., 2012. Balasubramanian, R. *Bioresource Techn.*, 123, 646-652.
- Ma, B-G., Li, X-G., Xu, L., Wang, K., Wang, X-G., 2006. Investigation on catalyzed combustion of high ash coal by thermogravimetric analysis, *Thermochimica Acta* 445 19–22.
- Ma, Y.J., 2011. Thermodynamics simulation and experimental study of volatile trace elements in coal during combustion. Henan Polytechnic University, Jiaozuo. 32-51.
- Maciejewski M. “Computational Aspects of Kinetic Analysis. Part B: The ICTAC Kinetics Project-The Decomposition Kinetics of Calcium Carbonate Revisited, or Some Tips on Survival in the Kinetic Minefield”. *Thermochimica Acta*, 355(1-2), 145-154, 2000.
- Mohalik, N.L., Lester, E. Lowndes, I.S., 2016. Review of experimental methods to determine spontaneous combustion susceptibility of coal –Indian context, *International Journal of Mining, Reclamation and Environment*.
- Myles, A.S., Glasser, D., 2005a. Spontaneous combustion of carbonaceous stockpiles. Part I. The relative importance of various intrinsic coal properties and properties of the reaction system. *Fuel* 84, 1151-1160.
- Myles, A.S., Glasser, D., 2005b. Spontaneous combustion of carbonaceous stockpiles. Part II.
- Naktiyok, J., 2018. Determination of the Self-Heating Temperature of Coal by Means of TGA Analysis, *Energy Fuels*, 32, 2299–2305.
- Ocañoğlu, F., 2015. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü.
- Ortega, A., 1996. Some successes and failures of the methods based on several experiments, *Thermochimica Acta*, 284, 379-387.
- Pan, W. P.P., Serageldin, M.A., 1988. Effect of calcium chloride and calcium acetate on the reactivity of a lignite coal at low heating rate *Thermochimica Acta* 125, 15, 285-294
- Pintana, P., Tipayawong, N., 2013. Research Article Nonisothermal Thermogravimetric Analysis of Thai Lignite with High CaO Content, Hindawi Publishing Corporation The ScientificWorld Journal, 2013, 7.
- Pis, J. J., Puente, G de la., Fuente, E., Moran, A., Rubiera, F., 1996. A study of the self-heating of fresh and oxidized coals by differential thermal analysis, *Thermochim. Acta*, 279, 93–101.
- Rafiq, M. K., Bachmann, R.T., Rafiq, M.T., Shang, Z., Joseph, S., Long, R., 2016. Research Article Influence of Pyrolysis Temperature on Physico-Chemical

