

## PRİNANIN YÜKSEK-KÜKÜRTLÜ KÖMÜRLE BİRLİKTE DOLAŞIMLI AKIŞKAN YATAKTA YAKILMASI, BİYOKÜTLE- KÜKÜRT ETKİLEŞİMİNİN TOPAKLAŞMAYA ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Murat VAROL<sup>1(\*)</sup>, Aysel T. ATIMTAY<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Akdeniz Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 07058, Antalya

<sup>2</sup>Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 06800 Ankara

### ÖZET

Bu çalışmada prina, yüksek-kükürlü bir kömür ile birlikte dolaşimli akışkan yatakta yakılmış, emisyon karakteristiği ve biyokütle-kükürt etkileşiminin kül kompozisyonuna ve topaklaşmaya olan etkisi incelenmiştir. Biyokütle olarak prina, yüksek alkali içeriği (külünde ağırlıkça %50 K<sub>2</sub>O (kuru bazda)) nedeniyle seçilmiştir. Deneylerde, kömür olarak Bursa-Orhaneli linyiti kullanılmıştır. Çalışma kapsamında yapılan deneyler, ağırlıkça %50 prina içeren Bursa-Orhaneli+prina karışımlarının kireçtaşı ile ve kireçtaşı olmadan yakılmasını kapsamaktadır. Deneyler süresince O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, NO ve SO<sub>2</sub> emisyonları ABB-AO 2000 baca gazı emisyon ölçüm cihazı ile ölçülmüş ve CO, NO ve SO<sub>2</sub> emisyonları Türk Yönetmeliği'ndeki sınır değerler ile karşılaştırılmıştır. Deneyler sonunda dip külünden, siklonda ve torbalı filtrede tutulan küllerden alınan kül numuneleri XRF ve XRD analizlerine tabi tutulmuştur.

CO emisyonları, yakıt karışımları için belirlenen yönetmelik limit değerlerinin altında ölçülmüştür. NO emisyonları, Bursa-Orhaneli+prina yakıt karışımının kireçtaşı ilavesi olmadan yakılması deneyi hariç limit değerlerin altındadır. SO<sub>2</sub> emisyonları ise, kireçtaşının kullanıldığı deneylerde limit değerlerin altına kolaylıkla indirilmiştir. Çalışma sonuçları, birlikte yakma deneyleri için SiO<sub>2</sub>, CaO ve SO<sub>3</sub> oksitlerinin yatak külünde görülen başlıca oksitler olduğunu göstermiştir. Bursa-Orhaneli+prina karışımından elde edilen dip külünde MgO fazladır. Yakıt karışımlarına kireçtaşı ilavesiyle dip külünde görülen CaO miktarı artmıştır. Kireçtaşının olmadığı deneylerde Potasyum (K), Arkanit (Arcanite) formunda iken kireçtaşının yakıt karışımına ilavesiyle birlikte K, Potasyum Kalsiyum Sülfat formunda görülmüştür. Çalışma sonuçları göstermiştir ki yüksek alkali içeriğine sahip prinanın kükürt içeriği yüksek linyitlerle birlikte yakılması Potasyum Silikat oluşumunu engellemiş ve akabinde dip külünün topaklaşmasına mani olmuştur.

### ABSTRACT

In this study, olive cake was co-combusted with a high-sulfur lignite in a circulating fluidized bed combustor, emission characteristics and the effect of biomass-sulfur interaction on ash composition and agglomeration were investigated. Olive cake was selected due to its high alkaline content (50% K<sub>2</sub>O, by weight ash (dry basis)). In co-combustion tests, Bursa-Orhaneli lignite was used. The experiments included co-combustion of Bursa-Orhaneli lignite

\* mvarol@akdeniz.edu.tr

and olive cake mixture containing 50% olive cake by weight with and without limestone. During the tests, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, NO and SO<sub>2</sub> emissions were measured with ABB AO 2000-flue gas analyzer. CO, NO and SO<sub>2</sub> emissions were compared to the emission limits in Turkish Regulation. At the end of the tests, the ash samples taken from the bottom ash, the ashes kept in the cyclone and bag filters were subjected to XRF and XRD analyses.

CO emissions for fuel mixtures were measured below the limit. NO emissions was below the limit except the co-combustion test of Bursa-Orhaneli+olive cake mixture without limestone. SO<sub>2</sub> emissions were easily reduced below the limit value for the test limestone was used. The results of the study indicated that SiO<sub>2</sub>, CaO and SO<sub>3</sub> were the major oxides detected in the bottom ash for co-combustion tests. MgO was high in the bottom ash for Bursa-Orhaneli+olive cake mixture. The amount of CaO in the bottom ash increased with the addition of limestone to fuel mixture. With the addition of limestone to the fuel mixture, Potassium (K) was transferred from Arcanite phase to Potassium Calcium Sulfate phase. It was showed that co-combustion of olive cake with a high-sulfur lignite hindered the formation of Potassium Silicates and subsequently prevented agglomeration of the bottom ash.

## ANAHTAR SÖZCÜKLER

Birlikte-yakma, Dolaşımli akışkan yatak, Prina, Yüksek-kükürtlü kömür, Topaklaşma.

