

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TEKİRDAĞ MALKARA LİNYİT KÖMÜRÜNÜN FARKLI SICAKLIKLARDA
FARKLI OKSİ YAKMA KOŞULLARINDA YAKILMASINDA OPTİMUM
SICAKLIK VE OKSİJEN MİKTARININ BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yusuf ÇEKİÇ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TEKİRDAĞ MALKARA LİNYİT KÖMÜRÜNÜN FARKLI SICAKLIKLARDA
FARKLI OKSİ YAKMA KOŞULLARINDA YAKILMASINDA OPTİMUM
SICAKLIK VE OKSİJEN MİKTARININ BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Yusuf ÇEKİÇ
(506101032)**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hanzade AÇMA

HAZİRAN 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506101032 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Yusuf ÇEKİÇ**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**TEKİRDAĞ MALKARA LİNYİT KÖMÜRÜNÜN FARKLI SICAKLIKLARDA FARKLI OKSİ YAKMA KOŞULLARINDA YAKILMASINDA OPTİMUM SICAKLIK VE OKSİJEN MİKTARININ BELİRLENMESİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Hanzade AÇMA**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Güldem ÜSTÜN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Sevil YÜCEL
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **4 Mayıs 2015**
Savunma Tarihi : **2 Haziran 2015**

Aileme,

ÖNSÖZ

Bu çalışmanın yürütülmesinde bilgilerini ve yardımlarını esirgemeyen, manevi desteklerini her an hissettiğim saygı değer hocam Prof. Dr. Hanzade AÇMA'ya teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca; bilgi ve deneyimleriyle uygun çalışma ortamının oluşturulmasında desteğini esirgemeyen Prof. Dr. Serdar YAMAN, Prof. Dr. Sadriye KÜÇÜKBAYRAK ve Doç. Dr. Melek EROL TAYGUN'a teşekkür ederim.

Yard. Doç. Dr. Ramazan KIZIL'a deneysel çalışmalarına katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarında yardımlarını ve manevi desteklerini esirgemeyen değerli arkadaşlarım Kimya Yük. Müh. Seza Özge GÖNEN'e, Kimya Yük. Müh. Fatih ÇAKIROĞLU'na, Kimya Yük. Müh. Ayşen AKTÜRK'e ve Dr. Hakan MORCALI'ya teşekkür ederim.

Beni bugünlere getiren ve hayatım boyunca bana destek olan aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs 2015

Yusuf ÇEKİÇ
(Kimya Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ	1
2. KÖMÜR	3
2.1 Kömürün Yapısı	3
2.2 Kömürün Oluşumu ve Kömürleşme süreci	4
2.3 Kömürlerin Sınıflandırılması	6
2.4 Kömürün Kullanımını Belirleyen Önemli Teknolojik Özellikleri	6
2.4.1 Nem.....	7
2.4.2 Uçucu madde.....	8
2.4.3 Kül.....	8
2.4.4 Karbon ve hidrojen içeriği	9
2.4.5 Azot içeriği.....	10
2.4.6 Oksijen içeriği	10
2.4.7 Kükürt içeriği	10
2.4.8 Mineral madde	11
2.4.9 Isıl değer.....	12
3. KÖMÜRÜN YANMASI	15
3.1 Uçucu Maddenin Yanması	16
3.2 Oksijenle Yakma	17
4. CO ₂ TUTMA YÖNTEMLERİ.....	19
4.1 Yanma Öncesi CO ₂ Tutma (IGCC Prosesi)	20
4.2 Oksijenle Zenginleştirilmiş Ortamda Yakma.....	21
4.3 Yanma Sonrası CO ₂ Tutma	22
4.4 CO ₂ Ayırma Yöntemleri.....	22
4.4.1 Amin bazlı çözeltilerin kullanıldığı CO ₂ ayırma yöntemi	23
4.4.2 Sulu amonyak prosesi.....	23
4.4.3 Alkali karbonat bazlı CO ₂ ayırma yöntemi	24
4.4.4 Katı sorbent kullanılan CO ₂ ayırma yöntemi	24
4.4.5 Membranlar	25
4.4.6 Krojenik CO ₂ ayırma yöntemi.....	25
4.4.7 İyonik sıvıların kullanıldığı CO ₂ ayırma yöntemi	26
4.5 CO ₂ Depolama.....	26
4.5.1 Jeolojik formasyonlarda depolama	26
4.5.1.1 Jeolojik formasyonlarda depolama mekanizmaları.....	27

4.5.1.2 Depolama amaçlı kullanılabilen jeolojik formasyonlar	29
4.5.2 Okyanusta depolama	30
4.5.3 CO ₂ 'in katı karbonatlara dönüşümü	32
5. OKSİJENLE YAKMA	33
5.1 Oksijenle Yakmada CO ₂ Tutulması.....	34
5.2 Oksijenle Yakmada Yanma Özellikleri.....	34
5.3 Oksijenle Yakmada NO _x Oluşumu	35
5.4 Oksijenle Yakma Tesisi Tasarım ve Maliyeti	37
5.5 Biyokütle-Kömür Karışımlarının Kullanıldığı Oksijenli Yakma Çalışmaları	38
6. OKSİJEN AYIRMA YÖNTEMLERİ.....	41
6.1 Krojenik Olmayan Yöntemler	41
6.1.1 Adsorpsiyon	41
6.1.2 Kimyasal hava ayırma prosesi	42
6.1.3 Polimerik membranlar	43
6.1.4 İyon taşıyıcı membranlar (ITM).....	43
6.2 Krojenik Proses	44
6.3 Oksijen Ayırmada Entegrasyon Seçenekleri	45
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	47
7.1 Kullanılan Numunenin Tanıtılması	47
7.2 Kullanılan Numunenin Karakterizasyonu	47
7.2.1 Kısa analiz	48
7.2.2 Elementel analiz	48
7.2.3 Yüzey alanı ölçümleri	49
7.2.4 Isıl değer analizleri	50
7.2.5 FTIR analizleri	50
7.2.6 XRD ve XRF analizleri	50
7.2.7 Yatay boru fırında yakma deneyleri.....	51
8. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLARI VE YORUMLANMASI.....	53
8.1 Isıl Değer Analiz Sonuçları	53
8.2 Elementel Analiz Sonuçları	54
8.3 Kısa Analiz Sonuçları.....	55
8.4 Tanecik Boyutu ve BET Analiz sonuçları.....	56
8.5 XRD ve XRF Sonuçları.....	57
8.6 FTIR Analiz Sonuçları	62
9. SONUÇLAR VE YORUMLAR.....	67
KAYNAKLAR.....	71
EKLER.....	77
ÖZGEÇMİŞ.....	89

KISALTMALAR

ACCP	: Advanced Coal Conversion Process
ASTM	: American Society for Testing and Materials
TMLK	: Tekirdağ Malkara Linyit Kömürü
DSC	: Differential Scanning Calorimetry
DTA	: Differential Thermal Analysis
DTG	: Differential Thermal Gravimetry
HTW	: High Temperature Winkler process
LFC	: Liquids from Coal
TEP	: Ton Eşdeğer Petrol
TG	: Thermogravimetry
TGA	: Thermogravimetric Analysis
TSA	: Temperature Swing Adsorption
A1	: Tekirdağ Malkara Linyit Kömürü ana numunesi
A2	: A1 numunesinin 400 °C kuru hava atmosferinde boru fırında yakma sonucunda geriye kalan katı numune
A3	: A1 numunesinin 500 °C kuru hava atmosferinde boru fırında yakma sonucunda geriye kalan katı numune
A4	: A1 numunesinin 600 °C kuru hava atmosferinde boru fırında yakma sonucunda geriye kalan katı numune
A5	: A1 numunesinin 700 °C kuru hava atmosferinde boru fırında yakma sonucunda geriye kalan katı numune
A6	: A1 numunesinin 400 °C %50 O ₂ +%50 N ₂ atmosferinde boru fırında yakma sonucunda geriye kalan katı numune
A7	: A1 numunesinin 500 °C %50 O ₂ +%50 N ₂ atmosferinde boru fırında yakma sonucunda geriye kalan katı numune
A8	: A1 numunesinin 600 °C %50 O ₂ +%50 N ₂ atmosferinde boru fırında yakma sonucunda geriye kalan katı numune
A9	: A1 numunesinin 700 °C %50 O ₂ +%50 N ₂ atmosferinde boru fırında yakma sonucunda geriye kalan katı numune
A10	: A1 numunesinin 400 °C %40 O ₂ +%60 N ₂ atmosferinde boru fırında yakma sonucunda geriye kalan katı numune
A11	: A1 numunesinin 500 °C %40 O ₂ +%60 N ₂ atmosferinde boru fırında yakma sonucunda geriye kalan katı numune
A12	: A1 numunesinin 600 °C %40 O ₂ +%60 N ₂ atmosferinde boru fırında yakma sonucunda geriye kalan katı numune
A13	: A1 numunesinin 700 °C %40 O ₂ +%60 N ₂ atmosferinde boru fırında yakma sonucunda geriye kalan katı numune
A14	: A1 numunesinin 400 °C %30 O ₂ +%70 N ₂ atmosferinde boru fırında yakma sonucunda geriye kalan katı numune
A15	: A1 numunesinin 500 °C %30 O ₂ +%70 N ₂ atmosferinde boru fırında yakma sonucunda geriye kalan katı numune

- A16** : A1 numunesinin 600 °C %30 O₂+%70 N₂ atmosferinde boru fırında yakma sonucunda geriye kalan katı numune
- A17** : A1 numunesinin 700 °C %30 O₂+%70 N₂ atmosferinde boru fırında yakma sonucunda geriye kalan katı numune
- A18** : A1 numunesinin 400 °C %55 O₂+%45 N₂ atmosferinde boru fırında yakma sonucunda geriye kalan katı numune
- A19** : A1 numunesinin 400 °C %60 O₂+%40 N₂ atmosferinde boru fırında yakma sonucunda geriye kalan katı numune
- A20** : A1 numunesinin 300 °C %60 O₂+%40 N₂ atmosferinde boru fırında yakma sonucunda geriye kalan katı numune
- A21** : A1 numunesinin 300 °C %65 O₂+%35 N₂ atmosferinde boru fırında yakma sonucunda geriye kalan katı numune

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 4.1 : CO ₂ ayırma yöntemleri.....	22
Çizelge 4.2 : Jeolojik formasyonlarda CO ₂ depolama projeleri.	27
Çizelge 8.1 : Numunelerin ısııl değer analiz sonuçları.	54
Çizelge 8.2 : TMLK ile onun boru fırında yakma deneyleri sonucu oluşmuş ürünlerin elementel analiz sonuçları	55
Çizelge 8.3 : Numunelerin kısa analiz sonuçları	56
Çizelge 8.4 : Numunelerin tanecik boyutu ve BET analiz sonuçları.....	57
Çizelge 8.5 : A1, A2, A3, A4, A5, A6 ve A7 numunelerinin XRF sonuçları	59
Çizelge 8.6 : A8, A9, A10, A11, A12, A13 ve A14 numunelerinin XRF sonuçları .	60
Çizelge 8.7 : A15, A16, A17, A18, A19, A20 ve A21 numunelerinin XRF sonuçları	61

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3.1 : Heterojen yarı-kok yanma mekanizması.....	16
Şekil 4.1 : Yanma öncesi CO ₂ tutma.	19
Şekil 4.2 : Oksijenle zenginleştirilmiş ortamda yakma.	19
Şekil 4.3 : Yanma sonrası CO ₂ tutma.	20
Şekil 4.4 : IGCC prosesi akım şeması.	20
Şekil 4.5 : Toz kömür için oksijence zenginleştirilmiş yakma akım şeması.	21
Şekil 4.6 : Membran ile CO ₂ ayırma yöntemi.	25
Şekil 4.7 : Farklı yapısal kapanlarda CO ₂ enjeksiyonu.	28
Şekil 4.8 : Jeolojik depolama seçenekleri.....	29
Şekil 4.9 : Okyanus biyolojik döngüsü.....	31
Şekil 5.1 : (a) Hava ortamında (b) Oksijen ortamında yakma sistemleri.	33
Şekil 5.2 : NO oluşum ve indirgenme mekanizmaları.....	36
Şekil 6.1 : Adsorbsiyonla hava ayırma prosesi.....	42
Şekil 6.2 : İyon taşıyıcı membran (ITM) ile oksijen eldesi.	44
Şekil 6.3 : Krojenik hava ayırma prosesinde temel operasyonlar.	45
Şekil 7.1 : Numunelerin karakterizasyonu akım şeması.....	47
Şekil 7.2 : Termal analiz cihazı.	48
Şekil 7.3 : Leco TruSpec® CHN model elementel analiz cihazı ve S modülü.	49
Şekil 7.4 : Yüzey alanı ölçüm cihazı.	49
Şekil 7.5 : IKA C2000 model kalorimetre.....	50
Şekil 7.6 : Yatay boru fırın.	51
Şekil 7.7 : Yakma deneyleri akım şeması.....	52
Şekil 8.1 : Tekirdağ Malkara ana numunesinin FTIR ölçüm sonuçları.....	62
Şekil 8.2 : A2, A6, A10, A14, A18 ve A19 numunelerinin FTIR ölçüm sonuçları. .	63
Şekil 8.3 : A3, A7, A11 ve A15 numunelerinin FTIR ölçüm sonuçları.....	64
Şekil 8.4 : A4, A8, A12 ve A16 numunelerinin FTIR ölçüm sonuçları.....	65
Şekil 8.5 : A5, A9, A13 ve A17 numunelerinin FTIR ölçüm sonuçları.....	66
Şekil 8.6 : A20 ve A21 numunelerinin FTIR ölçüm sonuçları.....	66
Şekil A.1 : A1 numunesinin XRD sonuçları ...	78
Şekil A.2 : A2 numunesinin XRD sonuçları ...	78
Şekil A.3 : A3 numunesinin XRD sonuçları ...	79
Şekil A.4 : A4 numunesinin XRD sonuçları ...	79
Şekil A.5 : A5 numunesinin XRD sonuçları ...	80
Şekil A.6 : A6 numunesinin XRD sonuçları ...	80
Şekil A.7 : A7 numunesinin XRD sonuçları ...	81
Şekil A.8 : A8 numunesinin XRD sonuçları ...	81
Şekil A.9 : A9 numunesinin XRD sonuçları ...	82
Şekil A.10 : A10 numunesinin XRD sonuçları ...	82
Şekil A.11 : A11 numunesinin XRD sonuçları ...	83
Şekil A.12 : A12 numunesinin XRD sonuçları ...	83

Şekil A.13 : A13 numunesinin XRD sonuçları	84
Şekil A.14 : A14 numunesinin XRD sonuçları	84
Şekil A.15 : A15 numunesinin XRD sonuçları	85
Şekil A.16 : A16 numunesinin XRD sonuçları	85
Şekil A.17 : A17 numunesinin XRD sonuçları	86
Şekil A.18 : A18 numunesinin XRD sonuçları	86
Şekil A.19 : A19 numunesinin XRD sonuçları	87
Şekil A.20 : A20 numunesinin XRD sonuçları	87
Şekil A.21 : A21 numunesinin XRD sonuçları	88

TEKİRDAĞ MALKARA LİNYİT KÖMÜRÜNÜN FARKLI SICAKLIKLARDA FARKLI OKSİ YAKMA KOŞULLARINDA YAKILMASINDA OPTİMUM SICAKLIK VE OKSİJEN MİKTARININ BELİRLENMESİ

ÖZET

Küresel iklim değişimine neden olan sera gazları salınımlarının azaltılması ve olumsuz etkilerinin bertaraf edilmesi, günümüzün acil çözüm bekleyen sorunlarından. Kötüleşen çevre koşulları özellikle sera etkisinin en büyük kaynağı olan CO₂ gazının azaltılmasına yönelik yeni teknolojilerin geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır. Atmosferdeki CO₂ gazının artışında fosil yakıtların yakılmasının etkisi büyüktür.

Kömür, enerji üretiminde önemli role sahip bir yakıt türüdür. Ülkemizde ve dünya genelinde kömür rezervlerinin fazla olmasından dolayı gelecekte öneminin daha da artacağı öngörülmektedir. Bununla birlikte, elde edilen enerji başına açığa çıkan CO₂ miktarının, diğer fosil yakıtlara nazaran daha yüksek olması gibi bir dezavantaja sahiptir. Bu nedenle, kömür yakan enerji üretim tesislerinde CO₂ tutulması ve depolanması, küresel ısınma üzerinde kısa ve orta vadede önemli bir etki yapacaktır.

Günümüzde düşük kaliteli kömürlerin oksijen ortamında yakılması CO₂ gazının salınımlarının azaltılması ve kalitesiz kömürlerin değerlendirilmesi açısından giderek önem kazanmaktadır. Çalışmada yeni bulunan yüksek rezervli düşük kaliteli Tekirdağ Malkara linyit kömürü seçilmiştir. Bu çalışmada Tekirdağ Malkara kömürünün oksijen yakma koşullarında yanma özellikleri incelenmiş ve tam yanmanın gerçekleştiği oksijen yakma koşulları belirlenmiştir. Bu çalışmanın ilk aşamasında kuru hava kullanılarak 400, 500, 600, 700 °C sıcaklıklarda boru fırında Tekirdağ –Malkara kömürünün yakma deneyleri yapılmıştır. Daha sonra da tam yanmanın gerçekleşip gerçekleşmediğini anlamak için ısı değer analizi ve termal analiz cihazında kısa analizleri yapılmıştır. Yapılan kısa analiz sonuçları kullanılarak yakma numunelerinin içerdiği kül miktarı, uçucu madde miktarı, nem miktarı ve sabit karbon miktarı belirlenmiştir. Daha sonra kömürün yakma deneyleri %50 O₂ ve %50 N₂ içeren ortamda yine 400, 500, 600 ve 700 °C sıcaklıklar için yapılmıştır. Yakma deneyleri sonucu oluşan numuneler için de ısı değer analizi ve termal analiz cihazında kısa analiz yapılmıştır. Aynı deneyler %40 O₂ ve %60 N₂ içeren ortamda aynı sıcaklık değerleri için tekrarlanmıştır. Oksijen miktarını ne kadar daha azaltabileceğimizi görmek için %30 O₂ ve %70 N₂ içeren ortam içinde yukarıda belirtilen deneyler tekrarlanmıştır. Bir sonraki aşamasında, %60 O₂ ve %40 N₂ içeren ortamda 300 ve 400 °C için Tekirdağ-Malkara kömürünün boru fırında yakma deneyleri yapılmıştır. Yanmadan elde edilen numunelerin ısı değer analizleri ve kısa analizleri yapılmıştır. 300 °C’de yüzde 60 oksijen içeren ortamda gerçekleştirilen yakma deneyinde tam yanma gerçekleşmediği aynı deney yüzde 65 oksijen içeren ortam içinde tekrarlanmıştır. 400 °C’de yüzde 60 oksijen içeren ortamda gerçekleştirilen yakma deneyinde tam yanma gerçekleştiği için aynı deney yüzde 55 oksijen içeren ortam içinde tekrarlanmıştır.

Yanma neticesinde elde edilen numunlerin ısııl değ er, kısa analiz, elementel analiz, FTIR(Fourier kızıl otesi d on    m spektroskopisi), XRD, XRF, Tanecik boyutu dağılım ve BET analizleri yapılarak tam yanmanın ger ekle tiği optimum oksijen yanma ko ulları belirlenmi tir.

DETERMINATION OF OPTIMUM TEMPERATURE AND OXYGEN CONTENT BY BURNING TEKİRDAĞ MALKARA LIGNITE COAL AT DIFFERENT TEMPERATURE AND DIFFERENT OXY FUEL CONDITIONS

SUMMARY

Reduction of greenhouse gases causing global climate change and elusion of their negative effects are issues waiting for urgent solutions. Chronic deterioration of the environment necessitates the development of mitigation technologies of CO₂ emission which is the main actor in greenhouse effect. Fossil fuel combustion greatly increases CO₂ concentration of the atmosphere.

In our country, dependency to other countries increases directly proportional with the increase in energy demand. Turkey imports %73 of its energy demand and among fossil fuel reserves, coal has the biggest share in our country. However, most of the lignites are low graded lignites having high contents of ash, sulfur and moisture, and low heating values. The majority of these low graded lignites have been burned in thermal reactors. Due to CO₂ emissions released during combustion of coal, leading to global climate changes, studies on combustion enriched with oxygen, CO₂ separation and storing methods have rapidly increased.

One of the most important indicators of the country's level of development are energy production. Energy production is the type of resources that depends on the optimal utilization of existing resources and reserves. The world's energy consumption is around 400 EJ/year and %80 is met by fossil fuels. Increasing world population, developments in the industry and with the increase in energy demand and increasing quality of life, fossil fuel resources are depleted rapidly. World Energy Council (WEC), according to less energy use the world's energy needs will increase by %50 in 2050, while huge energy use of scenario foresees increased by %275.

Oil reserves of less than 50 years, while the coal reserves are valued life more than 150 years. Besides the wide variety of coal resources and it is great, because it is cheaper than other fuels, has the important advantage in the long term. Today, coal, meets %29.4 of world energy consumption. This rate is the highest level reached since 1970

The highest share of our country's coal reserves in high ash and moisture content, has lignite coal with low calorific value. The diminishing of quality requires the use of low-quality lignite coal. Also in our country, the newly found reserves of lignite (Tekirdag Malkara) seems to be lower quality. In our country, %67 of lignite reserves has a lower calorific value around 11 MJ/kg and the development of appropriate technologies for the assessment of existing lignite energy potential is among the priority issues.

The composition of the flue gas produced by combustion in O₂ atmosphere mainly consists of CO₂ and water vapor. CO₂ and water vapor in the flue gas can be easily

separated. Preventing the release into the atmosphere due to greenhouse emissions into the atmosphere, keeping the unwanted CO₂ to be stored underground; oxygen combustion technology are becoming increasingly important.

Today, researches have been continued in order to produce a fuel having high quality by different processes separating CO₂ from combustion systems enriched with oxygen. After separation processes are applied to CO₂ from combustion systems enriched with oxygen, a part of the outlet stream of separation processes is fed back into the system, while remaining part is stored underground.

Today coal has a very important share in power generation. Also, the value of coal seems to be increasing in the near future due to its worldwide distributed reserves. However, coal is disadvantageous in emitting more CO₂ per energy produced than any other fossil fuels. That is why; the capture and the storage of CO₂ in coal fired power plants will greatly affect the future of global warming.

Today, the burning of low-quality coal in oxygen environment is becoming increasingly important for the reduction of emissions of CO₂ and evaluating poor quality coal. In this work, high reserves of low-quality lignite coal Tekirdag Malkara has been selected. In this work, high reserves of low-quality lignite coal Tekirdag Malkara has been selected. This study examined Tekirdağ Malkara combustion characteristics of coal at oxy combustion conditions and determined oxy combustion conditions that complete combustion has occurred. The first stage in this study using dry air 400, 500, 600, 700 °C in the horizontal tube furnace combustion tests of Tekirdağ -Malkara coal was performed. Then a short analysis at thermal analysis equipment and the calorific value analysis has been made to determine complete combustion occurs or not. By using the result of short analysis, the amount of ash content the amount of volatile substances, humidity, the amount of fixed carbon of combustion analysis sample was determined. Then, combustion tests were made in media containing %50 O₂ and %50 N₂ again for 400, 500, 600 and 700 °C temperatures. The calorific value analysis and short analysis were made to the samples which remained after the combustion tests. The same experiments were repeated for the same temperature in the same media containing a %40 O₂ and %60 N₂.

To see how we can further reduce the amount of oxygen, experiments mentioned above was repeated for the media containing % 30 O₂ and %70 N₂. At a later stage, combustion tests of Tekirdag-Malkara coal was made in the media containing %60 O₂ and %40 N₂ for 300 and 400 °C by using horizontal tube furnace. Calorific value analysis and short analysis of the sample obtained by combustion were performed. In experiments carried out in the combustion media containing 60 percent oxygen at 300 °C same experiment was repeated in media containing 65 percent oxygen which complete combustion happened. Because of complete combustion result at 400 °C in media containing 60 percent oxygen, same combustion experiment was repeated in media containing 55 percent oxygen for the same temperature.

Today co-combustion of low quality coals in O₂ atmosphere gains more importance in terms of mitigation of CO₂ emissions and evaluation of low quality coals. A low graded lignite from Tekirdağ Malkara deposits of Turkey, which has high reserves that has newly been found, was selected for this study. This study examined combustion characteristics Tekirdağ Malkara coal at oxy combustion condition and determined oxy combustion condition which complete combustion has occurred. Combustion experiment of Tekirdağ Malkara coal was held in tube furnace. Calorific

value, short analysis, elemental analysis, FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), XRD, XRF, Particle size distribution and BET analysis has done to samples which obtained from the combustion to determine optimum oxy combustion condition for complete combustion.

1. GİRİŞ

Ülkelerin gelişmişlik düzeylerinin en önemli göstergelerinden biri enerji üretimleridir. Enerji üretimi onu sağlayan kaynakların türüne, rezervine ve mevcut kaynaklardan optimum düzeyde yararlanılmasına bağlıdır [1]. Dünyanın enerji tüketimi yaklaşık 400 EJ/yıl'dır ve bunun %80'i fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Dünyadaki artan nüfus, sanayideki gelişmeler ve yaşam kalitesindeki artış ile birlikte enerji ihtiyacı artmakta ve fosil kaynaklar hızla tükenmektedir. Dünya Enerji Konseyi (WEC), 2050 yılında dünyanın enerji ihtiyacının enerjinin az kullanılması senaryosuna göre %50, çok kullanılması senaryosuna göre ise %275 oranında artacağını öngörmektedir [2].

Petrol rezervlerine 50 yıldan az, kömür rezervlerine ise 150 yıldan fazla ömür biçilmektedir. Kömür kaynaklarının çok çeşitli ve büyük olmasının yanında, diğer yakıtlara oranla daha ucuz olması nedeniyle, uzun vadede önemli üstünlüklere sahiptir. Günümüzde kömür, dünya enerji tüketiminin %29.4'ünü karşılamaktadır. Bu oran 1970'den beri geline en yüksek seviyedir [3].

Ülkemizin kömür rezervi içinde en yüksek paya kül ve nem içeriği yüksek, ısı değeri düşük olan linyit kömürleri sahiptir. Kaliteli linyitlerin giderek azalması düşük kaliteli linyitlerin kullanımını zorunlu kılmaktadır [4]. Ayrıca ülkemizde yeni bulunan linyit rezervlerinin de (Tekirdağ Malkara) düşük kaliteli olduğu görülmektedir.

Ülkemiz açısından düşünüldüğünde, 2008 yılında toplam birincil enerji tüketimi 108 milyon TEP, üretimi 29 milyon TEP olarak gerçekleştirilmiştir. Fosil yakıt tüketiminin %73'ü ithalat yoluyla karşılanmaktadır. Enerji açısından dışa bağımlılığın açık bir göstergesi olan bu değer in aşağı seviyelere çekilebilmesi, yerel kaynakların değerlendirilmesiyle mümkün olabilecektir. Linyit kömürü, 9.3 milyar ton toplam (görünür ve muhtemel) rezervi ile ülkemiz için en büyük ve önemli fosil rezervidir [3].

Ülkemizde 11 MJ/kg'dan daha düşük ısı değere sahip linyitlerin oranı % 67'dir ve mevcut linyit potansiyelinin değerlendirilmesi için uygun teknolojilerin geliştirilmesi öncelikli enerji sorunları arasında yer almaktadır [5].

O₂ ortamında yakma ile baca gazının bileşimi çoğunlukla, CO₂ ve su buharından oluşmaktadır. Baca gazındaki CO₂ ve su buharı birbirinden ayrılması kolay olan iki gazdır. Sera etkisi nedeniyle atmosfere salınımı istenmeyen CO₂'nin yeraltında depolanmak üzere tutularak atmosfere salınımının engellenmesi; oksijenle yakma teknolojilerinin önemini giderek artırmaktadır.

Bu çalışmada yeni bulunan yüksek rezervli düşük kaliteli Tekirdağ Malkara linyiti seçilmiş ve oksijen yakma koşullarında yanma özellikleri incelenmiş ve tam yanmanın gerçekleştiği oksijen yakma koşulları belirlenmiştir. Ayrıca karakterizasyon için yanma deneyleri sonucu oluşan numunelerin FTIR (Fourier kızılötesi dönüşüm spektroskopisi), XRD, XRF, Tanecik boyutu dağılımı, BET ve elementel analizleri yapılmıştır.

2. KÖMÜR

Çeşitli bitki kalıntılarının kimyasal ve fiziksel olarak değişimi sonucu oluşan ve önemli bir fosil enerji kaynağı olan kömür, farklı oranlarda organik ve inorganik bileşenler içeren tortul bir kayadır [6,7]. Her bir kömürün bileşimi ve karakteri, kendisini oluşturan organik, inorganik bileşiklere ve kömürleşme derecesine göre değişmektedir [6].

2.1 Kömürün Yapısı

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

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

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

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

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

Kömürün yapısında organik maddelerin yanı sıra mineral maddeler de bulunmaktadır. Kömür yapısında 50-60 tür mineral olduğu gözlemlenmiştir. Bitümlü kömürlerde bulunan mineralleri; silikatlar, karbonatlar, sülfidler, sülfatlar ve diğer mineraller olarak sınıflamak mümkündür. Kömürün içerdiği minerallerin, kömürün sınıflandırılması ve kömür oluşum ortamlarının yorumlanması bakımından önemi büyüktür [6].

2.2 Kömürün Oluşumu ve Kömürleşme Süreci

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

Kömür yataklarının oluşumunu açıklayan iki teori vardır:

* Allohton oluşum teorisi (Deltalar teorisi): Bitki artıklarının nehirler ile göl ve denizlerin oluşturduğu bataklık bölgelerine taşınarak çökmesi sonucu kömürün oluştuğunu varsayan teoridir. Allohton teorisi mevcut kömür yataklarının bir kısmının oluşumunu açıklayabilmekte; ancak, birçoğunun oluşumunu açıklamada yetersiz kalmaktadır.

* Otokton oluşum teorisi: geniş yayımlı ve kalın damarlı kömür havzalarının oluşumunu açıklayan bir teoridir. Otokton oluşum teorisine göre bitki artıkları bir taşınma olayı olmaksızın yerinde kömürleşmeye uğramaktadır. Sulu ortamda havanın oksijeni ile teması kesilen bitkisel artıklar mikroskobik canlıların etkisiyle hümikleşmeye uğrar. Bu evrede mantar ve bakteri gibi anaerobik mikroorganizmalar oksijen ile teması kesilen bitkilerin içerdikleri oksijeni alarak, hümik asitleri ve hümik asit türevlerini oluştururlar. Çökme hızına ve suların havalanma oranına bağlı olarak değişen, belirli bir derinlikten sonra mikroorganizmaların meydana getirdiği bu tepkimeler; hümik asit oranının artması, buna bağlı olarak ortamın asitliğinin artmasıyla mikroorganizmaların yaşayamaması nedeniyle durur.

