

TÜRK LİNYİTLERİNİN YANMA KİNETİĞİNİN OKSİYANMA KOŞULLARINDA TERMAL GRAVİMETRİ ANALİZ YÖNTEMİ İLE İNCELENMESİ

Sevil AVŞAROĞLU¹, Ramin BARZEGAR², Ahmet YOZGATLIGİL²,
Aysel T. ATİMTAY^{1(*)}

¹Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 06800 Ankara

²Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Makina Mühendisliği Bölümü, 06800 Ankara

ÖZET

Değişik özelliklere sahip iki Türk linyitinin, Orhaneli ve Soma, yanma ve oksiyanma özellikleri Termal Gravimetrik Analiz (TGA) yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Bu linyitlerin yanma kinetiği oksijenle zenginleştirilmiş hava (O₂/N₂) ve oksiyanma (O₂/CO₂) ortamlarında %21, %30 ve %40 oksijen içeren gazlarla ve değişik ısıtma hızlarında yapılan deneylerle araştırılmış ve kimyasal reaksiyon mekanizmaları tesbit edilmeye çalışılmıştır. Kinetik çalışmalar için kullanılan ısıtma hızları 5, 10, 15 ve 20° C/dak dır. Deneyler sırasında sıcaklık ve örnek ağırlıkları sürekli olarak ölçülmüş, bu değerler bir bilgisayar programı yardımı ile sürekli olarak kaydedilmiştir. Deneyler sonunda TGA ve DTG eğrileri elde edilmiştir. Aktivasyon enerjilerini hesaplamak için Flynn-Wall-Ozawa (FWO) ve Coats-Redfern (CR) yöntemleri kullanılmıştır. Her iki yöntemden elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Yanma reaksiyonları sırasında azot gazı yerine CO₂ nin kullanılması, yanma hızında bir miktar yavaşlamaya neden olmuştur. Yanma sırasında oksijen konsantrasyonunun artırılması ise yanmanın daha düşük sıcaklıklarda ve daha hızlı olmasına neden olmuştur. CR modeline göre elde edilen temel mekanizma, yanma reaksiyonunun O₂/ CO₂ ortamında olmasının birinci dereceden kimyasal reaksiyon özelliği taşıdığını göstermiştir. Ancak, bunun yanında başka mekanizmaların da olabileceği anlaşılmıştır.

ANAHTAR SÖZCÜKLER

Yanma, linyit kömürü, oksiyanma, oksiyanma kinetiği, TGA

ABSTRACT

Combustion and oxy-fuel combustion characteristics of two indigenous Turkish lignites having different properties have been investigated by using Thermal Gravimetry Analysis. Their combustion kinetics have been studied under oxygen enriched air (O₂/N₂) and oxy-fuel combustion (O₂/CO₂) conditions with 21, 30, 40% oxygen and with different heating rates. For kinetics studies, four different heating rates were considered; 5, 10, 15 and 20°C/min. The temperature and the sample weights were continuously recorded. The Flynn-Wall-Ozawa (FWO) and the Coats-Redfern (CR) methods were used to calculate the activation energies. The results of these two methods were compared. Replacing N₂ with CO₂ showed a slight delay in the combustion results. Increasing the oxygen concentrations, resulted in a shift in combustion profiles to lower temperatures and increased the rate of weight loss. The CR results showed that the main mechanism

(*)ayselatimtay@gmail.com

in coal combustion is the first order chemical reaction mechanism but different mechanisms were also observed.

KEYWORDS

Combustion, lignite coals, oxycombustion, kinetics of oxycombustion, TGA

1. GİRİŞ

Ülkemiz petrol ve doğal gaz bakımından büyük oranda dışa bağımlıdır. Her yıl kullanılan birincil enerjinin yaklaşık %72' si yurt dışından ithal edilmektedir. Yerli enerji kaynaklarımızdan olan linyitlerimiz ise mevcut eski santrallerde düşük verim (%22-25) ve yüksek emisyonlarla yakılmaktadır. Bu tip düşük kaliteli yakıtların daha verimli ve daha temiz bir şekilde kullanılmasına yönelik yoğun bir Ar-Ge ve teknoloji uygulama çalışmaları sürdürülmektedir. Öte yandan küresel ısınmaya yol açan sera gazları; esas olarak, fosil yakıtların yakılmasından kaynaklanmaktadır. Sera gazlarının atmosferdeki konsantrasyonunun artması sonucunda da iklim değişikliği büyük sorun olmakta, fosil yakıtların yerini tutabilecek enerji kaynakları geliştirilmeye çalışılmaktadır. Ancak, fosil yakıtların ömrünün uzun olması ve de yenilenebilir enerjilerin birim fiyatlarının oldukça yüksek olması, yine de fosil yakıtların kullanılmaya devam edilmesini gündeme getirmekte, fakat fosil yakıtların temiz kullanımı önemli olmaktadır.

Yanma verimini arttıracak, CO₂ ve diğer emisyonları azaltacak teknolojilerin biri de OKSİYANMA teknolojisidir. Bu teknolojiye yanma havasındaki oksijen miktarı %21 den fazla olduğu zaman yanma verimi diğer klasik teknolojilerden daha yüksektir. Aynı zamanda emisyonlar da baca gazının tekrar yatağa geri verilmesi ile daha iyi kontrol edilebilir. Hava ile yakma sistemleri ile karşılaştırıldığında, oluşan baca gazı miktarı % 75 daha azdır. Isı kayıpları ve oluşan NO_x miktarı daha azdır. Böyle sistemlerde CO₂ tutulması daha kolaydır, çünkü baca gazı büyük ölçüde CO₂ ve H₂O dan oluşmaktadır. Baca gazı tekrar akışkan yatağa geri döndürüldüğünde toplam CO₂ miktarı azalmakta, ancak baca gazındaki CO₂ konsantrasyonu artmakta ve bu da CO₂ tutma ve depolama işleminde büyük avantaj sağlamaktadır. CO₂'in verimli bir şekilde uzaklaştırılması/tutulması ve depolanması için baca gazlarındaki CO₂ derişiminin belirli bir seviyenin (~%30'un) üzerinde olması gerekmektedir. Oksijence zengin ortamda yakma teknolojisinde bunu sağlamak mümkün olmaktadır. Sera gazlarının atmosferdeki konsantrasyonunun artması ve bunun sonucunda meydana gelen iklim değişikliği konusunda en çok sorumlu tutulan gaz CO₂'dir. Fosil yakıtların yanması sonucunda ortaya çıkan CO₂ 'i tutmak için genel olarak 3 ana yaklaşım bulunmaktadır: yanma sonrasında tutma (post-combustion), yanma öncesinde tutma (pre-combustion) ve oksiyenma (oxy-combustion).

Oksiyenma teknolojisi konusunda yoğun bir Ar-Ge ve teknoloji uygulama çalışması sürdürülmektedir. Cahyadi vd. (2013) oksiyenma koşullarında kömür yanma karakteristiklerini incelemiş, Coats-Redfern (1964) kinetik modelini kullanarak aktivasyon enerjilerini hesaplamıştır. O₂/CO₂ ortamında yanmanın daha yüksek sıcaklıklara doğru kaydığını görmüştür. Meng vd. (2013) kömür cürufunun piroliz ve yanma karakteristiklerini değişik atmosferler altında incelemiştir. Sonuçta, %21 O₂ konsantrasyonunun (N₂/O₂ ortamı) CO₂/O₂ ortamına göre daha iyi olduğu kanaatine varmıştır. Ancak, ortamda oksijen konsantrasyonu %21 in üzerine çıkarıldığında, CO₂/O₂ ortamındaki verim, N₂/O₂ ortamına göre daha iyi olarak bulunmuştur. Coats-Redfern

(1964) kinetik modeli uygulandığında %21 O₂ için CO₂ den biraz daha yüksek aktivasyon enerji değerleri elde edilmiştir. Oksiyanma koşullarında kömürün yanma karakteristiği değişmektedir.

Bu çalışmada iki adet Türk linyitinin, **Orhaneli ve Soma**, oksiyanma koşullarında TGA sistemi kullanılarak yanma kinetiği incelenmiştir. O₂/N₂ ve O₂/CO₂ ortamında yanma reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Kullanılan oksijen oranları %21, 30 ve 40 olarak değiştirilmiştir. Yanma reaksiyonlarının gerçekleştirilmesi sırasında 5,10, 20°C/dak ısıtma hızları kullanılmış, ısıtma hızı değişiminin yanma kinetiği üzerindeki etkileri incelenmiştir. Aktivasyon enerjilerinin hesaplanmasında Flynn-Wall-Ozawa (FWO) (1996) ve Coats-Redfern (CR) (1964) yöntemleri kullanılmıştır.

Bu çalışma, TÜBİTAK-1003 Öncelikli Alanlar Ar-Ge Projeleri Destekleme Programı çerçevesinde gerçekleştirilmiştir.

- Proje adı: "DOLAŞIMLI AKIŞKAN YATAK YAKMA SİSTEMİNDE LİNYİT VE BİYOKÖMÜRÜN OKSİJENCE ZENGİN ORTAMDA YAKILMASI (OKSİYANMA)".
- Proje Kodu: 213M525
- Proje başlama tarihi: 14 Mart 2014, Proje bitiş tarihi: 14 Mart 2017
- Proje 3 yılda tamamlanmıştır.

Proje partnerleri: İTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü yöneticiliğinde, TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Enerji Enstitüsü, Ege Üniversitesi Güneş Enerjisi Enstitüsü, ODTÜ Makina ve Çevre Mühendisliği Bölümleri ve Karabük Üniversitesi Mühendislik Fakültesi.

Bu projeden önce de TÜBİTAK-KAMAG (1007) projesi kapsamında “BİYOKÜTLE ve BİYOKÜTLE/KÖMÜR KARIŞIMLARINI DOLAŞIMLI AKIŞKAN YATAKTA YAKMA TEKNOLOJİSİNİN GELİŞTİRİLMESİ” projesi yapılmış, Oksiyanma projesinde kullanılan yakma sistemleri bu projede kurulmuştur. Kurulan sistemler, ikinci proje olan Oksiyanma projesinde sisteme oksijence zengin hava sağlayacak ve baca gazını geri sisteme döndürebilecek şekilde revize edilmiştir.

- Proje Kodu: 105G023 (Alt projeler:107G049 ve 107G050)
- Proje başlama tarihi: 1 Ekim 2007, Proje bitiş tarihi: 1 Mart 2012

Bu çalışmada da Ülkemizdeki ulusal kaynaklarımızı enerji üretiminde daha fazla kullanabilmek amacı ile düşük ısı değerli linyit kömürlerimizi biyokütle ile beraber yakarak kısa ve orta vadede bu kaynaklardan temiz enerji üretiminin artmasını sağlamak, en azından bir miktar kömür kullanımını kükürt miktarı sıfır olan biyoyakıtlarla ikame etmek amaçlanmıştır (TÜBİTAK-KAMAG (1007) Proje Sonuç Raporu, 2012).

2. MATERYAL VE METOD

2.1. Deneyisel yöntem

Bu çalışmada kullanılan kömürlerin analizleri Tablo 1, 2 ve 3 te verilmiştir. Kurutulmuş kömür örnekleri kırılmış, elenmiş ve 74-150 µm tanecik boyutu analizler için kullanılmıştır. Thermo gravimetrik analizler havada yanma ve oksiyanma deneyleri olarak iki kısımda yapılmıştır.

Analizler için kullanılan cihaz **Pyris-1 TGA** cihazıdır. Sistemin şematik diyagramı Şekil 1 de, resmi de Şekil 2 de verilmiştir. Maksimum fırın sıcaklığı 1000°C dir. Yanma deneyleri O₂/N₂ atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Yanma havasında oksijen konsantrasyonu hacimce %21, %30 ve %40 olarak ayarlanmıştır. Gaz karışımları “Kütle Akış Kontrol” cihazları (mass flow controller) yardımıyla hazırlanmaktadır. Her bir deneyde yaklaşık 15 mg kömür numunesi kullanılmıştır. Isıtma hızı; 5, 10, 15 and 20°C/dak dir. Gaz karışımı akış hızı da 100 ml/dak dir. Sıcaklık ve numune ağırlığındaki değişim otomatik olarak bir bilgisayar tarafından kaydedilmektedir. Elde edilen verilerden program yardımı ile TG ve DTG eğrileri çizilmektedir.