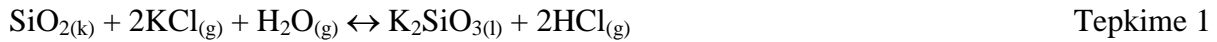
## 1. GİRİŞ

Kömür ve biyokütle gibi yerli enerji kaynaklarının enerji üretiminde kullanılması enerji çeşitliliğini arttırmak, enerji ithalatını ve enerjide dışa bağımlılığı azaltmak açısından hayati bir öneme sahiptir. Biyokütle kaynaklarının mevsimsel oluşu ve depolama problemleri ya da Türk linyitlerinin yüksek nem, kül ve kükürt içermesi, düşük ısıl değerlere sahip olması bu tür yakıtların uygun, çevreyle dost ve gelişmiş teknolojiler ile yüksek verim elde edecek şekilde değerlendirilmesini zorunlu kılmaktadır. Gelişmiş yanma teknolojileri arasında akışkan yatak teknolojisi, farklı yakıtları daha yüksek verim ile tek bir yakıcıda yakabiliyor olması nedeniyle diğer yanma teknolojilerinden ayrılmaktadır (Basu, 2006; Loo ve Koppejan, 2008). Yakıt esnekliğinin yanı sıra, akışkan yatak teknolojisi yüksek ısı transfer hızları, üretilen birim enerji başına ihtiyaç duyulan ısı değiştirici yüzeyinin az olması gibi avantajlarıyla pulverize kömür yakma teknolojisine üstünlük sağlamaktadır. Yakıcıya kireçtaşı ilavesiyle yerinde SO<sub>2</sub> tutma, düşük işletme sıcaklıkları nedeniyle termal NO<sub>x</sub> oluşumunun önlenmesi teknolojinin diğer avantajlarından (Hupa, 2008). Biyokütle kaynaklarının kömürlerle birlikte akışkan yatak yakma sistemlerinde değerlendirilmesinin çevresel ve ekonomik getirileri vardır. Enerji eldesinde kömürün yerini biyokütle kaynakları aldıkça, kömür madenciliği sektöründeki maliyetler azalacaktır. Biyokütle, büyüme evresinde, bünyesinde tuttuğu karbonu atmosferden CO<sub>2</sub> gazı halinde aldığı ve yakılması esnasında da bu karbonu tekrar CO<sub>2</sub> emisyonu olarak atmosfere verdiği için CO<sub>2</sub> emisyonu açısından “nötr yakıt” olarak tanımlanmaktadır. Biyokütle kaynaklarının enerji eldesinde daha çok kullanılması hem ülke bazında hem de küresel bazda CO<sub>2</sub> emisyonlarının azalmasına ciddi katkı sağlayabilir. Fakat biyokütle kaynaklarının enerji eldesi amacıyla yakılması sırasında, biyokütlelerin farklı kül özelliklerinden dolayı çeşitli işletme problemleri ile karşılaşmaktadır. Külünde yüksek oranda alkali metal içeren biyokütlelerin akışkan yatak yakma sistemlerinde yakılması esnasında yatak malzemesinin topaklaşması en yaygın olarak görülen işletme problemidir.

Farklı özelliklere sahip yakıtların bir yakıcıda birlikte yakılmaları, yakıt külleri arasındaki etkileşim nedeniyle öngörülemeyen problemlere neden olabilir (Hupa, 2005).

Yatak malzemesinin topaklaşması (agglomeration) akışkan yatak yakma sistemlerinde görülen başlıca problemlerden biridir. Gerekli önlemler alınmadığı takdirde, yakıcı içerisindeki yatak malzemesi akışkan özelliğini kaybedebilir ve sistem tamamen çalışamaz hale gelebilir. Literatürde bu konu üzerine çeşitli çalışmalar yürütülmüştür. Biyokütlenin akışkan yatak yakma sistemlerinde gerek tek başlarına gerekse kömür ile birlikte yakılmasıyla birlikte topaklaşma problemi ciddi bir hal almış ve bu problemin çözülmesi üzerine birçok çalışmanın yapıldığı görülmüştür (Zevenhoven-Onderwater vd., 2000; Arvelakis vd., 2001; Robinson vd., 2002; Arvelakis vd., 2003; Lin vd., 2003; Fernández Llorente ve Carrasco García, 2005; Zheng vd., 2007; Vamvuka vd., 2008; Toscano ve Corinaldesi, 2010; Yang vd., 2011; Silvennoinen ve Hedman, 2013).