Hümikleşmeden sonra turbalaşma evresi başlar; bunun için, yeni bir örtü tabakasının çürümekte olan bitkileri örtmesi ve oksijen ile temasın tamamen kesilmesi gereklidir [8].

Bitki parçalarının uygun bataklık ortamlarında birikip çökmesi sonucu ortamın basıncının ve sıcaklığının etkisiyle organik maddenin yapısında fiziksel ve kimyasal değişimler meydana gelir. Turba olarak adlandırılan ve kömürlerin ataları olarak bilinen bu organik maddeler zamanla daha koyu renklere ve daha sert yapıya sahip olur. Sıcaklık ve basıncın bu kütlelere etkimesi sonucu ortamdan sırasıyla su ve su buharı, karbon dioksit, oksijen ve son aşamada hidrojen uzaklaşır.

Bu süreçte, ideal şartlar ve ortamın ısısal şartlarının binlerce yıl içerisinde baskın olması ve artması gerekmektedir. Yerin ısısı arttıkça, "turba" olarak adlandırılan ama kömür sayılmayan bu organik madde, önce "linyit" daha sonra "alt bitümlü kömür", sonra "taşkömürü", "antrasit" ve en sonunda şartlar uygun olursa "grafit" e dönüşür. Bu ilerleyen olgunlaşma sürecine "Kömürleşme" denmekte, her seviyeye de "kömürleşme derecesi" (Rank) denmektedir [9].

- Kömürleşmeyi etkileyen temel değişkenler; sıcaklık, süre, basınç, tektonik olaylar, kıvrımlar, faylar, kontakt metamorfizma ve radyoaktivitedir.
- Bu değişkenlerden en önemlisi sıcaklıktır. Sıcaklıkla kimyasal kömürleşme hızlanır ve kömürleşme derecesi artar. Sıcaklığın etkisi en somut biçimde mağmasal etkinliğin olduğu yerlerde görülmektedir [7].

Kömürleşmenin ilerlemesiyle kömürlerin uğradıkları belli başlı değişiklikler aşağıdaki şekilde sıralanmaktadır:

1. Devamlı ve düzenli olarak karbon miktarının artması.
2. Hidrojen miktarının karbon oranı %89'a ulaşıncaya kadar kademeli olarak, daha yüksek karbon oranlarında ise hızla azalması.
3. Uçucu madde miktarının azalması.
4. Isıl değerinin hidrojen miktarı yaklaşık %4,5 değerine düşünceye kadar artması.
5. Antrasit oluşuncaya kadar nem içeriğinin azalması.
6. Özgül ağırlığının artması.
7. Koklaşma özelliğinin gelişmesi.

8. Alkalilerde erime derecesinin azalması.
9. Renk koyuluğu, parlaklık ve yansıtma gücünün artması.
10. Yükseltgeyici ve indirgeyicilere karşı olan hassasiyetin azalması [8].

2.3 Kömürlerin Sınıflandırılması

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

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

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

Jenetik sınıflandırma: Kömürler turba, linyit ve taşkömürü olmak üzere üç sınıfa ayrılmaktadır. Turbaların kuaternerde, linyitlerin tersiyerde, taşkömürlerinin ise palezoikte oluştuğu kabul edilir. Ancak, kömürleri oluştukları jeolojik devirlere göre sınıflayan bu sistemle doğru bir sınıflandırma yapılamaz. Aynı yaşa sahip bütün kömürlerin aynı cins olması mümkün değildir [8].

2.4 Kömürün Kullanımını Belirleyen Önemli Teknolojik Özellikleri

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

azaltmak amacıyla yapılan çalışmaların verimli olabilmesi için sahip olduğu özelliklerin bilinmesi gereklidir.

Kömürün, nem, uçucu madde, kül ve sabit karbon içerikleri, kısa analiz sonucu saptanan özelliklerini; karbon, hidrojen, azot, oksijen ve kükürt içerikleri ise elementel analiz sonucu saptanan özelliklerini oluşturmaktadır. Bunların yanında kömürün, ısı değeri, mineral maddesi, kül içeriği de teknolojik açıdan önemli özellikleridir.

Kömürün özelliklerinin saptanması amacıyla uygulanmakta olan çeşitli analiz yöntemlerinden en yaygın olarak kullanılanlar, ASTM ve ISO standartlarıdır [10].

2.4.1 Nem

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

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

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

- Kömürün nem içeriğini saptamak amacıyla geliştirilmiş yöntemleri şu şekilde sınıflandırılabilir:
- Isıl yöntemler,
- Desikatör yöntemleri,

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

En yaygın olarak uygulanan pratik yöntemde, havada kuru kömür numunesi 0,25 mm'nin altına öğütüldükten sonra, sıcaklığı iyi kontrol edilebilen ve içinde kuru hava sirkülasyonu olan bir etüvde 377-383 K'de 60 dakika süreyle bekletilir ve uğradığı ağırlık kaybından nem içeriği belirlenir [10].

2.4.2 Uçucu madde

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

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

Kömürün uçucu madde içeriğinin saptanması amacıyla geliştirilmiş olan yöntemlerde, kömür 1148-1323 K arasında değişen bir sıcaklıkta, 3 dakika ile 20 dakika arasında değişen sürelerde ve platin, silika veya seramikten yapılmış potalarda ısıtılarak uğradığı ağırlık kaybından içerdiği nem miktarı çıkarılarak uçucu madde miktarı bulunur [10].

2.4.3 Kül

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

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

- Hidrat suyu kaybı,

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

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

Kömür külünün bileşimi ve rengi geniş bir aralıkta değişir; külün rengi özellikle demir-III-oksit derişimine bağlı olarak, farklılık gösterir [11]. Kül kömürün istenmeyen bir bileşenidir; yakma alanına taşınır ve işlem sonunda atılır. Kömür külünün içerdiği bazı bileşenler çeşitli amaçlarla kullanılabilirse de külün ekonomik değeri düşüktür.

Kömür yandığında, mineral bileşenleri temel olarak silisyum, alüminyum, demir ve kalsiyum bileşikleri, daha az miktarlarda ise magnezyum, titan, sodyum ve potasyum bileşiklerinden ibaret bir artık oluşur. Kül bileşenleri analiz sonuçlarında oksitleri halinde verilmekle beraber, bunlar kül içinde çoğunlukla, yakmanın gerçekleştirildiği şartlara bağlı olarak, silikatların, oksitlerin ve sülfatların karışımları halinde bulunur [12].

2.4.4 Karbon ve hidrojen içeriği

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

Kömürün içerdiği karbon ve hidrojenin saptanması amacıyla geliştirilmiş olan yöntemlerin tümü, belirli ağırlıktaki kömürün kapalı bir sistemde yakılarak oluşan karbondioksit ile suyun adsorpsiyonuna dayanır. Mevcut yöntemlerle kömürün içerdiği organik ve anorganik bağlı karbon ve hidrojenin tamamını veya her birini ayrı ayrı saptamak mümkündür [10].

2.4.5 Azot içeriği

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

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

Yakıtların azot içerikleri, yaşlarıyla orantılı bir değışim göstermemektedir. Genellikle, bitümlü kömürlerin azot içerikleri kahverengi kömürlerinkinden fazladır. Bitümlü kömürler her yüz (karbon+hidrojen+oksijen) atomu için 1-2 azot atomu içerirler [10].

2.4.6 Oksijen içeriği

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

Kömürün oksijen içeriğinin doğrudan saptanması oldukça zordur; çünkü oksijen kömürün içerdğı minerallerde anorganik, organik yapı içinde ise organik bileşikler halinde ve ayrıca da nem içerisinde bulunmaktadır. Anorganik oksijen, kömürden mineral madde giderme yöntemlerinden biri uygulanarak uzaklaştırılabilir ve daha sonra kalan katıda oksijen tayini yapılabilir [10].

2.4.7 Kükürt İçeriği

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

Anorganik kükürt kömürde, sülfat, disülfür ve elementel kükürt şekillerinde bulunmaktadır. Kalsiyum, demir, bakır, baryum ve magnezyum tuzları halinde bulunabilen sülfat kükürdü, gevşek kristaller halindedir. Kömürün içerdğı sülfat kükürdünün miktarı oldukça azdır; fakat hava ile temas ettikçe artar. Disülfür

kükürdünü büyük ölçüde, FeS_2 'nin iki kristal şekilleri olan, pirit ve markasit oluşturur. Pirit ve markasitin kimyasal reaktifleri aynı, jeolojik kökenleri ise farklıdır.

Kömürün yanması sırasında kükürdün bir kısmı külde kalır; çevre kirliliğine neden olan yanar kükürt içeriğidir ve kömürün toplam kükürt içeriğinden küldeki kükürt çıkarılarak bulunur [10].

2.4.8 Mineral madde

Kömürlerin yapısında, ana yapısını oluşturan organik maddelerin dışında çeşitli inorganik maddeler de bulunur. Organometalik bileşikler gibi, inorganik elementlerin organik yapı ile oluşturdukları bileşikler de mineral maddeyi oluştururlar [13].

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

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

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

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

Dış çevreden gelen inorganik maddeler; kömürleşme sırasında dışarıdan gelen inorganik maddeler, bakterilerin etkisi altında ya da birbirleriyle veya kömürü oluşturan organik ve inorganik maddelerle kimyasal reaksiyonlara girerek değişikliğe uğramış olabilirler.

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

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

Bunlardan ilk dördü kömürlerde bulunan katı inorganik maddelerin %95'ini oluştururlar [14].

2.4.9 Isıl değer

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

Kömürün ısı değerinin saptanması amacıyla geliştirilen yöntemler iki gruba ayrılır:

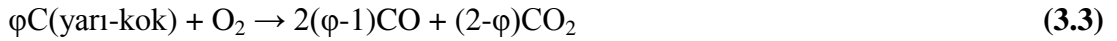
1. Isıl değeri deneysel olarak saptanması,
2. Isıl değeri hesap yoluyla bulunması.

Kömürün ısı değerinin deneysel olarak saptanması için günümüzde en çok kullanılan yöntem kömürün, oksijen kalorimetre bombasında yakılmasıdır; kömür bir bomba içinde, basınç altında, oksijen ile sabit hacimde yakılarak açığa çıkan ısı ölçülür. Kalorimetre bombasıyla saptanan ısı değerleri yanma ürünlerinin (karbondioksit ve su gibi) oda sıcaklığına soğutulması ile bulunan değerlerdir. Bu değerlerin pratik bir anlamı yoktur; çünkü bir yakıt yakılırken yanma ürünleri oda sıcaklığına soğutulurken dışarı atılmaz. Pratikte sıcak baca gazlarıyla kaybolan sadece duyulur ısı değildir; içerdiği su buharının buharlaşma gizli ısı da kaybedilir.

Kalorimetre bombasında gerçekleştirilen yanma sırasında nem önce buharlaşır, sonra da sıvı su halinde yoğunlaşır ve yoğunlaşma ısısını verir. Bu nedenlerle, kalorimetre bombasında yakma yöntemi ile saptanan yanma ısısına “st ısı değer” denir. “Alt ısı değer” ise tüm suyun yoğunlaşma ısısının st ısı değerden çıkarılması yoluyla bulunur. Alt ısı değer gerçeğe daha yakın bir büyüklüktür ve saptanabilmesi için yakıtın içeriğinin bilinmesi gerekmektedir [10].

3. KÖMÜRÜN YANMASI

Kömürün yanması temel olarak üç aşamadan oluşmaktadır.



Birinci basamak kömürden uçucu madde çıkışı ve yarı-kok oluşumunu, ikinci basamak uçucu madde yanmasını, üçüncü basamak ise yarı-kokun tam ve kısmi yanma sonucu CO ve CO₂ oluşumunu göstermektedir. Oluşan karbon monoksit



tepkimesi ile yükseltgenerek CO₂ oluşmaktadır. Kömür, inert veya oksitleyici bir ortamda ısıtıldığı zaman, sıcaklık yükselmesi ile nem çıkışı gözlenirken, sıcaklığın daha da yükselmesi ile uçucu madde çıkışı gerçekleşir. Karbonca zenginleşmiş, oksijen ve hidrojenle fakirleşmiş ve hala bir miktar azot ve kükürt içeriği yanında, mineral maddenin çoğunu ihtiva eden gözenekli yapı olan yarı-kok, uçucu madde çıkışının fazla olması halinde yoğunluğu düşmekte, gözenekliliği artmakta ve gözenek yapısı orijinal kömüründen önemli ölçüde farklı olmaktadır [15].

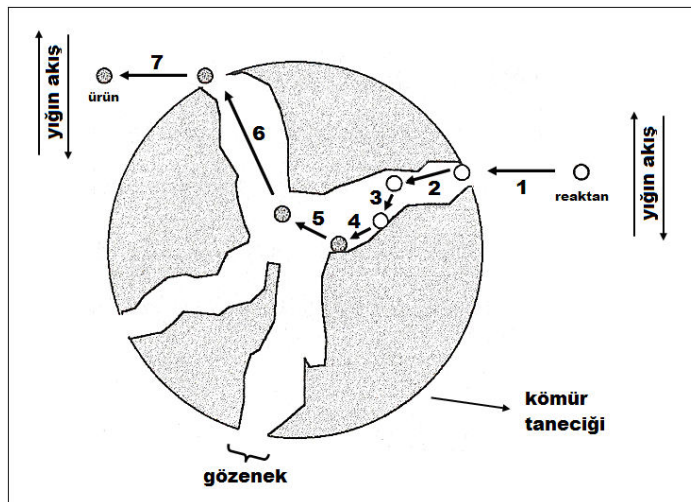
Kalan yarı-kok taneciklerinin oksijenle tepkimesi heterojen olarak gerçekleşmekte ve bu heterojen tepkimeler uçucu çıkışı ve yanmasına göre çok daha yavaş ilerlemektedir [15,16]. Bu nedenle, kömürün yanma kinetiği büyük ölçüde yarı-kokun yanma aşamasına bağlıdır [16]. Su buharı, CO₂ ve H₂ gibi reaktanlar da yarı-kokla tepkimeye girer ancak bu tepkimeler oksijenle tepkimeye göre çok daha yavaş gerçekleşir [15].

Kömürün yanma aşamaları ardışık olarak gerçekleşse de, bu aşamalar eş zamanlı olarak da gerçekleşir [16]. Uçucu çıkışı ve yarı-kok oksitlenmesi, özellikle yüksek ısıtma hızlarında, aynı anda gerçekleşebilir. Uçucu çıkışı oksitleyici bir ortamda gerçekleşiyorsa, yanıcı gazlar gaz fazında oksitlenir ve sıcaklığı yükseltirler [15].

3.1 Uçucu Maddenin Yanması

Kömürün termal bozunması sonucu açığa çıkan uçucu madde, ortam sıcaklığı tutuşma sıcaklıkları üzerindeyse yanmaya başlar. Uçucu maddenin yanması sırasında; oksijenle tepkimeye giren hidrokarbon moleküllerinin kararlı olmayan hidroksil bileşiklerine dönüştüğü, bunların da parçalanarak aldehitleri oluşturduğu, aldehitlerin ise oksitlenerek CO ve H₂'e ayrıştığı görülmüştür [16]. Uçucu yanma mekanizmasının kontrolü; NO_x oluşumunun kontrolü, is oluşumunun engellenmesi, alev kararlılığının sağlanması ve yarı-kokun tutuşması konularıyla ilişkili olması açısından gereklidir. Uçucu yanması sonucu sıcaklığın yükselmesi yarı-kokun tutuşması bakımından önem arz etmektedir [15]. Hızlı ısınma, yakıt-oksijen temasının yeterince sağlanamaması veya ortamdaki oksijenin yetersiz oluşu gibi durumlarda hidrokarbonlar hidroksil bileşenlerine dönüşme yerine, karbon ve hidrojene ayrışır. Bu olay, yanmayan karbon taneciklerinin birleşerek is oluşturmasına neden olmaktadır [16].

Heterojen yarı-kok yanması; difüzyon, adsorbsiyon, tepkime, desorbsiyon ve tekrar difüzyon aşamaları ile gerçekleşir. Şekil 3.1'de de görüldüğü gibi, öncelikle reaktan (O₂, H₂O, CO₂ ve H₂) kömür taneciği dış yüzeyine difüze olmakta (1) ve daha sonra difüzyon gözenek içerisinde (2) devam etmektedir. Reaktanın yüzeye adsorblanmasının (3) ardından reaktan, tepkimeye girerek (4) ürünü oluşturur. Yüzeyden desorbe olan (5) ürün gaz faza geçer ve önce gözenek boyunca (6), tanecik dış yüzeyine ulaştıktan sonra ise yığın akışa doğru (7) difüze olur [17].



Şekil 3.1 : Heterojen yarı-kok yanma mekanizması [17].

3.2 Oksijenle Yakma

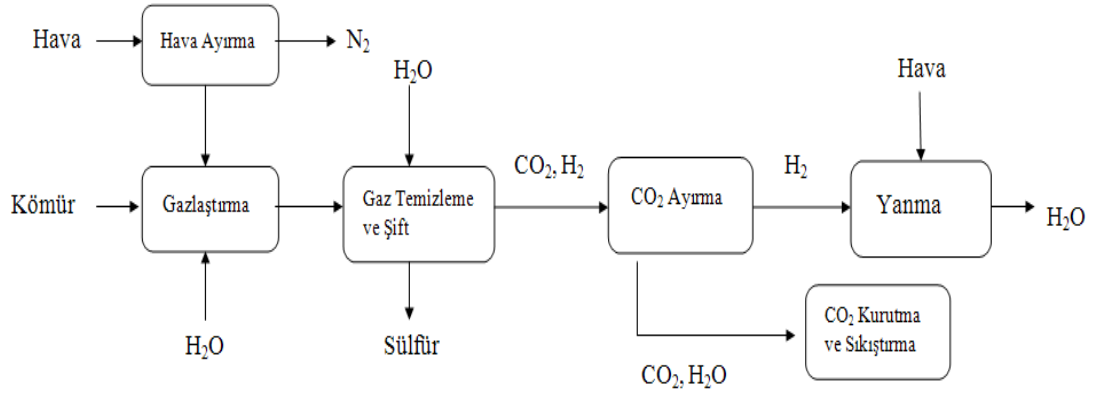
Termik santrallerde 1970’den beri geliştirilen proseslerle kükürt ve azot oksit emisyonları giderek düşmektedir. Fakat fosil yakıtların yanmasından dolayı atmosferde artan CO₂ küresel ısınmaya sebep olmaktadır. Bu nedenle günümüzde CO₂ tutma teknolojilerinin geliştirilmesine ve büyük ölçekli tesislerde kullanılmasına yönelik araştırmalar artmıştır. Varolan termik santrallerde ve yeni yapılacak santrallerde hava ile yakma sonrası ve oksijenle zenginleştirilmiş yakma sonrası CO₂ yakalama teknolojileri uygulanarak ayrılan CO₂’in yeraltında depolanması üzerine araştırmalar devam etmekte ve birçok ülkede pilot ölçekteki tesislerde uygulanmaktadır (Almanya, ABD, İtalya, Kanada...). Bu yöntemlerin kullanılma amacı 2020’de yapılacak olan santrallerde %90’ında CO₂ yakalama ve depolama yöntemleri uygulanarak ilave CO₂ ayırma ve depolama maliyetlerindeki artışı %35’ in altına indirmektir [18].

Amerika’da elektriğin yaklaşık %50’si termik santrallerde üretilmektedir. Bu da 300 gigawattan (GW) fazla bir değere karşı gelmektedir. 2030 yılında bu değerin 400 GW’ı aşacağı tahmin edilmektedir. Varolan termik santraller yılda 2 milyon metrik ton CO₂ yaymakta ve bu değerler her yıl giderek artmaktadır. Elektrik üretim endüstrisi için atmosferde giderek artan CO₂ miktarının azaltılması için gelecekteki yasal kısıtlamalarda göz önüne alındığında karbon tutma ve depolama yöntemlerinin kullanılmasını daha önemli kılmaktadır [19]. Mart 2015 tarihi itibari ile atmosferdeki CO₂ miktarı 401.52 ppm’e ulaşmıştır [20].

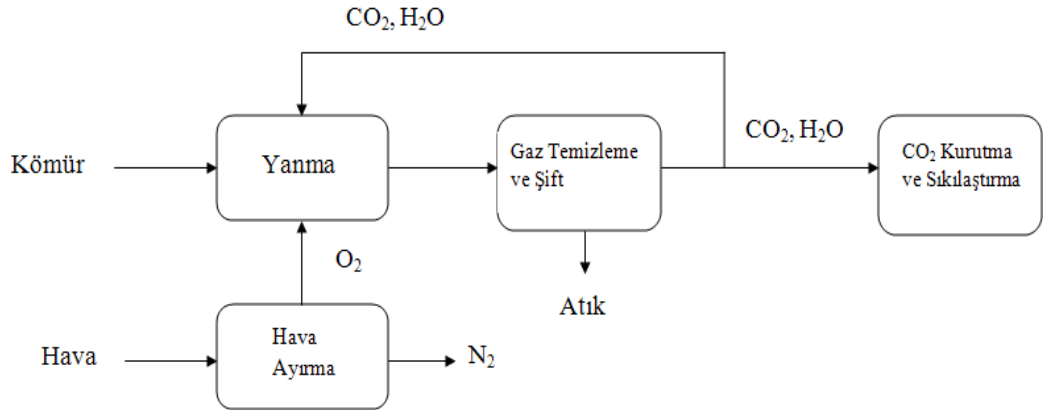
Enerji ihtiyacını karşılamak amacıyla doğalgaz kullanımının artması CO₂ emisyonlarını önemli ölçüde azaltmıştır. Fakat dünyada doğal gazın bol olmaması, dışarıya bağımlılık, oldukça uçucu olması her kış ve sonbaharda sorunlar yaratması dünyada yeniden kömüre yönelimi artırmıştır.

4. CO₂ TUTMA YÖNTEMLERİ

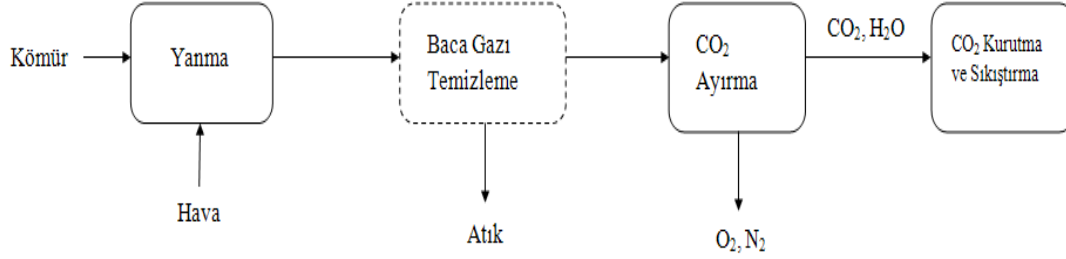
Kömür yakılan termik santrallerde CO₂ tutulması amacıyla sırasıyla üç yöntem uygulanmaktadır. Yanma öncesi CO₂ tutma, oksijenle zenginleştirilmiş yakma (kömürü CO₂ ve oksijenle zenginleştirilmiş ortamda yakma), yandıktan sonra baca gazından CO₂ uzaklaştırılması yöntemleridir. Bu yöntemlerin akış diyagramları Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3'te görülmektedir.



Şekil 4.1 : Yanma öncesi CO₂ tutma [21].



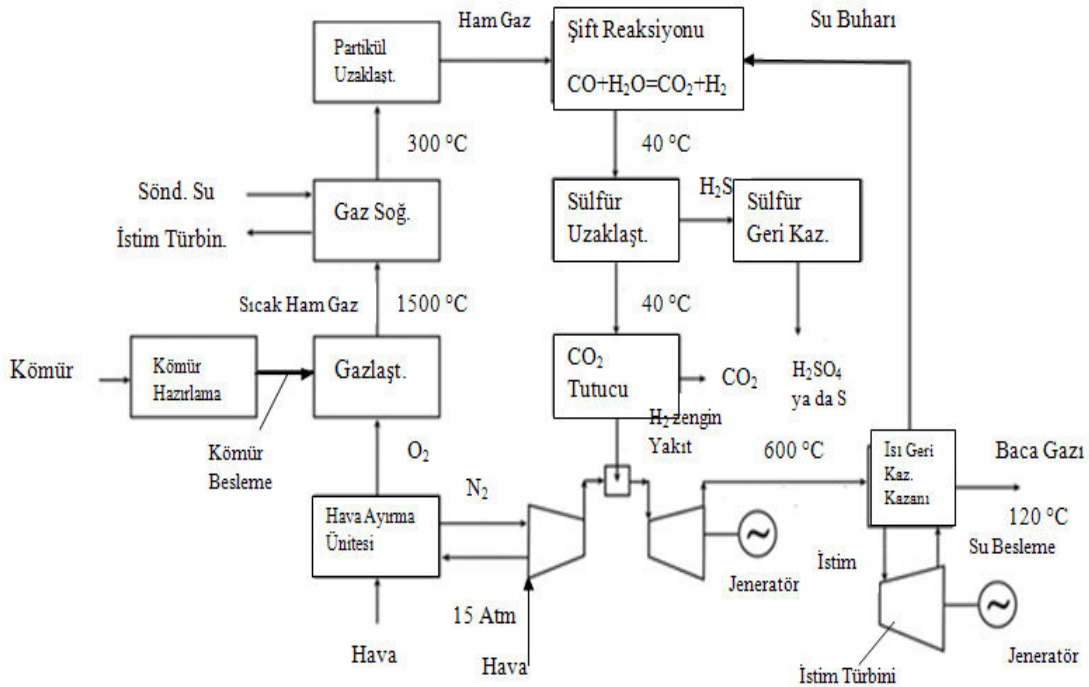
Şekil 4.2 : Oksijenle zenginleştirilmiş ortamda yakma [21].



Şekil 4.3 : Yanma sonrası CO₂ tutma [21].

4.1 Yanma Öncesi CO₂ Tutma (IGCC Prosesi)

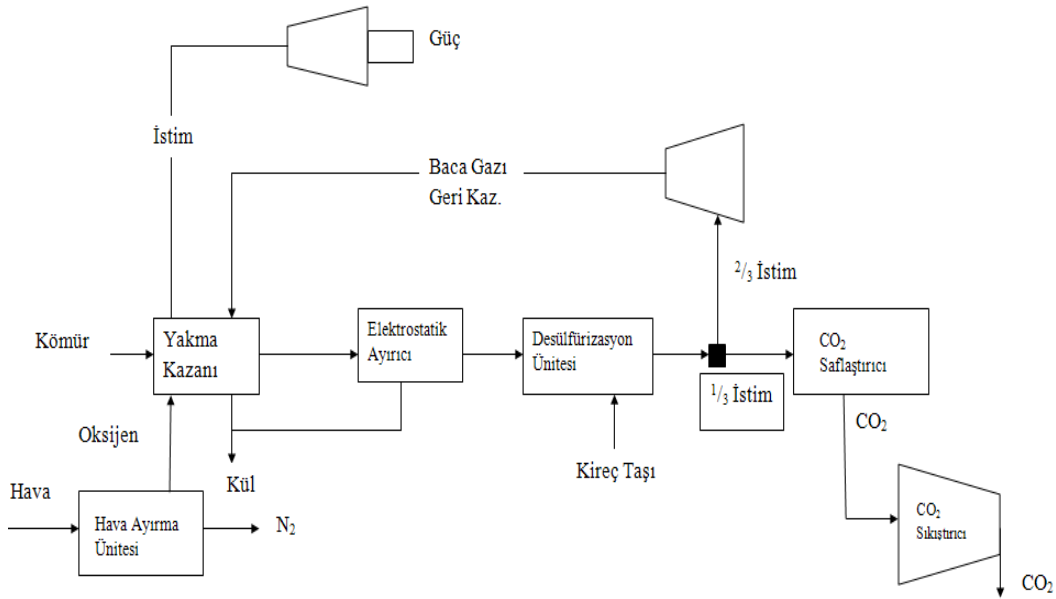
Bu yöntemde havadaki azot uzaklaştırılarak elde edilen oksijen su buharı ile birlikte kömürü gazlaştırmak için kullanılmaktadır. Elde edilen gaz ürünün kükürdü giderilmekte ve CO₂ ve H₂ gazı üretilmektedir. H₂ ve CO₂ ayrımı yapıldıktan sonra CO₂'nin nemi uzaklaştırılarak ayırma işlemi uygulanılmaktadır. Bu işlem Şekil 4.4'te görülmektedir. Bu çevrime entegre gazlaştırma kombine çevrimi (IGCC) denir. CO₂ kurutulup sıkıştırılarak uzaklaştırılabilir. IGCC sistemlerinde çözelti kullanarak fiziksel absorpsiyon ile CO₂ ayrılabilir. IGCC sistemleri ticari işletmelerde kullanılmaktadır [21].



Şekil 4.4 : IGCC prosesi akım şeması [22].

4.2 Oksijence Zenginleştirilmiş Ortamda Yakma

CO₂ tutma için ikinci yöntem ise kömürün yakılması için hava yerine CO₂ ve saf oksijen kullanılmasıdır. Bu koşullardaki yanmanın birincil ürünleri CO₂ ve su buharıdır ve yaklaşık olarak %90 CO₂ içermektedir. Baca gazındaki su buharı yoğunlaştırılarak CO₂'den ayırma işlemi yapılmaktadır. Toz kömür için oksijence zenginleştirilmiş yakma akım şeması Şekil 4.5'de verilmiştir.



Şekil 4.5 : Toz kömür için oksijence zenginleştirilmiş yakma akım şeması [22].

Yanma için gereken oksijen kriyojenik hava ayırma ünitesi (ASU) ile üretilir ve geri döndürülen gazlar (kazandan gelen baca gazının 2/3) karıştırılarak hava ile yakma koşullarına benzer koşullarda yakma işlemi gerçekleşir. Bu işlemin amacı yakma gazını seyreltmektir. Baca gazlarının saf oksijenle karışması önemlidir. Saf oksijen ile gerçekleştirilen yanma sonucunda çok yüksek sıcaklıklara ulaşılmakta bu durum dayanıklı malzeme seçimini zorlaştırmaktadır. [23].

Avantajları; oksijence zenginleştirilmiş ortamda yakma sistemlerinin teknik ve ticari uygulanmasında riskler diğer proseslerle kıyaslandığında daha düşüktür ve yaklaşık olarak sıfır emisyonlar için uygundur. Bu yeni teknoloji eski tesislerin modifiye edilmesi ile uygulanabilmektedir.

