T.C. AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ



PİRİNANIN YÜKSEK KÜKÜRTLÜ LİNYİTLERLE BİRLİKTE KABARCIKLI AKIŞKAN YATAKTA YAKILMASI, TOPAKLAŞMA PROBLEMİNİN İNCELENMESİ VE ÇÖZÜM YOLLARININ ARAŞTIRILMASI

Cansu ÇELİKLER

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZİRAN 2018

ANTALYA

T.C. AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ



PİRİNANIN YÜKSEK KÜKÜRTLÜ LİNYİTLERLE BİRLİKTE KABARCIKLI AKIŞKAN YATAKTA YAKILMASI, TOPAKLAŞMA PROBLEMİNİN İNCELENMESİ VE ÇÖZÜM YOLLARININ ARAŞTIRILMASI

Cansu ÇELİKLER

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZİRAN 2018

ANTALYA

T.C. AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PİRİNANIN YÜKSEK KÜKÜRTLÜ LİNYİTLERLE BİRLİKTE KABARCIKLI AKIŞKAN YATAKTA YAKILMASI, TOPAKLAŞMA PROBLEMİNİN İNCELENMESİ VE ÇÖZÜM YOLLARININ ARAŞTIRILMASI

Cansu ÇELİKLER ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bu tez 22/06/2018 tarihinde jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

Dr. Öğr. Üyesi Murat VAROL (Danışman) Doç. Dr. Sema YURDAKUL Dr. Öğr. Üyesi Firdes YENİLMEZ

ÖZET

PİRİNANIN YÜKSEK KÜKÜRTLÜ LİNYİTLERLE BİRLİKTE KABARCIKLI AKIŞKAN YATAKTA YAKILMASI, TOPAKLAŞMA PROBLEMİNİN İNCELENMESİ VE ÇÖZÜM YOLLARININ ARAŞTIRILMASI

Cansu ÇELİKLER

Yüksek Lisans Tezi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Murat VAROL

Haziran 2018; 98 sayfa

Yatak malzemesinin topaklaşması, alkali içeriği yüksek biyokütlelerin akışkan yatak yakma sistemlerinde yakılması sırasında görülen bir işletme problemidir. Bu problemin mekanizmalarının belirlenmesi ve bertarafına yönelik kontrol yöntemlerinin tespit edilmesi biyokütle kaynaklarının enerji eldesinde değerlendirilmesi bakımından oldukça önemlidir. Akışkan yatak sistemlerinde yakıt külündeki alkali oksitler yatak malzemesi olarak kullanılan silika kumu ile tepkimeye girebilmekte ve erime noktası düşük alkali silikatlar oluşabilmektedir. Topaklaşmayı önlemek amacıyla bu iki içerikten birinin sistemden uzaklaştırılması ya da miktarlarının azaltılması gerekmektedir.

Çalışmada biyokütle olarak yüksek alkali içeriği nedeniyle pirina kullanılmıştır. Topaklaşmayı önlemek amacıyla üç farklı kontrol yöntemi incelenmiştir. Bunlar; pirinanın (ağırlıkça %50) yüksek kükürtlü Türk linyitleri (Tunçbilek ve Çan) ile birlikte yakılmaları, yanma öncesi pirinanın yıkanması ve alternatif yatak malzemesi olarak kum yerine kireçtaşının kullanılmasıdır. Yanma deneyleri, 100 mm iç çapa, 1800 mm yüksekliğe sahip laboratuvar ölçekli kabarcıklı bir akışkan yatak yakma sisteminde gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonunda dip külleri ve cüruf, elementel içeriklerinin ve fazlarının belirlenmesi için X-Işını Floresans (XRF), Taramalı Elektron Mikroskobu-Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (SEM-EDS), Elektron Prob Mikro Analiz (EPMA) ve X-Işını Dağılımı (XRD) analizlerine tabi tutulmuştur.

Çalışma sonuçları, kumun yatak malzemesi olarak kullanıldığı pirinanın 850 °C'de yakılması deneyinde yatak malzemesinin topaklaştığını ortaya koymuştur. Birlikte yakma deneylerinde herhangi bir işletme problemi görülmemiştir. Birlikte yakma deneylerinden elde edilen dip küllerinde erime noktası düşük bileşiklere rastlanmamıştır. Bu durum, kullanılan linyitlerin yüksek kükürt içerikleri (Tunçbilek: %1,64; Çan: %4,51) ile açıklanmaktadır. Yüksek alkali içeriğine sahip pirinanın kükürt içeriği yüksek linyitlerle birlikte yakılması Potasyum Silikat oluşumunu engellemiş ve akabinde dip külünün topaklaşmasına mani olmuştur. Pirina ve linyit karışım deneylerinin dip külünde potasyum elementi KAISiO4 formunda görülmüştür. Pirinanın alkali metal içeriği az olan linyitlerle birlikte karıştırılıp yakılması –aynı zamanda- yakıt karışımındaki alkali metal miktarını da azaltmaktadır. Bu da topaklaşmanın görülmemesinin bir başka nedeni olabilir. Yıkama işlemi ile pirinanın alkali içeriğinin uzaklaştırılması silikat oluşumunu önlemektedir. Yıkanmış pirinanın yakılması deneylerinde, topaklaşma oranında fark edilebilir bir düşüş gözlenmiştir. Pirina yakma deneyinde yatak malzemesinin kireçtaşı ile değiştirilmesi yakıcının iç yüzeyinde biriken kül miktarının azalması bakımından pirinanın yıkanmasından daha etkili olmuştur. Yatak malzemesi olarak kireçtaşı kullanılması potasyum elementinin dip külünde Arkanit (K₂SO₄) fazında bulunmasına neden olmuştur. Bu durum, topaklaşmaya neden olan alkali silikatların oluşmasını engellemiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Alternatif yatak malzemesi, Birlikte yakma, Biyokütle yıkama, Kabarcıklı akışkan yatak, Linyit, Pirina, Topaklaşma

JÜRİ: Doç. Dr. Sema YURDAKUL

Dr. Öğr. Üyesi Firdes YENİLMEZ

Dr. Öğr. Üyesi Murat VAROL

ABSTRACT

CO-COMBUSTION OF OLIVE CAKE AND HIGH-SULFUR LIGNITES IN A BUBBLING FLUIDIZED BED, INVESTIGATION OF CONTROL METHODS FOR AGGLOMERATION

Cansu ÇELİKLER

MSc Thesis in ENVIRONMENTAL ENGINEERING

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Murat VAROL

June 2018; 98 pages

Agglomeration of the bed material is an operational problem seen during the combustion of high alkali content biomasses in fluidized bed combustion systems. It is very important to determine agglomeration mechanisms and to identify control methods in terms of utilizing biomass resources in energy production. Alkali oxides in fuel ash can react with silica sand used as a bed material in fluidized bed systems so the formation of molten silicates at low temperature can occur. In order to prevent agglomeration, one of these two contents needs to be removed from the system or reduced in quantity.

In this study, olive cake was used as a biomass because of its high alkali content. Three different control methods were investigated in order to prevent agglomeration. The control methods were; co-combustion of olive cake (50% by weight) with Turkish lignites (Tunçbilek, Çan), pre-combustion leaching of the olive cake and using limestone as an alternative bed material instead of silica-sand. The combustion tests were conducted in a laboratory scale bubbling fluidized bed combustion system having an inside diameter of 100 mm and a height of 1800 mm. At the end of each test, bottom ash samples and slag samples were subjected to X-ray fluorescence (XRF), Scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS), Electron probe micro-analyzer (EPMA) and X-ray diffraction (XRD) analyses to determine elemental composition and phases of slag and bottom ashes.

Agglomerated particles were detected at the bed temperature of 850 °C for the combustion of olive cake. Co-combustion tests were carried out without any operational problem. Low melting point eutectics tests were not determined in the bottom ashes of co-combustion tests. This can be explained by the high sulfur content of the lignites (Tunçbilek: 1.64%, Çan: 4.51%). Combustion of olive cake with high sulfur lignites hindered the formation of Potassium Silicate and subsequently prevented the agglomeration of the bottom ash. The potassium element was found in the form of KAlSiO₄ in the bottom ash of the olive cake and lignite mixture tests. Co-combustion of olive cake and lignites with low alkali metal content also reduces the amount of alkali metal in the fuel mixture. This may be another reason for the agglomeration not to be seen. Removal of the alkaline content of the olive cake by the leaching process prevents silicate formation. A noticeable decrease in the rate of agglomeration was observed in the combustion of the leached olive cake. Using limestone as the bed material instead of silica is more effective than leached olive cake combustion tests in terms of reducing the amount of ash deposited on the inner surface of the fluidized bed. The use of limestone

as a bed material caused the potassium observed in the form of Arcanite (K_2SO_4) phase in the bottom ash. It prevented the formation of alkaline silicates which cause agglomeration.

KEYWORDS: Agglomeration, Alternative bed material, Bubbling fluidized bed, Cocombustion, Leaching of biomass, Lignite, Olive cake

COMMITTEE: Asst. Prof. Dr. Murat VAROL

Assoc. Prof. Dr. Sema YURDAKUL

Asst. Prof. Dr. Firdes YENİLMEZ

ÖNSÖZ

Tez çalışmam sırasında değerli bilgi ve tecrübesiyle katkılarını sunan, anlayışıyla destek olarak gerek teknik gerekse literatür çalışmalarımda yardımını esirgemeyen, araştırmalarımın yönlendirilmesinde ve neticelendirilmesinde önemli katkı sağlayan değerli danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Murat VAROL'a çok teşekkür ederim. Değerli bilgi birikimiyle yüksek lisans eğitimime önemli katkıları bulunan sayın hocam Doç. Dr. Kadir GEDİK'e çok teşekkür ederim. Yüksek lisans tez jürimde yer alan görüş ve önerileriyle çalışmama katkıda bulunan sayın Doç. Dr. Sema YURDAKUL ve sayın Dr. Öğr. Üyesi Firdes YENİLMEZ'e teşekkür ederim.

FBA-2015-108 no'lu projeye verilen destek kapsamında yapılmış olan analizlerin bu çalışmada da kullanılması nedeniyle Akdeniz Üniversitesi BAP Koordinasyon Birimine teşekkür ederim. Çalışmada kullanılan Çanakkale-Çan ve Kütahya-Tunçbilek linyitleri Türkiye Kömür İşletmeleri (TKİ) Genel Müdürlüğü Ar-Ge Daire Başkanlığı tarafından tarafımıza bedelsiz olarak teslim edilmiştir. Destekleri için TKİ Genel Müdürlüğü Ar-Ge Daire Başkanlığına teşekkür ederim.

Her koşulda desteğini gösteren, sevgileriyle, yüksek enerjileriyle yanımda olan üzerimde büyük emeğe sahip kıymetli babam Muzaffer ÇELİKLER'e, kıymetli annem Gülay ÇELİKLER'e ve kıymetli kardeşim Canmert ÇELİKLER'e çok teşekkür ederim. Her zaman destekleriyle yanımda olup motive eden kıymetli babaanneme ve anneanneme teşekkür ederim. Manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen değerli dostlarım Aslı GEZER ve Özge ÖZEN'e teşekkür ederim.

ÖZET	i
ABSTRACTii	i
ÖNSÖZ	V
AKADEMİK BEYANvii	i
SİMGELER VE KISALTMALARiz	X
ŞEKİLLER DİZİNİx	i
ÇİZELGELER DİZİNİxvi	i
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	2
2. KAYNAK TARAMASI	4
2.1. Türkiye Enerji Görünümü	4
2.2. Türkiye Kömür Görünümü	5
2.3. Türkiye Biyokütle Potansiyeli	б
2.3.1. Ulusal zeytin ve pirina üretimi	7
2.4. Akışkan Yatak Yakma Sistemi	8
2.4.1. Akışkan Yatak Yakma Sistemi Çeşitleri	9
2.4.1.1. Dolaşımlı akışkan yatak yakma sistemi	9
2.4.1.2. Kabarcıklı akışkan yatak yakma sistemi	9
2.4.2. Akışkan yatak yakma sistemi avantaj ve dezavantajı	0
2.4.3. Akışkan yatak yakma sistemlerinin tarihi gelişimi ve Türkiye'deki	
durumu1	1
2.5. Biyokütle ve Kömür Karışımlarının Akışkan Yatak Yakma Sisteminde	
Birlikte Yakılması14	4
2.6. Birlikte Yakmanın Çevresel ve Ekonomik Faydaları14	4
2.7. Akışkan Yatak Yakma Sisteminde Kül Kaynaklı İşletme Problemleri10	б
2.7.1. Topaklaşma, cüruflaşma ve tortu oluşumu10	б
2.7.2. Yatak malzemesinin topaklaşması (Agglomeration)1	7
2.7.3. Topaklaşmayı önleyici yaklaşımlar20	0
2.7.3.1. Birlikte yakma20	0
2.7.3.2. Alternatif yatak malzemesi (kireçtaşı)2	1
2.7.3.3. Yıkama	2

İÇİNDEKİLER

3. MATERYAL VE METOT	.25
3.1. Laboratuvar-Ölçekli Kabarcıklı Akışkan Yatak (Lab-KAY) Yakma Sistemi	.25
3.2. Kontrol Yöntemleri ve Deney Listesi	.26
3.3. Yakma Deneyi Prosedürü	.28
3.4. Yakıtlar, Kireçtaşı ve Yatak Malzemesi	.29
3.4.1. Yakıt ve kireçtaşı karakterizasyonu	.29
3.5. Kül Analizleri	.31
3.5.1. Yakıt Küllerinin XRF Analizi	.32
3.6. Pirina Yıkama Suyu Analizi	.33
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	.34
4.1. Tunçbilek Linyiti ve Pirina Birlikte Yakma Deneyleri	.35
4.2. Çan Linyiti ve Pirina Birlikte Yakma Deneyleri	.49
4.3. Pirina, Yıkanmış Pirina ve Yatak Malzemesi Olarak Kireçtaşının Kullanıldığı	
Pirina Yakma Deneyleri	.58
4.3.1. Pirina deneyi analiz sonuçları	.61
4.3.2. Yıkanmış pirina deneyi analiz sonuçları	.69
4.3.3. Yatak malzemesi olarak kireçtaşının kullanıldığı pirina deneyi analiz	
sonuçları	.74
4.4. Kontrol Yöntemleri ile İlgili Genel Değerlendirme	.80
5. SONUÇLAR	.87
5.1. Sonuçlar	.87
5.2. Öneriler	.88
6. KAYNAKLAR	.89
7. EKLER	.96
ÖZGEÇMİŞ	

AKADEMİK BEYAN

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum "Pirinanın Yüksek Kükürtlü Linyitlerle Birlikte Kabarcıklı Akışkan Yatakta Yakılması, Topaklaşma Probleminin İncelenmesi ve Çözüm Yollarının Araştırılması" adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak yazıldığını belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

22/06/2018

SİMGELER VE KISALTMALAR

<u>Simgeler</u>

\$: Dolar
%	: Yüzde
€	: Avro
µS/cm	: Mikrosiemens/santimetre
GW_{th}	: Milyar vat (termal)
kWh	: Kilovatsaat
Mg	: Megagram
Mg Mt	: Megagram : Milyon ton
Mg Mt Mtep	: Megagram : Milyon ton : Milyon ton eşdeğer petrol
Mg Mt Mtep MW _{ort}	: Megagram : Milyon ton : Milyon ton eşdeğer petrol : Megavat (ortalama)
Mg Mt Mtep MW _{ort}	: Megagram : Milyon ton : Milyon ton eşdeğer petrol : Megavat (ortalama) : Megavat (termal)

<u>Kısaltmalar</u>

Al	: Alüminyum
ASTM	: Amerikan Test ve Malzeme Derneği
BEPA	: Türkiye Biyokütle Enerjisi Potansiyeli Atlası
С	: Karbon
Ca	: Kalsiyum
CH_4	: Metan
CO_2	: Karbondioksit
DAY	: Dolaşımlı Akışkan Yatak
EPMA	: Elektron Prob Mikro Analiz

EÜAŞ	: Elektrik Üretim Anonim Şirketi
Fe	: Demir
IEA	: Uluslararası Enerji Ajansı
İÇDAŞ	: İstanbul Çelik Demir İzabe Sanayi Anonim Şirketi
K	: Potasyum
KAY	: Kabarcıklı Akışkan Yatak
Lab-KAY	: Laboratuvar Ölçekli Kabarcıklı Akışkan Yatak
Mg	: Magnezyum
MTA	: Maden Tetkik ve Arama
Na	: Sodyum
NO _x	: Azot oksitler
ODTÜ	: Orta Doğu Teknik Üniversitesi
OECD	: Ekonomik Kalkınma ve İşbirliği Örgütü
S	: Kükürt
SEM-EDS	: Taramalı Elektron Mikroskobu-Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi
Si	: Silisyum
SO ₂	: Kükürtdioksit
S_{toplam}	: Toplam Kükürt
TBEA	: Toplam Birincil Enerji Arzı
TKİ	: Türkiye Kömür İşletmeleri
TTK	: Türkiye Taşkömürü Kurumu
Tübitak MAM Merkezi	1: Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu Marmara Araştırma
TÜİK	: Türkiye İstatistik Kurumu

- XRD : X-Işını Dağılımı
- XRF : X-Işını Floresans

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 4.7. Tunçbilek linyiti ve pirina birlikte yakma deneyinde elde edilen dip
külündeki bir parçacığın EPMA görüntüsü (Deney 2; Tyatak = 850 °C)45
Şekil 4.8. Tunçbilek linyiti ve pirina birlikte yakma deneyinde elde edilen dip
külündeki iki farklı parçacığın SEM görüntüsü (Deney 3; Tyatak= 900 °C)46
Şekil 4.9. Tunçbilek linyiti ve pirina birlikte yakma deneyinde elde edilen dip
külündeki iki farklı parçacığın SEM görüntüsü (Deney 3; T _{yatak} = 900 °C)47
Şekil 4.10. Tunçbilek linyiti ve pirina birlikte yakma deneyinde elde edilen dip
külündeki bir parçacığın EPMA analiz sonucu (Deney 3; Tyatak= 900 °C)48
Şekil 4.11. Çan linyiti ve pirina birlikte yakma deneylerinin sıcaklık profilleri
(Deney 4, 5, 6)
Şekil 4.12. Çan linyiti yakma deneyinde elde edilen dip külüdeki bir parçacığın
SEM görüntüsü (Deney 4; T _{yatak} = 850 °C)51
Şekil 4.13. Çan linyiti yakma deneyinde elde edilen dip külündeki bir parçacığın
EPMA analiz sonucu (Deney 4; T _{yatak} = 850 °C)52
Şekil 4.14. Çan linyiti ve pirina birlikte yakma deneylerinde elde edilen dip
küllerinin SEM-EDS analiz sonuçları53
Şekil 4.15. Çan linyiti ve pirina birlikte yakma deneyinde elde edilen dip külündeki
iki farklı parçacığın SEM görüntüsü (Deney 5; T _{yatak} = 850 °C)54
Şekil 4.16. Çan linyiti ve pirina birlikte yakma deneyinde elde edilen dip külündeki
bir parçacığın EPMA analiz sonucu (Deney 5; T _{yatak} = 850 °C)55
Şekil 4.17. Çan linyiti ve pirina birlikte yakma deneyinde elde edilen dip külündeki
iki farklı parçacığın SEM görüntüsü (Deney 6; Tyatak= 900 °C)56
Şekil 4.18. Çan linyiti ve pirina birlikte yakma deneyinde elde edilen dip külündeki
bir parçacığın EPMA analiz sonucu (Deney 6; T _{yatak} = 900 °C)57
Şekil 4.19. Pirina (yatak malzemesi: kum), yıkanmış pirina (yatak malzemesi: kum)
ve pirina (yatak malzemesi: kireçtaşı) yakma deneylerinin sıcaklık profilleri
(Deney 7, 8, 9)

Şekil 4.20. Pirina (yatak malzemesi: kum) yakma deneyinde elde edilen
topaklaşmış dip külündeki bir parçacığın SEM görüntüsü (Deney 7; T _{yatak} = 850 °C;
örnek no: 1)61
Şekil 4.21. Pirina (yatak malzemesi: kum) yakma deneyinde elde edilen
topaklaşmış dip külü ve yatak malzemesinin görüntüsü (Deney 7; T _{yatak} = 850 °C)62
Şekil 4.22. Pirina (yatak malzemesi: kum) yakma deneyinde elde edilen
topaklaşmış dip külündeki birbirine yapışmış iki parçacığın SEM görüntüsü
(Deney 7; $T_{yatak} = 850 \text{ °C}$; örnek no: 2)
Şekil 4.23. Pirina (yatak malzemesi: kum) yakma deneyinde elde edilen cüruf, dip
külü ve topaklaşmış dip küllerinin SEM-EDS analiz sonuçları63
Şekil 4.24. Pirina (yatak malzemesi: kum) yakma deneyi sonunda yakıcı iç
yüzeyinin görüntüsü (Deney 7; T _{yatak} = 850 °C)63
Şekil 4.25. Pirina (yatak malzemesi: kum) yakma deneyinde elde edilen
topaklaşmış dip külündeki bir parçacığın EPMA analiz sonucu
(Deney 7; $T_{yatak} = 850 \text{ °C}$)
Şekil 4.26. Pirina (yatak malzemesi: kum) yakma deneyinde elde edilen topaklaşmış
dip külündeki bir parçacığın EPMA görüntüsü (Deney 7; Tyatak= 850 °C)64
Şekil 4.27. Pirina (yatak malzemesi: kum) yakma deneyinde elde edilen yakıcı iç
yüzeyinde biriken küldeki (cüruf) bir parçacığın SEM görüntüsü (Deney 7; Tyatak=
850 °C)
Şekil 4.28. Pirina (yatak malzemesi: kum) yakma deneyinde elde edilen yakıcı iç
yüzeyinde biriken küldeki (cüruf) bir parçacığın EPMA görüntüsü ve analiz sonucu
(Deney 7; $T_{yatak} = 850 \text{ °C}$)
Şekil 4.29. Pirina (yatak malzemesi: kum) yakma deneyinde elde edilen dip
külündeki birbirine yapışmış iki farklı parçacığın SEM görüntüsü (Deney 7; Tyatak=
850 °C; örnek no: 1)66

Şekil 4.30. Pirina (yatak malzemesi: kum) yakma deneyinden elde edilen dip külündeki iki farklı parçacığın SEM görüntüsü (Deney 7; T_{yatak}= 850 °C; örnek no:2)

Şekil 4.31. Pirina (yatak malzemesi: kum) yakma deneyinden elde edilen dip
külündeki bir parçacığın EPMA görüntüsü (Deney 7; T _{yatak} = 850 °C)68
Şekil 4.32. Pirina (yatak malzemesi: kum) yakma deneyinden elde edilen dip
külündeki bir parçacığın EPMA analiz sonucu (Deney 7; T _{yatak} = 850 °C)68
Şekil 4.33. Yıkanmış pirina (yatak malzemesi: kum) yakma deneyinde elde edilen
dip külündeki bir parçacığın SEM görüntüsü (Deney 8; T _{yatak} = 850 °C; örnek no: 1)69
Şekil 4.34. Yıkanmış pirina (yatak malzemesi: kum) yakma deneyinde elde edilen
dip külündeki bir parçacığın SEM görüntüsü (Deney 8; Tyatak= 850 °C; örnek no: 2)70
Şekil 4.35. Yıkanmış pirina (yatak malzemesi: kum) yakma deneyinde elde edilen
cüruf ve dip külünün SEM-EDS analiz sonuçları70
Şekil 4.36. Yıkanmış pirina (yatak malzemesi: kum) yakma deneyinde elde edilen
dip külündeki iki farklı parçacığın EPMA görüntüsü (Deney 8; T _{yatak} = 850 °C)71
Şekil 4.37. Yıkanmış pirina (yatak malzemesi: kum) yakma deneyinde elde edilen
dip külündeki bir parçacığın (Şekil 4.36'daki parçacığın E ve F noktalarına ait)
EPMA analiz sonucu (Deney 8; T _{yatak} = 850 °C)71
Şekil 4.38. Yıkanmış pirina (yatak malzemesi: kum) yakma deneyinde elde edilen
dip külündeki bir parçacığın (Şekil 4.36'daki parçacığın G bölgesine ait) EPMA
analiz sonucu (Deney 8; T _{yatak} = 850 °C)72
Şekil 4.39. Yıkanmış pirina (yatak malzemesi: kum) yakma deneyinde elde edilen
yakıcı iç yüzeyinde biriken küldeki bir parçacığın SEM görüntüsü (Deney 8; T _{yatak} =
850 °C)
Şekil 4.40. Yıkanmış pirina (yatak malzemesi: kum) yakma deneyinde elde edilen
yakıcı iç yüzeyinde biriken küldeki bir parçacığın EPMA analiz sonucu (Deney 8;
T _{yatak} = 850 °C)

Şekil 4.41. Yıkanmış pirina (yatak malzemesi: kum) yakma deneyi sonunda yakıcı
iç yüzeyinin görüntüsü (Deney 8; T _{yatak} = 850 °C)74
Şekil 4.42. Pirina (yatak malzemesi: kireçtaşı) yakma deneyinde elde edilen dip
külündeki bir parçacığın SEM görüntüsü (Deney 9; T _{yatak} = 850 °C)75
Şekil 4.43. Pirina (yatak malzemesi: kireçtaşı) yakma deneyinde elde edilen dip
külündeki bir parçacığın EPMA analiz sonucu (Deney 9; T _{yatak} = 850 °C)76
Şekil 4.44. Pirina (yatak malzemesi: kireçtaşı) yakma deneyinde elde edilen yakıcı
iç yüzeyinde biriken küldeki (cüruf) bir parçacığın SEM görüntüsü (Deney 9;
$T_{yatak} = 850 \text{ °C}; \text{ örnek no:1})$
Şekil 4.45. Pirina (yatak malzemesi: kireçtaşı) yakma deneyinde elde edilen yakıcı
iç yüzeyinde biriken küldeki (cüruf) bir parçacığın SEM görüntüsü (Deney 9;
T _{yatak} = 850 °C; örnek no:2)77
Şekil 4.46. Pirina (yatak malzemesi: kireçtaşı) yakma deneyinde elde edilen cüruf,
dip külü ve parça cürufun SEM-EDS analiz sonucu78
Şekil 4.47. Pirina (yatak malzemesi: kireçtaşı) yakma deneyinde elde edilen yakıcı
iç yüzeyinde biriken küldeki (cüruf) bir parçacığın EPMA görüntüsü ve analiz
sonucu (Deney 9; $T_{yatak} = 850 \text{ °C}$)
Şekil 4.48. Pirina (yatak malzemesi: kireçtaşı) yakma deneyinde elde edilen yakıcı
iç yüzeyinde biriken kül parçasının (parça cüruf) orijinal görüntüsü ve SEM
görüntüsü (Deney 9; T _{yatak} = 850 °C)79
Şekil 4.49. Pirina (yatak malzemesi: kireçtaşı) yakma deneyinde elde edilen yakıcı
iç yüzeyinde biriken küldeki bir parçanın (parça cüruf) EPMA görüntüsü ve analiz
sonucu (Deney 9; T_{yatak} = 850 °C)
Şekil 4.50. Pirina (yatak malzemesi: kireçtaşı) yakma deneyi sonunda yakıcı iç
yüzeyinin görüntüsü (Deney 9; T _{yatak} = 850 °C)80
Şekil 4.51. Tunçbilek linyiti ve pirina ile birlikte yakma deneyleri sonunda yakıcı
iç yüzeyinin görüntüsü

Şekil 4.52. Çan linyiti ve pirina ile birlikte yakma deneyleri sonunda yakıcı iç	
yüzeyinin görüntüsü	85
Şekil 4.53. Pirina yakma deneyleri sonunda yakıcı iç yüzeyinin görüntüsü	85
Şekil 7.1. Tunçbilek linyiti besleme kalibrasyonu	96
Şekil 7.2. Tunçbilek linyiti ile %50 pirinanın besleme kalibrasyonu	96
Şekil 7.3. Çan linyiti besleme kalibrasyonu	97
Şekil 7.4. Çan linyiti ile %50 pirinanın besleme kalibrasyonu	97
Şekil 7.5. Pirina besleme kalibrasyonu	98

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. 2016 yılı itibarıyla kamuya ve özel sektöre ait kömür rezervi ve üretimi6
Çizelge 2.2. Türkiye biyokütle potansiyeli
Çizelge 3.1. Linyitlerin, pirinanın ve yıkanmış pirinanın yaklaşık ve elementel
analiz sonuçları
Çizelge 3.2. Kireçtaşı analiz sonuçları (% ağırlıkça)
Çizelge 3.3. Tunçbilek linyiti, Çan linyiti, pirina ve yıkanmış pirina küllerinin XRF
analiz sonuçları (% ağırlıkça)33
Çizelge 4.1. Deney listesi
Çizelge 4.2. Yanma deneyleri için yakıcı boyunca ortalama sıcaklık değerleri
Çizelge 4.3. Tunçbilek linyiti ve pirina birlikte yakma deneylerinde elde edilen dip
küllerinin XRF analiz sonuçları
Çizelge 4.4. Tunçbilek linyiti ve pirina birlikte yakma deneylerinde elde edilen dip
küllerinin XRD (RIR metot) analiz sonuçları
Çizelge 4.5. Çan linyiti ve pirina birlikte yakma deneylerinde elde edilen dip
küllerinin XRF analiz sonuçları
Çizelge 4.6. Çan linyiti ve pirina birlikte yakma deneylerinde elde edilen dip
küllerinin XRD (RIR metot) analiz sonuçları
Çizelge 4.7. Pirina (yatak malzemesi: kum), yıkanmış pirina (yatak malzemesi:
kum) ve pirina (yatak malzemesi: kireçtaşı) yakma deneylerinde elde edilen dip
küllerinin XRF analiz sonuçları60
Çizelge 4.8. Pirina (yatak malzemesi: kum), yıkanmış pirina (yatak malzemesi:
kum) ve pirina (yatak malzemesi: kireçtaşı) yakma deneylerinde elde edilen dip
küllerinin XRD (RIR metot) analiz sonuçları61
Çizelge 4.9. Tüm deneylerin dip küllerinin $R_{b/a}$, AI ₁ , AI ₂ ve toplam alkali içerik
değerleri

1. GİRİŞ

Türkiye gelismekte olan bir ekonomiye sahiptir. 2002-2016 döneminde yıllık ortalama büyüme oranı %5,7 olarak gerçekleşmiştir. Türkiye ekonomisi 2017 yılında %7,4'lük büyüme oranına erişmiştir (T.C. Ekonomi Bakanlığı 2018). Bu büyüme oranlarının devamlılığı için artan enerji talebini karşılamak gerekmektedir. Türkiye'nin 2016 yılı birincil enerji arzı 136,2 Milyon ton eşdeğer petrol (Mtep) olmuştur ve enerji arzının %74'ü ithalat yoluyla karşılanmıştır (T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı 2017(a)). Enerji temininde çok yüksek orandaki bu dışa bağımlılık ekonomik gelişme açısından sürdürülebilir değildir ve enerji güvenliği açısından büyük bir problem oluşturma yolundadır. Artan bu enerji ihtiyacını karşılamak, dışa bağımlılığı azaltmak ve enerji eldesinde çeşitli kaynakları kullanmak bakımından yerel ve yenilenebilir enerji kaynaklarını enerji üretiminde kullanmak gerekmektedir. T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı 2015-2019 stratejik planının ana hedeflerinden biri ülkemizin sahip olduğu yerli kömür kaynaklarının en etkin biçimde değerlendirilmesi olup yapılacak yatırımlarla 2019 yılı sonuna kadar yerli kömür kaynaklı elektrik enerji üretiminde 60 milyar kWh/yıl'lık üretim seviyesine ulaşmaktır. Bu kapsamda büyük ölçekli rezerve sahip linyit sahalarının yatırıma açılmasını sağlamak için çalışmalar yapılmaktadır (T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı 2014).

Türkiye, 2017 yılındaki 51,9 milyon ton (Mt) linyit üretimiyle dünya ölçeğinde orta düzeyde bir linyit üreticisidir (TÜİK 2018). Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu'nun 2016 yılı verilerine göre Türkiye'nin ispat edilmiş üretilebilir linyit rezervinin 16 milyar ton olduğu belirtilmiştir (Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu 2017(a)). Bu kadar bol bulunmasına rağmen ısıl değerinin düşük olması, yüksek kül, nem ve kükürt içeriği nedeniyle Türk linyitleri kötü kalite kömür olarak sınıflandırılmaktadırlar. Yerli kömürle çalışan santral yatırımlarına bakıldığında istenilen gelişmeyi sağlayamadıkları ithal kömürle çalışan santral kapasitesinin de sürekli artış gösterdiği görülmektedir (Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu 2017(a)). Linyit kömürlerinin kötü kaliteli olması bunların enerji eldesinde kullanılmasına engel değildir. Linyit rezervlerinin yanı sıra, Türkiye yüksek biyokütle potansiyeline de sahiptir. Türkiye'nin yıllık biyokütle potansiyeli 44,2 Mtep olarak hesaplanmıştır (BEPA 2018).

Kömür ve biyokütle gibi yerli enerji kaynaklarının enerji üretiminde kullanılması enerji çeşitliliğini arttırmak, enerji ithalatını ve enerjide dışa bağımlılığı azaltmak açısından büyük önem teşkil etmektedir. Biyokütle kaynaklarının mevsimsel oluşu ve depolama problemleri ya da Türk linyitlerinin düşük ısıl değer, 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. Dünyada yaygın olarak kullanılan akışkan yatak yakma teknolojisinin Türkiye'nin linyit ve biyokütlelerinden enerji elde edilmesinde kullanılması ve ülkenin bu konuda kendi teknolojisini geliştirmesi enerji güvenliği ve enerji çeşitliliği açısından oldukça önemlidir. Akışkan yatak yakma sistemlerinde linyit ve biyokütlenin daha verimli ve daha temiz olarak yakılması mümkündür. Linyit kömürlerinin çeşitli biyokütlelerle birlikte yakılması gerek biyoatıkların bertarafı gerekse enerji içeriği yüksek bu biyoakıtlardan daha temiz enerji eldesi açısından büyük ilgi görmektedir. Bu biyoatıkların akışkan yatak yakma sistemlerinde yakılmasıyla birlikte daha az emisyon salınımı gerçekleşmiş, daha yüksek yanma verimi elde edilmiş olacaktır. Bu da enerji maliyetlerini düşürecektir.

1.1. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Biyokütle kaynaklarının akışkan yatak yakma sistemlerinde yakılması esnasında, yatak malzemesinin topaklaşması (agglomeration) gibi kül kaynaklı işletme problemleri ile karşılaşılmaktadır. Bu problemler genellikle biyokütlenin alkali (potasyum (K) ve sodyum (Na)) içeriğinden kaynaklanmaktadır. Yakıt külünden gelen alkali oksitler yatak malzemesi (silika kumu) ile tepkimeye girip, erime noktası sıcaklığı düşük bileşikleri (alkali silikatlar gibi) oluşturmaktadır. Bu durum, yatak malzemesinin akışkanlığını yitirmesine, bir araya gelip topaklaşmasına ve sistemin çalışamaz hale gelmesine neden olmaktadır. Genel hatlarıyla bilinen bu problem, yapılan birçok bilimsel çalışmaya rağmen tam olarak tanımlanamamış ve problemin sorumlu mekanizmaları açıklanamamıştır. Kullanılan yakıt külündeki alkali içeriği ile yatak malzemesi olarak kullanılan silika kumunu etkileşiminden kaynaklanan topaklaşma problemini ortadan kaldırmak için bu iki içerikten birinin sistemden uzaklaştırılması ya da sistem içerisindeki miktarının azaltılması en uygun seçenek gibi görünmektedir.

Biyokütlenin enerji eldesinde kullanılabilmesi için kül kaynaklı işletme problemleri mekanizmaları tam olarak belirlenmeli ve sorunların çözümüne yönelik kalıcı yöntemler ortaya konmalıdır. Biyokütle kaynaklarının ülkenin enerji girdisine dahil edilmesi amacıyla, üretim potansiyeli yüksek biyokütle kaynaklarından biri olan pirina laboratuvar ölçekli kabarcıklı bir akışkan yatakta yakılmıştır. Çalışmada, yanma esnasında oluşması muhtemel kül kaynaklı topaklaşma problemi mekanizmasının belirlenmesi amaçlanmıştır. Problemin çözümüne yönelik üç farklı kontrol yöntemi uygulanmıştır.

Kontrol yöntemleri;

- Pirinanın düşük ve yüksek kükürtlü linyitlerle birlikte yakılması (düşük kükürtlü linyit için Tunçbilek linyiti (Stoplam = %1,64), yüksek kükürtlü linyit için Çan linyiti (Stoplam = %4,51) kullanılmıştır.),
- 2. Yakma deneylerinde, alternatif yatak malzemesi olarak silika kumu yerine kireçtaşının kullanılması,
- 3. Pirinanın yakma deneyi öncesinde yıkanması,

olarak belirlenmiştir.

Bu kapsamda;

- 1. Pirina ve linyit karışımlarının kabarcıklı bir akışkan yatak yakma sisteminde yakılmasının kül kompozisyonu açısından incelenmesi,
- 2. Pirinanın alkali içeriğinden kaynaklanan topaklaşma probleminin incelenmesi ve olası oluşum mekanizmasının araştırılması,
- 3. Yakma deneylerinde;
 - a. Kömür kaynaklı kükürt içeriğinin,

- b. Alternatif yatak malzemesi olarak kireçtaşı kullanılmasının,
- c. Pirinanın yakma öncesi suyla yıkama işleminin,

kül kompozisyonuna ve topaklaşmaya etkisinin incelenmesi amaçlanmaktadır.

Bu amaçlar doğrultusunda yakma deneylerinde elde edilen dip külleri elementel içeriğinin ve elementlerin bileşik formlarının belirlenmesi için X-Işını Floresans (XRF), Taramalı Elektron Mikroskobu-Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (SEM-EDS), Elektron Prob Mikro Analiz (EPMA) ve X-Işını Dağılımı (XRD) analizlerine tabi tutulmuştur.

2. KAYNAK TARAMASI

2.1. Türkiye Enerji Görünümü

Türkiye'de hızla büyüyen ekonominin artan enerji ihtiyacını karşılayabilmek için enerji arzı yükseliş eğilimindedir. Türkiye'nin Toplam Birincil Enerji Arzı (TBEA) Şekil 2.1'de de gösterildiği gibi 2016 yılında 136,2 milyon ton eşdeğer petrol (Mtep) olup, 2005 yılının 88,7 Mtep seviyesine göre 11 yılda %53,5 artış göstermiştir. Türkiye'nin 2016 yılında enerji arzının sadece %26'sı yerli üretim tarafından karşılandığı için ülke, petrol ve gaz ithalatına büyük ölçüde bağımlıdır. Türkiye'nin TBEA, 2015 yılında kişi başına 1,7 tep (ton eşdeğer petrol) ile IEA'nın kişi başına 4,5 tep ortalamasıyla karşılaştırıldığında IEA üyeleri arasında en düşük olduğu görülmektedir (IEA(a) 2016, T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı 2017(a)).

Türkiye'nin 2016 yılındaki toplam birincil enerji arzının %87'si fosil yakıtlardan (petrol (%31, 42,2 Mtep), kömür (%28, 38,4 Mtep) ve doğalgaz (%28, 38,3 Mtep)) karşılanmıştır. 2005 yılı verilerine bakıldığında ise fosil yakıtlar toplam birincil enerji arzının %88'ini karşılamaktadır. Yakıt bazında bakıldığında petrolün bu 11 yıl içerisinde payında %18,4'lük azalma olurken kömür ve doğalgazın her birinde %12'lik artış gerçekleşmiştir. Yenilenebilir enerji kaynaklarını incelendiğinde 2005 yılında TBEA'daki değerleri toplamı %12'yi gösterirken (biyokütle, hidrolik, jeotermal ve güneş), 2016 yılında biyokütledeki yaklaşık %67'lik düşüş, jeotermaldeki beş kat artış ve rüzgâr enerjisinin de %1 ile kendisini göstermesi neticesinde %13 ile 11 yıl öncesi verilerle hemen hemen aynı değeri göstermiştir.



Şekil 2.1. Türkiye'nin 2005 ve 2016 yılları için Toplam Birincil Enerji Arzı (T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı 2017(a))

Türkiye'nin 2005 yılı birincil enerji arzının %27,3'ü yerli üretim tarafından karşılanırken 2016 yılında bu değer %26 olmuştur. Türkiye'nin 2005 ve 2016 yıllarındaki toplam enerji üretimi yakıtlar bazında Şekil 2.2'de verilmiştir. Toplam yerli enerji üretiminin 11 yıl içerisinde 24,2 Mtep'den 35,4 Mtep'e yükseldiği görülmektedir. Bu süreçte üretimde %46'lık artış olmasına rağmen ithalat yaklaşık %60 gibi ciddi bir

rakama ulaşmıştır. 2005 yılında yerli enerjinin %58'i fosil, 2016 yılında ise %53'ü başta kömür olmak üzere fosil yakıtlardan üretilmiştir. Bu yerli kömürün ise %91'i linyittir. Linyite devlet politikası olarak da yönelme mevcuttur. Bunun somut bir göstergesi olarak T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı hazırladığı 2015-2019 stratejik planına göre yerli kömür kaynaklarının en etkin şekilde değerlendirilmesini temel hedeflerden biri olarak belirlemiştir. Yapılacak yatırımlarla 2019 yılı sonuna kadar yerli kömür kaynaklı elektrik enerjisi üretiminde yıllık 60 milyar kWh'lik üretim düzeyine ulaşılması hedeflenmektedir (T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı 2016'da üretimin %42'den %47'ye ulaştığı görülmektedir. Tüm yenilenebilir kaynaklar artarken biyokütle de yaklaşık %64'lük bir düşüş gerçekleşmiştir. Varol (2013)'a göre biyokütledeki düşüş, genellikle kırsalda konut ısıtmasında kullanılan biyokütlenin yerini doğalgazın alması nedeniyle gerçekleşmektedir (Varol 2013). Bu açıklamaya ek olarak, Şekil 2.2'deki verilere göre biyokütle yüzdesinde görülen düşüş, rüzgar enerjisindeki artış ve jeotermal enerjisinde 11 yılda gerçekleşen dört katlık bir artış ile açıklanabilmektedir.



Şekil 2.2. Türkiye'nin 2005 ve 2016 yılları için Toplam Enerji Üretimi (T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı 2017(a))

2.2. Türkiye Kömür Görünümü

Türkiye'nin 2017 yılı kömür üretimi linyit, taşkömürü ve taşkömürü koku toplamı olan 57,6 milyon ton (Mt) olarak tespit edilmiştir. Türkiye'nin toplam kömür üretiminin %90'nını linyit oluşturmaktadır. Dolayısıyla aynı yılın linyit üretim miktarı 51,9 Mt olmaktadır. Türkiye'nin 2016 yılı kamu ve özel sektör kömür rezervine ve üretimine ilişkin kurum bazında ayrıntılı bilgiler Çizelge 2.1'de verilmiştir. Linyit rezervinin 2016 yılı itibarıyla son çalışmalar kapsamında tespit edilen yeni linyit rezervleri de dahil edilerek 16 milyar ton'a ulaştığı belirlenmiştir. Yine aynı yıl Türkiye kömür ithalatında 37 milyon ton düzeyine çıkmıştır (TÜİK 2018, Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu 2017(a)).

	Kurum	Rezerv (milyon ton)	Üretim (milyon ton)
	TKİ	3 624	13,7
LİNYİT	EÜAŞ	8 502	13,3
	MTA	358	-
	Özel Sektör	3 516	23,9
	TOPLAM	16 000	50,9
TAŞKÖMÜRÜ	TTK	1 500	1,5

Çizelge 2.1. 2016 yılı itibarıyla kamuya ve özel sektöre ait kömür rezervi ve üretimi (T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı 2017(b), TÜİK 2018, Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu 2017(a))

Linyit sahaları Türkiye'de hemen hemen her bölgede bulunmaktadır. Bu sahalarda bulunan linyit/alt bitümlü kömür ısıl değerleri 1000-5000 kcal/kg aralığında yer almaktadır. Türkiye'deki toplam linyit rezervinin büyük bir kısmı düşük kalorili olup yaklaşık yarısı 1200-3000 kcal/kg aralığı arasında, az miktarı 3000-4000 kcal/kg arasında, çok azı da 4000 kcal/kg üzerinde ısıl değerde bulunmaktadır (Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü 2018, Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu 2017(b)). Sahip olunan linyit potansiyelinin Türkiye'nin toplam elektrik üretimindeki payı 2016 yılı verilerine göre %14,07'dir. Linyit, dışa bağımlılığı önlemede oldukça önemli bir yer teşkil etmektedir (T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı 2017(b)).

2.3. Türkiye Biyokütle Potansiyeli

Türkiye, biyokütle ürünleri üretimi açısından hem uygun iklim koşullarına hem arazi uygunluğu gibi uygun fiziki şartlara hem de su kaynakları, güneşli gün sayısı gibi uygun çevresel faktörlere sahip olmanın avantajını yaşamaktadır. Türkiye'de en geniş iş sektörü olan tarım, ülkenin milli gelirine, yurtdışı satışa ve endüstriyel gelişime büyük oranda fayda sağlamaktadır. Yelmen ve Çakır (2016) makalelerinde orta verimlilikteki bir hektarlık bir çiftlik arazisinden yılda 80 ile 100 ton arasında yaş biyokütle ya da 25 ile 30 ton aralığında kuru biyokütle elde edilebildiğinden, kuru biyokütlenin ise ısıl değerinin 3800-4000 kcal/kg aralığında olduğundan, iklimin daha elverişli olduğu yerlerde verimin hektar başına 40 ton biyokütleye ulaşabildiğinden bahsetmişlerdir. Ayrıca biyokütleden üretilen enerjinin birim maliyetinin diğer yakıtlarla rekabet edebildiğine değinmişlerdir (Yelmen ve Çakır 2016).

2016 yılı ulusal enerji denge verileri incelendiğinde Şekil 2.1'de görüldüğü gibi Türkiye'nin birincil enerji arzının yaklaşık %13'ü yenilenebilir enerji kaynaklarından oluşmakta ve bu yenilenebilir enerji kaynaklarının %16,5'i ise biyokütle ve atıklardan meydana gelmektedir. Yenilenebilir Enerji Genel Müdürlüğü, faaliyet raporunda Türkiye'nin yenilenebilir enerji kaynaklarına dayalı kurulu gücünün 2017 yılı sonu itibariyle 38743 MW olduğunu belirtmiştir. Ayrıca 2017 yılında Türkiye'nin 540 MW olan biyokütle kurulu gücünün, 2019 yılına kadar 700 MW, 2023 yılında ise 1000 MW'a ulaşması hedeflenmektedir (T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı 2018, Yenilenebilir Enerji Genel Müdürlüğü 2017). Yenilenebilir Enerji Genel Müdürlüğü'nün oluşturduğu Biyokütle Enerjisi Potansiyel Atlası'nın (BEPA) verilerine göre Türkiye'nin biyokütle potansiyeli yıllık 44,2 Mtep olup kaynak bazlı olarak Çizelge 2.2'de kaynakların yüzdesi ise Şekil 2.3'te gösterilmektedir (BEPA 2018). Türkiye'nin biyokütle potansiyelinin %90'ı bitkisel atıkların enerji eşdeğeri olarak tespit edilmektedir.

Biyokütle kaynağı	Potansiyel (Mtep/yıl)	
Hayvansal atıkların enerji	1,2	
değeri		
Bitkisel atıkların enerji	39,9	
eşdeğeri		
Kentsel organik atıkların	2,3	
enerji değerleri		
Orman atıklarının enerji	0,8	
değeri		
Toplam	44,2	







2.3.1. Ulusal zeytin ve pirina üretimi

Türkiye İstatistik Kurumu'nun 2016 yılı verilerine göre Türkiye'de meyve veren 147 milyon, meyve vermeyen 26 milyon olmak üzere toplamda 173 milyon zeytin ağacı bulunmaktadır. Toplam zeytin üretimi 1,73 milyon ton olup 1,3 milyon tonu yağlık zeytinden oluşmaktadır. Dünya zeytinyağı üretiminde İspanya, İtalya ve Yunanistan'dan sonra dördüncü büyük üretici olarak Türkiye yer almaktadır. Ege, Marmara, Akdeniz ve Güneydoğu Anadolu Bölgeleri Türkiye'nin önemli zeytin üretimi yapılan bölgelerdir. Türkiye İstatistik Kurumu verilerine göre Türkiye'nin 2016 yılı zeytin dikim alanı 845.542 ha olup kullanılabilir tarım alanlarının %3,4'ünü kaplamaktadır (T.C. Gümrük ve Ticaret Bakanlığı 2017, TÜİK 2017).

Zeytin sofralık ve yağlık zeytin olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Üretilen zeytinin %75 gibi oldukça büyük bir kısmı zeytinyağı üretmek için kullanılmaktadır. Bu büyük paya sahip zeytin, zeytinyağı fabrikasında zeytinyağına dönüşürken atıksu olarak karasu, yan ürün olarak pirina oluşmaktadır. Zeytinyağı işletmelerinde zeytinlerin sıkılmasından sonra arta kalan içinde çekirdek, kabuk ve etli kısım bulunan yağlı zeytin küspesi pirina olarak adlandırılmaktadır. Pirina, hem birçok Türk linyitinden daha yüksek ısıl değeri (20 MJ/kg (Varol 2013)) hem de yüksek üretim potansiyeli (640000 ton/sezon (Tübitak MAM 2015)) açısından enerji eldesinde değerlendirilmesi gereken bir biyoatıktır.

Türkiye'de oluşan pirinanın yaklaşık %60'ının Şekil 2.4'te gösterilen pirina işleme tesislerine verildiği tespit edilmiştir. Pirinanın ekonomik değerinin fark edilmesi ile pirina işleme tesisleri dışında da toplandığı "ZeytinAY" projesi kapsamında Tübitak MAM'ın yaptığı çalışma ile belirlenmiştir (Tübitak MAM 2015).





100 kg zeytinin işlenmesi neticesinde %45-75 nem içeriğine sahip ortalama olarak 35-45 kg kuru pirina elde edilmektedir. Yağı alınan pirinadan ilk ürün olarak yaklaşık %10 neme sahip ham pirina oluşup yakıt olarak kullanılabilmektedir. Ham pirina yüksek kalorifik değeri, kükürt içermemesi ve düşük kül içeriği gibi avantajlarından dolayı enerji kaynakları arasında yer almaktadır (Tübitak MAM 2015).

Pirina değerlendirilmediği durumda tehlikeli çevresel problemlere neden olabilmektedir. İçeriğindeki bileşenler fitotoksik maddelere dönüşebilmekte ve topraktaki yaşamsal faaliyetleri durdurarak bitkilerin büyümesini engellemektedir. Ayrıca yüksek fenol içeriği nedeniyle deniz ve göl gibi sulara deşarj edildiğinde su canlıları açısından ölümcül etkilere sebep olabilmektedir (Tübitak MAM 2015).

2.4. Akışkan Yatak Yakma Sistemi

Akışkan yatak yakma sistemleri pülverize kömür yakma sistemlerinden daha yeni olmasına rağmen 1960'tan beri ticari ölçekte kendini göstermiştir (Basu 2006). O zamandan günümüze kadar dünya genelinde birçok ticari tesis kurulmuştur.

Akışkan yataklı yakıcılar hem biyokütle hem de yüksek kül içeriğine sahip kömür ve düşük kalorifik değerli linyitleri yakma işleminde başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Son zamanlarda plastik, belediye katı atıkları ve arıtma çamurlarından da yakıt olarak yararlanılmaktadır. Akışkan yatak yakma sisteminde yakıtlar tek ya da yakıt karışımı olarak yakılmaktadır (Winter ve Szentannai 2010). Akışkan yatak, içerisinde tepkimeye girmeyen tanecikli yatak malzemesi bulunan delikli bir dağıtıcı plakaya sahip silindirik bir kolondan oluşmaktadır (Loo ve Koppejan 2008). Akışkan yatağın çoğu yakıt külü ve yatak malzemesi olarak özellikle silika kumu ya da dolomit içeren yatak malzemesinden oluşmaktadır (Winter ve Szentannai 2010). Akışkanlaşma yanmanın gerçekleşmesi için

sisteme verilen hava ile oluşmaktadır. Başlangıçta durağan olan yatak, yukarı doğru giden gaz akış hızının sınır akışkanlaşma oranını aşmasıyla akışkan bir hale geçmektedir (Werther vd. 2000). Akışkan yatak yakıcılarının yüksek ısı transfer oranı olduğu için reaktörün büyüklüğü kompakt tutularak ısı verimli bir şekilde kullanılmaktadır (Winter ve Szentannai 2010).

2.4.1. Akışkan Yatak Yakma Sistemi Çeşitleri

Akışkan yatak yakma sistemlerinde olgunlaşmış iki uygulama yöntemi bulunmaktadır. Bu temel yakma sistemleri, Dolaşımlı Akışkan Yatak Yakma Sistemi ve Kabarcıklı Akışkan Yatak Yakma Sistemidir (Khan 2007).

2.4.1.1. Dolaşımlı akışkan yatak yakma sistemi

Dolaşımlı akışkan yatak (DAY) yakma sistemleri genellikle kömür yakmak için tercih edilen geniş ölçekli sistemlerdir (Hupa 2012). DAY yakıcılarında yatağı akışkanlaştırmak için sisteme verilen hava hızı 4,0 – 8,0 m/s aralığında olmaktadır (Basu ve Fraser 1991). Sistemde kullanılan yatak malzemesinin parçacık çapı 0,2 – 0,4 mm olarak belirlenmiştir (Loo ve Koppejan 2008). Yatak sıcaklığı 800 – 900 °C aralığında olup yakıcı boyunca sıcaklık değişmektedir (Basu ve Fraser 1991). Dağıtıcı plakadan itibaren yukarı doğru gidildikçe katı konsantrasyonu azalmakta ve yatak yüzeyinin belirginliği kaybolmaktadır. Sistemde bulunan parçacıklar siklonda toplanıp ayrışmakta ve akışkanlaşmanın olduğu yakıcıya dipten geri verilmektedir (Khan 2007). Dolaşımlı yakıcıda iyi ısı transferini oluşturan yüksek türbülans, yatakta da eşit sıcaklık dağılımını sağlamaktadır (Obernberger 1998). Bu sistem yüksek akışkanlaşma hızından dolayı verimi yüksek olmasına rağmen yüksek erozyon oranına maruz kalmaktadır (Khan 2007).

Yüksek ısı transfer kapasitesine bakıldığında bu sistem yüksek yanma verimi ve düşük baca gazı akışı gibi avantajları nedeniyle kömüre dayalı 100 MW ve daha büyük sistemlerde tercih edilmektedir (Rahim ve Gündüz 2013).

2.4.1.2. Kabarcıklı akışkan yatak yakma sistemi

Kabarcıklı akışkan yatak (KAY) yakma sistemlerinde yatak parçacıklarının akışkanlaşma hızı 1,0 – 3,0 m/s aralığında değişmektedir (Basu ve Fraser 1991). Dolaşımlı sistemle kıyaslandığında parçacık boyutu daha büyük olup çapı 0,5 ile 1,0 mm aralığında olmaktadır. Sistemde yaygın bir şekilde kullanılan yatak malzemesi silika kumu olarak belirtilmektedir (Loo ve Koppejan 2008). Yatak yüzeyi dolaşımlı sisteme göre daha belirgindir (Khan 2007). Atmosferik basınç altında işletilen sistem besleme oranıyla kontrol edilmekte olup 800-900 °C aralığındaki düşük sıcaklığı sayesinde NO_x ve SO₂ emisyonlarının azaltılması için uygun koşulları yaratmaktadır (Basu 2006). Eğer ikincil hava kullanıyorsa hava girişleri yatağın üstüne ve kolon boyunca yukarılara doğru dağıtılmaktadır. Bu kademeli hava girişi NO_x emisyonunun azaltılmasını sağlamaktadır (Loo ve Koppejan 2008).

KAY yakma sistemlerinin biyokütle yakıtlarının parçacık boyutu ve nem içerik aralığının geniş bir yelpazede olması sistemin önemli bir artısı olarak görülmektedir. Aynı zamanda farklı tür biyokütle karışımlarını kullanmaya ya da bunları diğer yakıtlarla birlikte yakmaya imkan vermektedir (Obernberger 1998). Hem yakılabilir yakıtların çokluğu hem de minimum hava kirliliği ile yakılabilmesi sistemin önemli tercih sebeplerinden olmaktadır. Biyokütle yakmada kabarcıklı akışkan yatak yakma sistemleri kolaylığı nedeniyle yaygın kullanılmaktadır (Hupa 2012).

Sistemde küçük parçacıklar tamamen yanmadan yakıcıdan ayrılabilmekte bu durum kabarcıklı sistemler için yanma verimini düşürmektedir (Varol 2013). Isı kapasitesi 10 MW'tan daha fazla olan kabarcıklı akışkan yatak yakma sistemleri için yatırım maliyeti nispeten düşüktür ama fanların yüksek enerji ihtiyacı nedeniyle işletme maliyeti yüksektir (Werther vd. 2000). KAY yakıt olarak biyokütlenin kullanıldığı 10 ile 50 MW kapasiteli sistemlerde tercih edilmektedir (Rahim ve Gündüz 2013).

2.4.2. Akışkan yatak yakma sistemi avantaj ve dezavantajı

Akışkan yatak yakma sistemleri diğer yakma yöntemlerine göre birçok avantajı sayesinde günümüzde dünyanın birçok yerinde büyük elektrik santrallerinde kullanılmaktadır. Bu avantajları sıralayacak olursak:

- Parçacıkların sıvı gibi hareket etmesi, işlemin otomatik bir şekilde sürekli kontrol edilebilmesini kolaylaştırmaktadır (Kunii ve Levenspiel 1991).
- Sistemin, oldukça geniş bir yelpazede yer alan farklı boyut ve türdeki yakıtlara toleransı en cazip avantajlarından biri olmaktadır (Basu 2006). Yakıt çeşitliliği, diğer teknolojilerin kolaylıkla uyum sağlayamayacağı birçok düşük maliyetli yakıtın yakılabilmesine yol açabileceği gibi sistemin yatak malzemesinin yüksek ısı kapasitesi de düşük ısı değeri olan yakıtların yakılabilmesini sağlayabilmektedir (Peña 2011, Werther vd. 2000).
- Akışkan yatakta kullanılan yakıtın tane boyutu pulverize yakma sistemlerine göre daha büyük olduğundan yakıtı hazırlamak için işleme gerek duyulmamaktadır (Nowak ve Mirek 2013).
- Sistemin çalışma sıcaklığının yaklaşık 850 °C civarında tutulabilmesi sayesinde NO_x emisyonu düşürülebilmekte ve termal NO_x'lerin oluşumu da önlenebilmektedir (Johnsson 2007).
- İyi bir karışma sayesinde yakıcıda sıcaklık dağılımı tekdüzelik göstererek sıcak bölge görülmemektedir (Werther vd. 2000).
- İyi karıştırılmış katılar reaktör boyunca hızlı sıcaklık değişimlerine karşı koyabilmekte ve işletme koşullarında oluşabilecek ani değişimlere yavaş bir şekilde tepki vererek sistemin güvenli olduğunu kanıtlamaktadır (Kunii ve Levenspiel 1991).
- İyi karıştırma özelliği sayesinde ısı ve kütle transfer oranı yüksek olmaktadır (Bartels 2008).
- Yüksek ısı transfer katsayısından dolayı, akışkan yatak ısı değiştiricilerine daha küçük yüzey alanı yeterli olmaktadır (Kunii ve Levenspiel 1991).

- Yakıcıya kireçtaşı (veya dolomit) eklenerek yerinde kükürt giderimi gerçekleşebilmektedir (Oka 2004).
- Akışkan yatak külünün yol yapım malzemesi olarak kullanımına ilişkin, çimento ve beton endüstrinde yapıştırıcı yerine uygulanmasına yönelik, CO₂, SO₂ ve diğer bileşenleri yakalamak için zeolit üretiminde yer alması hakkında ve baca gazından kükürt giderimi için yeni sorbentlerin üretimi ile ilgili çalışmalar yürütülmekte ve umut verici sonuçlar alınmaktadır. Çalışmalar sonucunda beton üretim maliyetinin düşmesi, düşük CO₂ emisyonu, daha az sorbent kullanımı, elektrik santrali için işletme maliyetinin düşmesi gibi birçok fayda sunulmaktadır (Nowak ve Mirek 2013).

Sistemin dezavantajları ise:

- Yataktaki katıların hızlı karışımından dolayı katı partiküllerin sistemde kalma süresi düzensiz olmaktadır (Kunii ve Levenspiel 1991).
- Yüksek hızdaki katı partiküller yakıcı içindeki boruları ve yakıcı iç yüzeyini aşındırarak erozyona uğratabilmektedir (Kunii ve Levenspiel 1991).
- Toz yükü miktarı yüksek olabilmekte bu nedenle toz filtreleri ve kazan temizleme ekipmanları gerekebilmektedir (Loo ve Koppejan 2008).
- Sistemdeki katıların topaklaşmasına bağlı olarak akışkanlaşma bozulmaya uğrayabilmektedir (Werther vd. 2000).
- Sistemden alınan kül ile birlikte yatak malzemesi miktarında da azalma gerçekleştiği için sürekli yatak malzemesi eklenmesine ihtiyaç duyulmaktadır (IEA Bioenergy Task 32 2002).

2.4.3. Akışkan yatak yakma sistemlerinin tarihi gelişimi ve Türkiye'deki durumu

1921 yılında Almanya'da Fritz Winkler, bir krozede kok'un gazlaştırılması sırasında parçacıkların gazın sürüklenmesi ile kaldırıldığını, parçacık kütlesinin de kaynayan bir sıvıya benzediğini gözlemlemiştir. Bu deney akışkanlaştırma olarak isimlendirilen yeni bir işlemin temelini atmıştır. Winkler bu prosesi sadece gözlemlemekle kalmamış aynı zamanda ölçümler yapmış, patent almış ve bir ticari akışkan yatak tesisi inşa etmiştir (Basu ve Fraser 1991).

1960'ların başlarında Douglas Elliot tarafından akışkan yataklarda kömür yakılarak yatak içerisindeki gömülü yüzeylerle buhar üretimi gerçekleştirilmiştir (Basu ve Fraser 1991).

KAY yakıcılarda biyokütle kullanılarak buhar üretiminin 1982 yılında Hindistan'da 10 ton/saat pirinç kabuğu yakılan KAY yakma sisteminin devreye alınmasıyla başlamış olabileceği belirtilmektedir (Basu 2006). 1980lerde Çin'de binlerce küçük akışkan yatak sisteminin olduğu belirtilmektedir. Aynı zamanda çevresel avantajları ve yakıt çeşitliliği gibi özelliklerinden dolayı kabarcıklı akışkan yatak yakma sistemlerinin Amerika ve Avrupa'da da geliştiği bilinmektedir. KAY yakma sistemlerinin gelişimi devam ederken kömür yakma işleminde ısı transfer yüzeylerinde erozyon, yanabilen kömürün kaçması gibi bazı problemler çözülememiş ve DAY yakma sistemi geliştirilmiştir (Leckner 2016). İlk DAY yakıcısı sadece buhar ve ısının temini için tasarlanmış olup 1982 yılında Almanya'da inşa edilmiştir. 84 MW'lık tesis, kireçtaşı ilavesiyle düşük kaliteli kömür kalıntılarını yakmak için yapılmıştır (Basu ve Fraser 1991). Kömür yakıtlı büyük ölçekli DAY sistemleri geliştirilmiştir. Biyokütle ve organik atık 1990larda CO₂ emisyonunu azaltması ve enerji geri kazanımı gibi özelliklerinden dolayı dikkat çekmeye başlamıştır. Akışkan yatak sistemleri ise aynı dönemde zaten iyi bir konumda yer aldığından biyokütle çoğunlukla KAY sistemleri olmak üzere DAY sistemlerinde de kullanılmıştır (Leckner 2013).

Dünya genelindeki kurulu akışkan yatak yakma sistemleri Şekil 2.5'te sunulmaktadır. Çinli kazan üreticilerinin katkısı daha fazla olmasına rağmen hangi yıllarda işletmeye alındıkları bilinmediğinden Çin verileri sadece yabancı üreticileri kapsamaktadır. 2000 yılından sonra Çin ve Hindistan çok büyük oranda artış gösterirken Asya haricindeki diğer bölgelerde orta ölçekli bir yükselme gözlenmektedir (Leckner 2016).





Dünya çapında kurulu 1503 tane dolaşımlı akışkan yatak kazanı bulunmaktadır. DAY kazanlarının kapasitesi 427 GWth olarak belirtilmektedir. Kurulu KAY kazan sayısı 457 olup kapasitesi 35 GWth olarak bildirilmektedir. Akışkan yatakların termal güçlerinin Şekil 2.6'da beşer yıllık ortalamaları verilmektedir (Leckner 2016).





Türkiye'nin akışkan yatak yakma teknolojisi mevcut tesisleri incelendiğinde, 2001 yılında Afyon'da düşük kaliteli linyit kullanan ve gücü 3,3 MW_{ort} olan akışkan yatak yakma sisteminin kurulduğu bilinmektedir (Alkim Alkali Kimya A.Ş. 2018).

EÜAŞ tarafından 2008 yılında işletmeye alınan 18 Mart Çan Termik Santrali dolaşımlı akışkan yatak yakma teknolojisine göre tasarlanmış olup toplamda 320 MW'lık iki ünite olarak elektrik üretimine devam etmektedir (EÜAŞ 2018).

Şırnak'ta 2009 yılında ticari işletmeye alınan 135 MW'lık akışkan yataklı tesis yakıt olarak asfaltit kullanmaktadır. Tesis 2015 yılı itibariyle kapasitesini üç üniteye çıkarmıştır (Ciner Group 2016).

Çanakkale Biga'da yer alan İÇDAŞ'ın sahip olduğu her biri 135 MW kapasiteli üç ünite dolaşımlı akışkan yatak sistemi bulunmaktadır. Tesislerin yıllık üretimi 405 MW olarak belirtilmektedir (İÇDAŞ 2018, Yang vd. 2017).

Bursa'da 2017 yılında devreye alınan "BUSKİ Akışkan Yataklı Arıtma Çamuru Yakma ve Enerji Üretim Tesisi" Türkiye'nin ilk aynı zamanda da tek arıtma çamuru yakan ve enerji elde eden tesisi olup toplamda 400 ton/gün kapasiteye sahip paralel çalışan iki adet yakma siteminden oluşmaktadır. Tesis saatte 2500 kWh elektrik üretmektedir (Kuzu Grup 2018).

Konya Ilgın'da 2018 yılında 500 MW'lık akışkan yatak teknolojisiyle termik santral kurulması planlanmıştır (Park Holding 2017).

Akışkan yatak yakma teknolojisi ile arıtma çamuru bertarafı yapılarak buhar enerjisini türbin yardımı ile elektriğe çevirecek olan Kocaeli Belediyesi İzmit Su İşleri Başiskele (Kullar) Arıtma Çamuru Bertaraf ve Enerji Geri Kazanım Tesisinin 960 kWh, Gebze Tesisinin ise 960 kWh elektrik enerjisi üretimine 2018 yılı içerinde başlayacağı bildirilmiştir (INEVA 2018).

Türkiye'de Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı tarafından 2005 yılında yürürlüğe giren "Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Elektrik Enerjisi Üretimi Amaçlı Kullanımına

İlişkin Kanun" kapsamında en yüksek sabit fiyatlı alım garantisi olan 13,3 ABD Doları cent/kWh ile biyokütle yatırımları desteklenmektedir. Ayrıca yerli biyokütle enerjisine dayalı imalatı yurt içinde gerçekleşen akışkan yataklı buhar kazanları için 0,8 ABD Doları cent/kWh yerli katkı ilavesi sağlanmaktadır (Yenilenebilir Enerji Genel Müdürlüğü 2016).

2.5. Biyokütle ve Kömür Karışımlarının Akışkan Yatak Yakma Sisteminde Birlikte Yakılması

Yakıt olarak biyokütle kullanımı enerjide dışa bağımlılığı azaltmaktadır. Ayrıca sera gazı emisyonlarını düşürmesi ve asit yağmurlarını önlemesi gibi sebepler biyokütle kullanımını yaygınlaştırmaktadır (IEA Bioenergy Task 32 2002). Fakat biyokütlenin yüksek nem içeriği ve enerji yoğunluğunun fosil yakıtlara göre düşük olması aynı oranda enerji elde edebilmek için çok daha fazla yakıt ihtiyacına neden olmaktadır ki bu durum biyokütlenin yaygın kullanımını olumsuz yönde etkilemektedir. Yakıt miktarının artmasıyla doğru orantılı olarak taşıma maliyeti de artmaktadır. Dolayısıyla çoğu biyokütle ücretsiz olmasına rağmen taşıma, yakıtı hazırlama, depolama ve işleme aşamaları önemli oranda ek maliyetler getirmektedir (Khan 2007). Mevcut fosil yakıtla çalışan sistemlerde teknik değişikliklere ihtiyaç duyulmadan sistemin büyük yatırım ve altyapısının da kullanılabilmesi kömür ve biyokütlenin birlikte yakılmasını yaygınlaştırmaktadır. Ayrıca birlikte yakma önemli miktarda CO2 miktarını azaltabilmek için kullanılan mevcut en ekonomik yöntem olarak bilinmektedir (Loo ve Koppejan 2008). Dolayısıyla aynı anda iki veya daha çok malzemenin birlikte yakılması sayesinde mevcut bir tesiste daha ucuz ya da çevre dostu yeni bir yakıt kullanılabilmektedir (Hrbek 2016).

Akışkan yatak yakma sistemleri yakıt çeşitliliğinde geniş bir aralığa sahip olması sayesinde birlikte yakma için en avantajlı uygulamalardan biridir (Winter ve Szentannai 2010). Ayrıca akışkan yatak yakma sistemlerinde işletme sıcaklığının 800-900 °C arasında olması nedeniyle termal NO_x'lerin oluşumu özellikle pulverize kömür yakma sistemleriyle karşılaştırıldığında oldukça düşük oranda gerçekleşmektedir (Werther vd. 2000). Akışkan yatak yakma sistemlerinde birlikte yakmanın bir diğer tercih sebebi yatak içerisine çeşitli sorbentler eklenmesiyle yerinde kükürt giderilerek SO₂ emisyonunun azaltılmasının gerçekleşebilmesidir (Winter ve Szentannai 2010). NO_x, SO₂ emisyonlarının azaltılabilmesi sayesinde ekstra gaz temizleme sistemleri maliyeti de ortadan kalkmış olmaktadır.

2.6. Birlikte Yakmanın Çevresel ve Ekonomik Faydaları

Enerji üretiminde fosil yakıt kullanımını azaltmak için önemli çözümlerden biri biyokütle kullanımıdır. Biyokütle, kömürün yerine geçerek yakıt maliyetini azaltmaktadır. Biyokütle kullanımının en uygun maliyetli yöntemi olarak birlikte yakma işlemi kabul edilmektedir (Atımtay ve Varol 2009). Çöp depolama alanına gittiğinde büyük hacimler işgal eden ve orada CO₂ ve CH₄ gibi sera gazlarının oluşmasına neden olan biyokütlenin hem olumsuz etkilerinin yok edilmesi hem de enerji üretiminde kullanılması sağlanmaktadır (Khan vd. 2009, Varol vd. 2010). Biyokütle yerli bir kaynak olduğundan bu potansiyelin kullanımı ülke ekonomisine de önemli ölçüde katkı sağlamaktadır.

Türkiye'de yapılan bir çalışmada elde edilen sonuçlar, düşük kaliteli yerli linyit ile biyokütlenin birlikte başarılı bir şekilde yakılabileceğini göstermiştir. Üstelik bu düşük kaliteli linyitin yanma özellikleri biyokütle eklenmesi ile iyileştirilmiş olup bir miktar CO₂ azalması gerçekleşirken atık biyokütledeki enerji de geri kazanılarak fayda sağlandığı çalışmada sunulmuştur (Varol vd. 2010).

DAY yakma sisteminde odunsu biyokütle ile taş kömürünün birlikte yakılması işleminin yakıttan kaynaklanan maliyete etkisi üzerine Wils vd. (2012) tarafından bir çalışma yapılmıştır. Baca gazı temizleme maliyetleri ve yan ürünlerin, yakıttan kaynaklanan maliyetleri oluşturduğunu belirtmişlerdir. Birlikte yakılan biyokütle miktarının yakıt ısı girdisi %11 seviyesi ve aşağısı aralığında değişim göstermiştir. Analizlere göre biyokütle ile kömürün birlikte yakılması sonucu yakıt kaynaklı maliyetlerin düşebildiği tespit edilmiştir. Yakıttaki kül, S ve N içeriğinin düşük olması nedeniyle baca gazının temizlenmesi için gereken kireçtaşı ve amonyak miktarı da doğal olarak azalmıştır. Dolayısıyla bu ürünlerin maliyeti de azalmış olmaktadır. Maliyetin hesaplanması için bir tablo geliştirilerek hesaplamaya göre kireçtaşındaki Ca elementinin yakıttaki S elementine oranının uyumu sayesinde tesiste maliyetin yılda 135000 € azaltılabileceğini saptamışlardır (Wils vd. 2012).

Yenilenebilir teknolojilerin 2010 yılı maliyetlerine göre hazırlanan Şekil 2.7'ye göre sütunlar iletim ve dağıtım hariç diğer yatırım maliyet aralığını göstermektedir. Yenilenebilir enerji teknolojileri içerisinde en düşük maliyetli sistem birlikte yakma uygulamaları olarak belirtilmiştir. Birlikte yakmanın fiyat durumu dar bir aralıkta değişmektedir. Sistemin, biyokütle yakan akışkan yatak sistemlerinden daha uygun maliyette olmasının yanı sıra fosil yakıt üretim maliyetinin bile altına inebildiği görülmektedir (IRENA 2012).



Şekil 2.7. Yenilenebilir enerji üretim teknolojileri arasında DAY ve KAY teknolojilerinde biyokütle yakılması ve birlikte yakma sistemlerinin maliyetlerinin karşılaştırması (IRENA 2012)

Basu vd. (2011) yaptıkları bir çalışma sonucunda birlikte yakma işleminin CO₂ miktarını azaltmak için yapılan maliyeti düşürdüğünü belirlemişlerdir. Çalışmada tesisteki CO₂'i ayırmak için ton başına 40-50 \$ harcanırken birlikte yakma işleminde bu değerin ton başına 33 \$'a düştüğünü tespit etmişlerdir. Dolayısıyla mevcut kömür yakıtlı tesislerde minimum değişiklikle biyokütle ile birlikte yakma işlemi gerçekleştirilebildiği gibi aynı zamanda biyokütle ile birlikte yakma sera gazı emisyonları için kısa vadeli en düşük maliyetli çözüm olarak ifade edilmiştir (Basu vd. 2011).

Yenilenebilir enerji seçenekleri arasında maliyet ve uygulanabilirlik açısından birlikte yakma diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında yenilenebilir tabanlı elektrik enerjisi üretimi için en düşük riskli, en ekonomik, en verimli ve en kısa vadeli seçeneklerden biri olarak kabul edilmektedir (Baxter 2005).

2.7. Akışkan Yatak Yakma Sisteminde Kül Kaynaklı İşletme Problemleri

Akışkan yatak yakma sisteminde farklı yakıtların birlikte yakılması yakıt külleri arasındaki etkileşimden dolayı anlaşılmayan/öngörülemeyen problemlere yol açabilmektedir (Hupa 2005). Özellikle biyokütle kaynaklarının enerji eldesi amacıyla yakılması sırasında biyokütlenin farklı kül özelliklerinden dolayı çeşitli işletme problemleri ile karşılaşılmaktadır. Biyokütle akışkan yatak yakma sisteminde yakıldığında yüksek miktarda alkali içeren külü ile ilgili yatak malzemesinin topaklaşması, reaktör iç yüzeyinde kül parçacıklarının birikmesi ve korozyon gibi bazı problemlerle karşılaşılmaktadır. Yüksek oranda alkali metal içeren biyokütlelerin akışkan yatak yakma sistemlerinde yakılması esnasında yatak malzemesinin topaklaşması en yaygın olarak görülen işletme problemidir. Korozyon problemine ise alkali metaller ve Cl, S, Si yol açabilmektedir (Khan 2007).

Akışkan yatak yakma sistemlerinde kül kaynaklı işletme problemlerini değerlendirirken Zevenhoven-Onderwater vd. (2000), bu soruna külün bileşiminin büyük bir etkisi olmadığı, asıl etkisi olanın yoğun fazda bulunan eriyik madde miktarı olduğu sonucuna ulaşmışlardır (Zevenhoven-Onderwater vd. 2000).

2.7.1. Topaklaşma, cüruflaşma ve tortu oluşumu

Topaklaşma (agglomeration), akışkan yatak yakma sisteminde özellikle biyokütle yakılması ile meydana gelen kül ile ilgili bir problem olup sistemde yanmanın gerçekleştiği yatak bölgesinde oluşmaktadır. Küldeki alkali metal içeriğinin artışı ile orantılı olarak külün topaklaşma eğilimi de artmaktadır (Singh vd. 2018).

Cüruflaşma (slagging), yakma işleminden sonra kalan kısmen kaynaşmış kalıntılar olan erimiş kül ve yanmamış yan ürünün yakıcı duvarının en sıcak yerlerinde birikimi olarak tanımlanır. Erimiş kül parçacıkları sıcak yüzeye ulaştıklarında cüruf oluşmaktadır. Cüruflaşma yakıcıda ısı emiliminin azalmasına, çıkış gazı sıcaklığının artmasına, kazan verimliliğinin azalmasına ve bu nedenlerden dolayı tesisin ani kapanmasına yol açabilir (Singh vd. 2018).

Tortu oluşumu (fouling), katılaşmış külün ara ısıtıcılar ve süper ısıtıcılar gibi ısıtıcı yüzeyinde birikimi olarak ifade edilir. Fazla tortu oluşumu, kazanda sürekli değişen
koşullara neden olan gaz sıcaklığının ve birikim oranının artışına yol açarak verimin düşmesine neden olur (Singh vd. 2018, Werther vd. 2000).

2.7.2. Yatak malzemesinin topaklaşması (Agglomeration)

Akışkan yatak yakma sistemlerinde yatak malzemesinin topaklaşması sistemin çalışmasını etkileyen, ekonomik olmayan işletime neden olan hatta tesisin beklenmedik bir şekilde kapanmasına yol açan nedenlerden biridir (Arvelakis vd. 2001).

Belirgin bir yatak yüksekliği olan KAY yakma sistemlerinde DAY yakma sistemlerine kıyasla daha çok yatak topaklaşması görülmektedir. KAY yakma sistemlerinde yanma sırasında çıkan yakıt külü yatak malzemesinin parçacıkları arasında tabakalar oluşturmaktadır. Bu durum KAY'daki topaklaşma probleminin başlıca nedeni olmaktadır (Khan 2007). Werther vd. (2000) yakıt külünün bir kısmının eriyip yatak malzemesine yapışmasını topaklaşmanın başlaması olarak tanımlarken, Brus vd (2005) vatağın topaklasmasına ve akıskanlığın bozulmasına önceki bircok calısmada da sorumlu görülen durumun eriyik madde oluşması olduğundan bahsetmiştir (Brus vd. 2005, Werther vd. 2000). Bu sorun yakıt külündeki alkali oksitlerin yatak malzemesi olarak yaygın kullanılan silika kumu ile etkileşime girip, erime noktası düşük alkali silikatları oluşturmasından kaynaklanmaktadır (Khan 2007). Alkali oksitler ya da tuzları 700-900 °C sıcaklıklarda kolay erir karışımlar oluşturmak üzere yatak malzemesinin Si bileşikleri ile tepkimeye girebilmektedir (Scala ve Chirone 2008, Werther vd. 2000). Topaklaşma sürecinde K ve Na alkali metalleri oldukça etkilidir. Biyokütledeki bu alkali metaller başlangıçta organik bileşikler ya da tuzlar olarak bulunurken yanma sırasında düşük sıcaklıkta eriyen alkali silikatları oluşturmaktadırlar. Bu durum sonucu oluşan yapışkan yüzeyde topaklaşma artma eğilimi göstermektedir (Khan 2007). Akışkan yatakta biyokütle yakılması sırasında yakıttaki alkaliler yatak malzemesi silika ile reaksiyona girerek kolay erir bileşikleri oluşturmaktadır. Haipeng vd. (2010) laboratuvar ölçekli bir kabarcıklı akışkan yatak yakma sisteminde yaptıkları bir çalışmada bu eriyik tabakayı incelediklerinde K, Ca, Mg, P ve Cl içerdiğini görmüşlerdir.

Visser vd. (2004) calısmalarında yataktaki kül davranısını cok cesitli biyokütleler ile çalıştırılan laboratuvar ölçekli ve ticari ölçekli akışkan yatak yakma sistemlerinden elde edilen çok sayıdaki topaklaşma numunelerinin morfolojik ve kimyasal analizlerine dayandırarak tanımlamışlardır. Bunların sonucunda iki ana çeşit topaklasma belirlemişlerdir. Birincisi Şekil 2.8'in 1 numarasında sunulan "kaplama kaynaklı" topaklaşma, ikincisi ise Şekil 2.8'in 2 numarasında gösterilen "erime kaynaklı" topaklaşma olarak belirtilmiştir. Yaygın olarak ticari ölçekli sistemlerde görülen kaplama kaynaklı topaklaşma, yatak malzemesi parçacıklarının yüzeyinde homojen bir şekilde tabaka oluşmasıyla ortaya çıkmaktadır. Şekil 2.8'de görüldüğü gibi iki ayrı parçacığın tabakaları arasında topaklaşmanın başlangıcı olarak boyun oluşabilmektedir. İlk boyun oluşumundan sonra yatağın kısmen akışkanlaşamaması bölgesel pik sıcaklıklarına neden oluyorsa erimenin başladığından söz edilebilmektedir. Erime kaynaklı topaklaşma olusumu normal isletme sıcaklığında meydana gelen erime ile yatak malzemesi parçacıklarının birbirine yapışması olarak tanımlanmıştır (Visser 2004). Kaplama kaynaklı topaklaşmada yatak parçacıkları üzerinde biriken kül katı haldeyken, erime kaynaklı topaklaşmada ise kül yatak parçacıkları üzerinde birikmeden önce erimiş halde bulunmaktadır. Kaplama tabakasında erime sadece uygun bir kolay erir bileşim oluştuktan sonra gerçekleşebilmektedir. Erime kaynaklı topaklaşma diğerine göre çok daha hızlı bir şekilde gerçekleşmekte ve daha büyük sorunlara yol açabilmektedir (Scala 2018).



Şekil 2.8. Yatak malzemesi topaklaşması; (1) kaplama kaynaklı, (2) erime kaynaklı (Visser 2004)

Grimm vd. (2012) tezgah ölçekli bir KAY yakma sisteminde yatak malzemesi olarak kuvars kumu kullanıp tipik odunsu yakıtlar yakmışlar ve yanma sonucu elde edilen kül örneklerini SEM-EDS ve XRD analizleri ile incelemişlerdir. Çalışmada kuvars yatak parçacıkları üzerinde oluşan iç katmanın içeriğinde baskın olarak Si, K ve Ca elementlerini görmüşlerdir. Topaklaşma sürecinin başlamasının sorumlusu olarak iç katmanı kabul etmişlerdir. Potasyum içeriğinin akışkanlaşmayı bozma sıcaklığına etkisini tespit etmişlerdir. Sonuçlara göre kullanılan biyokütlelerden olan buğdayın kurutulmuş damıtma-tane ve çözünürlerindeki, K ve Mg fosfatlar ve buğday samanındaki K silikatlarından meydana gelen kısmen erimiş yakıt külünün yatak parçacıklarına yapışması ile yatak parçacık tabakasının oluştuğunu ve yatak topaklaşma sürecinin başladığını belirlemişlerdir (Grimm vd. 2012).

Billen vd. (2014) bir akışkan yatak yakma sisteminde kümes atığını yakarak kaplama ve erime kaynaklı topaklaşmanın incelenmesi üzerine çalışmışlardır. Yaptıkları deneyler sonrasında reaktörün iç yüzeyinde kaplama kaynaklı topaklaşma tespit etmişlerdir. Küldeki P₂O₅ ve CaO bileşenlerinin birlikte Ca₃(PO₄)₂ fosfatını oluşturarak küldeki Ca silikat miktarının azalmasına yol açtığını belirlemişlerdir. Ca silikat oluşumunu engellediklerinde daha düşük erime noktalı Ca/K silikat karışımlarının oluştuğunu görmüşlerdir. Dolayısıyla reaktör iç yüzeyindeki topaklaşma K silikatların oluşmasına yol açmıştır. Yakıtta düşük erime noktalı tuzlar şeklinde bulunan P sisteme girdiğinde eriyerek parçacıklar arasında sıvı köprüler oluşturmuştur. Termodinamik dengeye ulaşmak için tuzların reaksiyonu sonrası yatak külündeki CaO ya da Ca tuzları Ca₃(PO₄)₂'yi oluşturarak parçacıklar arası köprüleri katılaştırmışlardır. Böylece yatakta da hızlı bir şekilde oluşan erime kaynaklı topaklaşma görüldüğü bildirilmiştir (Billen vd. 2014).

Ohman vd. (2000) tabaka oluşum mekanizması için öncelikle yatak malzemesi üzerindeki kül birikimini açıklamışlardır. İlk aşamada bu birikim küçük parçacıkların yatak parçacıklarının yüzeyine bağlanması, yatak parçacıkları üzerine gaz halindeki alkalilerin (KCl, KOH, K₂SO₄, K) yoğunlaşması ve gaz halindeki alkalilerin kimyasal reaksiyon ile birleşmesi olarak belirtilmiştir. İkinci aşama, yatak parçacıkları üzerinde devam eden birikme ile tabaka oluşumunun iç katmanının homojenleşerek katılaşması ile güçlenmesi olarak ifade edilmiştir. Son aşamada ise kaplanmış parçacıkların topaklaşma durumunun parçacıkların yapışma gücü tarafından kontrol edildiği açıklanmıştır (Ohman vd. 2000).

Shen vd. (2011) çalışmalarında laboratuvar ölçekli akışkan yatak yakma sisteminde potasyum içeriği yüksek olan buğday samanı ve pirinç samanının yakma deneylerini gerçekleştirmişlerdir. Yatak parçacıkları ve topaklaşmış parçacıkların morfolojisini ve elementel bileşenlerini XRF, SEM ve EDS ile incelemişlerdir. Çalışma sonucunda ayrı ayrı her iki biyokütlede de önemli ölçüde hem erime kaynaklı hem de kaplama kaynaklı yatak topaklaşma görüldüğü belirtilmiştir (Shen 2011). Chaivatamaset vd. (2011) laboratuvar ölçekli bir akışkan yatak yakma sisteminde, biyokütle olarak palmiye kabuğu ve mısır koçanı yatak malzemesi olarak ise kuvars kumu kullanarak biyokütle külünün özelliklerinin yatak topaklaşmasına etkisini incelemişlerdir. Biyokütledeki potasyum içeriğinden kaynaklı tüm yakma deneylerinde yatak topaklaşması görmüşlerdir. Deneyler sonucu biyokütle kül özelliğinin yatak topaklaşmasına etki eden en önemli durumlardan biri olduğu doğrulanmıştır. SEM-EDS analizine göre vanan biyokütle parçacıkları ile kuvars kumu parçacıklarının yüzeyinde potasyum silikat sıvısı oluşumu belirlenmiştir. Erimiş olan fazın topaklaşma sürecinden sorumlu olduğu ifade edilmiştir. Biyokütledeki yüksek potasyum içeriğinden kaynaklanan erimiş külün topaklaşmaya ve bunun sonucunda akışkanlığın bozulmasına yol açtığını kanıtlamışlardır (Chaivatamaset vd. 2011).

Gatternig ve Karl (2015) tarafından hem ticari ölçekli hem de laboratuvar ölçekli akışkan yatak sistemlerinde yürütülen topaklaşma araştırma çalışmasında küllerden elde ettikleri tabakalı parçacıkları ve topaklaşmış parçacıkları SEM/EDX analizine tabi tutmuşlardır. Analiz sonucu Si, K ve Ca elementlerinden oluşan iç tabaka katmanını tespit ederek bu elementlerin topaklaşma için önemini ortaya koymuşlardır (Gatternig ve Karl 2015).

Kömür ve biyokütlenin birlikte yakılması sonucu oluşan yatak topaklaşması sorunu üzerine yapılan çalışmalarda kül parçacıklarının bir yüzeyde birikmesi ve yığın oluşturabilmesi için bir miktar sıvı eriyik içermesi gerektiği ve erime noktası düşük biyokütle külünün topaklaşmaya sebebiyet verdiği belirtilmiştir (Arvelakis vd. 2001, Zevenhoven-Onderwater vd. 2000). Biyokütle yakıt külleri çok miktarda K, Na gibi alkali metaller, Ca, Mg gibi toprak alkali metaller içermektedir. Özellikle K çok reaktif olarak bulunmakta olup yüksek buhar basıncıyla KCl gibi inorganik tuza dönüşebilmektedir. Yüksek reaktiflikleri nedeniyle alkali metaller yatak malzemesi ile tepkimeye meyilli olup yatak malzemesinin yüzeyine yapışmaktadırlar (Arvelakis vd. 2001). Biyokütle yakıtlarının külleri ile silika yatak parçacıkları etkileşime girerek potasyum ve kalsiyum silikatları oluştururlar. Bu alkali silikatlar parçacık yüzeyinde erimiş yapışkan camsı bir faz oluşturur ki bu da parçacıkları yapışkan hale getirmektedir. Silikat oluşum mekanizması tam olarak tespit edilememiştir. Fakat aşağıda belirtilen tepkimenin olabileceği düşünülmektedir (Hupa 2012). Tepkime 1'de kuvars ve alkali klorür buharı arasındaki katı-gaz tepkimesi verilmiştir.

$$SiO_2(k) + 2KCl(g) + H_2O(g) \leftrightarrow K_2SiO_3(l) + 2HCl(g)$$
 Tepkime 1

Eğer ortamda alkaliler için yeterli miktarda klorür bulunmuyorsa, kuvars hidroksit gibi baskın alkali gazlarla Tepkime 2 gereği bir tepkimeye girebilir (Hupa 2012).

$$SiO_2(k) + 2KOH(g) \leftrightarrow K_2SiO_3(l) + 2H_2O(g)$$
 Tepkime 2

Bazı çalışmalarda biyokütle yakıtları yüksek alkali içeriğinden dolayı gaz ya da aerosol fazındaki potasyum bileşiklerinin silika yatak parçacıklarıyla reaksiyona girmesi sonucunda erime sıcaklığı düşük potasyum silikat tabakalarının oluştuğu ve bu tip yakıtlarda topaklaşma görülebildiği tespit edilmiştir (Brus vd. 2005, Lin vd. 2003).

2.7.3. Topaklaşmayı önleyici yaklaşımlar

Topaklaşmayı önlemek amacıyla birlikte yakma, yakıta ön işlem uygulanması, katkı maddesi kullanılması ve alternatif yatak malzemesi tercih edilmesi gibi çözümler ayrı ayrı ya da belli bir kombinasyonda gerçekleştirilebilmektedir. Khan (2007) bahsettiği önleyici yaklaşımların temelinde akışkan yatak yakma sistemlerini biyokütle külünün erime sıcaklığından daha düşük sıcaklıkta işletmeyi ya da bileşiklerin erime noktasını yükseltmeyi amaçlamıştır (Khan 2007). Ayrıca topaklaşmayı engellemek için yakıt külündeki alkali oksitleri ya da silika kumu olan yatak malzemesi içeriklerinden birinin sistemden uzaklaştırılması ya da miktarlarının azaltılması da en uygun yöntemler olarak görülmektedir (Hupa 2012). Bu kapsamda, üç farklı kontrol yöntemi incelenmiştir.

2.7.3.1. Birlikte yakma

Birlikte yakma sayesinde kömürle çalışan sistemlerde ek tesise ihtiyaç duyulmadan kömür kullanım miktarı azaltılırken sürdürülebilir yakıt kullanımının artması sağlanabilmektedir (Bridgeman vd. 2010).

Varol ve Atımtay (2015) yüksek alkali içeriğe sahip biyokütle ile yüksek kükürtlü kömürün birlikte yakılması durumunda kömürdeki kükürt ile alkali oksitlerin alkali sülfatları oluşturmak üzere tepkimeye girebileceği ve böylece silisyumun (Si) alkali silikatları oluşturmak için yeterli alkali metal bulamayıp yatak topaklaşmasını önleyebileceğini çalışmalarında sunmuşlardır (Varol ve Atımtay 2015). Lundholm vd. (2005) yaptıkları bir çalışmada ana yakıt olarak kullanılan çam ve ladin kabuğu biyokütlesine, yatak malzemesinin topaklaşmasını önlemek/azaltmak için %30, %10 ve %5 oranlarında turba ilave etmişlerdir. Akışkan yatak yakma sisteminde 760 – 1020 °C aralığında yapılan bu deneylerin sonuçlarına göre tüm oranlardaki turba eklenmiş örneklerde topaklaşma önlenmiş olup biyokütleye %5'lik turba eklenmin dahi topaklaşmaya karşı etkili olduğu görülmüştür (Lundholm vd. 2005).

Werther vd. (2000) kahve kabuğu biyokütlesine %20'lik kömür (%40 kül içeriği) karıştırıldığında küldeki K konsantrasyonunun %43,8'den %13,5'e düşürülebildiğini belirtmişlerdir. Küldeki potasyum veya sodyum konsantrasyonunu azaltmak için biyokütle yakıtına az miktarda ve daha yüksek kül içeriğine sahip fosil yakıt karıştırarak yakmanın fayda sağlayacağından bahsetmişlerdir (Werther vd. 2000).

Akram vd. (2015) laboratuvar ölçekli bir akışkan yatak yakıcısında kömür ve preslenmiş şeker pancarı küspesi birlikte yakma deneyi yaparak oluşan külleri SEM analizi ile incelemiş ve alkali metal seviyesinin düşük olduğunu görmüşlerdir. Akışkan yatak yakıcısında farklı karışım oranlarında kömür ile nem içeriği yaklaşık %71 olan biyokütleyi sorunsuz bir şekilde birlikte yakmışlardır. Biyokütle-yakıt karışımında biyokütle oranı %50'nin üzerine çıktığında kararlı yanmanın gerçekleşemediği sonucuna ulaşmışlardır. %50'lik karışım deneyi sonucunda ise yatak topaklaşmasına rastlamamışlardır (Akram vd. 2015).

Sharma vd. (2015) çalışmalarında, akışkan yatak yakma sisteminde petrol kokunun tek başına ve ağırlıkça %80 pirinç kabuğu ile birlikte yakılmasını incelemişlerdir. Deneyler sonunda elde edilen külleri SEM analizine tabi tutmuşlardır. Petrol kokunun tek yakıldığı deney sonucunda topaklaşma meydana gelmiş olup analizle incelendiğinde topaklaşan parçacıklar arası bağın güçlü ve ayrılmaya karşı dirençli olduğunu görmüşlerdir. Birlikte yakma deneyleri sonucu da topaklaşma görülmüş fakat topaklaşan parçacıkların arasındaki bağın zayıf olduğu ve elle kolaylıkla parçalanabildiğini belirtmişlerdir. Ayrıca petrol koku tek yakıldığında birlikte yakmaya oranla yanma veriminin de azaldığını tespit etmişlerdir. Bu durum birlikte yakmanın topaklaşma üzerine olumlu etkisine bir örnek olmaktadır (Sharma vd. 2015).

Duan vd. (2015) yanma verimini artırmak için ikincil havanın yakıcı yüzeyine verilmesiyle girdap oluşturan spiral akışkan yatak sisteminde biyokütle yakılmasının topaklaşmaya etkisini araştırmışlardır. Pirinç samanının yakılması sonucu oluşan küllerin morfolojisini ve içeriğini SEM/EDX ile incelemişlerdir. Erime noktası düşük olan kolayerir maddelerin yüksek sıcaklığa dayanamayıp eriyerek akışkanlığı engellediğini gözlemlemişlerdir. Çalışmada alkali konsantrasyonun en yüksek olduğu yer kabarcıklı bölgenin üzeri olarak belirtilmiştir. Biyokütle ile kömürü birlikte yaktıklarında erime noktası düşük bileşiklerin oluşumunun önlendiğini bildirmişlerdir (Duan vd. 2015).

Solimene vd. (2017) tarafından, pilot ölçekli bir kabarcıklı akışkan yatakta odun özü açısından zengin kalıntılı biyokütle ve kömürün birlikte yakılması incelenmiştir. Karşılaştırma amacıyla kömürü tek başına yakmışlar, sonrasında sırasıyla ağırlıkça %30 ve %40 biyokütle içeren biyokütle-kömür karışımlarını yakmışlardır. Deneyler sonucu dip külü analiz edildiğinde topaklaşmaya rastlamamışlardır. Fakat Fe, Mg, Na, Ca ve K miktarlarında önemli artış gözlemişlerdir. Bu artışın biyokütle külü kaynaklı olduğunu ifade etmişlerdir (Solimene vd. 2017).

2.7.3.2. Alternatif yatak malzemesi (kireçtaşı)

Akışkan yatak sistemlerinde biyokütle yakma işleminde yatak malzemeşi olarak silika kumu kullanımı ile yakıttaki alkaliler silika ile etkilesime girerek topaklasmaya neden olmaktadır (Yu vd. 2011). Silika kumu, yakıttaki alkali tuzlarla erime noktası düşük silikatlar oluşturarak topaklaşma sürecinde önemli rol oynamaktadır (Bartels vd. 2008). Bu nedenle akışkan yatak yakma sisteminde yatak malzemesi olarak silika kumuna çeşitli alternatif yatak malzemeleri denenmiştir. Zintl ve Ohman (1998) tarafından yapılan bir çalışmada biyokütlenin yakıldığı akışkan yatak yakma sisteminde yatak malzemesi olarak silika kumu kullanıldığında gözlenen topaklaşma, yatak malzemesi olarak kalsine dolomit kullanıldığında gözlenmemiştir. Sonrasında denenen yatak malzemeleri manyezit, mullit ve zirkonyum kumu da olumlu sonuçlar vermiştir. Llorente vd. (2006) kabarcıklı akışkan yatak yakma sisteminde deve dikeni ve badem kabuğu ile yaptıkları deneylerde silika kumu kullanıldığında topaklaşma oluşumu gözlemlemişlerdir. Böylece yatak malzemesinin topaklaşma eğilimini azaltmak hatta yok etmek için yatak malzemesi olarak kireçtaşı kullanmışlardır. Çalışma neticesinde kireçtaşı yatak malzemesinin topaklaşmayı başarılı bir şekilde önlediği belirtilmiştir (Llorente vd. 2006).

Alternatif yatak malzemesi kullanımı, tesis sahipleri ve işletmeciler için hem kullanım kolaylığı hem de düşük maliyeti nedeniyle en cazip gelen yöntemdir. Khan (2007) geçmişte yapılan çalışmalarda alternatif yatak malzemesi olarak dolomit, manyezit, ferrik oksit, alümina, feldispat ve alüminyumca zengin minerallerin önerildiğinden ve aynı zamanda test edildiğinden bahsetmiştir. Denenen alternatif yatak malzemelerinde yüksek aşınma, sürüklenme oranları, kimyasal kararlılık, hava kutusu boşluk deliklerinin tıkanması gibi çeşitli sorunlarla karşılaşılmıştır (Khan 2007). Fiyatından dolayı yaygın olarak kullanılmaya devam eden silika kumu, yatak malzemesinin bir bölümü sürekli değiştirilerek topaklaşma kontrol altında tutulmaya çalışılmaktadır (Hupa 2012).

Ninduangdee ve Kuprianov (2015) çalışmalarında bir akışkan yatak yakma sisteminde palm çekirdeği kabuğu kullanıldığında oluşan yatak topaklaşmasını önlemek amacıyla yatak malzemesi olarak alümina, dolamit ve kireçtaşı uygulamışlardır. Yatak parçacıklarını SEM-EDS ve XRF analizleri ile incelediklerinde dolomit ve kireçtaşının alüminaya göre çok daha uygun olduğunu belirlemişlerdir. Alternatif yatak malzemeleri ile sistemdeki yatak topaklaşmasını önleyebilmişlerdir. Fakat dolomit ve kireçtaşı ısıya maruz kaldığında, oluşan ince yatak parçacıklarının havayla birlikte yakıcı boyunca yukarıya doğru çıkıp yakıcıyı terk ettiği görülmüştür. Bu durum da yatak parçacıklarının yerine sürekli eklenmesi gerektiği sonucunu ortaya çıkarmıştır (Ninduangdee ve Kuprianov 2015).

Ji vd. (2016) çalışmalarında biyokütle olarak kağıt yapımı sürecinde oluşan atık sıvı olan siyah likör kullanarak akışkan yatak yakma sisteminde 700-900 °C aralığında yakma işlemini gerçekleştirmişlerdir. Sistemde yatak malzemesi olarak kireçtaşı kullanımı ile biyokütledeki alkalinin geri kazanım oranını inceleyerek XRD ve XRF analizleri yapmışlardır. Sonuçlara göre NaOH geri kazanım oranı %87,4 değeri ile deneylerin başarı gösterdiği sunulmuştur. Kireçtaşı yatak topaklaşmasını önlemede etkili olmuştur. Kireçtaşının kalsinasyonu ile oluşan CaO, silika ile reaksiyona girerek yüksek erime sıcaklığına sahip Ca₂SiO₄ ve 3CaO·Al₂O₃·3SiO₂ bileşiklerini oluştururken topaklaşmaya neden olan düşük erime sıcaklığına sahip bileşiklerin oluşumunu önlediği bildirilmiştir (Ji vd. 2016).

2.7.3.3. Yıkama

Akışkan yatak yakma sistemlerinde yıkamanın biyokütlenin kül davranışlarına etkileri çeşitli çalışmalarda incelenmiştir. Kül ile ilgili sorunları azaltmak için alkali metallerce zengin biyokütlede bulunan özellikle alkaliler, kükürt ve klorun uzaklaştırılmasında yıkama işlemi oldukça etkili bir ön işlem olarak kabul edilmiştir (Tonn vd. 2011, Tonn vd. 2012). Bu çalışmaların sonuçları incelendiğinde akışkan yatak yakma sistemlerinin işletilmesinde kül ile ilgili karşılaşılan problemlerde azalma görülmüştür. Yanma sırasında alkali metaller uçucu olup erişilebilir yüzeylerde erimiş tuz karışımları üreten hidroksitler, sülfatlar ve klorürler oluşturup silika ile birleşerek normal reaktör sıcaklığında cürufa (slag) neden olan alkali silikatları meydana getirirler. Yıkama işlemi ile problemli elementler (K, Na, P, Cl) önemli ölçüde uzaklaştırılıp tuzlarının olusumu azaltılarak biyokütle yakıldığında topaklasma sorunu önlenebilmektedir (Vamvuka ve Zografos 2004). Son yapılan çalışmalarda da yakma işleminde problemlere neden olan yüksek alkali element içeriğine sahip biyokütlenin yıkanarak sorunlu elementlerinin uzaklaştırılması durumu bir çözüm yöntemi olarak kendini kanıtlamaktadır (Khalsa vd. 2016).

Biyokütledeki inorganik maddeler suda çözünebilen, seyreltik asitle giderilebilen ve artıklar olarak üçe ayrılabilmektedir. Bunlar kısaca, suda çözünebilenler; alkali klorürler, sülfatlar, karbonatlar ve toprak alkali klorürleri de içeren suda kolayca çözünebilen tuzlarken, seyreltik asitle giderilebilenler; toprak alkali karbonatlar, sülfatlar ve sülfürleri kapsayan suda çözünemeyen ama asitte çözünebilen mineraller olup, artıklar ise; silikatlar gibi asitte çözünemeyen mineraller olarak tanımlanabilmektedir. Yaklaşık olarak Cl'un %100'ü, alkali metallerinse %90'ı suda çözünebildiği için daha çok su ile yıkamaya yönelik çalışmalar yapılmıştır (Niu vd. 2016).

Yıkama işlemleri biyokütlenin suya sadece daldırılıp çıkarılması değil aynı zamanda suda bekletilerek sürekli bir su-biyokütle teması şeklinde gerçekleşmektedir. Vamvuka ve Zografos (2004) biyokütle yakıtlarını distile su ile yıkama işlemi sonrası külde %40'a kadar azalma, problemli elementlerden K'da %93, Na'da %96, P'da %85 ve Cl'da %97 gibi büyük oranlarda azalma gerçekleştiğini çalışmalarında sunmuşlardır. Dayton vd. (1999) çalışmalarında, yüksek alkali metal ve klor içeren pirinç samanı ve buğday samanında yıkama sonrası yanma sırasında çıkan Na ve Cl miktarlarında %80'den fazla azalma, K için %95'den fazla azalma tespit ederken, sazlık kamışı (bana grass) biyokütlesinde yanma sırasında buhar fazına geçen K miktarında %88, HCl miktarında %81'den fazla azalma gözlemlemişlerdir (Dayton vd. 1999). Arvelakis vd. (2001) yaptıkları bir çalışmada akışkan yatakta yakma sırasında buğday samanı ve zeytin çekirdeği küllerinin davranışları üzerine yıkamanın etkisini incelemişlerdir. Yıkanmış zeytin artığı ile yapılan deneylerinin sonunda yatak malzemesinde ve yakıcının iç yüzeyinde topaklaşma görülmemiştir. Yıkama işlemi sonrasında büyük oranda alkali metal ve klor uzaklaştırılmış olup yüksek sıcaklıklarda daha kararlı bir kül davranışı sağlanmıştır. Fakat aynı olumlu sonuç yıkama işleminden geçirilen buğday samanı için gözlenememiştir (Arvelakis vd. 2001). Arvelakis başka bir çalışmasında akışkan yatak reaktöründe zeytinyağı artığı malzemesinin gazlaştırılması sırasında görülen topaklaşma probleminin yıkama işlemi ile giderimini hedeflemiştir. Sonuçlara bakıldığında yıkama islemi yapılmayan deneye göre yıkama islemi gerceklestirilmis deney sonucu yataktaki topaklaşmada önemli düşüş gözlenmiştir (Arvelakis vd. 2003). Bir başka çalışmada Bakker vd. (2002) laboratuvar ölçekli bir akışkan yatak yakma sisteminde yıkanmamış ve yıkanmış pirinç samanı ve ticari yakacak odun ile yıkanmamış ve yıkanmış pirinç samanı karışımını incelemiştir. Yıkanmamış pirinç samanı yakıldığında yaygın yatak topaklaşması ve hızlı bir şekilde yatak akışkanlaşamaması görülürken, yıkanmış samanın yakılması sonrası yatakta topaklaşmaya rastlanmamıştır. Yakacak odun ile %25 oranında karıştırılmış yıkanmamış pirinç samanı hızlı yatak topaklaşmasına neden olmuş, aynı karışımda yıkanmış saman kullanıldığında yakma sıcaklıklarının kontrolünde bir sıkıntı yaşanmazken yatak topaklaşması da görülmemiştir. Bu çalışmada biyokütlelerde yıkama işleminin kül birikim hızlarını azalttığı ve yatak topaklaşmasını önlediği açık bir şekilde ortaya konulmuştur (Bakker vd. 2002).

Novianti vd. (2015) çalışmalarında, biyokütle (palm yağı prosesinde arta kalan kısım) yakmanın dezavantajlarını azaltmak amacıyla potasyum içeriği düşük biyoyakıt üretmeyi hedeflemişlerdir. Bu amaç doğrultusunda biyokütleye yıkama işlemi uygulanmıştır. İşlem sonucunda potasyum giderim veriminin %80-%92 arasında olduğunu görülmüştür. Bunun neticesinde sorunlarda iyileşme sağlandığı belirtilmektedir (Novianti vd. 2015). Bir başka yatak topaklaşması araştırma çalışmasında yakıt olarak kullanılan dört farklı biyokütleye yıkama işlemi uygulanmış olup kolayerir bileşik

oluşumuna yol açan K ve P elementlerinde %60'a kadar giderim sağlandığı bildirilmiştir (Chin vd. 2015).

Yıkama işleminin maliyeti hakkında Bakker (2000) tam ölçekli bir sistemde saman yıkama işleminin yakma tesisinin yakıt maliyetine yaklaşık 15-18 \$/Mg ekleyebileceği tahmininde bulunmuştur.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Laboratuvar-Ölçekli Kabarcıklı Akışkan Yatak (Lab-KAY) Yakma Sistemi

Çalışmada laboratuvar ölçekli Kabarcıklı Akışkan Yatak (Lab-KAY) yakma sistemi kullanılmıştır. Lab-KAY yakma sistemi FBA-2015-108 no'lu BAP projesi kapsamında kurulmuştur. Yanma deneylerinde farklı kükürt içeriğine sahip iki linyit kömürü ve pirina kullanılmıştır. Deney düzeneği bir kabarcıklı akışkan yatak yakıcı, bir yakıt besleme sistemi ve bir baca gazı hattından oluşmaktadır. Sistemin şematik diyagramı Şekil 3.1'de fotoğrafı ise Şekil 3.2'de gösterilmiştir. Inconel çelikten imal edilmiş, yanmanın gerçekleştiği yakıcı 100 mm iç çapa sahiptir ve her biri 900 mm olan toplamda 1800 mm yüksekliğinde iki modülden oluşmaktadır. Yakıcı boyunca sıcaklıkları gözlemlemek için kolon içerisinde farklı yüksekliklerde 8 adet ısılçift yer almaktadır. Isılçiftler dağıtıcı plakanın üzerinden sırasıyla 40 mm (TC03), 110 mm (TC04), 190 mm (TC05), 330 mm (TC06), 490 mm (TC07), 660 mm (TC08), 920 mm (TC09), 1700 mm (TC10) yüksekliklerde bulunmaktadır. Ayrıca sistemde debi ölçer, basınç ölçerler ve ısılçiftlerden gelen verileri veri kaydedici vasıtasıyla bilgisayara aktarmaya yarayacak bir Veri Toplama ve Kaydetme Birimi de mevcuttur. Isılçiftlerden toplanan veriler ORDEL firmasından temin edilen program ile sürekli kaydedilmektedir. Yazılım her beş saniyede bir veri ölçmekte ve kaydetmektedir.



Şekil 3.1. Lab-KAY yakma sistemi şematik s diyagramı

Şekil 3.2. Lab-KAY yakma sistemi fotoğrafi

Yatak malzemesi olarak 400-800 µm boyutunda silika kum kullanılmıştır. Her deneyde sisteme -75 mm yatak (sabit yatak) yüksekliğine tekabül edecek şekildeyaklaşık olarak 800 g silika kumu beslenmektedir. Yanma, 10 cm iç çapa sahip 1800 mm uzunluğundaki yakıcıda gerçekleşmektedir. Yakıcı etrafi izolasyon amaçlı cam yünü ile kaplıdır. Yakıtların yakıcıya beslenebilmesi için bir yakıt silosu mevcuttur. Yakıtlar yakıt silosu altında yer alan vidalı besleyici vasıtasıyla yakıcıya beslenmektedir. Bir fan tarafından yakıcıya gelen hava dağıtıcı plaka sayesinde homojen bir şekilde sisteme girmektedir. Sisteme verilen hava hem akışkanlaştırma hem de yanma havası olarak kullanılmaktadır. Yanma havası, Birincil Hava Hattı'ndaki elektrikli rezistanslar ile ısıtılarak yatak malzemesinin olduğu bölge sıcaklığının 400-430 °C aralığında olması sağlanmaktadır. Böylece yakıcıya beslenen yakıt parçacıkları yakıcıya girer girmez yanmaya başlamaktadır. Yakıcı boyunca sıcaklık ve basınç değişimleri ısılçiftler ve basınç ölçerler ile ölçülmekte ve bir veri kaydedici vasıtasıyla bilgisayara aktarılıp kaydedilmektedir. Yakıcıyı terk eden baca gazı siklona girmektedir. Siklon, baca gazındaki parçacık maddelerin (kül) tutulmasını sağlamaktadır. Baca gazından ayrılan uçucu kül, bir kül toplama haznesinde biriktirilmektedir. Bu sayede baca gazındaki parçacık madde miktarı büyük ölçüde azaltılmış olup kalan kısım bacaya gönderilmek üzere siklonun üst kısmından sistemi terk etmektedir.

3.2. Kontrol Yöntemleri ve Deney Listesi

Lab-KAY yakma sisteminde yakıt olarak kullanılan kömürlerden biri düşük kükürtlü Tunçbilek linyiti, diğeri yüksek kükürtlü Çan linyitidir. Biyokütle olarak yüksek alkali içeriği nedeniyle pirina tercih edilmiştir. Çalışmada kömür bünyesindeki kükürdün, pirina kömür karışımlarının Lab-KAY yakma sisteminde yakılması esnasında topaklaşma problemine olan olası olumlu etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda topaklaşmanın görüldüğü sıcaklık belirlenmiş ve topaklaşmaya engel olabilecek kontrol yöntemleri:

- 1. Pirinanın kükürtlü Türk linyitleri ile birlikte yakılması
- 2. Pirinanın yanma öncesi yıkanması
- 3. Yatak malzemesi olarak kireçtaşının kullanılması şeklinde sıralanmıştır.

Calısma deneyleri kapsamında kömürler öncelikle 850 °C yatak sıcaklığında yakılmıştır. Bu deneyler topaklaşma probleminin görülme olasılığının düşük olması nedeniyle referans deneyler olarak kabul edilmiştir. Ardından pirina aynı yatak sıcaklığında yakılmış ve topaklaşma tespit edilmiştir. Hupa (2012) biyokütlenin akışkan yatakta yakılmasının kül ile ilgili problemleri için yapılan mevcut araştırmaları taramış ve alkali silikatların parçacık yüzeyinde erimiş camsı bir faz oluşturarak parçacıkları yapışkan bir hale getirdiğini ifade etmiştir. Dolayısıyla alkalileri uzaklaştırmanın topaklaşmayı önlemenin bir yolu olduğunu belirtmiştir (Hupa 2012). 2000 yılında yapılan bir çalışmada, küldeki sodyum ve potasyum konsantrasyonlarını azaltmak için biyokütle yakıtlarına daha yüksek kül içeriği olan kömür yakıtları karıştırılarak yakılmasının mümkün olduğundan bahsedilmiştir (Werther vd. 2000). Pirinanın yakılmasından kaynaklanan topaklaşma problemini engellemek için tercih edilen birinci kontrol yöntemi, pirinanın kömürlerle birlikte karıştırılıp yakılmasıdır. Her iki kömüre de ağırlıkça %50 oranında pirina ilave edilmiş ve bu karışımların 850 °C ve 900 °C'de yanma deneyleri yapılmıştır. Akışkan yatak yakma sistemlerinde işletme sıcaklığı 850±50 °C'dir. Pirina bünyesindeki alkali metaller (büyük oranda K), akışkan yatak yakma sistemlerinde yatak malzemesi olarak kullanılan silika kumu ya da yakıt küllerindeki silisyum ile tepkimeye girip alkali silikatları meydana getirebilirler. Alkali silikatlar işletme sıcaklığından daha düşük erime noktası sıcaklığına sahip oldukları için yatak malzemesinin topaklaşmasına neden olabilir. Gerçek işletme şartlarını temsil etmesi bakımından deneyler 850 °C ve 900 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir.

İkinci kontrol yöntemi ise pirinanın yanma öncesi yıkanmasıdır. Suyla yıkama işlemiyle pirina bünyesindeki alkali metallerin uzaklaştırılması planlanmaktadır. Chin vd. (2015) çalışmalarında dört farklı biyokütleyi distile su ile yıkamışlardır. 1 kg biyokütleye 20 L distile su ilave ederek oda sıcaklığında ($27 \pm 2 \,^{\circ}$ C) 2 saat bekletmişlerdir. Toplam kül gideriminin %40- %80, P gideriminin %15-%73, K gideriminin ise %50-%83 aralığında olduğu tespit edilmiştir (Chin vd. 2015). Davidsson vd. (2002) çalışmalarında iki farklı biyokütle kullanarak 1 kg biyokütleye 50 L distile su eklemiş ve oda sıcaklığında 24 saat bekletmişlerdir. Sonuç olarak K, Na ve Cl giderimi %32 -%90 oranında gerçekleşmiştir (Davidsson vd. 2002). Bu çalışmalar doğrultusunda, minimum su sarfiyatı ve maksimum alkali giderimi dikkate alınarak bir yıkama yöntemi belirlenmiştir. Yönteme göre 1 kg pirinaya 20 L distile su eklenmekte ve karışım oda sıcaklığında 24 saat bekletilmektedir. Yıkama yöntemine ilişkin aşamalar Şekil 3.3'de gösterilmiştir. Yıkama işleminden sonra pirina oda sıcaklığında 48 saat boyunca kurumaya bırakılmıştır. Kurutulan pirina, topaklaşmanın görüldüğü sıcaklıkta tekrar yakılarak yıkama işleminin topaklaşmayı engelleyip engellemediğinin belirlenmesi hedeflenmiştir.



Şekil 3.3. Pirina yıkanma ve kurutma aşamaları

Llorente vd. (2006) kabarcıklı akışkan yatak yakma sisteminde biyokütle kül topaklaşmasını azaltmak için yatak malzemesi olarak kireçtaşı kullanmışlardır. Yatak

malzemesi olarak kireçtaşı kullanımının kül topaklaşmasını azalttığını gözlemlemişlerdir (Llorente vd. 2006). Ji vd. (2016) tarafından yapılan çalışmada akışkan yatak yakma sisteminde yatak malzemesi olarak kireçtaşı kullanımının yatak topaklaşmasının önlenmesinde büyük etkisi olduğunu belirlemişlerdir (Ji vd. 2016). Üçüncü kontrol yöntemi, yatak malzemesi olarak kum yerine kireçtaşının kullanılmasıdır. Çalışma kapsamında yapılan deneylerin listesi aşağıda verilmiştir.

Deney Listesi;

- 1. Tunçbilek (düşük kükürtlü) (850 °C)
- 2. Tunçbilek+%50 pirina (850 °C)
- 3. Tunçbilek+%50 pirina (900 °C)
- 4. Çan (yüksek kükürtlü) (850 °C)
- 5. Çan+%50 pirina (850 °C)
- 6. Çan+%50 pirina (900 °C)
- 7. Pirina (850 °C)
- 8. Pirina (850 °C) (pirina-su ile yıkama)
- 9. Pirina (850 °C) (yatak malzemesi-kireçtaşı)

3.3. Yakma Deneyi Prosedürü

Yatak malzemesi olarak yaklaşık 800 g silika kumu sisteme beslenir. Yakıt silosu boş bırakılır. Linyit ve linyit-pirina karışımı tüm deneylerde çekme fanı açılır. İtme fanı çalışma debisine tekabül eden yüzdeye (%21) ayarlanarak çalıştırılır. %100 pirina deneylerinde ise çekme fanı kapalı, itme fanı ise %13 ile %14 aralığında çalıştırılır. Pirina linyitten hafif olduğundan aynı şartlar uygulandığında yakıcının daha üst kısımlarında yanmaktadır. Dolayısıyla yatak sıcaklığı hedef sıcaklığa ulaşamamakta ve soğumaktadır. Uygulanan metot ile bu sorun çözülmüştür. Yakıt besleme hattının soğutma suyu yarım açılır. Bilgisayarda kayıt işlemi başlatılır. Yanma havası sisteme verilmeden önce bir ısıtıcı vasıtasıyla ısıtılmaktadır. Isıtıcı 600 °C'ye ayarlanarak devreye alınır. Laboratuvarın havalandırma sistemi çalıştırılır. Böylece ön ısıtma başlamış olur. Isınma yakıcı içindeki ısılçiftlerden izlenir. Yatak malzemesi içerisindeki ısılçift 3 (TC03)'ün sıcaklığı 400 °C ile 430 °C arasında bir değere ulaştığında öncelikle vidalı besleyici çalıştırılmış olup devamında boş siloya yakıt ilave edilerek yakıt beslemeye başlanır. TC03'ün sıcaklığı 600 °C'ye ulaştığında yani yanmanın kendi kendine devam ettiği durumda ısıtıcı devre dışı bırakılır.

Deney sona erdiğinde yakıt beslemesi kapatılır ve bilgisayarda kayıt işlemi durdurulur. Reaktör soğumaya bırakılırken çekme fanı kapatılıp sıcaklık düştükçe itme fanı da azaltır ve bu sırada soğutma suyu kapatılır. TC03'ün sıcaklığı 300 °C dolaylarına düştüğünde itme fanı da kapatılır. Ertesi gün reaktör sökülerek dip külleri alınıp tartılır

ve uygun kaplarda depolanır. Eğer topaklaşmış parçacıklar varsa ayrı kaplara yerleştirilerek kül analizleri için muhafaza edilir.

3.4. Yakıtlar, Kireçtaşı ve Yatak Malzemesi

Lab-KAY yakma sisteminde yakıt olarak iki kömür ve bir biyokütle kullanılmıştır. Kömür bünyesindeki kükürdün topaklaşmaya etkisini incelemek amacıyla deneylerde kullanılacak kömürlerden birinin düşük kükürtlü, diğerinin ise yüksek kükürtlü olması planlanmıştır. Kömür konsantrasyonu %1 ya da daha düşükse düşük kükürtlü, konsantrasyon %1'den fazlaysa yüksek kükürtlü kömür olarak tanımlanır (EIA 2018). Türkiye Kömür İsletmeleri (TKİ) Genel Müdürlüğü Ar-Ge Daire Baskanlığı'nın görüş ve yönlendirmeleriyle yüksek kükürtlü kömür olarak Çanakkale-Çan linyiti ve düşük kükürtlü kömür olarak da Kütahya-Tunçbilek linyitinin kullanılması kararlaştırılmıştır. Kömürler, TKİ tarafından temin edilmiştir. Biyokütle olarak yüksek alkali içeriği ve yüksek üretim potansiyeli nedeniyle ülkenin en önemli tarımsal atıklarında biri olan pirina seçilmiştir. Pirina Manavgat'ta bulunan Sertkayalar firmasından satın alınmıştır. Çalışmada yatak malzemesi olarak silika kumu kullanılmıştır. Kum İzmir'de bulunan Aydınlar Madencilik firmasından tedarik edilmiştir. Deneylerde kullanılan elenmiş silika kumu parçacık boyutu 400-800 µm aralığındadır. Bir deneyde yatak malzemesi olarak kullanılan kireçtaşı ise As Ado Beton (Antalya) firmasından temin edilmiştir. Temin edilen kireçtaşı Antalya bölgesinde çıkarılmaktadır.

Deneylerde kullanılan yakıtlar ve kireçtaşı daha önceden bir kırıcı ve elek cihazı vasıtasıyla istenilen boyutlara getirilmiştir. Kırma ve eleme işlemleri Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarım Makinaları ve Teknolojileri Mühendisliği Bölümü Araştırma ve Geliştirme Atölyesinde bulunan kırıcı ve leke cihazları ile yapılmıştır. Deneylerde 0,5-2 mm parçacık boyutundaki linyitler ve pirina kullanılmıştır.

3.4.1. Yakıt ve kireçtaşı karakterizasyonu

Linyitlerin, pirinanın ve yıkanmış pirinanın yaklaşık ve elementel analizleri MTA'da yaptırılmıştır. Linyit ve pirinanın yaklaşık ve elementel analiz Çizelge 3.1'de verilmiştir. Pirina ve yıkanmış pirinanın kül içeriği linyitlere kıyasla oldukça düşükken, uçucu madde miktarı ise linyitlere oranla çok daha yüksek olduğu görülmektedir. Pirinanın yıkama işlemi sonrası kül değeri %8,4 azalmıştır. Tunçbilek linyiti, Çan linyiti, pirina ve yıkanmış pirina yakıtlarının nem içerikleri (orijinal bazda) sırasıyla 12,06, 21,38, 7,14 ve 7,59 olarak belirlenmiştir.

Vaklasık Analiz	Nem	Kül	Uçucu Madde	Sabit Karbon	AID	ÜID		
ı akiaşık Alializ	%	ağırlıkça	kcal/kg (kuru bazda)					
Tunçbilek Linyiti	-	- 23,00		42,62	5 635	5 832		
Çan Linyiti	-	27,83	36,17	36,00	4 489	4 651		
Pirina	-	4,41	81,66	13,93	4 866	5 212		
Yıkanmış Pirina	-	4,04	82,69	13,27	4 680	5 035		
Elementel Analiz	С	Н	Ν	0	Külde S	Toplam S		
	% ağırlıkça (kuru bazda)							
Tunçbilek Linyiti	65,78	3,78	2,74	3,11	0,27	1,86		
Çan Linyiti	54,08	3,10	1,45	8,38	0,57	5,73		
Pirina	53,56	6,63	0,88	34,33	0,03	0,22		
Yıkanmış Pirina	54,13	6,82	0,83	34,14	0,04	0,08		

Çizelge 3.1. Linyitlerin, pirinanın ve yıkanmış pirinanın yaklaşık ve elementel analiz sonuçları

AID: Alt Isıl Değer; ÜID: Üst Isıl Değer

MTA tarafından yapılan kireçtaşı analiz sonucu Çizelge 3.2'de verilmiştir. Yatak malzemesi olarak kullanılan kireçtaşı yüksek oranda CaO içermektedir (Kireçtaşının CaCO₃ içeriği yaklaşık olarak ağırlıkça %96'dır).

Çizelge 3.2. Kireçtaşı analiz sonuçları (% ağırlıkça)

	Ateş zayiatı	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	MgO
Kireçtaşı	43,6	0,4	0,15	53,9	0,4	0,55

MTA tarafından yapılan Tunçbilek linyiti, Çan linyiti, pirina ve yıkanmış pirina yakıtlarının ergime sıcaklıkları analiz sonuçları Şekil 3.4'te gösterilmektedir. Kül erime sıcaklıkları incelendiğinde dört kategoride de dayanımı en yüksek olan yakıt Çan linyiti olarak saptanmıştır. Çan linyitini sırasıyla Tunçbilek linyiti, pirina ve yıkanmış pirina takip etmektedir. Pirinanın yıkama işleminden sonra kül ergime sıcaklığı azalmıştır. Bunun nedeni pirinanın Ca içeriğinin yüksek olması olabilir. Bazı biyokütlelerin yıkama işlemi sonrası ergime sıcaklıkları incelendiğinde 50 °C'den fazla artış görülmemiş olup bunun nedeni yüksek Ca içeriğine sahip olmaları olarak ifade edilmiştir (Vamvuka ve Zografos 2004). Pirinanın CaO içeriği %32 iken, yıkama işlemi sonrası bu oran %39'luk bir artış ile %45'e yükselmiştir (Çizelge 3.3). Ayrıca, kül ergime sıcaklığındaki değişiklik için yakıt küllerinde bazın aside oranına (R_{b/a}) bakılabilir. R_{b/a}, yakıt külü erime özelliklerinin ve cüruflaşma potansiyelinin bir göstergesi olarak tanımlanmaktadır

(Pintana ve Tippayawong 2016). $R_{b/a}$ oranındaki artış ($R_{b/a} < 1,4$ olması şartıyla) ilk deformasyon derecesini düşürebilmektedir (Li vd. 2013). $R_{b/a}$ oranı Denklem 1 formunda formülleştirilmiştir (Li vd. 2013).

$R_{b/a} = (Fe_2O_3 + CaO + MgO + K_2O + Na_2O) / (SiO_2 + TiO_2 + Al_2O_3)$ Denklem 1

Pirinanın XRF sonuçları (Çizelge 3.3) ile R_{b/a} hesaplandığında, 2,58 değeri elde edilmiştir. Aynı işlem yıkanmış pirina için uygulandığında R_{b/a} oranı 3,12 olarak bulunmuştur. Her ne kadar R_{b/a} oranının 1,4'ten küçük olması gerektiği belirtilmiş olsa da R_{b/a} oranının yıkanmış pirinada artış göstermesi ilk deformasyon derecesini düşürmüş olabilir. Aynı zamanda SiO₂ fazının azalmasının da ilk deformasyon derecesini düşürmüş olabileceği düşünülmektedir (Li vd. 2013). Genel olarak deneylerde kullanılan yakıtların ilk deformasyon sıcaklıkları incelendiğinde 1100-1300 °C aralığında değişmekte olduğu görülmüştür. Çalışmada kullanılan yakıtların, akışkan yatak yakma sistemleri işletme sıcaklığından (850-900 °C) 250-400 °C daha yüksek erime sıcaklığına sahip olması bu sistemlerde kullanımlarının uygun olduğunu gösterebilir.



Şekil 3.4. Linyitlerin, pirinanın ve yıkanmış pirinanın ergime sıcaklıkları

3.5. Kül Analizleri

Yanma deneyleri sonunda cüruf ve dip külleri incelenmiştir. Cüruf (slag), yakıcı iç yüzeylerinde biriken kül ve yatak malzemesi karışımı olarak tanımlanmaktadır. Dip külü ise sistemde yatak malzemesi ile birlikte karışık halde bulunan küldür. Deneyler sonunda toplanan cüruf ve dip küllerinin X-Işını Floresans (X-ray fluorescence (XRF)) ve X-Işını Dağılımı (X-ray diffraction (XRD)) analizleri ODTÜ Merkezi Laboratuvarda yaptırılmıştır. XRF sonuçları, küllerin elementel içeriğinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. XRD sonuçları ise bu elementlerin hangi fazlarda (hangi bileşik formunda) olduğunun tespit edilmesine yardımcı olmaktadır. XRD analizinde kantitatif analiz için RIR (reference intensity ratio) metodu kullanılmıştır. Topaklaşmanın görüldüğü testlerden elde edilen küllerin XRF ve XRD sonuçları, topaklaşmanın görülmediği testlerden elde edilen küllerin XRF ve XRD sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Sonuçlarda görülebilecek olası bir farklılığın, topaklaşma mekanizmasının belirlenmesindeki önemi ve mekanizmanın açığa çıkarılmasına sağlayacağı fayda değerlendirilmiştir.

Ayrıca dip küllerinin Taramalı Elektron Mikroskobu-Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (Scanning electron microscope energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS)) ve Elektron Prob Mikro Analiz (Electron probe micro-analyzer (EPMA)) analizleri ODTÜ Merkezi Laboratuvarda yaptırılmıştır. SEM-EDS analizi ile dip küllerinin elementel bileşimi karakterize edilerek 1µm'ye kadar küçük yüzeyler ya da fazlar yarı-kantitatif olarak analiz edilebilmektedir. EDS ile noktasal, çizgisel ya da alansal olarak küllerin elementel içerik tayini yapılabilmektedir. Seçilen bölgelerin kesit görüntülemesi ve yüzey analizi yapılarak elementel kompozisyonları belirlenmiştir.

EPMA analizi kül parçacıklarında seçilen küçük alanların ($\geq 1 \ \mu m$) elementel ve kimyasal olarak incelenmesinde ve element miktarlarının kantitatif olarak belirlenmesinde kullanılmaktadır. Tespit edilen elementlerin seçilen parçacık içindeki dağılımları iki boyutlu haritalar şeklinde görüntülenmiştir. İki boyutlu haritalar elementel konsantrasyonu da gösterebilmektedir. Bu özellikleri sayesinde seçilen parçacıktaki elementlerin dağılımı belirlenerek topaklaşmanın olduğu ve olmadığı numunelerde elementel dağılımın ve yoğunluğun farkı gözlenebilmiştir.

3.5.1. Yakıt Küllerinin XRF Analizi

Tunçbilek linyiti, Çan linyiti, pirina ve yıkanmış pirina yakıtlarından alınan numuneler ASTM standartlarına (linyitler için; ASTM D1374-04 Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal for coal samples, pirina 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. Tunçbilek ve Çan linyitlerinden elde edilen küllerin XRF analizi MTA'da, pirina ve yıkanmış pirinadan elde edilen küllerin XRF analizi ise ODTÜ Merkezi Laboratuvarda yaptırılmıştır. Pirina, yıkanmış pirina ve linyit küllerine ait XRF sonuçları Çizelge 3.3'te verilmiştir. SiO₂, Al₂O₃ ve Fe₂O₃ linyitlerin külünde belirlenen başlıca oksitlerdir. Bu üç başlıca oksidi; Çan külünde MgO, Tunçbilek külünde ise SO3 ve CaO takip etmektedir. Pirina külünde CaO, K2O, SiO2, Fe₂O₃, Al₂O₃ ve SO₃ metal oksitleri daha baskın olup yıkanmış pirina külünde ise sırasıyla CaO, SiO₂, K₂O, Fe₂O₃, Al₂O₃ ve MgO başlıca oksitlerdir. Pirina yıkama işleminden sonra yakıt külünün XRF analizi (Çizelge 3.3) incelendiğinde SO3'te %66, Na2O'da %50, P2O5 miktarında %48, K2O'da %36 ve SiO2'de %13 azalma gerçekleşmiştir. K elementinin Na elementinden daha düşük oranda giderim göstermesi K elementinin düşük çözünürlüğe sahip bir faz formunda olması ile açıklanabilir (Bogush vd. 2018).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	MgO
Tunçbilek Linyiti	47,7	25,7	10,9	4,3	4,5	0,6
Çan Linyiti	58,4	24,1	7,3	1,5	1,2	4,2
Pirina	18,7	5,9	7,3	32,1	5,6	3,6
Yıkanmış pirina	16,3	6,1	9,8	44,6	1,9	4,2
	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P2O5	MnO	
Tunçbilek Linyiti	0,4	1,4	0,8	0,2	0,1	
Çan Linyiti	1,1	0,2	0,7	0,2	<0,1	
Pirina	20,7	0,6	0,3	4,6	0,1	
Yıkanmış pirina	13,2	0,3	0,7	2,4	0	

Çizelge 3.3. Tunçbilek linyiti, Çan linyiti, pirina ve yıkanmış pirina küllerinin XRF analiz sonuçları (% ağırlıkça)

Atık Yönetimi Yönetmeliğinin Ek 4 atık listesinde tanımlanan, Enerji Santrallerinden ve Diğer Yakma Tesislerinden Kaynaklanan Atıklar başlığı altında 100101 atık kodlu dip külü, cüruf ve kazan tozu, tehlikeli atık kodlarıyla işaretlenmediği için tehlikesiz atık sınıfında yer almaktadır. Tesislerden kaynaklanan küllerin depolama yöntemi ile bertarafı yapılacaksa, Atıkların Düzenli Depolanması Dair Yönetmelik (ADDDY) kapsamında depolanması gerekmektedir. Küllerin geri kazanımı planlanıyorsa Bazı Tehlikesiz ve İnert Atıkların Geri Kazanımı Tebliği kapsamında geri kazanım gerçekleştirilmektedir. Deneylerin cüruf ve dip külleri XRF sonuçları, ADDDY Ek-2 analiz parametrelerinin değer aralıklarına göre incelendiğinde deneylerde oluşan küller tehlikesiz atıklar kategorisinde yer almaktadır (Resmi Gazete 27533 2010, Resmi Gazete 27967 2011, Resmi Gazete 29314 2015).

3.6. Pirina Yıkama Suyu Analizi

Pirinaların yıkandığı distile suyun yıkama öncesi elektriksel iletkenliği ortalama 8,6 μ S/cm olarak ölçülmüştür. Yıkama işleminden sonra pirinanın süzülmesi sonucu elde edilen suyun elektriksel iletkenliği ölçüldüğünde 855 μ S/cm değerine ulaşılmıştır. Bu büyük artış pirinadaki suda çözünebilen inorganik maddelerin distile suya geçmesiyle açıklanabilmektedir. Yu vd. (2014) tarafından yapılan çalışmada da distile su (1,6 μ S/cm) ile yıkama işlemi uygulanan farklı biyokütlelerin süzülmesi ile elde edilen suyun elektriksel iletkenliği oldukça yüksek (300-3000 μ S/cm) çıkmıştır (Yu vd. 2014). Pirina yıkandıktan sonra süzülen sudaki K, Na ve Cl parametrelerinin tespiti Akdeniz Üniversitesi Gıda Güvenliği ve Tarımsal Araştırmalar Merkezine yaptırılmıştır. Analiz sonuçlarına göre K, Na ve Cl sırasıyla 318 ppm (496 μ S/cm), 5,6 ppm (8,7 μ S/cm) ve 31,4 ppm (49 μ S/cm) olarak tespit edilmiş olup yıkama suyundaki konsantrasyon artışı alkalilerin suya geçişini kanıtlar nitelikte olmuştur. Özellikle suda en çok çözünen, süzülen suda 496 μ S/cm elektriksel iletkenliğe sahip olan K olmuştur.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Kömür bünyesindeki kükürdün topaklasmaya etkisini incelemek amacıyla yakma deneylerinde düşük kükürtlü Tunçbilek linyiti (Stoplam = %1,64, orijinal bazda) ve yüksek kükürtlü Çan linyiti (S_{toplam} = %4,51, orijinal bazda) kullanılmıştır. Biyokütle olarak yüksek alkali içeriği nedeniyle pirina tercih edilmiştir (seçilen pirinanın külünde XRF sonuclarına göre ağırlıkça %20 K₂O bulunmaktadır (Çizelge 3.3)). Birlikte yakma deneylerinde yakıt olarak kullanılan linyit ile biyokütle karışım oranları ağırlıkça %50'dir. Yakıtın besleme oranı her deneyde farklılık göstermektedir. Yakıt besleme oranları, Tunçbilek linyiti ile pirina birlikte yakma deneylerinde (Deney 2, 3) 2,0 kg/sa, Çan linyiti ile pirina birlikte yakma deneylerinde (Deney 5, 6) 1,9 kg/sa, yıkanmış pirina deneyinde (Deney 8) 1,2 kg/sa, yatak malzemesi kireçtaşı olan pirina yakma deneyinde (Deney 9) 1,1 kg/sa, pirina yakma deneyinde (Deney 7) 1,5 kg/sa, Çan linyiti yakma deneyinde (Deney 4) 1,8 kg/sa, Tuncbilek linyiti yakma deneyinde (Deney 1) 1,6 kg/sa olarak gerçekleştirilmiştir. Bu besleme oranları yatak malzemesinin hedeflenen sıcaklıkta (TC03 ve TC04 değerlerinin ortalaması) tutulması için gerekli olan kararlı hal besleme değerleridir. Yakıt besleme sisteminin hesaplamaları ve kalibrasyon eğimleri Ek I'de verilmiştir. Çalışma kapsamında yapılan deneyler liste halinde Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Deney No	Kömür	Biyokütle	Ağırlıkça karışım (%)	Yakıt besleme oranı (kg/sa)	Yatak sıcaklığı (hedeflenen)
1	Tunçbilek	_	-	1,6	850 °C
2	Tunçbilek	Pirina	50	2,0	850 °C
3	Tunçbilek	Pirina	50	2,0	900 °C
4	Çan	-	-	1,8	850 °C
5	Çan	Pirina	50	1,9	850 °C
6	Çan	Pirina	50	1,9	900 °C
7		Pirina	-	1,5	850 °C
8		Pirina*	_	1,2	850 °C
9		Pirina**	_	1,1	850 °C

Cizel	lge	4.1.	Denev	listesi
Q ILCI			Done,	1100001

* Distile su ile yıkanmıştır.

** Yatak malzemesi olarak kireçtaşı kullanılmıştır.

Yanma deneylerinde elde edilen sıcaklık verileri Çizelge 4.2'de verilmiştir. Deney isimlerinde parantez içinde gösterilen sıcaklıklar yatak malzemesinin olduğu bölge için deney süresince ulaşılması istenen hedef sıcaklıklardır. Deney esnasında yatak malzemesi, yakıcı içinde dağıtıcı plakadan itibaren yaklaşık 15 cm yüksekliğindeki bir alanı kaplamaktadır. Bu nedenle yatak sıcaklığı (Tyatak) bu bölgedeki ısılçiflerden (TC03 ve TC04) gelen sıcaklık verilerinin ortalaması alınarak bulunmaktadır. Sıcaklık verisinin olmadığı deneylerde ilgili ısılçift deney esnasında bozulmuştur.

Dağıtıcı plakadan yükseklik (cm)		4	11	19	33	49	66	92	170
Isılçift:	Tyatak	TC03	TC04	TC05	TC06	TC07	TC08	TC09	TC11
Deney No/Deney Adı			S	Sicaklik	Ortalan	naları, °(С		
1. Tunçbilek (850 °C)	852	848	855	856	853	830	787	703	636
2. Tunçbilek+%50 pirina (850 °C)	847*	839	-	856	848	846	822	762	713
3. Tunçbilek+%50 pirina (900 °C)	895	890	900	903	891	876	842	766	711
4. Çan (850 °C)	847	844	850	853	846	812	759	669	593
5. Çan+%50 pirina (850 °C)	849	844	853	857	851	828	-	691	655
6. Çan+%50 pirina (900 °C)	903	899	906	900	894	865	819	736	669
7. Pirina (850 °C)	849	840	857	892	907	917	867	711	565
8. Pirina (850 °C) (pirina-su yıkama)	846	840	852	866	906	913	-	714	589
9. Pirina (850 °C) (yatak malzemesi-kireçtaşı)	859	831	886	893	875	-	844	706	599

Çizelge 4.2. Yanma deneyleri için yakıcı boyunca ortalama sıcaklık değerleri

* TC04 deney esnasında bozulduğu için T_{yatak} sıcaklığı TC03 ve TC05 verilerinin ortalaması alınarak hesaplanmıştır.

Deneyler sonunda dip küllerinden ve varsa yakıcı iç yüzeyinde biriken külden (slag/cüruf) alınan numunelerin XRF, XRD, SEM-EDS ve EPMA analizleri yaptırılmıştır. Tek yakılan yakıtlar ve birlikte yakılan yakıtların kül analiz sonuçları karşılaştırılmıştır. Dip külü, reaktör iç yüzeyinde biriken kül ve topaklaşmış kül söz konusu belirtilen analizlerle incelenmiş ve analizlerin sonuçlarının değerlendirilmesi yapılmıştır.

4.1. Tunçbilek Linyiti ve Pirina Birlikte Yakma Deneyleri

Birlikte yakma deneylerinde Tunçbilek linyiti ağırlıkça %50 oranında pirina ile karıştırılarak yakılmıştır. Biri yatak sıcaklığı 850 °C (Deney 2) olan biri de yatak sıcaklığı 900 °C (Deney 3) olan iki farklı deney yapılmıştır. Belirlenmiş olan yatak sıcaklığını sabit tutabilmek için deneyler sırasında besleme oranında değişiklikler yapılmış olup sistem kararlı hale geldiğinde deney süresince aynı yakıt besleme oranında çalışılmıştır. Hem Tunçbilek linyitinin tek yakıldığı hem de pirina ile birlikte yakıldığı deneylerin kararlı halde yakıcı boyunca konumlanmış sekiz adet ısılçift ile ölçülen sıcaklık dağılımları Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Linyit deneyleri sırasında çekme fanı çalıştırılırken (çekme fanı aç/kapa özelliklidir), itme fanı ise akışkanlaşmanın sağlandığı 2-2,5 m³/sa oranına ayarlanmıştır. Şekil 4.1'de görüldüğü gibi her üç durumda da yakıcıdaki sıcaklık profilleri genel eğilim olarak birbirine benzemektedir. 850 °C'de gerçekleştirilen Tunçbilek linyiti ve Tunçbilek linyiti ile pirina birlikte yakına deneylerinde (Deney 1, 2), dağıtıcı plakanın üzerindeki ilk 15 cm'lik yatak bölgesinde sıcaklıklar birbirine çok yakındır. Bunun nedeni bu bölgede yatak malzemesi olarak kumun bulunmasıdır. Kum, oluşan sıcaklığı bölgeye homojen olarak yaymaktadır. Tunçbilek ile pirina birlikte yakma deneyinde (Deney 2),

yakıt karışımındaki pirinanın Deney 1'e kıyasla yatak sıcaklığını pek etkilemediği görülmektedir.

Yakıcı boyunca sıcaklıklar tüm deneylerde yükseklikle birlikte azalmıştır. Yakıcıda kumun olduğu bölge yatak olarak tanımlanır. Kumun olmadığı ya da daha az olduğu yakıcın üst kısımları ise serbest bölge olarak adlandırılır. Serbest bölgede en düşük sıcaklıklar kömürün yakıldığı deneyde elde edilmiştir. Tunçbilek linyiti ile pirina birlikte yakma deneyinde (Deney 2), yakıt karışımındaki pirina nedeniyle serbest bölge sıcaklıkları Deney 1'e göre artmıştır. Pirinanın bünyesindeki uçucu maddeler, yakıcıya girer girmez yakıcının üst bölgelerinde yanmaya başlamış ve o bölgenin sıcaklığını arttırmıştır (Şekil 4.1).

Tunçbilek linyiti ile pirina birlikte yakma deneyinde yatak sıcaklığını 850 °C'den 900 °C'ye çıkarmak için yakıt besleme oranı arttırılmıştır. Sistem içinde hidrodinamiğin bozulmaması için hava debisi hiç değiştirilmemiştir. Yakıt besleme oranının arttırılmasıyla birlikte (Tunçbilek ile pirina (ağırlıkça %50) karışımları için), yatak sıcaklığı artarken (850 °C'den 900 °C'ye), yakıcının alt kısımlarında sıcaklık artışı gözlenmiş fakat yakıcının üst kısımlarında sıcaklıkta önemli bir değişiklik olmadığı görülmüştür. Daha fazla yakıt besleme oranıyla sisteme gelen termal güç yakıcının ilk 80 cm'sinin daha fazla ısıtılmasında kullanılmıştır. Yakıcının daha üst bölgelerinde meydana gelen ısı kaybı, yakıcının son 1 metresinin daha fazla ısınmasını engellemiştir.



T: Tunçbilek linyiti, P: Pirina

Şekil 4.1. Tunçbilek linyiti ve pirina birlikte yakma deneylerinin sıcaklık profilleri (Deney 1, 2, 3)

Tunçbilek linyiti ve Tunçbilek linyiti ile pirina birlikte yakma deneyleri (Deney 1, 2, 3) sonucu oluşan dip küllerinin XRF sonuçları Çizelge 4.3'te verilmiştir. XRF analiz sonuçlarına göre SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ ve CaO Tunçbilek linyiti yakma deneyinin (Deney 1) dip külündeki başlıca oksitlerdir. Tunçbilek linyiti ile pirina birlikte yakıldığında yatak sıcaklığı 850 °C ve 900 °C olan deneylerin (Deney 2, 3) dip küllerinde XRF sonucu aynı

metal oksitler ortaya çıkmıştır. Tunçbilek linyiti ile pirinanın yakma deneyi (Deney 2) sonucu oluşan dip külü, Tunçbilek linyitinin tek yakıldığı deneyin (Deney 1) dip külü sonucuyla karşılaştırıldığında potasyum miktarının yaklaşık 5 kat arttığı görülmüştür. Bu artış pirinanın bünyesindeki potasyum nedeniyle (pirina külü %20,7 K₂O içermektedir (Çizelge 3.3)) gerçekleşmiştir. Birlikte yakma deneylerinde yatak sıcaklığı 850 °C'den 900 °C'ye çıkarıldığında K₂O ve SO₃ miktarlarında azalma olmuştur. Duan vd. (2015) çalışmalarında yatak sıcaklığının 750 °C'den 850 °C'ye çıkmasıyla SEM-EDS analiz sonucuna göre K konsantrasyonunda azalma tespit etmişlerdir. Bu durum, biriken uçucu külün sınırlı bir miktarının yüksek sıcaklıkta yatak topaklaşmasına yol açabileceği şeklinde açıklanmıştır. Biyokütle yakma işleminden elde edilen külün içerisindeki alkali metal oksitler silika ile tepkimeye girerek erime noktası 800 °C'nin altında olabilen bileşikler meydana getirebilirler. Duan vd. (2015) çalışmalarında, akışkan yatak yakma sisteminde kabarcıklanma bölgesinin üst kısmında potasyum konsantrasyonu birikiminin daha yüksek yatak sıcaklıklıklarında kritik değere ulaşarak topaklaşmaya neden olup akışkanlaşmayı önlediğini bildirmiştir. Dolayısıyla sıcaklığın artması, daha fazla kükürdün ve potasyumun gaz fazına geçişine neden olmuş olabilir.

Bileşik (% ağırlıkça)	(Deney 1) T (850 °C)	(Deney 2) T+%50P (850 °C)	(Deney 3) T+%50P (900 °C)
SiO ₂	51,10	42,00	45,90
Al ₂ O ₃	21,70	16,90	18,50
Fe ₂ O ₃	6,00	6,85	6,38
CO ₂	5,40	7,33	5,70
CaO	4,20	7,07	7,20
B ₂ O ₃	3,72	4,79	4,41
MgO	2,91	2,93	3,04
SO ₃	1,81	2,73	1,50
K ₂ O	1,58	7,58	5,71
TiO ₂	0,80	0,70	0,73
NiO	0,23	0,24	0,22
Cr ₂ O ₃	0,17	0,17	0,18
P2O5	0,13	0,27	0,21
MnO	0,07	0,10	0,09
Na ₂ O	0,07	0,19	0,13

Çizelge 4.3. Tunçbilek linyiti ve pirina birlikte yakma deneylerinde elde edilen dip küllerinin XRF analiz sonuçları

T: Tunçbilek linyiti, P: Pirina

XRF analizinde tespit edilen elementlerin hangi fazlarda olduğunu belirleyebilmek için dip külleri XRD analizi ile incelenmiştir. Tunçbilek linyiti ile yapılan üç farklı deneyin XRD analiz sonuçları Çizelge 4.4'te verilmiştir. Çizelgede verilen değerler, XRD analizinde tespit edilen fazların RIR metoduyla hesaplanan yüzdelerini ifade etmektedir. XRD metodu yarı-nicel bir metot olduğu için, XRD sonuçların değerlendirirken fazların kül numunelerinde olup olmamalarının tespiti ön plana çıkmaktadır. RIR metoduyla hesaplanan yüzdeler ise kesin olmamakla birlikte fazların birbirlerine oranla külde bulunma olasılıkları hakkında bilgi vermektedir. Tunçbilek linyitinin yatak sıcaklığının 850 °C olduğu deneyde (Deney 1) elde edilen dip külünde

Kuvars (SiO₂), Anhidrit (CaSO₄) ve Kalsiyum Hidroksit (Ca(OH)₂) fazları tespit edilmiştir. Tunçbilek linyiti ile pirina birlikte yakma deneyi (Deney 2) sonucu tespit edilen fazlar Deney 1'in sonuçlarına göre bir değişiklik göstermemiştir. Yatak sıcaklığı 900 °C olan birlikte yakma deneyi (Deney 3) sonucunda ise Kuvars ve Kalsiyum Hidroksit yanında az miktarda da Demir (III) Fosfat (FePO4) fazına rastlanmıştır. XRF sonuçlarında (Çizelge 4.3) görülen Ca ve S elementlerinin büyük oranda Anhidrit ve Kalsiyum Hidroksit formunda olduğu belirlenmiştir. Si elementi ise Kuvars formundadır. Yatak malzemesi olarak kullanılan kum (Kuvars) dip külünde en baskın faz olarak görülmektedir. Pirina külündeki başlıca element olan potasyum, Tunçbilek linyiti ve pirina birlikte yakma deneylerinden elde edilen dip külünde herhangi bir fazda tespit edilmemiştir. Birlikte yakma deneylerinin XRD analizinde büyük miktarda Kalsiyum Sülfat (CaSO₄) fazına rastlanmıştır. XRD analizinde alkali sülfatlar görülmemesine rağmen gerek SEM-EDS gerekse EPMA analizlerinde külde K ve S elementleri tespit edilmiştir. Toplam S içeriği %1,64 olan Tunçbilek linyitindeki S ile alkalilerin reaksiyona girip alkali sülfat oluşturması beklenen bir durumdur. Alkali sülfatların oluşması durumunda Si ile tepkimeye girecek alkali kalması beklenmemektedir. Bu durum, deneylerde topaklaşma görülmemesinin bir nedeni olabilir (Hupa 2012, Varol 2013). XRD analizi sonuçları incelendiğinde topaklaşmaya yol açan ana nedenlerden olan alkali silikat oluşumu gözlenmemiştir. Tunçbilek linyiti düşük kükürtlü olmasına rağmen XRD analizi sonucuna göre silikat fazı ortaya çıkmadığı için S miktarının topaklaşmayı önlemede yeterli olduğu söylenebilir.

Yakıt külünde Fe_2O_3 bulunması durumunda Fe_2O_3 alkali bileşiklerle tepkimeye girerek X alkali metalini X₂Fe₂O₄ formunda tutabilir. Böylece SiO₂'nin tepkimeye girecek alkali bulmasını önlemiş olur. Tepkime 3 ve Tepkime 4 ile oluşan karışımların erime noktası 1135 °C'nin üzerindedir (Varol ve Atimtay 2015).

 $Fe_2O_3 + X_2O \rightarrow X_2Fe_2O_4$

 $Fe_2O_3 + X_2CO_3 \rightarrow X_2Fe_2O_4 + CO_2$

Birlikte yakma deneylerinden elde edilen dip küllerinde X₂Fe₂O₄ bileşiklerine rastlanmamış olmasına rağmen hem Tunçbilek linyiti külünün Fe₂O₃ içeriği (Çizelge 3.3; %10,9) hem de birlikte yakma deneylerinden elde edilen dip küllerinin Fe₂O₃ içerikleri (Çizelge 4.3; %6-7), yukarıdaki iki tepkimenin (Tepkime 3 ve Tepkime 4) gerçekleşme olasılığının yüksek olduğuna işaret etmektedir.

Tunçbilek linyiti külünde yüksek orandaki Al₂O₃ içeriği (Çizelge 3.3; %25,7) ve Tunçbilek linyiti yakma deneylerinde (Deney 1, 2, 3) yüksek orandaki Al₂O₃ içeriğine rağmen (Çizelge 4.3; %17-21) XRD analizi sonucuna göre Al elementi herhangi bir fazda ortaya çıkmamıştır. Her ne kadar tespit edilmese de Al elementinin Muskovit (KAl₂(Si,Al)₄O₁₀(OH)₂) gibi bir bileşik formunda var olması olası bir durumdur.

Tunçbilek linyiti birlikte yakma deneyi (Deney 2) dip külünde Ca içeren önemli miktarda iki faz (CaSO₄), Ca(OH)₂) tespit edilmiştir (Çizelge 4.4). Lundholm vd. (2005) akışkan yatakta biyokütle ve turba kömürünü birlikte yaktıkları çalışmalarında siklon külünün XRD analiz sonucunda aynı fazları yaygın olarak bulmuşlardır.

Tepkime 3

Tepkime 4

Faz (% ağırlıkça)	(Deney 1) T (850 °C)	(Deney 2) T+%50P (850 °C)	(Deney 3) T+%50P (900 °C)
Kuvars, SiO ₂	56	20	53
Anhidrit, CaSO4	22	19	
Kalsiyum Hidroksit, Ca(OH)2	15	57	42
Demir (III) Fosfat (V), (FePO ₄)			3
Tespit edilemeyen	7	4	2

Çizelge 4.4. Tunçbilek linyiti ve pirina birlikte yakma deneylerinde elde edilen dip küllerinin XRD (RIR metot) analiz sonuçları

T: Tunçbilek linyiti, P: Pirina

Tunçbilek linyiti yakma deneylerinden (Deney 1, 2, 3) elde edilen dip küllerinin hem elementel kompozisyonunu hem de morfolojisini belirlemek için SEM-EDS analizleri yapılmıştır. Tunçbilek linyiti yakma deneyi (Deney 1) dip külünün SEM görüntüsü Şekil 4.2'de, analiz sonuçları ise Şekil 4.3'te verilmiştir. Dip külü parçacığının genel görüntüsünden belirlenen kenarı kare içerisine alınarak 1000 kat büyütülmüş ve A ile işaretlenen noktanın EDS analizi yapılmıştır. Analiz sonucuna göre parçacığın başlıca Ca, Si, S, O ve çok az miktarda da Na ve Fe elementlerinden meydana geldiği görülmüştür (Çizelge 4.3). Parçacıkta XRD analizine göre belirlenen Kalsiyum Sülfatın (CaSO₄) yanı sıra XRD analizinde tespit edilemeyen fakat SEM-EDS analiz sonucuna göre Ca-silikat oluşumu beklenmektedir. Ca-silikatların erime noktası K-silikatların aksine yüksektir (Billen vd. 2014). Seçilen bir diğer parçacığın belirlenen kenar kısmı yine 1000 kat büyütülerek B noktası incelendiğinde parçacık bünyesindeki mevcut elementlerin başta Si, O, Al olmak üzere sırasıyla Fe, K, ve Mg olduğu görülmüştür.



Şekil 4.2. Tunçbilek linyiti yakma deneyinde elde edilen dip külündeki iki farklı parçacığın SEM görüntüsü (Deney 1; T_{yatak}= 850 °C)

SEM-EDS analiz sonuçlarına (Şekil 4.3) göre Tunçbilek linyiti yakma deneyinin (A ve B noktaları, Deney 1) Al miktarı, Tunçbilek linyiti ile pirina birlikte yakma deneyindeki (E ve F noktaları, Deney 3) Al miktarından daha düşüktür. Birlikte yakma işlemi Al miktarında artışa neden olmuştur. Tunçbilek linyiti yakma deneyinde (Deney 1) bulunan S elementine, pirina ile birlikte yakma deneylerinin SEM-EDS analizi sonucunda rastlanmamıştır. Lundholm vd. (2005) çalışmalarında turba kömürü ile biyokütleyi (çam ve ladin kabuğu) bir akışkan yatak yakma sisteminde yakmışlar ve deneyler sonunda elde edilen dip külünde SEM-EDS analizi yapmışlardır. Analize göre birlikte yakma deneyinde, %100 biyokütle yakma deneyine kıyasla K miktarının azaldığı, Al miktarının ise arttığı görülmüştür. Aynı zamanda tek yakılan biyokütle deneyinde SEM-EDS analizine göre düşük olan S miktarının turba kömürü ile birlikte yakma sonucu artış gösterdiği tespit edilmiştir (Lundholm vd. 2005).



Şekil 4.3. Tunçbilek linyiti ve pirina birlikte yakma deneylerinde elde edilen dip küllerinin SEM-EDS analiz sonuçları (Deney 1, 2, 3)

Tunçbilek linyiti yakma deneyinde (Deney 1) elde edilen dip külünün EPMA analiz sonucu Şekil 4.4'te gösterilmektedir. EPMA analizinde bulunan renk ölçeğinin koyu maviden beyaza doğru renk değişimi kimyasal bileşenin konsantrasyonun arttığını ifade etmektedir. Hem Tunçbilek linyiti külü XRF (Çizelge 3.3) sonucunda hem de Tunçbilek linyiti yakma deneyinin (Deney 1) dip külü XRF sonucunda (Çizelge 4.3) yüksek oranda görülen Al₂O₃, EPMA'da incelenen parçacığın kenarında bir hat boyunca tespit edilmiştir. EPMA analizinde dip külünden seçilen parçacığın yüksek konsantrasyonda ve yaygın olarak Si içerdiği görülmüştür. EPMA analizi için seçilen dip külü parçacığının SiO₂'ten oluştuğu görülmektedir. Dolayısıyla bu parçacığın Kuvars (kum tanesi) olduğu söylenebilir. EPMA analizi ile tespit edilen Ca ve S yoğunluğunun aynı deneyin dip külünün XRD analizi sonucuna göre Anhidrit (CaSO₄) formunda olduğu ifade edilebilir (Çizelge 4.4). SEM-EDS analizinde incelenen parçacıkta da Ca ve S elementlerinin yüksek miktarda görülmesi bu sonucu desteklemektedir. Dolayısıyla bu parçacıkta Kuvarsın (SiO₂) etrafında biriken Anhidrit (CaSO₄) fazından bahsedilebilir.



Şekil 4.4. Tunçbilek linyiti yakma deneyinde elde edilen dip külündeki bir parçacığın EPMA analiz sonucu (Deney 1; T_{yatak} = 850 °C)

Tunçbilek linyiti yakma deneyinde (Deney 1) elde edilen dip külünün SEM-EDS ve XRF analiz sonuçlarında büyük oranda bulunan Si elementi, XRD analizinde tespit edilen SiO₂ fazının baskın varlığını desteklemektedir. Tunçbilek linyiti yüksek Al içeriğine (Çizelge 3.3; %25,7) sahiptir. Deney 1'in dip külünün XRF ve SEM-EDS analizlerinde seçilen parçacıkta da Al elementi bulunmuştur. EPMA analizi sonucunda da parçacık kenarında ince bir hat boyunca bulunan Al elementi, XRD analizinde herhangi bir fazda görülmemiştir. Fakat XRF, SEM-EDS ve EPMA analizleri dip külünde Al-silikat olma olasılığını kuvvetlendirmiştir. XRF analizinde (Çizelge 4.3) SiO₂ ve Al₂O₃'e göre miktarca biraz daha az olan diğer temel oksitlerden Fe₂O₃, SEM-EDS analizde elementel olarak az miktarda görülmüştür. XRD analizinde belirgin bir şekilde öne

çıkan Ca ve S elementlerinin, XRD sonucuna göre Anhidrit (CaSO₄) ve Kalsiyum Hidroksit (Ca(OH)₂) formunda olabileceği söylenebilir. Ayrıca XRD analizinde tespit edilemese de parçacıklardaki Si ve Ca yoğunluğu Ca-silikat varlığını desteklemektedir.

Şekil 4.3'te yatak sıcaklığı 850 °C olan Tunçbilek linyiti ile pirina birlikte yakma deneyi (Deney 2) için SEM-EDS analiz sonucu verilmiş olup, Deney 2'den elde edilen dip külünün SEM görüntüsü Şekil 4.5'te sunulmuştur. Parçacıkların genel görüntüsünden seçilen parçanın kare ile işaretlenen alanı 1000 kat büyütülerek incelenmiştir. C noktasındaki temel elementler Si, Al, O iken diğerleri sırasıyla Mg ve az miktarda Na elementidir. D noktasında verilen diğer parçacığın parlak bölgesi 1000 kat yakınlaştırılarak incelendiğinde Mg, Fe, Si, O, Al az miktarda Ca ve K elementinin yer aldığı görülmüştür (Şekil 4.3). XRD analizinde Al içeren bir faz görülmese de C noktasının olduğu parçacığın Al içeriği, Al-silikat oluşumuna işaret edebilir. D noktasının olduğu parçacıkta ise Mg ve Fe içeren bileşiklerin varlığı söz konusudur.



Şekil 4.5. Tunçbilek linyiti ve pirina birlikte yakma deneyinden elde edilen dip külündeki iki farklı parçacığın SEM görüntüsü (Deney 2; T_{yatak}= 850 °C)

Yatak sıcaklığı 850 °C olan Tunçbilek linyiti ile pirina birlikte yakma deneyinden (Deney 2) elde edilen dip külünün EPMA analiz sonucu Şekil 4.6'da gösterilmiştir. Seçilen parçacığın görüntüsü ise Şekil 4.7'de verilmiştir. Parçacıktaki Si ve Al yoğunluğunun yanı sıra kenardan içeriye doğru yayılan kısımda yüksek K konsantrasyonu dikkat çekmiştir. XRD analizinde karşılaşılmamasına rağmen, EPMA analizi ve SEM-EDS analiz sonuçları parçacığın Al-K silikat olma ihtimalini güçlendirmektedir. Ayrıca SEM-EDS analizinde görülen Fe, EPMA analizinde parçacık kenarında yoğun bir şekilde tespit edilmiştir. Parçacık kenarında Fe içeren bileşik birikiminden bahsedilebilir. Tunçbilek linyitinin tek yakıldığı deneye (Deney 1) göre ise S içeriği oldukça azalmıştır (Şekil 4.3).



Şekil 4.6. Tunçbilek linyiti ve pirina birlikte yakma deneyinde elde edilen dip külündeki bir parçacığın EPMA analiz sonucu (Deney 2; T_{yatak}= 850 °C)



Şekil 4.7. Tunçbilek linyiti ve pirina birlikte yakma deneyinde elde edilen dip külündeki bir parçacığın EPMA görüntüsü (Deney 2; T_{yatak}= 850 °C)

Yatak sıcaklığı 850 °C olan Tunçbilek linyiti ile pirina birlikte yakma deneyinde (Deney 2) elde edilen dip külünün XRD analiz sonucu (Çizelge 4.4) Tunçbilek linyiti yakma deneyi (Deney 1) ile aynı fazları göstermiştir. Si elementi Kuvars formunda en baskın faz olarak görülmüştür. XRD sonucunda Fe içeren fazlar görülmese de XRF analizinde oksitleri, SEM-EDS analizinde de elementel formları belirlenmiştir. Bu analizleri destekleyen bir sonuç da EPMA analiz sonucu olmuştur. EPMA analizi, dip külünde Fe içeren fazların varlığına işaret etmiştir. Dolayısıyla dip külünde Fe içeren fazların varlığından bahsedilebilir. XRD sonucu belirlenemese de SEM-EDS analizinde varlıkları tespit edilen ve EPMA analizinin de desteklediği sonuca göre Al-K silikat oluşumundan bahsedilebilir. XRF analizinde temel oksitlerden olan CaO ve SO₃ SEM-EDS analizinde seçilen parçacık ve bölgeler incelendiğinde gözlenmiştir. Ca ve S oksitlerin XRD sonucuna göre Kalsiyum Hidroksit (Ca(OH)₂) ve Anhidrit (CaSO₄) fazlarında olabileceği sonucunu ortaya çıkmıştır.

Yatak sıcaklığı 900 °C olan Tunçbilek linyiti ile pirina birlikte yakma deneyinde (Deney 3) elde edilen dip külünün SEM-EDS analiz sonucu Şekil 4.3'te verilmiş olup, dip külü parçacıklarının SEM görüntüsü ise Şekil 4.8'de sunulmuştur. İncelenmek üzere dört farklı parçacık seçilmiştir. İlk seçilen parçanın sağ ve sol kenarları yaklaşık 2000 kat büyütülmüştür. Parçacığın E noktasında sırasıyla Si, Al, O, Mg ve çok az K elementi bulunurken işaretlenmiş F noktasında ise sırasıyla Si, Al, O, Mg, K çok az Fe elementinin olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.3). E ve F noktalarının EDS sonucu, parçacığın Al-silikat olma ihtimalini kuvvetlendirmektedir. Başka bir parçacığın G noktasında O, Fe, Si ve az miktarda Al, Mg ve Cl elementine rastlanmıştır. G noktasının EDS sonucu, Fe içeren bir fazın olduğu anlamına gelebilir.



Şekil 4.8. Tunçbilek linyiti ve pirina birlikte yakma deneyinde elde edilen dip külündeki iki farklı parçacığın SEM görüntüsü (Deney 3; T_{yatak}= 900 °C)

Aynı deney küllerinden Şekil 4.9'daki farklı bir parçacığın işaretli kısmı 2000 kat büyütülerek H noktası ve I noktası SEM-EDS ile incelenmiştir. H bölgesine bakıldığında sadece Si, O görülmüş olup I kenar kısmında da aynı sonuç elde edilmiştir. Bu durumda parçacığın Kuvars (kum tanesi) olduğu ortaya çıkmıştır. J noktasının EDS analizi sonucu Si, Al, O ve az miktarda Mg, Fe, Na elementleri tespit edilmiştir (Şekil 4.3).



Şekil 4.9. Tunçbilek linyiti ve pirina birlikte yakma deneyinde elde edilen dip külündeki iki farklı parçacığın SEM görüntüsü (Deney 3; T_{yatak}= 900 °C)

Tunçbilek linyiti ile pirina birlikte yakma deneyinden elde edilen dip külünün (Deney 3) EPMA analiz sonucu Şekil 4.10'da verilmiştir. Parçacıkta yaygın bir şekilde Si ve Al yoğunluğu gözlenirken parçacığın kenarında ise belirgin bir K yoğunluğu göze çarpmaktadır. Al içeren bir faz XRD analizi ile bulunamamış olmasına rağmen SEM-EDS analizi ile tespit edilen Si ve Al elementleri Al-silikat fazı ile açıklanabilir. Ca ve Fe ise ince bir hat şeklinde parçacığın kenarları kaplamıştır. EPMA analiz sonucu incelendiğinde parçacığın etrafında Ca ve Fe içeren fazların biriktiğinden bahsedilebilir. XRD analizinde Demir (III) Fosfat (FePO₄) fazı ortaya çıkmıştır. K ve S elementlerinin ise K-sülfat fazında bulunma ihtimalleri yüksektir.



Şekil 4.10. Tunçbilek linyiti ve pirina birlikte yakma deneyinde elde edilen dip külündeki bir parçacığın EPMA analiz sonucu (Deney 3; T_{yatak} = 900 °C)

Yatak sıcaklığı 900 °C olan Tunçbilek linyiti ile pirina birlikte yakma deneyinde (Deney 3) elde edilen dip külünün SEM-EDS ve XRF analiz sonuçlarında bulunan Si elementi, Çizelge 4.4'te gösterilen XRD analizinde Kuvars (SiO₂) formunda ortaya çıkmıştır. XRF sonucu ana oksitlerden olan Al₂O₃, SEM-EDS ve EPMA ile incelenen bölgelerde de büyük oranda tespit edilmesine rağmen XRD ile bileşik formu bulunamamıştır. Parçacıklardaki Al ve Si yoğunluğu Al-silikat varlığına işaret etmektedir. EPMA analizinde bulunan K ve S elementlerinin ise K-sülfat fazında bulunma ihtimalleri yüksektir. XRF analizinin bir diğer ana oksitlerinden olan CaO ve Fe₂O₃ EPMA analizinde kenarlarda bulunmuştur. SEM-EDS analizinde seçilen parçacıklarda Ca elementi görülmezken Fe elementine rastlanmıştır. XRD sonucuna göre kül parçacıklarının büyük bir kısmının Kalsiyum Hidroksit (Ca(OH)₂) az bir miktarının ise Demir (III) Fosfat (FePO₄) fazlarından oluşabileceği söylenebilir.

4.2. Çan Linyiti ve Pirina Birlikte Yakma Deneyleri

Birlikte yakma deneylerinde Çan linyiti ağırlıkça %50 oranında pirina ile karıştırılarak biri yatak sıcaklığı 850 °C olan diğeri de yatak sıcaklığı 900 °C olan iki farklı deney yapılmıştır. Hem Çan linyitinin tek yakıldığı (Deney 4) hem de pirina ile birlikte yakıldığı deneylerin (Deney 5, 6) kararlı halde yakıcı boyunca sıcaklık dağılımları Şekil 4.11'de gösterilmiştir. Çan linyitinin yakılması deneyinde (Deney 4) ortalama yatak sıcaklığı 847 °C'dir. Sıcaklık yükseklikle birlikte azalmış ve yakıcının üst bölgesinde 593 °C'ye düşmüştür. Serbest bölgede en düşük sıcaklıklar kömürün yakıldığı deneyde elde edilmiştir. Çan linyiti ile pirina birlikte yakma deneyi, yakıt karışımındaki pirina nedeniyle serbest bölge sıcaklıkları da artmıştır.



Ç: Çan linyiti, P: Pirina

Şekil 4.11. Çan linyiti ve pirina birlikte yakma deneylerinin sıcaklık profilleri (Deney 4, 5, 6)

Çan linyiti ve Çan linyiti ile pirina birlikte yakma deneyleri (Deney 4, 5, 6) farklı yatak sıcaklığında yakıldığında oluşan dip küllerinin XRF sonuçları Çizelge 4.5'te verilmiştir. XRF sonuçlarına göre SiO₂, Al₂O₃, CaO ve Fe₂O₃ her üç deneyde de tespit edilen başlıca oksitlerdir. Çan linyitinin pirina ile birlikte yakıldığında (Deney 5) oluşan dip külü, Çan linyitinin tek yakıldığı (Deney 4) dip külü sonucuyla karşılaştırıldığında, karışımın yakılmasıyla elde edilen (Deney 5) dip külünde potasyum miktarının yaklaşık 12 kat arttığı görülmüştür (Çizelge 4.5). Çan linyitinin pirina ile 850 °C yatak sıcaklığında yakılması sonucu Ca miktarında önemli bir değişim gözlenmezken, 900 °C yatak sıcaklığında birlikte yakılması sonucu kalsiyum oranı iki kat artmıştır (Çizelge 4.5). Çan linyiti külünün S miktarı 900 °C birlikte yakma deney külünde az miktarda artış gösterirken 850 °C deney külünde %52'lik bir azalmaya uğramıştır. Yatak sıcaklığındaki artışın S miktarında azalmaya neden olduğunu Ren ve Li (2015) çalışmalarında vurgulamışlardır. Birlikte yakma deneyinde, yatak sıcaklığının 850 °C'den 900 °C'ye

çıkarılmasıyla birlikte küldeki K₂O miktarı %7 oranında azalmıştır (Çizelge 4.5). K miktarının artan sıcaklıkla birlikte azalması, Ren ve Li (2015) tarafından yapılan bir çalışmada da görülmüştür. Ren ve Li (2015) arıtma çamuru ile buğday samanını birlikte yaktıkları çalışmalarında dip külünün XRF analizi sonucunda yatak sıcaklığının sırasıyla 850 °C, 900 °C ve 950 °C olduğu deneylerde sıcaklığın artmasıyla birlikte dip külündeki K miktarının azaldığını tespit etmişlerdir.

Bileşik (% ağırlıkça)	(Deney 4) Çan (850 °C)	(Deney 5) Ç+%50P (850 °C)	(Deney 6) Ç+%50P (900 °C)
SiO ₂	38,30	39,60	28,50
Al ₂ O ₃	22,00	23,10	15,50
Fe ₂ O ₃	9,21	9,83	10,40
CO ₂	4,77	4,17	5,37
CaO	9,84	6,44	18,40
B ₂ O ₃	4,49	3,94	4,72
MgO	0,43	0,47	0,65
SO ₃	7,94	4,15	8,78
K ₂ O	0,46	5,37	4,00
TiO ₂	0,83	0,90	0,68
NiO	0,00	0,00	0,19
Cr ₂ O ₃	0,00	0,04	0,98
P2O5	0,17	0,27	0,25
MnO	0,27	0,12	0,38
Na ₂ O	0,94	1,27	0,86

Çizelge 4.5. Çan linyiti ve pirina birlikte yakma deneylerinde elde edilen dip küllerinin XRF analiz sonuçları

Ç: Çan linyiti, P: Pirina

XRF analizi ile tespit edilen oksitlerin fazlarını belirleyebilmek için XRD analizi yapılmıştır. Çan linyiti (Deney 4), Çan linyiti ile pirina birlikte yakma deneylerinde (Deney 5, 6) elde edilen dip küllerinin XRD analiz sonuçları Çizelge 4.6'da verilmiştir. Toplam S içeriği %4,51 olan (yüksek kükürtlü) Çan linyitindeki S ile alkalilerin reaksiyona girmesi neticesinde birlikte yakma deneylerinde büyük oranda Anhidrit (CaSO₄) oluşmuştur. Yatak sıcaklığı 850 °C olan Çan ile pirina birlikte yakma deneyi (Deney 5) dip külünde %19 oranında Potasyum Alüminyum Silikat (KAlSiO₄) olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4.6). Potasyum Alüminyum Silikat (Kaliofilit) 1800 °C erime noktasına sahiptir. K elementinin Kaliofilit formunda olması kül erime sıcaklığında artışa neden olmaktır (Ma vd. 2017). Çan ile pirina birlikte yakma deneyinde (Deney 5) topaklaşma görülmemiş olması külde Potasyum Alüminyum Silikat fazının bulunması ve bu fazın külün erime sıcaklığını arttırması ile açıklanabilir. Aynı yakıt karışımının yatak sıcaklığı 900 °C olan deneyinin (Deney 6) XRD analizi sonucunda da görülmesi beklenen bu faz görülmemiştir. XRD analiz sonucunun %13'ü tespit edilememiştir (Çizelge 4.6). EPMA analiz sonucu, bu bilinmeyen kısımda Potasyum Alüminyum Silikat varlığına işaret etmiştir. Werther vd. (2000) çalışmalarında küldeki alkali konsantrasyonunu azaltmak için biyokütleye yüksek kül içeriğine sahip az miktarda fosil yakıt karıştırarak birlikte yakmanın fayda sağlayacağını vurgulamışlardır.

Çan linyiti ile pirina birlikte yakma deneylerinde (Deney 5, 6) elde edilen dip küllerinde $X_2Fe_2O_4$ bileşiklerine rastlanmamış olmasına rağmen hem Çan linyiti külünün Fe_2O_3 içeriği (Çizelge 3.3; %7,3) hem de birlikte yakma deneylerinde elde edilen dip küllerinin Fe_2O_3 içerikleri (Çizelge 4.5; %9-10), Tepkime 3 ve Tepkime 4'ün gerçekleşme olasılığının yüksek olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.6. Çan linyiti ve pirina birlikte yakma deneylerinde elde edilen dip küllerinin XRD (RIR metot) analiz sonuçları

Faz (% ağırlıkça)	(Deney 4) Ç (850 °C)	(Deney 5) Ç+%50P (850 °C)	(Deney 6) Ç+%50P (900 °C)
Kuvars, SiO ₂	32	22	23
Anhidrit, CaSO4	30	30	39
Kalsiyum Hidroksit, Ca(OH)2	12		25
Hematit, Fe ₂ O ₃	20	22	
Kalsilit/Potasyum Alüminyum Silikat, KAlSiO4		19	
Tespit edilemeyen	6	7	13

Ç: Çan linyiti, P: Pirina

SEM-EDS analizinde Çan linyiti yakma deneyinde (Deney 4) elde edilen dip külünün Şekil 4.12'deki SEM görüntüsünde seçilen parçacığın nispeten daha parlak olan kısmı 2000 kat büyütülerek A noktası ve B kenar noktası incelenmiş ve Şekil 4.14'te EDS sonuçları verilmiştir. A iç kısmında O, Si, Al, Fe ve az miktarda Na elementi tespit edilirken B kenar kısmında O, Fe ve az miktarda Si, Al elementi görülmüştür. Parçacıktaki Fe yoğunluğu XRD analizinde belirlenen Hematit (Fe₂O₃) fazı ile açıklanabilir.



Şekil 4.12. Çan linyiti yakma deneyinde elde edilen dip külüdeki bir parçacığın SEM görüntüsü (Deney 4; T_{yatak}= 850 °C)

Çan linyiti yakma deneyinde (Deney 4) elde edilen dip külünden alınan numunenin EPMA analiz sonucu Şekil 4.13'te verilmiştir. Seçilen parçacığın tamamında Si ve Al, kenarında ise Fe baskın olmak üzere bir miktar da Ca ortaya çıkmıştır. Si elementinin parçacığın her tarafında yoğun bir şekilde olması parçacığın Kuvars (kum tanesi) olduğu anlamına gelmektedir. XRD analiz sonucuna bakıldığında Kuvarsın etrafında Hematit (Fe₂O₃) birikimi görülmektedir. Çan linyiti külünün yüksek Al içeriği



(Çizelge 3.3; %24,1) nedeniyle hem SEM-EDS hem de EPMA analizlerinde Al konsantrasyonu yüksek çıkmıştır. Parçacıkta Al ve Si baskınlığının yanı sıra etrafında da K elementi de görülmüştür.

Şekil 4.13. Çan linyiti yakma deneyinde elde edilen dip külündeki bir parçacığın EPMA analiz sonucu (Deney 4; T_{yatak} = 850 °C)


Şekil 4.14. Çan linyiti ve pirina birlikte yakma deneylerinde elde edilen dip küllerinin SEM-EDS analiz sonuçları

Çan linyiti yakma deneyinde elde edilen dip küllerinin (Deney 4) XRF analizi sonucuna göre başlıca oksitler SiO₂, Al₂O₃, CaO, Fe₂O₃ ve SO₃ olarak belirlenmiştir. SEM-EDS ve EPMA ile de belirlenen Al elementi XRD sonucunda tespit edilememiştir. Si ve Al yoğunluğu dikkate alındığında Al-silikat olması beklenebilir. Ca elementi ise XRF sonucuna göre dip külünde önemli miktarda yer almasına rağmen SEM-EDS ile incelenen bölgelerde tespit edilememiştir. SEM-EDS analizinde diğer görülen O, Si ve Fe elementlerinin fazları için XRD sonucuna bakıldığında kül parçacıklarının Kuvars (SiO₂), Anhidrit (CaSO₄), Hematit (Fe₂O₃) ve Kalsiyum Hidroksit (Ca(OH)₂) bileşiklerinden oluştuğu söylenebilir. Fe elementi, 900 °C yatak sıcaklığında Tunçbilek linyiti ile pirina birlikte yakma deneyinde (Deney 3) elde edilen dip külünde Demir (III) Fosfat (FePO₄) formunda tespit edilirken, Deney 4 ve Deney 5'te Hematit (Fe₂O₃) formunda ortaya çıkmıştır.

Yatak sıcaklığı 850 °C olan Çan linyiti ile pirina birlikte yakma deneyinde (Deney 5) elde edilen dip külü parçacıklarının SEM görüntüsü Şekil 4.15'te görülmektedir. Parçacıkların genel görüntüsünden iki parçacık seçilerek incelenmiştir. İlk incelenen parçacığın ilgili kısmı 2000 kat büyütülerek C noktasının elementlerine bakılmıştır. Analiz sonucuna göre başta Si, O, Ca, Al, S olmak üzere Mg, Na, Fe, Cl elementlerine rastlanmıştır. İkinci seçilen parçacıkta işaretli kısım yine 2000 kat büyütülerek D ve E olarak iki farklı noktasında elementlere bakılmıştır. D noktasındaki SEM-EDS analizinde Si, Al, O, K ve az miktarda Na, Fe elementleri belirlenmiştir. E noktasına bakıldığında Si, Al, O, K, Na, Mg, N elementleri görülmüştür (Şekil 4.14).



Şekil 4.15. Çan linyiti ve pirina birlikte yakma deneyinde elde edilen dip külündeki iki farklı parçacığın SEM görüntüsü (Deney 5; T_{yatak}= 850 °C)

Çan linyiti ile pirina birlikte yakma deneyinde (Deney 5) elde edilen dip külünün EPMA analiz sonucu Şekil 4.16'da verilmiştir. Seçilen parçacıkta başta Si olmak üzere Al yoğunluğu görülmektedir. Parçacığın bazı bölgelerinde Fe baskınlığı görülmektedir. Parçacık üzerinde dağınık ve yoğun bir şekilde K tespit edilmiştir. XRD analizine göre Al ve K elementleri Potasyum Alüminyum Silikat (KAlSiO₄) fazında bulunabilir. Fe elementi ise Hematit (Fe₂O₃) fazında olabilir. Parçacığın bir kenarında EPMA analizinde görüldüğü gibi Ca ve S birikimi mevcuttur. Bu elementlerin XRD analizine göre Anhidrit (CaSO₄) fazında olma ihtimalleri yüksektir.



Şekil 4.16. Çan linyiti ve pirina birlikte yakma deneyinde elde edilen dip külündeki bir parçacığın EPMA analiz sonucu (Deney 5; T_{yatak} = 850 °C)

Yatak sıcaklığı 850 °C olan Çan ile pirina birlikte yakma deneyinde (Deney 5) elde edilen dip külünün XRF analiz sonuçlarına göre SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, K₂O başlıca oksitlerdir. SEM-EDS analizinde seçilen bölgelerde ve EPMA analizinde yapılan incelemelerde bu oksitlerin elementleri görülmüştür. XRD sonucunda dip külü parçacıklarının Çan linyiti yakma deneyi (Deney 4) gibi Kuvars (SiO₂), Anhidrit (CaSO₄), Hematit (Fe₂O₃) fazlarından ve Deney 4'ten farklı olarak Kalsilit/Potasyum Alüminyum Silikat (KAlSiO₄) bileşiklerinden oluşabileceği sonucu ortaya çıkmıştır.

Yatak sıcaklığı 900 °C olan Çan ile pirina birlikte yakma deneyinde (Deney 6) elde edilen dip küllerinin SEM görüntüsü Şekil 4.17'de, SEM-EDS analiz sonuçları da Şekil 4.14'te gösterilmiştir. Seçilen parçacık 2000 kat büyütülerek hem iç tarafı olan F

noktasında hem de kenar tarafi yani G noktasında elementlere bakılmıştır. F noktası için sırasıyla Si, O, Al elementleri görülmüştür. XRD analizinde görülmese de F noktasında Al-silikat görülmesi muhtemeldir. Parçacığın G kenar kısmında başta Si ve Al olmak üzere K, Na, Fe ve Mg içeren fazların birikiminden söz edilebilir. Diğer bir parçacıkta belirlenen bölge 2000 kat büyütülerek incelenen H noktasında görülen elementler sırasıyla Si, O, Al, K, Na, Mg olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.14). Dolayısıyla dip külü parçacıklarının kenar kısımları benzer elementel dağılım göstermiştir.



Şekil 4.17. Çan linyiti ve pirina birlikte yakma deneyinde elde edilen dip külündeki iki farklı parçacığın SEM görüntüsü (Deney 6; T_{yatak} = 900 °C)

Yatak sıcaklığı 900 °C olan Çan linyiti ile pirina birlikte yakma deneyinde (Deney 6) elde edilen dip külünün EPMA analizi sonucu Şekil 4.18'de verilmiştir. Si ve Al'un baskın varlığının yanında parçacığın kenarında büyük miktarda K ve az miktarda da Ca tespit edilmiştir. Parçacığın etrafında bulunan Ca elementi XRD analizine göre Anhidrit (CaSO₄) ve Kalsiyum Hidroksit (Ca(OH)₂) fazlarında görünmektedir. XRD analizinde K ve Al içeren bir faza ulaşılamasa da EPMA analizinde seçilen parçacığın Si ve Al elementlerinden oluşması, etrafında ise yoğun şekilde K bulunması Potasyum Alüminyum Silikat (KAlSiO₄) varlığına işaret etmektedir.



Şekil 4.18. Çan linyiti ve pirina birlikte yakma deneyinde elde edilen dip külündeki bir parçacığın EPMA analiz sonucu (Deney 6; T_{yatak} = 900 °C)

XRF analiz sonuçlarına göre 900 °C yatak sıcaklığında Çan linyiti ile pirina birlikte yakma deneyinde (Deney 6) elde edilen dip külünde SiO₂, CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃, SO₃ başlıca oksitlerdir. SEM-EDS analizinde seçilen bölgelerde yapılan incelemelerde Ca ve S hariç diğer oksitlerin elementleri görülmüştür. XRF analizinde büyük oranda tespit edilen Ca ve S elementleri XRD sonucunda kül parçacıklarının büyük bir bölümünün Anhidrit (CaSO₄) ve Kalsiyum Hidroksit (Ca(OH)₂) bileşiklerinden oluşabileceği sonucunu destekler niteliktedir. Ayrıca XRD sonuçları dip küllerinin bir kısmının da Kuvars (SiO₂) fazında olduğunu gösterirken Al ve Fe ile ilgili bir faz tespit edilememiştir. XRD analizinde Kalsilit/Potasyum Alüminyum Silikat (KAISiO₄) fazı görülmemiştir. Fakat SEM-EDS analizinde (Şekil 4.17) seçilen parçacıkların iç kısmında Si ve Al yoğunluğu etrafında da K yoğunluğu tespit edilmiş olup aynı sonuca EPMA analizi sonucunda (Şekil 4.18) rastlanmıştır. SEM-EDS ve EPMA analizleri Potasyum Alüminyum Silikat (KAlSiO₄) varlığının birer göstergesi olabilir.

4.3. Pirina, Yıkanmış Pirina ve Yatak Malzemesi Olarak Kireçtaşının Kullanıldığı Pirina Yakma Deneyleri

Topaklaşma problemi mekanizmasının anlaşılması ve problemin çözümüne yönelik kontrol yöntemlerinin belirlenmesi amacıyla sadece pirinanın yakıt olarak kullanıldığı üç deney gerçekleştirilmiştir. Her üç deneyde de ortalama yatak sıcaklığı 850 °C'dir. Deneyler, sadece pirinanın yakılması (Deney 7), pirinanın yanma öncesi distile su ile yıkandıktan sonra yakılması (Deney 8) ve yatak malzemesi olarak kireçtaşı kullanılarak pirinanın yakılması (Deney 9) deneylerini kapsamaktadır. Bu deneylerin kararlı durumdayken- yakıcı boyunca sıcaklık dağılımları Şekil 4.19'da gösterilmiştir. Pirinanın linyitlerle birlikte yakıldığı deneylerde yakıcı boyunca en yüksek sıcaklıklar dağıtıcı plakanın 15-20 cm üzerindeki bölgede ölçülmüştür. Pirinanın tek başına vakıldığı deneylerde ise en yüksek sıcaklık dağıtıcı plakanın 50 cm üzerindeki bölgede ölçülmüştür. Pirina bünyesindeki uçucu madde nedeniyle yanma yakıcının üst bölgelerine tasınmıştır. Yatak malzemesi olarak kirectasının kullanıldığı denevde ise en yüksek sıcaklıklar tekrar yatak bölgesinde ölçülmüştür. Pirina düşük yoğunluğa sahip bir biyokütle olduğu için yanma yakıcının üst kısımlarında gerçekleşirken yatak sıcaklığı düşük sıcaklıklarda kalmıştır. Bu nedenle yakma prosedürü pirina deneyi için değiştirilmiştir. Pirina deneyinde -sıcaklığı yatakta tutmak amacıyla- çekme fanı kapatılmış ve itme fanı linyitlerde kullanılan hava akış hızından daha düsük bir değere çekilmiştir. Yapılan deneme deneyleri sonrasında itme fanı akışkanlaşmanın sağlandığı 1,5-2 m³/sa oranına ayarlanarak çalıştırılması uygun görülmüştür. Pirinanın maksimum sıcaklığı 917 °C'ye 7 numaralı ısılçiftin yer aldığı dağıtıcı plakadan 49 cm yükseklikte çıkmıştır. Pirinanın uçucu madde içeriğinin yüksek olması, yoğunluğunun ise düşük olması yanmanın yataktan yukarıda gerçekleşmesine neden olmaktadır.



P: Pirina, ym: yatak malzemesi

Şekil 4.19. Pirina (yatak malzemesi: kum), yıkanmış pirina (yatak malzemesi: kum) ve pirina (yatak malzemesi: kireçtaşı) yakma deneylerinin sıcaklık profilleri (Deney 7, 8, 9)

Yatak sıcaklığı 850 °C olan üç farklı pirina deneylerinin küllerinin XRF analiz sonuçları Çizelge 4.7'de sunulmuştur. Pirina deneyleri sonucu oluşan küller, dip külü ve reaktör iç yüzeyinde biriken kül (cüruf) olarak iki farklı şekilde XRF analizine tabi tutulmuştur. Yatak malzemesi olarak kumun kullanıldığı pirina deneyinde (Deney 7) elde edilen dip küllerinin XRF sonucuna göre SiO₂ baskın olmak üzere sırasıyla K₂O ve CaO tespit edilmiştir. Pirina külünde tespit edilen P₂O₅ (Çizelge 3.3; %4,6) de dip külünde (Çizelge 4.7; %2,06) kendini göstermektedir. Bu oksitler, farklı yüzdelerde olmakla birlikte pirina külünde de baskın olan oksitlerdir (Çizelge 3.3).

Topaklaşmayı önlemek için pirinaya uygulanan kontrol yöntemlerinin birincisi pirinanın distile suyla yıkanmasıdır. Pirina distile suyla yıkandıktan sonra 850 °C (T_{vatak}) sıcaklıkta yakılmıştır. Deneyde (Deney 8) yatak malzemesi olarak kum kullanılmıştır. Deney 8'de elde edilen dip külünün XRF analizi incelendiğinde, P'de %74, K'de %66, S'de %60, Si'de %57 oranında bir giderim olmuştur. Bu oksitlerin dip külünde azalması diğer oksitlerin oransal olarak dip külünde artmasına neden olmuştur. Chin vd. (2015) calışmalarında külü oluşturan elementlerin uzaklaştırılmaşına yıkama işleminin etkişini incelemişlerdir. Altı farklı biyokütleye (lignoselülozik) uyguladıkları yıkama işlemleri neticesinde %80'e kadar K giderimi, %70'e kadar ise P giderimi gerçekleştiğini bildirmişlerdir. Bogush vd. (2018) çalışmalarında biyokütle külünden yıkama işlemi ile S miktarında %55'e kadar, K miktarında %84'e kadar giderim sağlamışlardır. Pirina yıkama işleminin yakıcı iç yüzeyinde biriken küle (cüruf) etkisini saptamak için XRF analizi incelendiğinde Si miktarında yıkama işlemi neticesinde bir değişim görülmezken, K oksit miktarında %21'lik, S oksit miktarında %50'lik bir azalma tespit edilmiştir. Pirina deneyindeki (Deney 7) yakıcı iç yüzey külündeki P (%3,63; Çizelge 4.7), yıkama işlemi sonrası (Deney 8) yakıcının iç yüzey külünde (%2,32; Çizelge 4.7) azaldığı görülmektedir. Yıkama işlemi sonrası pirina yakma deneyinde (Deney 8) elde edilen dip külünde Ca miktarında büyük oranda yükselme görülmüştür. Biyokütle yıkanması sonrası Ca oksit miktarındaki artışa başka bir çalışmada da rastlanmıştır (Vamvuka ve Zografos 2004).

Pirinaya uygulanan ikinci kontrol yöntemi ise yatak malzemesi olarak kum yerine kireçtaşı kullanılmasıdır. Pirina, 850 °C (Tyatak) sıcaklıkta yatak malzemesi olarak kireçtaşı kullanılarak yakılmış (Deney 9) ve sistemden kumun uzaklaştırılmasının dip külü kompozisyonuna etkisi incelenmiştir. Deney 9'un sonunda elde edilen dip külüne ait XRF sonuçları incelendiğinde külün yüksek oranda Ca oksitten (Çizelge 4.7; %81,50) meydana geldiği görülmektedir. Yatak malzemesi olarak kireçtaşının kullanılması, yüksek CaO oranının nedenidir. Kumun kullanılmamasıyla birlikte, dip külündeki SiO2 miktarı da ciddi oranda azalmıştır. Tespit edilen SiO₂ (Çizelge 4.7; %1,99), pirina külündeki Si elementinden (%18,7; Çizelge 3.3) kaynaklanmaktadır. Kireçtaşının yatak malzemesi olarak kullanılmasıyla (Deney 9) birlikte dip külündeki K2O miktarı, yatak malzemesi olarak kum kullanılan pirina deneyinin (Deney 7) dip külüne göre %88 azalmıştır (Çizelge 4.7). Deney 9'da yatak malzemesi olarak kireçtaşı kullanılmasının yakıcı iç yüzeyindeki küle (cüruf) etkisini belirlemek amacıyla XRF analiz sonucu değerlendirildiğinde CaO miktarı (Çizelge 4.7; %36,20), yatak malzemesi olarak kum kullanılan deneydeki (Deney 7) CaO (Çizelge 4.7; %21,3) miktarına göre artmıştır. Yatak malzemesinin kireçtaşı olmasıyla yakıcı iç yüzeyindeki küldeki K2O miktarında bir değişme gözlenmemiştir. Yatak malzemesinde kum yerine kireçtaşı kullanıldığında (Deney 9) yatak malzemesi olarak kum kullanılan deneye (Deney 7) göre yakıcı iç yüzeyinde biriken külün (cüruf) SiO₂ miktarında %45'lik bir azalma görülmüştür (Çizelge 4.7).

Çizelge 4.7. Pirina (yatak malzemesi: kum), yıkanmış pirina (yatak malzemesi: kum) ve pirina (yatak malzemesi: kireçtaşı) yakma deneylerinde elde edilen dip küllerinin XRF analiz sonuçları

Bileşik (% ağırlıkça)	(Deney 7) P (850 °C)		(Den P (850 ° yıkanmı	ey 8) C, suyla ş pirina)	(Deney 9) P (850 °C, yatak malzemesi kireçtaşı)		
	Cüruf	Dip külü	Cüruf	Dip külü	Cüruf	Dip külü	
SiO ₂	33,10	67,60	35,30	28,90	18,20	1,99	
Al ₂ O ₃	6,62	2,06	8,76	5,00	5,43	0,85	
Fe ₂ O ₃	5,47	0,97	6,14	4,01	6,10	0,43	
CO ₂	7,77	0,00	5,79	13,20	8,47	8,74	
CaO	21,30	9,67	23,20	36,90	36,20	81,50	
B ₂ O ₃	4,47	4,04	3,89	4,11	4,64	2,63	
MgO	3,47	1,39	3,87	2,12	3,38	1,26	
SO ₃	1,86	0,93	0,92	0,37	1,69	0,67	
K ₂ O	10,20	10,60	8,03	3,57	10,30	1,30	
TiO ₂	0,43	0,11	0,62	0,46	0,43	0,00	
NiO	0,14	0,00	0,03	0,02	0,16	0,00	
Cr ₂ O ₃	0,76	0,04	0,35	0,08	1,20	0,06	
P2O5	3,63	2,06	2,32	0,53	3,07	0,46	
MnO	0,12	0,03	0,11	0,15	0,12	0,00	
Na ₂ O	0,41	0,43	0,48	0,39	0,32	0,06	

P: Pirina

Pirinanın tek yakıldığı (Deney 7), yıkanmış pirinanın yakıldığı (Deney 8) ve yatak malzemesi olarak kireçtaşının kullanıldığı (Deney 9) pirinanın yakma deneylerinin XRD analiz sonuçları Çizelge 4.8'de verilmiştir. Çizelge 4.8 incelendiğinde, Deney 7'de elde edilen dip külünde tespit edilen Si elementinin Kuvars formunda, Ca elementinin ise Kalsiyum Hidroksit formunda olduğu görülmektedir. P elementi Demir (III) Oksit Fosfat (Fe₃O₃PO₄) ve Berlinit (AlPO₄) formlarında ortaya çıkmaktadır.

Distile suyla yıkanmış pirina deneyinde (Deney 8) Si elementinin Kuvars ve silikat (Kalsiyum Magnezyum Alüminyum Silikat) formlarında olduğu ve dip külündeki oranının azaldığı görülmektedir.

Yatak malzemesi olarak kireçtaşının kullanıldığı deneyde (Deney 9) ise dip külünde Kuvars fazı bulunmamaktadır. Dip külü büyük oranda Kalsiyum Oksit (CaO), Kalsit (CaCO₃) ve Kalsiyum Hidroksit (Ca(OH)₂) fazlarından meydana gelmektedir. Pirina bünyesindeki K elementi ise Arkanit (Potasyum Sülfat (K₂SO₄)) olarak ortaya çıkmaktadır.

Faz (% ağırlıkça)	(Deney 7) P (850 °C)	(Deney 8) P (850 °C, suyla yıkanmış pirina)	(Deney 9) P (850 °C, yatak malzemesi kireçtaşı)
Kuvars, SiO2	53	28	
Kalsiyum Hidroksit, Ca(OH)2	21	29	7
Kalsiyum Magnezyum Alüminyum Silikat, Ca2(Mg0.75Al0.25)(Si1.75Al0.25O7)		30	
Kalsiyum Oksit, CaO		1	38
Kalsit, CaCO ₃			39
Potasyum Sülfat, K2SO4			4
Fe3O3PO4	4		
Berlinit, AlPO4	6		
Tespit edilemeyen	16	12	12

Çizelge 4.8. Pirina (yatak malzemesi: kum), yıkanmış pirina (yatak malzemesi: kum) ve pirina (yatak malzemesi: kireçtaşı) yakma deneylerinde elde edilen dip küllerinin XRD (RIR metot) analiz sonuçları

P: Pirina

4.3.1. Pirina deneyi analiz sonuçları

Pirina (yatak malzemesi: kum) yakma deneyinde (Deney 7) elde edilen topaklaşmış dip külleri, üç farklı bölgeden alınarak numunelerinin hem elementel kompozisyonunu hem de morfolojisini belirlemek için SEM-EDS analizine tabi tutulmuştur. Öncelikle küldeki topaklaşmış parçalar Şekil 4.20'de görüldüğü gibi incelenmiştir. Kare içerisine alınan bölgeler yakınlaştırılarak incelenmiştir. İlk şekildeki kısım 2000 kat büyütülerek A, B ve C ile işaretlenen parçacığın sırasıyla sol, orta ve sağ kısımlarına bakıldığında Si ve O elementlerinin olduğu görülmüştür. Bu parçacığın Kuvars (kum tanesi) olduğu söylenebilir.



Şekil 4.20. Pirina (yatak malzemesi: kum) yakma deneyinde elde edilen topaklaşmış dip külündeki bir parçacığın SEM görüntüsü (Deney 7; T_{yatak}= 850 °C; örnek no: 1)

Pirina külünün topaklaşmış dip külü parçaları işaretlenerek Şekil 4.21'de gösterilmiştir.



Şekil 4.21. Pirina (yatak malzemesi: kum) yakma deneyinde elde edilen topaklaşmış dip külü ve yatak malzemesinin görüntüsü (Deney 7; T_{yatak}= 850 °C)

Aynı numuneden seçilen farklı bir topaklaşmış dip külü parçası ise Şekil 4.22'de (örnek no:2) gösterilmiştir. Bu ikinci şekil 3000 kat büyütülmüş ve D kısmı yani parçacıkların birleşme bölgesi Şekil 4.22'de gösterildiği gibi incelenmiştir. Burada Si elementinin baskınlığı Şekil 4.23'te görülürken onları sırasıyla K, Ca, Al, Mg ve Na izlemiştir. Parçacıkların birbirine yapıştığı noktada (D noktası) K elementi birikmesi dikkat çekmiştir. Bu durum K-silikat varlığı ile açıklanabilir. Pirina yakma deneyi (Deney 7) sonrası yakıcının iç yüzeyinde ve ısılçiflerin üzerinde topaklaşmış parçacıklar Şekil 4.24'te gösterilmiştir.



Şekil 4.22. Pirina (yatak malzemesi: kum) yakma deneyinde elde edilen topaklaşmış dip külündeki birbirine yapışmış iki parçacığın SEM görüntüsü (Deney 7; T_{yatak} = 850 °C; örnek no: 2)



Şekil 4.23. Pirina (yatak malzemesi: kum) yakma deneyinde elde edilen cüruf, dip külü ve topaklaşmış dip küllerinin SEM-EDS analiz sonuçları



Şekil 4.24. Pirina (yatak malzemesi: kum) yakma deneyi sonunda yakıcı iç yüzeyinin görüntüsü (Deney 7; T_{yatak}= 850 °C)

Pirina (yatak malzemesi: kum) yakma deneyinden (Deney 7) elde edilen EPMA analiz sonucu Şekil 4.25'te, analizi yapılan kısmın görüntüsü ise Şekil 4.26'da verilmiştir. Seçilen parçacığın kenarında yoğun bir şekilde Ca ve K bulunmuştur. Si ise parçacığın tamamında baskın olarak yer almıştır. Pirina dip külünde her ne kadar XRD analizi sonucu herhangi bir silikata rastlanmasa da topaklaşmanın gerçekleşmiş olması, EPMA analizindeki Kuvarsın (SiO₂) etrafındaki K ve Ca konsantrasyonun yoğunluğu parçacıkların K ve Ca silikattan oluşma olasılığını kuvvetlendirmiştir. Nitekim akışkan yatak yakma sisteminde yatak malzemesi olarak kum kullanılan biyokütle yakma işlemlerinde elde edilen dip küllerinde K-Ca silikat fazları tespit edilmiştir (Billen vd. 2014, Chaivatamaset vd. 2011, Grimm vd. 2012, Haipeng vd. 2010).



Şekil 4.25. Pirina (yatak malzemesi: kum) yakma deneyinde elde edilen topaklaşmış dip külündeki bir parçacığın EPMA analiz sonucu (Deney 7; T_{yatak}= 850 °C)



Şekil 4.26. Pirina (yatak malzemesi: kum) yakma deneyinde elde edilen topaklaşmış dip külündeki bir parçacığın EPMA görüntüsü (Deney 7; T_{yatak}= 850 °C)

XRD sonuçlarına göre topaklaşmış dip külü parçacıklarının büyük bir kısmının Kuvars (SiO₂) fazı olabileceği belirtilmiştir. Fakat topaklaşmış pirina dip külü parçacıklarının özellikle birbirine yapıştığı bölgenin (Şekil 4.22, D noktası) SEM-EDS ve EPMA analiz sonuçlarındaki K ve Si yoğunluğu (Şekil 4.23) K silikat ile açıklanabilir. K silikatın erime noktası düşük olduğu için bu noktada erime kaynaklı topaklaşmadan söz edilebilir.

Aynı pirina deneyinde (Deney 7) yanma kolonun iç yüzeyinde biriken küller (cüruf) incelenmiştir. İlk şekilde genel görünümü verilen parçacıklardan kare ile işaretlenen bölge seçilerek Şekil 4.27'de görüldüğü gibi 1000 kat büyütülmüştür. Parçacığın kenarındaki F noktası Şekil 4.23'deki SEM-EDS analiz sonucuna göre O, Cl, Fe, Si, Al, Na elementlerini içermektedir. E noktasının SEM-EDS analiz sonucuna (Şekil 4.23) bakıldığında O, Ti ve Fe elementleri başta olmak üzere Si, Al, Mg, Ca, Cl olarak mevcut elementler sıralanırken XRF analizdeki öncü elementler SiO₂, CaO, K₂O, CO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, B₂O₃, P₂O₅ şeklinde sıralanmıştır. XRD analizinde tespit edilen fazlar dikkate alındığında küllerin Kuvars (SiO₂) ve Fe₃O₃PO₄ fazlarından oluştuğu söylenebilir. Ayrıca XRD analizinde görülmeyen fakat SEM-EDS analizinde yoğun olarak Ti ve Fe elementi tespit edilmiştir. Febrero vd. (2015) çalışmalarında biyokütle (odun peleti) külünde yüksek miktarda Ti elementi bulmuşlardır. Doğal bir biyokütlenin yüksek oranda Ti içeremeyeceğini belirterek bu durumu küle bulaşma olması durumu ile açıklamışlardır. Dolayısıyla Şekil 4.27'deki parçacığın yüksek Ti içeriği bir bulaşma olduğunun göstergesidir. Parçacığın Fe içeren bir fazdan oluştuğu sonucu çıkarılabilir.



Şekil 4.27. Pirina (yatak malzemesi: kum) yakma deneyinde elde edilen yakıcı iç yüzeyinde biriken küldeki (cüruf) bir parçacığın SEM görüntüsü (Deney 7; T_{yatak}= 850 °C)

Pirina yakılması deneyinde (Deney 7) yakıcı iç yüzeyinde biriken küllerden alınan bir parçacığın EPMA analizi ve görüntüsü Şekil 4.28'de verilmiştir. Parçacık genelinde yoğun Si, etrafında Ca ve K yoğunluğu ortaya çıkmıştır. Ayrıca kenarda bir miktar Mg elementine de rastlanmıştır. Bu durumda seçilen parçacığın Kuvars (kum tanesi) olduğu kabul edilebilir. EPMA analiz sonucu incelendiğinde parçacığın etrafında ise K ve Ca içeren bileşiklerin birikmesinden bahsedilebilir. Kül parçasının kenarlarında bulunan K, Ca ve Si elementleri yapışkan özellik göstererek kaplama kaynaklı topaklaşmadan sorumlu iç katmanın oluşmasına yol açabilmektedir (Grimm vd. 2012, Ninduangdee ve Kuprianov 2015).



Şekil 4.28. Pirina (yatak malzemesi: kum) yakma deneyinde elde edilen yakıcı iç yüzeyinde biriken küldeki (cüruf) bir parçacığın EPMA görüntüsü ve analiz sonucu (Deney 7; T_{yatak} = 850 °C)

Aynı zamanda pirina (yatak malzemesi: kum) yakma deneyinde (Deney 7) elde edilen dip külü SEM-EDS analizi ile incelenmiştir. Parçacıkların genel görünümü Şekil 4.29'da gösterilmiştir. Kare içerisine alınan kısım 200 kat yakınlaştırılarak incelenmiş ve G ile gösterilen bölgede EDS analizi yapılmıştır. Tespit edilen elementler başta Si ve K olmak üzere O, Ca, Ti, Al olarak sıralanmıştır. İki farklı parçacığın birbirine yapıştığı G noktasının EDS sonucuna göre burada büyük olasılıkla K-Ca silikat oluştuğundan söz edilebilir. Sonrasında aynı parçacık üzerinde seçilen Şekil 4.29'da işaretlenmiş iki ayrı bölge 2000'er kat vakınlastırılarak incelenmistir. Parcacığın H ic kısmında Si ve O elementleri görülmüştür. Bu durum parçacığın Kuvars (kum tanesi) olduğu anlamına gelmektedir. I kenar bölgesi incelendiğinde Si ve O elementlerinden farklı olarak K ve Ca elementleri bulunmuştur. Kum tanesinin kenarında K ve Ca içeren bileşiklerin yer aldığı söylenebilir. Diğer parçacığa bakıldığında J iç kısımda bir önceki bölgeyle aynı olarak Si ve O elementleri bulunurken, K kenar kısmında Si ve O yanı sıra K, Mg, Na, Al, P elementleri yer almaktadır. Kuvars (kum tanesi) olduğu anlaşılan parçacığın kenarında biriken yüksek miktarda K elementi ve az miktarda sırasıyla Na, Mg, Al ve P elementi tespit edilmiştir. Bu parçacığın kenarında da K-silikat olma olasılığı yüksektir.



Şekil 4.29. Pirina (yatak malzemesi: kum) yakma deneyinde elde edilen dip külündeki birbirine yapışmış iki farklı parçacığın SEM görüntüsü (Deney 7; T_{yatak}= 850 °C; örnek no: 1)

Aynı numuneden elde edilen başka iki parçacığın SEM görüntüsü Şekil 4.30'da (örnek no:2) verilmiştir. Birbirlerine yapışmış haldeki parçacıklar SEM-EDS analizine (Şekil 4.30) tabi tutulmuştur. L noktasında Si ve O elementi görülmüştür. M noktası da L noktasıyla aynı sonuçları vermiştir. Dolayısıyla parçacıkların Kuvars (kum tanesi) olduğu belirtilebilir. Parçacıkların birbirine yapıştığı bölgenin yer aldığı kısım yaklaşık 3000 kat yakınlaştırılarak N noktası SEM-EDS analizi ile incelenmiştir. EDS analizi sonucunda Si, O, K, Ca, Al, Na ve Mg elementleri tespit edilmiştir. Parçacıkların birleşmesinden sorumlu olarak K-Ca silikat varlığından söz edilebilir. Parçacığın kenar kısmı olan O noktasının EDS analizi sonucu yoğunluk sırasına göre Si, O, K, Ca, Al, Na elementlerinden oluştuğu görülmüştür. Kuvarsın (kum tanesi) O noktasında K ve Ca içeren fazların biriktiği belirlenmiştir. Bu numunenin XRF analizi sonucunda SiO₂, K₂O, CaO, B₂O₃, Al₂O₃, P₂O₅, MgO fazları tespit edilmiştir. XRD analizi sonuçları incelendiğinde dip küllerinin Kalsiyum Hidroksit (Ca(OH)₂) ve Berlinit (AlPO4) fazları ortaya çıkmıştır. Fakat SEM-EDS sonuçları, XRD analizinde tespit edilemeyen K-Ca silikat oluşumuna işaret etmiştir.



Şekil 4.30. Pirina (yatak malzemesi: kum) yakma deneyinden elde edilen dip külündeki iki farklı parçacığın SEM görüntüsü (Deney 7; T_{yatak}= 850 °C; örnek no: 2)

Pirina (yatak malzemesi: kum) yakma deneyinde (Deney 7) elde edilen dip külündeki bir parçacığın EPMA görüntüsü Şekil 4.31'de, analiz sonucu ise Şekil 4.32'de gösterilmiştir. EPMA analizine göre parçacık bünyesinde Si elementi yoğun olarak bulunmaktadır. Bu durum parçacığın kum olabileceğini göstermiştir. K elementi parçacığın kenarından iç kısmına doğru baskın bir şekilde yayılım göstermiştir. XRD analizde silikat fazı tespit edilmese de EPMA analizine göre parçacığın Ca/K silikat fazında olması beklenmektedir. Ayrıca kenarda başta Ca olmak üzere Al, Fe ve Mg elementleri de tespit edilmiştir. Bu deneye ait dip küllerinde, XRD analizi ile Kalsiyum Hidroksit (Ca(OH)₂) ve Berlinit (AlPO₄) fazları tespit edilmiştir (Çizelge 4.8).



Şekil 4.31. Pirina (yatak malzemesi: kum) yakma deneyinden elde edilen dip külündeki bir parçacığın EPMA görüntüsü (Deney 7; T_{yatak} = 850 °C)



Şekil 4.32. Pirina (yatak malzemesi: kum) yakma deneyinden elde edilen dip külündeki bir parçacığın EPMA analiz sonucu (Deney 7; T_{yatak} = 850 °C)

Pirina (yatak malzemesi: kum) yakma deneyinde (Deney 7) elde edilen dip külü, topaklaşmış dip külü ve yakıcı iç yüzeyinde biriken küldeki parçacıkların XRD analizinde (Şekil 4.8), Kuvars (SiO₂), Kalsiyum Hidroksit (Ca(OH)₂), Berlinit (AlPO₄) ve Fe₃O₃PO₄ fazlarına rastlanmıştır. XRD analizinde %16'lık bir kısım belirlenememiştir. SEM-EDS, XRF ve EPMA analizlerine göre XRD analizinde belirlenemeyen fazların K ve Ca silikat formunda olma ihtimalleri yüksektir.

4.3.2. Yıkanmış pirina deneyi analiz sonuçları

Yıkanmış pirina (yatak malzemesi: kum) yakma deneyinde (Deney 8) elde edilen dip külü parçacıklarının genel görüntüsünden bir kesit Şekil 4.33'te sunulmuştur. Şekilde kare ile gösterilen parçacık önce 500 kat büyütülmüş ve kare içerisine alınan bölge 2000 kat daha yakınlaştırılarak SEM-EDS analizi yapılmıştır. İç bölgedeki A noktasının EDS analizine göre büyük oranda Si ve O görülürken onları takiben Al elementleri de yer almıştır. Kenar kısımdaki B noktasında ise A noktası ile aynı elementler görülmüştür. EDS analizi sonucunda seçilen bu parçacığın Kuvars (kum tanesi) olma olasılığı yüksektir.



Şekil 4.33. Yıkanmış pirina (yatak malzemesi: kum) yakma deneyinde elde edilen dip külündeki bir parçacığın SEM görüntüsü (Deney 8; T_{yatak}= 850 °C; örnek no: 1)

Aynı numuneden seçilen bir diğer parçacık Şekil 4.34'te (örnek no:2) kare içine alınarak 2000 kat yakınlaştırılmış ve parçacığın SEM-EDS analizi (Şekil 4.35) yapılmıştır. C ile gösterilen iç kısımda Si, O tespit edilirken parçacığın D kenar bölgesinde bu iki elementin yanı sıra Ca elementi başta olmak üzere Al, Na, Mg elementleri görülmüştür. Aynı numunenin XRF analiz sonucuna bakıldığında sırasıyla CaO, SiO₂, CO₂, Al₂O₃, B₂O₃, Fe₂O₃, K₂O ve MgO bileşikleri belirlenmiştir. SEM-EDS ve XRF analizleri sonucu bulunan Ca elementinin XRD ile Ca(OH)₂ formunda olabileceği belirlenmiştir. Ayrıca Kuvars (SiO₂) fazı da tespit edilmiştir.



Şekil 4.34. Yıkanmış pirina (yatak malzemesi: kum) yakma deneyinde elde edilen dip külündeki bir parçacığın SEM görüntüsü (Deney 8; T_{yatak}= 850 °C; örnek no: 2)



Şekil 4.35. Yıkanmış pirina (yatak malzemesi: kum) yakma deneyinde elde edilen cüruf ve dip külünün SEM-EDS analiz sonuçları

Yıkanmış pirina (yatak malzemesi: kum) yakma deneyinde (Deney 8) elde edilen dip külü EPMA analizi ile incelenmiştir. Şekil 4.36'daki ilk bölmedeki parlak kısım 1000 kat büyütülerek E ve F olmak üzere iki farklı bölge incelenip verilerin toplam sayı adedine göre sonuçları Şekil 4.37'de sunulmuştur. Parçacıkta tespit edilen her elementin sayım adedi toplamı 100 olmaktadır. Sonuçlara göre E noktasında çok büyük oranda Fe elementi tespit edilmiş olup az miktarda Ti ve çok az oranda Al ve Mg görülmüştür. XRD analizinde görülmese de E noktası Al ve Mg içeren bileşik varlığını göstermektedir. F noktası incelendiğinde Si, O, K ve Al elementleri saptanmıştır. Sonrasında H bölgesinin 1000 kat büyütülmesi sonucu belirlenen I noktası incelenmiş ve çoğunluğu Si olmak üzere O elementi tespit edilmiştir. Bu parçacığın Kuvars (kum tanesi) olduğu belirlenmiştir. J noktasının noktasal yüzey analizinde parçacığın o noktasının Si, O, K, Ca elementi ve çok az miktarda Fe ve Mg içerdiği görülmüştür. Her ne kadar XRD analizinde ortaya çıkmamış olsa da K ve Ca içeren fazların varlığından söz edilebilir.



Şekil 4.36. Yıkanmış pirina (yatak malzemesi: kum) yakma deneyinde elde edilen dip külündeki iki farklı parçacığın EPMA görüntüsü (Deney 8; T_{yatak}= 850 °C)



Şekil 4.37. Yıkanmış pirina (yatak malzemesi: kum) yakma deneyinde elde edilen dip külündeki bir parçacığın (Şekil 4.36'daki parçacığın E ve F noktalarına ait) EPMA analiz sonucu (Deney 8; T_{yatak}= 850 °C)

Şekil 4.36'daki G bölgesi 200 kat büyütülerek EPMA analizine tabi tutulmuştur. Analiz sonucu Şekil 4.38'de verilmiştir. Bölge Fe, Ca, Mg, K, S, Al, Si elementleri incelenmek üzere haritalandırılmıştır. Seçilen kül parçacığında çok miktarda ve yaygın bir şekilde Si elementi gözlenmiştir. Parçacığın iç kısmının tamamen Si elementinden oluşması Kuvars (kum tanesi) olduğunu ortaya çıkarmıştır. İnce bir hat boyunca yoğun bir şekilde kenarlarda K elementi saptanmıştır. EPMA analizinde yoğun bir şekilde tespit edilen Ca ve K konsantrasyonu, parçacığın kenarında bu elementleri içeren fazların biriktiği anlamına gelebilir. Parçacığın kenar kısımda Fe, Mg ve Al elementleri az miktarda ve birbirlerine benzer bir yayılım göstermişlerdir. Bu durum parçacığın etrafında az miktarda biriken Al, Mg ve Fe içeren bileşiklerin varlığına işaret etmektedir.



Şekil 4.38. Yıkanmış pirina (yatak malzemesi: kum) yakma deneyinde elde edilen dip külündeki bir parçacığın (Şekil 4.36'daki parçacığın G bölgesine ait) EPMA analiz sonucu (Deney 8; T_{yatak}= 850 °C)

Yıkanmış pirina yakma deneyinde (Deney 8) elde edilen yakıcı iç yüzeyinde biriken küldeki parçacıklara (cüruf) ait Şekil 4.39'daki SEM görüntüsü incelendiğinde kül parçacığının M iç bölgesinde Si ve O elementleri görülmüştür. Dolayısıyla parçacığın kuvars (kum tanesi) olduğu belirlenmiştir. N kenar kısmında bu elementlere ek olarak baskın miktarda bulunan Ca elementi ve sırasıyla Al ve Mg elementleri tespit edilmiştir. XRD analizinde tespit edilen elementlerin Kalsiyum Magnezyum Alüminyum Silikat (Ca₂(Mg_{0,75}Al_{0,25})(Si_{1,75}Al_{0,25}O₇)) fazında olabileceği sonucu çıkmıştır.



Şekil 4.39. Yıkanmış pirina (yatak malzemesi: kum) yakma deneyinde elde edilen yakıcı iç yüzeyinde biriken küldeki bir parçacığın SEM görüntüsü (Deney 8; T_{yatak}= 850 °C)

Yıkanmış pirinanın (Deney 8) reaktör iç yüzeyinde biriken parçacıklarının EPMA analizi Şekil 4.40'ta verilmiştir. Parçacıkta yoğun olarak Si bulunmaktadır. Bu sonuç, incelenen parçacığın bir kum tanesi olma olasılığını artırmaktadır. Parçacık kenarında K içeren bileşiklerin biriktiği görülmektedir.



Şekil 4.40. Yıkanmış pirina (yatak malzemesi: kum) yakma deneyinde elde edilen yakıcı iç yüzeyinde biriken küldeki bir parçacığın EPMA analiz sonucu (Deney 8; T_{yatak} = 850 °C)

Deney 8 sonrası yakıcının iç yüzeyi ile ısılçiftler Şekil 4.41'de gösterilmiştir. Şekil 4.41'de verilen yakıcı iç yüzeyinde cüruf oluşumu görülmektedir. Bu cüruflaşmanın

pirina yakma deneyine (Deney 7) oranla daha az yoğunlukta gerçekleştiği deney 7 ve deney 8'in yakıcı iç yüzey görüntüleri karşılaştırıldığında belirlenmiştir.



Şekil 4.41. Yıkanmış pirina (yatak malzemesi: kum) yakma deneyi sonunda yakıcı iç yüzeyinin görüntüsü (Deney 8; T_{yatak} = 850 °C)

XRF sonuçlarına göre başta SiO₂ ve CaO olmak üzere sırasıyla Al₂O₃, K₂O, Fe₂O₃, CO₂, B₂O₃ ve MgO bileşiklerine ulaşılmıştır. XRD analizine göre kül oranda parçacıklarının büyük Kalsiyum Magnezyum Alüminyum Silikat (Ca₂(Mg_{0,75}Al_{0,25})(Si_{1,75}Al_{0,25}O₇)), Kalsiyum Hidroksit (Ca(OH)₂) ve Kuvars (SiO₂) formunda olduğu görülmüştür. Bu fazları az miktarıyla CaO takip etmiştir. Pirinanın yıkanması nedeniyle dip külünde P ve K elementi içeren bir faza rastlanmamıştır. Vamvuka ve Zografos (2004) çalışmalarında biyokütledeki alkalileri yıkama işlemi ile uzaklaştırmak amacıyla zeytin çekirdeğini yıkamışlardır. Yıkama işlemi öncesi yakıt külünün XRD analizi sonucunda K₂Ca(CO₃)₂, Arkanit (K₂SO₄), Kalsiyum Silikat (Ca₂SiO₄), Ca₅(PO₄)₃(OH) fazları belirlenmiştir. Yıkama işlemi sonrası yakıt külünün XRD analizi sonucunda ise K ve P içeren fazlar ve silikatlı fazlar gözlenmezken, büyük oranda Kalsit (CaCO₃) ve Kuvars (SiO₂) fazları tespit edilmiştir (Vamvuka ve Zografos 2004).

4.3.3. Yatak malzemesi olarak kireçtaşının kullanıldığı pirina deneyi analiz sonuçları

Yatak malzemesi olarak kireçtaşı kullanılan pirina yakma deneyinde (Deney 9) dip külünün SEM genel görüntüsü Şekil 4.42'de verilmiştir. Kare ile işaretlenen bölge 160 kat büyütülerek A noktası incelenmiştir. Bunun yanı sıra Ca elementi başta olmak üzere O ve Mg elementlerinin de mevcut olduğu görülmüştür. Bu numunenin XRF analizinde çok büyük oranda Ca okside rastlanmıştır. Ayrıca bir miktar B₂O₃, SiO₂, K₂O ve MgO görülmüştür. Deney 9'un dip külünün XRD analizine göre, dip külünün büyük kısmı Kalsiyum Oksit (CaO) ve Kalsiyum Hidroksit (Ca(OH)₂) bileşiklerinden oluştuğu görülmüştür. XRD analizine göre deney 9'un dip külünde Kuvars fazı bulunmamaktadır (Çizelge 4.8).



Şekil 4.42. Pirina (yatak malzemesi: kireçtaşı) yakma deneyinde elde edilen dip külündeki bir parçacığın SEM görüntüsü (Deney 9; T_{yatak}= 850 °C)

Yatak malzemesi olarak kireçtaşı kullanılarak yapılan pirina deneyinin (Deney 9) EPMA sonucu Şekil 4.43'te verilmiştir. Si baskın olarak görülürken kenarda yoğun olarak K ve Ca tespit edilmiştir. XRD analizine göre dip külünün çoğu Kalsiyum Oksit (CaO) bir kısmı da Kalsiyum Hidroksit (Ca(OH)₂) fazından oluşmuştur. XRD analizinde silikat içeren bir faz tespit edilmemiş fakat dip külünün EPMA analizinde Si elementi görülmüştür. Dolayısıyla Ca ile Si elementinin bir bileşik oluşturmuş olabileceği ifade edilebilir. Bu durum, dip külünde düşük erime noktalı alkali silikatların görülmemesinin bir nedeni olabilir.



Şekil 4.43. Pirina (yatak malzemesi: kireçtaşı) yakma deneyinde elde edilen dip külündeki bir parçacığın EPMA analiz sonucu (Deney 9; T_{yatak} = 850 °C)

Deney 9'da yakıcının iç yüzeyinde biriken kül parçacıkları (cüruf) SEM ile Şekil 4.44'te görüldüğü gibi 1000 kat büyütülerek incelenmiştir. B ile gösterilen iç bölgede SEM-EDS sonuçlarına göre büyük oranda Ca elementi görülmüştür. Devamında sırasıyla O, Si, Mg, Cl ve Al elementleri tespit edilmiştir. Parçacık kenarındaki C noktasında yine çoğunlukla Ca elementi bulunup sonrasında sırayla O, Mg, Si elementleri yer almaktadır.



Şekil 4.44. Pirina (yatak malzemesi: kireçtaşı) yakma deneyinde elde edilen yakıcı iç yüzeyinde biriken küldeki (cüruf) bir parçacığın SEM görüntüsü (Deney 9; T_{yatak}= 850 °C; örnek no:1)

Pirina cürufundan (Deney 9) seçilen bir diğer parçacık 1200 kat büyütülerek parçacığın Şekil 4.45'te görülen D ve E bölgeleri incelenmiştir. D ile işaretli kısımda Ca elementi belirgin bir şekilde kendini gösterirken O ve az miktarda Mg ve Si elementleri de bulunmaktadır. E ile işaretli bölgede yapılan SEM-EDS analizine (Şekil 4.46) göre yine Ca elementi yoğunluğu görülürken O ve az miktarda Mg, Fe ve Cl elementlerine rastlanmıştır. XRF sonuçlarına bakıldığında başta CaO olmak üzere sırasıyla SiO₂, K₂O, CO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, B₂O₃ ve MgO bileşiklerine ulaşılmıştır. XRD analizinde ise sadece Kalsiyum Oksit (CaO) fazı görülmüştür.



Şekil 4.45. Pirina (yatak malzemesi: kireçtaşı) yakma deneyinde elde edilen yakıcı iç yüzeyinde biriken küldeki (cüruf) bir parçacığın SEM görüntüsü (Deney 9; T_{yatak} = 850 °C; örnek no:2)



Şekil 4.46. Pirina (yatak malzemesi: kireçtaşı) yakma deneyinde elde edilen cüruf, dip külü ve parça cürufun SEM-EDS analiz sonucu

Yatak malzemesi kireçtaşı olan pirina yakma deneyinde (Deney 9) elde edilen yakıcı iç yüzeyinde biriken külün EPMA görüntüsü ve analiz sonucu Şekil 4.47'de verilmiştir. Sonuçlara göre parçacığın iç kısmında baskın Si varlığı görülürken kenarlarda ise yoğun olarak Ca, K ve Al görülmüştür. XRD analizine göre cürufun (Deney 9) belirlenebilen fazı CaO olmuştur. Fakat numunenin ³/₄'ü belirlenememiştir. Bu noktada EPMA analizi sonucuna bakıldığında Si yoğunluklu parçacığın etrafında K ve Ca içeren bileşiklerin birikimi olduğu söylenebilir.



Şekil 4.47. Pirina (yatak malzemesi: kireçtaşı) yakma deneyinde elde edilen yakıcı iç yüzeyinde biriken küldeki (cüruf) bir parçacığın EPMA görüntüsü ve analiz sonucu (Deney 9; T_{yatak} = 850 °C)

Aynı deneyde (Deney 9) yakıcının iç yüzeyinde bulunan Şekil 4.48'de gösterilen parça halindeki cürufa dikey ve yatay olmak üzere iki farklı durumda SEM-EDS analizi uygulanmıştır. Parçacık dikey konumdayken yapılan analiz sonucunda (Şekil 4.48'de F ile gösterilen bölge) büyük miktarda Ca elementi görülmüştür. Ayrıca sırasıyla O, Si ve az miktarda Al, K ve Mg elementlerine rastlanmıştır. Parçacık yatay konumdayken (Şekil 4.48'de G ile gösterilen bölge) sırasıyla O ve Ca elementleri ve çok az miktarda Mg, Si, K ve Al elementleri görülmüştür (Şekil 4.46).



Şekil 4.48. Pirina (yatak malzemesi: kireçtaşı) yakma deneyinde elde edilen yakıcı iç yüzeyinde biriken kül parçasının (parça cüruf) orijinal görüntüsü ve SEM görüntüsü (Deney 9; T_{yatak} = 850 °C)

Yatak malzemesi olarak kireçtaşının kullanıldığı pirina yakma deneyinde (Deney 9) parça halindeki cürufun EPMA görüntüsü ve analiz sonucu Şekil 4.49'da verilmiştir. Parça baskın bir şekilde Ca elementinden oluşmaktadır. Si ve K elementlerinin ise yok denebilecek kadar az olduğu belirlenmiştir. XRD analizi sonucu parça halindeki cürufun büyük oranda Kalsit (CaCO₃) fazında olduğu, kalan kısmın ise Potasyum Sülfat (K₂SO₄) fazından meydana geldiği söylenebilir.



Şekil 4.49. Pirina (yatak malzemesi: kireçtaşı) yakma deneyinde elde edilen yakıcı iç yüzeyinde biriken küldeki bir parçanın (parça cüruf) EPMA görüntüsü ve analiz sonucu (Deney 9; T_{yatak} = 850 °C)

Pirina (yatak malzemesi: kireçtaşı) yakma deneyi (Deney 9) sonrası yakıcının iç yüzeyi ile ısılçiftler Şekil 4.50'de gösterilmiştir. Deney 7 ve deney 8'in yakıcı iç yüzeyleri ile kıyaslandığında deney 9'da görülen cüruf miktarının oldukça az olduğu söylenebilir.



Şekil 4.50. Pirina (yatak malzemesi: kireçtaşı) yakma deneyi sonunda yakıcı iç yüzeyinin görüntüsü (Deney 9; T_{yatak}= 850 °C)

Genel olarak yatak malzemesi kireçtaşı olan pirina deneyi (Deney 9) SEM-EDS, XRF analizleri sonuclarını karsılastırdığımızda Ca elementi hem dip külünde hem yakıcı yüzeyinde biriken parçacıklarda hem de parça halindeki örnekte büyük miktarda görülmüştür. XRD sonuçları da incelendiğinde parçacıkların Kalsiyum Oksit (CaO), Kalsiyum Hidroksit (Ca(OH)₂) ve Kalsit (CaCO₃) fazlarından oluştuğu söylenebilir. Llorente vd. (2006) çalışmalarında kabarcıklı akışkan yatak yakma sisteminde yatak malzemesi olarak kireçtaşı kullanıp farklı üç biyokütleyi (yabani hardal, devedikeni, badem kabuğu) ayrı ayrı yakmışlardır. Deneyler sonunda elde edilen küllerin XRD analizi sonucu incelendiğinde elementlerin Potasyum Klorür (KCl), Potasyum Sülfat (K₂SO₄), Kalsit (CaCO₃) ve Kalsivum Hidroksit (Ca(OH)₂) fazlarını olusturduğunu tespit etmislerdir. Ninduangdee ve Kuprianov (2015) çalışmalarında akışkan yatakta biyokütle (palm çekirdeği kabuğu) yakma işleminde yatak malzemesi olarak kireçtaşı kullanılmış ve SEM-EDS analizi ile külleri incelediklerinde kireçtaşından kaynaklı yüksek oranda Ca tespit etmislerdir. Bunun yanı sıra kül numunesinin kenar kısımlarında yatak malzemesindeki temel elementlerden olan Ca ve Mg dışındaki elementler görülmüştür. Yatak malzemesi olarak kireçtaşı kullanılan bir başka çalışma Ji vd. (2016) tarafından yapılmıştır. Akışkan yatakta biyokütle (kağıt yapımı sürecinde oluşan atık sıvı olan siyah likör) yakılması sonucu yatak sıcaklığı 850 °C ve 900 °C olan deneylerde oluşan küllerin XRD analizi sonucunda, küllerde büyük oranda Kalsiyum Oksit (CaO), Kalsit (CaCO₃) ve Kalsiyum Hidroksit (Ca(OH)₂) fazları tespit edilmiştir. CaO'in hidrasyonu ile Ca(OH)₂ fazı oluşmuştur. CaO'in, silika ile reaksiyona girerek erime noktası yüksek bileşikler oluşturup, topaklaşmaya neden olan erime noktası düşük bileşiklerin oluşumunu önlediği bildirilmiştir.

4.4. Kontrol Yöntemleri ile İlgili Genel Değerlendirme

Pirina, yüksek K₂O içeriği sebebiyle uzun süreli deneylerde yakıcı içerisinde yatak malzemesinin topaklaşmasına neden olabilmektedir. Her ne kadar topaklaşmaya neden olan potasyum silikat gibi erime sıcaklığı düşük bileşiklere XRD analizlerinde rastlanmamış olsa da kumun yatak malzemesi olarak kullanıldığı pirinanın 850 °C'de yakılması deneyinde (Deney 7) yatak malzemesinin topaklaştığı görülmüştür (Şekil 4.53).

Biyokütle için cüruf oluşumunu yanma öncesinde tahmin etmek amacıyla çeşitli indeksler kullanılmaktadır. Bu indekslerden biri alkali indekstir. Alkali metal oksitlerin silisyum okside oranı alkali indeksi vermektedir. Alkali indeks (AI₁) Denklem 2'de sunulmuştur. Alkali indeksin 1'den büyük olması ısı değiştirici yüzeylerde ciddi bir cüruflaşma olduğuna işarettir (Varol 2013).

 $AI_1 = \%(K_2O + Na_2O) / \%(SiO_2)$

Yanma öncesi yakıt külünün cüruflaşma eğilimi ile ilgili ön bilgi sahibi olmak için yakıtların alkali indeks oranları (AI₁) hesaplanmıştır. Yakıt küllerinin AI₁ değerleri Çizelge 3.3'deki XRF sonuçlarına göre hesaplanmıştır. Yakıt küllerinin alkali indeksleri incelendiğinde pirina ve yıkanmış pirina için AI_1 değerleri sırasıyla 1,14 ve 0,83 olarak hesaplanmıştır. Pirinanın alkali indeksi 1'den büyük olup ısı değiştirici yüzeylerde önemli cüruflaşmadan söz edilebilir. Nitekim pirina yakma deneyi (Deney 7, yatak malzemesi: kum) sonucunda yakıcı iç yüzeyinde önemli miktarda cüruf oluşumu görülmüştür. Yıkama işlemi neticesinde pirinadan alkali metallerin uzaklaştırıldığı görülmüştür. Bu durum, yıkanmış pirinanın alkali indeksinin 1'den küçük olmasına neden olmuştur. Bu yüzden, yıkanmış pirinanın yakılması esnasında önemli bir cüruf oluşumu beklenmemektedir. Buna rağmen yıkanmış pirina yakma deneyinde (Deney 8) cüruf oluşumu gözlenmiştir. Fakat cüruf oluşumu Deney 7'ye oranla daha az miktarda görülmüştür (Şekil 4.53). Tunçbilek ve Çan linyitlerinin küllerinin alkali indeks sonuçları ise sırasıyla 0,04 ve 0,02 olarak hesaplanmıştır. Cüruf oluşma değerinden oldukça düşük olan bu değerler Tunçbilek ve Çan linyiti deneyleri (Deney 1, 4) sonucu cüruf görülmemesini desteklemektedir.

Yakıt küllerinin yanı sıra, birlikte yakma deneylerinde elde edilen dip küllerinin alkali indeksleri (AI₁) de hesaplanmıştır. Dip küllerinin AI₁ değerleri Çizelge 4.9'da verilmiştir. Çizelge 4.9'daki tüm indeks değerleri deney sonucu elde edilen dip küllerinin Çizelge 4.3, Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.7'deki XRF sonuçları ve yakıt küllerinin Çizelge 3.1'deki yaklaşık ve elementel analiz sonuçları dikkate alınarak hesaplanmıştır.

Deney No	1	2	3	4	5	6	7	8	9
R _{b/a}	0,20	0,41	0,34	0,34	0,36	0,77	0,33	1,36	30,00
AI_1	0,03	0,19	0,13	0,04	0,17	0,17	0,16	0,14	0,68
AI_2	0,16	0,73	0,55	0,20	0,95	0,70	0,22	0,08	0,03
Toplam alkali içerik	0,26	1,19	0,90	0,35	1,34	0,97	0,33	0,11	0,04

Çizelge 4.9. Tüm deneylerin dip küllerinin R_{b/a}, AI₁, AI₂ ve toplam alkali içerik değerleri

Tunçbilek ve Çan linyitlerinin pirina ile birlikte yakma deneylerinin (Deney 2, 3, 5, 6) dip küllerinin AI₁ değerleri 0,13-0,19 (Çizelge 4.9) aralığında değişmektedir. Dolayısıyla birlikte yakma deneylerinde cüruflaşma beklenmediği gibi deney sonucunda da yakıcı iç yüzeyde cüruf oluşumu görülmemiştir. Pirina (Deney 7, yatak malzemesi: kum), yıkanmış pirina (Deney 8, yatak malzemesi: kum) ve pirina (Deney 9, yatak malzemesi: kireçtaşı) yakma deneylerinin dip küllerinin alkali indeksleri (AI₁) sırasıyla 0,16, 0,14 ve 0,68 (Çizelge 4.7) olarak hesaplanmıştır. Pirina (yatak malzemesi: kum) deneyi (Deney 7) AI₁ değeri 1'den küçük olmasına rağmen yoğun cüruf oluşumu

Denklem 2

görülmüştür. Deney sonucunda alkali indekse ters bir sonuç ortaya çıkmıştır. Yıkanmış pirina (Deney 8, yatak malzemesi: kum) yakma deneyinde elde edilen dip külü için AI₁ değeri (0,14) 1'den çok düşük olduğu için bu deneyde cüruf oluşumunun beklenmediği belirlenmiştir. Fakat yıkanmış pirina yakma deneyinde (Deney 8), pirina yakma deneyi (Deney 7) kadar olmasa da cüruf oluşumu tespit edilmiştir. Pirina (yatak malzemesi: kireçtaşı) yakma deneyinde (Deney 9) elde edilen dip külü için hesaplanan AI₁ değeri (0,68), 1'den küçük olduğu için cüruf oluşumu beklenmemektedir. Fakat, deney sonucunda az miktarda cüruf oluşumu belirlenmiştir. Dip küllerinin alkali indeks değerleri hesaplanırken dip külünün yatak malzemesinden tamamen ayrılmış olması gerekmektedir. Bu ayrılma tamamen gerçekleşmezse numunede yatak malzemesi kontaminasyonu meydana gelebilir. Bu durum alkali indeks değerlinin farklı hesaplanmasına neden olabilir. Birlikte yakma deneyleri dışındaki deneylerde AI₁ değerleri ile deney sonuçlarının örtüşmemesi nedeniyle bu deneyler için dip küllerinin alkali indekslerine göre değil de yakıt küllerinin alkali indekslerine göre değerlendirilme yapılmasının daha uygun olacağı sonucuna varılmıştır.

Silisyum oksidin (SiO₂) hesaba katılmadığı başka bir alkali indeks (AI₂) de mevcuttur. Bu AI₂ değeri 0,17 kg/GJ üzerindeyse cüruf oluşum ihtimali olduğunu, değer 0,34 kg/GJ'den fazlaysa kesin cüruf oluşacağını ifade etmektedir. AI₂ Denklem 3'te verilmiştir (Jenkins vd. 1998).

 $AI_2 = \%(K_2O + Na_2O) * \%Kül (kuru bazda) / Q$ Denklem 3

Denklemdeki Q, üst ısıl değeri ifade etmektedir (GJ/kg kuru bazda). Tunçbilek (Deney 1) ve Çan (Deney 4) linyitleri yakma deneylerine ait dip küllerinin AI₂ sonuçları sırasıyla 0,16 ve 0,20 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.9). Bu değerler cüruf oluşma değerinden düşük olup Tunçbilek ve Çan linyiti deneyleri (Deney 1, 4) sonucu cüruf görülmemesini desteklemektedir. Pirina (Deney 7, yatak malzemesi: kum), yıkanmış pirina (Deney 8, yatak malzemesi: kum) ve pirina (Deney 9, yatak malzemesi: kireçtaşı) yakma deneyinde için AI₂ değerleri sırasıyla 0,22, 0,08 ve 0,03 (Çizelge 4.9) olarak hesaplanmıştır. Deney 7'nin AI₂ değerinin 0,17 kg/GJ'den büyük olması, görülen cüruf oluşumunu açıklamıştır. Deney 8'in düşük AI₂ değeri cüruf oluşumunun beklenmemesi sonucunu ortaya çıkarsa da cüruf oluşumu belirlenmiş olup miktarca Deney 7'den az olduğu görülmüştür (Şekil 4.53). Deney 9'un AI₂ değerine göre cüruf oluşumu beklenmemektedir. Yatak malzemesi olarak kireçtaşı kullanımının dip külü alkali indeksinde büyük düşüş sağlayarak cüruf oluşum ihtimalini düşürdüğü söylenebilir. Deney 8'den oldukça düşük olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.53).

Bazın aside oranı olarak bilinen ($R_{b/a}$) indeksi, ilk olarak fosil yakıtların birikinti ve cüruf oluşumu tahmini için kullanılmış olsa da biyokütle için de kullanılmaktadır (Nazelius vd. 2017). Denklem 1'de (bk. Bölüm 3.4.1) verilen formüle göre $R_{b/a}$ değerleri Çizelge 4.9'da verilmiştir. Tüm deneylerin dip küllerinin $R_{b/a}$ indeksleri, Çizelge 4.3, Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.7'deki XRF sonuçlarına göre hesaplanmıştır. $R_{b/a}$ değeri 0,2'den düşük ise cüruflaşma eğilimi düşük, 0,2-1,0 aralığında ise cüruflaşma eğilimi orta, 1'den büyükse cüruflaşma eğilimi yüksek olarak tanımlanmaktadır (Agraniotis vd. 2009).

Tunçbilek linyiti yakma deneyinin (Deney 1), $R_{b/a}$ değeri düşük cüruflaşma eğilimi göstermiştir (Çizelge 4.9). Deney sonucu yakıcı iç yüzeyinde cüruf oluşumunun

tespit edilmemesi de bu sonucu kanıtlar niteliktedir. Çan linyiti yakma deneyinin (Deney 4) R_{b/a} değeri orta derecede cüruflaşmaya işaret etmesine rağmen deney sonrası cüruflasma görülmemistir. Tuncbilek ve Can linyitlerine pirina eklenmesiyle yapılan deneylerin (Deney 2, 3, 5, 6) R_{b/a} değerleri artarak orta derecede cüruflaşma eğilimi göstermişlerdir. Her ne kadar cüruflaşma eğilimi artmış gibi görünse de bu deneyler sonucunda cüruf oluşumu tespit edilmemiştir. Pirina yakma deneyinde (Deney 7) deney sonucu görülen yoğun cüruf oluşumu nedeniyle, yüksek R_{b/a} değeri beklenmesine rağmen hesaplama orta seviyeyi göstermiştir. Bu durum, dip külünden SiO₂'nin tamamen ayrılmaması sonucu Denklem 1'de payda da bulunan yüksek SiO₂ nedeniyle R_{b/a} değerinin düşmesi ile açıklanabilir. Yıkanmış pirina yakma deneyi (Deney 8) sonucu cüruflaşma eğilimi yüksek çıkmıştır. Deney sonucunda da cüruf oluşumu görülmüştür. Pirina (yatak malzemesi: kireçtaşı) yakma deneyinin (Deney 9) cüruflaşma eğilimi pirina deneylerinden (Deney 7, 8) otuz kat fazla bulunmuştur (Çizelge 4.9). Pirina (yatak malzemesi: kireçtaşı) yakma deneyi (Deney 9) sonunda sistem içinde oluşan cüruf miktarının hem pirina yakma deneyinden (Deney 7) hem de yıkanmış pirina yakma deneyinden (Deney 8) daha az olduğu görülmüştür (Şekil 4.53). R_{b/a}'daki otuz katlık artış ile deney sonucu zıtlık oluşturmuştur. Bunun nedeni Pirina (yatak malzemesi: kireçtaşı) deneyinde (Deney 9) dip külünün yatak malzemesinden (kireçtaşı) tamamen ayrılamamış olması olabilir. Dolayısıyla yatak malzemesi olarak silika kumun yerine kireçtaşı kullanılması (Deney 9) ile pirina deneyine (Deney 7) oranla SiO₂ miktarında %97'lik bir azalma, CaO miktarında ise %88'lik bir artış (Çizelge 4.7) olması bu durumu açıklayabilir.

Alternatif bir indeks olarak toplam alkali içeriği de kullanılmaktadır. Biriken cürufun içeriğini yüksek miktarda toprak alkali ve alkali metaller (Ca, Na, ya da K) oluşturduğu için toplam alkali içeriği özellikle biyokütle külü için uygulanabilmektedir. Bu indeksin 0,3'ten düşük olmasının cüruf oluşum ihtimalini düşürdüğü bildirilmiştir (Su vd. 2003). Toplam alkali içeriği Denklem 4'te verilmiştir (Su vd. 2003).

Toplam Alkali İçerik = $(\% \text{Na}_2\text{O} + 0.6589\% \text{K}_2\text{O}) * (\% \text{kül}_{(\text{kuru bazda})} / 100)$ Denklem 4

Bu indeks biyokütle yakıtlarına uygulamada daha yararlı olduğu için sadece biyokütleler (pirina ve yıkanmış pirina) için incelenmiştir. Dip küllerinin toplam alkali içerik değerleri Çizelge 4.9'da verilmiştir. Yakıt küllerinin toplam alkali içerikleri Çizelge 3.3'de verilen XRF sonuçlarına göre hesaplanırken yakma deneylerinde elde edilen dip küllerinin toplam alkali içerikleri ise Çizelge 4.3, Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.7'deki XRF sonuçlarına göre hesaplanmıştır. Kül içerikleri için Çizelge 3.1'deki veriler kullanılmıştır. Toplam alkali içerik, pirina yakıt külü için 0,63 ve yıkanmış pirina yakıt külü için 0,36 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 3.1, Çizelge 3.3). Pirina yakıt külünün toplam alkali içeriği, cüruf oluşma potansiyelinin yüksek olduğunu göstermektedir. Yıkanmış pirinanın toplam alkali içeriği değerine göre cüruf oluşma ihtimalinin olduğu görülse de yıkama işlemi ile bu değer yaklaşık %43 azalma göstermiştir. Toplam alkali içerik, pirina yakma deneyi (Deney 7) dip külü ve cürufu için sırasıyla 0,33 ve 0,31, yıkanmış pirina yakma deneyi (Deney 8) dip külü ve cürufu için sırasıyla 0,11 ve 0,23, pirina yakma deneyi (Deney 9, yatak malzemesi kireçtaşı) dip külü ve cürufu içinse sırasıyla 0,04 ve 0,31 olarak bulunmuştur (Çizelge 3.1, Çizelge 4.7, Çizelge 4.9). Deney 7'de yoğun bir şekilde görülen cüruf oluşumu 0,3 değerini aşan toplam alkali içerik değeri ile de belirlenmiştir. Deney 8 için hesaplanan toplam alkali içerik değerleri cüruf oluşum olasılığının düşük olduğunu göstermiştir. Deney 8'in, toplam alkali içerikte Deney 7'ye göre yaklaşık %67'lik azalma göstermesi yıkama işleminin olumlu sonuç verdiğinin bir göstergesi olabilir. Deney 8 sonrası yakıcı iç yüzeyinde belirlenen cürufun Deney 7'ye göre daha az miktarda olduğu görülmüştür (Şekil 4.53). Deney 9'da toplam alkali içerik değeri dip külünde oldukça düşük miktarda bulunurken cüruf numunesinde 0,3 değerini aşmıştır. Deney 9'un cüruf numunesinde cüruf oluşumunu destekleyen değer tespit edilmiştir. Öte yandan Deney 9'un dip külü numunesi Deney 7 ve Deney 8 ile karşılaştırıldığında düşük toplam alkali içerik değeri ile cüruf oluşumu en düşük deney olarak kabul edilebilir. Bu durum kireçtaşı yatak malzemesinin olumlu etkisini kanıtlar nitelikte olmuştur. Aynı zamanda Deney 9 sonrası yakıcı iç yüzeyinde Deney 7 ve Deney 8'e oranla daha az cüruf oluşumu gözlenmiştir (Şekil 4.53).

Pirinanın yakılmasından kaynaklanan topaklaşma probleminin giderilmesi için pirina farklı kükürt içeriklerine sahip iki linyit (Tunçbilek ve Çan) ile birlikte ayrı ayrı yakılmış ve deneyler sonunda elde edilen dip külleri incelenmiştir. Tunçbilek linyiti ve Tunçbilek linyiti ile pirina birlikte yakma deneyleri kendi aralarında karşılaştırılmıştır. Deney 2'nin dip külünde Deney 1'e kıyasla Kalsiyum Hidroksit miktarı yaklaşık %300 artış göstermiştir (Çizelge 4.3). Deney 3'ün dip külünde ise az miktarda FePO₄ bileşiğine rastlanmıştır. Deney 2 ve Deney 1'in dip külünde bulunan Anhidrit (CaSO₄) fazı Deney 3'te görülmemiştir. Tunçbilek linyiti deneyleri sonu reaktörün iç yüzeyi Şekil 4.51'de gösterilmiştir. Görsel incelemede herhangi bir topaklaşma görülmemiş ve yakıcı yüzeyinde kül (cüruf/slag) oluşumu saptanmamıştır.



Şekil 4.51. Tunçbilek linyiti ve pirina ile birlikte yakma deneyleri sonunda yakıcı iç yüzeyinin görüntüsü

Çan linyiti yakma deneyi (Deney 4) dip külündeki Hematit (Fe₂O₃) fazı, Deney 5'te de aynı miktarda tespit edilirken Deney 6'nın dip külünde tespit edilmemiştir. Deney 5'in dip külünde Kalsilit/Potasyum Alüminyum Silikat (KAlSiO₄) fazına rastlanmıştır. Bu faz Deney 6'da bulunmamıştır. Çan linyiti deneyleri sonu reaktörün iç yüzeyi Şekil 4.52'de gösterilmiştir. Görsel incelemede herhangi bir topaklaşma görülmemiş ve yakıcı yüzeyinde kül (cüruf/slag) oluşumu saptanmamıştır.



Şekil 4.52. Çan linyiti ve pirina ile birlikte yakma deneyleri sonunda yakıcı iç yüzeyinin görüntüsü

Birlikte yakma deneylerinde elde edilen dip küllerinin XRD analizlerinde erime noktası düşük bileşiklere rastlanmamıştır. Bu durum, kullanılan linyitlerin yüksek kükürt içerikleri (Tunçbilek: %1,64; Çan: %4,51) ile açıklanabilir. Linyit bünyesindeki kükürt, alkali oksitlerle (başta potasyum olmak üzere) tepkimeye girip alkali sülfatları meydana getirmiş olabilir. Böylece, ortamda Si elementi ile tepkimeye girebilecek yeterli miktarda alkali metal kalmamış ve alkali silikatlar oluşmamış olabilir. Pirinanın alkali metal içeriği az olan linyitlerle birlikte karıştırılıp yakılması aynı zamanda yakıt karışımındaki alkali metal miktarını da azaltmaktadır. Bu da topaklaşmanın görülmemesinin bir başka nedeni olabilir. XRD analiz sonuçlarında alkali sülfat fazları tespit edilememesine rağmen SEM-EDS ya da EPMA analizleri, kül bünyesinde K ve S olduğu ve bu elementlerin büyük ihtimalle potasyum sülfat formunda bulunduğunu göstermektedir (Şekil 4.10).

Pirinanın kükürtlü kömürlerle birlikte yakılmasının yanı sıra, pirinanın yanma esnasında yatak malzemesinin topaklaşmasına etkisini incelemek için kullanılan diğer iki kontrol yöntemi ise pirinanın distile suyla yıkandıktan sonra yakılması ve yatak malzemesi olarak kum yerine kireçtaşının kullanılmasıdır. Bu üç deney sonrası reaktörün iç yüzeyi Şekil 4.53'te gösterilmiştir.



Şekil 4.53. Pirina yakma deneyleri sonunda yakıcı iç yüzeyinin görüntüsü

Yıkama sonrası pirina yakma deneyi (Deney 8) dip külünde SiO₂ miktarının pirina yakma deneyi (Deney 7) dip külüne göre %57 oranında azaldığı sonucu ortaya çıkmıştır. Deney 8'de az miktarda Kalsiyum Oksit (CaO) oluşumu saptanmıştır (Çizelge 3.3). Deney 7'de belirlenen Berlinit (AlPO₄), Demir (III) Oksit Fosfat (Fe₃O₃PO₄) fazları

deney 8'de görülmemiştir. Görsel incelemede pirinanın yıkanmasının oluşan cüruf miktarını azalttığı görülmüştür (Şekil 4.53).

Pirina deneyinde yatak malzemesi olarak kireçtaşı kullanıldığı deneyde (Deney 9) dip külünün %38'inin Kalsiyum Oksit (CaO)'den, %39'unun ise Kalsit (CaCO₃)'den oluştuğu belirlenmiştir (Çizelge 4.8). Ayrıca az miktarda da Potasyum Sülfat (K₂SO₄) fazı görülmüştür. Pirinaya yatak malzemesi olarak kireçtaşı kullanılması ile pirina dip külündeki Berlinit (AlPO₄) ve Fe₃O₃PO₄ fazları tespit edilmemiştir. Pirina deneyleri sonucu reaktörün iç yüzeyi Şekil 4.53'te gösterilmiştir. Yatak malzemesinin kireçtaşı ile değiştirilmesi ise oluşan cüruf miktarının azalması bakımında pirinanın yıkanmasından daha etkili olmuştur (Şekil 4.53). Dolayısıyla her iki kontrol yönteminin de olumlu sonuç verdiği görülmektedir.

5. SONUÇLAR

5.1. Sonuçlar

Yüksek potasyum içeriğine sahip pirina yakıcı içerisinde yatak malzemesinin topaklaşmasına yol açabilmektedir. Kumun yatak malzemesi olarak kullanıldığı pirinanın 850 °C'de yakılması deneyinde (Deney 7) yatak malzemesinin topaklaştığı belirlenmiştir. Nitekim pirinanın alkali indeksinin (AI₁) 1'den büyük olması ısı değiştirici yüzeylerde önemli miktarda cüruf oluşumu olacağını ifade etmiştir. Aynı zamanda pirina yakıt külünün AI₂ ve toplam alkali içerik değerleri de pirinanın cüruf oluşturma potansiyelinin yüksek olduğunu göstermiştir. XRD analizinde topaklaşmaya neden olan düşük erime noktalı alkali silikat fazları belirlenememiştir. Fakat SEM-EDS ve EPMA analizleri Ksilikat varlığına işaret etmiştir. Topaklaşma probleminin giderilmesi ya da azaltılması için üç farklı kontrol yöntemi uygulanmıştır.

Kontrol yöntemlerinden birincisi pirinanın (ağırlıkça %50) yüksek kükürtlü Çan linyiti ve düşük kükürtlü Tunçbilek linyiti ile birlikte yakılmasıdır. Birlikte yakma deneylerinde elde edilen dip küllerinin SEM-EDS analizi sonuçlarına göre seçilen parçacıkların Si ve Al elementlerinden oluştuğu görülmüştür. Bu elementlerden oluşan parçacıkların etrafında çoğunlukla K az miktarda da Fe elementi birikimi görülmüştür. Bu elementlerin dip külünde, EDS ve EPMA analizlerine göre Al-K silikat, Al silikat, Ca-silikat, CaSO₄, K-sülfat ve Fe içeren fazların (erime noktası yüksek fazlar) bulunabileceği sonucu ortaya çıkmıştır. Tunçbilek linyiti ile pirina birlikte yakma deneyinde (Deney 3, T_{vatak}: 900 °C) elde edilen dip külünde XRD analizinde tespit edilemeyen K-sülfat fazının, SEM-EDS ve EPMA analizlerine göre dip külünde mevcut olabileceği görülmüştür. Çan linyiti ile pirina birlikte yakma deneyinde (Deney 5, T_{vatak}: 850 °C) elde edilen dip külünde XRD analizine göre Potasyum Alüminyum Silikat (KAlSiO₄) fazı tespit edilmiştir. Bu faz, yatak sıcaklığı arttığında (Deney 6) XRD analizinde belirlenememesine rağmen SEM-EDS ve EPMA analizlerindeki K, Al ve Si yoğunluğu dip külünde Potasyum Alüminyum Silikat varlığına işaret etmektedir. Si elementi erime noktası yüksek bu fazda bulunduğundan alkalilerle birleşip düşük erime noktalı bileşikleri oluşturmamıştır. Birlikte yakma deneylerinde yatak malzemesinin topaklaşmadığı görülmüştür. Birlikte yakma sonucu oluşan dip küllerinin XRD, SEM-EDS ve EPMA analizlerinin sonuçlarına göre erime noktası düşük alkali silikatlar tespit edilmemiştir. Bu durum, kullanılan linyitlerin yüksek kükürt içeriklerine sahip olması (Tunçbilek: %1,64; Çan: %4,51 (orijinal bazda)) olarak açıklanabilir. Linyit bünyesindeki kükürt, alkali oksitlerle (başta potasyum olmak üzere) tepkimeye girip alkali sülfatları meydana getirmiş olabilir. Böylece ortamda Si elementi ile tepkimeye girebilecek yeterli miktarda alkali metal kalmamış ve alkali silikatlar oluşmamış olabilir. Pirinanın alkali metal içeriği az olan linyitlerle birlikte karıştırılıp yakılması – aynı zamanda- yakıt karışımındaki alkali metal miktarını da azaltmaktadır. Bu da topaklaşmanın görülmemesinin bir başka nedeni olabilir. Linyitler ile pirina birlikte yakma deneyleri işletim problemi yaşanmadan gerçekleştirilmiştir.

İkinci kontrol yöntemi, pirinanın yanma öncesi su ile yıkanmasıdır. Yıkama işlemi ile pirinadan alkali metallerin uzaklaştırılması, yıkanmış pirinanın AI₁ değerinin düşmesine neden olmuştur. Deney 8'de cüruf oluşumu Deney 7'ye oranla daha az miktarda görülmüştür. Yıkanmış pirina (yatak malzemesi: kum) deneyinde (Deney 8) elde edilen dip külü ve cüruf içeriğinin SEM-EDS ve EPMA analizleri sonuçları incelendiğinde Kuvars (kum tanesi) etrafında K ve Ca birikmesi gözlenmiştir. XRD analizi ile kül numunelerinde Kalsiyum Magnezyum Alüminyum Silikat (Ca₂(Mg_{0,75}Al_{0,25})(Si_{1,75}Al_{0,25}O₇)), Kalsiyum Hidroksit (Ca(OH)₂), Kuvars (SiO₂) ve az miktarda CaO fazları tespit edilmiştir. Pirinanın yıkanmadan yakıldığı deney (Deney 7) neticesinde elde edilen dip külünde fosfor içeren fazlar (Fe₃O₃PO₄, Berlinit (AlPO₄)) tespit edilirken, pirina yıkandıktan sonra dip külünde fosfor elementi içeren bir faza rastlanmamıştır. Pirinanın yıkanması sonucu yapılan deneyin (Deney 8) dip külünde SO₃, Na₂O, P₂O₅, K₂O ve SiO₂ miktarlarında sırasıyla %66, %50, %48, %36 ve %13 oranında bir azalma gerçekleşmiştir. Yıkama işlemi ile pirinanın kül içeriği %9 düşüş gösterirken deney sonunda oluşan cüruf miktarı da azalmıştır.

Üçüncü kontrol yöntemi ise yatak malzemesi olarak kum yerine kireçtaşı kullanılmasıdır. Deney 9'un dip külünün AI₂ değerinde düşüş belirlenmiştir. Bu durum da cüruf oluşum ihtimalini düşürmektedir. Bu yöntemin, oluşan cüruf miktarının azalması bakımından pirinanın yıkanmasından daha etkili olduğu deneyler sonrası yakıcı iç yüzeyinin incelenmesi sonucu belirlenmiştir (Şekil 4.53). Yatak malzemesi olarak kireçtaşının kullanıldığı pirina deneyinde (Deney 9) elde edilen dip külünde K elementi Potasyum Sülfat (K₂SO₄) fazında bulunmuştur. Bu durum, topaklaşmaya neden olan alkali silikatların oluşmasını engellemiştir. Silika kumu yerine kullanılan kireçtaşı nedeniyle dip külünde SEM-EDS ile tespit edilen yüksek orandaki Ca elementi, XRD analizi sonuçlarında Kalsit (CaCO₃) ve Kalsiyum Oksit (CaO) fazlarında görülmüştür. Pirina yakma deneyi (Deney 7) sonucu, yıkanmış pirina deneyi (Deney 8) ve yatak malzemesi olarak kireçtaşı kullanılan deney (Deney 9) sonuçları ile karşılaştırıldığında, her iki kontrol yönteminin de işe yaradığı görülmektedir.

5.2. Öneriler

Çalışmada yapılan deneylerde elde edilen dip külü ve cüruf (slag) örneklerinin XRF, XRD, SEM-EDS ve EPMA analizleri yapılmıştır. Birikinti (deposit) oluşumunun da incelenmesi faydalı olacaktır.

Yatak malzemesinin ne zaman topaklaştığını tespit etmek için yatak içindeki sıcaklığın yanı sıra basınç değişimleri de takip edilebilir.

Sistemin işletimi sonrası oluşan külün kullanım alanları üzerine çalışmalar yapılabilir.

Alkali içeriğinin uzaklaştırılması için biyokütleye uygulanan yıkama işleminin maliyet analizi yapılabilir.
6. KAYNAKLAR

- Agraniotis, M., Grammelis, P., Papapavlou, C. and Kakaras, E. 2009. Experimental investigation on the combustion behaviour of pre-dried Greek lignite. *Fuel Processing Technology*, 90 (9): 1071-1079.
- Akram, M., Tan, C. K., Garvvood, D. R., Fisher, M., Gent, D. R. and Kaye, W. G. 2015. Co-firing of pressed sugar beet pulp with coal in a laboratory-scale fluidised bed combustor. *Applied Energy*, 139: 1-8.
- Alkim Alkali Kimya A.Ş. 2018. Üretim Tesisleri. http://www.alkim.com/tr/uretim/koralkim.aspx [Son erişim tarihi: 28.04.2018].
- Arvelakis, S., Gehrmann, H., Beckmann, M. and Koukios, E. G. 2003. Agglomeration problems during fluidized bed gasification of olive-oil residue: evaluation of fractionation and leaching as pre-treatments. *Fuel*, 82 (10): 1261-1270.
- Arvelakis, S., Vourliotis, P., Kakaras, E. and Koukios, E. G. 2001. Effect of leaching on the ash behavior of wheat straw and olive residue during fluidized bed combustion. *Biomass & Bioenergy*, 20 (6): 459-470.
- Atimtay, A. T. and Varol, M. 2009. Investigation of co-combustion of coal and olive cake in a bubbling fluidized bed with secondary air injection. *Fuel*, 88 (6): 1000-1008.
- Bakker, R. R. 2000. Biomass fuel leaching for the control of fouling, slagging, and agglomeration in biomass power generation. PhD Thesis, University of California, USA.
- Bakker, R. R., Jenkins, B. M. and Williams, R. B. 2002. Fluidized bed combustion of leached rice straw. *Energy & Fuels*, 16 (2): 356-365.
- Bartels, M. 2008. Agglomeration in Fluidized Beds: Detection and Counteraction. PhD Thesis, Delft University of Technology, Delft, Netherlands, 242 p.
- Bartels, M., Lin, W. G., Nijenhuis, J., Kapteijn, F. and Van Ommen, J. R. 2008. Agglomeration in fluidized beds at high temperatures: Mechanisms, detection and prevention. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34 (5): 633-666.
- Basu, P. 2006. Combustion and Gasification in Fluidized Beds. Taylor & Francis Group, Canada, 460 p.
- Basu, P., Butler, J. and Leon, M. A. 2011. Biomass co-firing options on the emission reduction and electricity generation costs in coal-fired power plants. *Renewable Energy*, 36 (1): 282-288.
- Basu, P. and Fraser, S. A. 1991. Circulating Fluidized Bed Boilers Design and Operations. Butterworth-Heinemann, USA, 350 p.
- Baxter, L. 2005. Biomass-coal co-combustion: opportunity for affordable renewable energy. *Fuel*, 84 (10): 1295-1302.
- BEPA. 2018. Türkiye Biyokütle Enerjisi Potansiyeli Atlası. Yenilenebilir Enerji Genel Müdürlüğü, http://bepa.yegm.gov.tr/ [Son erişim tarihi: 03.04.2018].
- Billen, P., Creemers, B., Costa, J., Van Caneghem, J. and Vandecasteele, C. 2014. Coating and melt induced agglomeration in a poultry litter fired fluidized bed combustor. *Biomass & Bioenergy*, 69: 71-79.

- Bogush, A. A., Stegemann, J. A., Williams, R. and Wood, I. G. 2018. Element speciation in UK biomass power plant residues based on composition, mineralogy, microstructure and leaching. *Fuel*, 211: 712-725.
- Bridgeman, T. G., Jones, J. M., Williams, A. and Waldron, D. J. 2010. An investigation of the grindability of two torrefied energy crops. *Fuel*, 89 (12): 3911-3918.
- Brus, E., Ohman, M. and Nordin, A. 2005. Mechanisms of bed agglomeration during fluidized-bed combustion of biomass fuels. *Energy & Fuels*, 19 (3): 825-832.
- Chaivatamaset, P., Sricharoon, P. and Tia, S. 2011. Bed agglomeration characteristics of palm shell and corncob combustion in fluidized bed. *Applied Thermal Engineering*, 31 (14-15): 2916-2927.
- Chin, K. L., H'ng, P. S., Paridah, M. T., Szymona, K., Maminski, M., Lee, S. H., Lum, W. C., Nurliyana, M. Y., Chow, M. J. and Go, W. Z. 2015. Reducing ash related operation problems of fast growing timber species and oil palm biomass for combustion applications using leaching techniques. *Energy*, 90: 622-630.
- Ciner Group. 2016. Silopi Termik Santrali. http://www.cinergroup.com.tr/enerjimadencilik/silopi-elektrik-uretim [Son erişim tarihi: 05.04.2018].
- Resmi Gazete 27533. 2010. Atıkların Düzenli Depolanmasına Dair Yönetmelik.
- Resmi Gazete 27967. 2011. Bazı Tehlikesiz Atıkların Geri Kazanımı Tebliği.
- Resmi Gazete 29314. 2015. Atık Yönetimi Yönetmeliği.
- Davidsson, K. O., Korsgren, J. G., Pettersson, J. B. C. and Jaglid, U. 2002. The effects of fuel washing techniques on alkali release from biomass. *Fuel*, 81 (2): 137-142.
- Dayton, D. C., Jenkins, B. M., Turn, S. Q., Bakker, R. R., Williams, R. B., Belle-Oudry, D. and Hill, L. M. 1999. Release of inorganic constituents from leached biomass during thermal conversion. *Energy & Fuels*, 13 (4): 860-870.
- Duan, F., Chyang, C. S., Zhang, L. H. and Yin, S. F. 2015. Bed agglomeration characteristics of rice straw combustion in a vortexing fluidized-bed combustor. *Bioresource Technology*, 183: 195-202.
- EIA. 2018. Glossary: Sulfur. https://www.eia.gov/tools/glossary/index.php?id=sulfur [Son erişim tarihi: 01.06.2018].
- EÜAŞ. 2018. 18 Mart Çan Termik SantraliTeknik Özellikleri. http://www.euas.gov.tr/18Mart/Sayfalar/Teknik-Bilgiler.aspx [Son erişim tarihi: 05.04.2018].
- Febrero, L., Granada, E., Regueiro, A. and Miguez, J. L. 2015. Influence of Combustion Parameters on Fouling Composition after Wood Pellet Burning in a Lab-Scale Low-Power Boiler. *Energies*, 8 (9): 9794-9816.
- Gatternig, B. and Karl, J. 2015. Investigations on the Mechanisms of Ash-Induced Agglomeration in Fluidized-Bed Combustion of Biomass. *Energy & Fuels*, 29 (2): 931-941.
- Grimm, A., Ohman, M., Lindberg, T., Fredriksson, A. and Bostrom, D. 2012. Bed Agglomeration Characteristics in Fluidized-Bed Combustion of Biomass Fuels Using Olivine as Bed Material. *Energy & Fuels*, 26 (7): 4550-4559.

- Haipeng, T., Shiyuan, L. and Qinggang, L. 2010. Agglomeration During Fluidized-Bed Combustion of Biomass. 9, China.
- Hrbek, J. 2016. Status report on thermal biomass gasification in countries participating in IEA Bioenergy Task 33. Austria.
- Hupa, M. 2005. Interaction of fuels in co-firing in FBC. Fuel, 84 (10): 1312-1319.
- Hupa, M. 2012. Ash-Related Issues in Fluidized-Bed Combustion of Biomasses: Recent Research Highlights. *Energy & Fuels*, 26 (1): 4-14.
- İÇDAŞ. 2018. İÇDAŞ Enerji Tesisleri. http://www.icdas.com.tr/pages/3723/429/f/tr-TR/Enerji.aspx [Son erişim tarihi: 04.04.2018].
- IEA Bioenergy Task 32. 2002. Biomass Combustion and Co-firing: An Overview. New Zealand.
- IEA(a). 2016. International Energy Agency: Energy Policies of IEA Countries: Turkey 2016 Review. 219, Paris: OECD/IEA.
- INEVA. 2018. Türkiye'de Çamurdan Elektrik Enerjisi Üreten İlk Tesis. http://inevaturkiye.com.tr/referanslarimiz/ [Son erişim tarihi: 01.06.2018].
- IRENA. 2012. Summary for Policy Makers: Renewable Power Generation Costs. 12, Abu Dhabi, UAE.
- Ji, X. Y., Bie, R. S., Chen, P. and Gu, W. B. 2016. Reed Black Liquor Combustion in Fluidized Bed for Direct Causticization with Limestone as Bed Material. *Energy* & Fuels, 30 (7): 5791-5798.
- Jenkins, B. M. 2014. Influence of leaching pretreatment on fuel properties of biomass. *Fuel Processing Technology*, 128: 43-53.
- Johnsson, F. 2007. Fluidized Bed Combustion for Clean Energy. ECI Digital Archives.
- Khalsa, J. H. A., Dohling, F. and Berger, F. 2016. Foliage and Grass as Fuel Pellets-Small Scale Combustion of Washed and Mechanically Leached Biomass. *Energies*, 9 (5): 16.
- Khan, A. A. 2007. Combustion and co-combustion of biomass in a bubbling fluidized bed boiler. PhD Thesis, Delft University of Technology, Netherlands, 200 p.
- Khan, A. A., de Jong, W., Jansens, P. J. and Spliethoff, H. 2009. Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies. *Fuel Processing Technology*, 90 (1): 21-50.
- Kunii, D. and Levenspiel, O. 1991. Fluidization Engineering (2nd Edition). Butterworth-Heinemann, USA, 491 p.
- Kuzu Grup. 2018. BUSKİ Akışkan Yataklı Arıtma Çamuru Yakma ve Enerji Üretim Tesisi. http://www.kuzugrup.com/buski-akiskan-yatakli-aritma-camuru-yakmave-enerji-uretim-tesisi [Son erişim tarihi: 04.04.2018].
- Leckner, B. 2013. Atmospheric (Non-Circulating) Fluidized Bed Combustion. Fluidized Bed Technologies for Near-Zero Emission Combustion and Gasifcation. Woodhead Publishing, Elsevier Science & Technology.

- Leckner, B. 2016. Developments in fluidized bed conversion of solid fuels. *Thermal Science*, 20: S1-S18.
- Li, Q. H., Zhang, Y. G., Meng, A. H., Li, L. and Li, G. X. 2013. Study on ash fusion temperature using original and simulated biomass ashes. *Fuel Processing Technology*, 107: 107-112.
- Lin, W. G., Dam-Johansen, K. and Frandsen, F. 2003. Agglomeration in bio-fuel fired fluidized bed combustors. *Chemical Engineering Journal*, 96 (1-3): 171-185.
- Llorente, M. J. F., Cuadrado, R. E., Laplaza, J. M. M. and Garcia, J. E. C. 2006. Combustion in bubbling fluidised bed with bed material of limestone to reduce the biomass ash agglomeration and sintering. *Fuel*, 85 (14-15): 2081-2092.
- Loo, S. V. and Koppejan, J. 2008. The Handbook of Biomass Combustion and Co-firing. Earthscan, UK, 442 p.
- Lundholm, K., Nordin, A., Ohman, M. ve Bostrom, D. 2005. Reduced bed agglomeration by co-combustion biomass with peat fuels in a fluidized bed. Energy & Fuels, 19 (6): 2273-2278.
- Ma, X. W., Li, F. H., Ma, M. J. and Fang, Y. T. 2017. Investigation on Blended Ash Fusibility Characteristics of Biomass and Coal with High Silica-Alumina. *Energy* & Fuels, 31 (8): 7941-7951.
- Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü. 2018. Faaliyet Raporu: 2017. Ankara.
- Nazelius, I. L., Bostrom, D., Rebbling, A., Boman, C. and Ohman, M. 2017. Fuel Indices for Estimation of Slagging of Phosphorus-Poor Biomass in Fixed Bed Combustion. *Energy & Fuels*, 31 (1): 904-915.
- Ninduangdee, P. and Kuprianov, V. I. 2015. Combustion of an oil palm residue with elevated potassium content in a fluidized-bed combustor using alternative bed materials for preventing bed agglomeration. *Bioresource Technology*, 182: 272-281.
- Niu, Y. Q., Tan, H. Z. and Hui, S. E. 2016. Ash-related issues during biomass combustion: Alkali-induced slagging, silicate melt-induced slagging (ash fusion), agglomeration, corrosion, ash utilization, and related countermeasures. *Progress* in Energy and Combustion Science, 52: 1-61.
- Novianti, S., Nurdiawati, A., Zaini, I. N., Prawisudha, P., Sumida, H. and Yoshikawaa, K. 2015. Low-potassium fuel production from Empty Fruit Bunches by hydrothermal treatment processing and water leaching. *Energy Procedia*, Elsevier Science Bv, 584-589, Amsterdam.
- Nowak, W. and Mirek, P. 2013. Circulating Fluidized Bed Combustion (CFBC). Fluidized Bed Technologies for Near-Zero Emission Combustion and Gasifcation. Woodhead Publishing, Elsevier Science & Technology.
- Obernberger, I. 1998. Decentralized biomass combustion: State of the art and future development. *Biomass & Bioenergy*, 14 (1): 33-56.
- Ohman, M., Nordin, A., Skrifvars, B. J., Backman, R. and Hupa, M. 2000. Bed agglomeration characteristics during fluidized bed combustion of biomass fuels. *Energy & Fuels*, 14 (1): 169-178.

- Oka, S. N. 2004. Fluidized Bed Combustion. Marcel Dekker, Inc., Columbus, Ohio, 600 p.
- Park Holding. 2017. Yönetim Kurulu Faaliyet Raporu: 2017. İstanbul.
- Peña, J. A. P. 2011. Bubbling Fluidized Bed (BFB), When to use this technology? Madrid, Spain.
- Pintana, P. and Tippayawong, N. 2016. Predicting Ash Deposit Tendency in Thermal Utilization of Biomass. *Engineering Journal*, 20 (5): 15-24.
- Pronobis, M. 2005. Evaluation of the influence of biomass co-combustion on boiler furnace slagging by means of fusibility correlations. *Biomass & Bioenergy*, 28 (4): 375-383.
- Rahim, M. A. ve Gündüz, D. 2013. Dolaşımlı Akışkan Yataklı Bir Isıl Güç Çevrim Santralinin Simülasyonu ve Duyarlılık Analizi. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 1 (2): 37-47.
- Ren, Q. Q. and Li, L. N. 2015. Co-combustion of Agricultural Straw with Municipal Sewage Sludge in a Fluidized Bed: Role of Phosphorus in Potassium Behavior. *Energy & Fuels*, 29 (7): 4321-4327.
- Scala, F. 2018. Particle agglomeration during fluidized bed combustion: Mechanisms, early detection and possible countermeasures. *Fuel Processing Technology*, 171 31-38.
- Scala, F. and Chirone, R. 2008. An SEM/EDX study of bed agglomerates formed during fluidized bed combustion of three biomass fuels. *Biomass & Bioenergy*, 32 (3): 252-266.
- Sharma, S., Gaba, M. and Singh, G. 2015. A Comparative analysis of combustion of Pet coke and Co-firing of pet coke with rice husk in fluidized bed combustion by SEM analysis. 5, India.
- Shen, G. Z. 2011. Research on bed agglomeration and counteraction methods during fluidized bed combustion of biomass. T. University, People's Republic of China.
- Singh, A., Sharma, V., Mittal, S., Pandey, G., Mudgal, D. and Gupta, P. 2018. An overview of problems and solutions for components subjected to fireside of boilers. *International Journal of Industrial Chemistry*, 9 (1): 1-15.
- Solimene, R., Cammarota, A., Chirone, R., Leoni, P., Rossi, N. and Salatino, P. 2017. Combustion of lignin-rich residues with coal in a pilot-scale bubbling fluidized bed reactor. *Powder Technology*, 316 718-724.
- Su, S., Pohl, J. H. and Holcombe, D. 2003. Fouling propensities of blended coals in pulverized coal-fired power station boilers. *Fuel*, 82 (13): 1653-1667.
- T.C. Ekonomi Bakanlığı. 2018. Ekonomik Görünüm Mayıs 2018. Ankara.
- T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı. 2014. 2015-2019 Stratejik Planı. 129, Ankara.
- T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı. 2017(a). Türkiye'nin Enerji Dengesi: 2016. http://www.eigm.gov.tr/tr-TR/Denge-Tablolari/Denge-Tablolari [Son erişim tarihi: 02.04.2018].

- T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı. 2017(b). Strateji Geliştirme Başkanlığı: Dünya ve Türkiye Enerji ve Tabii Kaynaklar Görünümü. 74, Ankara.
- T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı. 2018. Strateji Geliştirme Başkanlığı: 2018 Yılı Performans Programı. Ankara.
- T.C. Gümrük ve Ticaret Bakanlığı. 2017. Koperatifçilik Genel Müdürlüğü: 2016 Yılı Zeytin ve Zeytinyağı Raporu. 25, Ankara.
- Tonn, B., Dengler, V., Thumm, U., Piepho, H. P. and Claupein, W. 2011. Influence of leaching on the chemical composition of grassland biomass for combustion. *Grass* and Forage Science, 66 (4): 464-473.
- Tonn, B., Thumm, U., Lewandowski, I. and Claupein, W. 2012. Leaching of biomass from semi-natural grasslands - Effects on chemical composition and ash hightemperature behaviour. *Biomass & Bioenergy*, 36 390-403.
- Tübitak MAM. 2015. Zeytin Sektörü Atıklarının Yönetimi (ZeytinAY). Kocaeli.
- TÜİK. 2017. T.C. Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı: Zeytin Üretimi: 1988-2016. Ankara.
- TÜİK. 2018. Katı Yakıtlar. Ankara.
- Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu. 2017(a). Kömür Sektör Raporu (Linyit): 2016. Ankara.
- Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu. 2017(b). 2016 Faaliyet Raporu. 80, Ankara.
- Vamvuka, D. and Zografos, D. 2004. Predicting the behaviour of ash from agricultural wastes during combustion. *Fuel*, 83 (14-15): 2051-2057.
- Varol, M. 2013. Investigation of Combustion Characteristics of Biomass and Coal Mixtures in a Circulating Fluidized Bed Combustor. PhD Thesis, Middle East Technical University, Ankara, 290 p.
- Varol, M. and Atimtay, A. T. 2015. Effect of biomass-sulfur interaction on ash composition and agglomeration for the co-combustion of high-sulfur lignite coals and olive cake in a circulating fluidized bed combustor. *Bioresource Technology*, 198 325-331.
- Varol, M., Atimtay, A. T., Bay, B. and Olgun, H. 2010. Investigation of co-combustion characteristics of low quality lignite coals and biomass with thermogravimetric analysis. *Thermochimica Acta*, 510 (1-2): 195-201.
- Visser, H. J. M. 2004. The Influence of Fuel Composition on Agglomeration Behaviour in Fluidised-Bed Combustion. 43.
- Werther, J., Saenger, M., Hartge, E. U., Ogada, T. and Siagi, Z. 2000. Combustion of agricultural residues. *Progress in Energy and Combustion Science*, 26 (1): 1-27.
- Wils, A., Calmano, W., Dettmann, P., Kaltschmitt, M. and Ecke, H. 2012. Reduction of fuel side costs due to biomass co-combustion. *Journal of Hazardous Materials*, 207 147-151.
- Winter, F. and Szentannai, P. 2010. IEA Fluidized Bed Conversion Programme Status Report 2010. Wien, Austria.

- Yang, H., Zhang, H. and Zhang, M. 2017. Developments in Fluidized Bed Conversion During 2011-2016: China. South Korea.
- Yelmen, B. and Çakır, M. T. 2016. Biomass potential of Turkey and energy production applications. *Energy Sources Part B-Economics Planning and Policy*, 11 (5): 428-435.
- Yenilenebilir Enerji Genel Müdürlüğü. 2016. Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Elektrik Enerjisi Üretimi Amaçlı Kullanımına İlişkin Kanun. Ankara.
- Yenilenebilir Enerji Genel Müdürlüğü. 2017. Birim Faaliyet Raporu: 2017. Ankara.
- Yu, C. J., Qin, J. G., Nie, H., Fang, M. X. and Luo, Z. Y. 2011. Experimental research on agglomeration in straw-fired fluidized beds. *Applied Energy*, 88 (12): 4534-4543.
- Yu, C., Thy, P., Wang, L., Anderson, S. N., VanderGheynst, J. S., Upadhyaya, S. K. and Jenkins, B. M. 2014. Influence of leaching pretreatment on fuel properties of biomass. *Fuel Processing Technology*, 128: 43-53.
- Zevenhoven-Onderwater, M., Blomquist, J. P., Skrifvars, B. J., Backman, R. and Hupa, M. 2000. The prediction of behaviour of ashes from five different solid fuels in fluidised bed combustion. *Fuel*, 79 (11): 1353-1361.
- Zintl, F. and Ohman, T. 1998. Alkali-induced particle agglomeration and beddefluidization or CFB-combustion of biomass - Test of common and alternative bed materials. 10th European Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy and Industry, pp. 1348-1350, Jun 08-11, Germany.

7. EKLER





Şekil 7.1. Tunçbilek linyiti besleme kalibrasyonu



Şekil 7.2. Tunçbilek linyiti ile %50 pirinanın besleme kalibrasyonu



Şekil 7.3. Çan linyiti besleme kalibrasyonu



Şekil 7.4. Çan linyiti ile %50 pirinanın besleme kalibrasyonu



Şekil 7.5. Pirina besleme kalibrasyonu

ÖZGEÇMİŞ

CANSU ÇELİKLER

celiklercansu@gmail.com

ÖĞRENİM BİLGİLERİ