Tablo 1. Kömür numunelerinin yaklaşık analizi

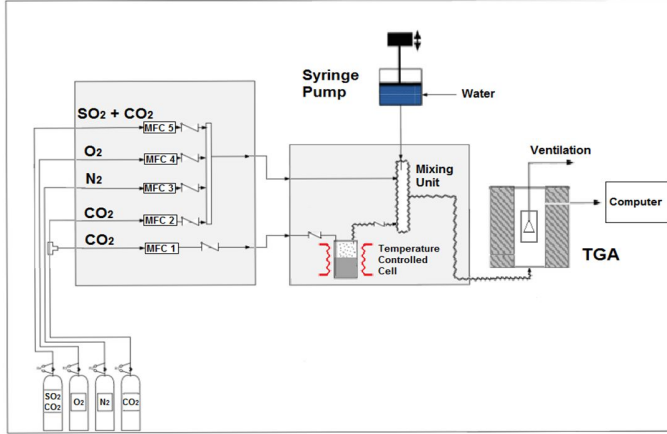
Kömür	Orijinal bazda (% ağırlıkça)					Kuru bazda (% ağırlıkça)			
	Nem	Uçucu Madde	Kül	Kükürt	Sabit Karbon	Uçucu Madde	Kül	Kükürt	Sabit Karbon
Orhaneli	24.83	37.63	7.46	1.75	28.15	50.06	9.92	2.33	37.69
Soma	6.42	35.67	37.24	1.00	19.67	38.12	39.80	1.07	21.01

Tablo 2. Kömür numunelerinin elementel analizi (% ağırlıkça, kuru bazda)

Kömür	C	H	N	S	O	Kül
Orhaneli	55.31%	5.53%	0.98%	2.33%	25.93%	9.92%
Soma	28.57%	2.66%	0.63%	1.07%	27.27%	39.80%

Tablo 3. Kömür numunelerinin ısı değerleri

Kömür	Orijinal bazda (kcal/kg)		Kuru bazda (kcal/kg)	
	HHV	LHV	HHV	LHV
Orhaneli	4450	4153	5920	5718
Soma	3254	3095	3477	3348



Şekil 1. Deneysel sistemin şematik diyagramı



Şekil 2. TGA cihazı

2.2. Kinetik analiz

Flynn-Wall-Ozawa (FWO) metodu. Flynn-Wall-Ozawa (FWO) (1996) modeli, kinetik parametreleri herhangi bir reaksiyon modeline dayandırmadan hesaplayan bir modeldir. FWO metodu için aşağıdaki denklem kullanılır:

$$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{A Ea}{R g(x)}\right) - 5.331 - 1.052\left(\frac{Ea}{RT}\right) \quad \text{Eq. (1)}$$

Sabit dönüşüm hızı için aktivasyon enerjisi, ısıtma hızlarının doğal logaritması olan $\ln(\beta)$ nın $1000/T$ e karşı çizilen grafiğindeki EĞİM bulunur ve bu eğimden Ea hesaplanır $(-1.052 (Ea/RT))$.

Coats-Redfern (CR) metodu. Coats-Redfern (1964) kinetik modeli, reaksiyon modelinin integral formuna dayanmaktadır. Coats-Redfern metodu için aşağıdaki denklem kullanılır:

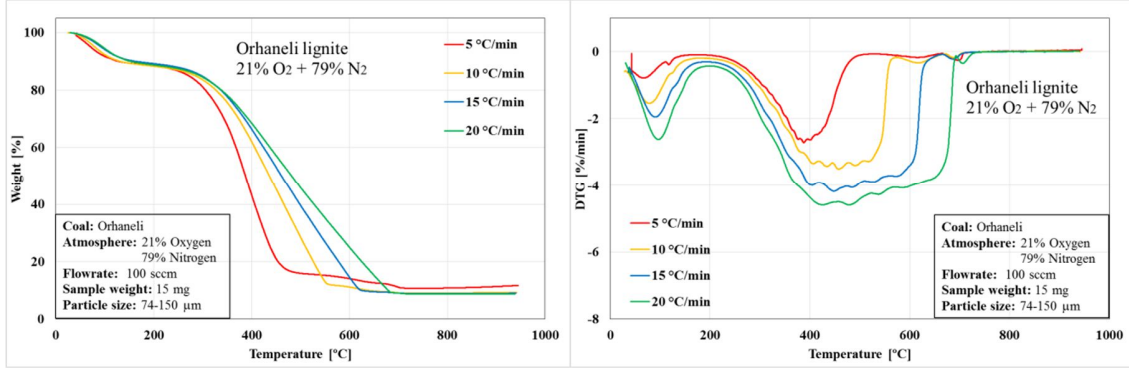
$$\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{\beta Ea} \left[1 - \left(\frac{2RTexp}{Ea}\right)\right]\right) - \left(\frac{Ea}{RT}\right) \quad \text{Eq. (2)}$$

Aktivasyon enerjisi, $\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right)$ nın $1000/T$ e karşı çizilen grafiğindeki EĞİM olarak hesaplanır. Bu eğim $\frac{Ea}{R}$ dır. Bu eğimden Ea hesaplanır. Denklemden $g(\alpha)$, reaksiyon modelinin integral formunu göstermektedir.

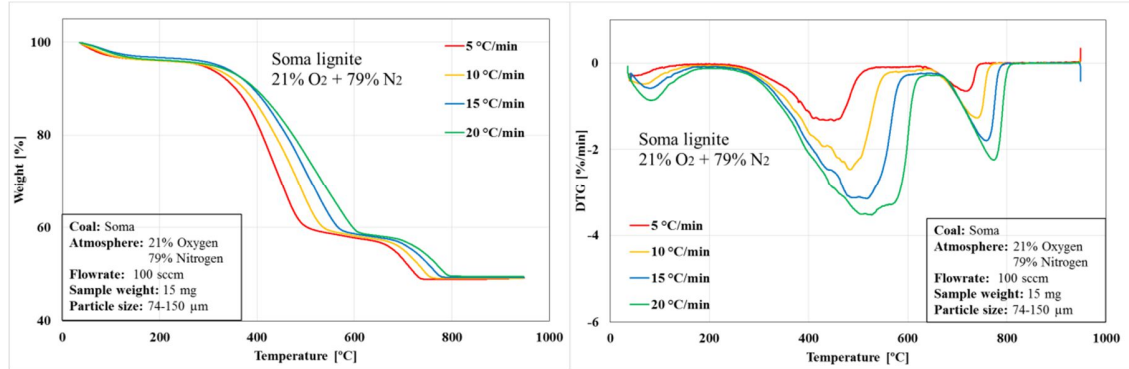
3. SONUÇLAR

3.1. Hava ile yakma

Öncelikle hazırlanan numuneler, Orhaneli ve Soma linyitleri, havada (%21 oksijen, %79 azot karışımında) yakılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 3 ve 4 te verilmiştir.



Şekil 3. Orhaneli linyitinin havada yakılması, TG ve DTG eğrileri

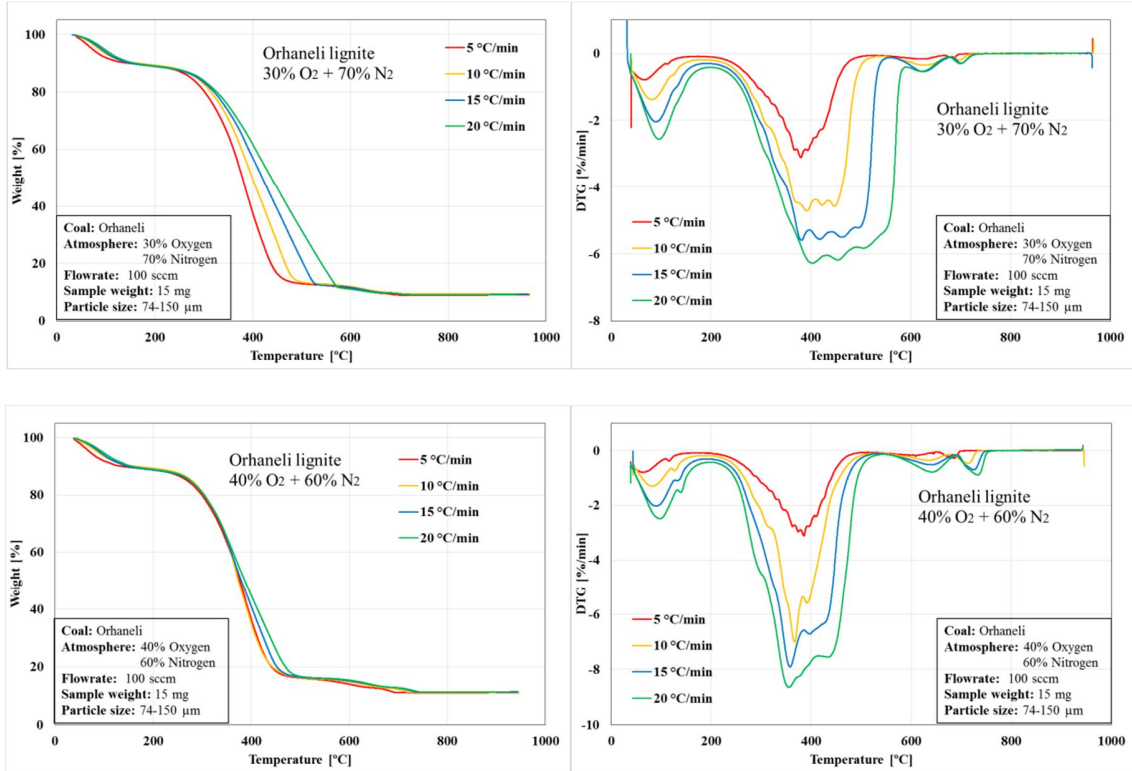


Şekil 4. Soma linyitinin havada yakılması, TG ve DTG eğrileri

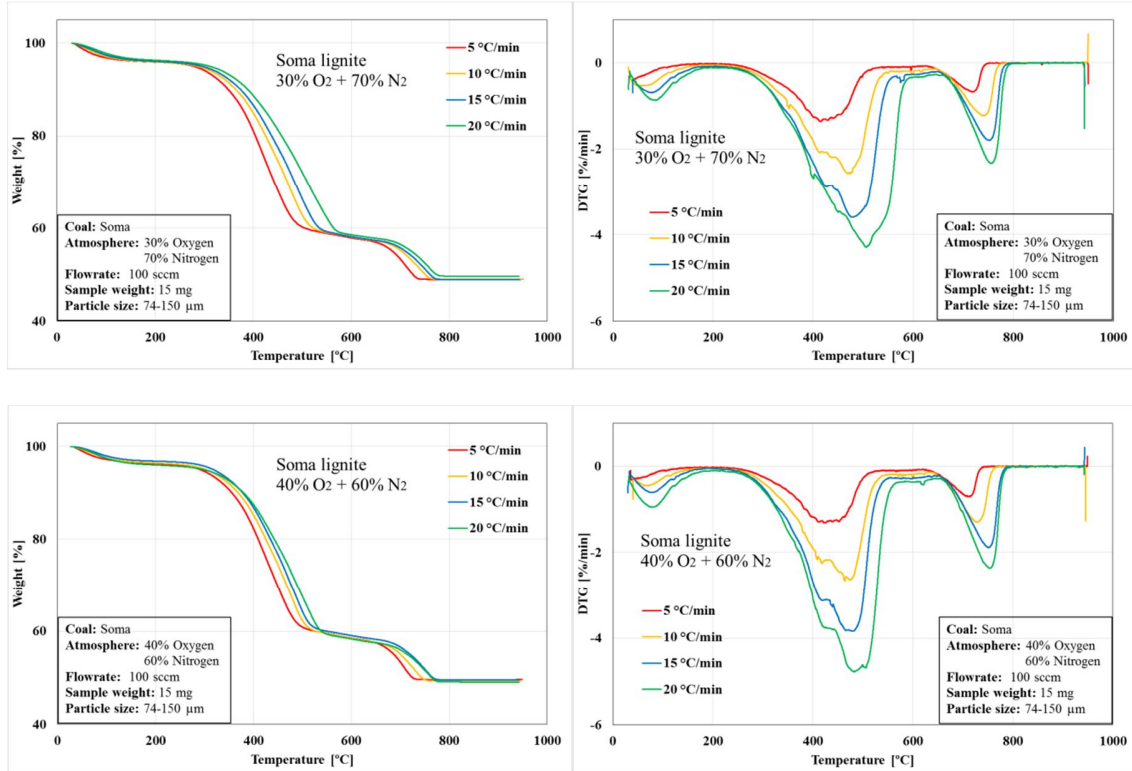
Orhaneli linyiti havada (21% O₂ and 79% N₂) yakıldığı zaman iki pik oluşmaktadır. Birinci pik oda sıcaklığı ve 200°C arasında uzaklaşan nemi göstermektedir. İkinci pik de 200°C ve 500-700°C arasında uzaklaşan ve yanan Uçucu Maddeyi göstermektedir, çünkü Orhaneli linyitinde Uçucu Madde yüksek, kül oranı düşüktür. Bu nedenle kok oluşumu yoktur. Isıtma hızı yükseldikçe pikler daha yüksek sıcaklıklara doğru kaymaktadır. Soma linyitinde durum çok farklıdır. Burada üç pik oluşmaktadır: Nem, uçucu madde ve kok pikleri.

3.2. Oksijence zengin hava ile yakma

Deneylerin bu kısmında hava oksijence zenginleştirilmiş, %21 yerine %30 ve %40 oksijen içeren hava ile yakma deneyleri yapılmıştır. Isıtma hızları aynı tutulmuştur. TG ve DTG eğrileri Şekil 5 ve 6 da verilmiştir.



Şekil 5. Orhaneli linyitinin %30O₂ /%70N₂ ve %40O₂ / %60N₂ ortamda yakılması, TG ve DTG eğrileri

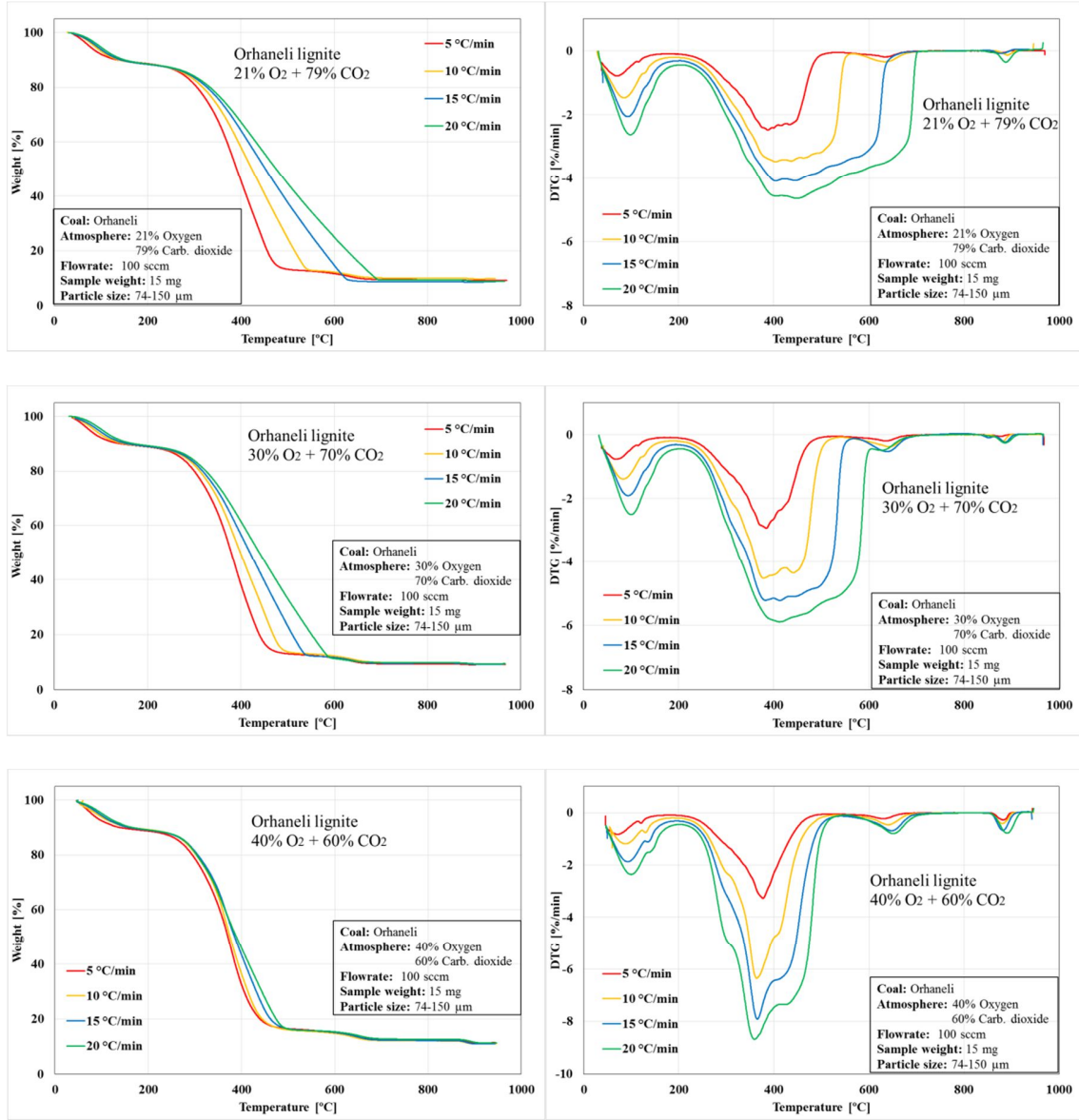


Şekil 6. Soma linyitinin %30O₂ /%70N₂ ve %40O₂ / %60N₂ ortamında yakılması, TG ve DTG eğrileri

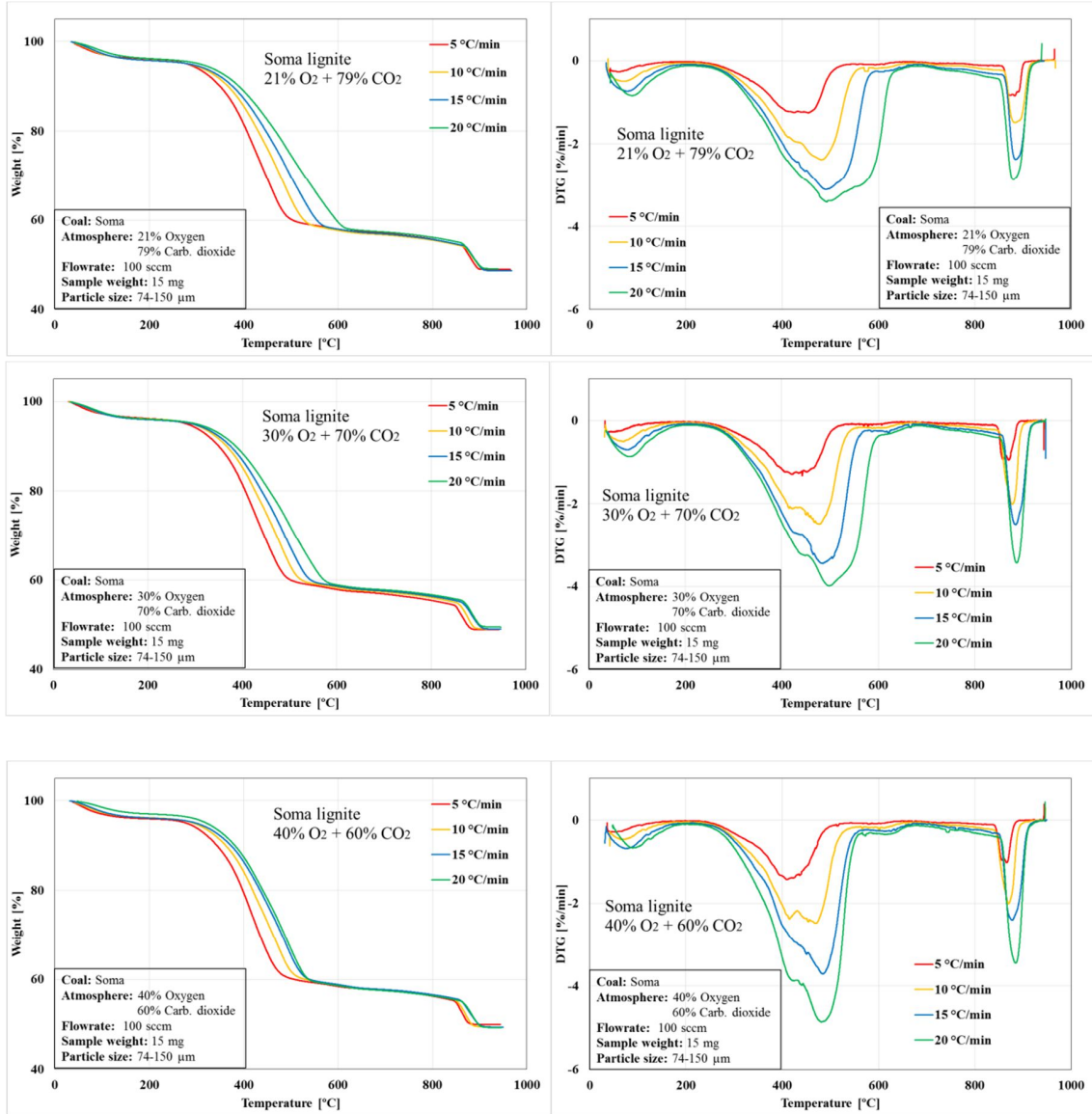
%30 oksijen içeren hava ile Orhaneli linyitinin uçucuları 200-600°C arasında yanmaktadır. Bu numune çok az veya hiç kok oluşumu yoktur. %40 oksijen içeren hava ile uçucular 200-580°C arasında yanmaktadır. Havadaki oksijen konsantrasyonu arttıkça yanma daha kısa zamanda tamamlanmaktadır. Kok oluşumu olmadığından numunenin yanması 600-650°C da bitmektedir. Hava ile yakmada yanma 700°C da bitmektedir.

3.3. Oksiyanma- baca gazının yatak içine geri döndürülmesi

Bu tür yanmada, yanma gazında oksijen ve CO₂ birlikte bulunmakta, ortamda CO₂ nin bulunması yanmayı etkilemektedir. Bu deneylerde bu etkinin ne olacağı anlaşılmaya çalışılmıştır. Yanma gazında %21%, %30 ve %40 oranında oksijen bulunmakta, kalanı da CO₂ olmaktadır. Şekil 7 ve 8 de Orhaneli ve Soma linyitlerinin %21O₂/%79CO₂, %30O₂/%70CO₂ ve %40O₂/%60CO₂ ortamında yakılmasından elde edilen TG ve DTG eğrileri verilmiştir.

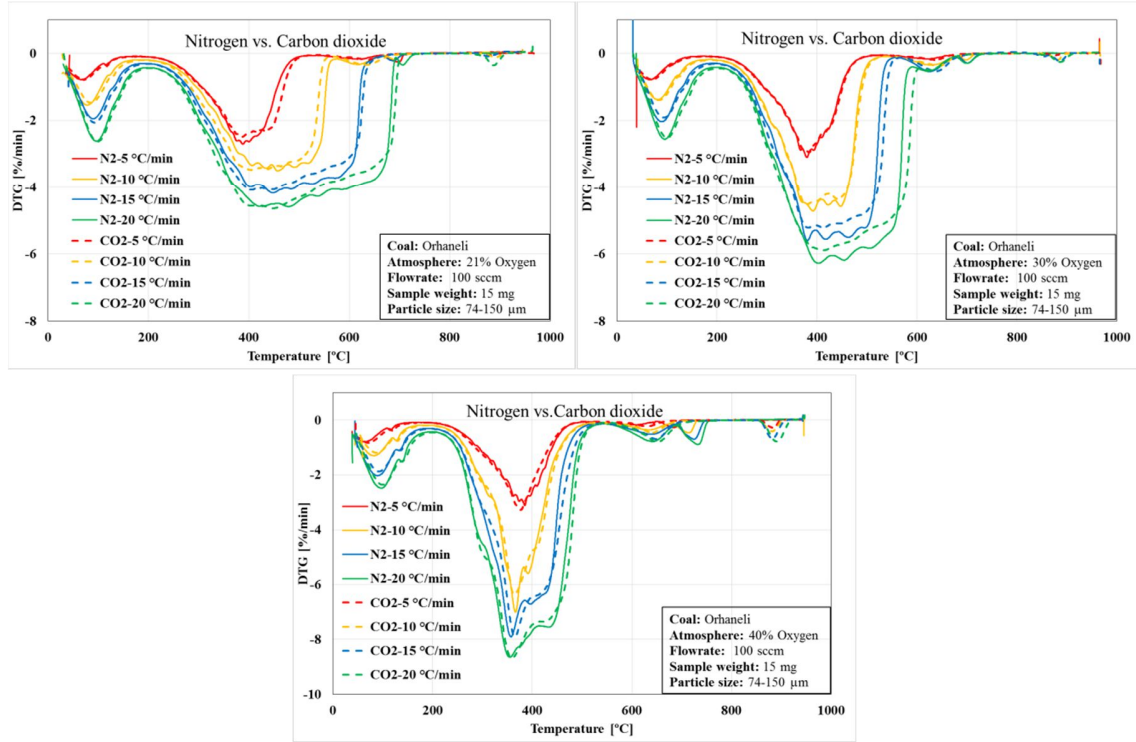


Şekil 7. Orhaneli linyitinin %21O₂ / %79CO₂, %30O₂ / %70CO₂ ve %40O₂ / %60CO₂ ortamında yakılması, TG ve DTG eğrileri



Şekil 8. Soma linyitinin %21O₂ / %79CO₂, %30O₂ / %70CO₂ ve %40O₂ / %60CO₂ ortamında yakılması, TG ve DTG eğrileri

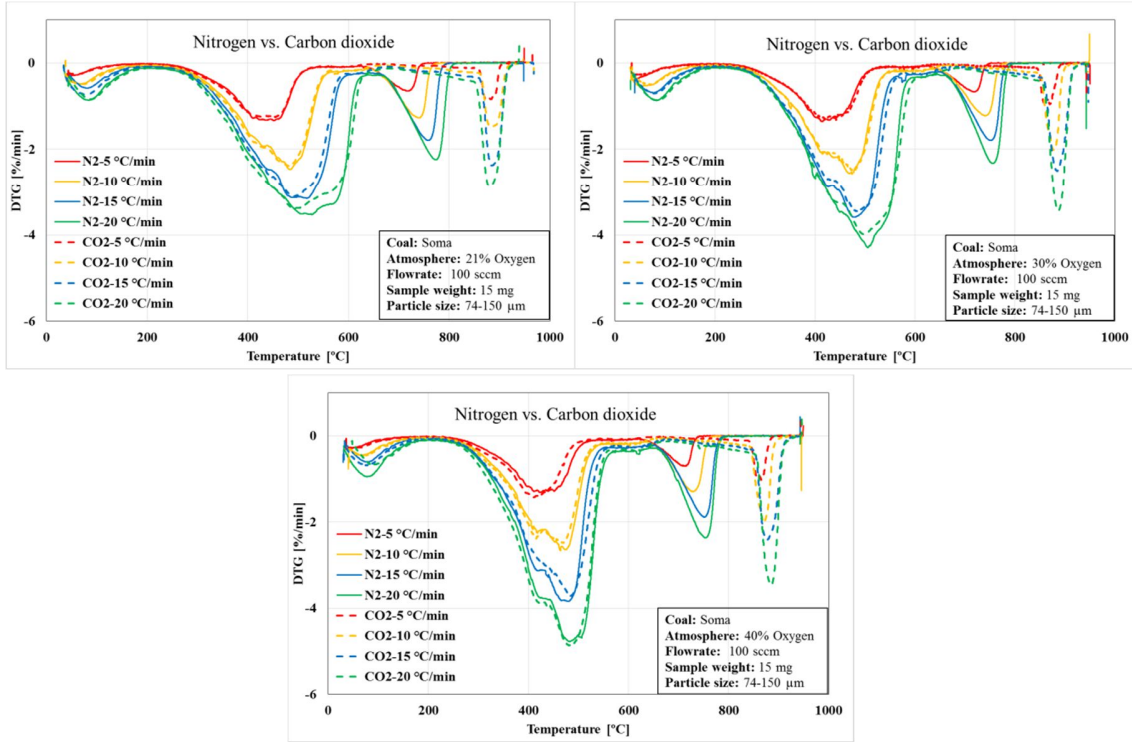
Orhaneli ve Soma linyitleri için oksijenle zenginleştirilmiş hava ortamı ve havada azotun CO₂ ile yer değiştirdiği Oksiyanma ortamında yapılan yakma deneylerinin karşılaştırmalı DTG eğrileri aşağıda Şekil 9 ve 10 da verilmiştir.



Şekil 9. Orhanlı linyitinin %21O₂ /%79CO₂, %30O₂ / %70CO₂ ve %40O₂ / %60CO₂ ortamlarında yakılması (oksidasyon) sonuçlarının oksijenle zenginleştirilmiş hava ortamı (%21 O₂, %30 O₂ ve %40 O₂) ile karşılaştırılması

Orhanlı linyitinde Şekil 9 da görüldüğü gibi, oksijenle birlikte bulunan N₂ ve CO₂ eğrileri arasında fazla fark yoktur. Hemen hemen eğriler çakışmaktadır. Uçucu madde yanması havada yaklaşık 700°C de tamamlanırken %40 oksijenle yaklaşık 500°C de tamamlanmaktadır. Bu CO₂ ile de böyledir.

Soma linyitinde ise Şekil 10 da görüldüğü gibi, oksijenle birlikte bulunan N₂ ve CO₂ eğrileri arasında sadece Uçucu madde yanmasını gösteren pikte yine fazla fark yoktur. Ancak, ikinci pikin gösterdiği kok yanması sırasında CO₂/N₂ ortamında yanma, O₂/N₂ ortamındaki yanmadan daha geç olmakta ve daha yüksek sıcaklıklarda (850°C ve 920°C arasında) cereyan etmektedir. Bu da yanma sırasında zaten ortamda CO₂ bulunmasından dolayı yanma reaksiyonunun olmasını güçleştirmekte ve reaksiyon daha yüksek sıcaklıklara kaymaktadır.



Şekil 10. Soma linyitinin %21O₂ /%79CO₂, %30O₂ / %70CO₂ ve %40O₂ / %60CO₂ ortamlarında yakılması (oksidasyon) sonuçlarının oksijenle zenginleştirilmiş hava ortamı (%21 O₂, %30 O₂ ve %40 O₂) ile karşılaştırılması

4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Tablo 4 de Flynn-Wall-Ozawa Metodu kullanarak hesaplanan Aktivasyon Enerjileri verilmiştir. Aktivasyon enerjisi, gaz karışımı içinde oksijen konsantrasyonu arttıkça hem O₂ /N₂, hem de O₂ /CO₂ ortamında artmaktadır. Bu sonuç Zhou vd. (2013) tarafından da elde edilmiştir. Zhou vd. (2013) elde ettikleri sonuçlardan Aktivasyon enerjisinin, O₂/N₂ atmosferinde O₂/CO₂ atmosferine göre daha az olduğunu görmüşlerdir. Burada da aynı sonuç elde edilmiştir. Orhaneli linyiti için Aktivasyon Enerjileri 60.7 ve 130.8 kJ/mol arasında bulunmuştur. Ancak bu değer, O₂/CO₂ ortamında 74.8 ve 106.3 kJ/mol arasındadır (uçucu maddenin yandığı pikde).

Soma linyitinde 2 bölge vardır. Birinci bölge uçucu maddelerin yandığı bölgedir. Burada Aktivasyon Enerjisi O₂ /N₂ atmosferinde 86.4 ve 152.5 kJ/mol arasındadır. İkinci bölge oluşan kokun yandığı bölgedir. Burada Aktivasyon Enerjisi O₂ /N₂ atmosferinde ve oksijenin zengin olduğu ortamda 213.0 ve 315.5 kJ/mol arasında değişmektedir. Ancak, O₂ /CO₂ atmosferinde aktivasyon enerjisi birinci bölgede (uçucu madde piki) 84.6 ve 115.0 kJ/mol arasında olmasına rağmen, ikinci bölgede kok yanması nedeniyle oldukça yüksek (998.0 ve 605.4 kJ/mol arasında) bulunmuştur.

Tablo 4. Flynn-Wall-Ozawa Metodu-Aktivasyon enerjileri (E_a [kJ/mol])

	Kalanı Azot			Kalanı Karbon Dioksit		
	21% O ₂	30% O ₂	40% O ₂	21% O ₂	30% O ₂	40% O ₂
Orhaneli Linyiti	60.7	91.3	130.8	74.8	92.8	106.3
Soma Linyiti	86.4	102.7	152.5	84.6	100.5	115.0
	213.0	348.8	315.5	998.0	638.3	605.4

Tablo 5 te Coats-Redfern Metodu kullanarak hesaplanan Aktivasyon Enerjileri verilmiştir. Orhaneli linyitinde yanma havasında oksijen konsantrasyonu arttıkça aktivasyon enerjisi de artmaktadır. Bu hem O₂/N₂ atmosferi, hem de O₂/CO₂ atmosferi için böyledir. Bu bulgular, Zhou vd. (2013) nin bulguları ile ve bizim FWO metodu bulguları ile örtüşmektedir. Aktivasyon enerjileri O₂/N₂ atmosferinde 38.1 ve 61.4 kJ/mol arasında, O₂/CO₂ atmosferinde de 36.6 ve 59.6 kJ/mol arasında değişmektedir. CR metoduna göre reaksiyon için ana mekanizmanın Difüzyon mekanizması olduğu bulunmuştur. Genel olarak uçucu maddelerin yanması kolay olduğundan O₂/N₂ veya O₂/CO₂ atmosferinde yanma için gerekli aktivasyon enerjileri birbirine oldukça yakın çıkmıştır.

Soma linyitinde durum çok farklıdır. DTG eğrisinde iki bölge vardır ve Soma linyitinin kül içeriği yüksektir. Birinci bölgede aktivasyon enerjisi O₂/N₂ atmosferinde 154.7 ve 130.9 kJ/mol arasındadır. Oluşan kok'un yandığı ikinci bölgede aktivasyon enerjisi O₂/N₂ atmosferinde 305.8 kJ/mol ve 315.6 kJ/mol arasında değişmektedir. Ancak, O₂/CO₂ atmosferinde CR metoduna göre aktivasyon enerjisi çok büyük çıkmış, 1416.7 ve 1405.7 kJ/mol arasında bir değer elde edilmiştir. CR metoduna göre, Uçucu Maddelerin yanmasında ana reaksiyon mekanizması Difüzyon (D3), oluşan kok'un yanmasındaki mekanizma da ikinci dereceden Difüzyon (F2) olarak bulunmuştur. Genel olarak kok'un yanması için Uçucu madde yanmasından daha büyük Aktivasyon Enerjisi gerektiği bulunmuştur. Bu hem FWO, hem de CR metodu ile gösterilmiştir.

Tablo 5. Coats-Redfern Metodu-Aktivasyon enerjileri (E_a [kJ/mol])

	Kalanı Azot			Kalanı Karbon Dioksit		
	21% O ₂	30% O ₂	40% O ₂	21% O ₂	30% O ₂	40% O ₂
Orhaneli Linyiti	38.1 (F1)	49.4 (F1)	61.4 (F1)	36.6 (F1)	46.2 (F1)	59.6 (F1)
Soma Linyiti	154.7 (D3)	123.5 (D3)	130.9 (D3)	113.6 (D3)	120.2 (D3)	125.2 (D3)
	305.8 (F1)	312.4 (F1)	315.6 (F1)	1416.7 (F2)	1412.0 (F2)	1405.7 (F2)

5. SONUÇ

Elde edilen sonuçlardan kullanılan hava içindeki oksijen yüzdesi arttıkça yakıt içindeki uçucu maddelerin yanmasının daha kısa zamanda tamamlandığı ve yanmanın daha düşük sıcaklıklara kaydığı görülmüştür. Yanmada N₂/O₂ kullanıldığı zaman kok formasyonunun ve yanmanın 650 ve

750°C arasında olduğu, ancak CO₂/N₂ kullanıldığı zaman kok formasyonunun ve yanma sıcaklığının 850 ve 920°C arasına kaydığı görülmüştür. Gaz karışımı içinde oksijen yüzdesi arttıkça kok oluşumu daha erken başlamaktadır. Sonuçlardan görüldüğü gibi gaz karışımı içinde CO₂ yüzdesi arttıkça yakıttan uçucu maddelerin uzaklaşması ve yanma, daha uzun zamanda tamamlanmaktadır. Oksijen yüzdesi arttıkça, TG ve DTG eğrileri daha düşük sıcaklıklara kaymaktadır.

Soma linyitinde ise, oksijenle birlikte bulunan N₂ ve CO₂ eğrileri arasında sadece Uçucu madde yanmasını gösteren pikte yine fazla fark yoktur. Ancak, ikinci pikin gösterdiği kok yanması sırasında CO₂/N₂ ortamında yanma, O₂/N₂ ortamındaki yanmadan daha geç olmakta ve daha yüksek sıcaklıklarda (850°C ve 920°C arasında) cereyan etmektedir. Bu da yanma sırasında zaten ortamda CO₂ bulunmasından dolayı yanma reaksiyonunun olmasını güçleştirmekte ve reaksiyon daha yüksek sıcaklıklara kaymaktadır.

Linyitlerin yanma kinetikleri iki metod kullanılarak incelenmiştir: Flynn-Wall-Ozawa (FWO) ve Coats-Redfern (CR). Coats-Redfern metodunda kömür yanmasının ana mekanizmasının birinci dereceden kimyasal reaksiyon olduğu, ancak ikinci dereceden difüzyon mekanizmasının da Soma linyitinde oluşan kokun yanmasında rol oynadığı görülmüştür.

TEŞEKKÜR

Bu proje TÜBİTAK tarafından 1003 programı çerçevesinde desteklenmiştir (Proje Kodu: 213M525). Verilen destek için teşekkürlerimizi sunarız. Burada ifade edilen sonuçlar ve değerlendirmeler sadece yazarlara aittir. Kurumun görüşü değildir.

KAYNAKLAR

- Cahyadi., Surjosatyo, A., Nugroho, Y.S., 2013. Predicting behavior of coal ignition in oxy-fuel combustion. *Energy Procedia*, 37, 1423-1434.
- Coats. A.W. and Redfern, J.P., 1964. Kinetic parameters from thermogravimetric data. *Nature*, 201 (491) 68-8.
- Flynn, J.H., Wall, V., Ozawa, T., 1996. Integral method to analyze the kinetics of heterogeneous reactions under non-isothermal conditions: A variant on the Ozawa-Flynn-Wall method. *Thermochimica Acta*, 285(2), 309-323.
- Meng, F., Yu, J., Tahmasebi, A., Han, Y., 2013. Pyrolysis and combustion behavior of coal gangue in O₂/CO₂ and O₂/N₂ mixtures using thermogravimetric analysis and a drop tube furnace. *Energy and Fuels*, 27, 2923-2932.
- TÜBİTAK-KAMAG (1007) Proje Sonuç Raporu, 2012. “Biyokütle ve biyokütle/kömür karışımlarını dolaşımli akışkan yatakta yakma teknolojisinin geliştirilmesi”, Ankara.
- Zhou, Z., Hu, X., You, Z., Wang, Z., Zhou, J., Cen, K., 2013. Oxy-fuel combustion characteristics and kinetic parameters of lignite coal from thermo-gravimetric data. *Thermochimica Acta*, 553, 54-59.