Dezavantajları; toz kömür yakma sistemlerine göre yakma verimi düşüktür, öngörülme teknik problemler çıkabilmektedir, SO_x ayırma işlemi gerektirebilir,

diğer sıfır emisyon teknolojilerine göre daha büyük oksijen ayırma ünitesi gereklidir [24].

4.3 Yanma Sonrası CO₂ Tutma

Yanma sonrası CO₂ tutma çoğunlukla kömür yakılan termik santrallerde uygulanmaktadır. Yakma sisteminden çıkan gazlar N₂, CO₂, O₂, su buharı, PAN, PAH ve eser safsızlıkları içerir. Bu gaz akımından CO₂'i ayırmak zordur çünkü CO₂ gaz akımında seyreltik miktarda (kömür yakma sistemlerde hacimce %13 ile %15 arası) ve düşük basınçta (1 atm ile 1.7 atm arası) bulunmaktadır. Ek olarak, baca gazlarındaki eser safsızlıklar (tanecik madde, SO_x ve NO_x) CO₂ tutma prosesindeki etkinliği azaltmakta ve sorbentlerin kalitesini düşürmektedir. Bu zorluklara rağmen elektrik üreten tesislerin çoğunluğunda CO₂ tutma prosesleri uygulanabilmektedir. Yanma sonrası CO₂ tutma ile düşen elektrik üretim verimini devletlerin destekleme yaparak karşılaması ile bu teknolojinin yakın gelecekte yaygınlaşmasını sağlayacaktır [25].

4.4 CO₂ Ayırma Yöntemleri

Günümüzde karbondioksit ayrılması, kimyasal absorpsiyon, fiziksel absorpsiyon, adsorpsiyon ve membran ayırma prensipleri esasına dayanan yöntemlerle gerçekleştirilmektedir [22]. Çizelge 4.1'de CO₂ ayırma için kullanılan teknolojiler özetlenmiştir.

Çizelge 4.1 : CO₂ ayırma yöntemleri [22].

Kimyasal Absorpsiyon		Fiziksel Absorpsiyon	Adsorpsiyon	Alternatif Yaklaşımlar		
Aminler	Alternatif Çözücüler			Membranlar	Krojenik	Diğerleri
Primer	Amonyak Alkali Bileşikler	Rektisol Seleksol Basınçlı Su	PSA TSA Katı Sorbentler	Gaz Absorpsiyonu	Damıtma	İyonik Sıvı
Sekonder						
Tersiyer						

4.4.1 Amin bazlı çözeltilerin kullanıldığı CO₂ ayırma yöntemi

Baca gazı absorpsiyon kolonuna girmeden önce soğutulur. Kolonun alt kısmından baca gazı, üst kısmından ise CO₂ absorplayıcı amin bazlı çözeltilerin beslendiği zıt akım prensibine göre çalışan absorpsiyon kolonuna beslenirler. Burada CO₂ çözelti tarafından absorbe edilir ve geriye kalan baca gazı atmosfere salınır. Absorplanan CO₂ çözeltilerden rejenerasyon kolonu ile ayrılır. Absorpsiyon sonucunda kolonun altındaki CO₂'ce zengin çözelti toplanarak ısı değiştiriciye gönderilir ve rejenerasyon kolonuna girmeden önce ısıtılır. Rejeneratörde çözelti aşağı doğru akarken sıcaklık yükselir ve ayrılan CO₂ kolonun üst tarafında toplanarak uzaklaştırılır. Kullanılan amin bazlı çözeltilerden bazıları aşağıda verilmiştir [26].

Basit Alkonolaminler

Primer; monoetanolamin (MEA)- (C₂H₄OH)NH₂

Sekonder; metilmonoetanolamin (MMEA), dietanolamin (DEA)-(C₂H₄OH)₂NH

Tersiyer; dimetilmonoetanolamin (DMMEA), metildietanolamin (MDEA)

Aminlerin CO₂ ile tepkimelerinden, suda çözülebilen tuzlar elde edilmektedir.



4.4.2 Sulu amonyak prosesi

Sulu amonyak prosesi amin sistemlerine benzemektedir. Ana farkı çözeltinin 80 °C altında çöken katı kristal tuzlar içermesidir ve amonyağın oldukça yüksek buhar basıncı nedeniyle, amonyak kaybının minimum düzeyde tutulmasını sağlanmak için çözeltinin yüksek basınçlarda rejenerasyon işlemi yapılmasını gerektirmektedir [27].

Denklem 4.3'e göre absorplayıcı kolonda CO₂ amonyum karbonat ile tepkimeye girerek amonyum bikarbonata dönüşmektedir.



Amin sistemlere göre %30 daha az rejenerasyon enerjisi gerekmektedir. Tepkimenin daha düşük sıcaklıkta gerçekleşmektedir.

Amonyak bazlı absorplama amin bazlı sistemlere göre bir çok üstünlüğe sahiptir. Bunlar sırasıyla yüksek CO₂ absorplama kapasitesi, daha az miktarda çözelti

bozulması, baca gazındaki oksijen miktarına karşı daha dayanıklılık, kükürt ve azot oksitleri gibi kirlilikler ile tepkimeye girerek amonyum sülfat ve amonyum nitrat gibi ticari gübrelere dönüştürülme şeklinde özetlenebilir. Dezavantajları ise aminlere göre daha fazla uçucu olmaları ve bu sebeple amonyum kaybını azaltmak için çıkış gazının 15 °C'ye kadar soğutulmasını gerektirmektedir [21].

4.4.3 Alkali karbonat bazlı CO₂ ayırma yöntemi

Alkali karbonat bazlı CO₂ ayırma proseslerinde alkali karbonatlar CO₂ ile tepkimeye girerek bikarbonatlara dönüşürler, ısıtıldığı zaman CO₂ açığa çıkar ve tekrar alkali karbonatlara geri dönüşürler. Alkali karbonatların aminlere göre en önemli avantajı rejenerasyon için oldukça düşük enerji gerektirmeleridir. Alkali karbonatların kullanıldığı proseslere örnek olarak sulu potasyum karbonatın (K₂CO₃) kullanıldığı Benfield, Catacarb ve Gimmarco Vetrocoke prosesleri verilebilir [28]. Bu proseslerin pahalı olmaması, uçucu olmayan bileşiklerin kullanılması ve toksik olmaması avantajlarıdır. Aynı şekilde sodyum karbonat çözeltilerinin zehirli olmaması, uçucu olmaması ve düşük korozyon etkisi olmasından dolayı CO₂ tutma proseslerinde kullanımının geliştirilmesi üzerinde çalışılmaktadır. Absorpsiyon boyunca, aşağıda verilen tepkime göre CO₂ tutulması gerçekleşir (M: potasyum veya sodyum) [29,30].



4.4.4 Katı sorbent kullanılan CO₂ ayırma yöntemi

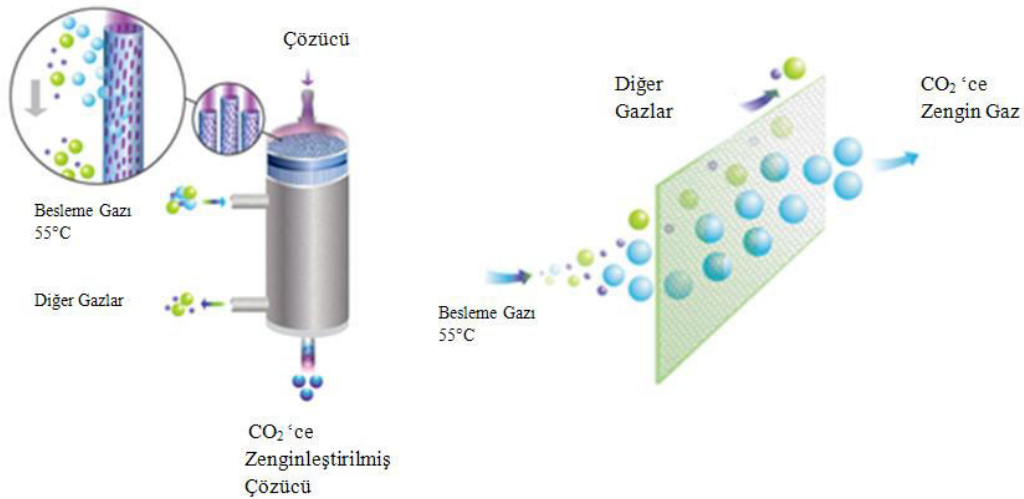
Bu yöntemde baca gazından CO₂'i katı tanecikler kullanılarak kimyasal absorpsiyon ve fiziksel adsorpsiyon ile ayrılır. Aktif karbonlar, karbon nanotüpler ve zeolitler bu maddelere örnek verilebilir. Katı sorbentlerin üstünlükleri; malzeme taşıma kolaylığı, çevre için güvenli olmaları ve yüksek CO₂ tutma kapasitesidir.

Bu yöntemlerde sabit, hareketli ve akışkan yataklar kullanılması planlanmakta olup endüstriyel uygulamaları mevcut değildir. Örnek olarak PEI (polietilen imin) sorbenti CO₂ tutma için geliştirilmiştir. Bu yöntemin avantajları; CO₂ için yüksek sorpsiyon kapasitesi ve seçiciliği, yüksek sorpsiyon-desorpsiyon hızı, sorpsiyon-desorpsiyon döngülerinde rejenere olma ve stabilitesinin iyi olması, düşük enerji tüketimi, korozyonun olmaması veya çok düşük seviyelerde kalmasıdır [31].

4.4.5 Membranlar

Membranlar baca gazından CO₂ ayırmak için seçici özellikte olması nedeniyle kullanılırlar. Membranlar geçirgen veya yarı geçirgendirler. Membran bazlı CO₂ tutma proseslerinde karşılaşılan başlıca sorunlar; prosesdeki yüksek hacimli, düşük basınçlı ve farklı bileşimdeki baca gazlarının olması nedeniyle yüksek membran yüzey alanı gereksinimidir. Membranların etkinliği hala istenen seviyelere gelmemiştir.

Bu tip sistemlerin geleneksel absorpsiyon sistemlerine göre avantajları ise gaz ve sıvı akımının ayrılarak dolgu kolonlarda karşılaşılan taşma, köpürme gibi sorunların olmaması, absorplamadan sonra absorplama sıvısını geri kazanma için yıkama kısmına gerek duyulmamasıdır. Membranlar kullanılarak CO₂ ayırma yöntemi Şekil 4.6'da görülmektedir [32,33].



Şekil 4.6 : Membran ile CO₂ ayırma yöntemi [34].

4.4.6 Krojenik CO₂ ayırma yöntemi

Krojenik CO₂ ayırma yöntemi ile ilgili olarak 20 yıldır üç yöntem üzerinde çalışılmaktadır: ilk yöntemde baca gazı 75 atm basınca kadar sıkıştırılmakta ve ardından soğutma ve yoğunlaşma işlemleri uygulanarak CO₂ baca gazından ayrılmaktadır. İkinci yöntemde ise baca gazı -10°C ile 20°C arasında 17 atm ile 24 atm basınca kadar sıkıştırılarak aktif alumina ya da silika jel kurutucusu ile nem giderilmekte ve ayırma kolonunda atmosferik basınçta CO₂ ayrımı gerçekleştirilmektedir. Üçüncü yöntem ise Antisublimasyon yöntemi olarak adlandırılmakta baca gazı içerisindeki CO₂ gazı -103 °C ile -122 °C'de ve soğuk bir

yüzeyde katılaştırılıp %90 oranında baca gazından ayrılması şeklinde gerçekleştirilir [21].

4.4.7 İyonik sıvıların kullanıldığı CO₂ ayırma yöntemi

İyonik sıvılar bir organik katyon ile ya inorganik anyon ya da organik anyonlar içeren tuzlardır. Genellikle oda sıcaklığında sıvıdır, uçucu değildir, termal olarak stabildirler ve alev almazlar. İyonik sıvılar CO₂'i çözebilir ve 100 °C'ye kadar artan sıcaklıklarda herhangi bir değişime uğramamaktadırlar. Bu özellikleri nedeniyle baca gazlarından CO₂'in ayrılması aşamasında soğutmaya gerek yoktur. Rejenerasyon için az miktarda ısı gereklidir. Uçucu olmaması nedeniyle çözelti kaybı olmaz. Günümüzde iyonik sıvılar ile laboratuvar ölçeğinde çalışılmaktadır [35].

4.5 CO₂ Depolama

Karbondioksitin atmosferde salınım yapmayacak şekilde depolanması konusunda;

- Jeolojik formasyonlarda CO₂ depolama
- Okyanus tabanlarında CO₂ depolama
- CO₂'yi katı karbonata dönüştürme

şeklinde üç farklı yöntem günümüzde araştırma konusudur [36]. Jeolojik formasyonlarda depolama ise, bu yöntemler içerisinde en fazla gelecek vaat eden ve üzerinde çalışmaların yoğunlaşmış olduğu bir depolama yöntemidir.

4.5.1 Jeolojik formasyonlarda depolama

Petrol ve gaz rezervuarlarına, işlenemez kömür yataklarına ve derin tuzlu su akiferlerine CO₂ basılması, önemli CO₂ depolama yöntemleri olmakla beraber, büyük ölçekte uygulamaları mevcuttur.

Jeolojik depolama yöntemlerinin temel prensibi, doğalgaz, petrol veya tuzlu su gibi akışkanları tutmakta olan veya (hali hazırda tükenmiş olmakla beraber) daha önce tutmuş gözenekli kaya formasyonlarına, CO₂'nin yoğun bir şekilde enjekte edilmesidir [27].

Karbondioksit yakalama ve depolama (CCS) teknolojisinin proje şeklinde uygulamaları bulunmaktadır. Norveç (Sleipner) ve Cezayir'de (Salah), doğalgazdaki CO₂ ayrıştırılmakta ve yılda 1 milyon ton karbondioksiti yeraltında depolanmaktadır.

Kanada’da (Weyburn) ise, kömür gazlaştırılması sonucu oluşan CO₂, petrol rafinasyonu işleminde kullanılmaktadır.

Yürütülmekte olan ve proje halindeki belli başlı jeolojik formasyonda CO₂ depolama çalışmaları Çizelge 4.2’de verilmektedir [28].

Çizelge 4.2 : Jeolojik formasyonlarda CO₂ depolama projeleri.

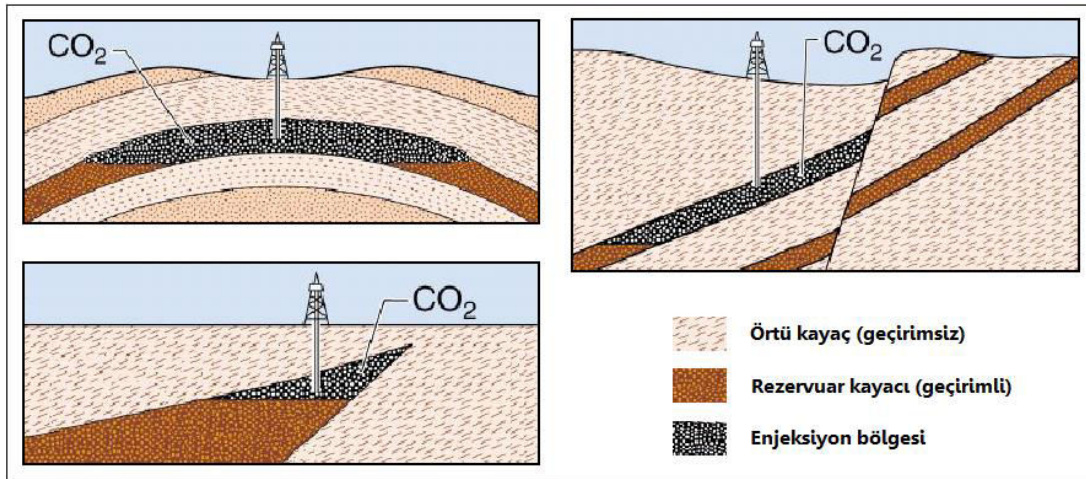
Proje	Yer	CO ₂ Kaynağı	Ölçek (Mt/yıl)*	Enjeksiyon Ortamı	Başlangıç
Sleipner	Norveç	Gaz işleme	1	Tuzlu su akiferi	1996
Weyburn	Kanada	Kömür gazlaştırma	1	Petrol kurtarımı (EOR)	2000
In Salah	Cezayir	Gaz işleme	1.2	Tükenmiş gaz rezervuarı	2004
K12-B	Hollanda	Gaz işleme	0.2	Tükenmiş gaz rezervuarı	2004
Zama	Kanada	Gaz işleme	0.067	Petrol kurtarımı (EOR)	2006
Snøhvit	Norveç	LNG prosesi	0.7	Tükenmiş gaz rezervuarı	2008
Otway	Avustralya	Doğal atık	0.1	Tükenmiş gaz rezervuarı	2008
Ketzin	Almanya	H ₂ üretimi	0.03	Kumtaşı rezervuarı	2008
Decatur	ABD	Etanol üretimi	0.3	Tuzlu su akiferi	2009
Gorgon	Avustralya	Gaz işleme	3.3	Tuzlu su akiferi	2009
Cranfield	ABD	Gaz işleme	1	Tuzlu su akiferi	2008-9
Entrada	ABD	Gaz işleme	1.1	Tuzlu su akiferi	2008-12
TAME	ABD	Etanol üretimi	0.28	Kumtaşı rezervuarı	2011

* Mt = milyon ton

4.5.1.1 Jeolojik formasyonlarda depolama yöntemleri

Karbondioksitin derin jeolojik formasyonlara enjeksiyonu, petrol ve doğalgaz arama teknolojileriyle yakınlık gösterir.

Jeolojik formasyonlarda CO₂ depolanmasının, ortam sıcaklık ve basıncının karbondioksiti sıvı veya süperkritik halde tuttuğu 800 m altındaki derinliklerde gerçekleşmesi gerekmektedir. Bu şartlarda ham petrole yakın yoğunluğa sahip olan ve kaldırma kuvveti etkisiyle yukarı çıkma eğiliminde olan CO₂, düşük geçirgenliğe sahip örtü kayaçlarını geçemez ve akışkan-tabaka arasında kapanlanmış olur. Fiziksel bir kapanlama türü olan işlem “yapısal kapanlama” olarak adlandırılır. Farklı yapısal kapanlara CO₂ enjeksiyonu Şekil 4.7’de görülmektedir.



Şekil 4.7 : Farklı yapısal kapanlara CO₂ enjeksiyonu.

“Jeokimyasal kapanlama” olarak bilinen bir başka mekanizma ise, karbondioksitin kaya ve suyla çeşitli reaksiyonları sonucu depolama kapasitesi ve etkinliğinin artırılması esasına dayanır. Bu yöntemde ilk basamak olan “çözünübilirlik kapanlamasında” CO₂ suda çözünür. Böylece, karbondioksit ayrı bir faz olarak var olmaz ve yukarı çıkma eğilimi bertaraf edilmiş olur. Daha sonra, iyonik türler oluşur ve pH değerinde artış gözlenir. Son olarak, “mineral kapanlama” adı verilen mekanizma uyarınca kararlı karbonat mineralleri oluşur.

Mineral kapanlama, binlerce yıl sürebilen yavaş kinetiğe sahip olmakla beraber, uzun dönemli depolama düşünüldüğünde oldukça geniş bir depolama kapasitesi oluşturabilmektedir. Bir çalışmada Perkins ve arkadaşları, Weyburn Petrol Sahasına enjekte edilen tüm CO₂’nin 5000 yıl sonra çözünmüş halde veya karbonat formunda bulunacağını öngörmüşlerdir. Ayrıca, mineral kapanlamada doğal olarak gelişen bikarbonat oluşumunun reaksiyonunun, karada mevcut bulunan metal oksit kaynaklarıyla, tesislerde tutulan CO₂ arasında hızlandırarak gerçekleştirmenin yolları da aranmaktadır [39].

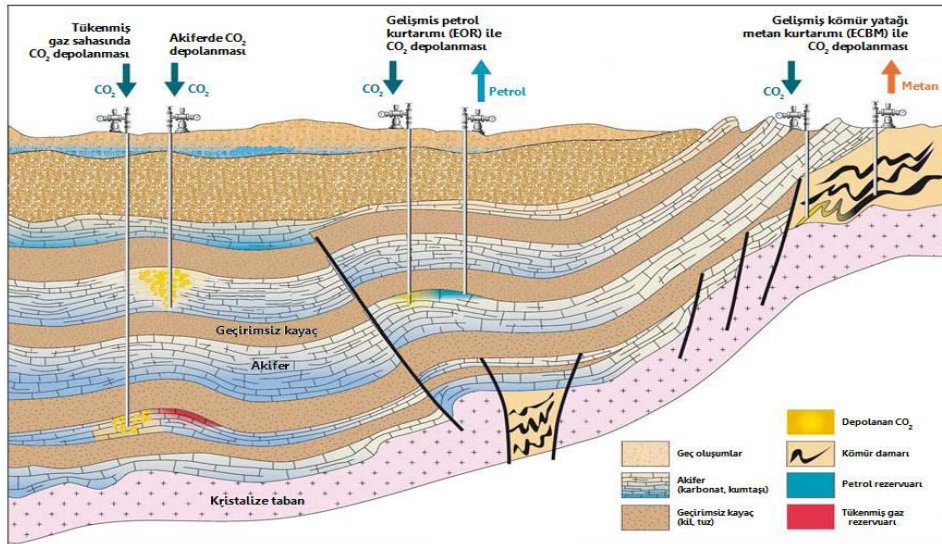
Özetle, CO₂'in kapanlanma türünün yapısal-çözünürlük-mineral şeklinde ilerlemesi ile, karbondioksitin bulunduğu yerden geri sızma ihtimali azalmakta ve mineral formuna dönüşmüş CO₂ için bu ihtimal “sıfır” kabul edilmektedir.

Kömür yatağı uygulamalarında ise, CO₂'nin katı matrikse difüzyonu sonrası mikrogözeneklere adsorbiyonu gerçekleşmektedir.

4.5.1.2 Depolama amaçlı kullanılabilen jeolojik formasyonlar

Tükenmiş petrol ve doğalgaz rezervuarları, birçok nedenden ötürü en uygun karbondioksit depolama alanları olarak gözükmektedirler. Öncelikle, yapısal kapanda daha önceden hapsolmuş petrol ve doğalgazın, milyonlarca yıl boyunca kapanda kalmış olması, rezervuarın “sızmama güvenliğinin” test edilmiş bir göstergesidir. Ayrıca, jeolojik yapısı çok boyutlu incelenmiş ve içindeki akışkanların hareketini öngörmek için bilgisayar modelleri oluşturulmuş bir rezervuarda çalışmak da güven artırıcı bir faktördür.

Şekil 4.8’de de görüldüğü gibi, CO₂ petrolle karışarak viskozitesini düşürdüğü için petrol çıkarılmasında da kullanılmaktadır [38].



Şekil 4.8 : Jeolojik depolama seçenekleri.

Tuzlu formasyonlar, tuzlu su içeren derin tortul kayaçlardır. Bu tip formasyonlar, geniş yaygınlığa sahip oldukları ve insan tüketimine uygun olmayan su içerdikleri için CO₂ depolamada büyük potansiyel arz etmektedirler. Depolama amaçlı kullanılacak hidrokarbon rezervuarlarının 10 katı kadar fazla bir kapasiteye sahip

olduğu öngörülen tuzlu su akiferlerinin diğer çok önemli bir özelliği ise, dünya üzerinde daha homojen bir dağılıma sahip olmalarıdır.

Norveç tarafından Kuzey Denizinde Sleipner West sahasında üretilen doğalgaz, hacimce % 10 CO₂ içermekte ve bu değeri % 2.5'a çekmek için amin esaslı solvent kullanılmaktadır. Ayrıştırılan CO₂ ise, 1000 m derinlikte tuzlu su akiferine enjekte edilmektedir. Bu akifer gevşek kumtaşından oluşmaktadır. 10 yılı geçen enjeksiyon süresi boyunca herhangi bir sızıntının meydana gelmediği yetkililer tarafından bildirilmektedir [40].

Kumtaşı ve kireçtaşından oluşabilen tuzlu formasyonların gözeneklilik ve geçirgenlik değerleri, CO₂ depolanması açısından önemli parametrelerdir. Bu değerlerin yeterli yükseklikte olmaması, CO₂ enjeksiyonunda yüksek basınçlara neden olup enjekte edilen CO₂ miktarını sınırlar.

Kömür, yataktaki çatlaklardan difüze olan gazları yapısında adsorblayabilmektedir. Adsorblama kapasitesi, maden damarı basıncı altındaki 1 ton kömür için 25 Nm³ metandır. CO₂ için bu değer, CH₄'ün 1 ila 10 katı arasında değişmektedir. Kömür mikrogözenek yüzeylerine ulaşan CO₂, metan gibi daha düşük seçiciliğe sahip gazların çıkışını sağlar. Bu mekanizmadan faydalanılarak, Şekil 5.8'de de görüldüğü gibi işlenemeyen kömür madenlerinden metan eldesinin artırılmaya çalışılmaktadır [38].

4.5.2 Okyanusta depolama

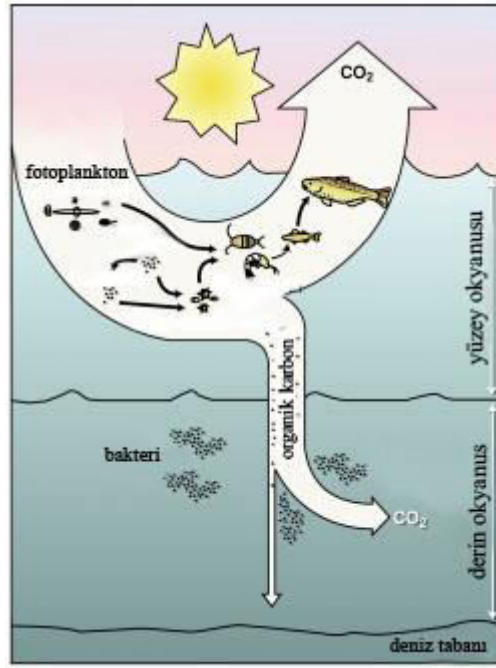
Okyanusta CO₂ depolama;

- Okyanus-atmosfer karbon döngüsünü hızlandırmak
- Okyanus tabanlarına doğrudan CO₂ enjekte etmek

şeklinde gerçekleşmektedir.

Okyanuslar ortalama 4000 m derinliği sahip olup, 40000 GtC karbon depolama kapasitesine sahiptirler. İlk 100 m okyanus yüzey tabakasını oluştururken, sonraki yaklaşık 900 m'yi sıcaklık düşüş bölgesi (thermocline) oluşturur ve 1000 m'den derin kısımlar derin okyanus suları olarak adlandırılır. Atmosferik konsantrasyonu iki katına çıkaracak karbon miktarının derin okyanus konsantrasyonunu sadece % 2'i artıracak düşünülündüğünde, okyanus depolama kapasitesinin büyüklüğü daha iyi anlaşılabilir.

Okyanus suları, insan kaynaklı CO₂ salınımının yaklaşık 1/3'ünü doğal olarak tutmakta ve organizmalar tarafından yılda 50 GtC miktarında inorganik karbon, organik karbona dönüştürülmektedir. Şekil 4.9'da görülen biyolojik döngüde, CO₂ fotoplanktonlar tarafından fotosentezde kullanılmakta ve organik karbonun bir kısmı daha yüksek organizmalılara aktarılırken, bir kısmı da ölü organizmalar sayesinde derin sulara gömülmektedir. Yüzey kısımlarda yüksek organizmalılardan, derin sularda ise bakterilerin faaliyetleri, yeniden CO₂ oluşumunu sağlayarak döngüyü tamamlamaktadırlar. Bu doğal karbon dönüşüm sürecini hızlandırmak okyanusta depolama yöntemi olarak ortaya çıkmaktadır. Bu amaçla, okyanusun düşük planktonlu bölgelerine, çeşitli besleyicilerin eklenmesiyle verimliliğin ve biyolojik hareketliliğin sağlanabileceği düşünülmektedir. Bir çalışmada, düşük klorofilli deniz suyunda demir beslemesi sonucu fotoplankton miktarında, dolayısıyla CO₂ ve nitrat tüketiminde büyük artış olduğu gözlemlenmiştir [21].



Şekil 4.9 : Okyanus biyolojik döngüsü.

Okyanusa karbondioksitin doğrudan enjeksiyonunda, konsantre CO₂ akımı okyanusta uzun süre duracağı uygun bir bölgeye gönderilir. Bir çalışmada, sıcaklık düşüş bölgesinin altında 1000 m'den derin bölgelere sıvı karbondioksitin gönderilmesinin etkin bir uzaklaştırma yöntemi olduğu savunulmuştur. Genel olarak, daha derinde depolamak daha etkin uzaklaştırma sağlarken maliyetleri de daha çok

artırmaktadır. Bu uzaklaştırma yönteminde önemli olan (CO_2 -deniz suyu reaksiyonu sonucu artan asitlik gibi), derin okyanus ekolojik ortamına etki eden çevresel faktörleri tespit edebilmektir. Deniz canlıları için risk oluşturmaları sebebiyle, okyanus tabanlarına enjeksiyonla depolama yöntemi üzerine ilgi azalmıştır [21].

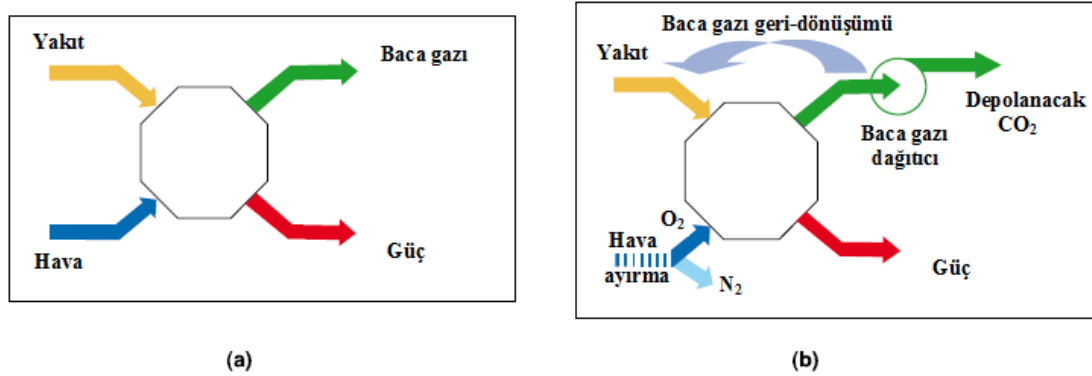
4.5.3 CO_2 'in katı karbonatlara dönüşümü

Bu yöntem, CO_2 'nin MgO ve CaO gibi metal-oksitlerle reaksiyona girerek katı MgCO_3 ve CaCO_3 oluşturmaları esasına dayanır. Bu konu henüz araştırma safhasında olup, temel hedefi, doğal olarak çok uzun sürelerde gerçekleşen bu reaksiyonları hızlandıracak yolların bulunması oluşturmaktadır [38].