Akışkan yatak yakma sisteminde enerji elde etmek amacıyla kullanılan biyokütlenin yüksek miktarda potasyum (K) ve sodyum (Na) gibi alkali metaller içeriyor olması topaklaşmanın gerçekleşmesinde önemli rol oynamaktadır (Silvennoinen ve Hedman, 2013; Hupa, 2012). Alkali metaller 700°C -900°C gibi yüksek sıcaklıklarda – ki bu sıcaklıklar akışkan yatak yakma sistemlerinin çalışma sıcaklıklarıdır- yatak malzemesi (silika kumu) ile tepkimeye girerek erime noktası düşük bileşikler oluşturmaktadır (Valmari vd., 1999; Scala ve Chirone, 2006; Scala ve Chirone, 2008; Lokare, 2008). Akışkan yatak yakma sistemlerinde yakıt malzemesi olarak yüksek ısı kapasitesi nedeniyle yaygın olarak silika kumu kullanılmaktadır. Fakat silika, aynı zamanda, düşük erime noktasına sahip silikat bileşiklerinin oluşmasının da başlıca nedenidir. Örneğin biyokütle yüksek oranda K içeriyorsa, K yanma esnasında kolaylıkla buharlaşır ve potasyum klorür (KCl) ya da potasyum hidroksit (KOH) gibi gazlara dönüşür. Bu gazlar, yatak içerisindeki silika (Si) ile tepkimeye girer ve alkali silikatları oluşturur (Hupa, 2012). Alkali silikatlar yatak içerisindeki parçacıklar üzerinde erimiş bir tabaka oluşturarak parçacıkların birbirlerine yapışmasına ve uzun süreli işletme şartlarında sistemin tamamen çalışamaz hale gelmesine neden olabilir (Scala ve Chirone, 2008). Silikat oluşum mekanizması tam olarak anlaşılmamakla birlikte, aşağıdaki tepkimenin olası olduğu belirtilmektedir (Hupa, 2012). Tepkime 1 kuvars (SiO<sub>2</sub>) ile KCl gazı arasındaki katı-gaz tepkimesidir.

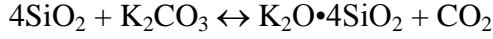


Eğer ortamda yeterli miktarda klorür (Cl) yoksa, kuvars, KOH gibi alkali gazlarla aşağıdaki Tepkime 2 gereği tepkimeye girebilir (Hupa, 2012).



Yüksek miktarda K ve Na içeren biokütlenin yakılmasında aşağıdaki iki tepkime (Tepkime 3 ve Tepkime 4) de etkili olabilir. Çoğunlukla SiO<sub>2</sub> içeren kuvarsın erime noktası sıcaklığı 1450°C civarındadır (Lin vd., 1997). SiO<sub>2</sub>, biyokütle külündeki alkali oksitler veya tuzlarla tepkimeye girerek, erime noktası sıcaklığı daha düşük bileşikler oluşturabilir. Tepkime 3'deki Na<sub>2</sub>O•2SiO<sub>2</sub> bileşiğinin erime noktası sıcaklığı 874°C iken Tepkime 4'deki K<sub>2</sub>O•4SiO<sub>2</sub> bileşiğinin erime noktası sıcaklığı 764°C'dir (Grubor vd., 1995; Morey, 1931).





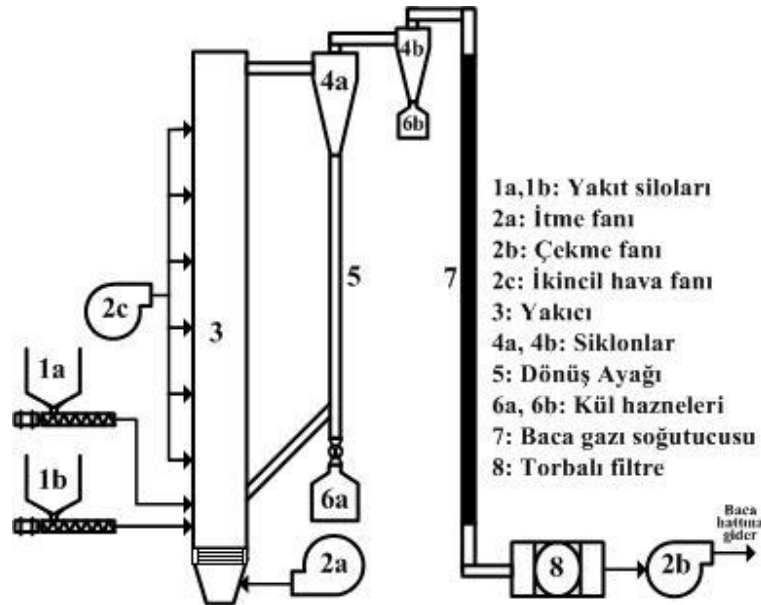
Tepkime 4

Topaklaşma gibi kül kaynaklı işletme problemlerinin mekanizmaları tam olarak belirlenememiştir ve bu konu üzerine daha fazla sayıda çalışma yapılmasına ihtiyaç vardır. Alkali içeren biyokütlelerin kükürt oranı yüksek kömürler ile birlikte yakılması topaklaşma problemine bir çözüm olabilir. Kömür bünyesindeki kükürt, biyokütle külündeki alkaliler ile tepkimeye girerek alkali sülfatları oluşturabilir ve böylece düşük erime sıcaklığına sahip bileşiklerin oluşmasına engel olabilir. Bu çalışmada, Prina gibi alkali içeriği (özellikle K) yüksek bir biyokütle yüksek kükürt içeriğine sahip bir Türk linyiti (Bursa-Orhaneli) ile birlikte laboratuvar ölçekli bir dolaşimli akışkan yataкта yakılması ve kükürt içeriğinin kül kompozisyonuna etkisi incelenmiştir. Ayrıca, baca gazı emisyonları Endüstriyel Kaynaklı Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği'nde (HKKY, 2009) belirlenen limit değerler ile karşılaştırılmıştır.