- Properties of Corn Stover (*Zea mays* L.) Biochar and Feasibility for Carbon Capture and Energy Balance, Corn Stover Pyrolysis for Carbon Capture and Energy Surplus.
- Rahman, M., D. Pudasainee, and Gupta, R. 2017. Review on chemical upgrading of coal: Production processes, potential applications and recent developments. *Fuel Processing Technology*. doi:10.1016/j.fuproc.2016.12.010.
- Raymond, C.J., 2015, Investigation of Spontaneous Combustion Inhibition of Coal Fires Utilizing Differential Scanning Calorimetry and Thermogravimetric Analysis, Kennesaw State University, Master of Science in Chemical Sciences. Paper 2.
- Rey, F.J., Martin-Gil, J., Gonzales, A., Martin-Gil F. J., 1989. Kinetic analysis of thermal decomposition of Praseodymium(III) nitrate hexahydrate, *J Thermal Anal.*, 35, 805-813.
- Rosema, A., Guan, H., Veld H., 2001. Simulation of spontaneous combustion, to study the causes of coal fires in the Rujigou Basin Fuel, 80, 7-16.
- Şaban, Ö., 2008. Tekirdağ-Malkara Linyit Kömürünün Yıkanabilme Özelliklerinin kMühendisliği Anabilim Dalı) Diyarbakır
- Saha, C., Bhattacharya S., 2012. Chemical looping combustion of low-ash and high-ash low rank coals using different metal oxides – A thermogravimetric analyser study, *Fuel* 97, 137– 150.
- Slovak, V., Taraba, B., 2012. Urea and CaCl₂ as inhibitors of coal lowtemperature Oxidation, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*
- Smith, A.C., Miron, Y., Yael, Lazzara C.P., 1988. Inhibition of Spontaneous Combustion of Coal, Report of Investigations 9196.
- Smoot, L.D., 1993 In: Fundamentals of coal combustion. *Coal Science and Technology* 20, Amsterdam: Elsevier.
- Sonibare, O. O., Haeger, T., Foley, S.F., 2010. Structural characterization of Nigerian coals by X-ray diffraction, Raman and FTIR spectroscopy, *Energy* 35, 5347-5353.
- Tahmasebi, A., Kassim, M. A., Yu, J., Bhattacharya, S., 2013. Bioresour. Technol., 150, 15–27. Kök 2007 Non-isothermal DSC and TG/DTG analysis of the combustion of asphaltites Silopi, *J thermal analysis calorimetry*, 88(3), 663-668.
- Tang, X.Y., and Zhao, J.Y. 2002. Modes of occurrence of trace elements in coal. *Coal Geology of China*, 14, 14-17.
- Tang, Y.-B., Li, Z.-H., Yang, Y.I., Ma, D.-J., and Ji, H.-J., 2015. Effect of inorganic chloride on spontaneous combustion of coal The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 115, 87-92.
- Topal, H., 2000 Evsel Isıtmadan Kaynaklanan SO₂ Emisyonunun Azaltılmasında Kireç Ve Kireç-Melas Karışımının Kullanılması Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der. Gazi Univ. 15, 1, 15-29.
- Vyazovkin, S. 2000. “Computational Aspects of Kinetic Analysis. Part C. The ICTAC Kinetics Project-The Light at the End of the Tunnel”. *Thermochimica Acta*, 355(1-2), 155-163, 2000. (18) Burnham AK. “Computational Aspects of Kinetic Analysis. Part D: The ICTAC Kinetics Project-Multi-Thermal-History Model-Fitting Methods and Their Relation to Isoconversional Methods”. *Thermochimica Acta*, 355(1-2), 165-170, 2000. (19) Roduit B. “Computational Aspects of Kinetic Analysis. Part E: The ICTAC Kinetics Project-Numerical Techniques and Kinetics of Solid State Processes”. *Thermochimica Acta*, 355(1-2), 171-180.

- Vyazovkin, S., Burnham, A. K., Criado, L. M., Pérez-Maqueda, L. M., Popescu, C., Sbirrazzuoli, N., 2011. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data, *Thermochimica Acta* 520, 1–19.
- Wang, D., He, R., Wang, B., Zhou, H., Song, Y., Zhi, K., Chen, J., Li, N., Ban, Y., and Liu, Q., 2017. Effects of alkali-oxygen oxidation temperature on the structures and combustion properties of Shengli lignite, *The Royal Society of Chemistry*, 7, 19833-19840.
- Wang, H., Dlugogorski, B.Z., Kennedy, E.M., 2003. Coal oxidation at low temperatures: oxygen consumption, oxidation products, reaction mechanism and kinetic modelling, *Progress in Energy and Combustion Science* 29, 487–513.
- Watanabe, W. S., Zhang, D., 2001. The effect of internet ant addet inorganik Mater on low-temperature oxidation reaction of coal, *Fuel Processing Technology* 74,145-160.
- www.tki.gov.tr, 2009
- Yıldızbilir, F., 2006. Yakıt Pili ile Elektrik Enerjisi Üretimi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Elazığ.
- Yorulmaz, S.Y., Atımtay A.T., 2009. Investigation of combustion kinetics of treated and untreated waste wood samples with thermogravimetric analysis , *Fuel Processing Technology* 90, 939-946.
- Zhang, H., 2009. Study on the influence of mineral matters on the combustion characteristics and kinetics of pulverized coals. *Journal of China University of Mining and Technology*,8.451-456.
- Zhu, Y.H., 2008. Coal Chemistry. Chemical Industry Press, Beijing.129-137.

ÖZGEÇMİŞ

Elif Yağmur KIZILIRMAK, 30/07/1992 tarihinde Erzurum’ da doğdu. Eğitiminin ilk ve orta bölümünü Erzurum-Ilıca Atatürk İlköğretim okulunda tamamladı. Daha sonra 2006 yılında Erzurum Lisesi (Anadolu Lisesi)’ ne yerleşti. 2010 yılında mezun olup, aynı yıl Atatürk Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümüne girdi ve bölümden 2014 yılında mezun oldu. 2015 yılında Atatürk Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Proses ve Reaktör Tasarımları Bilim Dalı’nda Yüksek Lisansa başladı. 2017 yılında Türkiye Şeker Fabrikaları A.Ş.’ de Kimya Mühendisi olarak göreve başladı ve şuanda Kazım Taşkent Eskişehir Şeker Fabrikasında görevine devam etmektedir.