5. OKSİJENLE YAKMA

Konvansiyonel yakma sistemlerinde oksitleyici olarak hava kullanılmaktadır. Sera gazlarıyla mücadele anlayışı içerisinde karbondioksitin tecritinin amaçlandığı teknolojilerde, baca gazındaki havadan kaynaklanan yüksek azot derişimi, karbondioksitin ayrıştırılmasını daha zor ve maliyetli kılmaktadır. Ayrıca, yanma sırasında NO_x oluşumu, havayla yakma sistemlerinde önemli bir çevresel sorunu oluşturmaktadır.

Oksitleyici olarak hava yerine oksijenin kullanıldığı oksijenli yakma sistemlerinde ise temel hedef, çoğunlukla CO_2 ve H_2O içeren baca gazı eldesidir. Bu içeriğe sahip bir baca gazı, CO_2 'nin ayrıştırılması ve depolanmaya hazır konsantre karbondioksit akım eldesini kolaylaştırmaktadır [41,42]. Oksijenle yakma sistemlerinde, ayrıca, NO_x oluşumu da düşük seviyelerde tutulabilmektedir [43]. Hava ve oksijen ortamında yakma sistemlerinin şematiği Şekil 5.1.'de verilmiştir.



Şekil 5.1: (a) Hava ortamında (b) Oksijen ortamında yakma sistemleri.

Yüksek saflıktaki oksijenin yakıcı olarak kullanılması, yanma odasında konvansiyonel yakmaya kıyasla yüksek sıcaklıkların elde edilmesi anlamına gelmektedir. Birçok uygulamada yüksek sıcaklık, termal verimliliği artırması bakımından avantajlıdır ancak malzemenin sıcaklığa dayanıklılığı açısından sorun getirmektedir. Bu nedenle, sıcaklık değerlerini daha aşağı çekmek için, Şekil 5.1'de görüldüğü gibi, baca gazının bir miktarı yanma ortamına geri yollanarak saf oksijenli ortam seyreltilmektedir [42]. Geri dönüşüm miktarının ne kadar olacağı konusunda

ise çeşitli araştırmalar yapılmaktadır. Oksijenle yakma sonrası CO₂ ayırma üzerine yapılan çalışmalarda bu miktarın baca gazı debisinin 2/3'ü kadarı olduğu belirtilmektedir [44,45].

5.1 Oksijenle Yakmada CO₂ Tutulması

Oksijenle yakma sonucu elde edilen baca gazı, temel olarak CO₂ ve su buharından oluşmakta, ayrıca O₂ fazlası ve oksijenin safsızlığından gelen bir miktar N₂ de içermektedir. Kullanılan oksijenin % 95-99 saflıkta olduğu oksijenle yakma sistemlerinde, baca gazındaki su içeriğinin yoğunlaştırılarak uzaklaştırılması ile, proses sonunda hacimce % 80'den daha yüksek karbondioksit içeriğine sahip akım elde edilebilmektedir [46]. Yakma-sonrası karbondioksit ayırma yöntemleri ise görece daha pahalı olmaktadır [47]. Yapılan çalışmalarda, oksijenle yakmanın getirdiği CO₂ ayırma maliyetlerinin, konvansiyonel yakmaya kıyasla %30'dan büyük düşüş sergilediği görülmüştür [42]. Bu nedenlerden ötürü, özellikle yüksek "karbon vergisi" uygulaması bulunan ülkelerde, oksijenle yakma teknolojisi cazip hale gelmektedir.

5.2 Oksijenle Yakmada Yanma Özellikleri

Kömür 1.12'de verilen genel kinetik ifade, çar yanması kompleks bir reaktiviteye sahip olsa da basitçe:

$$R = k_s (T_p) C_{O_2,s}^n \quad (5.1)$$

$$k_s (T_p) = A \exp \left(- \frac{E}{RT_p} \right) \quad (5.2)$$

şeklinde düzenlenebilir. Burada, n reaksiyon mertebesini, T_p tanecik (çar) sıcaklığını, CO_{2s} ise çar yüzeyindeki oksijen konsantrasyonunu göstermektedir [48,49].

Kömür çarlarının oksijen ortamında yanması üzerine yapılan deneysel bir çalışmada, 1500 K'deki çar reaktivitesinin, %50 ve %100 oksijen içeren ortamlarda, hava ortamındaki reaktiviteye kıyasla, sırasıyla, 8 ve 35 kat kadar daha yüksek olduğu tespit edilmiştir [49].

Oksijenle zenginleştirilmiş ortamda yakmanın, çar yanma sıcaklığını artırırken yanma süresini kısalttığı çeşitli çalışmalarda tespit edilmiştir [48]. Yapılan bir çalışmada, ortalama çar yüzey sıcaklıkları, hava, %50 oksijen ve %100 oksijen ortamlarında, sırasıyla, 1700 K, 2200 K ve 2350 K olarak bulunmuş ve yanma süreleri de %87'e kadar (%100 oksijen ortamında) düşüş göstermiştir [4]. Ayrıca, tutuşma sıcaklığının da artan oksijen konsantrasyonu ile beraber azalma gösterdiği çeşitli çalışmalarda gösterilmiştir [43,50].

Baca gazı geri-dönüşümlü oksijenle yakmada, konvansiyonel yakmadaki N₂ yerine CO₂ gelmesi, ısı transfer katsayısı ve hızını artırmaktadır [44]. Ayrıca, CO₂'nin, daha yüksek ısı kapasitesine sahip olması, yanma ortamında N₂'den daha az miktarda CO₂ bulundurma fırsatı vermektedir. Böylece, hava ile yakma sisteminde %21 olan oksijen oranı, aynı ısı akışının sağlandığı oksijenle yakma sisteminde %30'a kadar çıkabilmektedir [51].

5.3 Oksijenle Yakmada NO_x Oluşumu

Boylerde yanma sonucu oluşan NO_x'in büyük çoğunluğunu NO oluşturmaktadır [52]. NO oluşumu ise:

- Havadaki oksijen atomlarıyla moleküler azotun yüksek sıcaklıklarda tepkimesi (termal-NO)
- Yanma prosesinde yakıt içerisindeki azotun oksidasyonu (yakıt-NO)
- Hidrokarbon serbest radikali ve moleküler azotun tepkimesi (prompt-NO)

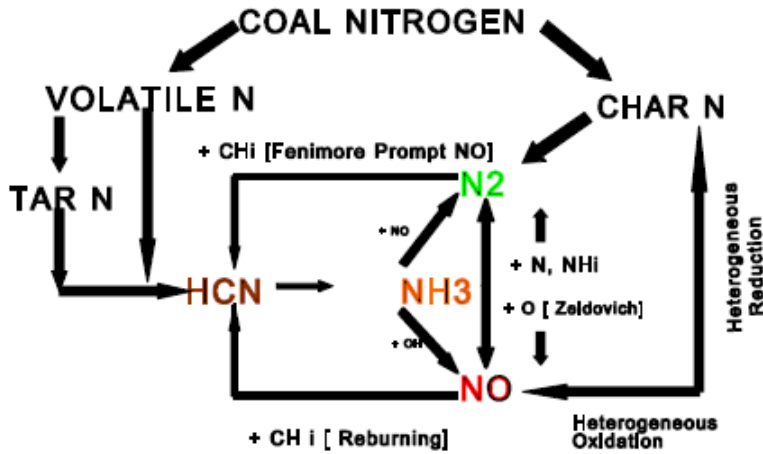
şeklinde, üç farklı yolla gerçekleşmektedir [53]. Moleküler N₂ ve O₂'nin reaksiyonu sonucu oluşan termal-NO için Zeldovich tarafından:



şeklinde önerilen reaksiyon mekanizması sıcaklığa oldukça bağımlıdır ve 1500°C derece üzerinde önem kazanmaktadır [52]. Dolayısıyla, bu sıcaklıklara çıkılmadığı sürece termal-NO oluşumu NO emisyonunda baskın bir unsur olmamaktadır. Prompt-NO da, termal-NO gibi serbest azot miktarıyla ilişkilidir ve oluşan azot

oksitler içindeki miktarı oldukça düşüktür. Bu nedenlerden ötürü, kömürün hava ortamında yanması sırasında oluşan NO miktarının yaklaşık %50-90'ı ise yakıt-NO'dur [53]. Oksijenle yakmada ise, beslenen oksijen akımı içerisindeki moleküler azotun çok düşük seviyelerde olması da eklenince, termal NO mekanizması daha da önemsiz kalmakta ve yakıt-NO oluşumu NO emisyonunu belirleyen baskın unsur olmaktadır [52].

Yakıt azotu, moleküler azota oranla çok daha kararsızdır ve bağ parçalanma enerjisi, moleküler azotun %25 ila %67'si civarındadır [53]. Dönüşümü incelendiğinde, öncelikle, yakıtın pirolize uğraması sonucu, uçucu-N (HCN, NH₃ gibi) ve çar-N olarak ikiye ayrıldığı görülür. Uçucu-N ve çar-N, bir dizi reaksiyon sonunda NO ve N₂'ye dönüşür [52].



Şekil 5.2: NO oluşum ve indirgenme mekanizmaları

Oluşan NO ise:



reaksiyonu ile indirgenir. Burada XO, NO indirgeyici her çeşit reaktanı (CO gibi) ve hidrokarbonları temsil etmektedir. Bu noktada önemli olan, hava ve oksijen ortamlarında yakma sonucu bu reaksiyonun ne oranda gerçekleştiğidir. Oksijenle yakmada, NO_x'in baca gazı geridönüşüm akımı içerisinde yanma odasına dönüşü, hidrokarbonlarla NO indirgenme reaksiyonlarının artışına neden olmakta ve geridönüşümlü oksijenle yakma sistemlerinde NO_x salınımını azaltan temel faktörü oluşturmaktadır [54]. Bunun yanı sıra, yüksek sıcaklıklarda devreye giren Zeldovich mekanizması, hava ortamında NO oluşum hızını ciddi oranda artırırken, oksijenle

yakma sistemlerinde tam tersi bir durum gözlenmektedir. Bu sistemlerde, N_2 'nin ortamda az bulunması, reaksiyon mekanizmasını ters yöne çevirerek N_2 oluşumu yönünde ilerlemekte ve NO indirgenme hızını artırmaktadır [55]. Birçok araştırmacının NO_x salınımı üzerine yaptığı incelemeler sonucunda, geleneksel yakma sistemlerine kıyasla geridönüşüm yapılan oksijenli sistemlerde, salınımda %70'lere varan bir düşmenin olduğu bildirilmiştir [43,56,57]. Geridönüşüm yapan gaz içerisindeki NO'nun, alevden bir daha geçerken (5.4) reaksiyonlarıyla indirgenmesinin, NO_x salınımda azaltıcı etki yaptığı düşünülmektedir [58]. Ayrıca, geridönüşüm oranının artışı ile NO indirgenmesinin de artış gösterdiği tespit edilmiştir [57]. Okazaki ve Ando, kömürün havayla yanması sonucu oluşan CO_2 'in yanma odasına geridönüşümü üzerine yaptıkları çalışmada, geri dönen baca gazı içerisindeki NO'nun büyük bir kısmının, kömür uçucu maddesinin yanma bölgesinde indirgendiğini tespit etmişlerdir [59].

5.4 Oksijenle Yakma Tesisi Tasarım ve Maliyeti

Baca gazı geridönüşümünün uygulandığı oksijenle yakma sistemlerinde, havayla yakma sistemlerindeki yanma odası sıcaklığı ve ısı akışı miktarları elde edilebilmektedir. Bu da, yeni boyler tasarımı yapmadan mevcut havayla yakma sistemi üzerinde modifikasyonlara gidilerek, bir oksijenle yakma sistemi elde edilebilmesini mümkün kılmaktadır. Yüksek sıcaklık ve yüksek ısı akıları sayesinde termal verimliliğin yükseltilmesinin amaçlandığı “sıfır dönüşümlü” oksijenle yakma sistemleri için ise yüksek sıcaklıklara dayanıklı yeni tasarımların geliştirilmesi gerekmektedir [60].

Linyit yakışlı bir oksijen-yakıt güç tesisinin tasarımının yapıldığı bir çalışmada, Kakaras ve arkadaşları, aynı ısı girdisi için daha küçük fırın boyutu ve % 8,5 daha az ısı aktarım yüzeyi gerektiği sonucuna varmışlardır [44]. Yine benzer bir tasarım çalışmasında, % 41.51 verimliliğe sahip bir tesis baz alınarak yapılan benzer bir çalışmada ise, Kakaras ve arkadaşları, tasarlanan oksijen-yakıt tesisinin veriminde, CO_2 tecriti ve hava ayırma işlemlerinden kaynaklanan % 8.5 ila % 12.7'lik bir düşüşe işaret etmişlerdir [61,62].

Geridönüşümün etkisini görme amacıyla yürütülen bir çalışmada, geridönüşümlü ve geridönüşümsüz çalışan doğalgazın yakıldığı iki farklı boyler üzerinde pilot ölçekli testler gerçekleştirilmiştir [60]. Geridönüşümlü boylerde, havayla çalışılan

konvansiyonel boylerlerle benzerlik sağlanması açısından O_2 /baca gazı oranı, havadaki O_2/N_2 oranıyla aynı tutulmuş, ancak, 5.2’de bahsedilen ve CO_2 ısı kapasitesinden kaynaklanan ısı akısındaki farklılık, hava yakışlı boylere kıyasla boyutu % 10 düşürmüştür. Geridönüşümsüz boylerde ise, yüksek sıcaklıklara karşı maliyeti artıran düşük krom alaşımlı çelik tercih edilmiş ancak daha yüksek ısı akılarından dolayı boyut daha küçük tutulabilmiştir. Termal verimliliğin geridönüşümlü boylerde % 25, geridönüşümsüz boylerde % 26 olarak gerçekleştiği çalışmada, “sıfır geridönüşümün” teknik olarak mümkün ancak ticari uygulamalar için henüz ispatlanmamış bir teknoloji olduğu sonucuna varılmıştır [60].

Krojenik hava ayırma prosesinin basınç altında yürütülüyor olması ve boyler sonrası tutulan CO_2 ’nin depolanmak üzere sıkıştırılacak olması, boylerin atmosfer basıncının üzerinde çalıştırılması fikrini doğurmuştur. Ancak, yapılan çalışmalarda yükselen boyler inşa maliyetlerinin düşen operasyon maliyetlerini kapattığı görülmüştür [42].

Norveç’te gerçekleştirilen çalışmalar sonunda, konvansiyonel döngülere nazaran daha yüksek termal verimlilik değerleri elde edilmiştir. Buna karşın, bu değerlerin, günümüz ticari ekipmanlarının kapasitelerinin ötesindeki operasyon şartları ($1400^{\circ}C$ ’de yanma veya türbin çıkışında yüksek vakum gibi) sonucu elde edildiği not edilmelidir [42].

Oksijenle yakmada diğer bir araştırma konusu, “oksijen fazlası” miktarını aşağı çekme üzerinedir. Baca gazında bulunan fazla O_2 ’nin, CO_2 ’den ayrılması işletme maliyetlerini artırmaktadır. CES’in (Clean Energy Systems) ABD’de yürüttüğü bir çalışmada, oksijen fazlasını asgariye indirecek bir türbin yakıcısının geliştirilmesi hedeflenmektedir [42].

5.5 Biyokütle-Kömür Karışımlarının Kullanıldığı Oksijenli Yakma Çalışmaları

Literatürde çeşitli oksijenle yakma ve birlikte yakma çalışmaları bulunsada, biyokütle-kömür karışımlarının oksijen atmosferinde yakılması üzerine çalışma sayısı oldukça azdır.

Arias ve arkadaşları, oksijenle yakmanın ve biyokütle katkısının kömürün tutuşma sıcaklığı ve yakıt yanma oranları üzerine etkilerini belirleme amacıyla yaptıkları bir çalışmada, sürüklenme reaktörde, bekleme süresini sabit tutarak, dört farklı kalitede kömür ve bir biyokütle türü (okaliptüs) ile deneyler yürütmüşlerdir. Oksijenle yakma

sistemlerindeki geridönüşümden kaynaklanan CO₂ düşünülerek, havanın (%21 O₂ - %79 N₂) yanı sıra, farklı konsantrasyonlarda O₂/CO₂ (21/79, 30/70 ve 35/65 oranlarında) karışımları yakıcı gaz olarak kullanılmıştır. Tutuşma sıcaklıkları, havayla aynı O₂ derişimine sahip O₂/CO₂ karışımında CO₂'nin N₂'den yüksek olan ısı kapasitesinden dolayı yükselme gösterirken, O₂ konsantrasyonu arttıkça tutuşma sıcaklıkları ciddi düşüş göstermiştir. Okalıptüs katılarak (%10 ve %20) yapılan deneyler sonucu ise, biyokütle katkısının artışıyla tutuşma sıcaklığının düştüğü görülmüş ve en düşük tutuşma sıcaklığının, biyokütle ve oksijen oranlarının en yüksek olduğu durumda elde edildiği görülmüştür [43].

Yine aynı çalışmada, yakıt yanma oranlarının, benzer bir şekilde 21/79 O₂/CO₂ ortamında düşüş gösterirken, oksijen oranının artışıyla yükselme gösterdiği görülmüştür. Biyokütle katkısının ise, biyokütle oranı nispetinde bir “yakıt yanma oranı” artışı sergilemediği görülmüş ve bu durum, hızlı yanan biyokütlenin oksijeni çabuk tüketerek kömürün yanmasını (dolayısıyla yakıt yanma oranını) etkilemesi şeklinde yorumlanmıştır [43].

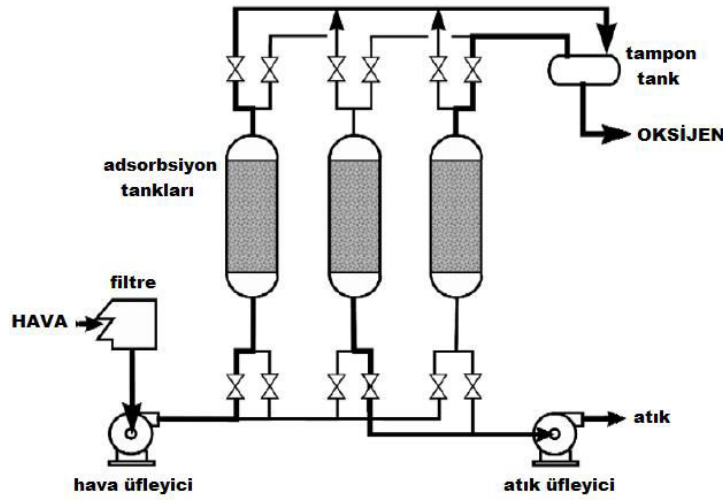
6. OKSİJEN AYIRMA YÖNTEMLERİ

Yakma sistemlerinde kullanılacak oksijenin yüksek verimle ve düşük maliyetle temini konusunda günümüzde çeşitli araştırmalar yapılmaktadır. Oksijen üretme yöntemleri, temel olarak krojenik olmayan ve krojenik yöntemler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Krojenik teknoloji, gazlaştırma birimlerine oksijen temin edebilme amacıyla yıllarca uygulanmıştır. Gelişmekte olan diğer bir teknoloji ise membranla ayırma sistemleridir. Bununla beraber, verimliliği artırıp maliyetleri düşürecek esas ilgi odağı olan konu ise bu sistemlerin kullanılacak sistemlere entegrasyonunun sağlanmasıdır.

6.1 Krojenik Olmayan Yöntemler

6.1.1 Adsorbsiyon

Adsorbsiyonla hava ayırma yöntemleri, bazı doğal ve sentetik malzemelerin azotu adsorblamayı tercih etmesi prensibine dayanmaktadır. Karbon moleküler boşlukları gibi yapılar, oksijeni adsorblamayı tercih etse de, esas olarak, azotu adsorblamayı tercih eden zeolit gibi yapılar adsorbsiyonla hava ayırmada kullanılmaktadır [63]. Sentetik zeolitlerin katyonları ile N_2 arasındaki etkileşim neticesinde, azot dört kat daha fazla adsorblanmaktadır [64]. Şekil 6.1’de görülen zeolit yataklı hava ayırma ünitesinde, basınçlı hava adsorbsiyon tanklarına girmekte ve % 93-95 oranında oksijen içeren akım çıkmaktadır [63].



Şekil 6.1: Adsorbsiyonla hava ayırma prosesi.

Rejenerasyon, yatağı ısıtmak veya yatak basıncını düşürmek suretiyle adsorbanın azot tutma kapasitesini düşürerek gerçekleşmektedir. Bu yöntemde en büyük dezavantaj, maliyetlerin yatak boyutuna oldukça bağlı olması nedeniyle ölçek büyüdükçe maliyetin -krojenik prosese kıyasla- çok daha fazla artmasıdır [63]. Bu yüzden, zeolit yataklı hava ayırma sistemleri, 10000 Nm³/saat'lik oksijen eldesinin altındaki ölçeklerde tercih edilmektedirler [64].

6.1.2 Kimyasal hava ayırma prosesi

Çeşitli malzemeler, belirli basınç ve sıcaklık altında oksijeni adsorblayabilirken, daha farklı şartlar altında da desorblayabilmektedirler. Bu tarz prosesin tipik örneği, “Air Products and Chemicals” şirketi tarafından geliştirilmiş “erimiş tuz kimyasal prosesidir” [63].

Bu proseste, basıncı 12,5 atm'ye yükseltilecek hava öncelikle, (proseste kullanılacak olan tuzun bozulmaması için) su ve karbondioksitin giderileceği adsorban yatağına girer. Bu adsorban yatağı ikili çalışır ve doymamış yatak çalışırken doymuş yatak sistem sonucu çıkan azotla rejenere edilir. Temizlenen hava, sıcak ürün akımına karşı ısı değiştiricide 480 °C ile 650 °C arası sıcaklığa ısıtılır. Hava akımının, erimiş tuz adsorbsiyon kulesinin tabanına girmesiyle, oksijen tuzla reaksiyona girer. Reaksiyona girmeyen azot yükselerek kulesinin tepesinden alınırken, oksijen taşıyan tuz tabandan alınarak sıcaklığı ve basıncı düşürüldükten sonra desorbsiyon kulesine ulaşır. Sıcaklık ve basınç düşünce açığa çıkan oksijen, desorbsiyon kulesinin tepesinden alınırken oksijensiz-tuz adsorbsiyon kulesine doğru akar [63].

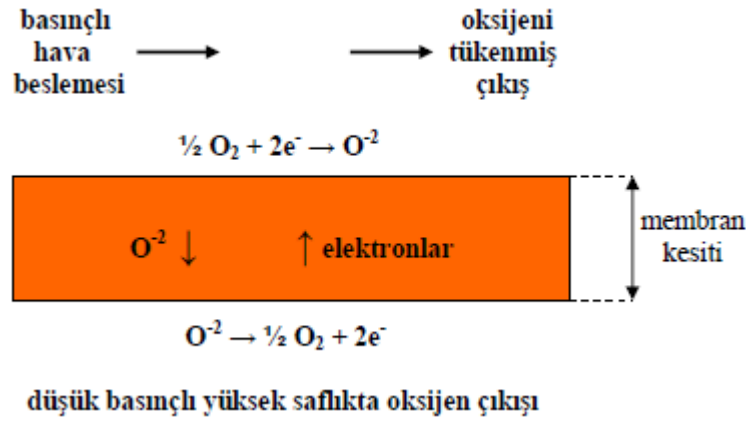
% 99.9 saflıkta oksijenin elde edilebildiği bu prosesin dezavantajı ise, iki fazlı tuz/oksijen bölgelerinin yol açtığı korozyon problemlerinin getirdiği maliyet artışlarıdır [63,65].

6.1.3 Polimerik membranlar

Oksijen ve azotun difüzivite değerleri arasındaki farktan yararlanılan membran sistemlerinde, akı ve seçicilik ekonomiyi belirleyen parametrelerdir. Oksijen molekülünün daha küçük olması sebebiyle, membran malzemelerinin çoğu oksijeni azottan fazla geçirir. Polimerik membranların en büyük eksikliği, % 25-50 gibi düşük değerlerde oksijen içeren hava elde edilebiliyor olmasıdır. Buna karşın, basit yapı ve düşük çalışma basıncı polimerik membran sisteminin en büyük avantajıdır [63]. Polimerik membranlar, yakma sistemlerine verilen havanın oksijenle zenginleştirilmesinin amaçlandığı küçük sistemlerde tercih edilmektedir ve bu yönde çeşitli araştırmalar mevcuttur [66].

6.1.4 İyon taşıyıcı membranlar (ITM)

İyon taşıyıcı membran (ITM), 800-900 °C civarı yüksek sıcaklıklarda çalışıldığında hem iyon hem de elektron iletebilme özelliği gösteren seramik malzemeden oluşmaktadır. Bu tarz seramik malzemeler, kafes yapılarında oksijen boşluklarına sahip olan inorganik metal oksit karışımlarından meydana gelmektedir. Şekil 6.2’de görüldüğü gibi, beslenen basınçlı havadaki oksijen molekülleri, membrandan gelen elektronlar sayesinde yüzeyde iyonlarına dönüşür. Oksijen iyonları, kafes yapısındaki boşlukları doldurur ve membranın iki tarafındaki oksijen kısmı basınç farkının sürücü gücüyle, membran boyunca karşı tarafa doğru difüze olur. Diğer yüzeyde buluşan oksijen iyonları elektronlarını salarak birleşir ve oksijen moleküllerini oluştururlar. Salınan elektronlar, yeniden besleme tarafına doğru hareket ederek döngünün, harici bir elektrik akımı uygulamasına gerek kalmaksızın, tamamlanmasını sağlarlar [67].

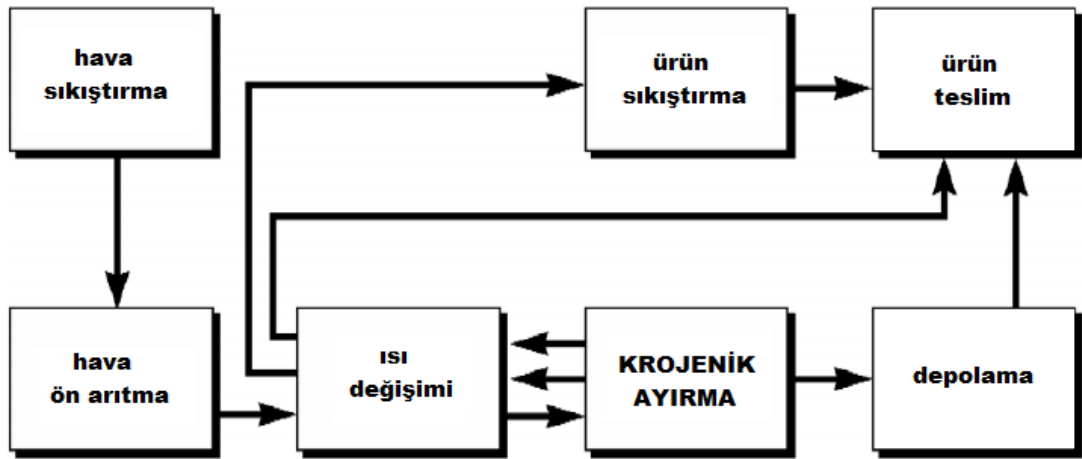


Şekil 6.2: İyon taşıyıcı membran (ITM) ile oksijen eldesi.

%100'e yakın saflıkta oksijenin elde edilebildiği ITM sistemlerinin önemli bir özelliği, oksijenin yakıldığı veya gazlaştırıldığı proseslere entegrasyonunun mümkün olabilmesidir. Ayrıca, ITM çıkışına yerleştirilen bir oksijen absorblayıcı yatak sayesinde, oksijençe fakir akımdan saf azot eldesi de mümkün olmaktadır [68].

6.2 Krojenik Proses

Krojenik proses, büyük ölçeklerde oksijen ve azot eldesinde kullanılabilen en verimli ve teknolojisinin yerleşmişliği bakımından en olgun hava ayırma prosesidir [63]. Çok-sütunlu krojenik distilasyon işlemi ile sıkıştırılmış havadan yüksek saflıkta oksijen elde eldesinin mümkün olduğu bu prosenin bir avantajı ise yüksek saflıkta azot ve argon eldesinin de düşük maliyetlerle mümkün olmasıdır. Şekil 6.3'te krojenik prosesin ana operasyon birimleri gözükmemektedir. Öncelikle, sıkıştırılan havanın soğutulması sonucu su ve karbondioksit gibi istenmeyen ürünler uzaklaştırılır. Sonra, hava krojenik sıcaklıklara soğutularak oksijen, azot ve isteğe bağlı olarak argon gazlarına distile edilmektedir [63].



Şekil 6.3: Krojenik hava ayırma prosesinde temel operasyonlar.

6.3 Oksijen Ayırmada Entegrasyon Seçenekleri

Saf oksijenin kullanıldığı yakma ve gazlaştırma tesislerinde ürün kalitesinde ve çevresel etkilerde iyileştirme gerçekleşirken, maliyetler % 50'lere varan oranlarda artmaktadır. Bu amaçla, özellikle kimyasal ve ITM proseslerinin kullanıldığı hava ayırma birimlerinin enerji üretim birimleriyle ısı entegrasyonunun sağlanması, verimliliğin artırılması açısından önem taşımaktadır [63].

Yantovski ve arkadaşları tarafından önerilen ZEITMOP (sıfır emisyonlu iyon taşıyıcı membranlı oksijen gücü) döngüsünde, oksijen iyonu taşıyıcı membran (ITM) birimiyle elde edilen hava, karbondioksitle karıştırılarak ayrı bir yerde bulunan yanma odasına yollanır. Bu proste sıkıştırılan hava, baca gazlarının ısısı ile ısı değiştiricide 800-900 °C'ye ısıtıldıktan sonra, bu sıcaklıkta çalışan ITM reaktörüne yollanır. ITM çıkışında elde edilen oksijen akımı, bir miktar karbondioksitle karıştırıldıktan sonra 1300-1600 °C'deki yanma odasına girer. ITM boyunca oksijen iyonu akı miktarını belirleyen sürücü güç, giriş basıncının çıkış basıncına oranıyla doğru orantılı olduğu için, çıkıştaki oksijenin yakılması sürücü gücü artıran bir faktör olarak önemli bir avantaj sağlamaktadır. Yanma odası çıkışında, baca gazındaki karbondioksit, su buharından soğutma yolu ile ayrılarak çok kademeli sıkıştırmaya tabi tutulur. Proses sonunda sıvı karbondioksit elde edildiği için "sıfır emisyon" sağlanmış olur [69].