## 2. MATERYAL VE METOD

### 2.1. Deney düzeneği

Yakma deneylerinin yapıldığı laboratuvar ölçekli dolaşimli akışkan yatağın ısı gücü 30 kW'dır. Deney düzeneği, bir dolaşimli akışkan yatak yakıcı, yakıt besleme sistemi, elektrikli ısıtıcılar ve iki siklondan oluşmaktadır. Yakıcı 6 m yüksekliğe ve 108 mm iç çapa sahiptir ve 8 modülden oluşmaktadır. Yakıcı boyunca altı adet elektrikli ısıtıcı mevcuttur. Yakıtın sisteme beslenmesinden sonra istenilen yatak sıcaklığına erişilince elektrikli ısıtıcılar kapatılmaktadır. Sisteme alt taraftan beslenen akışkanlaştırma havası altı adet ısıtıcı tarafından ısıtılmaktadır. Bu hava aynı zamanda yanma için gerekli havadır. Sıcaklıklar yakıcı kolon boyunca belirli yüksekliklere yerleştirilen ısı ölçerler ile ölçülmektedir. Yanma deneyleri sırasında yanma sıcaklığı 850°C'de tutulmaktadır. Deneyler sırasında, CO, SO<sub>2</sub>, NO ve O<sub>2</sub> emisyonları ABB-AO 2000 baca gazı analizörü ile sürekli olarak ölçülmektedir. Şekil 1'de deney düzeneği gösterilmektedir.



Şekil 1. Laboratuvar ölçekli deney düzeneğinin şematik gösterimi

Yakma deneyleri, ağırlıkça %50 prina içeren Bursa-Orhaneli linyiti ve prina karışımlarının kireçtaşı ve kireçtaşı olmadan birlikte yakılmalarını içermektedir. Deneylerde kireçtaşı olarak Çanakkale-Çan kireçtaşı kullanılmıştır. Kireçtaşı, kireçtaşının ilave edildiği deneyde Ca/St<sub>toplam</sub> oranı 2 olacak şekilde yakıt karışımına ilave edilmiştir.

## 2.2. Yakıt karakterizasyonu

Bursa-Orhaneli linyiti, Denizli-Kale linyiti ve prina'nın yaklaşık ve elementel analiz sonuçları Tablo 1'de verilmiştir.

**Tablo 1.** Yakıtların yaklaşık ve tam analizleri

Yaklaşık Analiz	SK	UM	Kül	Nem	ÜİD	AİD	
	%, ağırlıkça				kcal/kg		
Bursa-Orhaneli Linyiti	32,18	34,50	9,69	23,63	4469	4161	
Prina	16,31	67,25	7,00	9,44	4592	4269	
Tam Analiz	C	H	N	O	S <sub>vanar</sub>	S <sub>toplam</sub>	Kül
Bursa/Orhaneli Linyiti	68,48	4,56	1,51	11,53	1,23	2,52	12,69
Prina	54,23	5,46	1,38	30,59	0,61	0,78	7,73

SK: Sabit Karbon, UM: Uçucu Madde, ÜİD: Üst Isıl Değer, AİD: Alt Isıl Değer

## 2.3. Kül analizleri

Bursa-Orhaneli linyiti ve prina yakıtlarından alınan numuneler ASTM standartlarına (Bursa-Orhaneli linyiti için; ASTM D1374-04 Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal for coal samples, Prina için; ASTM E1755-01 Standard Test Method for Ash in Biomass for biomass fuels) göre bir fırında yakılarak yakıtların külleri elde edilmiştir. Küller, elementel kompozisyonlarının belirlenmesi için XRF analizine tabi tutulmuştur. Yanma testleri sonunda, dip külü (DK), ikinci siklonda ve torbalı filtrede toplanan uçucu küller (sırasıyla, UK-S ve UK-TF) toplanmıştır. Küllerden alınan numuneler XRF ve XRD analizlerine tabi tutulmuştur. Kül numunelerinin XRF ve XRD analizleri TUBİTAK-MAM Malzeme Enstitüsü tarafından yapılmıştır.

## 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 3.1. Kül analizlerinin değerlendirilmesi

Bursa-Orhaneli linyiti+%50 prina yakıt karışımlarının kireçtaşı ilaveli ve ilavesiz olarak birlikte yakılmaları sonucu elde edilen dip külü (DK) ve uçucu küllerden (Uçucu Kül-Siklon: UK-S ve Uçucu Kül-Torbalı Filtre: UK-TF) alınan örneklerin XRF analiz sonuçları Tablo 2'de verilmiştir. ASTM standartlarına göre elde edilen yakıt küllerinin XRF sonuçları da Tablo 2'de sunulmuştur.



**Tablo 2.** Bursa-Orhaneli ve prina yakıt karışımlarının yakılmasında elde edilen küllerin ve yakıt küllerinin XRF analiz sonuçları

	Prina külü*	Bursa-Orhaneli linyiti+%50 prina				Bursa-Orhaneli linyiti+%50 prina (kireçtaşı ilaveli)			
		Bursa-Orhaneli külü*	DK	UK-S	UK-TF	Bursa-Orhaneli külü*	DK	UK-S	UK-TF
		(%ağırlıkça)	(% ağırlıkça)				(%ağırlıkça)		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,04	10,14	2,73	7,33	7,15	6,80	1,73	6,51	6,05
CaO	20,38	19,73	10,47	22,63	24,53	16,83	35,48	29,99	31,95
Cl	2,19	0,00	0,00	0,13	0,24	0,00	0,02	0,28	0,88
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,12	0,06	0,17	0,06	0,02	0,11	0,18	0,04	0,02
CuO	0,08	0,22	0,07	0,08	0,09	0,01	0,05	0,11	0,09
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,16	9,97	5,88	9,43	10,16	10,11	3,43	10,56	9,60
K <sub>2</sub> O	49,26	0,58	4,44	5,15	9,72	0,28	4,23	5,86	9,89
MgO	2,95	7,87	11,20	4,68	5,28	9,72	5,46	4,84	4,81
MnO <sub>2</sub>	0,16	0,15	0,10	0,20	0,30	0,15	0,08	0,16	0,24
Na <sub>2</sub> O	0,49	0,27	0,11	0,18	0,35	0,13	0,07	0,15	0,36
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3,57	0,22	0,30	1,75	1,27	0,16	0,30	1,53	1,33
SO <sub>3</sub>	4,34	29,33	8,12	13,60	24,93	29,59	26,37	17,99	23,33
SiO <sub>2</sub>	7,48	20,82	55,96	34,21	15,27	25,66	22,35	21,37	10,89

DK: Dip Külü, UK-S: Uçucu Kül-Siklon, UK-TF: Uçucu Kül-Torbalı Filtre

\*yakıtlardan (ASTM standartlarına göre) elde edilen küllerin XRF analiz sonuçlarını temsil eder.

Tablo 2'den de görüldüğü gibi, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO ve SiO<sub>2</sub> Bursa-Orhaneli linyiti külünde belirlenen başlıca oksitlerdir. Prina külünde ise K<sub>2</sub>O, CaO ve SiO<sub>2</sub> metal oksitleri daha baskındır. Yakıt karışımına kireçtaşının ilavesiyle, dip külündeki CaO içeriği %10,5'dan %35,5'a kadar çıkmıştır. XRF analizinde belirlenen elementlerin hangi fazlarda bulduklarının tespit etmek için her bir kül numunesi XRD analizine tabi tutulmuştur. XRD sonuçları Tablo 3'te verilmiştir. Bursa-Orhaneli linyiti külünün büyük bir miktarını Anhidrit (Anhydrite, CaSO<sub>4</sub>) oluşturmaktadır. Bursa-Orhaneli linyiti külünün XRF sonuçlarında görülen Ca ve S elementlerinin büyük oranda CaSO<sub>4</sub> formunda olduklarını göstermektedir. Si ve Fe elementleri ise sırasıyla SiO<sub>2</sub> ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formundadır. Prina külündeki başlıca element olan potasyum (K), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.1,5H<sub>2</sub>O (Potasyum Karbonat Hidrat; Potasyum Carbonate Hydrate) ve K<sub>2</sub>Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Fairchildite) formundadır. Küçük bir miktarı ise K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Arkanit; Arcanite) bünyesinde. XRF analizinde görülen %2,2'lik Cl elementi ise KCl (Syvite) fazında bulunmaktadır.

**Tablo 3.** Bursa-Orhaneli ve prina yakıt karışımlarının yakılmasında elde edilen küllerin ve yakıt küllerinin XRD analiz sonuçları

	Prina külü	Bursa-Orhaneli külü	DK	UK-S	UK-TF	DK	UK-S	UK-TF
	(% ağırlıkça)		(% ağırlıkça)			(% ağırlıkça)		
Kuvars (Quartz), SiO <sub>2</sub>	2,7	24,1	√	73,7	23,6	24,5	47,6	8,1
Kalsit (Calcite), CaCO <sub>3</sub>	9,9	2,2				3,3	9,1	6,2
Kireç (Lime), CaO			√	4,4	5,4	18,4	7,9	12,1
Anhidrit (Anhydrite), CaSO <sub>4</sub>		61,3	√	4	16	18,7	10,6	17,3
Hematit (Hematite), Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		12,4		17,9	21,9		12,4	21,2
Arkanit (Arcanite), K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9,3		√		17,5			12,1
Potasyum Kalsiyum Sülfat (Potassium Calcium Sulfate), K <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>					15,6	21,8	12,4	23
Fairchildit (Fairchildite), K <sub>2</sub> Ca(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	35,8							
Potasyum Karbonat Hidrat (Potassium Carbonate Hydrate), K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·1,5H <sub>2</sub> O	28							
Sylvite, KCl	4,4							
Forsterit (Forsterite), Mg <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> )			√			13,4		

DK: Dip Külü, UK-S: Uçucu Kül-Siklon, UK-TF: Uçucu Kül-Torbalı Filtre

√: Fazın tespit edildiğini fakat miktarının belirlenemediğini ifade eder.

Bursa-Orhaneli linyiti ve prina karışımının yakıldığı deneyde elde edilen dip külünde Kuvars, Kireç, Anhidrit, Arkanit ve Forsterit gibi fazlar tespit edilmiştir. Fakat bu fazların kül numunesi içindeki yüzdeleri Rietveld metoduyla belirlenememiştir. Yatak malzemesi olarak da kullanılan Kuvars (kum) dip külünde en baskın faz olarak görülmektedir. Aynı şekilde, Kuvars siklon uçucu külünde de en baskın fazdır. Bursa-Orhaneli+prina yakıt karışımı için dip külünde Arkanit formunda bulunan Potasyum elementi, yakıt karışımına kireçtaşı ilavesiyle birlikte Potasyum Kalsiyum Sülfat formunda görülmektedir. Yakıt karışımına kireçtaşı ilavesi, dip külündeki Potasyum elementini Arkanit formundan Potasyum Kalsiyum Sülfat formuna transfer etmiş olabilir. Potasyum içeren fazlar torbalı filtrede toplanan uçucu küllerde de görülmüştür. Torbalı filtre uçucu külünde görülen potasyum tuzları (Arkanit ve Potasyum Kalsiyum Sülfat), potasyumun gaz fazında sistemi terk ettiğinin, torbalı filtrede sıcaklığın 200°C'nin altında olması nedeniyle torbalı filtrede yoğunlaşarak potasyum tuzlarına dönüştüğünün ve burada tutulduğunun bir göstergesi olabilir.

Yatak malzemesinin topaklaşması için başlıca iki önemli parametre vardır. Bunlar: işletme sıcaklığı ve yakıt külü kompozisyonudur. İşletme sıcaklığının, yakıt külünün erime sıcaklığından yüksek olduğu durumlarda yatak malzemesinin topaklaşma ihtimali yüksektir.

Deneylerde ölçülen ortalama işletme sıcaklığı 850°C'dir. Bu sıcaklık, prinanın ilk deformasyon sıcaklığından (1121°C) daha düşüktür. Kömürün ilk deformasyon sıcaklığı ise 1230°C'nin üzerindedir. Bu nedenle, yakma deneyleri süresince topaklaşma riski oldukça düşüktür.

Yakıt bünyesindeki Potasyum, yanma esnasında kolaylıkla uçucu faza geçip Potasyum Klorür (KCl) ya da Potasyum hidroksit (KOH) gibi gazlara dönüşebilir. Bu gazlar, yatak malzemesindeki Si ile tepkimeye girerek erime sıcaklıkları 930-980°C aralığında olan alkali silikatları oluşturabilir (Hupa, 2008). Yüksek kükürlü linyitlerin, prina gibi yüksek alkali içeren biyokütlerle birlikte kullanılması -linyit bünyesindeki kükürdün alkali oksitlerle tepkimeye girerek alkali sülfatları oluşturması nedeniyle- topaklaşma riskini minimuma indirebilir. Biyokütleden gelen alkalilerin, alkali sülfat formunda bulunmasıyla alkali silikat oluşumu engellenebilir. Bursa-Orhaneli linyitinin kuru bazda ağırlıkça %2,52 kükürt içeriğinin yatak malzemesinin topaklaşmasının engellenmesi bakımından yeterli görünmektedir.

Prina, yüksek K<sub>2</sub>O içeriği sebebiyle, uzun süreli deneylerde yakıcı içerisinde yatak malzemesinin topaklaşmasına neden olabilir. Fakat 25 ile 50 saatlik uzun süreli yakma deneylerinde topaklaşma görülmemiştir. Bu da, topaklaşmaya neden olan potasyum silikat (K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) gibi erime sıcaklığı düşük bileşiklerin deneyler süresince oluşmadığını göstermektedir (bakınız Tablo 3). Bu durum, linyit içerisindeki kükürdün prinadan gelen potasyum ile tepkimeye girerek Arkanit ve Potasyum Kalsiyum Sülfat gibi bileşikler oluşturması ile açıklanabilir. Diğer bir taraftan, Si elementinin önemli bir bölümü Forsterit (Mg<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)) fazında bulunmaktadır. Bu nedenle, K ve Si elementlerinin alkali silikat oluşturmak için bir araya gelme ihtimalleri oldukça düşüktür. Yakıt küllerinde bulunan MgO (Bursa-Orhaneli külü için 7,9-9,7% ve prina külü için 2,9%; (bakınız Tablo 2) deneyler süresince topaklaşma görülmemiş olmasının bir diğer nedeni olabilir.

### 3.2. Emisyonlar

Yakma deneyleri boyunca kullanılan yakıt besleme miktarları, hava fazlalık katsayısı ( $\lambda$ ), termik güç ve yakıcı içerisindeki gaz hızı gibi işletme parametreleri Tablo 4'de verilmiştir.

**Tablo 4.** Yakma deneyleri işletme parametreleri aralıkları

Yakıt	Yakıt besleme miktarı kg/saat	$\lambda$	P <sub>t</sub> <sup>a</sup> kW	U <sub>o</sub> <sup>b</sup> m/s
Bursa-Orhaneli+%50 Prina	4,6-6,1	1,16-1,49	23-31	3,6-4,1
Bursa-Orhaneli+%50 Prina (kireçtaşı ilaveli)	4,9-6,1	1,12-1,48	25-31	3,4-3,6

<sup>a</sup>P<sub>t</sub>: Termik güç; <sup>b</sup>U<sub>o</sub>: Yakıcı içerisindeki gaz hızı

Yakma deneylerinde belirlenen optimum hava fazlalık katsayısı ve buna karşılık gelen işletme parametreleri ve baca gazında ölçülen CO, NO ve SO<sub>2</sub> emisyonları Tablo 5'te verilmiştir. NO emisyonlarını, sistem ikincil hava ilavesiyle düşürmek mümkün olduğundan, CO emisyonlarının en düşük olduğu işletme şartı optimum  $\lambda$  olarak belirlenmiştir. Deneylerde ikincil hava kullanılmamıştır.



**Tablo 5.** Yakma deneylerinde belirlenen optimum hava fazlalık katsayısı ve buna karşılık gelen işletme parametreleri ve baca gazı emisyonları

Yakıt	Optimum $\lambda$	$P_t$ kW	$U_o$ m/s	$CO^a$ mg/Nm <sup>3</sup>	$NO^a$ mg/Nm <sup>3</sup>	$SO_2^a$ mg/Nm <sup>3</sup>
Bursa-Orhaneli+%50 Prina	1,34	30	4,0	298±53	399±7	1507±24
Bursa-Orhaneli+%50 Prina (kireçtaşı ilaveli)	1,48	25	3,4	331±8	508±9	307±56

<sup>a</sup>Emisyonlar kuru bazda %6 O<sub>2</sub> referans alınarak hesaplanmıştır.

Optimum  $\lambda$  için elde edilen CO, NO, ve SO<sub>2</sub> emisyonları, Yönetmelikteki (HKKY, 2009) emisyon limit değerleri ile mukayese edilmiştir. Sonuçlar Tablo 6'da verilmiştir. Emisyon limiti altında kalan ölçüm değeri açık gri ile, limit üzerinde kalan ölçüm değeri ise koyu gri ile belirtilmiştir.

Tablo 6 incelendiğinde, CO emisyonlarının her iki deney için de limit değerinin altında olduğu görülmektedir. Bursa-Orhaneli+%50 prina yakıt karışımına kireçtaşı ilave edildiğinde CO emisyonu bir miktar artmıştır. Hava fazlalık katsayısının 1,48 olduğu durum, CO emisyonunun en düşük olduğu durumdur. Fakat bu işletme şartında, NO emisyonu (508 mg/Nm<sup>3</sup>) limit değerinin (457 mg/Nm<sup>3</sup>) üzerinde ölçülmüştür. SO<sub>2</sub> emisyonu, Bursa-Orhaneli+%50 prina yakıt karışımı için limit değerinin (1070 mg/Nm<sup>3</sup>) üzerindedir. Yakıt karışımına kireçtaşı ilavesiyle SO<sub>2</sub> emisyonu limit değerinin altına çekilmiştir.

**Tablo 6.** Optimum hava fazlalık katsayısına karşılık gelen baca gazı emisyonları ve emisyonların yönetmelik limit değerleri ile karşılaştırılması

Yakıt	CO (mg/Nm <sup>3</sup> )		NO (mg/Nm <sup>3</sup> )		SO <sub>x</sub> as SO <sub>2</sub> (mg/Nm <sup>3</sup> )	
	ölçülen	limit	ölçülen	limit	ölçülen	limit
Bursa-Orhaneli+%50 Prina	298±53	334	399±7	458	1507±24	1070
Bursa-Orhaneli+%50 Prina (kireçtaşı ilaveli)	331±8	337	508±9	457	307±56	1051

<sup>a</sup>≥50 MW(emisyon limiti 800 mg/Nm<sup>3</sup> NO<sub>x</sub> (NO<sub>2</sub> cinsinden); <sup>b</sup><100 MW<sub>t</sub>; termik gücü 100-300 MW<sub>t</sub> olan güç santralleri için limit 1300 mg/Nm<sup>3</sup>, ≥300 MW<sub>t</sub> olan için ise 1000 mg/Nm<sup>3</sup>'tür.

#### 4. SONUÇLAR

Prina gibi yüksek potasyum içeriğine sahip biyokütlelerin kükürlü linyitlerle birlikte yakılması yatak malzemesinin topaklaşması riskini azaltması bakımından oldukça avantajlıdır. Çalışma sonuçları, Bursa-Orhaneli ve prina'nın birlikte yakılma testlerinde potasyum elementinin dip külünde Arkanit formunda olduğunu göstermiştir. Bu durum, topaklaşmanın başlıca nedeni olan potasyum silikat oluşumunu engellemiştir. Bu nedenle, birlikte yakma testlerinde topaklaşma görülmemiştir. Yakıt karışımına kireçtaşı ilavesi potasyum elementinin dip külünde Arkanit fazından Potasyum Kalsiyum Sülfat fazına geçmesine neden olmuştur.

Ağırlıkça %50 prina içeren Bursa-Orhaneli linyiti ve prina karışımının (kireçtaşı ilaveli ve ilavesiz) yakıldığı uzun süreli yakma testlerinde CO emisyonları yönetmelikte belirlenen limit değerinin altında ölçülmüştür. CO emisyonunun en düşük olduğu şartlarda NO emisyonu kireçtaşının kullanıldığı yakma testinden emisyon limit değerinin üzerindedir. Yakıt karışımına kireçtaşı ile birlikte yakıldığında NO emisyonunu limit değerinin altına düşürmek için sisteme ikincil hava ilavesi gerekmektedir. SO<sub>2</sub> emisyonu, Bursa-Orhaneli+%50 prina yakıt karışımı için limit değerinin üzerindedir. Yakıt karışımına kireçtaşı ilavesiyle SO<sub>2</sub> emisyonu limit değerinin altına çekilmiştir.

## 5. TEŞEKKÜR

Bu çalışmaya KAMAG 105G023 no'lu proje kapsamında verilen destek nedeniyle TÜBİTAK'a teşekkür ederiz.

## KAYNAKLAR

Arvelakis S., Vourliotis P., Kakaras E., Koukios E. G. 2001. "Effect of leaching on the ash behavior of wheat straw and olive residue during fluidized bed combustion", Biomass and Bioenergy, 20, 459-470.

Arvelakis S., Gehrmann H., Beckmann M., Koukios E. G. 2003. "Agglomeration problems during fluidized bed gasification of olive-oil residue: evaluation of fractionation and leaching as pre-treatments", Fuel, 82, 1261-1270.

Basu, P. 2006. "Combustion and gasification in fluidized beds", Boca Raton: Taylor & Francis Group, LLC.

Fernández Llorente M. J., Carrasco García J. E. 2005. "Comparing methods for predicting the sintering of biomass ash in combustion", Fuel, 84, 1893-1900.

Grubor B. D., Oka S. N., Ilic M. S., Dakic D. V., Arsic B. T. 1995. "Biomass FBC combustion-bed agglomeration problems", Heinschel K. J. (editör), Proceedings of 13<sup>th</sup> International Conference on Fluidized Bed Combustion, s. 515-522, ASME, Orlando, FL, ABD.

HKKY, 2009. Sanayi Kaynaklı Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği Resmi Gazete No. 27277. Ankara: T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı.

Hupa M. 2005. "Interaction of fuels in co-firing in FBC", Fuel, 84,1312-1319.

Hupa, M., 2008. Ash Behavior in Fluidized Bed Combustion - Recent Research Highlights, in: 9<sup>th</sup> International Conference on Circulating Fluidized Bed. Hamburg.

Hupa M. 2012. "Ash-Related Issues in Fluidized-Bed Combustion of Biomasses: Recent Research Highlights", Energy & Fuels,26, 4-14.

Lin W., Krusholm G., Dam-Johansen K., Musahl E., Bank L. 1997. "Agglomeration phenomena in fluidized bed combustion of straw", Preto F. D. S.(editör), Proceedings of 14<sup>th</sup>

Intertanional Conference on Fluidized Bed Combustion, V1, s. 831-837, ASME, Vancouver, Canada.

Lin W., Dam-Johansen K., Frandsen F. 2003. “Agglomeration in bio-fuel fired fluidized bed combustors”, Chemical Engineering Journal, 96, 171-185.

Lokare S. S. 2008. “A Mechanistic Investigation of Ash Deposition in Pulverized-Coal and Biomass Combustion”, Doktora Tezi, Brigham Young University, Utah, ABD.

Loo, S. V., Koppejan J. (Editörler) 2008. “The Handbook of Biomass Combustion and Co-firing”, 2. Baskı. Londra: Earthscan.

Morey G. W. 1931. “Chemistry of the Silicates”, West C. J. (editör), Annual Survey of American Chemistry, National Academy of Sciences, New York, ABD.

Robinson A. L., Junker H., Baxter L. L. 2002. “Pilot-Scale Investigation of the Influence of Coal–Biomass Cofiring on Ash Deposition”, Energy & Fuels, 16, 343-355.

Scala F., Chirone R. 2006. “Characterization and Early Detection of Bed Agglomeration during the Fluidized Bed Combustion of Olive Husk”, Energy & Fuels, 20, 120-132.

Scala F., Chirone R. 2008. “An SEM/EDX study of bed agglomerates formed during fluidized bed combustion of three biomass fuels”, Biomass and Bioenergy, 32, 252-266.

Silvennoinen J., Hedman M. 2013. “Co-firing of agricultural fuels in a full-scale fluidized bed boiler”, Fuel Processing Technology, 105, 11-19.

Toscano G., Corinaldesi F. 2010. “Ash Fusibility Characteristics of Some Biomass Feedstocks and Examination of the Effects of Inorganic Additives”, Journal of Agricultural Engineering Research, 41, 13-19.

Valmari T., Lind T. M., Kauppinen E. I., Sfiris G., Nilsson K., Maenhaut W. 1999. “Field Study on Ash Behavior during Circulating Fluidized-Bed Combustion of Biomass. 1. Ash Formation”, Energy & Fuels, 13, 379-389.

Vamvuka D., Zografos D., Alevizos G. 2008. “Control methods for mitigating biomass ash-related problems in fluidized beds”, Bioresource Technology, 99, 3534-3544.

Yang T., Kai X., Sun Y., He Y., Li R. 2011. “The effect of coal sulfur on the behavior of alkali metals during co-firing biomass and coal”, Fuel, 90, 2454-2460.

Zevenhoven-Onderwater M., Blomquist J. P., Skrifvars B. J., Backman R., Hupa M. 2000. “The prediction of behaviour of ashes from five different solid fuels in fluidised bed combustion”, Fuel, 79, 1353-1361.

Zheng Y., Jensen P., Jensen A., Sander B., Junker H. 2007. “Ash transformation during co-firing coal and straw”, Fuel, 86, 1008-1020.