

PETROKOK VE LİNYİT KARIŞIMLARININ DOLAŞIMLI AKIŞKAN YATAKTA YAKILMASI VE EMİSYONLARI

Hüseyin TOPAL¹, Ali DURMAZ¹, Aysel T. ATIMTAY²

¹ Gazi Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Makina Müh. Bölümü, 06570 Ankara

²Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 06531 Ankara

ÖZET

Bu çalışmada ısıl değerce düşük bir linyit kömürü ile yüksek ısıl değer ve yüksek kirletici özelliğe sahip petrokok karışımlarının bir dolaşimli akışkan yatakta (DAY) yakılması deneysel olarak incelenmiştir. Günümüzde düşük kaliteli yakıtlardan enerji üretiminde yaygın olarak kullanılmakta olan akışkan yatakta yanma ve emisyon davranışının inceleneceği bir test sistemi kullanılmıştır. Deneysel çalışma, ana kolon çapı 125 mm ve 1800 mm yüksekliğindeki bir DAY yakma sisteminde yaklaşık 2,30-3,10 m/s işletme gaz hızlarında yapılmıştır. Sürekli şartlarda baca gazında O₂, SO₂, CO₂, CO, NO_x emisyonları ölçülmüştür.

Ülkemizde dolaşimli akışkan yataklı kazana sahip bir termik santral Çanakkale bölgesinde kurulmaktadır. Termik santrallerde bölgede üretilen Çanakkale Çan linyitleri kullanılacaktır. Gelecekte kurulması gereken termik santrallerde düşük yapısal emisyon oluşumlu akışkan yatak teknolojisi yaygın olarak kullanılacaktır. Bu nedenle ülkemiz kazan sektöründe özellikle dolaşimli akışkan yatak araştırmalarının yaygınlaşması büyük önem taşımaktadır. Akışkan yatakta petrokok, petrokok-lynyit karışımlarının (%25, %50, %75 petrokok) yakıt olarak kullanılması durumunda, emisyon davranışı deneysel olarak incelenmiş işletme şartları optimize edilmiştir.

ABSTRACT

In this study, combustion of low calorific lignite coals, high calorific value petroleum coke and coal petroleum mixtures was investigated experimentally. A test system has been built to investigate combustion and emission behaviour of today's widely used circulating fluidized bed (CFB) combustors using low quality fuels. Experiments were carried out in a circulating fluidized bed of 125 mm diameter and 1800 mm height and with 2,30-3,10 m/s operational gas velocities. On-line concentrations of O₂, SO₂, CO₂, CO, NO_x and total hydrocarbons were measured in the flue gases.

In our country around Çanakkale area, a thermal power plant with a circulating fluidized bed boiler is being constructed. In this plant Çan lignite will be used as a fuel. Low emission characteristics CFB boiler technologies will be create widely applied in the near future. Therefore, increase of research activities especially into CFB's in our country's boiler sector is a very important matter. Emission behaviour of the petroleum coke and petroleum coke-lignite mixtures (%25, %50, %75 petroleum coke) was experimentally investigated and operational conditions were optimized in the fluidized bed.

ANAHTAR SÖZCÜKLER: Dolaşımli akışkan yataklı yakıcı, petrokok, emisyonlar, petrokok ve linyit yakma

KEYWORDS: Circulating fluidized bed combustor, petroleum coke, emissions, co-combustion of petroleum and coal

GİRİŞ

Dünyada ve Türkiye’de, giderek artan enerji tüketimi, enerji maliyeti ve çevre kirliliğinden dolayı enerjinin verimli kullanılması, çevresel etkilerin en aza indirilmesi ve yeni enerji kaynaklarının bulunması her geçen gün daha büyük önem kazanmaktadır. Özellikle sanayiden kaynaklanan atıkların çevreye uyumlu teknolojiler kullanılarak geri kazanılması veya yakma/gazlaştırma gibi proseslerle atıklardaki enerjiden yararlanılması son derece önemlidir.

Bu çerçevede petrokok, ham petrol rafinerilerinden arta kalan bir atık malzeme, hem de yüksek kalorifik değerinden dolayı bir yakıt olarak nitelendirilmektedir. Petrokokun atık olarak nitelendirilmesinin bir diğer nedeni de içinde bulunan polisilik aromatikler ve birçok metalden dolayıdır.

Genel olarak petrokok sabit karbon oranı çok yüksek, kül, nem ve uçucu madde oranları çok düşük olan bir atıktır. Ancak kükürt oranı yüksektir (% 5-6 ağırlıkça). Buna karşın kalorifik değeri çok yüksektir (yaklaşık olarak linyit kömürlerinin 1,5-2 katı).

Petrokokun özellikleri, koklaşma yöntemi ve ham petrolün yapısına göre değiştiği için kimyasal bileşenleri değişkendir. Petrokokun içinde, 100-200 mg/g arasında değişen miktarlarda 16 çeşit polisiklik aromatik hidrokarbona (PAH) rastlanmıştır. Üretim yöntemine bağlı olarak %85-99 arasında karbon, %0,2 den %15 e kadar uçucu madde içerebilir. Petrokok, normal koşullarda kimyasal tepkimelere girmez, polimerize olmaz. Ham petrolde bulunan nikel, çinko, toryum, arsenik, molibden, cıva, baryum, kurşun, kobalt, antimon, talyum, galyum ve berilyum gibi metallerin büyük kısmı, petrokokta zenginleşmiş olarak bulunmaktadır (Bolat,1998).

Petrokokta uçucu madde içeriğinin düşük olması ve tutuşma sıcaklığının 450°C’ in üzerinde olması nedeni ile yanma geç başlamaktadır. Bu nedenle petrokoku tutuşturmak için başka bir yakıttan yararlanmak gereklidir. Bu yakıt uçucu maddesi yüksek ancak kalori değeri düşük olan linyitler olabilir.

Bayram ve arkadaşları İzmir de kurulu bulunan bir petrokok kurutucu ve kalsinasyon ünitesinde baca gazı emisyonlarını deneysel olarak incelemişlerdir. Baca gazında PAH ları belirlemiş ve giderilmesi üzerinde çalışmışlardır (Bayram, 1999).

Literatürde yapılan birçok çalışma, akışkan yatakta yakma sistemlerinin düşük kalorili, yüksek kül ve kükürt içeren yakıtların yakılması için en uygun sistemler olduğunu göstermiştir. Dolaşımli Akışkan Yataklı (DAY) yanma sistemleri ise günümüzde düşük kaliteli yakıtlardan enerji üretiminde tüm dünyada yaygın olarak kullanılmaktadır.

Ülkemizde de dolaşımli akışkan yataklı kazana sahip bir termik santral Çanakkale bölgesinde kurulmaktadır. Termik santralde bölgede çıkarılan Çanakkale Çan linyitleri kullanılacaktır.

Gelecekte kurulması gereken termik santrallerde düşük yapısal emisyon oluşumlu akışkan yatak teknolojisi yaygın olarak kullanılacaktır. Bu nedenle ülkemiz kazan sektöründe özellikle dolaşimli akışkan yatak araştırmalarının yaygınlaşması büyük önem taşımaktadır.

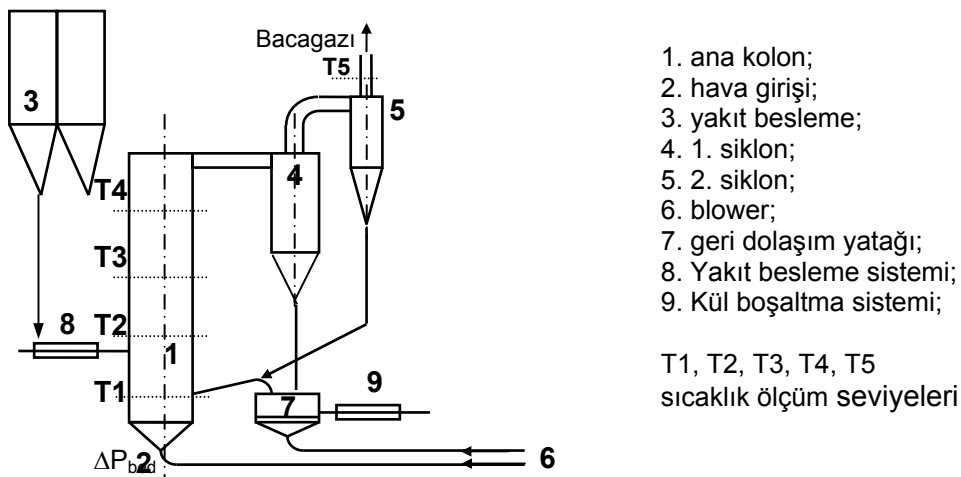
Bu çalışmada ısıl değerce düşük bir linyit kömürü ile yüksek ısıl değer ve yüksek kirletici özelliğe sahip petrokok karışımlarının bir dolaşimli akışkan yatakta (DAY) yakılması deneysel olarak incelenmiştir. Günümüzde düşük kaliteli yakıtlardan enerji üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır, akışkan yatakta yanma verim ve emisyon (partikül, SO₂, NO_x, CO, C_mH_n) davranışının inceleneceği bir test sistemi kullanılmıştır. Emniyetli, güvenilir, yatırım ve işletme maliyetleri yönünden uygun dolaşimli akışkan yatak yakma sisteminde yakıt olarak düşük emisyonlu ve yüksek kalorili yakıt karışımlarının incelenmesi amaçlanmıştır. Çalışmanın yapıldığı DAY yakma sisteminin ana kolonu 125 mm iç çapında ve 1800 mm yüksekliğindedir. Yakıtlar tek başlarına veya karışım halinde yakıldığı zaman emisyonlar ölçülmüş ve yakma verimi hesaplanmış, sonuçlar karşılaştırılarak irdelenmiştir.

MATERYAL VE METOD

Metot

Deneysel çalışmaların yapıldığı dolaşimli akışkan yataklı (DAY) yakma sisteminin şematik görünümü Şekil 1’de verilmiştir. DAY yakma sisteminin ana kolonu 0,125 m çapında ve 1,80 m yüksekliğinde olup; gövdesi 0,31 m dış çapında, 0,006 m et kalınlığında ve 0,60 m uzunluğunda birbirine bağlanmış 3 adet standart karbon çelik çekme borudan yapılmıştır. Kolon 0,085 m et kalınlığında olup refrakter harcıyla kaplanmıştır.

Kolon birincil siklona tepe noktasından 0,08 m iç çapında refrakter malzemesi ile kaplı bir boruyla bağlanmıştır. Birincil siklona teğetsel olarak giren yanma gazları içerisindeki katı partiküller (yatak malzemesi, kömür partikülleri) bir düşüş borusu ile geri dolaşım yatak ünitesine beslenmektedir.



Şekil 1. Dolaşimli akışkan yatağın şematik görünümü

Geri dolaşım sisteminde 0,10 x 0,14 x 0,10 m boyutlarında ikinci bir akışkan yatak mevcuttur. Burada dağıtıcı elek kullanılarak katı partiküllerin yatağa geri beslenmesi sağlanmıştır. Geri dolaşım bağlantısı yatağa dağıtıcı eleğin 0,37 m üzerinden yapılmıştır. Sistemden kül alma ise geri dolaşım yatağından devir sayısı kontrollü bir vidalı götürücü kullanılarak alınmıştır. DAY yakma sisteminin gövdesinde yataktaki basınç düşmesini, sıcaklık ve gaz konsantrasyonu profillerini detaylı bir şekilde ölçmek için 0,20 m aralıklarla toplam 8 adet numune alma noktası bulunmaktadır (Topal, 2002).

Bu numune alma noktalarından 0,20-0,40-0,60 ve 0,80 m yükseklikte olanlara, yataktaki sıcaklıkları ölçmek için Ni-Cr/Ni den yapılmış (Tip K) 4 adet termoçift yerleştirilmiştir. Yanma gazlarındaki kirleticilerin ölçüleceği gaz örneği alma ve baca gazı sıcaklığının da ölçüleceği bir ölçüm noktası T5 de bulunmaktadır.

Deneysel Yöntem

Her deney için DAY ilk önce doğal gaz ile 500°C'ye ısıtılmış, daha sonra sıcaklık 700 °C'ye ulaşmaya kadar yatağa yatak malzemesi yüklenmiştir. Yanma için gerekli sıcaklığa ulaşıldığında ise, daha önce hazırlanan yakıt karışımları dolaşımli akışkan yatağa beslenmiştir. Bu arada doğal gaz kademeli olarak azaltılmış ve kendi kendine yanma başladıktan sonra tamamen kesilmiştir. Kolon boyunca sıcaklık dağılımları ve baca gazı emisyonları sürekli olarak ölçülmüş ve kaydedilmiştir.

Deneysel çalışmaya ait işletme ve hidrodinamik parametreler ve akışkan yatağın özellikleri Tablo 1'de verilmiştir.

Yataktaki basınç düşmesi belirli değeri aştığında geri dolaşım yatağından elde edilen fazla kül dışarı alınmıştır.

Tablo 1. Deneysel çalışma parametreleri

Temel işletme parametreleri:	
Yakıt türü	Petrokok ve petrokok Tunçbilek linyit karışımı
Yatak malzemesi	Silis kumu (dp=700 mm), kömür külü dp=1 mm)
Ortalama yatak malzemesi yoğunluğu	1360 kg/m ³
Yatak ön ısıtma yakıtı	Doğal gaz
Yatak iç alanı	0,0123 m ²
İşletme gaz hızı	2,3-3,1 m/sn
Yatak çalışma sıcaklığı	835-882°C
Yatakta dolaşım akısı	10-12 kg/m ² -s

Deney boyunca toplanan bütün küller tartılmış, külde kalan yanmamış karbonun tayini için kül analizi yapılmıştır. Külde kalan yanabilen maddeler ağırlıkça %8-11 arasında bulunmuştur. Deney tamamlandıktan sonra yatak malzemesi de analiz edilmiş, yatak malzemesinde kalan yanmamış karbon miktarı ise %7-8 arasında bulunmuştur. Bu sonuçlar sistemde karbon dengesi hesaplamalarında kullanılmıştır.

Petrokokun fiziksel ve kimyasal özellikleri

Petrokokun özellikleri, koklaşma yöntemi ve ham petrolün yapısına göre değiştiği için kimyasal bileşenleri değişkendir. Petrokokun içinde, 100-200 mg/g arasında değişen

miktarlarda 16 çeşit polisiklik aromatik hidrokarbona (PAH) rastlanmıştır. Üretim yöntemine bağlı olarak %85-99 arasında karbon, %0,2 den %15 e kadar uçucu madde içerebilir. Petrokok, normal koşullarda kimyasal tepkimelere girmez, polimerize olmaz. Ham petrolde bulunan nikel, çinko, toryum, arsenik, molibden, cıva, baryum, kurşun, kobalt, antimon, talyum, galyum ve berilyum gibi metallerin büyük kısmı, petrokokta zenginleşmiş olarak bulunmaktadır (Bolat,1998). Petrokok ve Tunçbilek linyitine ait kaba ve elementer analiz sonuçları ile alt ve üst ısıl değerleri Tablo 2 de verilmiştir.

Tablo 2. Petrokok ve linyit kömürünün kaba ve elementer analizleri(% ağırlıkça)

Kaba Analiz (alındığı gibi)	SK	UM	Kül (%)	Nem	ÜID kJ/kg	AID
Tunçbilek Kömürü	33,30	28,77	15,30	22,63	25176	17982

Elementer Analiz	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	S (%)	Kül (%)
Petrokok	85,97	3,67	1,75	2,63	5,26	1,58
Tunçbilek Kömürü	60,25	4,20	2,44	12,22	1,12	19,77

SK:Sabit karbon, UM: Uçucu madde, ÜID: Üst ısıl değer, AID: Alt ısıl değer

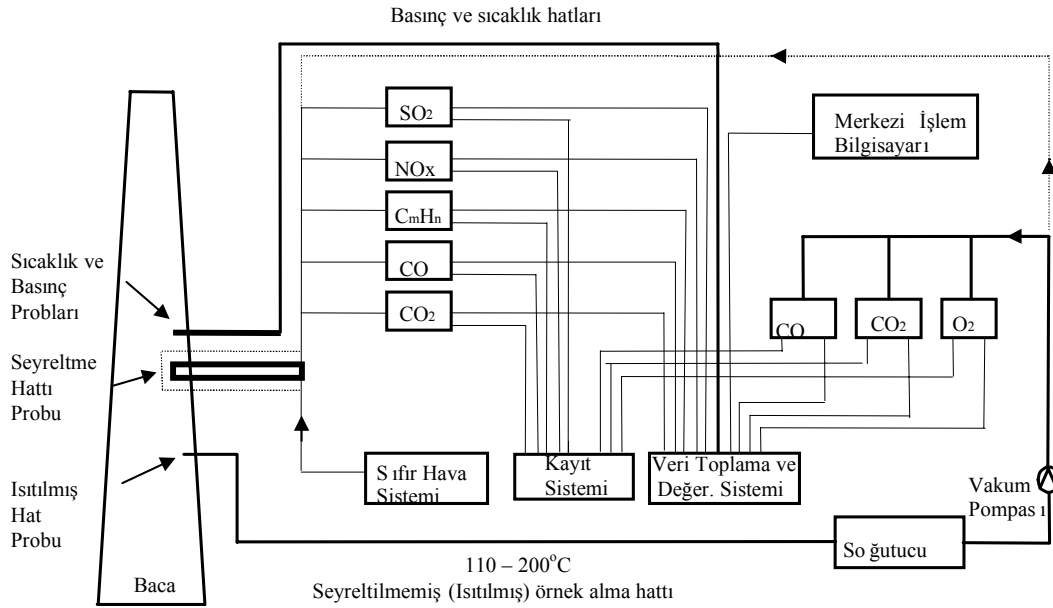
Baca Gazı Analizleri

Baca gazı analizleri 2. siklondan çıkan ve sistemi terk eden gazdan örnek alınarak ve sürekli olarak yapılmaktadır. Gaz örneği bir toz filtre sisteminden geçirildikten sonra uygun cihazlar ile içindeki O₂, CO, CO₂, SO₂, NO_x ve C_mH_n konsantrasyonları ölçülmektedir. Analiz sonuçları bir veri toplama sistemine gönderilmektedir. Veri toplama sistemi ve analizörler Mobil Emisyon Test Laboratuvarı (METL) içine yerleştirilmiştir. Bu laboratuvar ünitesinden baca gazı örnek alma noktasına uygun bağlantılar mevcuttur. Kullanılan cihaz ve ölçüm yöntemleri Tablo 3'de gösterilmektedir.

Tablo 3. Baca gazı analizlerinde kullanılan cihazlar

Analizör	Ölçüm yöntemi	Hassasiyet	Ölçüm aralığı
O ₂ / Rosemount	O ₂ 'nin paramanyetik özellikleri	+/- 1 %	0-100 (%)
CO-CO ₂ / Rosemount	NDIR – Saçınımsız infrared	+/- 1 %	500 ppm / 5%
CO-CO ₂ / Rosemount	NDIR – Saçınımsız infrared	+/- 1 %	5% / 15%
SO ₂ / Rosemount	NDIR – Saçınımsız ultraviyole	+/- 2 ppm	0-2,000 ppm
NO – NO ₂ - NO _x / UPK	Chemiluminescence	+/- 1 ppm	0-5,000 ppm
C _m H _n / UPK	FID-Alev iyonizasyon dedektörü	+/- 0.01 ppm	0-10,000 ppm

Mobil Emisyon Test Laboratuvarı (METL) nın şematik diyagramı Şekil 2’de verilmiştir. Bu diyagramdan görüldüğü gibi METL temel olarak gaz örnek alma sistemleri (direkt ve seyreltilmiş olarak), analiz sistemleri (O_2 , CO, CO_2 , SO_2 , NO_x ve C_mH_n Analizörleri) ve veri toplama sistemlerinden meydana gelmektedir. Sistem periyodik olarak her deneyden önce kalibrasyon gazları ile kalibre edilmektedir. Toplam hidrokarbon ölçüm cihazı, CH_4 gazı ile kalibre edilmekte ve ölçüm toplam hidrokarbon konsantrasyonları da CH_4 cinsinden ifade edilmektedir.



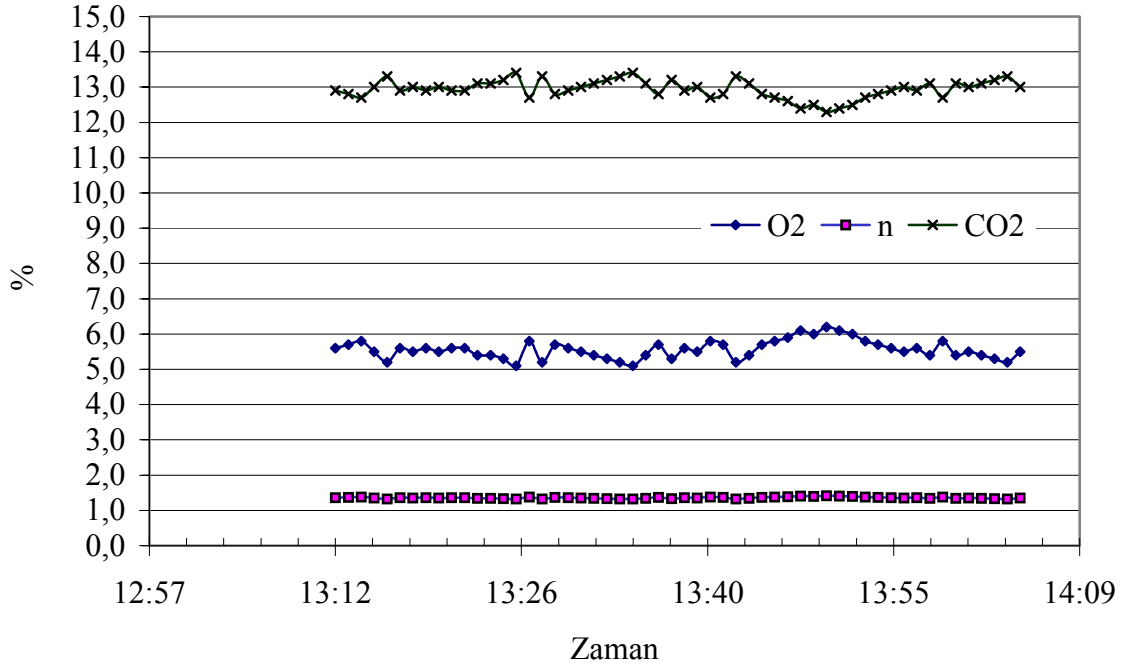
Şekil 2. Mobil Emisyon Test Laboratuvarı şematik diyagramı

SONUÇLAR

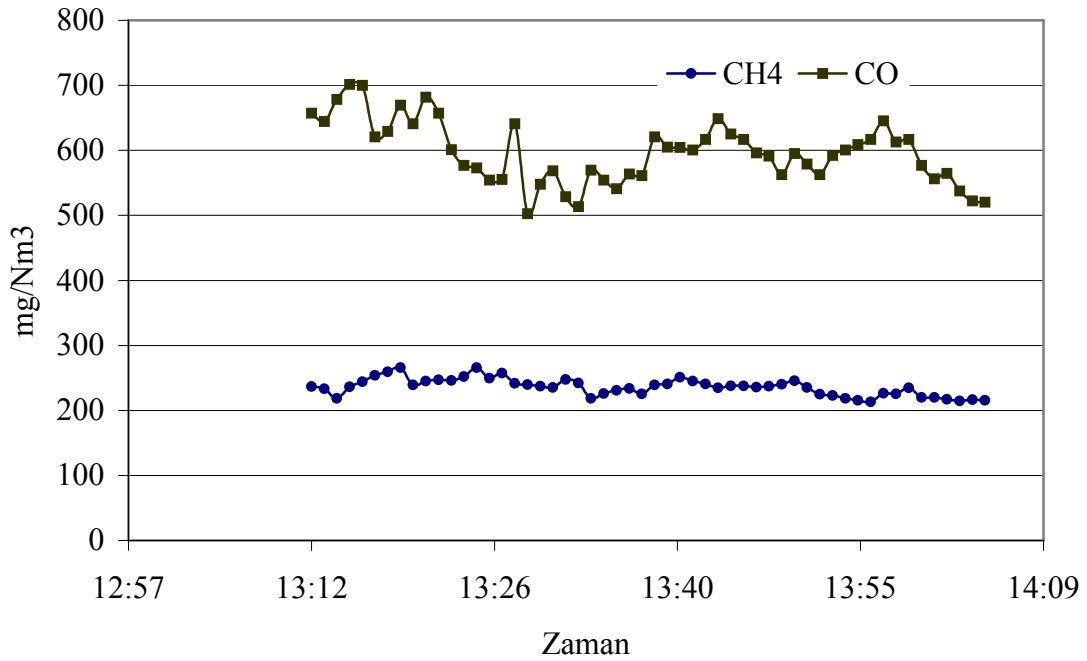
DeneySEL çalışmada yalnız başına petrokok, kömür ve petrokok kömür karışımları yakılmıştır. Petrokok, kömür ve petrokok kömür karışımlarının yakılması durumundaki deneySEL işletme parametreleri Tablo 4 de ve emisyon parametreleri Tablo 5 de verilmiştir.

Petrokokun akışkan yatakta yakılması ile elde edilen deney sonuçları, zamana bağlı olarak Şekil 3,4,5 de verilmiştir. Deneylerde petrokokun tutuşma sıcaklığı 460-490 °C olarak belirlenmiş olup yanma performansının, CO ve C_mH_n emisyonları dikkate alındığında özellikle %36 hava fazlalığında kabul edilebilir olduğu belirlenmiştir. Bu hava fazallık oranında yanma sonucu ortalama 491 ppm CO ve 340 ppm C_mH_n emisyonu ile karşılaşılmıştır. Yüksek kükürt içeriği nedeniyle baca gazında 12214 mg/Nm³ SO_2 emisyonu elde edilmiştir. Bu değer Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliğindeki kabul edilebilir sınır değerinin oldukça üzerindedir (HKKY, 1986).

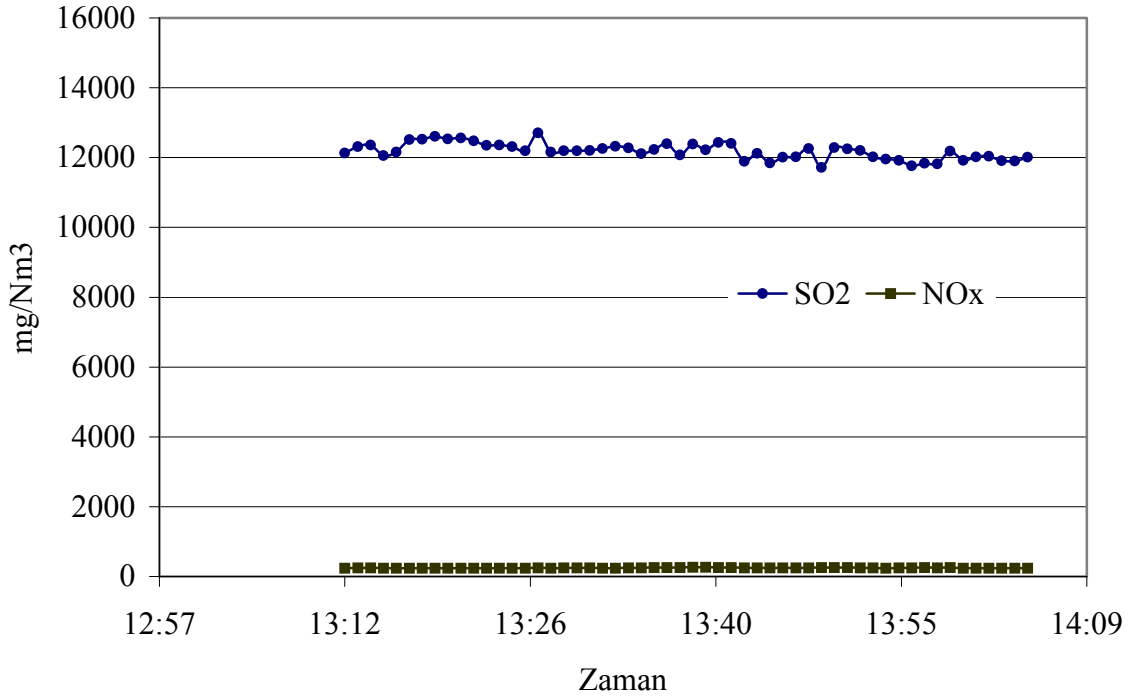
Petrokok yakılması durumunda yanma ve emisyon parametrelerinin zamanla değişimi incelendiğinde oldukça kararlı bir yanma elde edildiği anlaşılmaktadır (Şekil3-5).



Şekil 3. Petrokok yanmasında O₂, CO₂ ve hava fazlalık katsayısının zamanla değişimi



Şekil 4. Petrokok yanmasında C_mH_n (CH₄ eşdeğeri) ve CO emisyonlarının zamanla değişimi



Şekil 5. Petrokok yanmasında SO₂ ve NO_x emisyonlarının zamanla değişimi

Petrokok ve linyit karışımlarının yakıldığı deneylerdeki genel işletme değerleri Tablo 4 de ve emisyon parametreleri % 6 O₂ değeri referans olarak alınarak Tablo 5 de verilmektedir.

Tablo 4. Deneysel işletme parametreleri

Yakıt	T*	Yakıt oranı	Kapasite	G _s	U ₀
	°C	kg/saat	kW	kg/m ² -s	m/s
100 % Petrokok	870	10 P	97,0	15,1	2,86
25 % P; 75 % K	855	2,5 P+ 7,5 K	76,7	14,0	2,78
50 % P; 50 % K	873	5 P + 5 K	83,5	17,3	3,10
75 % P; 25 % K	882	7,5 P + 2,5 K	90,2	13,4	2,72
100 % Kömür	835	10 K	69,9	15,5	2,30

*Ortalama yatak sıcaklığı T1, T2, T3 ve T4 ün ortalamasıdır.

P : Petrokok, K : Kömür

Tablo 5. Emisyon parametreleri

Yakıtlar	O ₂ (%)	n (%)	CO (%)	CO ₂ (%)	C _m H _n (ppm)	NO _x (ppm)	SO ₂ (ppm)	CO (mg/Nm ³)	C _m H _n (mg/Nm ³)	NO _x (mg/Nm ³)	SO ₂ (mg/Nm ³)
100 %											
Petrokok	5,6	1,36	0,0491	12,9	340	188	4386	598	237	245	12214
%25 P+%75 K	6,2	1,42	0,0428	11,8	286	213	1774	542	207	289	5140
%50 P+%50 K	6,5	1,45	0,0446	11,5	304	210	2443	577	225	291	7225
%75 P+%25 K	6,0	1,40	0,0473	11,8	322	192	3471	591	230	257	9923
100 % Kömür	6,5	1,45	0,0340	11,2	263	235	882	440	194	326	2609

SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE ÖNERİLER

Genel olarak petrokokun içeriğindeki özellikle ağır metallere dolayı yakıt olmadığı ve ancak çimento ve kireç sanayisinde kullanılabilirliği kabul edilmektedir. Ancak özellikle kömür ile birlikte yakılması durumunda yanmadan kaynaklanan emisyonlar ve ısı performans parametreleri enerji üretiminde kullanılabileceğini göstermektedir. Bu çalışmada petrokokun yatakta kalan katılar veya baca gazları ile taşınan zararlı emisyonlar incelenmemiş olup sadece yakıt olarak incelendiğinde yanma performansı ve tutuşabilirliği deneysel olarak belirlenmiştir. İleriki çalışmalarda petrokok yakılması sonucu oluşan organik buharların baca gazındaki bileşimi ve ağır metallere küldeki konsantrasyonu incelenecektir. Santral yakıtı olarak petrol rafinasyonu atığı olarak ortaya çıkmakta olan bu yan ürün veya atığın, çevreye olan zararının azaltılarak termik santral kazanlarında hangi oranlarda yakılabileceği incelenmiştir. Bu çalışma ile başlatılan petrokokun daha verimli değerlendirilmesi konusu daha detaylı çalışmalar ile sürdürülecektir.

Tek başına petrokok ve kömür yakılması durumundaki işletme değerleri ve hesaplanan emisyon parametreleri Tablo 4 ve 5 de verilmiştir. Petrokoka belli oranlarda linyit kömürü ilave edilmesi ile yanma ve emisyon davranışında belirli bir iyileşme olduğu görülmektedir. Karışımdaki kömür oranının artışı ile belli oranlarda CO ve C_mH_n emisyonlarında azalmalar elde edilmiştir. Tek başına petrokok yakılmasında kömür yakılmasına kıyasla daha yüksek emisyonlarla karşılaşmıştır. Kömür ile yapılan karışımdaki kükürt oranının az oluşu nedeniyle elde edilen SO₂ emisyonlarında yaklaşık %42 lik bir azalma görülmüştür.

Baca gazında ölçülen SO₂ emisyonları incelendiğinde, yatak malzemesi tarafından dikkat çekici bir tutulmanın olmadığı ve kireçtaşı veya benzer adsorbentlerin kullanılması gerektiği anlaşılmaktadır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından desteklenen BAP MMF 06/2003-38 kod nolu proje kapsamında gerçekleştirilmiştir.

KAYNAKLAR

Durmaz A., Topal H., Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi, MMF 06/2003-38, Ankara, 2003

Esen Bolat, Karbon İçeren Diğer Önemli Enerji Kaynakları, Bölüm 40, Kömür; Özellikleri, Teknolojisi ve Çevre İlişkileri, ed. Kural O., 709-724, 1998

Bayram A., Müezzinoğlu A., Seyfioğlu R., Presence and control of polycyclic aromatic hydrocarbons in petroleum coke drying and calcination plants, *Fuel Processing Technology*, 60, 111-118, 1999

Topal H., Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi, MMF 06/2002-32, Ankara, 2002

Çevre Bakanlığı, Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliği, Ankara. (2 Kasım 1986 gün ve 19269 sayılı Resmi Gazetede yayımlanarak yürürlüğe girmiştir.), 1986