Foy tarafından yapılan bir çalışmada ise, membran ünitesi ile yanma odasının birleştirilmesinin etkileri simülasyon yoluyla tespit edilmiştir. Verimliliğin orijinal

ZEITMOP döngüsüyle çok farklılık göstermediği bu tarz birleşik bir ünite, ITM çıkışında oksijen hemen yandığı için oksijen sürücü gücü ve akısı yükselecek, dolayısıyla daha küçük boyutlarda ITM yeterli olabilecektir. Buna karşın, bu proses yanma odasının yüksek sıcaklığına dayanabilen seramik membranların tasarlanması ile uygulanabilecektir [70].

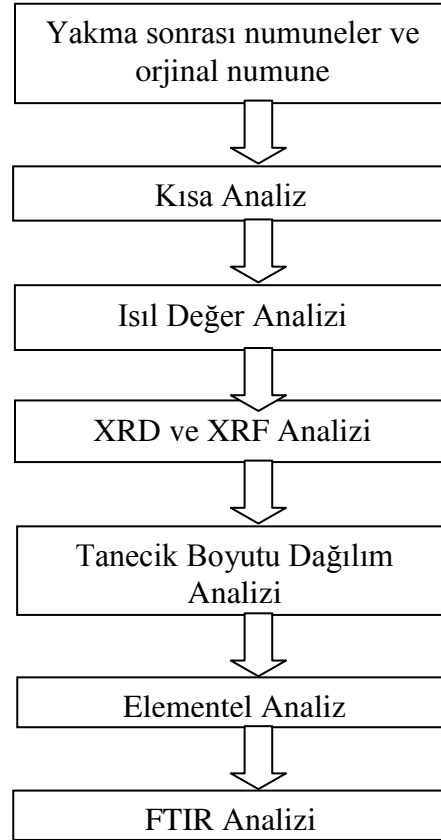
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

7.1 Kullanılan Numunenin Tanıtılması

Bu çalışmada Tekirdağ Malkara linyit kömürü numunesi kullanılmıştır. Tekirdağ Malkara linyit kömürü rezervi yaklaşık olarak 12 milyon ton olarak tahmin edilmektedir

7.2 Numunelerin Karakterizasyonu

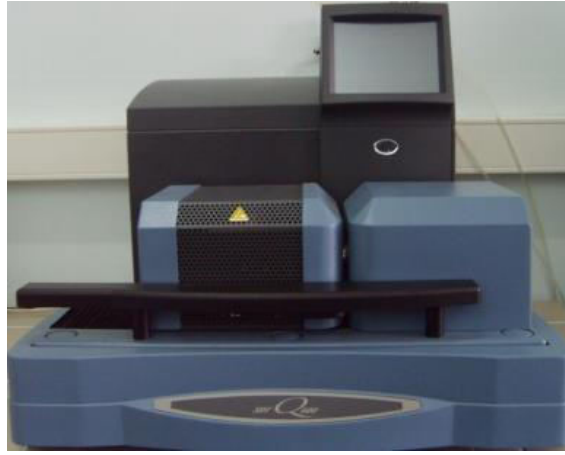
Bu çalışmada numunelere uygulanan analizler ASTM standartlarına uygun olarak gerçekleştirilmiştir [71]. Tekirdağ Malkara linyit kömürü numunesine sırasıyla kısa analiz, ısı değeri, elementel analiz, FTIR, XRD, BET, XRF ve partikül boyutu analizleri gerçekleştirilmiştir. Akım şeması Şekil 7.1’de görülmektedir.



Şekil 7.1 : Numunelerin karakterizasyonu akım şeması.

7.2.1 Kısa Analiz

Kısa analizler Şekil 7.2’de gösterilen termal analiz cihazında gerçekleştirilmiştir. Tane boyutu (250) μm altına indirilmiş olan 10 mg numune 40 ml/dk azot akımı altında 40 $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında 900 $^{\circ}\text{C}$ ’ye çıkarılarak bu sıcaklıkta 7 dakika bekletilmiştir. Sıcaklık, 20 $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ soğutma hızı ile 755 $^{\circ}\text{C}$ ’ye düşürülmüştür. Bu sıcaklıklarda azot akımı kesilerek 40 ml/dk debide kuru hava beslenerek sabit karbonun yanması sağlanmıştır. Ağırlık kaybı sabitlenince kalan ağırlık kül miktarına eşittir.



Şekil 7.2 : Termal analiz cihazı.

7.2.2. Elementel Analiz

Numunelerin elementel analizleri Şekil 7.3’te gösterilen Leco TruSpec® CHN model elementel analiz cihazı ve Leco TruSpec® S modülü kullanılarak yapılmıştır. Elementel analiz ile numunelerin yapısındaki toplam C, H, N, S ve O miktarları belirlenmiştir.



Şekil 7.3 : Leco TruSpec® CHN model elementel analiz cihazı ve S modülü.

7.2.3 Yüzey alanı ölçümleri

Orijinal ve yakma sonucu elde edilen numunelerin BET yüzey alanı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada BET yüzey alanları, Şekil 7.4'te görülen Quantachrome marka NOVA1200 model cihaz ile ölçülmüştür. Yüzey alanı ölçülecek numune, cam ölçüm kabına konulduktan sonra, vakum uygulanarak 105 °C'de gaz giderme işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemden sonra numune, yüzey alanı ölçme bölümüne yerleştirilmiş ve çoklu nokta (6 nokta) BET yöntemi ile numunenin yüzey alanı ölçülmüştür.



Şekil 7.4 : Yüzey alanı ölçüm cihazı.

7.2.4 Isıl değ er analizleri

Bir yakıtın ısı değeri, birim ağırlıktaki yakıtın tamamen yanması sonucu açığa çıkan ısıdır. Günümüzde en çok uygulanan yöntem, yakıtın oksijen ortamında kalorimetre bombasında yakılmasıdır. Bu yöntemde yakıt bir bomba içinde basınç altında saf oksijen ile sabit hacimde yakılması esasına dayanmaktadır. Numunelerin üst ısı değeri, Şekil 7.5'te gösterilen IKA C2000 model kalorimetre cihazı kullanılarak belirlenmiştir.



Şekil 7.5 : IKA C2000 model kalorimetre.

7.2.5 FTIR analizleri

TMLK numunesinin ve farklı sıcaklıklarda ve farklı oranlardaki O₂ ve N₂ karışımı atmosferlerindeki yakma neticesinde geride kalan kül numunelerine ve orijinal numuneye FTIR analizleri Perkin Elmer marka, Spectrum One model FTIR (Fourier kızılötesi dönüşüm spektroskopisi) cihazı ile yapılmıştır. 650 cm⁻¹ ile 4000 cm⁻¹ aralığında belirlenen absorban değerleri ve literatürde bunlara karşılık gelen fonksiyonel gruplar tespit edilerek, tüm numunelerin fonksiyonel grup dağılımları belirlenmiştir.

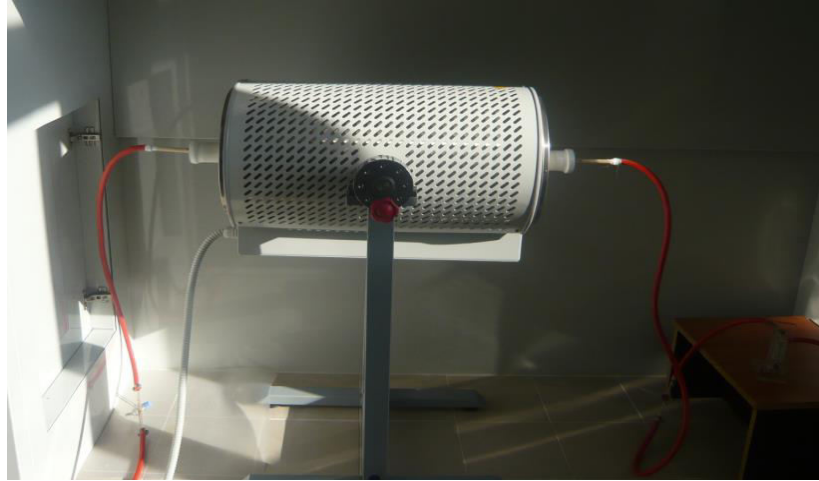
7.2.6 XRD ve XRF analizleri

Panalytical marka X'Pert Pro PW 3040/60 model XRD cihazı çalışmalarda kullanılmıştır. Anot malzemesi Cu olan (1,54060 Å dalga boyu) XRD cihazında 45 kV ve 40 mA de çalışılmıştır. 5 derece ile 90 derece arasında 0,026° aralıklarla ölçüm alınmış ve bir numunenin analizi 30 dakika sürmüştür. Numuneler 16 mm

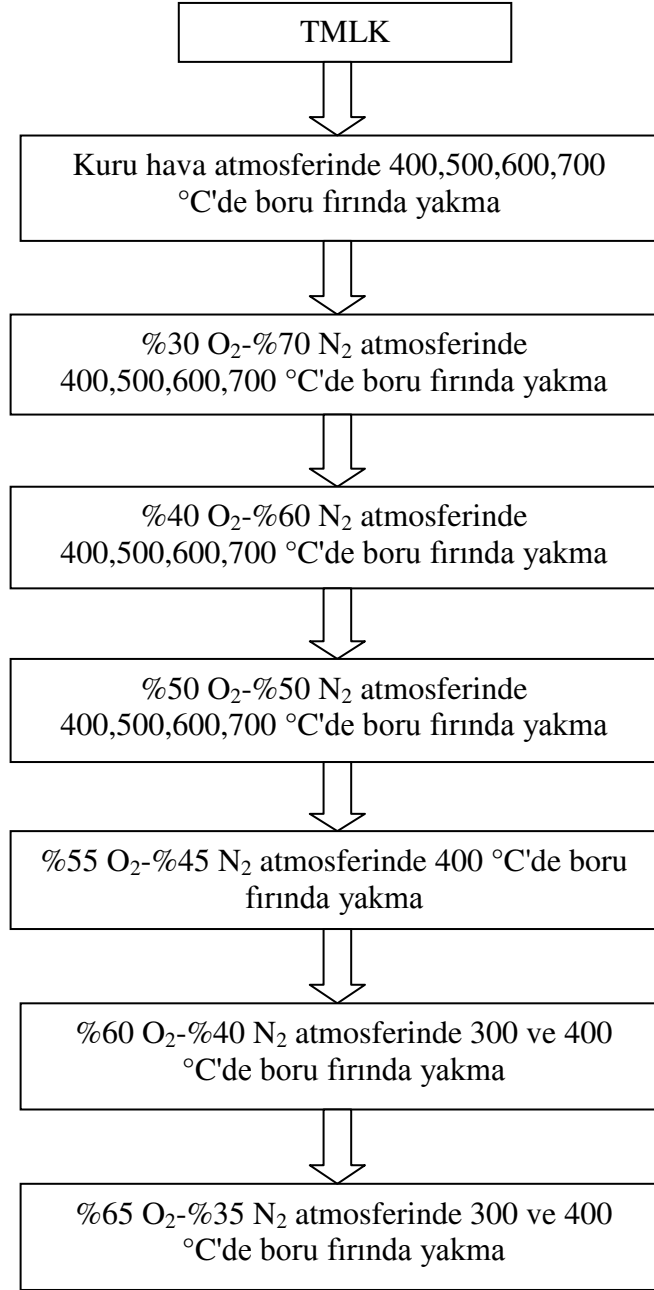
apı ve 3 mm derinliği olan tutuculara yerleştirilmiş 15 numune alabilen robot kol yardımı ile analizler gerçekleştirilmiştir. Analiz suresince, X ışını tpnn bulunduğu kol ile detektörün bulunduğu kol eş zamanlı hareket etmiş ve numune 1 devir/saniye hızla yatay konumda dndrlerek analiz gerçekleştirilmiştir. XRD analiz ıktıları, X'PertHighScore Plus programı kullanılarak yorumlanmıştır. ICDD ve ICSD veri tabanı kullanılarak fazlar tespit edilmiştir. Tespit edilen fazlar, Rietveld Analiz Metodu kullanılarak kantitatif olarak fazların rölatif miktarları tespit edilmiştir. ThermoScientific NITON XL3t XRF analiz cihazı kullanılmıştır.

7.2.7 Yatay boru fırında yakma deneyleri

Yatay boru fırında yakma deneyleri şekil 7.7'de gösterilen akım şemasına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Yatay boru fırın şekil 7.6'da görülmektedir. Yatay boru fırında yakma deneylerinde 10 C/dk ısıtma hızıyla istenilen sıcaklığa ulaştıktan sonra bu sıcaklıkta 30 dakika bekletilmiştir. Sonrasında yakma deneyinin yapıldığı atmosferde boru fırında soğumaya bırakılmıştır. Farklı oranlardaki O₂–N₂ atmosferleri oluşturulurken ölçüm ayarları azot ve oksijen tüplerine bağlı akış ölçerlerle yapılmıştır.



şekil 7.6: Yatay boru fırın.



Şekil 7.7 : Yakma deneyleri akım şeması.

8. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLARI VE YORUMLANMASI

8.1 Isıl Değer Analiz Sonuçları

Bu çalışmada Tekirdağ Malkara linyit numunesinin oksijen yakma koşullarında içermiş olduğu karbonun tamamının yanabildiği optimum şartların belirlenmesi hedeflenmiştir. TMLK numunesinin yatay boru fırında gerçekleştirilen 400, 500, 600, 700 °C’de gerçekleştirilen yakma işlemleri neticesinde geriye kalan kısmın ısı değerleride belirlenmiştir. 400 °C’de yapılan yakma işlemi neticesinde geriye kalan numunenin ısı değerinde % 3.25 artış olduğu görülmüştür. Bu sıcaklıkta yanma gerçekleşmemiş aksine numune karbonize olmuştur. Sıcaklığın 500 °C’ye çıkarılmasıyla geriye kalan numunenin ısı değeride orjinal numuneye göre %47.20 azalma olduğu belirlenmiştir. Bu sıcaklıkta yanma gerçekleşse bile yeterli değildir. 600 °C’de gerçekleştirilen yanma neticesinde geriye kalan numunenin orjinal numuneye oranla ısı değerinin %67.18 azaldığı belirlenmiştir. 700 °C’de gerçekleştirilen yanma neticesinde geriye kalan numunenin orjinal numuneye oranla ısı değerinin %82.18 azaldığı belirlenmiştir.

Oksijen-yakma koşullarını incelemek amacıyla yapılan deneylerde %50 O₂ ve %50 N₂ atmosferinde gerçekleştirilen yakma deneylerinde sıcaklığın artışıyla orantılı olarak yakma neticesinde geri kalan numunenin ısı değerinde % 95’e kadar azalma olduğu belirlenmiştir.(700 °C)

%40 O₂ ve %60 N₂ atmosferinde gerçekleştirilen yakma deneylerinde sıcaklığın artışıyla orantılı olarak yakma neticesinde geri kalan numunenin ısı değerinde %79.48’e kadar azalma olduğu belirlenmiştir.(700 °C)

%30 O₂ ve %70 N₂ atmosferinde gerçekleştirilen yakma deneylerinde sıcaklığın artışıyla orantılı olarak yakma neticesinde geri kalan numunenin ısı değerinde %23.21’e kadar azalma olduğu belirlenmiştir.(700 °C)

Bulunan sonuçlara göre 300 °C ve 700 °C’de yapılan yakma deneylerinde, en düşük yakma sıcaklığı olan 400 °C’de oksijen miktarının %50 den %55’e çıkarılmasıyla TMLK numunesinin içermiş olduğu karbonun tamamının yakılamadığı

belirlenmiştir. Oksijen miktarının %60'a çıkarılmasıyla 400 °C'de yakma neticesinden geriye kalan numunenin ısı değeri sıfır olduğu belirlenmiştir. Yakma sıcaklığı 300 °C'ye düşürüldüğünde karbonun tamamının yakılabilmesi için oksijen miktarı %60 ve %65 olarak denenmiş ve karbonun tamamının yakılamadığı belirlenmiştir.

400 °C %60 O₂ şartlarında TMLK numunesinin yakılmasıyla içermiş olduğu karbonun tamamı yanmaktadır. Bu durum sabit karbon ve toplam karbon analiz sonuçlarıyla da desteklenmektedir. Oksijen miktarı %60'tan %50'ye düşürüldüğü zaman karbonun tamamının yanabilmesi yakma sıcaklığının 300 °C artarak 700 °C'ye ulaşması gerekmektedir.

Üst ısı değeri sonuçları Çizelge 8.1'de görülmektedir.

Çizelge 8.1 : Numunelerin ısı değeri analiz sonuçları.

Numuneler	Üst ısı değeri(cal/g)
Tekirdağ Malkara	3919
TM 400 derece kuru hava	4051
TM 500 derece kuru hava	2069
TM 600 derece kuru hava	1286
TM 700 derece kuru hava	698
TM 400 derece %50 N ₂ + %50 O ₂	1215
TM 500 derece %50 N ₂ + %50 O ₂	468
TM 600 derece %50 N ₂ + %50 O ₂	148
TM 700 derece %50 N ₂ + %50 O ₂	0
TM 400 derece %60 N ₂ + %40 O ₂	1280
TM 500 derece %60 N ₂ + %40 O ₂	462
TM 600 derece %60 N ₂ + %40 O ₂	184.7
TM 700 derece %60 N ₂ + %40 O ₂	143.2
TM 400 derece %70 N ₂ + %30 O ₂	2450
TM 500 derece %70 N ₂ + %30 O ₂	1451
TM 600 derece %70 N ₂ + %30 O ₂	1093
TM 700 derece %70 N ₂ + %30 O ₂	909
TM 400 derece %45 N ₂ + %55 O ₂	506.4
TM 400 derece %40 N ₂ + %60 O ₂	0
TM 300 derece %40 N ₂ + %60 O ₂	783.2
TM 300 derece %35 N ₂ + %65 O ₂	523.6

8.2 Elementel Analiz Sonuçları

Elementel analiz sonuçları Çizelge 8.2'de görülmektedir. Toplam karbon miktarı sadece 700 °C %50 O₂ atmosferi ve 400 °C %60 O₂ atmosferinde sıfır değerine

ulaşmıştır. Hidrojen değerleri ise ana numuneye kıyasla farklı sıcaklarda ve farklı atmosferlerde yakma neticesinde azaldığı görülmüştür. En düşük değerin 700 °C %50 O₂ atmosferinde olduğu belirlenmiştir. Karbonun tamamının yandığı en düşük sıcaklık olan 400 °C ve %60 O₂ oranında da düşük değere ulaşıldığı belirlenmiştir. Oksijen, azot ve kükürt değerleriyle ilgili belirgin bir değişim saptanamamıştır.

Çizelge 8.2 : TMLK ile onun boru fırında yakma deneyleri sonucu oluşmuş ürünlerin elementel analiz sonuçları.

Numune	Elementel analiz				
	C	H	O	N	S
Tekirdağ Malkara	52.9	4.04	21.92	1.43	2.51
TM 400 derece kuru hava	49.4	3.03	10.10	2.42	4.08
TM 500 derece kuru hava	25.9	2.16	12.92	2.23	5.81
TM 600 derece kuru hava	19	1.67	15.89	1.35	6.76
TM 700 derece kuru hava	11.1	1.04	11.03	0.38	7.41
TM 400 derece %50 N ₂ + %50 O ₂	18.1	1.03	13.98	2.42	7.24
TM 500 derece %50 N ₂ + %50 O ₂	7.39	0.81	25.79	1.31	7.22
TM 600 derece %50 N ₂ + %50 O ₂	0.77	0,71	25.61	0.53	9.28
TM 700 derece %50 N ₂ + %50 O ₂	0	0.11	19.60	0.15	10.38
TM 400 derece %60 N ₂ + %40 O ₂	19.3	1.72	10.35	3.14	6.97
TM 500 derece %60 N ₂ + %40 O ₂	6.13	1.27	17.69	1.56	7.53
TM 600 derece %60 N ₂ + %40 O ₂	1.24	1.15	20.99	0.51	9.13
TM 700 derece %60 N ₂ + %40 O ₂	0	0.74	1.06	0.12	10.13
TM 400 derece %70 N ₂ + %30 O ₂	33.4	2.18	9.81	2.91	5.74
TM 500 derece %70 N ₂ + %30 O ₂	23.5	1.92	16.27	2.22	6.12
TM 600 derece %70 N ₂ + %30 O ₂	17.2	1.71	11.53	1.16	7.21
TM 700 derece %70 N ₂ + %30 O ₂	13.7	1.43	11.01	0.54	7.50
TM 400 derece %45 N ₂ + %55 O ₂	6.3	1.13	20.28	1.40	7.49
TM 400 derece %40 N ₂ + %60 O ₂	0	0.98	26.67	0.76	8.51
TM 300 derece %40 N ₂ + %60 O ₂	9.15	1.17	20.59	1.53	7.08
TM 300 derece %35 N ₂ + %65 O ₂	6.58	1	19.20	1.13	7.90

8.3 Kısa Analiz Sonuçları

Kısa analiz sonuçları Çizelge 8.3'te görülmektedir. Farklı sıcaklık ve farklı atmosferlerde yakma neticesinde kalan numunelerin nem içeriğinin % 1.28 ile 8.37 arasında değiştiği, uçucu maddenin ise % 11.76 ile 41.62 arasında değiştiği, sabit karbon içeriğinin % 0 ile 29.23 arasında değiştiği, kül içeriğinin ise % 29.56 ile % 85.86 arasında değiştiği belirlenmiştir.

Çizelge 8.3 : Numunelerin kısa analiz sonuçları.

Numuneler	Kısa analiz (%)			
	Nem	Uçucu madde	Sabit karbon	Kül
Tekirdağ Malkara	20.83	38.89	26.66	13.62
TM 400 derece kuru hava	2.68	38.53	29.23	29.56
TM 500 derece kuru hava	2.29	35.57	12.31	49.83
TM 600 derece kuru hava	5.12	36.40	5.93	52.50
TM 700 derece kuru hava	5.44	28.35	0.98	65.58
TM 400 derece %50 N ₂ + %50 O ₂	3.42	38.74	2.57	55.27
TM 500 derece %50 N ₂ + %50 O ₂	2.12	41.62	0	56.26
TM 600 derece %50 N ₂ + %50 O ₂	7.61	34.10	0	58.29
TM 700 derece %50 N ₂ + %50 O ₂	1.46	29.80	0	68.74
TM 400 derece %60 N ₂ + %40 O ₂	2.56	36.78	3.64	57.02
TM 500 derece %60 N ₂ + %40 O ₂	1.90	33.53	0	64.57
TM 600 derece %60 N ₂ + %40 O ₂	1.28	32.60	0	66.12
TM 700 derece %60 N ₂ + %40 O ₂	2.38	11.76	0	85.86
TM 400 derece %70 N ₂ + %30 O ₂	3.14	38.55	13.79	44.52
TM 500 derece %70 N ₂ + %30 O ₂	3.27	37.52	11.36	47.85
TM 600 derece %70 N ₂ + %30 O ₂	3.96	32.54	4.73	58.77
TM 700 derece %70 N ₂ + %30 O ₂	4.00	32.02	0.78	63.20
TM 400 derece %45 N ₂ + %55 O ₂	8.37	33.46	0.01	58.11
TM 400 derece %40 N ₂ + %60 O ₂	3.45	35.65	0	60.90
TM 300 derece %40 N ₂ + %60 O ₂	7.32	36.24	0.40	56.04
TM 300 derece %35 N ₂ + %65 O ₂	8.02	32.86	0.08	59.04

8.4 Tanecik Boyutu ve BET Analiz Sonuçları

Tanecik boyutu ve BET analiz sonuçları Çizelge 8.4’te görülmektedir. TMLK ana numunesinin ortalama tanecik boyutunun yakma neticisinde geriye kalan numunelerin ortalama tanecik boyutuyla kıyaslandığında ana numuneye kıyasla tanecik boyutlarının azaldığı belirlenmiştir. Ancak yüzey alanlarında tanecik boyutunun azalmasına bağlı olarak TMLK ana numesinin yüzey alanını yakma neticisinde geriye kalan numunelerin yüzey alanları kıyaslandığında artış olduğu belirlenmiştir. Ortalama tanecik boyutlarının azalmasıyla birlikte BET yüzey alanlarında artış olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 8.4 : Numunelerin tanecik boyutu ve BET analiz sonuçları.

Numune adı	Ortalama tanecik boyutu(μm)	Yüzey Alanı(m_2/g)
Tekirdağ Malkara	109.579	1.6708
400 derece kuru hava	87.679	7.2284
500 derece kuru hava	50.307	12.1100
600 derece kuru hava	22.664	22.1852
700 derece kuru hava	18.256	48.3242
400 derece %50 O ₂	38.573	6.0934
500 derece %50 O ₂	20.446	10.6807
600 derece %50 O ₂	22.751	8.9299
700 derece % 50 O ₂	20.814	9.1477
400 derece %40 O ₂	16.604	18.4909
500 derece %40 O ₂	18.412	13.0985
600 derece %40 O ₂	20.499	12.0316
700 derece % 40 O ₂	21.720	10.0507
400 derece % 30 O ₂	59.695	13.2483
500 derece %30 O ₂	26.807	7.0749
600 derece %30 O ₂	38.887	13.8065
700 derece %30 O ₂	22.429	43.8243
400 derece % 55 O ₂	23.889	13.1355
400 derece %60 O ₂	23.391	16.8752
300 derece % 60 O ₂	21.790	12.5938
300 derece % 65 O ₂	34.176	10.8509

8.5 XRD ve XRF Sonuçları

TMLK ana numunesinin ve boru fırında yakma sonucu oluşan numunelerin XRF sonuçları Çizelge 8.5, Çizelge 8.6 ve Çizelge 8.7’de görülmektedir. Sonuçlar incelendiğinde, Mo elementinin 0.007 ile 0.014 arasında, Zr elementinin 0.005 ile 0.008 arasında, Sr elementinin 0.157 ile 0.537 arasında, Zn elementinin 0.005 ile 0.011 arasında, Cu elementinin 0.008 ile 0.019 arasında, Ni elementinin 0.022 ile 0.044 arasında, Fe elementinin 0.042 ile 8.004 arasında, Mn elementinin 0.047 ile 0.079 arasında, Cr elementinin 0.057 ile 0.082 arasında, V elementinin 0.017 ile 0.036 arasında, Ti elementinin 0.072 ile 0.172 arasında, Ca elementinin 3.12 ile 9.057 arasında, K elementinin 0.255 ile 0.730 arasında, S elementinin 1.635 ile 9.013 arasında, Al elementinin 0.317 ile 2.548 arasında, P elementinin 0.119 ile 0.689

arasında, Si elementinin 0.223 ile 2.203 arasında, Cl elementinin 0.057 ile 0.108 arasında, Mg elementinin 1.341 ile 6.876 arasında değiştiği belirlenmiştir.

XRF sonuçlarına göre numunelerin içinde en fazla sırasıyla Ca, S, Fe, Mg, Al, Cl, K elementlerinin olduğu belirlenmiştir. EK B kısmında görüldüğü gibi XRD sonuçları incelendiğinde, numunelerin içerdiği minerallerin yukarıda sayılan elementlerde olduğu saptanmıştır. Örneğin bu minerallerin başlıcalarının $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{MgSi}_5\text{O}_{12}$, Fe_2O_3 , SiO_2 , FeS olduğu belirlenmiştir.

Alkali metallerinde yakma sistemlerinde uygun koşullar sağlanmadığı durumda kurum oluşturarak ve yakma sistemlerinin cidarlarına, ızgaralarına yapışarak tıkanmalara sebep olmakta ve ısı transferini de zorlaştırmaktadır.

K'nın en fazla A13 numunelerinde olduğu belirlenmiştir. Bu çalışma sonucunda belirlediğimiz karbonun tamamının oksijen yanma koşullarında yandığı A19 numunesinde ise ortalama değerlerde olduğu belirlenmiştir.

Şekil B.1'de görülen TMLK ana numesinin XRD sonucu ile karbonun tamamının yandığı Şekil B.19'da görülen A19 numunesinin XRD sonucu kıyaslandığında, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 'nun, CaSO_4 'e dönüştüğü, $\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ yapısının ise $\text{K}_2\text{MgSi}_5\text{O}_{12}$ 'ye dönüştüğü, $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ yapısının ise değişmeden kaldığı belirlenmiştir.

Çizelge 8.5 : A1, A2, A3, A4, A5, A6 ve A7 numunelerinin XRF sonuçları.

%	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7
Ba	<LAD	<LAD	<LAD	0,016	<LAD	0,024	0,020
Sb	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD
Sn	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD
Cd	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD
Pd	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD
Ag	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD
Mo	0,014	0,012	0,013	0,011	0,013	0,012	0,011
Nb	0,005	0,003	0,003	0,003	0,002	0,002	<LAD
Zr	0,008	0,006	0,007	0,006	0,007	0,006	0,005
Sr	0,157	0,267	0,297	0,337	0,373	0,367	0,393
Rb	0,003	0,002	0,003	0,002	0,003	0,002	0,003
Bi	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	0,002	0,002
As	<LAD	<LAD	0,002	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD
Se	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD
Pb	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD
W	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD
Zn	0,005	0,007	0,008	0,009	0,009	0,009	0,010
Cu	0,012	0,012	0,011	0,010	0,013	0,014	0,008
Ni	0,022	0,023	0,028	0,026	0,032	0,022	0,031
Co	<LAD	0,051	<LAD	<LAD	<LAD	0,066	<LAD
Fe	3,045	4,264	5,376	5,801	6,724	5,793	6,351
Mn	0,047	0,055	0,062	0,063	0,068	0,067	0,053
Cr	0,07	0,063	0,057	0,056	0,070	0,071	0,065
V	0,024	0,017	0,022	0,020	0,023	0,028	0,026
Ti	0,072	0,079	0,088	0,099	0,117	0,112	0,132
Ca	3,12	3,745	4,391	4,726	6,421	5,341	6,454
K	0,255	0,272	0,356	0,418	0,561	0,410	0,546
S	2,001	1,635	3,840	4,061	7,019	3,646	6,574
Al	0,317	0,406	1,084	0,515	0,974	0,965	1,216
P	0,119	0,158	0,196	0,180	0,351	0,312	0,321
Si	0,371	0,223	0,323	0,356	0,681	0,567	0,641
Cl	0,075	0,051	0,062	0,048	0,075	0,068	0,057
Mg	2,177	1,341	<LAD	<LAD	1,845	2,310	3,037

*LAD: Limit Altı Değer

Çizelge 8.6 : A8, A9, A10, A11, A12, A13 ve A14 numunelerinin XRF sonuçları.

%	A8	A9	A10	A11	A12	A13	A14
Ba	<LAD	0,030	0,025	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD
Sb	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD
Sn	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD
Cd	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD
Pd	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD
Ag	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD
Mo	0,011	0,011	0,012	0,015	0,012	0,011	0,012
Nb	0,002	<LAD	0,002	<LAD	<LAD	<LAD	0,003
Zr	0,008	0,006	0,006	0,004	<LAD	0,003	0,003
Sr	0,320	0,423	0,337	0,505	0,320	0,524	0,425
Rb	0,003	0,003	0,003	0,002	<LAD	<LAD	<LAD
Bi	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD
As	0,002	0,002	<LAD	0,003	<LAD	0,003	<LAD
Se	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD
Pb	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD
W	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD
Zn	0,008	0,008	0,011	0,011	0,008	0,011	0,010
Cu	0,011	0,013	0,010	0,015	0,013	0,018	0,017
Ni	0,024	0,026	0,029	0,041	0,039	0,042	0,035
Co	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD
Fe	6,075	6,822	5,737	7,167	6,579	8,004	6,029
Mn	0,056	0,071	0,053	0,056	0,079	0,068	0,070
Cr	0,068	0,067	0,071	0,074	0,065	0,062	0,071
V	0,029	0,036	0,035	0,035	0,022	0,026	0,024
Ti	0,125	0,140	0,111	0,140	0,167	0,172	0,133
Ca	5,829	6,805	5,640	6,532	7,747	7,962	5,702
K	0,491	0,609	0,451	0,499	0,646	0,730	0,434
S	4,746	7,341	4,573	5,695	8,336	9,013	4,094
Al	0,535	1,970	0,705	0,981	1,837	1,820	0,996
P	0,209	0,606	0,333	0,343	0,578	0,689	0,370
Si	0,272	1,557	0,768	0,599	1,623	1,745	0,645
Cl	0,064	0,076	0,071	0,088	0,103	0,085	0,098
Mg	2,257	4,824	2,749	4,141	5,976	6,663	3,713

*LAD: Limit Altı Değer

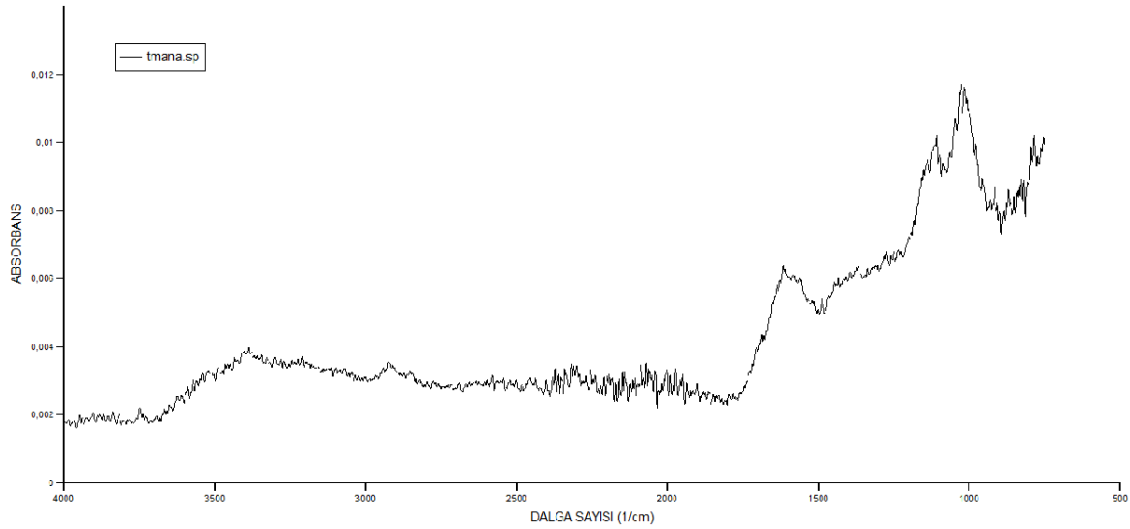
Çizelge 8.7 : A15, A16, A17, A18, A19, A20 ve A21 numunelerinin XRF sonuçları.

%	A15	A16	A17	A18	A19	A20	A21
Ba	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD
Sb	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD
Sn	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD
Cd	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD
Pd	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD
Ag	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD
Mo	0,013	0,011	0,011	0,012	0,007	0,007	0,008
Nb	0,002	0,002	<LAD	<LAD	<LAD	0,003	0,002
Zr	<LAD	0,002	0,004	0,003	0,003	0,002	0,003
Sr	0,335	0,453	0,515	0,537	0,526	0,446	0,496
Rb	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD
Bi	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD
As	<LAD	<LAD	0,002	<LAD	0,002	0,003	<LAD
Se	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD
Pb	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD
W	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	0,020	<LAD	<LAD
Zn	0,009	0,010	0,010	0,008	0,011	0,009	0,011
Cu	0,019	0,017	0,017	0,021	0,018	0,018	0,016
Ni	0,041	0,032	0,034	0,043	0,041	0,041	0,044
Co	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	<LAD	7,389	<LAD
Fe	6,091	6,807	6,955	7,594	7,602	0,042	7,641
Mn	0,067	0,071	0,069	0,069	0,057	0,042	0,054
Cr	0,082	0,067	0,071	0,079	0,056	0,055	0,060
V	0,026	0,028	0,030	0,034	0,026	0,034	0,028
Ti	0,073	0,123	0,132	0,147	0,152	0,152	0,139
Ca	9,057	6,416	6,796	6,985	6,998	7,522	7,518
K	0,296	0,461	0,542	0,580	0,583	0,595	0,655
S	2,239	5,665	5,493	5,255	7,268	7,879	7,457
Al	0,807	1,273	1,226	0,923	1,372	1,851	2,548
P	0,316	0,446	0,404	0,405	0,425	0,663	0,647
Si	0,859	1,080	1,069	0,823	1,188	1,641	2,203
Cl	0,108	0,099	0,079	0,084	0,085	0,099	0,100
Mg	1,993	3,837	3,135	3,521	4,793	4,694	6,876

*LAD: Limit Altı Değer

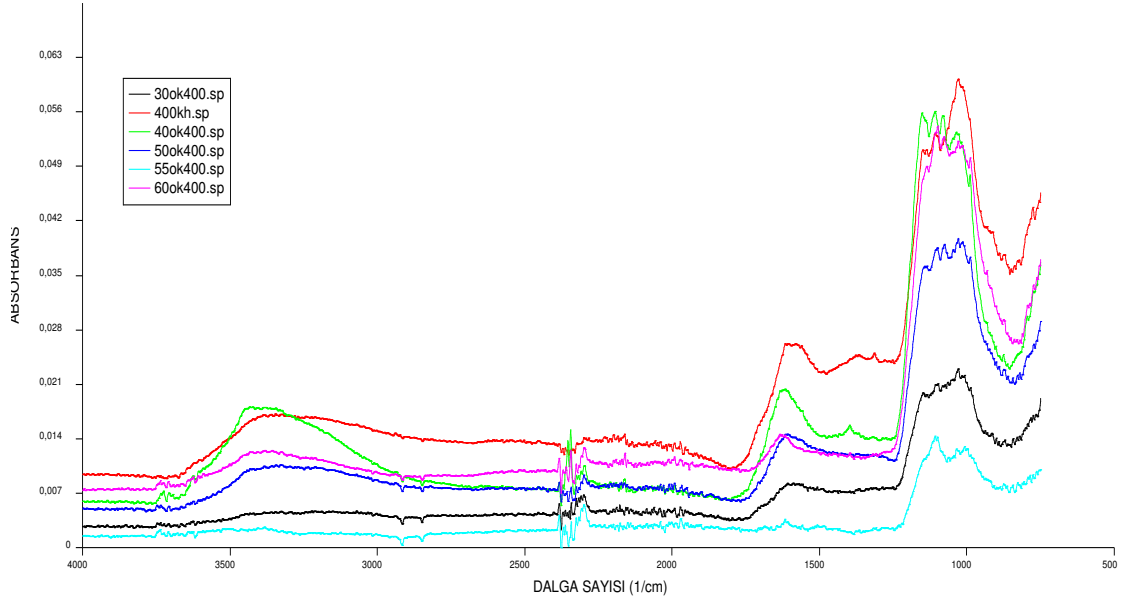
8.6 FTIR Analiz Sonuçları

TMLK ana numunesinin FTIR analizine ait grafik Şekil 8.1’de görülmektedir. TMLK ana numunesinde 3400 dalga sayısında belirgin bir O-H hidroksil grupları mevcuttur [72]. 2900 dalga sayısında C-H yapıları, 1619 dalga sayısında aromatik yapılara bağlı C=O yapıları mevcuttur [72]. 1108 dalga sayısında C-OH yapılarının olduğu, 1031 dalga sayısında aromatik C-H yapılarının bozularak C=O yapılarının olduğu belirlenmiştir [73]. 700 dalga sayısında aromatik C-H yapıları oluşmaktadır [72].



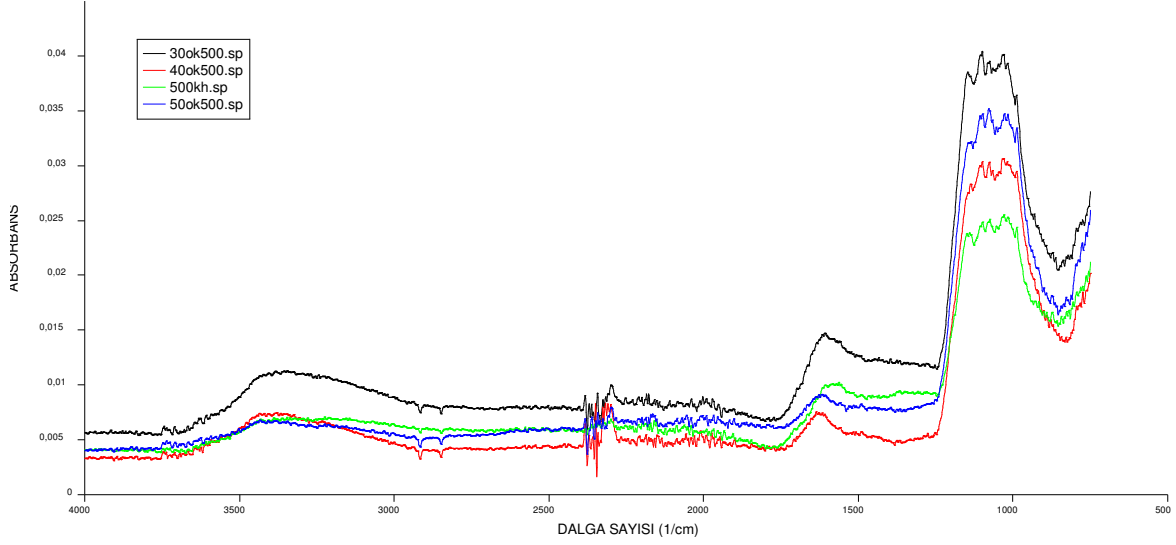
Şekil 8.1 : Tekirdağ Malkara ana numunesinin FTIR ölçüm sonuçları.

TMLK numunesinin 400 °C’de farklı oksijen yakma koşullarında yakılması sonucu oluşan numunelerin FTIR analiz sonuçları Şekil 8.2’de görülmektedir. Oksijen miktarı artışına bağlı olarak piklerin absorbans miktarlarında artış olduğu gözlenmiştir. Bütün numuneler 3400 dalga sayısında belirgin bir O-H hidroksil gruplarına ait pikin oksijen miktarının artışına bağlı olarak absorbans değerinin azaldığı belirlenmiştir. 2900 dalga sayısında C-H yapıları kaybolmuştur. 2390 dalga sayısında C=O yapılarının olduğu, 1600-1700 dalga sayısı aralığında ise C=C olefinik yapıların olduğu gözlenmiştir [72]. 1000-1160 dalga sayısı aralığında C-O hidroksil yapılarının olduğu görülmektedir. 1108 dalga sayısında C-OH yapılarının olduğu, 1031 dalga sayısında aromatik C-H yapılarının bozularak C=O yapılarının olduğu belirlenmiştir. [73]. Ana numunenin 400 °C’de yakılmasından geriye kalan numuneye ait FTIR grafiği incelendiğinde piklerin absorbans değerlerinin 400 °C’de oksijen yakma koşullarında yakılan numunelerin FTIR grafiklerindeki absorbans değerlerinden daha yüksek olduğu belirlenmiştir.



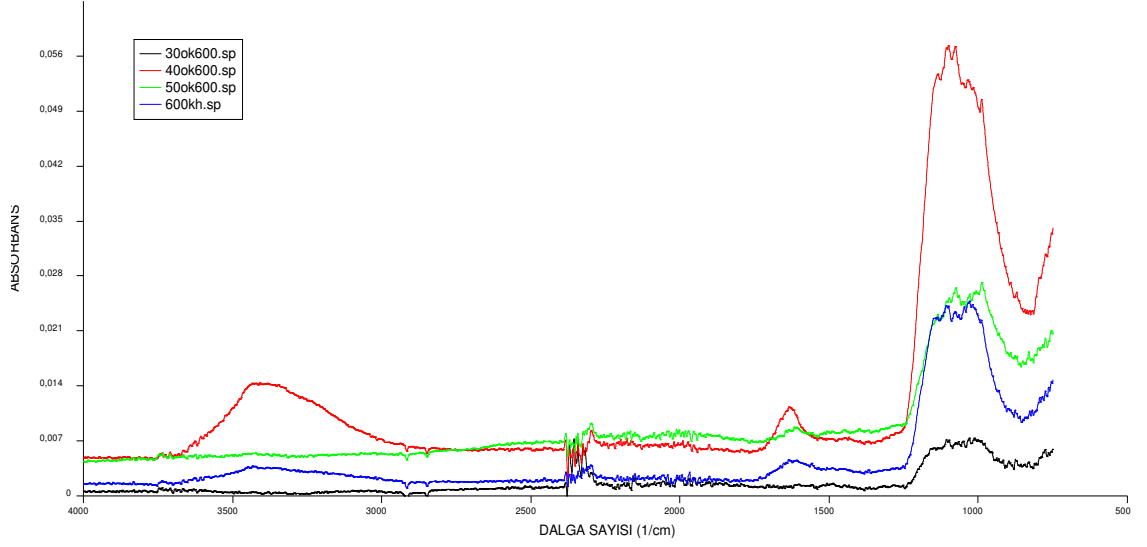
Şekil 8.2 : A2, A6, A10, A14, A18 ve A19 numunelerinin FTIR ölçüm sonuçları.

TMLK numesinin 500 °C’de farklı oksijen yakma koşullarında yakılması sonucu oluşan numunelerin FTIR analiz sonuçları Şekil 8.3’de görülmektedir. Oksijen miktarı artışına bağlı olarak piklerin absorbans miktarlarında artış olduğu gözlenmiştir. Bütün numuneler 3400 dalga sayısında belirgin bir O-H hidroksil gruplarına ait pikin oksijen miktarının artışına bağlı olarak absorbans değerinin azaldığı belirlenmiştir. 2900 dalga sayısında C-H yapıları kaybolmuştur. 2390 dalga sayısında C=O yapılarının oluştuğu, 1600-1700 dalga sayısı aralığında ise C=C olefinik yapıların oluştuğu gözlenmiştir [72]. 1000-1160 dalga sayısı aralığında C-O hidroksil yapılarının oluştuğu görülmektedir [73]. 1108 dalga sayısında C-OH yapılarının olduğu, 1031 dalga sayısında aromatik C-H yapılarının bozularak C=O yapılarının oluştuğu belirlenmiştir. Ana numunenin 500 °C’de yakılmasından geriye kalan numuneye ait FTIR grafiği incelendiğinde piklerin absorbans değerlerinin 500 °C’de oksijen yakma koşullarında yakılan numunelerin FTIR grafiklerindeki absorbans değerlerinden daha düşük olduğu belirlenmiştir. Sıcaklığın 100 °C artması ana numuneye ait piklerin absorbans değerlerinde azalmaya neden olmuştur.



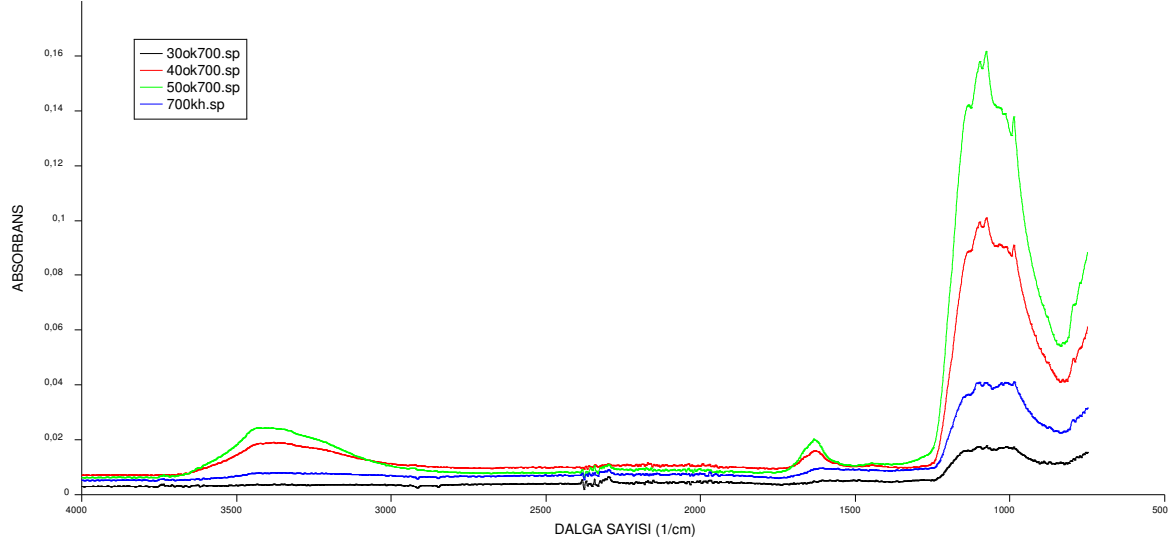
Şekil 8.3 : A3, A7, A11 ve A15 numunelerinin FTIR ölçüm sonuçları.

TMLK numesinin 600 °C’de farklı oksijen yakma koşullarında yakılması sonucu oluşan numunelerin FTIR analiz sonuçları Şekil 8.4’de görülmektedir. Oksijen miktarı artışına bağlı olarak piklerin absorbans miktarlarında azalma olduğu gözlenmiştir. Bütün numuneler 3400 dalga sayısında belirgin bir O-H hidroksil gruplarına ait pikin oksijen miktarının artışına bağlı olarak absorbans değerinin azaldığı belirlenmiştir. 2900 dalga sayısında C-H yapıları kaybolmuştur. 2390 dalga sayısında C=O yapılarının olduğu, 1600-1700 dalga sayısı aralığında ise C=C olefinik yapıların olduğu gözlenmiştir [72]. 1000-1160 dalga sayısı aralığında C-O hidroksil yapılarının olduğu görülmektedir [73]. 1108 dalga sayısında C-OH yapılarının olduğu, 1031 dalga sayısında aromatik C-H yapılarının bozularak C=O yapılarının olduğu belirlenmiştir. 600 °C %40 O₂ ile yakma neticesinde oluşan numunenin absorbans değerinin grafikteki diğer numunelerin eğrilerinin absorbans değerinden daha yüksek olduğu belirlenmiştir.



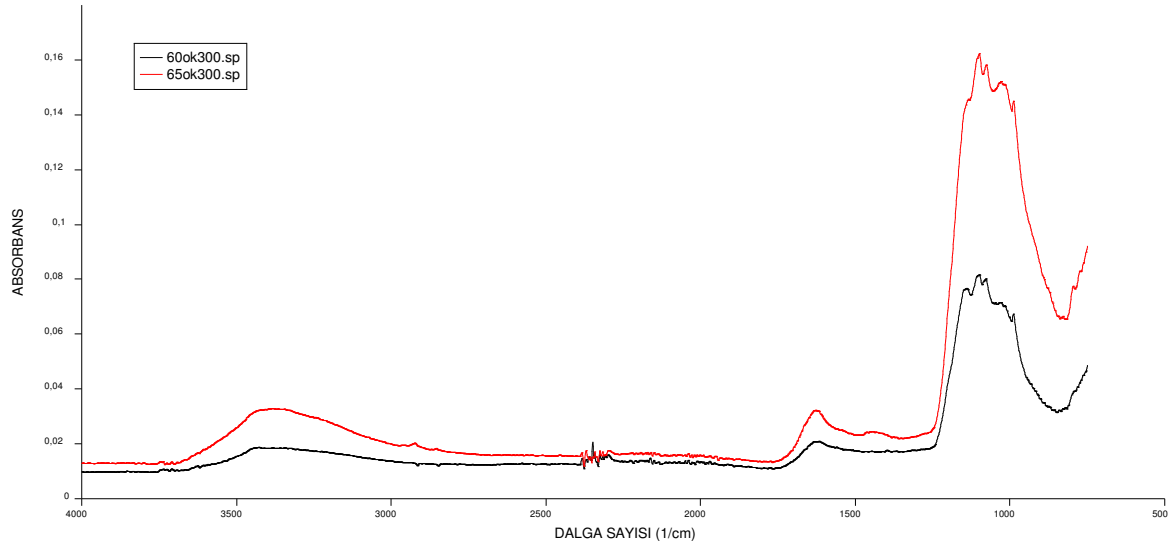
Şekil 8.4 : A4, A8, A12 ve A16 numunelerinin FTIR ölçüm sonuçları.

TMLK numesinin 700 °C’de farklı oksijen yakma koşullarında yakılması sonucu oluşan numunelerin FTIR analiz sonuçları Şekil 8.5’te görülmektedir. Oksijen miktarı artışına bağlı olarak piklerin absorbans miktarlarında azalma olduğu gözlenmiştir. Bütün numuneler 3400 dalga sayısında belirgin bir O-H hidroksil gruplarına ait pikin oksijen miktarının artışına bağlı olarak absorbans değerinin azaldığı belirlenmiştir. 2900 dalga sayısında C-H yapıları kaybolmuştur. 2390 dalga sayısında C=O yapılarının olduğu, 1600-1700 dalga sayısı aralığında ise C=C olefinik yapıların olduğu gözlenmiştir [72]. 1000-1160 dalga sayısı aralığında C-O hidroksil yapılarının olduğu görülmektedir [73]. 1108 dalga sayısında C-OH yapılarının olduğu, 1031 dalga sayısında aromatik C-H yapılarının bozularak C=O yapılarının olduğu belirlenmiştir. 700 °C %50 O₂ ile yakma neticesinde oluşan numunenin absorbans değerinin grafikteki diğer numunelerin eğrilerinin absorbans değerinden daha yüksek olduğu belirlenmiştir. 700 °C’de gerçekleştirilen bu numunelere ait piklerin absorbans değerleri daha önceki düşük sıcaklıklarla kıyaslandığında absorbans değerlerinin düştüğü gözlemlenmiştir. Bunun nedeni yanma neticesinde düşük sıcaklıklara kıyasla yapıdan daha fazla maddenin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 8.5 : A5, A9, A13 ve A17 numunelerinin FTIR ölçüm sonuçları.

TMLK numesinin 300 °C’de %60 O₂ ve %65 O₂ atmosferinde yakılması sonucu oluşan numunelerin FTIR analiz sonuçları Şekil 8.6’da görülmektedir. Oksijen miktarının artışına bağlı olarak piklerin absorbans değerleri artmıştır. Diğer sıcaklıklarda görülen piklerin absorbans değerlerinde azalma olmuştur.



Şekil 8.6 : A20 ve A21 numunelerinin FTIR ölçüm sonuçları.

9. SONUÇ VE ÖNERİLER

400 °C’de yapılan yakma işlemi neticesinde geriye kalan numunenin ısı değeri %3.25 artış olduğu görülmüştür. Sıcaklığın 500 °C’ye çıkarılmasıyla geriye kalan numunenin ısı değeri orijinal numuneye göre %47.20 azalma olduğu belirlenmiştir. Sıcaklığın 500 °C’ye çıkarılmasıyla geriye kalan numunenin ısı değeri orijinal numuneye göre % 47.20 azalma olduğu belirlenmiştir.

Oksi-yakma koşullarını incelemek amacıyla yapılan deneylerde %50 O₂ ve %50 N₂ atmosferinde gerçekleştirilen yakma deneylerinde sıcaklığın artışıyla orantılı olarak yakma neticesinde geri kalan numunenin ısı değeri %95’e kadar azalma olduğu belirlenmiştir.(700 °C)

Oksi-yakma koşullarını incelemek amacıyla yapılan deneylerde %50 O₂ ve %50 N₂ atmosferinde gerçekleştirilen yakma deneylerinde sıcaklığın artışıyla orantılı olarak yakma neticesinde geri kalan numunenin ısı değeri % 95’e kadar azalma olduğu belirlenmiştir.(700 °C)

Oksi-yakma koşullarını incelemek amacıyla yapılan deneylerde %50 O₂ ve %50 N₂ atmosferinde gerçekleştirilen yakma deneylerinde sıcaklığın artışıyla orantılı olarak yakma neticesinde geri kalan numunenin ısı değeri % 95’e kadar azalma olduğu belirlenmiştir.(700 °C)

300 °C ve 700 °C’de yapılan yakma deneylerinde, en düşük yakma sıcaklığı olan 400 °C’de oksijen miktarının %50 den %55’e çıkarılmasıyla TMLK numunesinin içermiş olduğu karbonun tamamının yakılamadığı belirlenmiştir. Yakma sıcaklığı 300 °C’ye düşürüldüğünde karbonun tamamının yakılabilmesi için oksijen miktarı %60 ve %65 olarak denenmiş ve karbonun tamamının yakılamadığı belirlenmiştir.

400 °C %60 O₂ şartlarında TMLK numunesinin yakılmasıyla içermiş olduğu karbonun tamamı yanmaktadır. Oksijen miktarı %60’tan %50’ye düşürüldüğü zaman karbonun tamamının yanabilmesi yakma sıcaklığının 300 °C artarak 700 °C’ye ulaşması gerekmektedir.

TMLK ana numunesinin ortalama tanecik boyutunun yakma neticisinde geriye kalan numunelerin ortalama tanecik boyutuyla kıyaslandığında ana numuneye kıyasla tanecik boyutlarının azaldığı belirlenmiştir. Ancak yüzey alanlarında tanecik boyutunun azalmasına bağlı olarak TMLK ana numesinin yüzey alanını yakma neticisinde geriye kalan numunelerin yüzey alanları kıyaslandığında artış olduğu belirlenmiştir. Ortalama tanecik boyutlarının azalmasıyla birlikte BET yüzey alanlarında artış olduğu belirlenmiştir.

XRF sonuçlarına göre numunelerin içinde en fazla sırasıyla Ca, S, Fe, Mg, Al, Cl, K elementlerinin olduğu belirlenmiştir. EK B kısmında görüldüğü gibi XRD sonuçları incelendiğinde, numunelerin içerdiği minerallerin yukarıda sayılan elementlerde olduğu saptanmıştır. Örneğin bu minerallerin başlıcalarının $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{MgSi}_5\text{O}_{12}$, Fe_2O_3 , SiO_2 , FeS olduğu belirlenmiştir.

TMLK ana numunesinin FTIR analizin sonuçlarına göre 3400 dalga sayısında belirgin bir O-H hidroksil grupları mevcuttur. 2900 dalga sayısında C-H yapıları, 1619 dalga sayısında aromatik yapılara bağlı C=O yapıları mevcuttur. 1108 dalga sayısında C-OH yapılarının olduğu, 1031 dalga sayısında aromatik C-H yapılarının bozularak C=O yapılarının olduğu belirlenmiştir. 700 dalga sayısında aromatik C-H yapıları oluşmaktadır.

FTIR sonuçlarında oksijen miktarının artışına bağlı olarak piklerin absorban değerleri artmıştır. TMLK numunesinin 400 °C’de kuru hava atmosferinde yakılması ile %49.4 karbon yanmadan kalmaktadır. Oksi yakma koşullarında ise (400 °C %60 O_2) ortamında karbonun tamamının yandığı belirlenmiştir. Oksijen miktarının %10 azaltılmasıyla karbonun tamamının yanabilmesi için sıcaklığın 300 °C artırılması gerekmektedir. Karbonun yanabilmesi için oksijen miktarının karbonun yanması için daha etkili bir parametre olduğu belirlenmiştir.

TMLK numunesinin 400 °C’de kuru hava atmosferinde yakılması ile % 49.4 karbon yanmadan kalmaktadır. Oksi yakma koşullarında ise (400 °C %60 O_2) ortamında karbonun tamamının yandığı belirlenmiştir. Oksijen miktarının % 10 azaltılmasıyla karbonun tamamının yanabilmesi için sıcaklığın 300 °C artırılması gerekmektedir. Karbonun yanabilmesi için oksijen miktarının karbonun yanması için daha etkili bir parametre olduğu belirlenmiştir.

Bu çalışmada düşük sıcaklıkta tam yanma sağlanarak yakma sistemlerinin tasarımında daha yüksek sıcaklıklara dayanımlı pahalı malzeme yerine daha uygun malzemenin seçilebileceği görülmüştür. Ayrıca düşük sıcaklıklarda çalışılan yakma sistemlerinde prosesin kontrolünün daha kolay olabilecektir.

Baca gazı emisyonu açısından yüksek sıcaklıklarda çıkan çevreye zararlı bileşenlerin çıkışı engellenebilecektir.

Karbonun tamamının yanması ile baca gazında CO₂ ve su buharı çıkmasıyla, CO₂'nin farklı ayırma teknolojileriyle tutulup depolanması mümkün olacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] **Karayığit, A.İ., Köksoy, M.**, 1998. Kömürün oluşumu ve sınıflandırılması, Kömür özellikleri, Teknolojisi ve çevre ilişkileri, 59-65, İstanbul
- [2] **Doman, Linda E.**, 2010. İnternational Energy Outlook, Goverment Printing Office, Washington
- [3] **Url-1** <http://www.bp.com/.../bp.../statistical...review.../2010.../statistical_review_of_world_energy_full_report_2010.pdf>, alındığı tarih 07.04.2011
- [4] **Beker, Ü.G., Kural, O., Dağalp, M.**, 1998. Kömür özellikleri ,teknolojisi ve çevre ilişkileri, 453-455, İstanbul.
- [5] **Url-2** <http://www.enerji.gov.tr/yayinlar_raporlar/ETKB_2010_2014_Stratejik_Planı.pdf>, alındığı tarih 20.03.2011
- [6] **Karayığit, A.İ., Köksoy, M.**, 1998. Kömür Özellikleri Teknolojisi ve Çevre İlişkileri, Kömür, 59-81, Ed. Kural, O., Özgün Ofset Matbaacılık A.Ş., İstanbul.
- [7] **Pişkin, S., Karaosmanoğlu, F.**, 1998. Kömürün gazlaştırılması, Kömür özellikleri, teknolojisi ve çevre ilişkileri, 533-557, İstanbul
- [8] **Nakoman, E.**, 1971. Kömür, Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü Yayınları, Eğitim Serisi No.8, Ankara.
- [9] **Url-3**<http://www.tki.gov.tr/dosyalar/komur_nedir.pdf>, alındığı tarih: 20.11.2011.
- [10] **Meriçboyu, A., Beker, Ü., Küçükbayrak, S.**, 1998. Kömürün Kullanımını Belirleyen Önemli Teknolojik Özellikleri, Kömür (Sf. 149-163), Ed. Kural, O., Özgün Ofset Matbaacılık A.Ş., İstanbul.
- [11] **Himus, G. W.**, 1958. The Elements of Fuel Technology, Leonord Hill Limited, London.
- [12] **Lowry, H. H.**, 1963. Chemistry of Coal Utilization, Supplementary Volume, John Wiley and Sons Inc., New York.
- [13] **Meyers, R.A.**, 1982. Coal Structure, Academic Pres, Inc., New York.
- [14] **Ateşok, G.**, 1986. Kömür hazırlama, İstanbul yayınları, İstanbul
- [15] **Smooth, L.D.**, 1991. Coal and Char Combustion in Fossil Fuel Combustion, Ed. Bartok, W., Wilet-Interscience, New York
- [16] **Açma, H.**, 1999. Kömürün mineral içeriğinin yanma özelliklerine etkisi, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [17] **Williams, A., Pourkashanian, M. and Jones, J.M.**, 2000. Combustion and Gasification of Coal, Taylor&Franscis, New York

- [18] **J. Ciferno**, 2009, DOE/NETL's Carbon Capture R&D Program for Existing Coal-Fired Power Plants, U.S. Department of Energy, National EnergyTechnology Laboratory, Washington, USA
- [19] **DOE (U.S. Department of Energy)**, 2008, Annual Energy Outlook, Energy Information Administration, Washington
- [20] **Url-3** <<http://co2now.org/>> , alındığı tarih 10.04.2015
- [21] **Miller, B.G.**, 2010. Clean Coal Engineering Technology, Butterworth-Heinemann, U.K.
- [22] **Kather, A., Rafailidis, S., Hermsdorf, C., Klostermann, M., Maschmann, A., Mieske, K.**, 2008. Research&Development needs for clean coal deployment, IEA Clean Coal Centre
- [23] **Irfan , M.F., Usman, M.R., Kusakabe, K.**, 2011. Coal gasification in CO₂ atmosphere and its kinetics 1948 A brief review, *Energy* **36**, 12-40
- [24] **Buhre, B.J.P., Elliott, L.K., Sheng, C.D., Gupta, R.P., Wall, T.F.**, 2005. Oxy-fuel combustion technology for coal fired power generation, *Programme Energy Combustion Science*, **31**, 283-7
- [25] **Kanniche, M., Gros-Bonnivar, R., Jaud, P., Valle-Marcos, J., Amann, J.M., Bouallou, C.**, 2010. Pre-combustion, post-combustion and oxy-combustion in thermal power plant for CO₂ capture, *Applied Thermal Engineering* **30**, 53-62
- [26] **Davidson, R.M.**, 2007. Post combustion carbon capture from coal fired plants, IEA Clean Coal Centre
- [27] **McLarnon, C.R., Duncan, J.L.**, 2009. Testing of Ammonia Based CO₂ Capture with Multi-Pollutant Control Technology, *Energy Procedia*, **1**, 1027-1034
- [28] **Kent, J.A., Maxwell, G.R.**, 2007. Synthetic Nitrogen Pruducts, Kent and Riegel's Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology, Volume 2, S. Science-Business Media, New York
- [29] **Behr, P., Maun, A., Deutgen, K., Tunnat, A., Oeljeklaus, G., Görner, K.**, 2011. Kinetic study on promoted potassium carbonate solutions for CO₂ capture from flue gas, *Energy Procedia*, **4**, 85-92
- [30] **Kothandaraman, A., Nord, L., Bolland, O., Herzog, H.J., McRae, G.Y.**, 2009. Comparison of solvents for post-combustion capture of CO₂ by chemical absorption, *Energy Procedia*, **1**, 1373-1380
- [31] **Sjostrom, S., Krutka, H., Travis, S., Campbell, T.**, 2011. Pilot test results of post-combustion CO₂ capture using solid sorbents, *Energy Procedia*, **4**, 1584-1592
- [32] **Zhao, L., Riensche, E., Menzer, R., Blum, L., Stolten, D.**, 2008. A parametric study of CO₂/N₂ gas separation membrane processes for post-combustion capture, *Journal of Membrane Science*, **325**, 284-294
- [33] **Bram, M., Brands, K., Demeusy, T., Zhao, L., Meulenberg, W.A., Pauls, J., Göttlicher, G., Peinemann, K.-V., Smart, S., Buchkremer, H.P., Stöver, D.**, 2011. Testing of nanostructured gas separation membranes

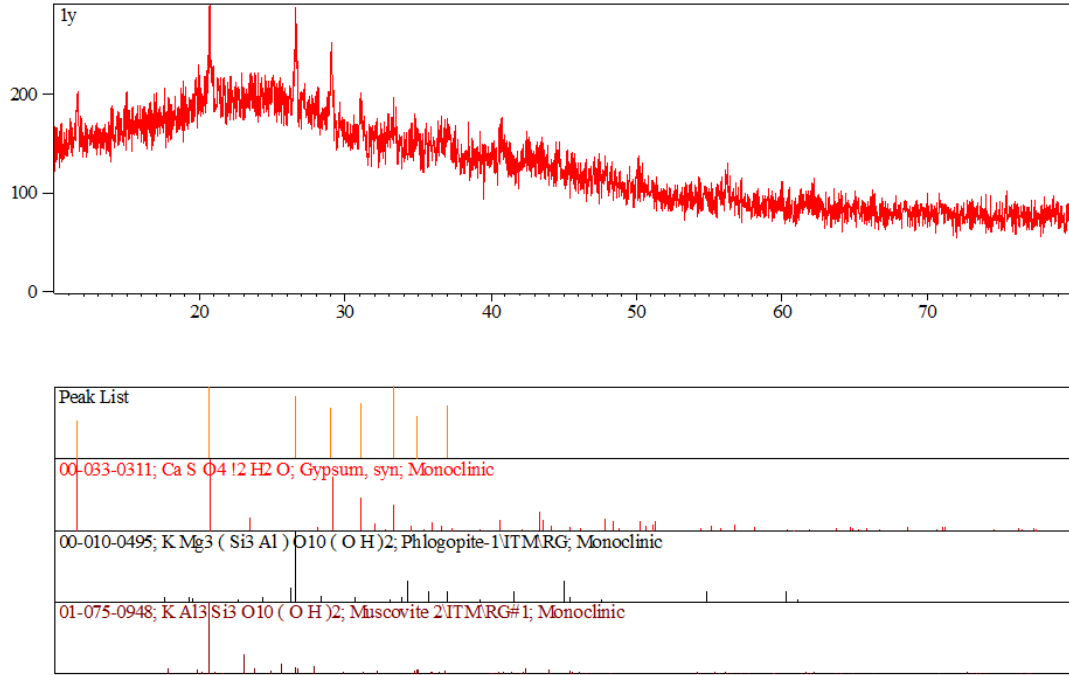
- in the flue gas of a post-combustion power plant, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **5**, 37-48
- [34] **Url-4** <http://www.co2crc.com.au/dls/factsheets/CO2CRC_factSheet_12.pdf>, alındığı tarih 10.04.2011
- [35] **Wappel, D., Gronald, G., Kalb, R., Draxler, J.**, 2010. Ionic liquids for post-combustion CO₂ absorption, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **4**, 486-494
- [36] **Rossom, J.V.**, 2008. CO₂ six feet under, *Research*eu*, Special Issue, 37-39
- [37] **Metz, B., Davidson, O., Coninck, H., Loos, M., Meyer, Z.**, 2005. Carbon Dioxide Capture and Storage, Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press
- [38] **Url-5** <http://www.netl.doe.gov/technologies/carbon_seq/core_rd/storage.html>, alındığı tarih 05.04.2011
- [39] **Bachu, S.**, 2008. CO₂ Storage in Geological Media, Role, Means, Status and Barriers to Deployment, *Progress in Energy and Combustion Science*, **34**, 254-273
- [40] **Qi, R., La Force, T., Blunt, M.**, 2009. Design of carbon dioxide storage in aquifers, *International journal of greenhouse gas control*, **3**, 195-205
- [41] **Klara, S.M. and Srivastava, R.D.**, 2002. U.S. DOE Integrated Collaborative Technology Development Program for CO₂ Separation and Capture, *Environmental Progress*, **21**, 247-25
- [42] **Miracca, I., Aasen, K.I., Brownscombe, T., Gerdes, K. and Simmonds M.**, 2005. Oxyfuel Combustion for CO₂ Capture Technology Summary, *Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formation*, **1**, 441-449.
- [43] **Arias, B., Pevida, C., Rubiera, F. and Pis, J.J.**, 2008. Effect of biomass blending on coal ignition and burnout during oxy-fuel combustion, *Fuel*, **87**, 2753-2759.
- [44] **Kakaras, E., Koumanakos, A., Doukelis, A., Giannakopoulos, D. and Vorrias, I.**, 2007. Oxyfuel boiler design in a lignite-fired power plant, *Fuel*, **86**, 2144-2150.
- [45] **Singh D, Croiset E, Douglas PL, Douglas MA**, 2003. Techno-economic study of CO₂ capture from an existing coal-fired power plant: MEA scrubbing vs. O₂/CO₂ recycle combustion., *Energy Conversion Management*, **44**; 3073-3091.
- [46] **P. Grammelis a,b,* , G. Skodras b,c, E. Kakaras**, 2006. Effects of biomass co-firing with coal on ash properties. Part I: Characterisation and PSD, ,
- [47] **Buhre, B.J.P., Elliott, L.K., Sheng, C.D., Gupta, R.P. and Wall, T.F.**, 2005. Oxy-fuel combustion technology for coal-fired power generation, *Progress in Energy and Combustion Science*, **31**, 283-307.
- [48] **Murphy, J.J. and Shaddix, C.R.**, 2006. Combustion kinetics of coal chars in oxygen-enriched environments, *Combustion and Flame*, **144**, 710-729

- [49] **Paula A. Bejarano and Yiannis A. Levendis**, 2007. Combustion of Coal Chars in Oxygen-Enriched Atmospheres, *Combust. Sci. and Tech.*, **179**, 1569-1587."
- [50] **Ponzio, A., Senthooorselvan, S., Yang, W., Blasiak, W. and Eriksson, O.**, 2008. Ignition of single coal particles in high-temperature oxidizers with various oxygen concentrations, *Fuel*, **87**, 974-987.
- [51] **Khare, S.P., Wall, T.F., Farida, A.Z., Liu, Y., Moghtaderi, B. and Gupta, R.P.**, 2008. Factors influencing the ignition of flames from air-fired swirl pf burners retrofitted to oxy-fuel, *Fuel*, **87**, 1042-1049.
- [52] **Normann, F., Andersson, K., Leckner, B. and Johnsson, F.**, 2008: High-temperature reduction of nitrogen oxides in oxy-fuel combustion, *Fuel*, **87**, 3579-3585.
- [53] **Kural, O.**, 1998: Bölüm 1 ve 35, *Kömür*, Ed. Kural, O., Özgün Ofset, İstanbul.
- [54] **Demirbas, A.**, 2004. Combustion characteristics of different biomass fuels, *Progress in Energy and Combustion Science*, **30**, 219-230.
- [55] **Andersson, K., Normann, F., Johnsson, F. and Leckner, B.**, 2008: NO Emission during Oxy-Fuel Combustion of Lignite, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 1835-1845.
- [56] **Tan, Y., Croiset, E., Douglas, M.A. and Thambimuthu, K.V.**, 2006. Combustion characteristics of coal in a mixture of oxygen and recycled flue gas, *Fuel*, **85**, 507-512.
- [57] **Hu, Y.Q., Kobayashi, N. and Hasatani, M.**, 2001: The reduction of recycled-NOx in coal combustion with O₂/recycled flue gas under low recycling ratio, *Fuel*, **80**, 1851-1855..
- [58] **Buhre, B.J.P., Elliott, L.K., Sheng, C.D., Gupta, R.P. and Wall, T.F.**, 2005. Oxy-fuel combustion technology for coal-fired power generation, *Progress in Energy and Combustion Science*, **31**, 283-307.
- [59] **Okazaki, K. and Ando, T.**, 1997: NOx reduction mechanism in coal combustion with recycled CO₂, *Energy*, **22**, 207-215.
- [60] **Simmonds, M. and Walker, G.**, 2005: Zero Recycle Oxyfuel Boiler Plant with CO₂ Capture. *Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formation*, **1**. 477-487.
- [61] **Kakaras, E., Koumanakos, A., Doukelis, A., Giannakopoulos, D. and Vorrias, I.**, 2007. Simulation of a Greenfield oxyfuel lignite-fired power plant, *Energy Conversion and Management*, **48**, 2879-2887.
- [62] **Kakaras, E., Doukelis, A., Giannakopoulos, D. and Koumanakos, A.**, 2007. Economic implications of oxyfuel application in a lignite-fired power plant, *Fuel*, **86**, 2151-2158.
- [63] **Smith, A.R. and Klosek, J.**, 2001: A review of air separation technologies and their integration with energy conversion processes. *Fuel Processing Technology*, **70**, 115-134.
- [64] **Jayaraman, A. and Yang, R.T.**, 2005: Stable oxygen-selective sorbents for air separation. *Chemical Engineering Science*, **60**, 625-634.

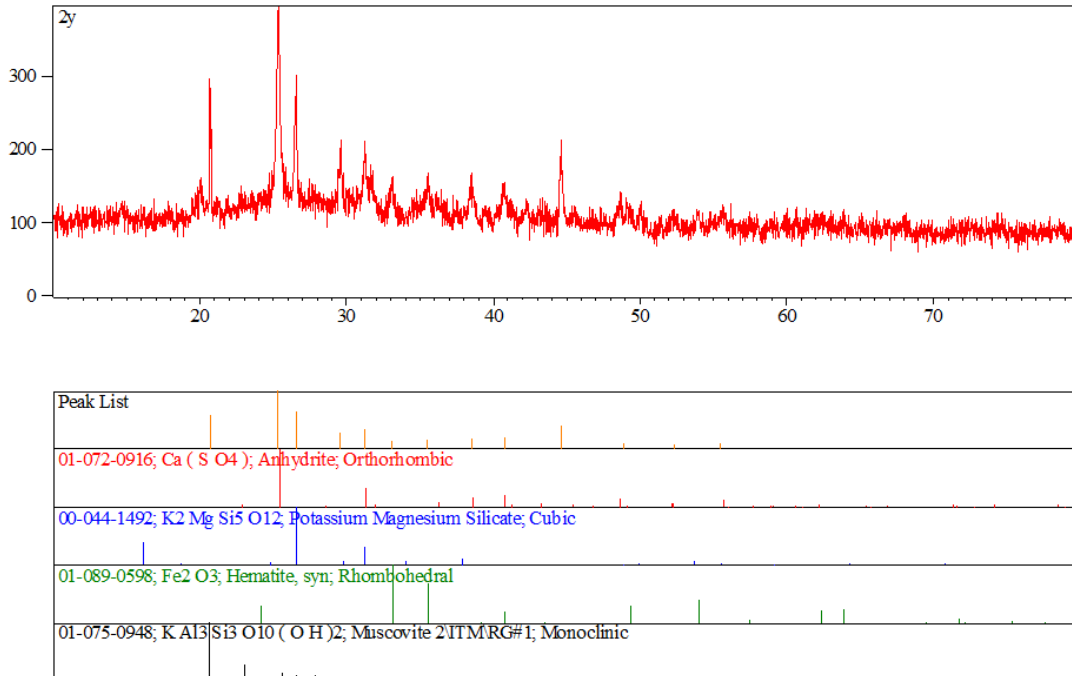
- [65] **Dunbobbin, B.R. and Brown, W.R.**, 1987: Air separation by a high temperature molten salt process. *Gas Separation & Purification*, **1**, 23-29.
- [66] **Coombe, H.S. and Nieh, S.**, 2007: Polymer membrane air separation performance for portable oxygen enriched combustion applications. *Energy Conversion and Management*, **48**, 1499-1505.
- [67] **Allam, R.J., Russek, S.L., Smith, A.R. and Stein V.E.**, 2000: Cryogenics And Ceramic Membranes: Current and Future Technologies For Oxygen Supply In Gasification Systems. *Gasification For The Future*. 4th European Gasification Conference. Noordwijk. The Netherlands. April 11-13.
- [68] **Zhu, X., Sun, S., He, Y., Cong, Y. and Yang, W.**, 2008: New concept on air separation. *Journal of Membrane Science*, **323**, 221-224.
- [69] **Yantovski, E., Gorski, J., Smyth, B. and Elshof, J.**, 2004: Zero-emission fuel-fired power plants with ion transport membrane, *Energy*, **29**, 2077-2088.
- [70] **Foy, K. and McGovern, J.**, 2007: Analysis of the effects of combining air separation with combustion in a zero emissions (ZEITMOP) cycle, *Energy Conversion and Management*, **48**, 3046-3052.
- [71] **ASTM-D 5373-08**. 2009, Test methods for instrumental determination of carbon, hydrogen, and nitrogen in laboratory samples of coal, In *Annual Book of ASTM Standards (Vol. 05.06)*, West Conshohocken, PA: American Society for Testing and Materials
- [72] **Li, Q., Zhao, C., Chen, X., Wu, W., Lin, B.**, 2010. Properties of char particles obtained under O₂/N₂ and O₂/CO₂ combustion environments, *Chemical Engineering and Processing*, **49**, 449-459
- [73] **Abdel-Nasser, A., Hendawy, E.**, 2006. Variation in the FTIR spectra of a biomass under impregnation, carbonization and oxidation conditions, *75*, 159-166.

EKLER

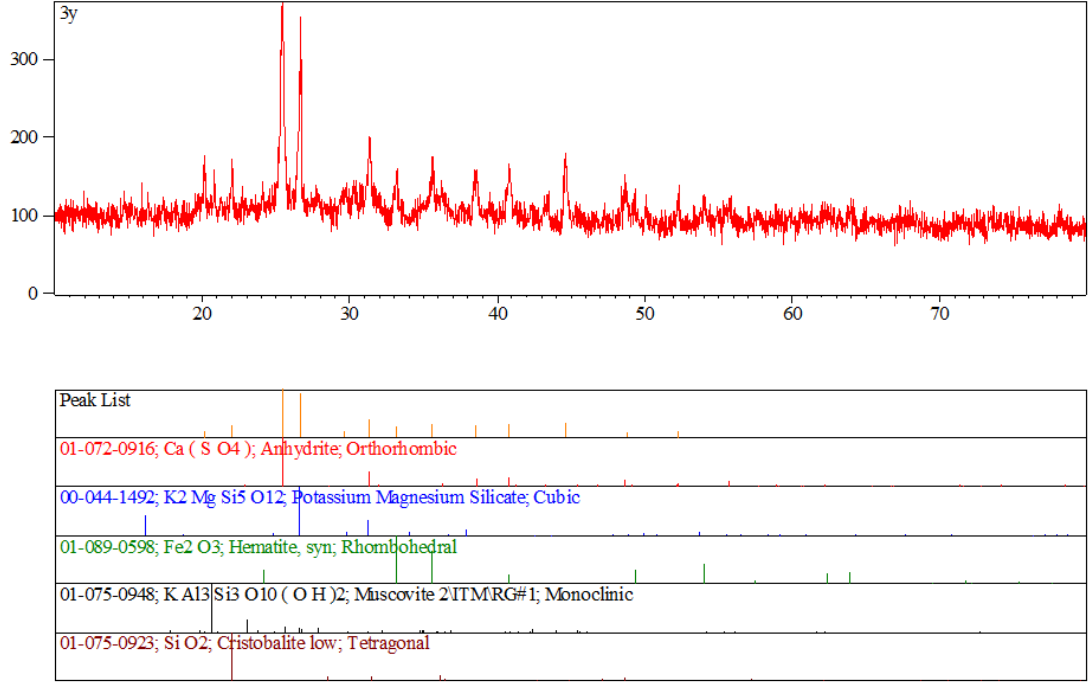
EK A : TMLK Numunesi ve O₂-N₂ Atmosferinde Boru Fırında Yakma Sonucu Elde Edilmiş Numunelerin XRD Sonuçları



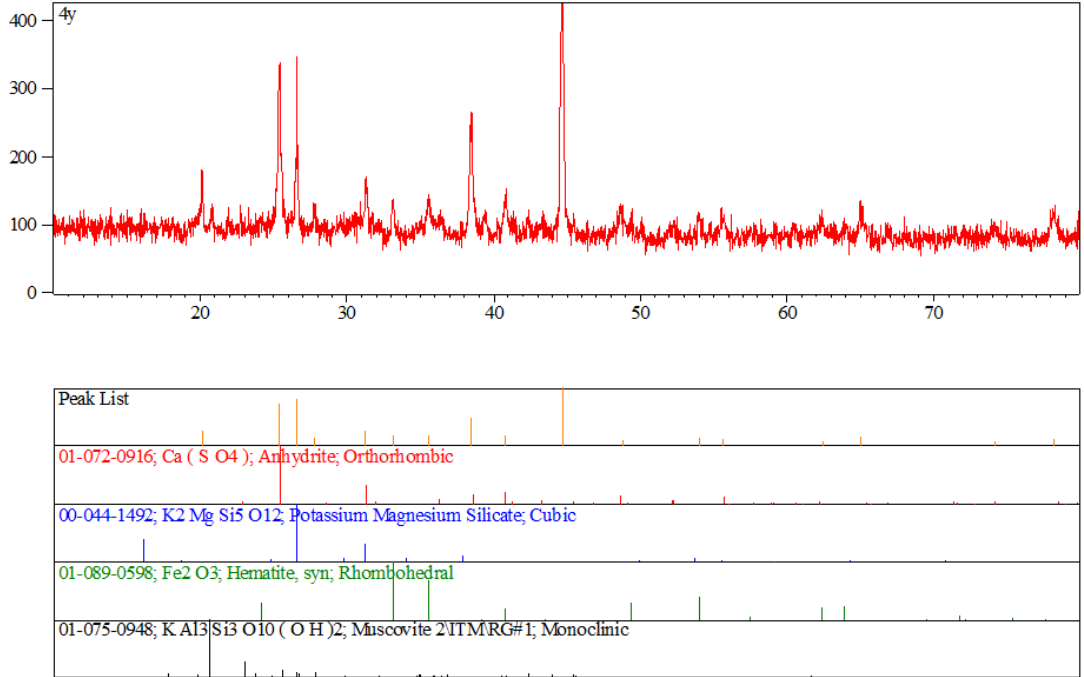
Şekil A.1 : A1 numunesinin XRD sonuçları..



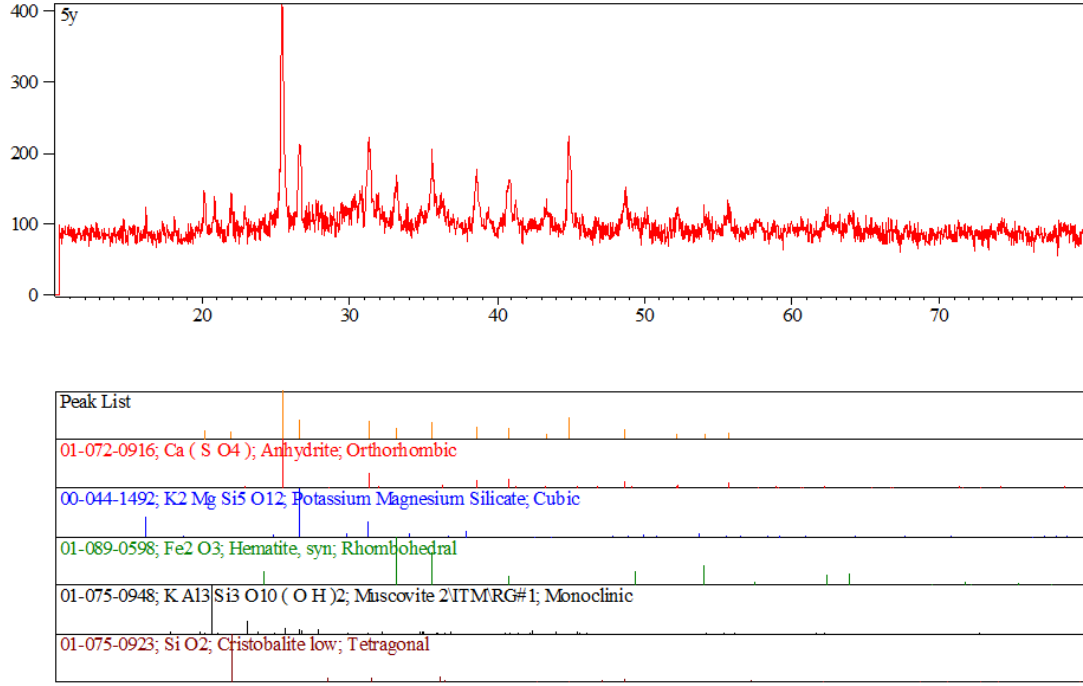
Şekil A.2 : A2 numunesinin XRD sonuçları.



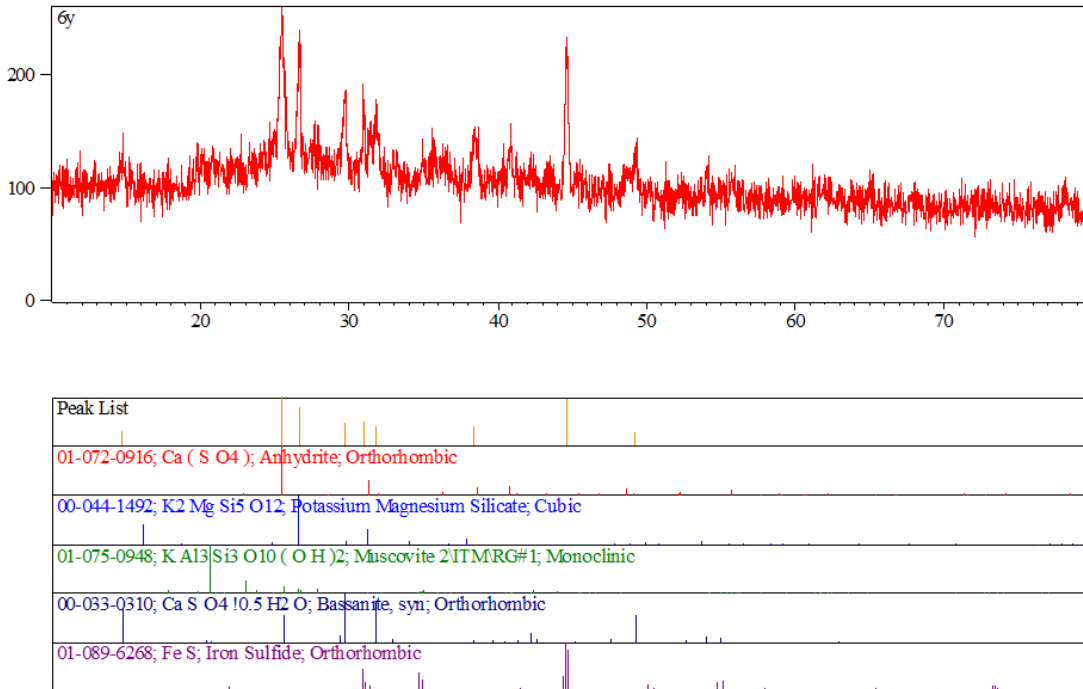
Şekil A.3 : A3 numunesinin XRD sonuçları.



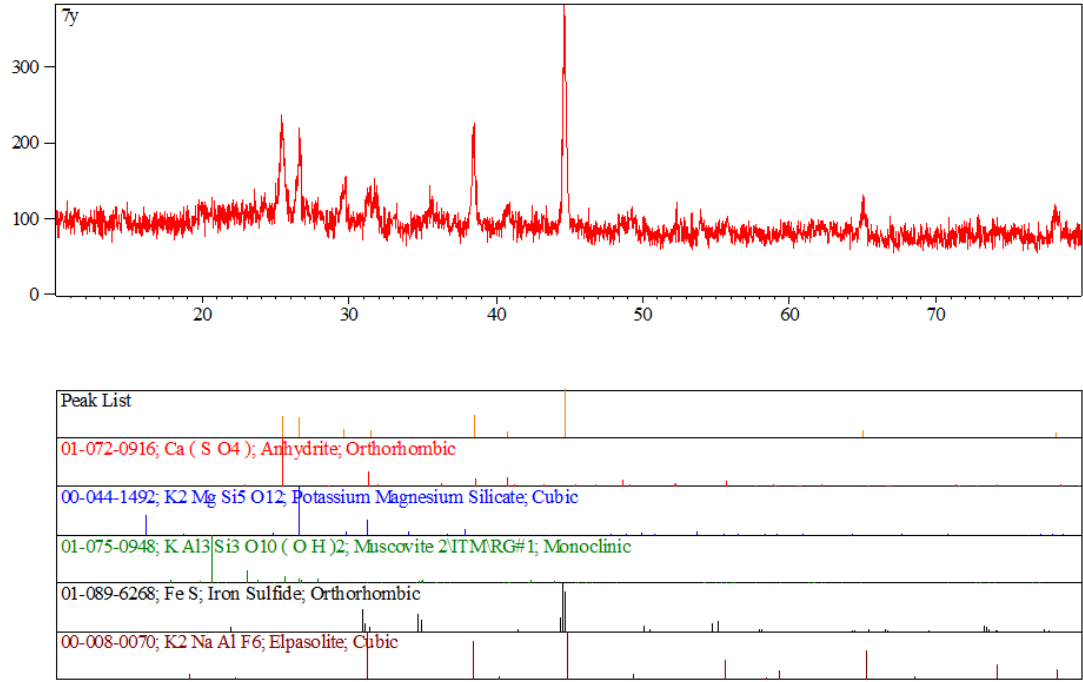
Şekil A.4 : A4 numunesinin XRD sonuçları.



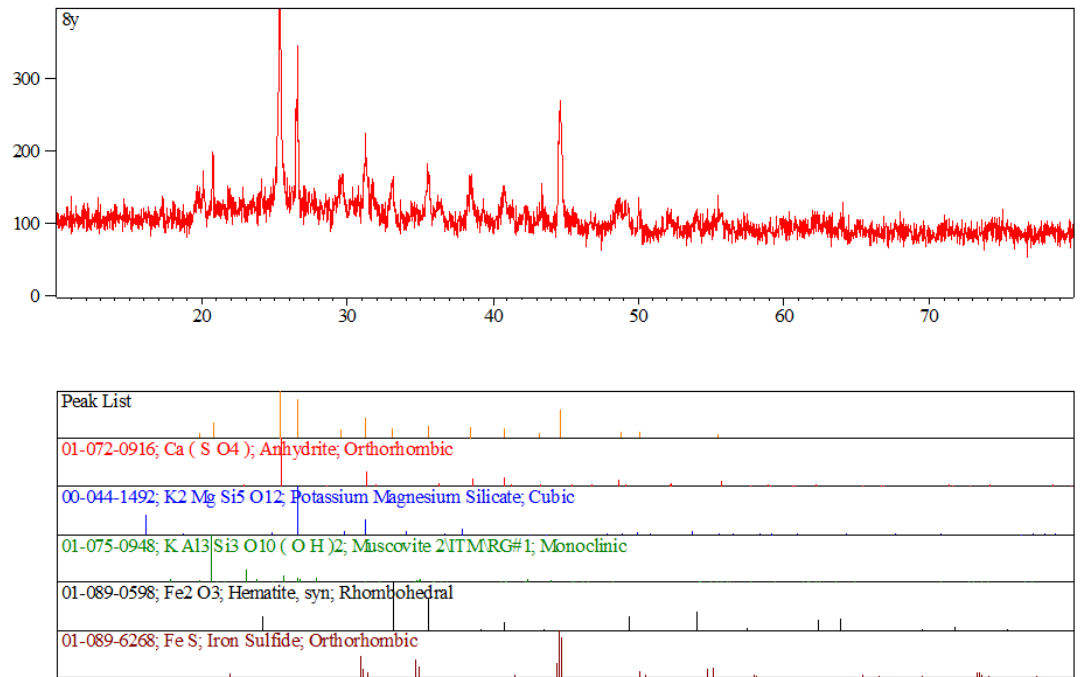
Şekil A.5 : A5 numunesinin XRD sonuçları.



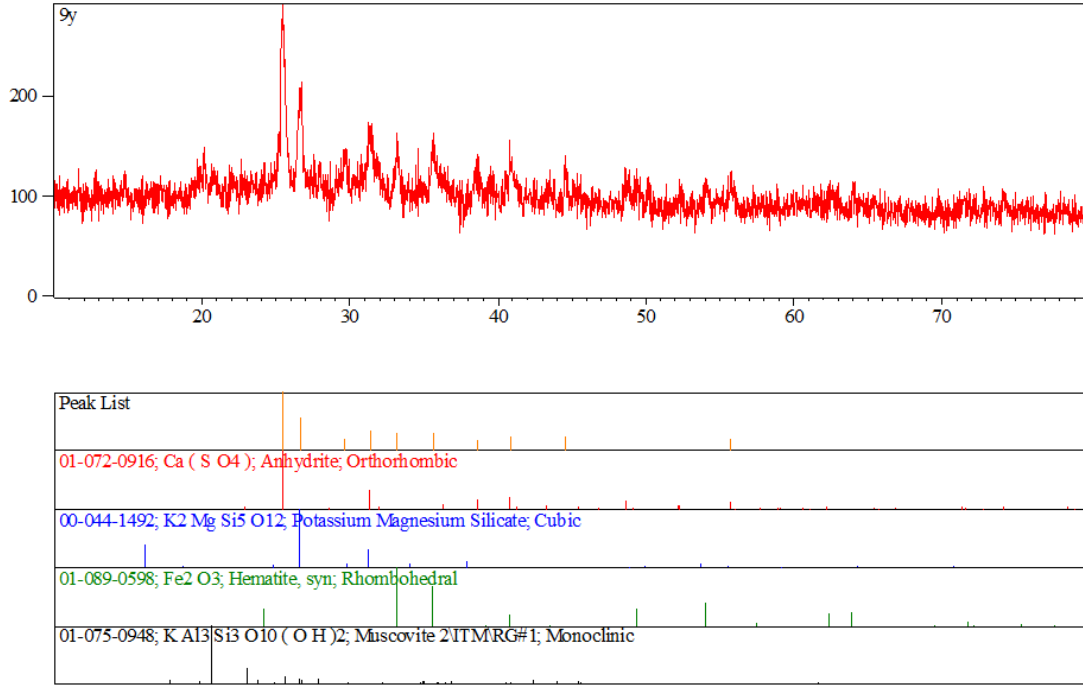
Şekil A.6 : A6 numunesinin XRD sonuçları.



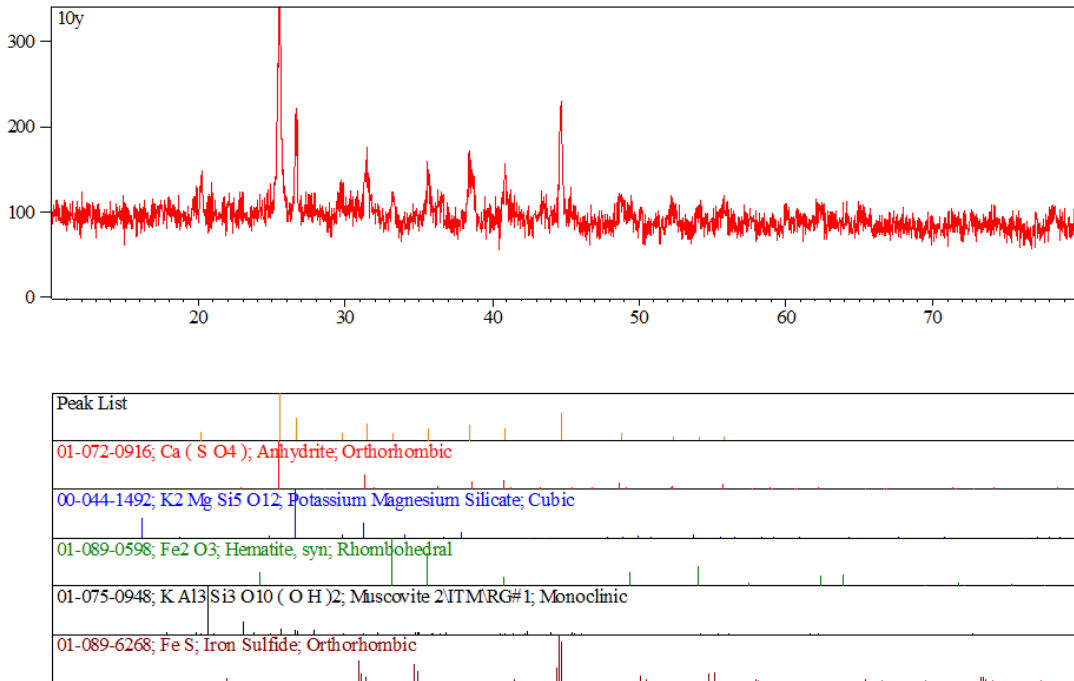
Şekil A.7 : A7 numunesinin XRD sonuçları.



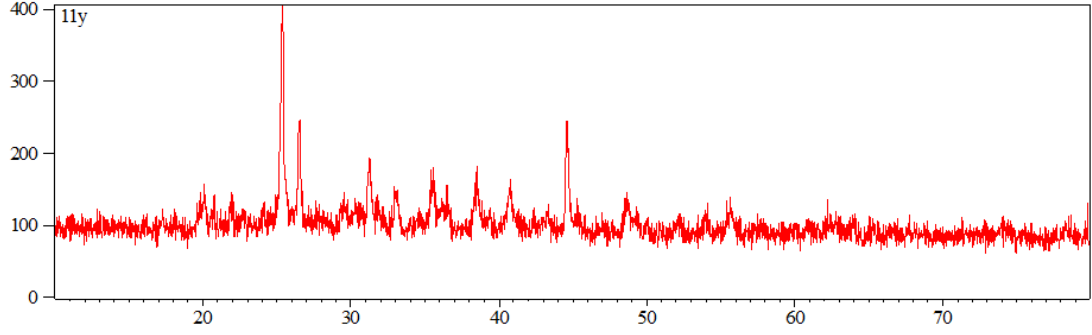
Şekil A.8 : A8 numunesinin XRD sonuçları.



Şekil A.9 : A9 numunesinin XRD sonuçları.

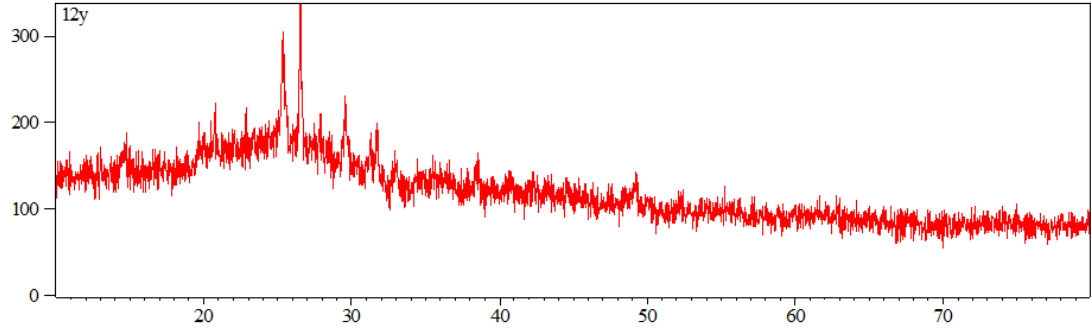


Şekil A.10 : A10 numunesinin XRD sonuçları.



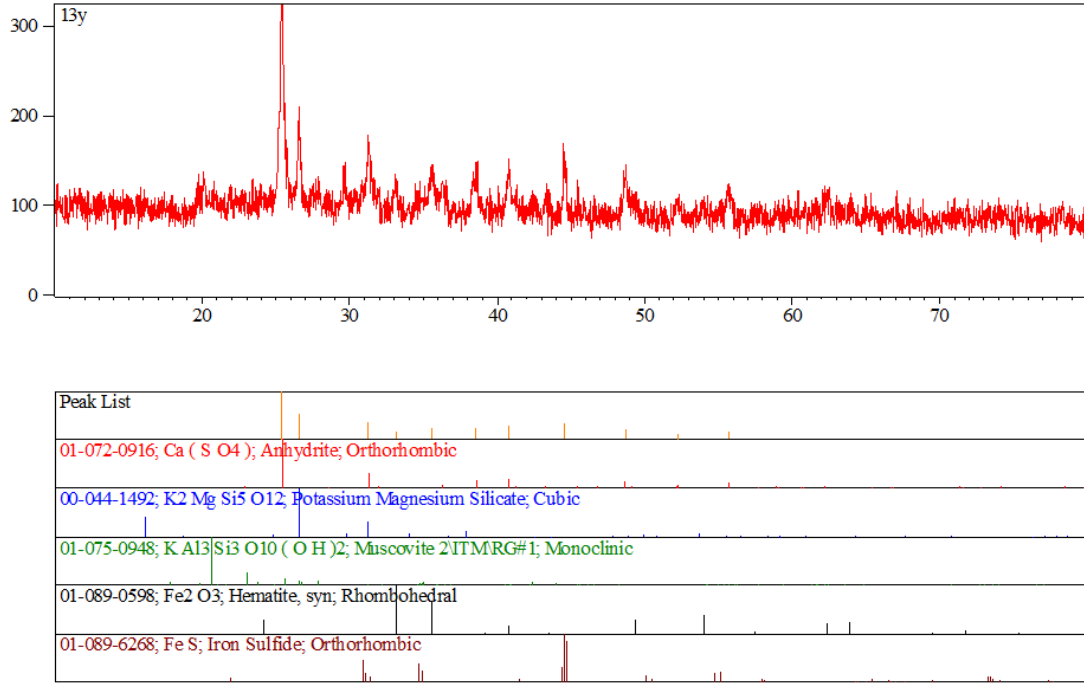
Peak List
01-072-0916; Ca (S O ₄); Anhydrite; Orthorhombic
00-044-1492; K ₂ Mg Si ₅ O ₁₂ ; Potassium Magnesium Silicate; Cubic
01-089-0598; Fe ₂ O ₃ ; Hematite, syn; Rhombohedral
01-075-0948; K Al ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂ ; Muscovite 2ITMRG#1; Monoclinic
01-089-6268; Fe S; Iron Sulfide; Orthorhombic

Şekil A.11 : A11 numunesinin XRD sonuçları.

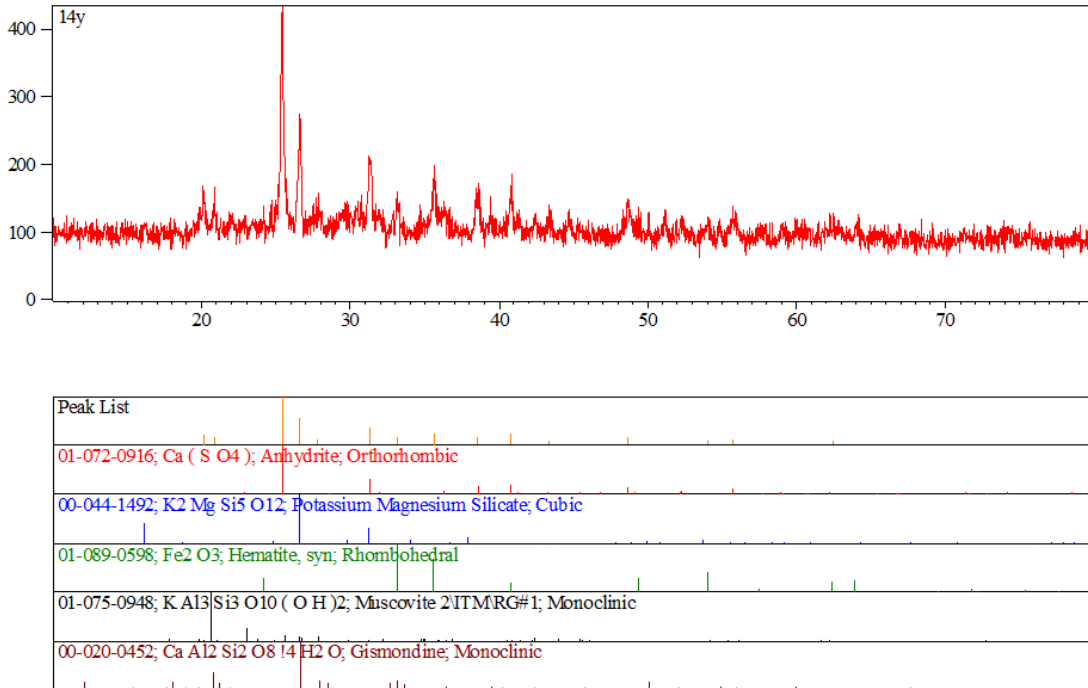


Peak List
01-072-0916; Ca (S O ₄); Anhydrite; Orthorhombic
00-044-1492; K ₂ Mg Si ₅ O ₁₂ ; Potassium Magnesium Silicate; Cubic
01-075-0948; K Al ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂ ; Muscovite 2ITMRG#1; Monoclinic
00-045-0848; Ca S O ₄ · 0.5 H ₂ O; Calcium Sulfate Hydrate; Hexagonal

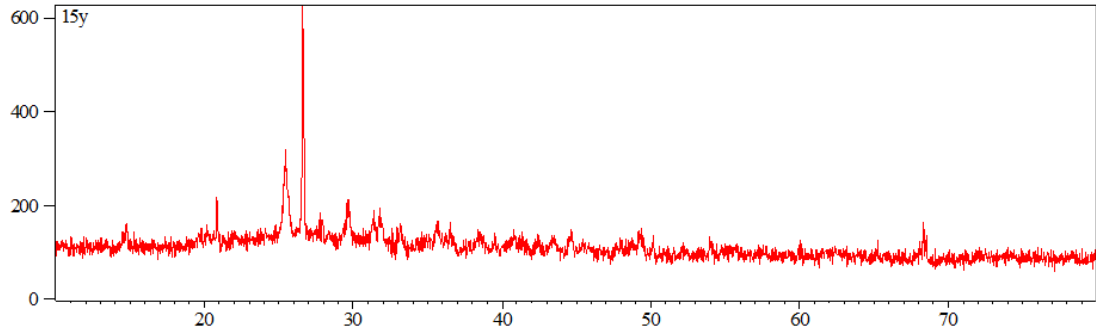
Şekil A.12 : A12 numunesinin XRD sonuçları.



Şekil A.13 : A13 numunesinin XRD sonuçları.

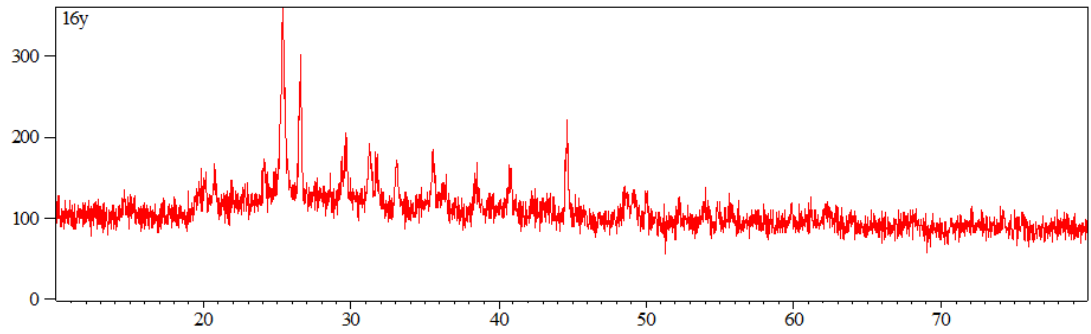


Şekil A.14 : A14 numunesinin XRD sonuçları.



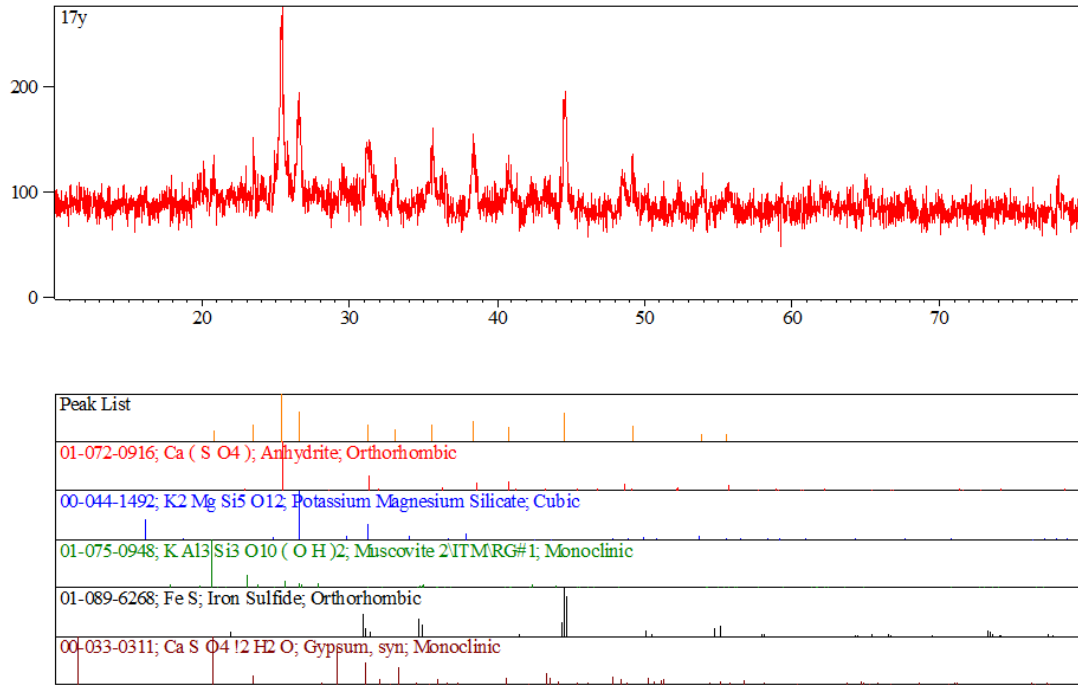
Peak List
01-072-0916; Ca (S O4); Anhydrite, Orthorhombic
00-044-1492; K2 Mg Si5 O12; Potassium Magnesium Silicate, Cubic
01-089-8935; Si O2; Quartz S-alpha; Hexagonal
01-089-0598; Fe2 O3; Hematite, syn; Rhombohedral
01-075-0948; K Al3 Si3 O10 (O H)2; Muscovite 2ITMRG#1; Monoclinic
00-033-0310; Ca S O4 10.5 H2 O; Bassanite, syn; Orthorhombic

Şekil A.15 : A15 numunesinin XRD sonuçları.

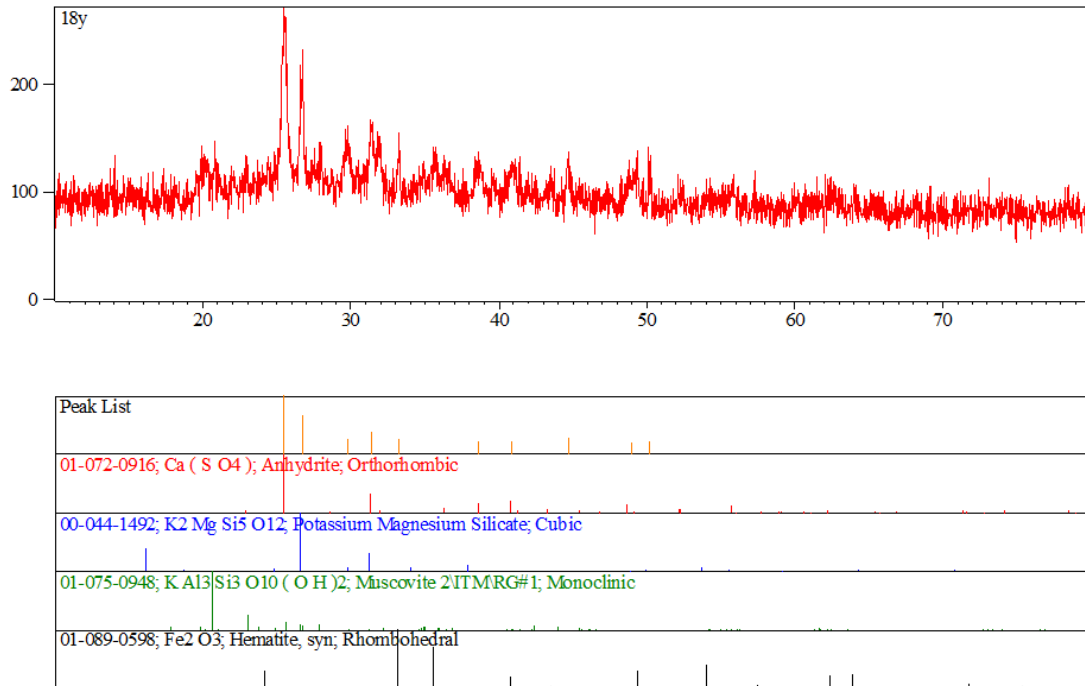


Peak List
01-072-0916; Ca (S O4); Anhydrite, Orthorhombic
00-044-1492; K2 Mg Si5 O12; Potassium Magnesium Silicate, Cubic
01-075-0948; K Al3 Si3 O10 (O H)2; Muscovite 2ITMRG#1; Monoclinic
01-089-0598; Fe2 O3; Hematite, syn; Rhombohedral
01-089-6268; Fe S; Iron Sulfide, Orthorhombic
00-033-0311; Ca S O4 12 H2 O; Gypsum, syn; Monoclinic

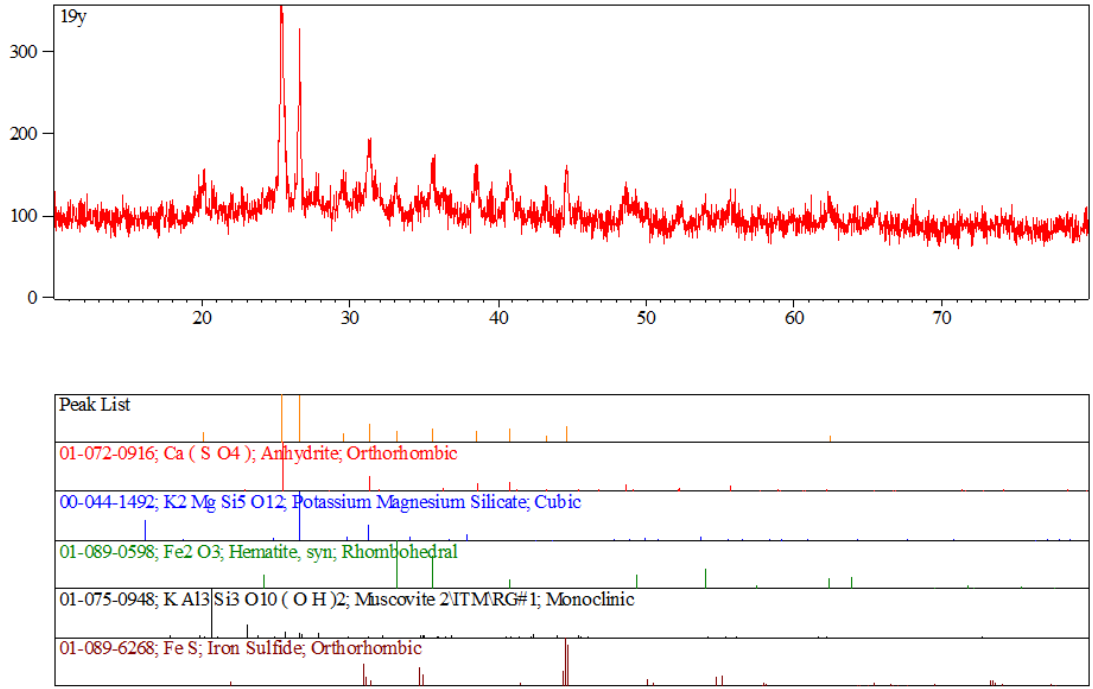
Şekil A.16 : A16 numunesinin XRD sonuçları.



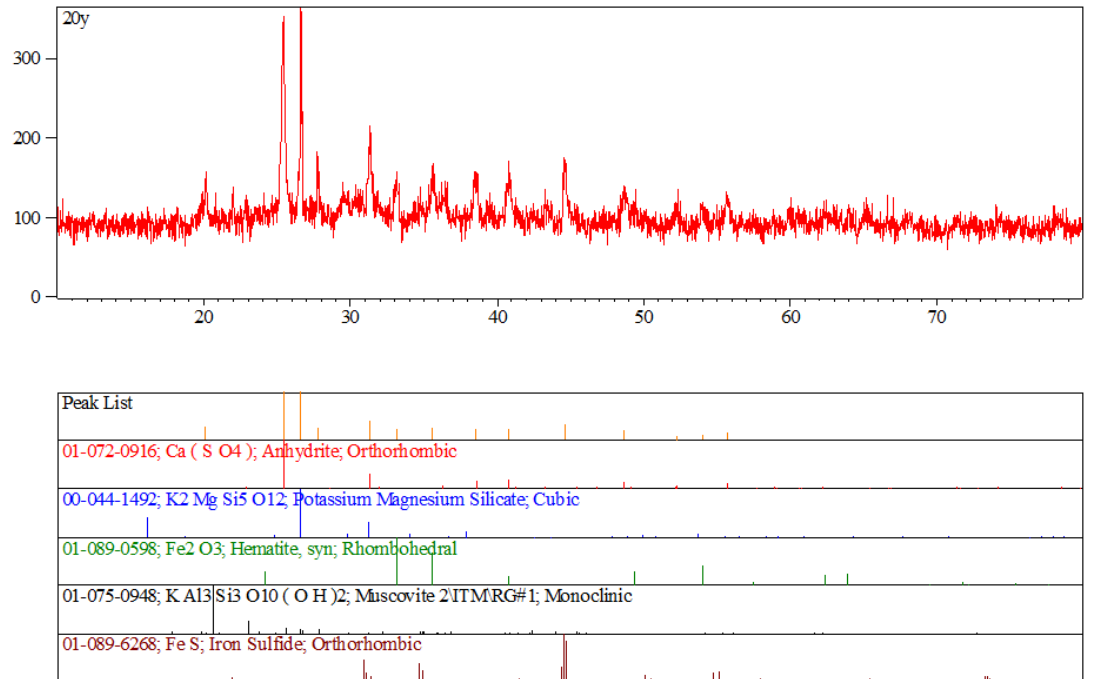
Şekil A.17 : A17 numunesinin XRD sonuçları.



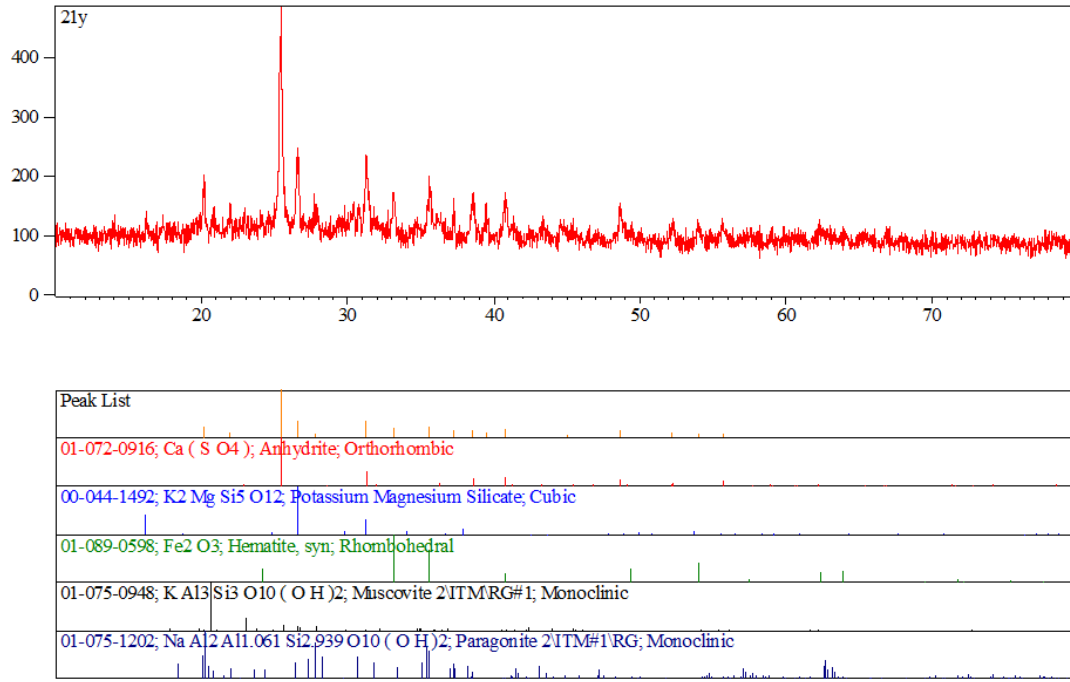
Şekil A.18 : A18 numunesinin XRD sonuçları.



Şekil A.19 : A19 numunesinin XRD sonuçları.



Şekil A.20 : A20 numunesinin XRD sonuçları.



Şekil A.21 : A21 numunesinin XRD sonuçları.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad : Yusuf ÇEKİÇ
Doğum Yeri ve Tarihi : İskenderun/18.03.1985
E-Posta : yusufcekic@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2010, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü