

**Oksijence Zengin Hava ve CO₂ Ortamında Çeşitli Yakıtların
Yanma Özelliklerinin İncelenmesi**

Proje No: 109M401

Prof. Dr. Nevin SELÇUK
Nur Sena YÜZBAŞI

KASIM 2010
ANKARA

ÖNSÖZ

Fosil enerji kaynaklarından olan kömür; dünya üzerinde yaygın olarak bulunması, üretilmesi ve görünür kömür rezervlerinin bugünkü üretim seviyeleri baz alındığında diğer fosil yakıtlara göre ömürlerinin fazla oluşu, fiyat istikrarı, taşıma kolaylığı, depolama imkanlarının rahatlığı, kullanımının kolaylığı yönünden emniyetli ve güvenilir olması, kullanıcıya arzının ucuzluğu ve sürekliliği gibi özellikleri ile vazgeçilmez bir enerji kaynağıdır.

Ancak son yıllarda belirgin bir şekilde artmakta olan nüfus ile, dünya enerji talebinde de artış gözlemlenmiştir. Enerji talebindeki bu artış, enerji üretiminin artmasına neden olmakta, bu da üretim sırasında açığa çıkan sera gazı salınımlarının artmasını tetiklemektedir. Bu nedenle son yıllarda, sera gazı salınımlarının azaltılması için çeşitli uluslararası düzenlemeler yapılmaktadır. Ülkemizin de 2009 yılının Şubat ayında imzaladığı Kyoto Protokolü çerçevesinde protokole taraf olan ülkeler, sera gazlarından biri olan CO₂ gazı salınımlarını en aza indirmekle yükümlüdür.

Oksijence zengin CO₂ ortamında yanma diğer adıyla oxy-fuel teknolojisi; CO₂ emisyonlarını azaltmak amacıyla geliştirilmiş bir teknolojidir. Oxy-fuel teknolojisinin amacı, kömürü sistemden geri beslenen baca gazı ve oksijen karışımında yakarak, ortamı karbondioksitçe zenginleştirmek ve karbondioksitin kolayca ayrılmasını sağlamaktır.

Yapılan çalışmada, kömür santrallerinde CO₂ emisyonlarının azaltılması için geliştirilmekte olan yeni uygulamaların, laboratuvar ölçekli sistemlerde denenmesi ve pilot ölçekli sistemler için fikir edinilmesi amaçlanmıştır. 109M401 proje kodlu, "Oksijence Zengin Hava ve CO₂ Ortamında Çeşitli Yakıtların Yanma Özelliklerinin İncelenmesi" proje başlıklı TÜBİTAK 1002 Hızlı Destek projesi kapsamında, ithal kömür, petrokok, iki farklı çeşit yerli linyit ve prinanın (zeytin artığı) azot ve karbondioksit ortamında piroliz özellikleri ile hava, oxy-fuel, oksijence zengin hava ve oksijence zengin oxy-fuel ortamlarında, yanma özellikleri incelenmiştir. Deneyler Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvar'ında Termogravimetric Analysis (TGA) - Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR) birleşik sistemi kullanılarak yapılmıştır. Yapılan testlerde yakıtların TGA cihazında çeşitli ortamlarda sıcaklığa ve zamana göre kütle kayıpları profilleri elde edilmiş, FTIR cihazında ise piroliz ve yanma sırasında açığa çıkan gazlar ve gazların sıcaklığa bağlı oluşum profilleri tespit edilmiştir. Bu projenin tüm masrafları TÜBİTAK tarafından karşılanmıştır.

İÇİNDEKİLER

1. Giriş.....	1
2. Genel Bilgiler	3
2.1 Literatür Analizi	4
3. Gereç ve Yöntem	9
3.1 Yakıtların Analizi	9
3.2 Yakıtların TGA-FTIR Analizleri	9
4. Bulgular ve Tartışma.....	12
4.1 Yakıtların Analizi Sonuçları	12
3.2 Yakıtların TGA-FTIR Analizi Sonuçları.....	13
3.2.1 İthal Kömür	13
a. Piroliz	13
b. Yanma	17
3.2.2 Petrokok	20
a. Piroliz	20
b. Yanma	24
3.2.3 Linyit I	27
a. Piroliz	27
b. Yanma	30
3.2.4 Linyit II	33
a. Piroliz	33
b. Yanma	36
3.2.5 Prina.....	39
a. Piroliz	39
b. Yanma	42
3.2.6 Karışım	44
a. Piroliz	44
b. Yanma	47
5. Sonuç	50
6. Referanslar	52

ŞEKİLLER

Şekil 1. Oxy-fuel sisteminin akım şeması.....	3
Şekil 2. Oksijence zenginleştirilmiş hava sisteminin akım şeması.....	4
Şekil 3. TGA-FTIR birleşik sisteminin şematik gösterimi.....	10
Şekil 4. İthal kömürün piroliz testlerinde elde edilen TGA ve DTG eğrileri.....	13
Şekil 5. İthal kömürün piroliz testleri sırasında açığa çıkan gazların oluşum profilleri.....	16
Şekil 6. İthal kömürün yakma testlerinde elde edilen TGA ve DTG eğrileri.....	17
Şekil 7. İthal kömürün yakma testleri sırasında açığa çıkan gazların oluşum profilleri.....	19
Şekil 8. Petrokokun piroliz testlerinde elde edilen TGA ve DTG eğrileri.....	20
Şekil 9. Petrokokun piroliz testleri sırasında açığa çıkan gazların oluşum profilleri.....	23
Şekil 10. Petrokokun yakma testlerinde elde edilen TGA ve DTG eğrileri.....	24
Şekil 11. Petrokokun yakma testleri sırasında açığa çıkan gazların oluşum profilleri.....	26
Şekil 12. Linyit I'ın piroliz testlerinde elde edilen TGA ve DTG eğrileri.....	27
Şekil 13. Linyit I'ın piroliz testleri sırasında açığa çıkan gazların oluşum profilleri.....	29
Şekil 14. Linyit I'ın yakma testlerinde elde edilen TGA ve DTG eğrileri.....	30
Şekil 15. Linyit I'ın yakma testleri sırasında açığa çıkan gazların oluşum profilleri.....	32
Şekil 16. Linyit II'ın piroliz testlerinde elde edilen TGA ve DTG eğrileri.....	33
Şekil 17. Linyit II'ın piroliz testleri sırasında açığa çıkan gazların oluşum profilleri.....	35
Şekil 18. Linyit II'ın yakma testlerinde elde edilen TGA ve DTG eğrileri.....	36
Şekil 19. Linyit II'ın yakma testleri sırasında açığa çıkan gazların oluşum profilleri.....	38
Şekil 20. Prinanın piroliz testlerinde elde edilen TGA ve DTG eğrileri.....	39
Şekil 21. Prinanın piroliz testleri sırasında açığa çıkan gazların oluşum profilleri.....	41
Şekil 22. Prinanın yakma testlerinde elde edilen TGA ve DTG eğrileri	42
Şekil 23. Prinanın yakma testleri sırasında açığa çıkan gazların oluşum profilleri.....	43
Şekil 24. Karışımın piroliz testlerinde elde edilen TGA ve DTG eğrileri.....	44
Şekil 25. Karışımın piroliz testleri sırasında açığa çıkan gazların oluşum profilleri.....	46
Şekil 26. Karışımın yakma testlerinde elde edilen TGA ve DTG eğrileri.....	47
Şekil 27. Karışımın yakma testleri sırasında açığa çıkan gazların oluşum profilleri.....	49

TABLolar

Tablo 1. Yakıtların Kısa, Elementel, Kalori ve Kül Analizleri.....	12
Tablo 2. İthal kömürün piroliz ve yanma özellikleri	14
Tablo 3. Petrokokun piroliz ve yanma özellikleri.....	21
Tablo 4. Linyit I'ın piroliz ve yanma özellikleri.....	28
Tablo 5. Linyit II'ın piroliz ve yanma özellikleri.....	34
Tablo 6. Prinanın piroliz ve yanma özellikleri.....	40
Tablo 7. Karışımın piroliz ve yanma özellikleri.....	45

Özet

Dünyadaki hızlı nüfus artışı ve ekonomik gelişmeler, enerji talebindeki artışı da tetiklemektedir. Kömür ispatlanmış rezervleri ve yıllık üretim miktarları açısından bakıldığında enerji üretiminde oldukça önemli bir paya sahiptir. Ancak dünyada artmakta olan enerji talebiyle, sera gazlarından olan CO₂'nin emisyonunda da artış gözlenmiştir. Bu nedenle son yıllarda artan sera gazı salınımlarının azaltılması için temiz kömür teknolojileri geliştirilmekte ve alternatif teknolojiler üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Bu teknolojilerden öne çıkan biri oxy-fuel teknolojisidir. Bu teknolojiye yakıtların oksijence zengin hava veya karbondioksit ortamında yakılmasıyla baca gazındaki CO₂ konsantrasyonu arttırılmakta ve bu sayede CO₂ gazının baca gazından daha kolay bir şekilde ayrıştırılması sağlanmaktadır. Yakıtların oksijence zengin bir ortamda yakılmasıyla yanma sonrası açığa çıkan sera gazları azaltılmakta, yanma süresi kısaltılmakta ve yanma verimi arttırılmaktadır.

109M401 kodlu proje kapsamında, başlangıç aşamasında oxy-fuel teknolojisinin laboratuvar ölçekli bir sistemde denenmesi hedeflenmiştir. Buna göre, yapılan çalışmada endüstriyel uygulamalarda kullanılan ithal kömür, petrokok, yerli linyitler ve prina (zeytin artığı) gibi çeşitli yakıtların, azot ve karbondioksit ortamında piroliz; hava, oxy-fuel (%21 O₂ - %79 CO₂), oksijence zengin hava (%30 O₂ - %70 N₂) ve oksijence zengin oxy-fuel (%30 O₂ - %79 CO₂) ortamlarında, yanma davranışları TGA-FTIR birleşik sistemi kullanılarak incelenmiştir. Yapılan piroliz testlerinde tüm yakıtların her iki ortamda da 700°C'a kadar benzer kütle kayıp profilleri sergilediği, 700°C'dan sonra ise kömür-CO₂ gazlaşma reaksiyonundan dolayı profillerin farklılaştığı görülmüştür. Yakma testlerinde ise karbondioksitçe zengin oxy-fuel koşullarında, hava koşullarına oranla yanmanın geciktiği görülmüştür. Yanma atmosferinde oksijen konsantrasyonunun artmasıyla karakteristik sıcaklıkların düştüğü ve yanmanın daha kısa sürede tamamlandığı görülmüştür.

Abstract

Population growth and economical developments in the world triggers the increase in energy demand. Coal has very important share in energy production in terms of the amount of proven reserves and annual production. However, the growing world energy demand leads to higher emission of CO₂ which is one of greenhouse gases. For this reason, in recent years to reduce greenhouse gas emissions, clean coal technologies are being developed and studies have been continuously carried out. In recent years oxy-fuel combustion stands out as one of the preferred in carbon capture and storage (CCS) technologies. In this technology fuels are burned in oxygen enriched air or carbon dioxide atmospheres which lead to reduction in CO₂ greenhouse gases with decrease in combustion time and to higher combustion efficiency.

In 109M401-coded project, it is aimed to carry out laboratory scale tests on oxy-fuel combustion technology. According to the stated aim, pyrolysis tests were carried out under nitrogen and carbon dioxide environments while combustion characteristics were investigated under air, oxygen enriched air (30% O₂-70% N₂), oxy-fuel (21% O₂-79% CO₂) and oxygen enriched oxy-fuel (30% O₂-70% CO₂) conditions by using five different fuels that are widely used in the industrial applications such as imported coal, petroleum coke, indigenous lignites and olive residue in TGA-FTIR combined system. The pyrolysis tests reveal that all fuels display similar behaviour up to 700°C. However weight loss profiles differ after 700°C due to char-CO₂ gasification reaction. Combustion tests reveal that oxy-fuel conditions lead slight delay in combustion, while oxygen enrichment shift combustion profiles to lower temperatures and leads to fall in characteristic temperatures.

1. Giriş

Fosil enerji kaynaklarından olan kömür; dünya üzerinde yaygın olarak bulunması, üretilmesi ve görünür kömür rezervlerinin bugünkü üretim seviyeleri baz alındığında diğer fosil yakıtlara göre ömürlerinin fazla oluşu, fiyat istikrarı, taşıma kolaylığı, depolama imkanlarının rahatlığı, kullanımının kolaylığı yönünden emniyetli ve güvenilir olması, kullanıcıya arzının ucuzluğu ve sürekliliği, gibi özellikleri ile vazgeçilmez bir enerji kaynağıdır. Dünya kömür rezervlerinin dünya enerji talebini 122 yıl daha karşılaması, buna karşılık, yeni rezerv bulunmadığı takdirde doğal gaz rezervlerinin 60, petrol rezervlerinin ise 42 yıl içinde tükenmesi beklenmektedir (BP, 2009). Bu sebepler gözönünde bulundurulduğunda elektrik üretiminde kömür kullanımının ve öneminin giderek artacağı kolaylıkla öngörülmektedir.

Enerji üretiminde yaygın bir şekilde kullanılan kömürün, konvansiyonel yakma sistemleriyle yakılmasında uygulanan teknikleri ve baca gazı arıtma sistemleriyle yanma sonrası açığa çıkan emisyonlar azaltılmış ve kömürün kullanıldığı çevre dostu teknolojiler geliştirilmiştir. Ancak son yıllarda belirgin bir şekilde artmakta olan nüfus ile, dünya enerji talebinde de artış gözlemlenmiştir. Enerji talebindeki bu artış, enerji üretiminin artmasına neden olmakta, bu da üretim sırasında açığa çıkan sera gazı salınımlarının artmasını tetiklemektedir. Bu nedenle son yıllarda artan sera gazı salınımlarının azaltılması için uluslararası düzenlemeler yapılmaktadır. Bu kapsamda da ülkemiz de, 1997 yılında Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Çerçeve Sözleşmesi (BMİDÇS) imzalamış ve 2005 yılında yürürlüğe giren Kyoto Protokolüne 2009 yılı Şubat ayında taraf olmuştur. Protokol çerçevesinde protokole taraf olan ülkeler, sera gazlarından biri olan CO₂ gazı salınımlarını en aza indirmekle yükümlüdür. Dolayısıyla araştırmacılar bu amaç doğrultusunda, emisyonların azaltıldığı, yüksek verimle çalışan, yakıt rezervlerinin en ekonomik şekilde kullanımını sağlayacak, mevcut sistemlere de uygulanabilir teknolojilerin geliştirmesi ve uygulamaya konulmasına yönelik çalışmalara son yıllarda ağırlık vermektedir.

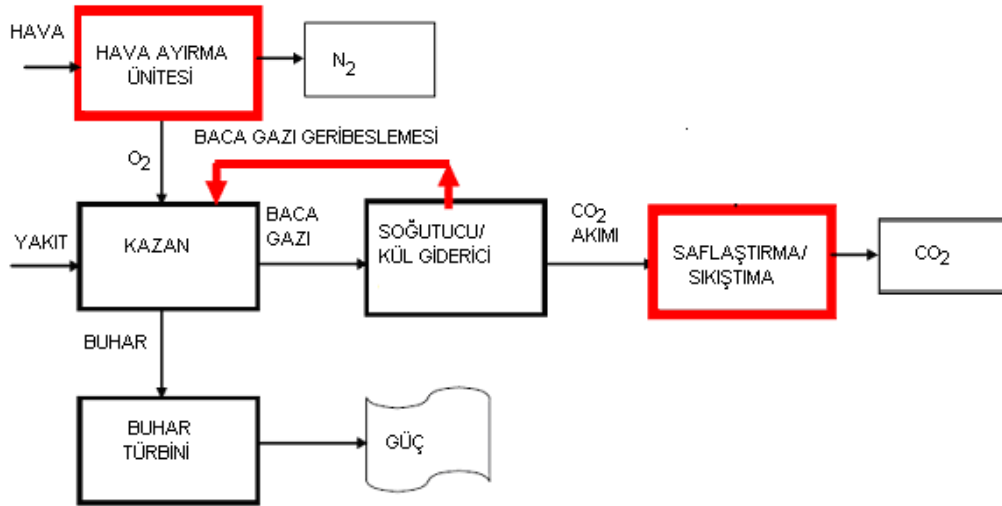
Oksijenle zenginleştirilmiş hava veya CO₂ ortamında kömürün yakılmasıyla enerji elde edilmesi, bu amaç doğrultusunda son yıllarda dikkat çeken ve araştırılmakta olan alternatif teknolojilerdendir. Oksijence zengin CO₂ ortamında yanma diğer adıyla oxy-fuel teknolojisinin amacı kömürü sistemden geri beslenen baca gazı ve oksijen karışımında yakarak, ortamı karbondioksitçe zenginleştirmek ve

karbondioksitin kolayca ayrılmasını sağlamaktır. Buna benzer olarak, oksijence zengin hava ortamında yakma yönteminde, konvansiyonel yanma teknolojilerinde kullanılan havaya saf oksijen eklenmesiyle baca gazındaki CO₂ konsantrasyonu arttırılmaktadır. Bu yöntemle, baca gazında oxy-fuel teknolojisi kadar yüksek CO₂ konsantrasyonu elde edilemese de, başlangıç aşamasında mevcut santrallere uygulanabilirliği açısından bu yöntem ekonomik ve detaylı tasarım değişiklikleri yapılmadan kullanılabilir bir yoldur.

Yapılan çalışmada, ithal kömür, petrokok, Türk linyiti ve biyokütlenin piroliz ve yanma davranışları söz konusu ortamlarda TGA-FTIR (Termogravimetrik Analiz ve FTIR Spektrometre) cihazı kullanılarak incelenmiştir. Yakıtların oksijence zenginleştirilmiş hava ve CO₂ ortamında yanma özellikleri ve yanma sırasında açığa çıkan gazlar incelenmiştir. Bu sayede elde edilen sonuçlar, mevcut santraller için uygulanması ya da yeni yakma sistemlerinin tasarımı durumunda yapılacak tasarım değişikliklerinin belirlenmesine ışık tutacaktır.

2. Genel Bilgiler

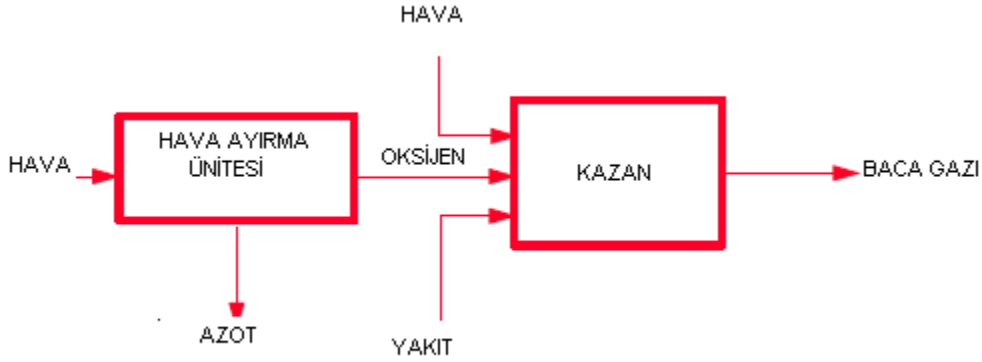
Oksijence zengin CO₂ ortamında yanma diğer adıyla oxy-fuel sera gazı emisyonlarını azaltmak amacıyla geliştirilmiş bir teknolojidir. Konvansiyonel yakma sistemlerinde baca gazında sadece %15 oranında CO₂ gazının bulunması sera gazlarından biri olan CO₂'nin ekonomik bir şekilde baca gazından ayrıştırılmasını zorlaştırmaktadır. Oxy-fuel teknolojisi, kömürün geri beslenen baca gazı ve oksijen karışımında yakılması ile baca gazının baca gazının karbondioksitçe zenginleştirilmesini ve diğer gazlardan ayrılmasını kapsar. Sisteme geri beslenen baca gazı alev sıcaklığını kontrol etmekte ve sistemden çekilen N₂ gazının yerini doldurmada kullanılmaktadır. Sistemin basit bir akım şeması Şekil 1'de görülmektedir.



Şekil 1: Oxy-fuel sisteminin akım şeması

Yapılan çalışmalarda N₂ gazıyla CO₂ gazının yer değiştirmesi sonucunda yakıtların yanma parametrelerinde ve yanma sonrasında açığa çıkan NO_x, SO₂ ve CO₂ miktarlarında bir çok fark gözlemlenmiştir. Bu farklar iki gazın farklı ısı kapasitelerinden ve ışıma ısı transferi özelliklerinden dolayı oluşmaktadır. Bu farklar, mevcut sistemlerde bu teknolojilerin uygulamaya konulması durumunda tasarım değişiklikleri ya da yeni sistemler için yeni tasarımlar gerektirmektedir.

Mevcut sistemlere daha kolay uygulanabilecek olan yöntem havanın oksijenle zenginleştirilmesidir. Bu yöntem konvansiyonel yakma sistemlerinde kullanılan %21 oranında oksijen içeren havaya bir miktar saf oksijen ilave edilmesini ve bu şekilde baca gazında CO₂ oranının artırılmasını kapsar. Sistemin basit bir akım şeması Şekil 2’de görülmektedir.



Şekil 2: Oksijence zenginleştirilmiş hava sisteminin akım şeması

Yapılan çalışmalarda oksijen oranı artırılmış hava ortamında kömürün yanması sonucu, çeşitli farklar gözlemlenmiştir. Bunlar yanma süresinin, artan oksijen oranına bağlı olarak kısalması, baca gazındaki CO₂ miktarının artması, yanma odası sıcaklığının artması, kül içerisindeki yanmamış karbon miktarının azalması ve NO_x emisyonunun azalması şeklinde sıralanabilir. Bu değişiklikler göz önünde bulundurulduğunda mevcut sistemlerdeki yanma veriminin artırılması açısından oksijence zengin ortamda yanma teknolojisi, kullanışlı ve ekonomik bir alternatif olarak görülmektedir. Aynı zamanda zor ve uzun sürede yanan yakıtların yanma süreleri kısaltılabilecektir.

2.1 Literatür Analizi

Oksijence zengin CO₂ veya hava ortamında yanma yaygın bir şekilde araştırılmakta olan konulardandır. Özellikle son yıllarda kömür yakma sistemlerinde açığa çıkan sera gazı salınımlarının azaltılması konusunda yapılan girişimler ve uluslararası düzenlemeler, araştırmacıları bu konulara yönlendirmektedir. Yapılan çalışmaların bir kısmı aşağıda anlatılmıştır.

Buhre ve ark. yaptıkları çalışmada, ilk olarak 1982’de ortaya atılan oxyfuel teknolojisinin, özellikle son yıllarda sera gazı salınımlarının kontrolünün gerekliliği yüzünden yeniden büyük önem kazandığını belirtmişlerdir (BUHRE, 2005). Ayrıca oxy-fuel teknolojisi detaylıca anlatılmış bugüne kadar yapılan laboratuvar ve pilot ölçekli çalışmalar kısaca özetlenmiş ve bu teknoloji ekonomik açıdan değerlendirilmiştir. Oxy-fuel teknolojisinin CO₂’in baca gazından ayrıştırılması için en ekonomik yöntem olduğu vurgulanmıştır. Bu yeni teknolojinin mevcut yakma sistemlerine uygulanabilir olmasının önemli bir avantaj olduğu söylenmiştir.

Q. Li ve ark. yaptıkları çalışmada, TGA-FTIR cihazı kullanarak, oxy-fuel ortamının piroliz ve yanma üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Piroliz sonuçları CO₂ ortamındaki kütle kaybının, N₂ ortamındaki kütle kaybına oranla daha uzun zamanda gerçekleştiğini göstermiştir. Ayrıca CO₂ ortamında çok yüksek sıcaklıklarda TG eğrilerinden, kömürün CO₂ ile gazlaştırıldığı gözlemlenmiştir. Yanma işlemleri % 21, 30, 40 ve 80 O₂/CO₂ ortamlarında gerçekleştirilmiş ve piroliz aşamasında da görüldüğü gibi 21% O₂/CO₂ ortamında gecikme gözlemlenmiştir. Ancak oksijen konsantrasyonunun artmasıyla DTG eğrileri düşük sıcaklıklara kaymış, yani yanma işlemi normal hava ile yanmaya oranla daha erken gerçekleşmiştir. Ayrıca ısıtma hızının ve parça büyüklüğünün etkisi de araştırılmış ve ısıtma hızının yanma üzerine bir etkisi olmadığını, ancak parça boyutu küçüldükçe yanmanın daha kısa sürede gerçekleştiği gözlemlenmiştir (LI, 2009).

R. K. Ratham ve ark. TGA ve DTF ekipmanlarını kullanarak kömürün oxy-fuel ve zenginleştirilmiş hava ortamındaki özelliklerini araştırmışlardır. %2, 5, 10, 21 ve 50 % O₂/CO₂ ve O₂/N₂ ortamları seçilmiş ve iki ortamda da artan oksijen oranının kömürün reaktifliğini arttırdığı ve tam yanma sıcaklığını düşürdüğü görülmüştür (RANTHAM, 2009).

T. Czatiert ve ark. yaptıkları çalışmada linyit ve bitümlü kömürün O₂/CO₂ ortamında TGA cihazını kullanarak 873-1273K aralığında özelliklerini yanma özelliklerini ve kinetiğini incelemişlerdir. Aynı zamanda elde ettikleri sonuçları Shrinking Core Modeli ile karşılaştırmışlar ve deney sonuçlarına benzer sonuçlar elde etmişlerdir. Yaptıkları çalışmalarda, toplam yakıt dönüşümünün oksijen konsantrasyonunun arttırılması durumunda neredeyse 5 kat daha kısa sürede olduğunu gözlemlenmiştir (CZATIERT, 2010).

Bejarano ve ark. yaptıkları çalışmalarda tek linyit ve kömür parçalarının N_2 ve CO_2 ortamında artan oksijen konsantrasyonu durumundaki özelliklerini DTF (drop tube furnace) yardımıyla incelemişlerdir. Yapılan deneylerde kömür ve linyit parçalarının %20 O_2 oranından 100%'e çıkması durumunda yanma sürelerinin ortalama 125 ms'den 12 ms'ye kadar düştüğü, sıcaklıklarının ise ortalama 1000 K arttığı gözlemlenmiştir. Ancak CO_2 'nin N_2 ile yer değiştirmesi durumunda CO_2 yüksek ısı kapasitesinden dolayı yakıtın yüzey sıcaklığında 200 K'lık bir düşüş gözlemlenmiştir. Kömür için hava ortamında yakma sonucu elde edilen uçucu ve çar sıcaklığı, CO_2 ortamında 30% O_2/CO_2 ortamında, tam yanma süresi ise 30–35% O_2/CO_2 ortamında elde edilmiştir. Linyit için aynı sıcaklığa ulaşma oranı % 25 olarak belirlenmiştir (BEJARANO, 2008).

J. –C Chen ve ark. kömürün O_2/CO_2 , O_2/N_2 ve $O_2/GDBG$ (geri dönüşümlü baca gazı) ortamında emisyon miktarlarını akışkan yatak yakma fırınında araştırmışlardır. Yaptıkları çalışmalarda artan oksijen oranıyla CO_2 miktarlarının arttığı görülmüş, %50 O_2/N_2 ortamında en fazla %34'lük CO_2 oranına ulaşılmıştır. Bu oran O_2/CO_2 ortamı için %98'lere ulaşmıştır. Ayrıca O_2/CO_2 ortamında yanma sırasında O_2/N_2 ortamından daha fazla SO_2 'nin ortama salındığı ve bu miktarın O_2 miktarı arttıkça arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca $O_2/GDBG$ ortamında her geri dönüşüm sonrası baca gazında birikim olduğundan NO_x ve SO_2 oranlarının arttığı gözlemlenmiştir. Bu da bu gazların çeşitli yöntemlerle baca gazının sisteme geri döndürülmeden önce ayrıştırılması gerekliliğini doğurmaktadır (CHEN, 2007).

Arias ve ark. yaptıkları çalışmada antrasit, yarı antrasit, kömür ve bu yakıtların biyokütle ile karışımları EFR (entrained flow reactor) kullanılarak O_2/CO_2 ortamında tutuşma ve tam yanma özellikleri incelenmiştir. Yapılan çalışmada biyokütlenin yanma özelliklerine etkisi araştırılmış, biyokütle ve kömür karışımlarının tutuşma sıcaklığını düşürdüğü görülmüştür. Ancak hava ortamında yanmaya oranla bu düşüşün daha az olduğu ve hava ile yanmada biyokütle karışımlarının; tam yanma ve tutuşma sıcaklığı üzerinde, CO_2 ortamının aksine, belirgin farklara neden olduğu görülmüştür. Bunun nedeni olarak, CO_2 ortamının ısı kapasitesinin yüksek olması gösterilmiştir. Yine de O_2/CO_2 ortamında yakma sonucu, biyokütle ve yakıt karışımlarının tam yanmasında olumlu sonuçlar gözlemlenmiştir (ARIAS, 2007).

Duan ve ark. yaptıkları çalışmada, oxyfuel yanma çalışmalarında için SO_2 ve NO_x oluşum mekanizmasını daha iyi anlayabilmek için CO_2 atmosferinde kömürün pirolizini TGA-FTIR cihazı yardımıyla incelemişlerdir. Yapılan deneyler sonucunda, 400°C'in altında kömürün CO_2 ortamında ve N_2 ortamında

gösterdiği piroliz davranışlarının büyük oranda aynı olduğu görülmüştür. Ancak CO₂ ortamında, maksimum kütle kayıp hızı N₂ ortamındakine oranla biraz daha fazla bulunmuştur. 760°C'de azot ortamında gözlemlenen kalsit dekompozisyonu, CO₂ ortamında gözlemlenmemiştir. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda, CO₂ ortamında, kütle kayıp hızının belirgin bir artış gösterdiği görülmüş bu da CO₂ ortamında gazlaşma reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermiştir. FTIR analizi sonucunda da CO₂ ortamında ek olarak COS oluşumu gözlenirken, N₂ ortamında H₂S ve SO₂ oluşumu gözlemlenmiştir. CO₂ ortamında gazlaşma reaksiyonundan dolayı, HCN oluşumunun arttığı saptanmıştır (DUAN, 2009).

Yine Duan ve ark. yaptıkları başka bir çalışmada O₂/CO₂ ortamında kükürt içerikli gazların oluşumunu TGA-FTIR cihazında incelemişlerdir. Yanma atmosferinde azotun, karbondioksit ile yer değiştirmesi sonucunda, aynı oksijen konsantrasyonunda, CO₂ ortamının ek C-S-CO₂ reaksiyonu yüzünden SO₂ oluşum hızını arttırdığı, ancak farklı oksijen konsantrasyonlarında deneyler yapıldığında, SO₂ miktarının önce arttığı, daha sonra %30 O₂ oranından sonra düştüğü görülmüştür (DUAN, 2009).

Saravanan ve ark. yaptıkları çalışmada yüksek kül oranına sahip kömürlerin oxyfuel ortamda, çeşitli oksijen konsantrasyonlarında yanma özelliklerini TGA cihazı yardımı ile incelemişlerdir. Piroliz deneylerinde, CO₂ ortamında 800°C'den sonra kömürün gazlaşma reaksiyonu gözlemlenmiştir. Yanma deneylerinde ise, hava ve oxy-fuel ortamlarındaki hesapla bulunan aktivasyon enerjisinin benzer olduğu durumlar farklı kömürler için farklı oksijen/karbondioksit karışımlarında sağlanmıştır. Yapılan çalışmada kullanılan A-Kömürü ve C-Kömürü için havada yanma ile benzer aktivasyon enerjisi 30/70 O₂/CO₂ ortamında sağlanırken, B-Kömürü için bu orandan sapmalar görülmüştür (20/80 ve 30/70 oranları arasında kalmıştır). Bu durum, hava ile benzer yanmanın sağlanabilmesi için, O₂/CO₂ ortamında seçilmesi gereken O₂ oranının kömürün yapısına bağlı olduğu şeklinde yorumlanmıştır (SARAVANAN, 2008).

Niu ve ark. yaptıkları çalışmada, çeşitli pulverize kömürlerin oxyfuel ortamında yanma ve kinetik parameterlerini TGA'da incelemişlerdir. Yaptıkları çalışmada kullandıkları farklı türdeki kömürlerde, kaliteli kömürlerin oxyfuel ortamında düşük kaliteli kömürlere oranla çok daha zor yandığını gözlemlemişlerdir. %10 oksijen oranının yanma için yetersiz olduğunu ancak oksijen oranının %40'ı geçtikten sonra da etkisinin azaldığını ve bu durumda oxyfuel ortamında %40 civarında bir oranla çalışılmasının uygun olduğunu belirtmişlerdir. Yakıtların aktivasyon enerjilerinin belirlenmesinde Coats ve

Redfern metodu kullanılmış ve aktivasyon enerjilerinin 110-310 kJ/mol arasında değiştiği görülmüştür (NIU, 2009).

3. Gereç ve Yöntem

Proje kapsamında yürütülen deneysel çalışmalar iki aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada proje kapsamında kullanılması belirlenen yakıtların kısa, elementel, kalori ve kül analizleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında ise yakıtların, TGA-FTIR cihazında çeşitli ortamlarda piroliz ve yakma testleri gerçekleştirilmiştir.

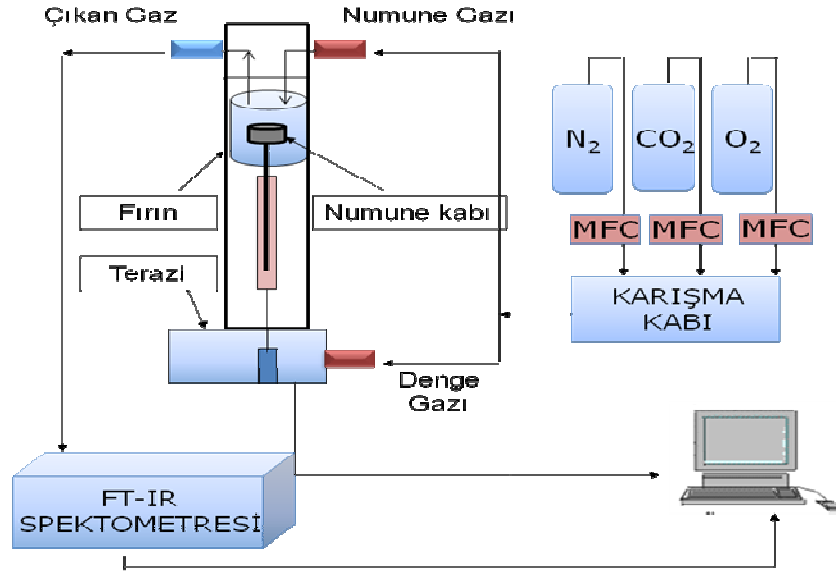
3.1 Yakıtların Analizi

Yakıtların kısa analizleri, ODTÜ Kimya Mühendisliği bölümündeki Kömür Laboratuvarında yapılmıştır. Yakıtların kısa analizlerinde nem, sabit karbon, uçucu madde ve kül miktarları belirlenmiştir. Yakıtların elemental analizi ODTÜ Merkezi Laboratuvarındaki LECO, CHNS-932 Elementel Analiz cihazı kullanılarak yapılmıştır. Yakıtların kül analizi ise, ODTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliğindeki EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) cihazı yardımıyla yapılmıştır.

3.2 Yakıtların TGA-FTIR Analizleri

Literatür analizi ve yakıtların analizlerinin tamamlanmasının ardından, ODTÜ Merkezi Laboratuvarındaki yakıtların pirolizi ve hava ortamında yakma testleri Perkin Elmer Pyris 1 TGA & Spectrum 1 FT-IR cihazında gerçekleştirilmiştir ve gelişme raporunda bu sonuçlar rapor edilmiştir. Ancak ODTÜ Merkezi Laboratuvarı sistemin TGA ve FTIR kısımlarındaki çeşitli sorunları nedeniyle yeni bir TGA-FTIR cihazı alımı yapmaya karar vermiş ve yeni cihaz 2010 yılının Mart ayının sonunda gelmiştir. Yeni kurulan Perkin Elmer Pyris STA6000 & Spectrum 1 FT-IR Spectrometer birleşik sisteminde, eski cihazla yapılmış testler FTIR sonuçlarının eksikliği nedeniyle haziran ayında yeniden yapılmıştır.

Piroliz ve yakma testlerinin yapıldığı TGA-FTIR birleşik sisteminin şematik gösterimi Şekil 3'te verilmiştir.



Şekil 3: TGA-FTIR birleşik sisteminin şematik gösterimi

Proje kapsamında, piroliz ve yakma testlerinde kullanılan yakıtlar, tanecik boyutu 100 μ m'dan küçük olacak şekilde öğütülmüştür. Testlerde kullanılan numuneler öğütülmüş yakıtlardan 12 mg alınarak hazırlanmıştır.

Yakıtların piroliz testleri hava ve oxy-fuel ortamlarının ana gazları olan azot ve karbondioksit atmosferlerinde gerçekleştirilmiştir. Piroliz testlerinde yakıtlar, 25°C - 950°C sıcaklık aralığında 40°C/dak. ısıtma hızıyla ısıtılmış ve 950°C'de 1 saat bekletilmiştir. Piroliz testlerinde gaz akış hızı 70ml/dak. olarak belirlenmiştir.

Yakma testleri havada (21% O₂ -79% N₂), oksijence zengin hava ortamı (30% O₂ -70% N₂), oxy-fuel ortamı (21% O₂ -79% CO₂) ve oksijence zengin oxy-fuel ortamı (30% O₂ -70% CO₂) olmak üzere dört farklı yanma atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Yanma atmosferindeki oksijen, karbondioksit ve azot konsantrasyonları proje kapsamında satın alınan kütle akış kontrol cihazı yardımıyla ayarlanmıştır. Yakma testlerinde yakıtlar, 40°C/dak. ısıtma hızıyla 25°C - 950°C sıcaklık aralığında belirtilen atmosferlerde yakılmıştır. Yakma testlerinde gaz akış hızı 45ml/dak. olarak belirlenmiştir.

Termogravimetrik analizde yakıtların zamana ve sıcaklığa karşı kütle kaybı (TGA) ve kütle kaybı hızı (DTG) profilleri elde edilmektedir. Bu profiller, yakıtların yanma özelliklerinin tanımlanmasında

kullanılan çeşitli karakteristik sıcaklıkların belirlenmesine yardımcı olmaktadır. Yakıtların kütle kaybına başlama sıcaklığı, T_{in} , yakıtların kütle kayıp hızı profillerinde nem kaybından sonraki bölümde kütle kayıp hızlarının, 1%/dak.'ya ulaştığı sıcaklık olarak kabul edilerek hesaplanmıştır (SU, 2001). Azot ve hava ortamında elde edilen TGA eğrileri sıcaklığa karşı çizildiğinde, eğrilerin birbirlerinden ayrıldığı sıcaklık ise tutuşma sıcaklığıdır (T_{ig}) (JIA, 2006). Yakıtların maksimum kütle kaybına ulaştıkları sıcaklık pik sıcaklığı ($T_{maks.}$) olarak belirlenmiştir. Tam yanma sıcaklığı (T_b) ise DTG profilinin son kısmındaki kütle kayıp hızının 1%/dak.'ya ulaştığı sıcaklık olarak belirlenmiştir (MORGAN, 1986).

FTIR analizinde, piroliz ya da yakma testleri sırasında CO_2 , CO , H_2O , CH_4 , SO_2 ve COS gazları tespit edilmiştir. Testler sırasında oluşan gazların kızılötesi (IR) dalgasayıları sırasıyla 2360, 2112, 1540, 3016, 1340 ve 2042 cm^{-1} olarak literatürde verilmiştir. Açığa çıkan gazların oluşum profilleri, gazların karakteristik dalgasayılarındaki absorbanların sıcaklığa karşı çizilmesiyle elde edilmiştir.

4. Bulgular ve Tartışma

4.1 Yakıtların Analizi Sonuçları

Proje kapsamında hava ve oxy-fuel ortamlarında piroliz ve yanma özellikleri incelenmesi için seçilen ithal kömür, petrokok, iki çeşit linyit ve prinanın kısa, elementel, kalori ve kül analizlerinin sonuçları Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1: Yakıtların Kısa, Elementel, Kalori ve Kül Analizleri

	İthal Kömür	Petrokok	Linyit I	Linyit II	Prina
Kısa Analiz (Orjinal Baz, Kütlece %)					
Toplam Nem	8.15	0.54	16.35	48.77	6.07
Kül	11.21	3.77	28.78	17.56	4.24
Uçucu Madde	18.11	13.51	29.79	22.93	75.69
Sabit Karbon	62.54	82.19	25.08	10.74	14.00
Elementel Analiz (Orjinal Baz, Kütlece %)					
Karbon	72.87	86.77	37.31	20.40	47.17
Hidrojen	3.77	3.29	3.30	1.89	5.99
Oksijen	2.15	0.00	10.02	9.66	34.78
Azot	1.63	2.00	0.91	0.70	1.62
Yanabilir Kükürt	0.22	4.37	3.33	1.02	0.13
Kül	11.21	3.77	28.78	17.56	4.24
Toplam Nem	8.15	0.54	16.35	48.77	6.07
Toplam Kükürt	0.30	4.71	3.49	2.33	0.13
Alt Isıl Değer (MJ/kg)	27.04	33.17	9.89	6.34	16.85
Kül Analizi (Kütlece %)					
SiO ₂	54.08	9.60	43.13	24.01	31.19
Al ₂ O ₃	28.65	2.19	18.20	10.58	5.29
Fe ₂ O ₃	5.16	1.62	15.78	5.15	5.17
CaO	2.91	30.57	7.63	25.00	17.52
MgO	0.83	1.19	0.48	4.26	2.51
Na ₂ O	0.00	0.00	2.00	0.69	5.21
K ₂ O	2.33	0.77	0.63	0.86	27.95
SO ₃	5.08	46.73	11.08	28.68	2.64
TiO ₂	0.96	0.00	1.07	0.78	2.52
NiO	-	1.05	-	-	-
V ₂ O ₅	-	6.28	-	-	-

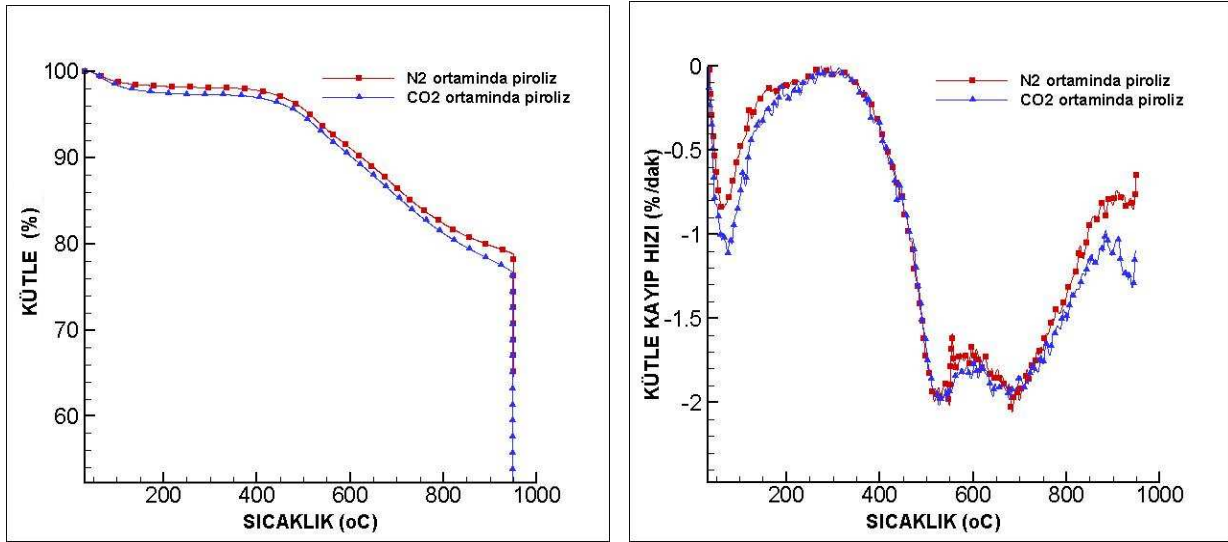
3.2 Yakıtların TGA-FTIR Analizi Sonuçları

3.2.1 İthal Kömür

Yapılan çalışmada kullanılan ithal kömür, yüksek kalori değerine sahip, nem içeriği düşük ve karbon oranı yüksek bir kömürdür. Yüksek kalorili kömürler A.S.T.M. standartlarına göre kuru ve külsüz bazdaki sabit karbon miktarlarına göre sınıflandırılırlar (BORMAN, 1998). Buna göre yapılan çalışmada kullanılan ithal kömür orta seviyede uçucu madde içeren bitümlü kömür olarak sınıflandırılmıştır.

a. Piroliz

İthal kömürün piroliz testleri hava ve oxy-fuel ortamlarının ana gazları olan N_2 ve CO_2 ortamında yapılmıştır. Yapılan testlerde elde edilen TGA ve DTG eğrileri Şekil 4'te gösterilmiştir.



Şekil 4: İthal kömürün piroliz testlerinde elde edilen TGA ve DTG eğrileri

Elde edilen TGA eğrilerinde her iki atmosferde 950°C'ye kadar nem ve uçucu madde çıkışına bağlı kütle kaybı görülmüştür. Ancak kömür numuneleri bu sürede sabit kütleye ulaşmamış ve 950°C'deki bir saatlik bekleme sürecinde, kütle kaybetmeye devam etmiştir. Bu da dekompozisyonun daha yüksek sıcaklıklarda tamamlandığını göstermektedir. TGA eğrisinde görüldüğü gibi bekleme sürecinde CO_2 ortamındaki kütle kaybı N_2 ortamındakinden belirgin bir şekilde daha fazladır.

Elde edilen DTG eğrilerinde ise ilk 200°C'lik bölümünde görülen pikler, nem çıkışından ötürü olan kütle kaybını temsil etmektedir. 200-750°C sıcaklık aralığında görülen pikler uçucu madde kaybindan ileri gelmektedir. DTG eğrileri her iki ortamda da 750°C'ye kadar benzer profiller sergilemiştir. CO₂ gazı bu sıcaklık dilimine kadar N₂ gazı gibi bir inert gaz şeklinde davranmıştır. Ancak CO₂ ortamında elde edilen DTG profilinin yüksek sıcaklık bölümünde ekstra bir pik gözlemlenmiştir. CO₂ ortamında elde edilen DTG eğrisindeki bu pik ve TGA eğrisindeki ekstra kütle kaybı, yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen kömür-CO₂ gazlaşma reaksiyonu sonucunda oluşmuştur. Bu durum yapılan diğer çalışmalarda da teyit edilmiştir (LI, 2009; RANTHAM, 2009; DUAN, 2009).

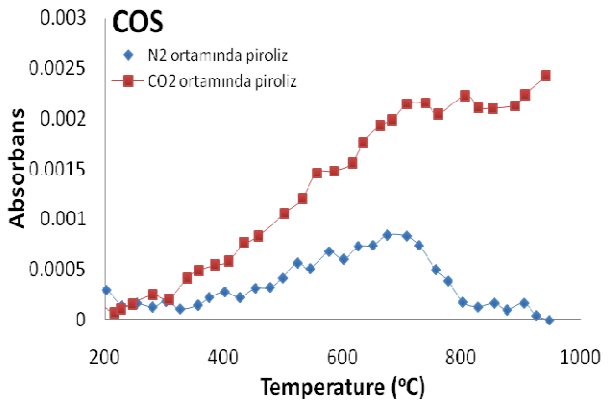
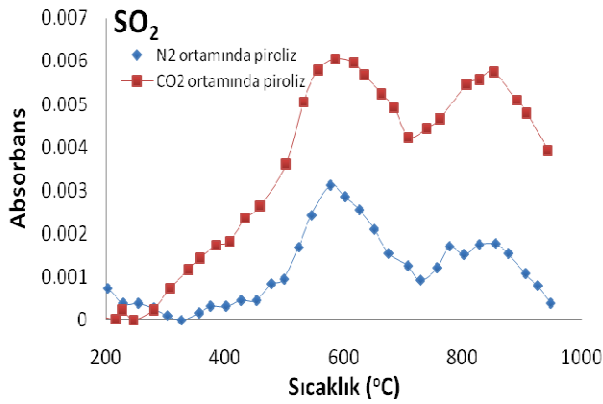
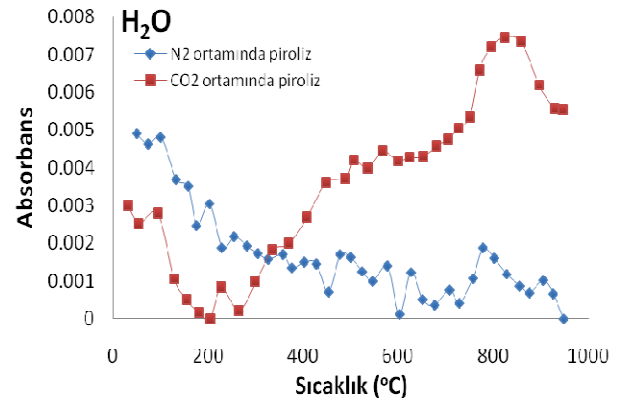
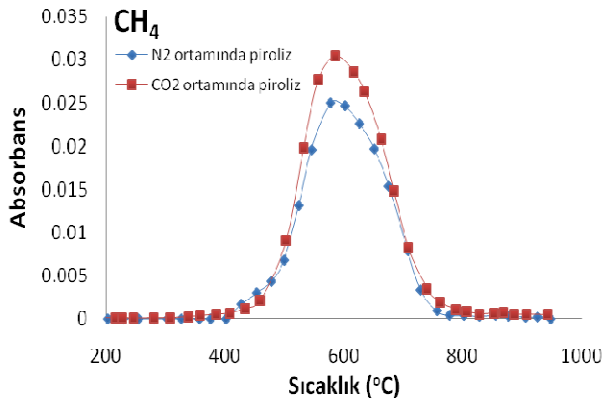
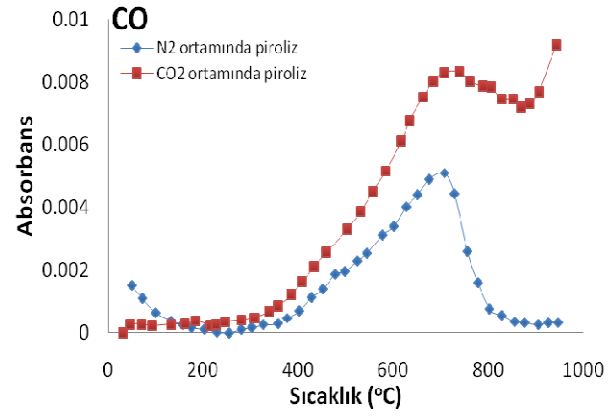
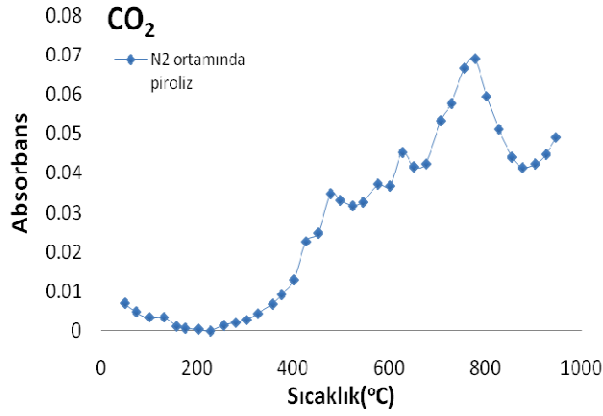
İthal kömürün, piroliz ve yakma testlerinde elde edilen TGA ve DTG eğrileri kullanılarak hesaplanan karakteristik sıcaklık ve kütle kaybı değerleri Tablo 2'de özetlenmiştir. Piroliz eğrilerinden elde edilen karakteristik özellikler toplam kütle kaybı hariç her iki ortamda da benzerlik göstermektedir.

Tablo 2: İthal kömürün piroliz ve yanma özellikleri

	N ₂ ortamında piroliz	CO ₂ ortamında piroliz	21% O ₂ - 79% N ₂	30% O ₂ - 70% N ₂	21% O ₂ - 79% CO ₂	30% O ₂ - 70% CO ₂
T _{in} (°C)	465.2	463.9	387.4	376.7	387.0	371.4
T _{maks.-1} (°C)	517.0	528.4	618.3	594.9	629.2	591.1
T _{maks.-2} (°C)	-	933.7	-	-	-	-
T _b (°C)	-	-	848.4	745.0	885.1	752.0
(dm/dt) _{maks.-1} (%/dak)	2.0	2.0	13.3	16.1	11.8	15.0
(dm/dt) _{maks.-2} (%/dak)	-	1.2	-	-	-	-
T _{ig} (°C)	-	-	446.6	422.0	393.0	420.3
950°C'ye kadar olan kütle kaybı (%)	21.1	23.2	89.1	89.2	93.3	90.3

İthal kömürün, azot ve karbondioksit ortamında pirolizi sonucunda açığa çıkan gazlar FTIR cihazı kullanılarak tespit edilmiştir. Çıkan gazların oluşum profilleri Şekil 5'te gösterilmiştir. Piroliz sonucunda her iki ortamda da CO₂, CO, CH₄, H₂O, SO₂ ve COS gazları tespit edilmiştir. Azot ortamında CO₂ oluşumu 250°C'den sonra başlamış ve gaz çıkışı deney süresince kademeli olarak devam etmiştir. Maksimum absorbands değerine 775°C civarında ulaştığı gözlemlenmiştir. CO₂ oldukça yüksek bir absorbands değerine

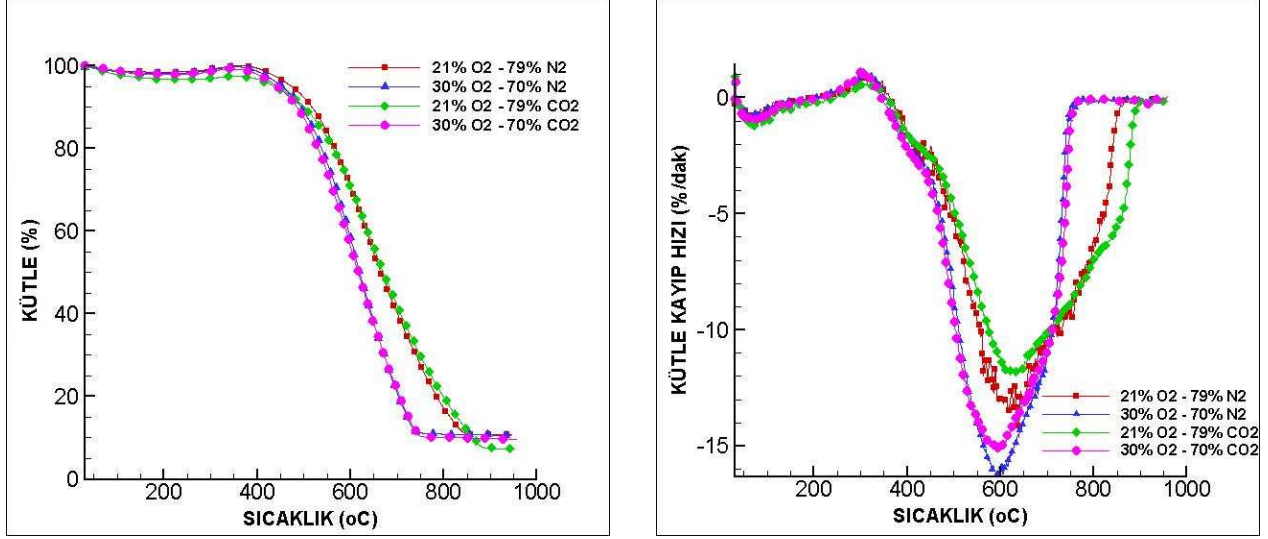
sahiptir. Bu durum CO₂ oluşumunun diğer gazlara oranla daha baskın olduğunu göstermektedir. CO oluşumu ise her iki ortamda da 300°C civarında başlamış ve 700°C'ye kadar artarak devam etmiştir. Azot ortamında CO oluşumu 850°C civarında tamamlanırken, CO₂ ortamında ise 750°C'den sonra CO gazı oluşumunda belirgin bir şekilde artış görülmüştür. Bu artışın sebebi CO₂ ortamında gerçekleşen gazlaşma reaksiyonudur. Metan oluşumu ise her iki ortamda da 400-800°C sıcaklık aralığında gözlemlenmiştir. CO₂ ortamında açığa çıkan metan miktarı daha yüksek bulunmuştur. Piroliz testlerinde kükürt içerikli bileşiklerden SO₂ ve COS gazları tespit edilmiştir. Buna göre SO₂, 600°C ve 900°C civarlarında olmak üzere iki kademede açığa çıkmıştır. COS gazının ise azot ortamında düşük miktarlarda oluştuğu görülmüştür. Buna karşılık karbondioksit ortamındaki testlerde COS oluşumu 200°C'den itibaren artarak deney sonuna kadar devam etmiştir. COS oluşumu CO gazına bağlıdır (DUAN, 2009; BASSILAKIS, 1993). Bu nedenle CO₂ ortamında COS oluşumu deney süresince azot ortamına oranla belirgin bir artış göstermiştir.



Şekil 5: İthal kömürün piroliz testleri sırasında açığa çıkan gazların oluşum profilleri

b. Yanma

İthal kömürün yakma testleri sırasıyla havada (21% O₂ – 79% N₂), oksijence zengin havada (30% O₂ – 70% N₂), oxy-fuel ortamında (21% O₂ – 79% CO₂) ve oksijence zengin oxy-fuel ortamında (30% O₂ – 70% CO₂) gerçekleştirilmiştir. Yapılan testler sonucunda elde edilen TGA ve DTG profilleri Şekil 6'da gösterilmiştir.



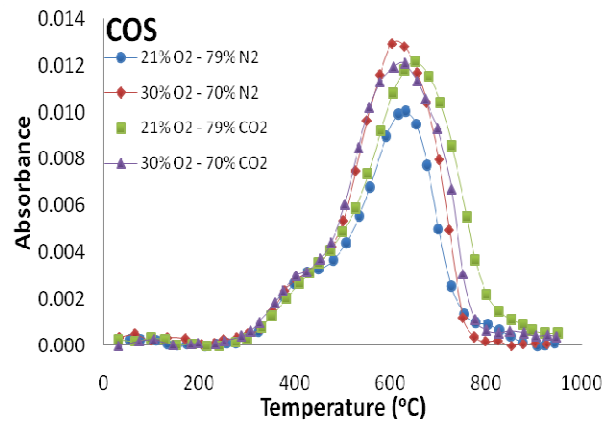
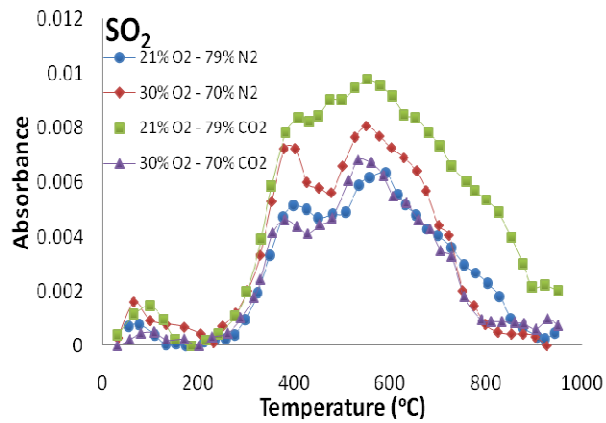
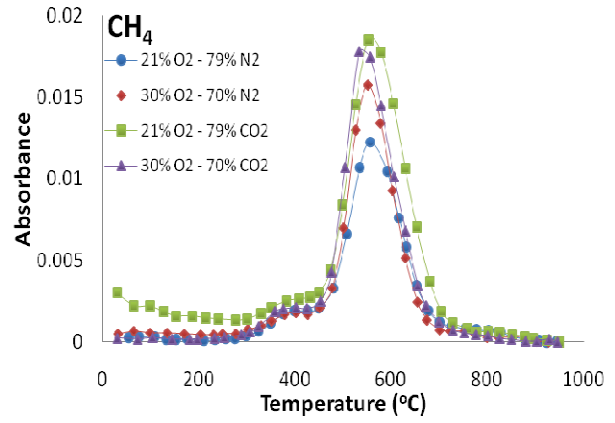
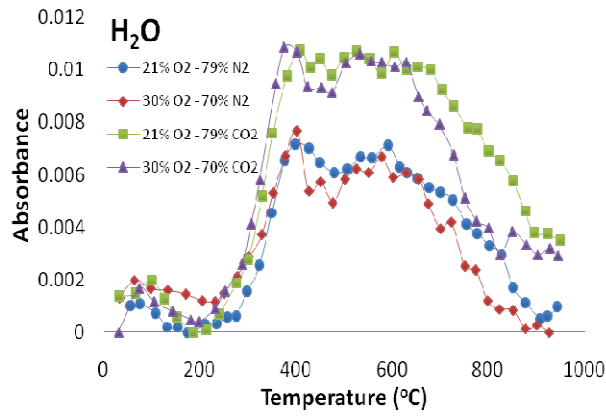
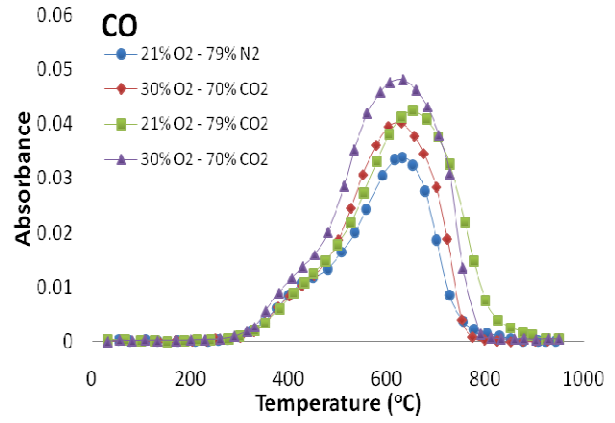
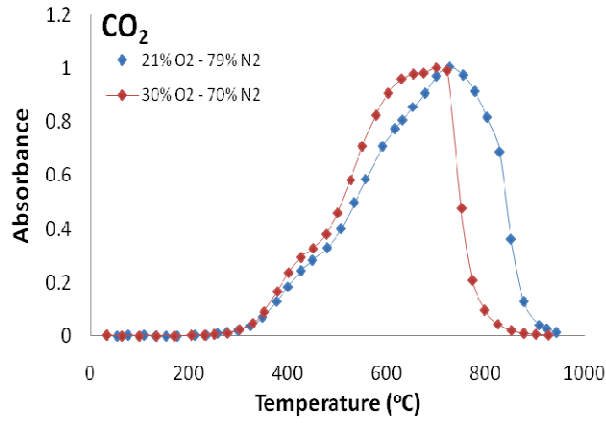
Şekil 6: İthal kömürün yakma testlerinde elde edilen TGA ve DTG eğrileri

Yakma testlerinde elde edilen TGA grafiklerinde aynı oksijen konsantrasyonuna sahip ortamlarda kütle kaybını gösteren profillerin birbirlerine çok yakın olduğu görülmüştür. Oxy-fuel ortamında toplam kütle kaybının diğer ortamlara oranla daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir (Tablo 2).

Farklı yanma atmosferlerinin ithal kömürün yanma prosesine olan etkisi, kütle kaybı hızı profillerinde daha belirgin bir şekilde görülmektedir. Kütle kaybı hızı profillerinde iki tane pik görülmüştür. İlk 200°C'lik bölümde görülen küçük pik nem kaybını temsil etmektedir. İkinci bölümde ise uçucu madde ve sabit karbonun yanmasından ileri gelen kütle kaybı sonucu oluşan pik görülmüştür. İlk pikin tüm yanma atmosferleri için aynı olduğu halde ikinci pikin yanma ortamına bağlı olarak değişkenlik gösterdiği görülmüştür. Havada yanma durumunda ithal kömür numunesi maksimum kütle kaybı hızına 618°C'de ulaşmış ve yanmasını 848°C'de tamamlamıştır. Yanma ortamındaki azot gazı, aynı hacimdeki karbondioksit gazıyla değiştirildiğinde, ithal kömürün yanması sırasında kütle kaybı hızının azaldığı ve yanmanın daha geç tamamlandığı görülmüştür. Bunun sebebi CO₂ gazının ısı kapasitesinin azot gazına oranla daha yüksek olmasıdır. Bu durum yakıtın yanmasını zorlaştırmış ve yanma prosesinde gecikmeye

sebepe olmuştur. Yapılan diğer oxy-fuel çalışmalarında da CO₂ gazının yanma prosesine negatif etkisi gözlemlenmiştir (BUHRE, 2005; SINGH, 2003; WALL, 2009; TOFTEGAARD, 2010; TAN, 2006; LIU, 2005). Buna ek olarak oxy-fuel ortamında kömürün yakılmasının hava ortamından gösterdiği diğer bir farklılık ise oxy-fuel ortamına ait DTG profilinde, 800°C'den sonra beliren omuzdur. Bu omuz kömür-CO₂ gazlaşma reaksiyonundan ileri gelmektedir. Bu durum oxy-fuel ortamındaki ekstra kütle kaybını da açıklamaktadır. Oksijen konsantrasyonunun yanma atmosferinde artırıldığı durumda ise her iki ortamda da (30% O₂ – 70% N₂ ve 30% O₂ – 70% CO₂) DTG eğrilerinin daha düşük sıcaklıklara doğru kaydığı görülmüştür. Maksimum kütle kayıp hızı belirgin bir şekilde artmış ve bu noktaya denk gelen maksimum sıcaklık düşmüştür. Yüksek oksijen konsantrasyonu sayesinde tam yanmaya daha düşük sıcaklıklarda ulaşılmıştır. Ancak oksijence zenginleştirilmiş azot ve karbondioksit atmosferleri arasında çeşitli farklılıklar da görülmüştür. Karbondioksitin yüksek ısı kapasitesi oksijence zengin atmosferlerde de etkili olmuştur ve benzer bir şekilde 30% O₂ – 70% N₂ ortamında kütle kayıp hızı daha yüksek bulunmuştur.

İthal kömürün yakma testlerinde yapılan FTIR analizi sonucunda açığa çıkan gazların oluşum profilleri Şekil 7'de gösterilmektedir. CO₂ oluşumu yüksek CO₂ konsantrasyonundan dolayı oksijen-karbondioksit karışımında gerçekleştirilen testlerde rapor edilememiştir. Havada ve oksijence zengin hava ortamında yapılan deneylerde CO₂ oluşumunun genel olarak 300°C'den başlayarak yanmanın tamamlanmasına kadar geçen süre boyunca devam ettiği görülmüştür. CO₂ oluşumunda oksijen konsantrasyonunun etkisi net bir şekilde görülmektedir. Yüksek oksijen konsantrasyonu ile oluşum profili DTG profilinde olduğu gibi daha düşük sıcaklıklara doğru kaymıştır. CO oluşumu ise genel olarak 300-900°C aralığında görülmüştür. CO oluşumu en geç oxy-fuel ortamında tamamlanmıştır. Bunun nedeni yanmanın tamamlanmasına yakın başlayan CO₂-kömür gazlaşma reaksiyonu sonucu açığa çıkan CO gazının oluşumudur. Tüm yanma atmosferlerinde benzer CO oluşum profilleri elde edilmiştir. H₂O oluşumu ise ilk 200°C'lik bölümde numunedeki suyun buharlaşmasından ileri gelmektedir. İkinci bölümde ise 200-900°C aralığında kömürün oksidasyon reaksiyonları nedeniyle oluşmuştur. H₂O gazının oluşum trendleri tüm ortamlarda aynıdır. SO₂ oluşumu ise 200°C'de başlamış ve deney süresince devam etmiştir. Oxy-fuel ortamı aksine diğer ortamlarda SO₂ oluşum profillerinde iki pik görülmüştür. COS gazı oluşumu ise tüm ortamlarda 300-900°C aralığında gözlemlenmiştir. CO oluşumuna benzer bir şekilde COS oluşumu en geç oxy-fuel ortamında bitmiştir.



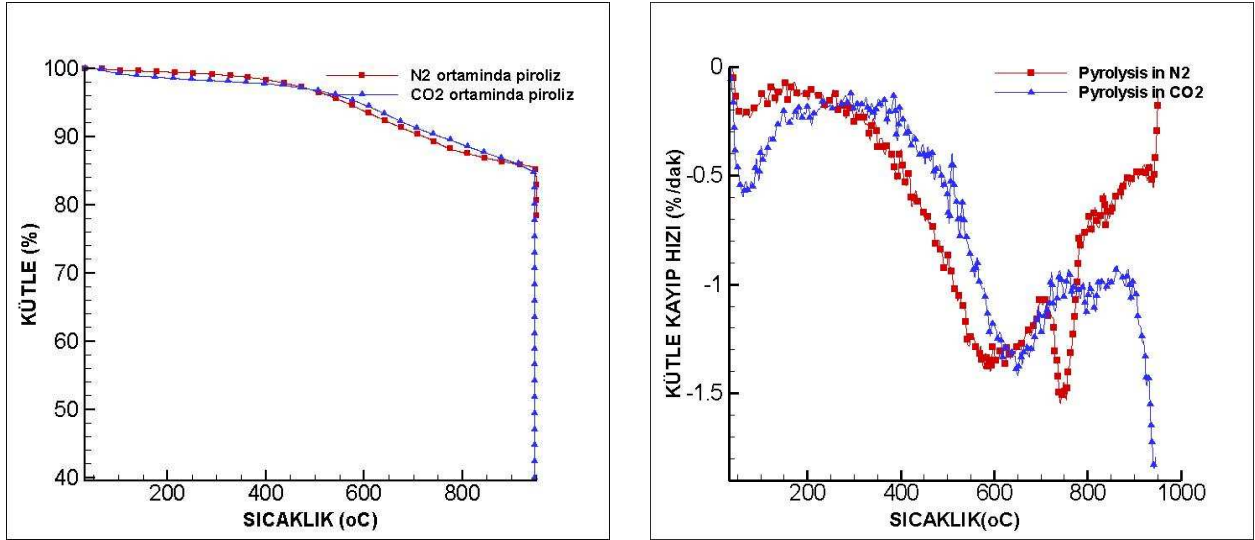
Şekil 7: İthal kömürün yakma testleri sırasında açığa çıkan gazların oluşum profilleri

3.2.2 Petrokok

Petrokok ağır likit hidrokarbonların termal olarak bozundurulması ve polimerizasyonu ile elde edilmektedir. Kaynağını ham petrol oluşturmaktadır. Petrokok, kül oranı düşük, kalori değeri ve kükürt oranı yüksek bir katı yakıttır. Yüksek kalori değeri sebebiyle enerji tüketimleri fazla olan termik santraller, çimento fabrikaları ve tuğla fabrikalarında kullanılır. Böylelikle bazı düşük değerli yakıtların ısı değeri petrokok ile karıştırılarak yükseltilir.

a. Piroliz

Petrokokun azot ve karbondioksit ortamında pirolizi sonucunda elde edilen TGA ve DTG eğrileri Şekil 8'de gösterilmiştir. TGA ve DTG eğrileri kullanılarak hesaplanan çeşitli parametreler ise Tablo 3'te verilmiştir.



Şekil 8: Petrokokun piroliz testlerinde elde edilen TGA ve DTG eğrileri

TGA eğrilerinden ve Tablo 3'ten de görüldüğü üzere, CO₂ ortamında yapılan piroliz testlerinde 950°C'ye kadar olan toplam kütle kaybı (%17) N₂ ortamına oranla (% 14.4) daha yüksek bulunmuştur. Şekil 8'de bulunan DTG eğrilerinde ise ilk 200°C'lik bölümde su çıkışına bağlı olarak gerçekleşen kütle kaybı görülmüştür. Petrokok uçucusunu kaybetmeye azot ortamında 515°C'de başlarken CO₂ ortamında

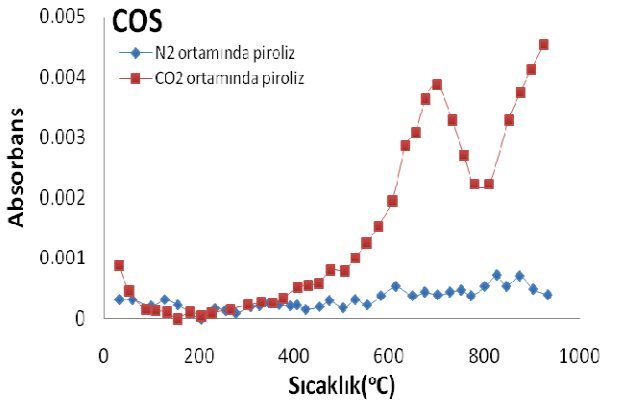
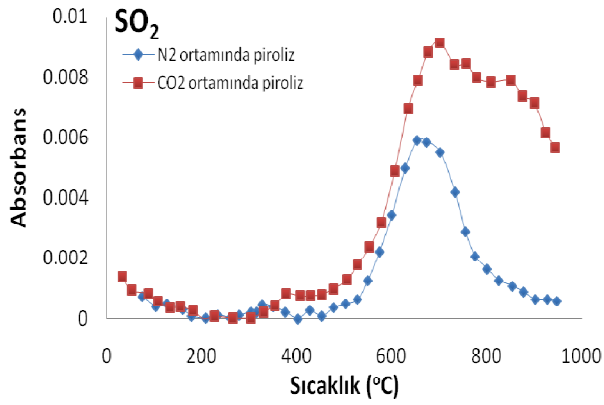
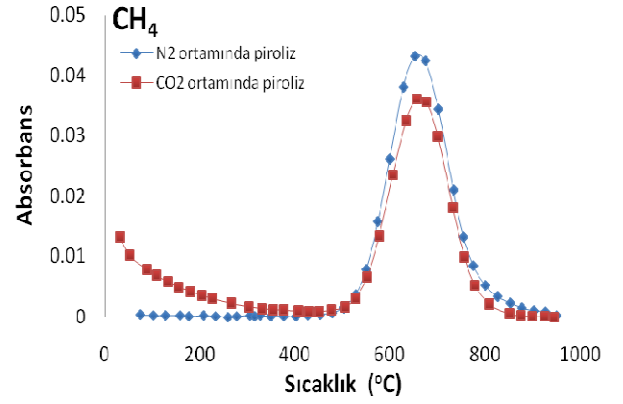
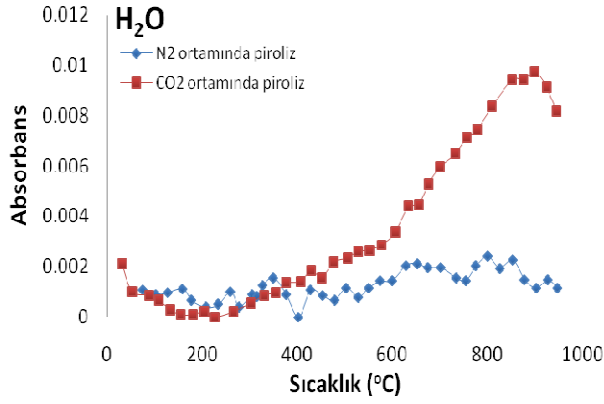
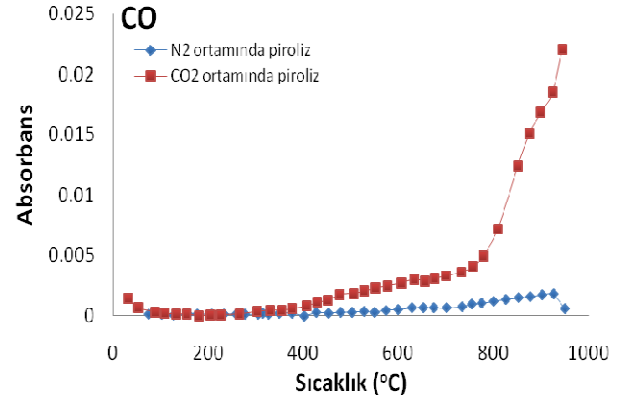
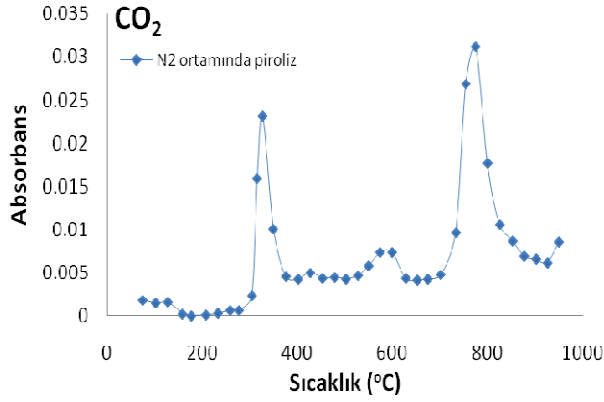
570°C’de yani daha geç başlamıştır. Aynı zamanda maksimum kütle kayıp hızına da azot ortamında daha düşük sıcaklıklarda ulaşılmıştır. Bu durumun sebebi CO₂ gazının N₂ gazına oranla daha yüksek ısı kapasitesine sahip olmasıdır. Yüksek ısı kapasitesi sıcaklık profillerinde farklılıklara yol açmakta ve piroliz sürecinin gecikmesine sebep olmaktadır. Azot ortamına ait DTG profilinde 700°C’den sonra bir pik oluşumu gözlemlenmiştir. Literatürde bu sıcaklık aralığında görülen pikin kalsit dekompozisyonunu temsil ettiği yapılan çeşitli çalışmada rapor edilmiştir (DUAN, 2009; VAMVUKA, 2003). Tablo 3’te gösterilen yakıtların kül analizi incelendiğinde, petrokoka ait CaO miktarının diğer yakıtlara oranla belirgin bir şekilde yüksek olması kalsit dekompozisyonundan ileri gelen kütle kaybı durumunu doğrulamaktadır. Ancak literatürde de yapılan çalışmalara benzer olarak kalsit dekompozisyonu CO₂ ortamında gözlemlenmemiştir (DUAN, 2009). CO₂ ortamında deneyin sonlarına doğru DTG profilinde gözlemlenen pik kömür-CO₂ gazlaşma reaksiyonundan ileri gelen kütle kaybı nedeniyle oluşmuştur.

Tablo 3: Petrokokun piroliz ve yanma özellikleri

	N ₂ ortamında piroliz	CO ₂ ortamında piroliz	21% O ₂ - 79% N ₂	30% O ₂ - 70% N ₂	21% O ₂ - 79% CO ₂	30% O ₂ - 70% CO ₂
T _{in} (°C)	514.9	570.9	400.1	381.6	398.7	379.5
T _{maks.-1} (°C)	582.3	638.7	589.0	562.2	587.6	572.6
T _{maks.-2} (°C)	742.9	944.2	-	-	-	-
T _b (°C)	-	-	867.0	735.6	923.7	761.8
(dm/dt) _{maks.-1} (%/dak)	1.4	1.3	14.0	16.8	12.4	15.5
(dm/dt) _{maks.-2} (%/dak)	1.5	1.6	-	-	-	-
T _{ig} (°C)	-	-	469.5	439.7	465.4	434.7
950°C’ye kadar olan kütle kaybı (%)	14.4	17.0	96.8	95.9	96.7	97.9

Petrokokun pirolizi sırasında çıkan gazların FTIR grafikleri Şekil 9’da gösterilmiştir. CO₂ oluşumu 200°C’de başlayarak deney sonuna kadar devam etmiştir. Uçucu maddenin açığa çıkması sonucu oluşan CO₂ gazı 200-700°C sıcaklık aralığında görülürken, 700°C sonrasında CO₂ oluşum profilinde görülen keskin pik kalsit dekompozisyonu sonrasında açığa çıkan CO₂ gazını temsil etmektedir. CO oluşumu ise CO₂ ortamında gerçekleştirilen piroliz testinde gazlaşma reaksiyonundan dolayı 800°C’den sonra keskin bir şekilde artmaya devam etmiştir. Azot ortamındaki piroliz testinde ise CO gazı oluşumu ihmal edilebilecek kadar düşük bir seviyededir. Su buharı oluşumu ilk bölümde nemin buharlaşmasından ileri

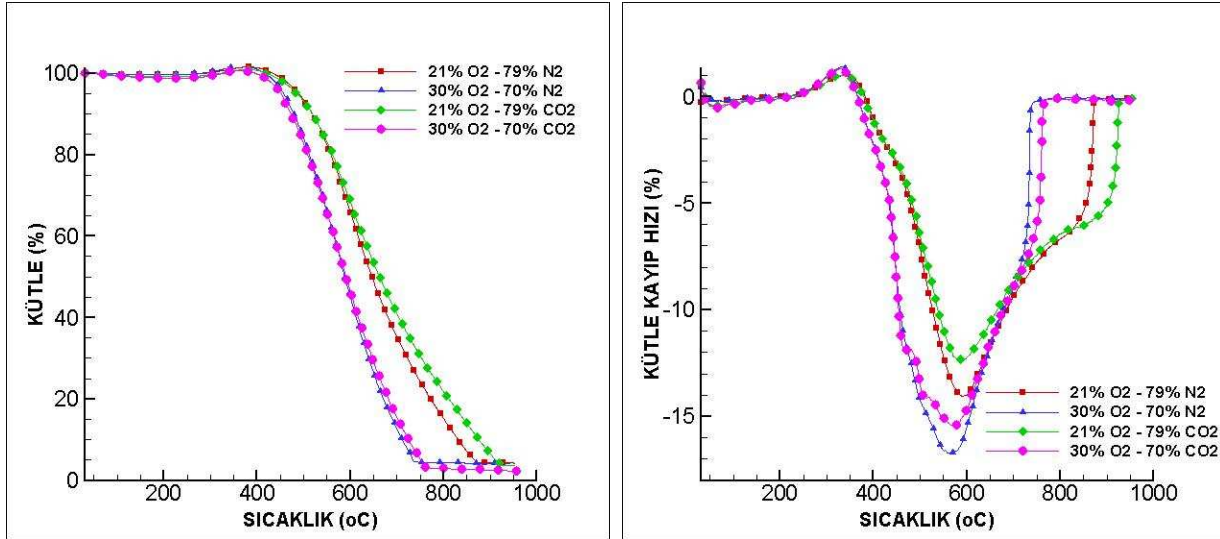
gelirken, ikinci bölümde ise H₂O oluşumu CO₂ ortamında gerçekleştirilen piroliz testinde belirgin bir şekilde artmaya devam etmiştir. Bu artışın sebebinin gazlaşma sonucu oluşan reaksiyonlar olduğu düşünülmektedir. Metan gazı ise her iki ortamda da 500°C ile 900°C aralığında görülmüştür. Yüksek kükürt içeriğine sahip olan petrokokun pirolizi sırasında SO₂ gazı her iki atmosferde 500°C ve sonrasında tespit edilmiştir. Ancak SO₂ gazı oluşumu CO₂ atmosferinde gerçekleştirilen piroliz testlerinde daha yüksek bulunmuştur. COS oluşumu ise gazlaşma reaksiyonundan ve petrokokun yüksek kükürt içeriğinden dolayı CO₂ ortamında belirgin bir şekilde daha yüksek bulunmuştur.



Şekil 9: Petrokokun piroliz testleri sırasında açığa çıkan gazların oluşum profilleri

b. Yanma

Dört farklı çeşit yanma atmosferlerinde gerçekleştirilen yakma testleri sonucunda elde edilen TGA ve DTG eğrileri Şekil 10'da gösterilmiştir.

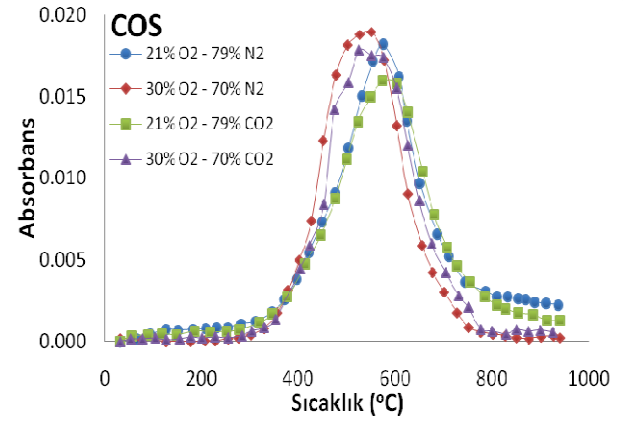
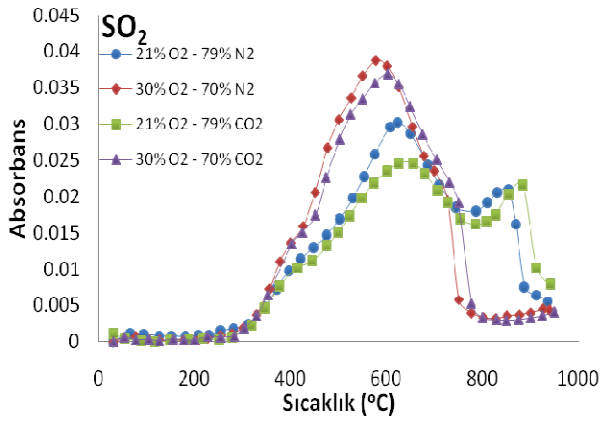
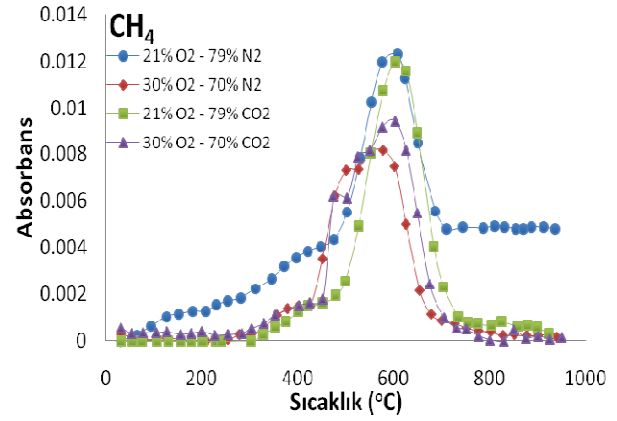
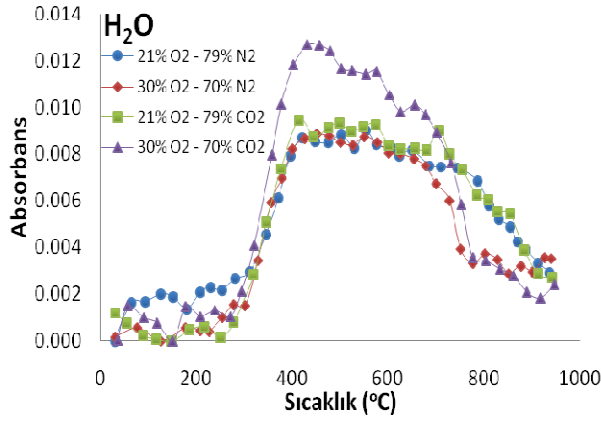
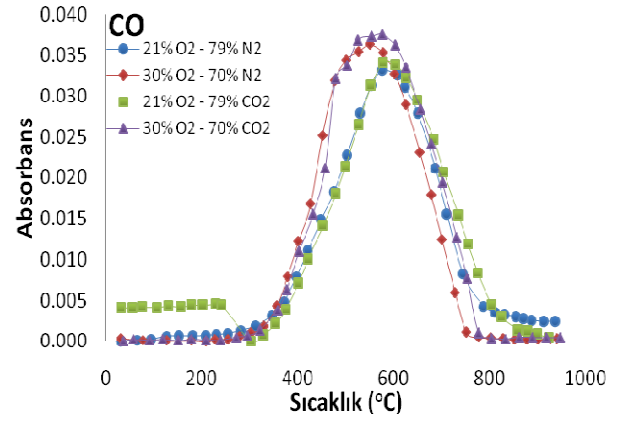
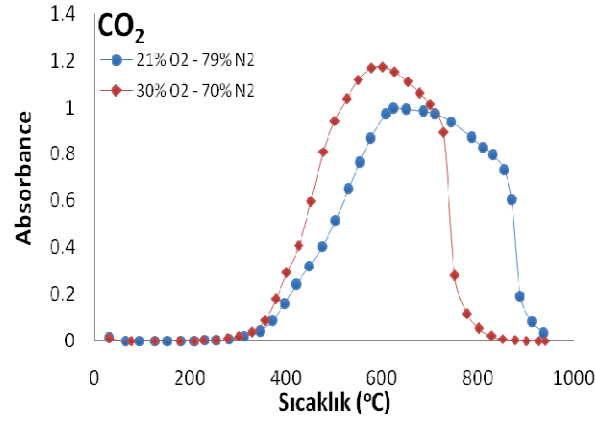


Şekil 10: Petrokokun yakma testlerinde elde edilen TGA ve DTG eğrileri

Yapılan yakma testlerinde elde edilen TGA eğrilerinden görüldüğü üzere toplam kütle kaybı %96 civarında bulunmuştur. Yanma atmosferine bağlı olarak kütle kaybı profillerinin farklılaştığı görülmektedir. Düşük oksijen konsantrasyonu ve CO₂ gazının yüksek ısı kapasitesi nedeniyle petrokok yanmasını en geç oxy-fuel ortamında tamamlamıştır. Oksijen konsantrasyonunun artması nedeniyle, TGA profillerinin daha düşük sıcaklıklara doğru kaydığı görülmüştür. DTG profillerinden elde edilen karakteristik sıcaklıklar Tablo 3'te özetlenmiştir. Petrokok numunelerinin nem içeriği çok düşük olduğundan, ilk 200°C'lik kısımda DTG profilinde nem kaybını temsil eden bir pik bulunmamıştır. Petrokok numuneleri, oksijen konsantrasyonunun %21 olduğu hava ve oxy-fuel atmosferlerinde 400°C civarında kütle kaybına başlamış 590°C civarında maksimum kütle kaybı hızına ulaşmışlardır. Ancak CO₂ ortamında kütle kaybı hızı havadakine oranla belirgin bir şekilde düşük bulunmuştur. Hava ortamında ve oxy-fuel ortamında elde edilen DTG profillerinde 800°C'den sonra belirgin omuz kalsit dekompozisyonundan ileri gelmektedir. Son olarak petrokok numuneleri tam yanmaya hava ortamında 867°C'de ulaşırken, oxy-fuel ortamında tam yanma 923.7°C'de gerçekleşmiştir. Yanma atmosferinde oksijen konsantrasyonunun %30'a çıkarılmasıyla kütle kaybı hızı profilleri düşük sıcaklıklara doğru kaymıştır ve karakteristik sıcaklıklar

belirgin bir şekilde düşmüştür. Petrokok numuneleri yüksek oksijen konsantrasyonuna sahip ortamlarda kütle kaybına 380°C civarında başlamıştır. CO₂ gazının etkisiyle oksijence zengin oxy-fuel ortamında, oksijence zengin hava ortamına kıyasla numunelerin maksimum kütle kayıp hızı daha düşük, T_{max} ve T_b sıcaklıkları daha yüksek bulunmuştur. Petrokokun farklı yanma atmosferlerinde sergilediği bu hareketler ithal kömürde de benzer bir şekilde görülmüştür.

Petrokokun yakma testleri sonrasında açığa çıkan gazların oluşum profilleri Şekil 11'de gösterilmiştir. CO₂ gazı hava ortamında 300-900°C sıcaklık aralığında çıkarken, oksijence zengin hava ortamında CO₂ gazının oluşumu 800°C civarında tamamlanmıştır. Hava ortamında CO₂ oluşumunun daha geç sıcaklıklarda tamamlanmasının sebebi tam yanma süresinin daha uzun olması ve 800°C'den sonra kalsit dekompozisyonu sonucunda açığa çıkan CO₂ miktarının artmasıdır. CO oluşumu oksijen konsantrasyonuna bağlı olarak değişkenlik göstermiştir. Aynı oksijen miktarını içeren ortamlarda benzer oluşum profilleri görülmüştür. CO oluşumu oksijence zengin ortamlarda daha erken tamamlanmıştır. Su buharı oluşumu genel olarak 300-900°C aralığında gerçekleşmiş ve tüm ortamlarda H₂O oluşum trendlerinin aynı olduğu görülmüştür. Metan gazı oluşumu ise daha çok 500-750°C aralığında gerçekleşmiştir. Yüksek kükürt içeriğine sahip olan petrokokun SO₂ gazı oluşumunun yanma atmosferindeki oksijen konsantrasyonuna bağlı olarak değiştiği görülmüştür. Hava ve oxy-fuel ortamlarında SO₂ gazı oluşum profillerinde 600°C ve 900°C civarında iki pik görülmüştür. Öte yandan oksijence zengin yanma durumunda SO₂ oluşumu 500°C civarında tek pik halinde görülmüştür. COS oluşumu ise tüm atmosferlerde 350-800°C aralığında görülmüştür.



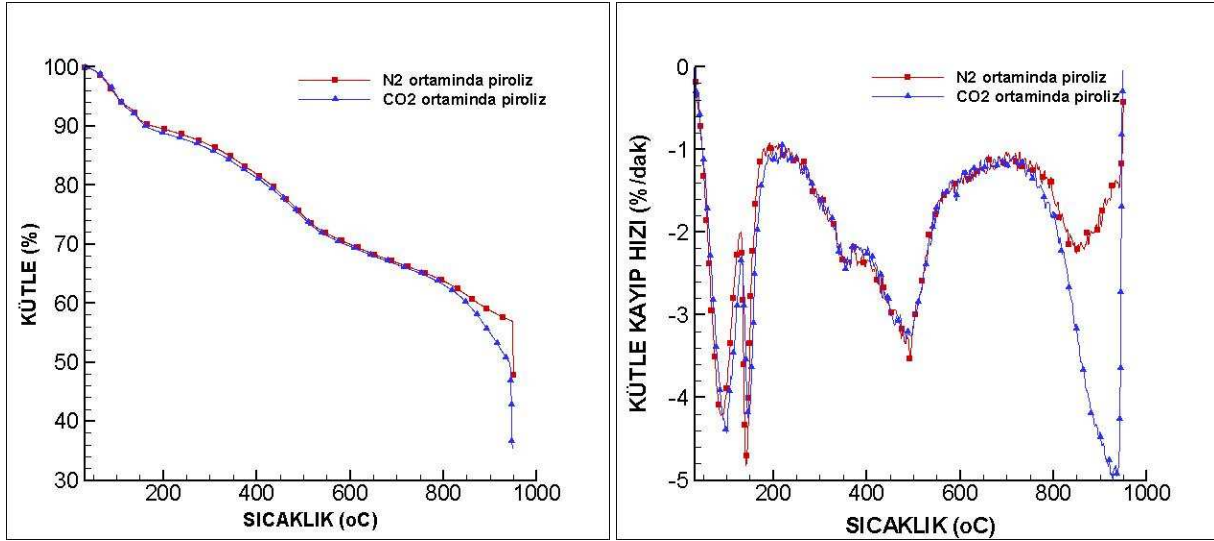
Şekil 11: Petrokokun yakma testleri sırasında açığa çıkan gazların oluşum profilleri

3.2.3 Linyit I

Linyit, ısıl değeri düşük, barındırdığı kül ve nem miktarı yüksek bir kömür çeşididir. Ülkemizde rezervi en zengin olan fosil yakıttır. Yapılan çalışmada kullanılan linyit I, yüksek kül ve toplam kükürt içeriği ile karakterize edilmiştir.

a. Piroliz

Linyit I'nin N_2 ve CO_2 ortamında gerçekleştirilen piroliz testleri sonucunda elde edilen TGA ve DTG eğrileri Şekil 12'de gösterilmiştir. Yapılan testlerde elde edilen sonuçlar ise Tablo 4'te özetlenmiştir.



Şekil 12: Linyit I'nin piroliz testlerinde elde edilen TGA ve DTG eğrileri

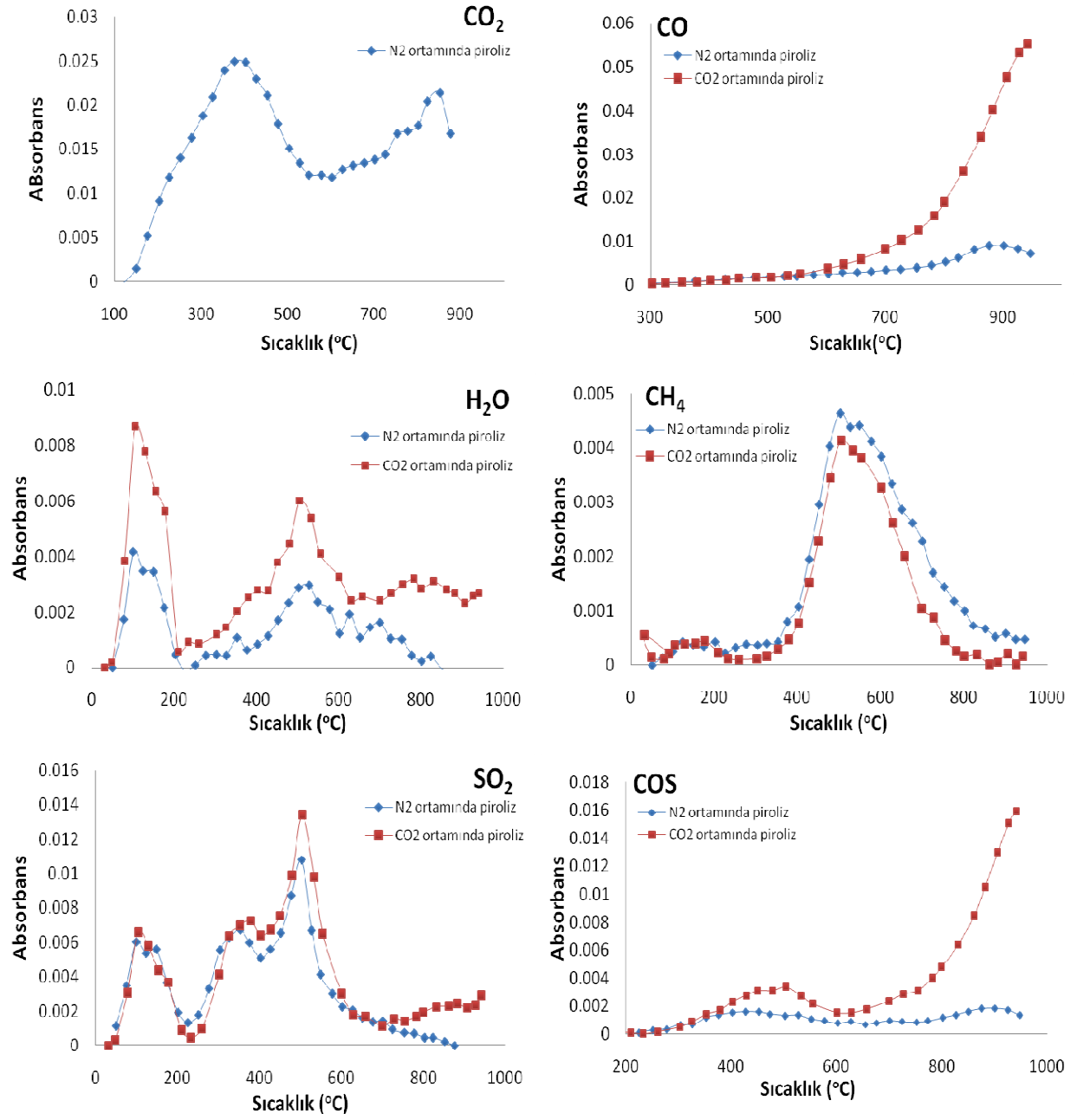
Linyit I numunelerinin pirolizinden elde edilen TGA ve DTG eğrilerinde her iki ortamda da (N_2 ve CO_2) kütle kayıp profillerinin $720^\circ C$ 'ye kadar oldukça benzer olduğu görülmüştür. Bu durum belirli sıcaklıklara kadar CO_2 gazının inert bir atmosfer şeklinde hareket ettiğini göstermektedir. İlk $200^\circ C$ 'lık bölümde gerçekleşen nem kaybından sonra $200-700^\circ C$ aralığında uçucu madde çıkışını görmektedir. Ancak $720^\circ C$ 'den sonra kütle kaybı profillerinde belirgin farklılıklar gözlemlenmiştir. $720^\circ C$ 'den sonra TGA eğrilerinin ayrıldığı ve DTG eğrilerinde ise yeni piklerin oluştuğu görülmüştür. Azot ortamında görülen son pik yanabilir maddenin linyit numunesinin içeriğinde bulunan oksijenle kısmi olarak yanması

sonucu oluşan kütle kaybını temsil ederken, karbondioksit ortamında oluşan pik kömür-CO₂ gazlaşma reaksiyonundan ileri gelmektedir.

Tablo 4: Linyit I'in piroliz ve yanma özellikleri

	N₂ ortamında piroliz	CO₂ ortamında piroliz	21% O₂ - 79% N₂	30% O₂ - 70% N₂	21% O₂ - 79% CO₂	30% O₂ - 70% CO₂
T_{in} (°C)	230.8	216.7	224.0	226.1	225.8	202.8
T_{maks.-1} (°C)	482.9	481.0	-	314.5	347.1	317.2
T_{maks.-2} (°C)	859.8	924.0	426.2	-	-	-
T_b (°C)	-	-	546.8	530.0	550.0	535.6
(dm/dt)_{maks.-1} (%/dak)	3.6	3.16	-	20.5	12.3	19.0
(dm/dt)_{maks.-2} (%/dak)	1.9	4.8	11.0	-	-	-
T_{ig} (°C)	-	-	297.1	265.3	308.8	264.1
950°C'ye kadar olan kütle kaybı (%)	41.0	50.3	59.2	59.3	59.6	61.2

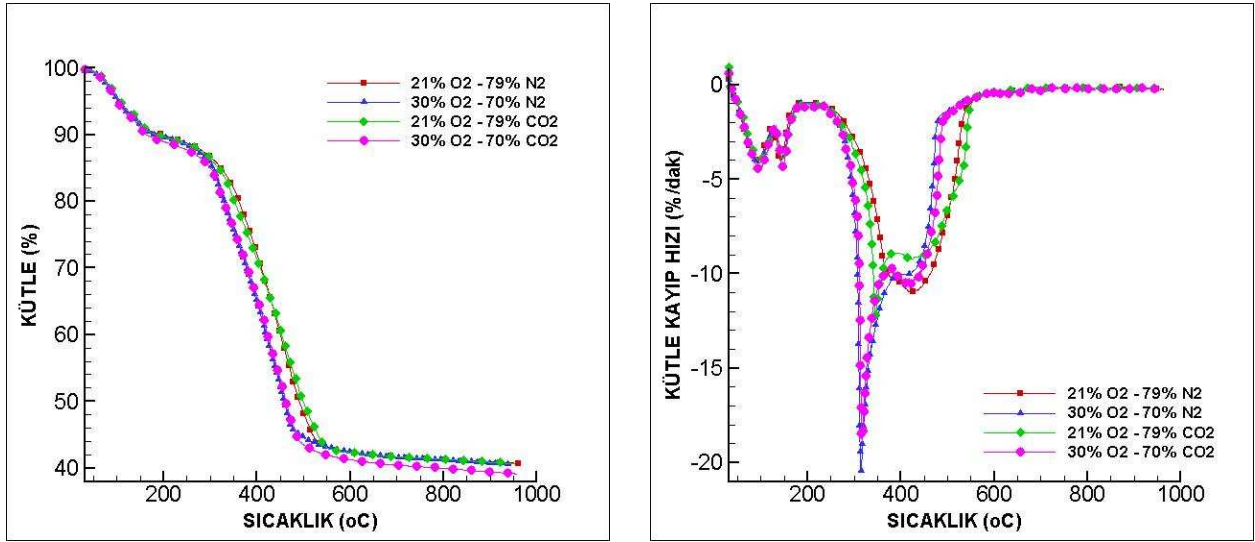
FTIR analizi sonucunda elde edilen gazların oluşum profilleri Şekil 13'de gösterilmiştir. CO₂ oluşumu 150°C'de başlamış ve 550°C'ye kadar devam etmiştir. 800°C civarında görülen ikinci pik ise kısmi yanma sonucu açığa çıkan CO₂ nedeniyle görülmüştür. Diğer yakıtların pirolizinde de gözlemlendiği gibi CO oluşumunun CO₂ ortamında gazlaşma reaksiyonu nedeniyle belirgin bir şekilde yüksek olduğu gözlemlenmiştir. CH₄ oluşumu ise 300-950°C aralığında gerçekleşmiş ve her iki ortamda da benzer trendler görülmüştür. Su buharı oluşumu ilk 200°C'lik sıcaklık aralığında nem kaybından, 500°C civarında da fenolik yapıların dekompozisyonu sebebiyle gözlemlenmiştir. Yüksek kükürt içeriğine sahip olan linyit I numunelerinin pirolizi sırasında SO₂ oluşumu 250-625°C sıcaklık aralığında gerçekleşmiştir. COS oluşumu ise benzer bir şekilde CO çıkışına bağlı olarak CO₂ ortamında 700°C'den sonra artış göstermiştir.



Şekil 13: Linyit l'in piroliz testleri sırasında açığa çıkan gazların oluşum profilleri

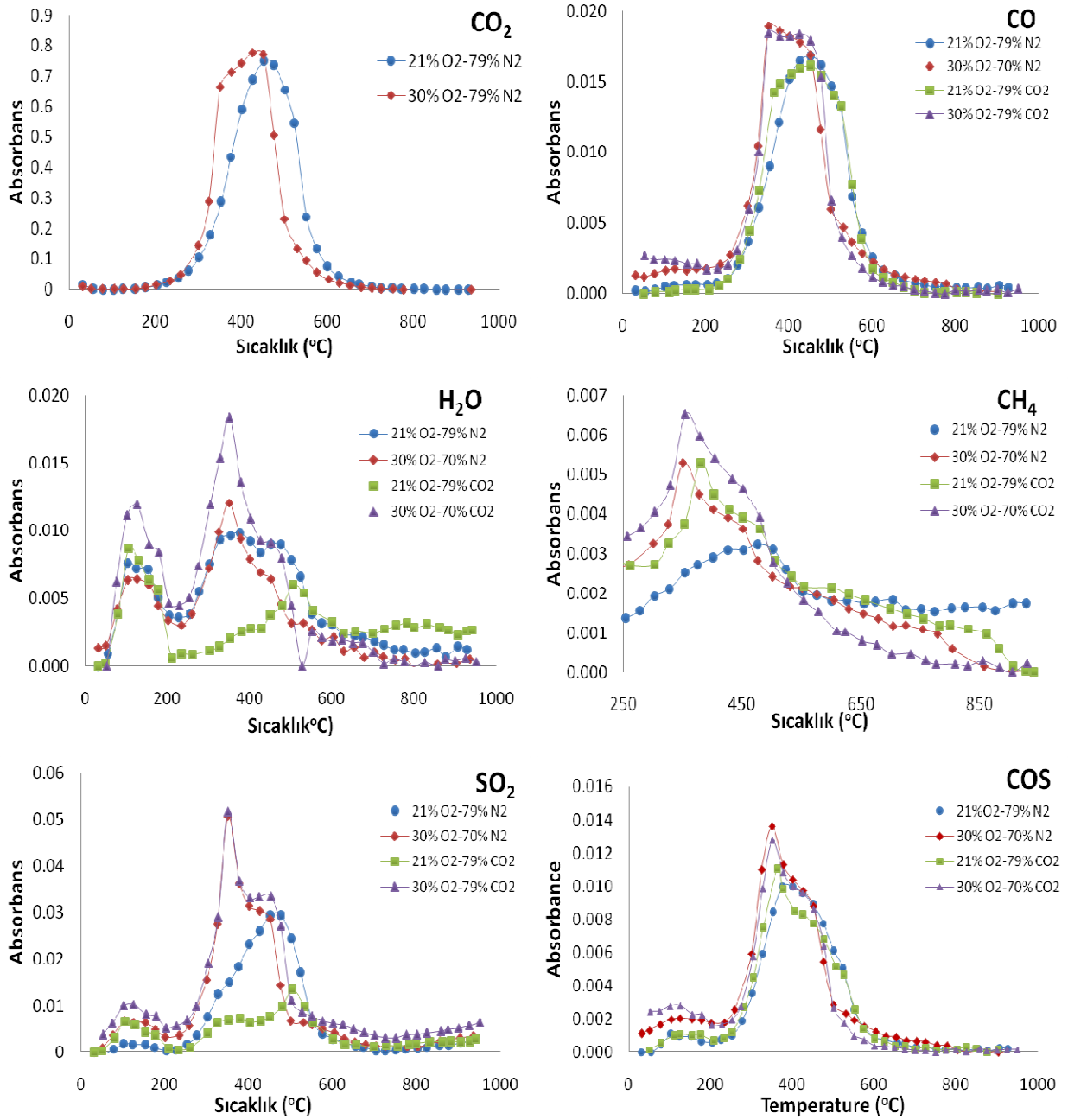
b. Yanma

Linyit l'in sırasıyla hava, 30% O₂ – 70% N₂, 21% O₂ – 79% CO₂, 30% O₂ – 70% CO₂ ortamlarında gerçekleştirilen yakma testlerinde elde edilen sonuçlar Şekil 14'de gösterilmiştir. TGA grafiklerinden de görüldüğü üzere kütle kaybı profillerinin ortamdaki N₂ gazının CO₂ ile yer değiştirmesinden ziyade oksijen konsantrasyonundan etkilendikleri görülmüştür. Oksijen konsantrasyonunun aynı olduğu ortamlarda kütle kayıp profillerinin ve Tablo 4'te özetlenen yanma karakterlerinin büyük ölçüde yakın olduğu görülmektedir. Ancak diğer yakıtlarda olduğu gibi oksijen konsantrasyonunun artmasıyla kütle kayıp profilleri düşük sıcaklıklara doğru kaymış ve karakteristik sıcaklıklar düşmüştür. 200°C'a kadar olan nem kaybından sonra 225-600°C aralığında uçucu madde ve sabit karbon yanmıştır. Linyit numunelerinin DTG profilleri incelendiğinde hava ortamı haricindeki yanma atmosferlerinde uçucu madde ve sabit karbonun yanma aşamalarının belirgin bir şekilde ayrıldığı görülmüştür. Hava ortamında uçucu maddenin yanması 370°C civarında görülen bir omuz ile temsil edilirken, diğer ortamlarda 300°C civarında keskin bir pik ile gösterilmektedir. Uçucu maddenin yanması sonrasında gerçekleşen sabit karbonun yanması ise 500°C civarında oluşan omuz ile temsil edilmektedir.



Şekil 14: Linyit l'in yakma testlerinde elde edilen TGA ve DTG eğrileri

FTIR analizinde tespit edilen gazların sıcaklığa bağlı olarak gösterilen oluşum profilleri Şekil 15'te gösterilmiştir. CO₂ gazı oksijence zengin ortamda hava ortamına oranla daha erken tespit edilmiş ve oluşumunu tamamlamıştır. CO gazı 200-600°C aralığında tespit edilmiş ve oksijen konsantrasyonun aynı olduğu ortamlarda benzer trendler göstermiştir. Nem kaybından ileri gelen su buharı oluşumu ilk 200°C'de görülürken, tüm atmosferlerde 200-550°C sıcaklık aralığında bir miktar daha H₂O oluşumu görülmüştür. Metan gazı oluşumu ise 250-550°C aralığında gözlemlenmiştir. SO₂ gazının oluşum profillerinde hava ve oxy-fuel ortamında 500°C civarında oluşum miktarı maksimum seviyeye çıkarken, oksijence zengin koşullarda bu durum 350°C civarında görülmüştür. COS 250-600°C aralığında çıkmış ve oksijen miktarının aynı olduğu ortamlarda benzer trendler gözlenmiştir.



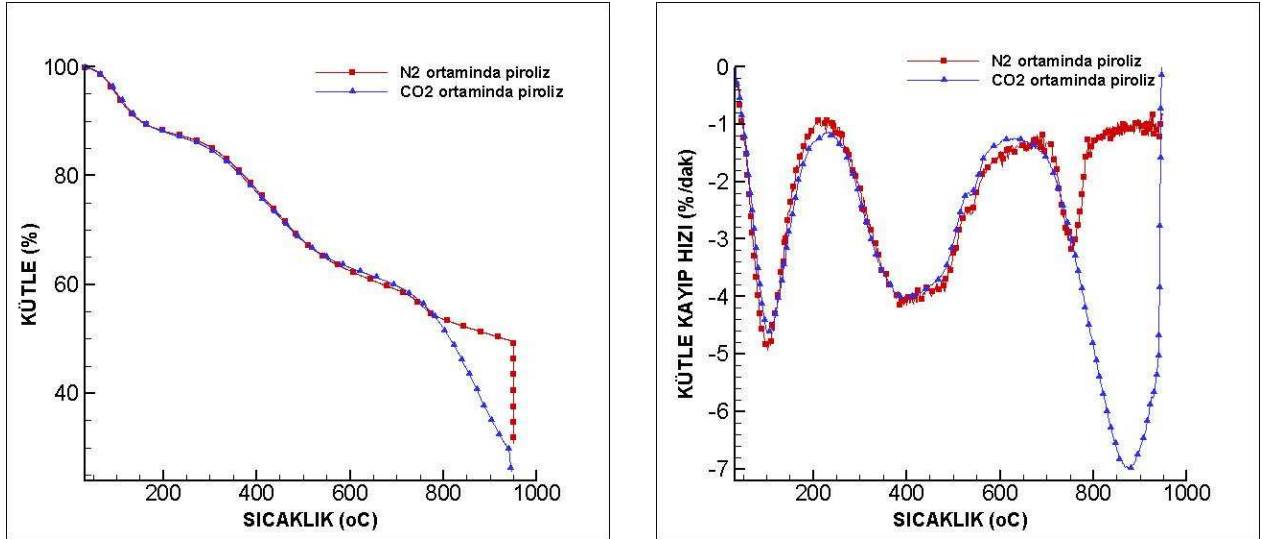
Şekil 15: Linyit l'in yakma testleri sırasında açığa çıkan gazların oluşum profilleri

3.2.4 Linyit II

Yapılan çalışmada kullanılan linyit II, diğer yakıtlara oranla düşük kalorili ve nem içeriği oldukça yüksek bir kömürdür.

a. Piroliz

Linyit II'nin N_2 ve CO_2 ortamında pirolizi sonrasında elde edilen TGA ve DTG eğrileri Şekil 16'da gösterilmektedir. Bu eğrilerden elde edilen piroliz ve yanma parametreleri Tablo 5'te gösterilmiştir.



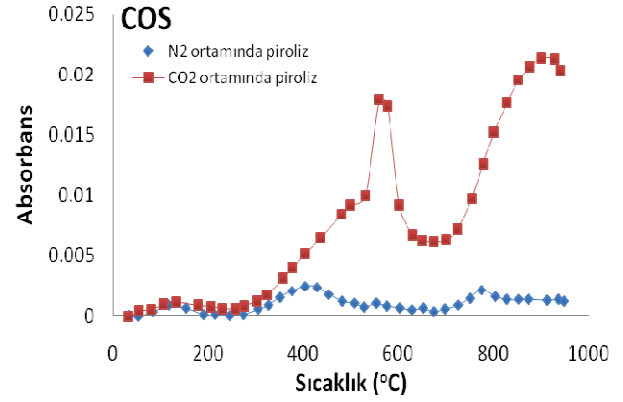
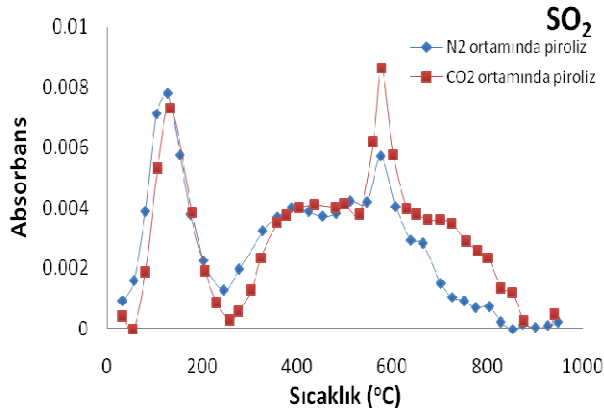
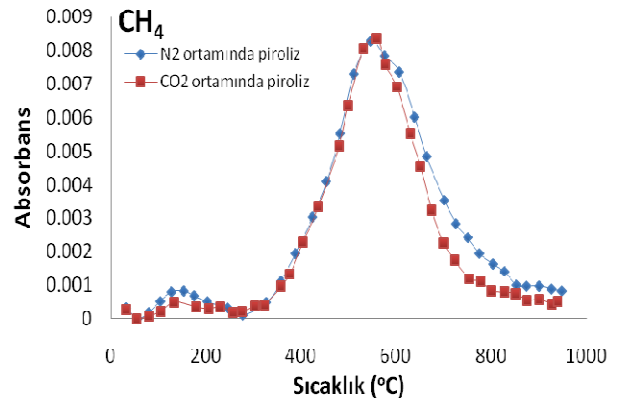
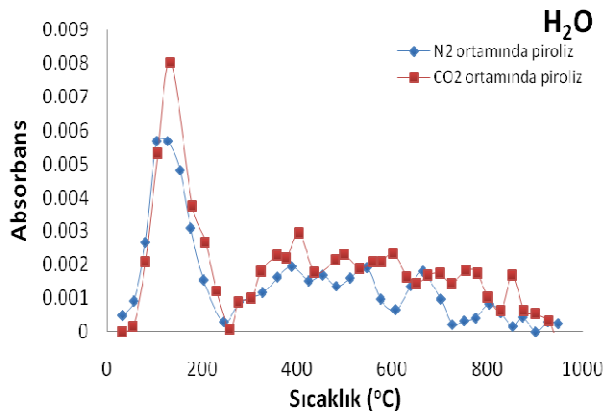
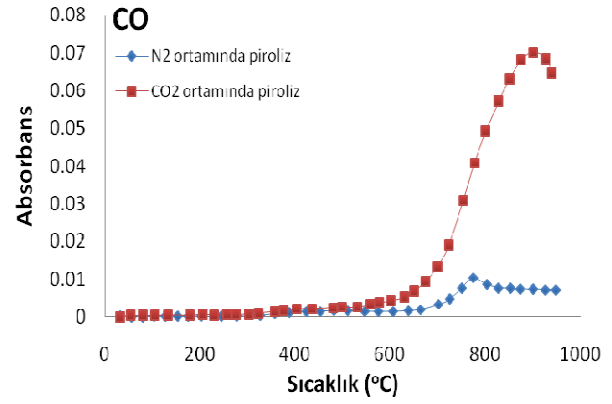
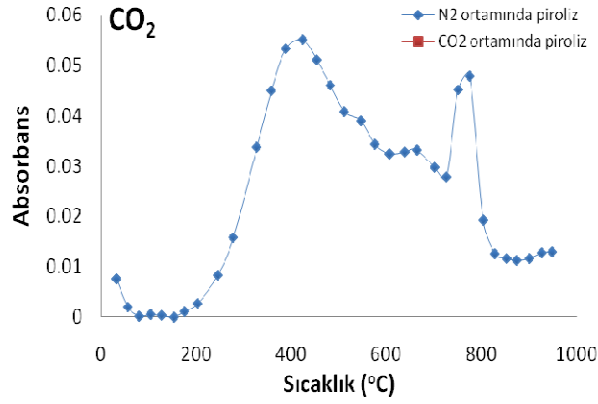
Şekil 16: Linyit II'nin piroliz testlerinde elde edilen TGA ve DTG eğrileri

TGA ve DTG grafiklerinden görüldüğü gibi, linyit II numuneleri N_2 ve CO_2 ortamlarında $750^{\circ}C$ 'a kadar benzer kütle kayıp profilleri sergilemişlerdir. Her iki ortamda nem kaybı ile uçucu madde çıkışının ardından TGA ve DTG profillerinde farklılıklar gözlemlenmiştir. Linyit II'nin azot ortamında pirolizinde $750^{\circ}C$ 'den sonra kalsit dekompozisyonu nedeniyle belirli bir miktar kütle kaybı görülmüştür. Bu durum içeriğinde yüksek oranlarda CaO tespit edilen linyit II'nin kül analizi ile de desteklenmektedir (Tablo 1). Diğer yakıtların CO_2 ortamındaki piroliz testlerinde görüldüğü gibi, $750^{\circ}C$ sonra gerçekleşen kütle kaybı kömür- CO_2 gazlaşma reaksiyonundan ileri gelmektedir.

Tablo 5: Linyit II'in piroliz ve yanma özellikleri

	N₂ ortamında piroliz	CO₂ ortamında piroliz	21% O₂ - 79% N₂	30% O₂ - 70% N₂	21% O₂ - 79% CO₂	30% O₂ - 70% CO₂
T_{in} (°C)	241.6	232.6	217.3	218.2	219.8	223.7
T_{maks.-1} (°C)	400.0	398.3	330.9	306.2	315.3	294.8
T_{maks.-2} (°C)	757.0	878.6	495.5	374.6	488.0	424.0
T_{maks.-3} (°C)	-	-	639.6	621.5	644.0	623.6
T_b (°C)	-	-	668.9	652.7	671.0	664.0
(dm/dt)_{maks.-1} (%/dak)	4.1	4.0	9.8	25.5	13.4	28.7
(dm/dt)_{maks.-2} (%/dak)	3.1	7.0	8.6	11.5	7.7	9.4
(dm/dt)_{maks.-3} (%/dak)	-	-	4.2	22.9	3.5	23.0
T_{ig} (°C)	-	-	284.5	256.6	262.7	263.3
950°C'ye kadar olan toplam kütle kaybı (%)	50.2	70.2	67.9	68.5	69.8	69.2

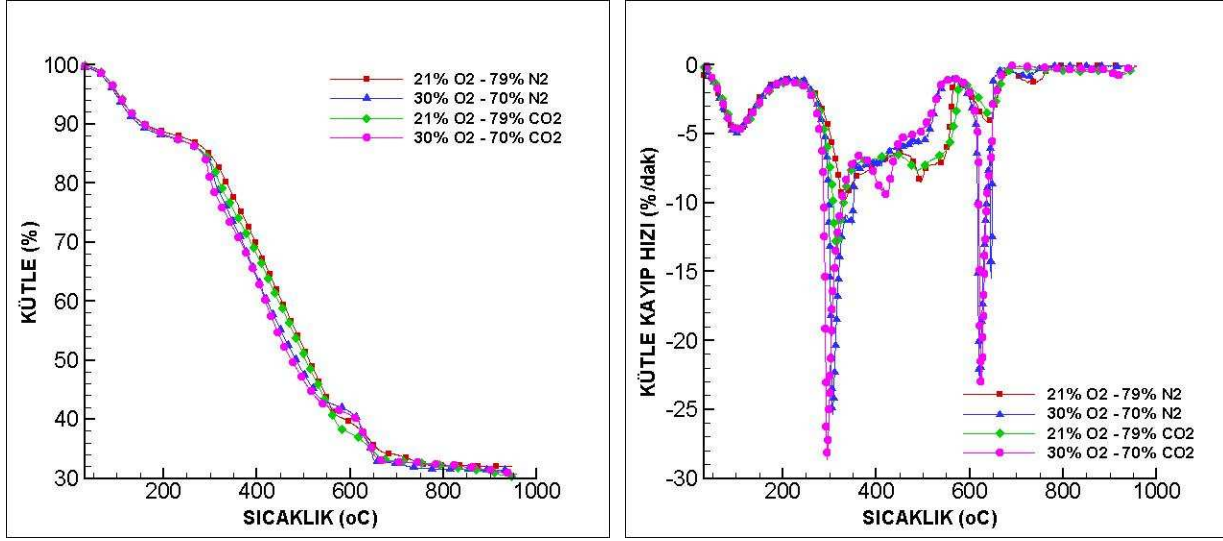
FTIR analizinde tespit edilen gazların oluşum profilleri Şekil 17'de gösterilmiştir. Buna göre, CO₂ gazı azot ortamındaki piroliz testlerinde 200°C civarında oluşmaya başlamış ve deney süresince CO₂ çıkışı devam etmiştir. 400°C civarında uçucu madde çıkışının maksimum olduğu durumda en yüksek absorban değerleri görülürken, kalsit dekompozisyonu sonucunda 800°C civarında CO₂ oluşumu yeniden artmıştır. CO gazı oluşumu azot ortamında 800°C civarında bir miktar artış gösterirken, CO₂ ortamında ise gazlaşma reaksiyonundan ötürü belirgin bir şekilde 600°C'den sonra artmıştır. Diğer yakıtlara oranla daha yüksek miktarda nem içeren linyit II'nin H₂O oluşum profilinde ilk 200°C'lik kısımda nem çıkışı belirgin bir şekilde görülmektedir. Metan gazı ise 300-800°C arasında oluşmuş ve her iki ortamda benzer oluşum profilleri görülmüştür. SO₂ gazı oluşumu her iki ortamda da 200°C civarında başlamış, 600°C'de maksimuma ulaşmış ve gaz çıkışı deney sonuna kadar devam etmiştir. COS gazı ise daha çok CO₂ ortamında tespit edilmiştir. COS oluşum profilinde 600°C civarında bir pik görülürken, gazlaşma reaksiyonu ile birlikte 750°C'den belirgin bir artış gözlemlenmiştir.



Şekil 17: Linyit II'in piroliz testleri sırasında açığa çıkan gazların oluşum profilleri

b. Yanma

Linyit II'nin dört farklı atmosferde gerçekleştirilen yakma testleri sonucunda elde edilen TGA ve DTG eğrileri Şekil 18'de gösterilmiştir.

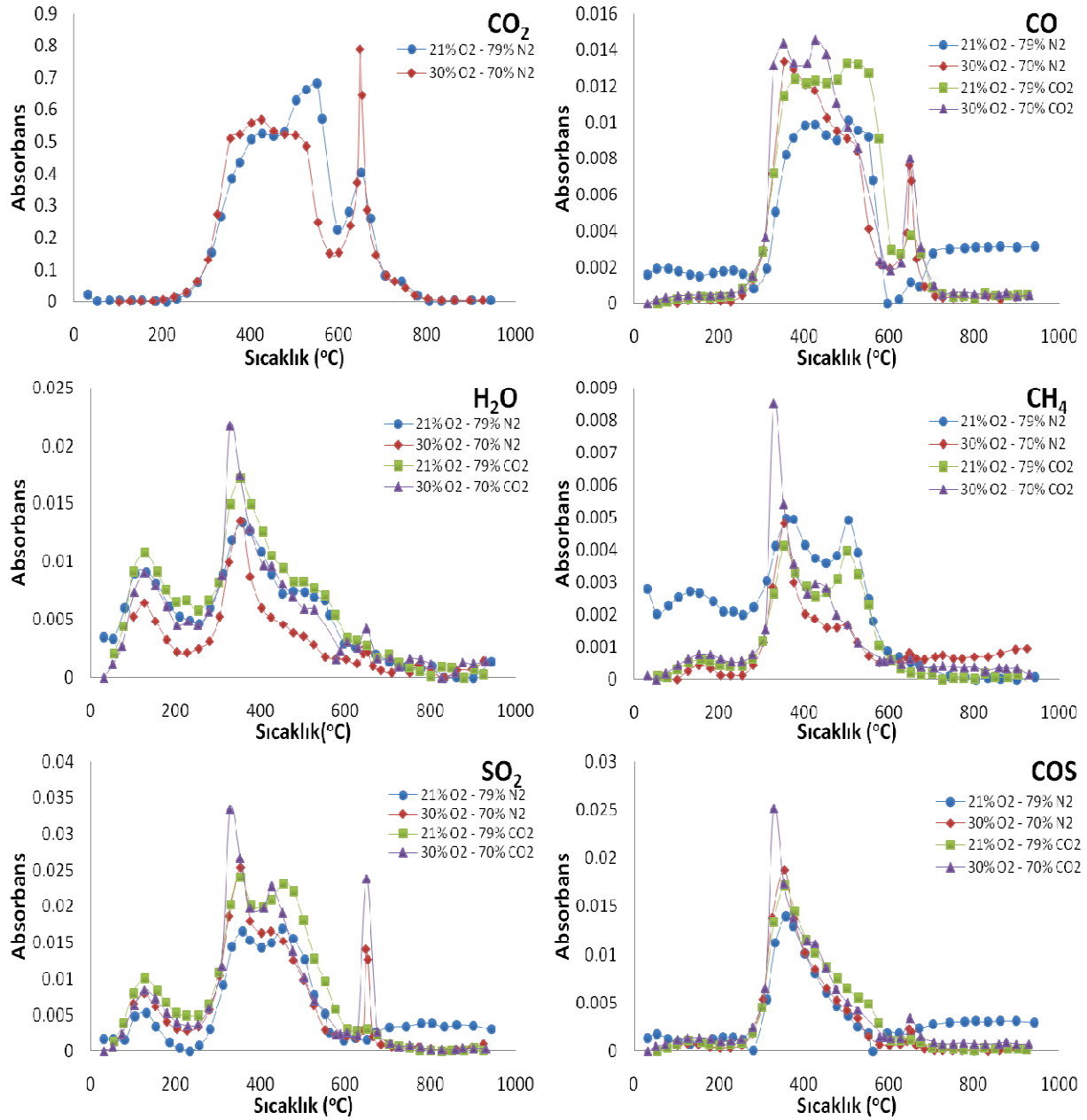


Şekil 18: Linyit II'nin yakma testlerinde elde edilen TGA ve DTG eğrileri

Yakma testleri sırasında elde edilen TGA grafiklerinden, aynı oksijen konsantrasyonuna sahip olan ortamlara ait kütle kaybı profillerinin oldukça benzer olduğu görülmektedir. Oksijen konsantrasyonunun artırılmasıyla eğrilerin düşük sıcaklıklara doğru diğer yakıtlara oranla daha az kaydığı görülmüştür. Oksijen konsantrasyonunun etkisi DTG eğrilerinde daha belirgindir. Elde edilen DTG eğrilerinde tüm ortamlarda dört adet pik görülmektedir. DTG profillerinin ilk 200°C'lik kısmında elde edilen pik, linyit II numunelerindeki nemin çıkışı sonucu oluşan kütle kaybını temsil etmektedir. Nem kaybindan sonra tüm ortamlarda numuneler 220°C civarında uçucu maddesini kaybetmeye başlamıştır. Uçucu madde miktarı oldukça yüksek olan linyit II numunelerinin yakma testlerinde uçucu madde ve sabit karbonun yanması sonucu oluşan kütle kaybı DTG profillerinde farklı piklerle temsil edilmektedir. Bu durum uçucu madde içeriği yüksek olan kömür türlerinde sıkça görülen bir durumdur (CUMMING, 1989). DTG profillerinin son bölümünde 600°C'den sonra görülen pik ise kalsit dekompozisyonundan ileri gelmektedir. DTG profillerinden elde edilen piklerin maksimum sıcaklık ve kütle kayıp hızları Tablo 5'te gösterilmiştir. Yüksek uçucu madde içeriği nedeniyle yakma testleri sırasında uçucu madde pikinin sabit karbonun

yanmasına ait olan pikten daha yüksek olduğu tüm ortamlarda görölmüştür. Oxy-fuel koşullarında uçucu madde pikinin aksine, sabit karbona ait olan kütle kayıp hızının daha düşük olduğu görölmüştür. Oksijen konsantrasyonunun artmasıyla bütün piklere ait kütle kayıp hızlarının belirgin bir şekilde arttığı ve bu piklere karşılık gelen maksimum sıcaklıkların ve tam yanma sıcaklığının düştüğü görölmüştür.

FTIR analizi sonucunda elde edilen grafikler Şekil 19'da gösterilmektedir. CO₂ oluşumu 200°C'de başlamıştır. Havada ve oksijence zengin havada gerçekleştirilen yakma testlerinde uçucu maddenin yanması, sabit karbonun yanması ve kalsitin dekompozisyonu sonucu açığa çıkan CO₂'in oluşum aşamaları elde edilen profillerde ayrı ayrı görölmektedir. CO oluşumu 200-600°C ve 600-800°C olmak üzere iki aşamada gerçekleşmiştir. Su buharı oluşumunda tüm ortamlarda benzer profiller elde edilmiştir. CH₄ oluşumu 300 ile 600°C aralığında görölmüş ve aynı oksijen konsantrasyonuna sahip ortamlarda benzer oluşum profilleri gözlemlenmiştir. Uçucu madde ve sabit karbonun yanması sonucu oluşan SO₂ gazı, oluşum profilinde ayrı pikler halinde görölmektedir. Oksijence zengin yanma koşullarında 650°C civarında keskin bir pik daha görölmüştür. COS oluşumu ise tüm ortamlarda 300-600°C aralığında görölmüştür.



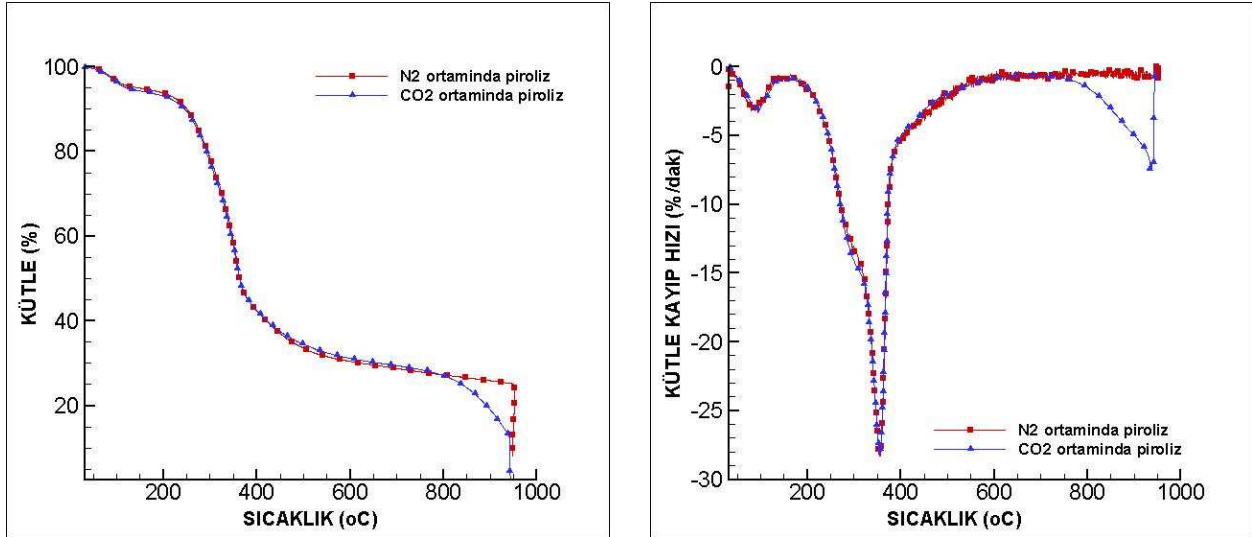
Şekil 19: Linyit II'in yakma testleri sırasında açığa çıkan gazların oluşum profilleri

3.2.5 Prina

Prina (zeytin artığı) zeytinyağı fabrikalarının bir artığı olup, Akdeniz ülkelerinde görülen önemli bir biyokütle çeşididir. Katı atık olarak elde edilen pirina uçucu madde ve oksijen oranı oldukça yüksek ve kül miktarı düşük bir yakittir.

a. Piroliz

Prinanın N_2 ve CO_2 ortamlarında gerçekleştirilen piroliz testlerinde elde edilen TGA ve DTG grafikleri Şekil 20'de gösterilmektedir. Her iki grafikten elde edilen piroliz ve yanma parametreleri Tablo 6'da özetlenmiştir.



Şekil 20: Prinanın piroliz testlerinde elde edilen TGA ve DTG eğrileri

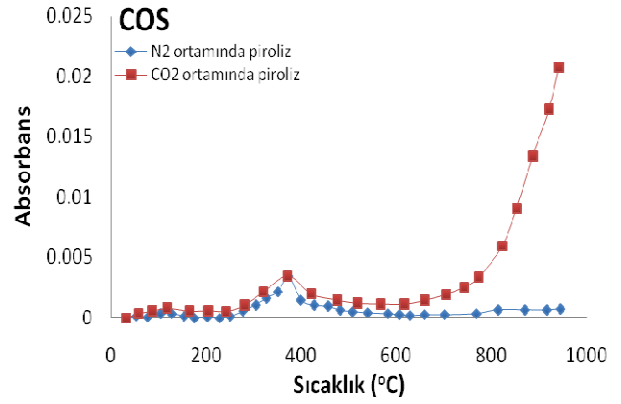
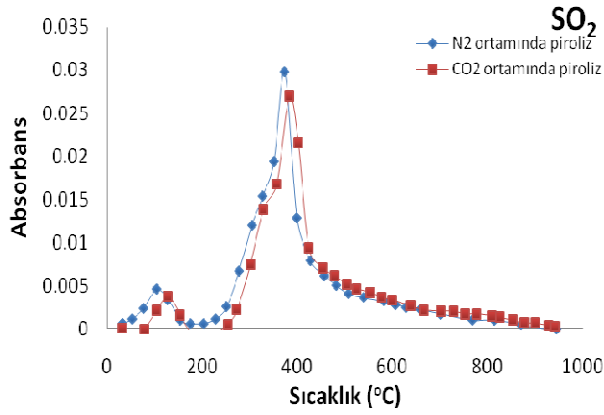
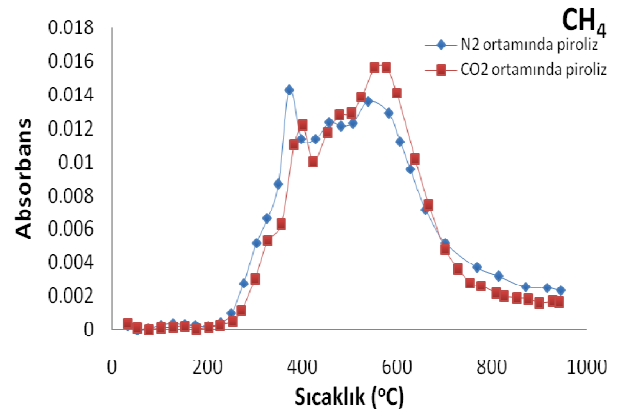
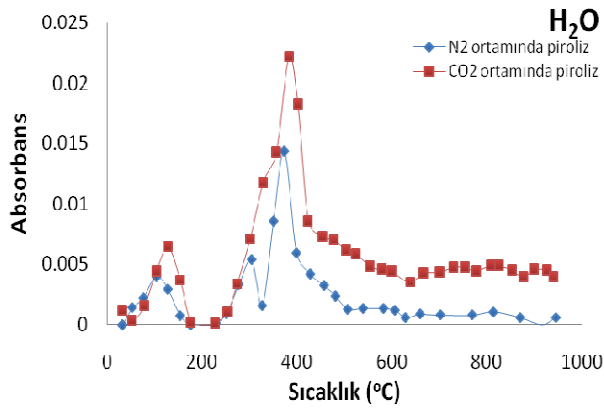
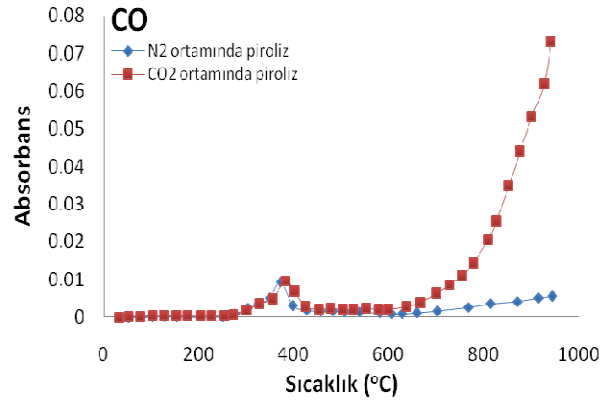
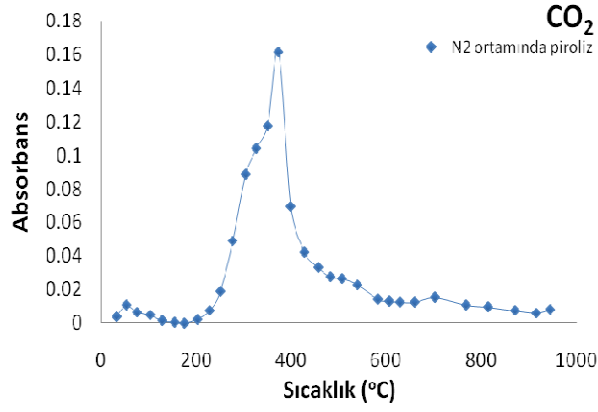
Biyokütlenin pirolizi sonucunda elde edilen kütle kaybı profillerinde 750°C'ye kadar olan kısımda N_2 ve CO_2 ortamlarında benzer davranışlar gözlemlenmiştir. Ancak 750°C'den sonra CO_2 ortamında kütle kaybı N_2 ortamına oranla belirgin bir şekilde artmıştır. DTG eğrilerinde ilk 200°C aralığında oluşan pik nem kaybını temsil ederken, 200-600°C aralığında görülen pik uçucu madde kaybını göstermektedir. Prina kütle kaybına 180°C civarında başlamış, 350°C civarında hemiseliloz ve seliloz dekompozisyonunu temsil eden bir pik görülmüştür. Kütle kaybı 400°C civarında lignin dekompozisyonuyla devam etmiştir. % 75 gibi yüksek bir oranda uçucu madde içeren prinanın pirolizinde görülen ana pikin kütle kaybı hızı değeri

28 %/dak olarak bulunmuştur. Bu değer uçucu madde içeriği daha düşük olan diğer yakıtlarla karşılaştırıldığında oldukça yüksek bir değerdir. CO₂ ortamında elde edilen DTG profilinin son kısmında bulunan pik diğer yakıtlarda da görüldüğü gibi kömür-CO₂ gazlaşma reaksiyonundan ileri gelmektedir.

Tablo 6: Prinanın piroliz ve yanma özellikleri

	N₂ ortamında piroliz	CO₂ ortamında piroliz	21% O₂ - 79% N₂	30% O₂ - 70% N₂	21% O₂ - 79% CO₂	30% O₂ - 70% CO₂
T_{in} (°C)	183.1	175.6	183.9	186.9	174.6	179.8
T_{maks.-1} (°C)	355.5	354.9	308.9	304.3	309.7	311.2
T_{maks.-2} (°C)	-	934.4	405.3	390.9	435.8	413.2
T_b (°C)	-	-	567.7	526.6	579.9	544.3
(dm/dt)_{maks.-1} (%/dak)	28.4	28.3	48.4	58.9	43.7	53.2
(dm/dt)_{maks.-2} (%/dak)	-	7.5	14.4	20.5	10.6	15.9
T_{ig} (°C)	-	-	258.8	258.5	229.5	264.1
950°C'ye kadar olan kütle kaybı (%)	75.0	87.0	95.6	95.8	96.9	95.7

FTIR analizinde tespit edilen gazların sıcaklığa bağlı olarak çizilen oluşum profilleri Şekil 21'de gösterilmiştir. Buna göre CO₂ azot ortamında 200°C'de oluşmaya başlamış, 600°C civarında son bulmuştur ve tespit edilen diğer gazlara oranla oldukça yüksek bir absorban değerine sahiptir. CO oluşumu öncelikle 400°C civarında tespit edilmiş ancak gazlaşma reaksiyonundan ötürü CO₂ ortamında 800°C'den sonra belirgin bir şekilde artış göstermiştir. Su buharı oluşumu nem çıkışından sonra 200-600°C aralığında, yoğun olarak 400°C civarında görülmüştür. 200-800°C aralığında tespit edilen metan gazının oluşum profilinde 300 ve 600°C civarında ise iki pik görülmüştür. SO₂ oluşumu 400°C civarında maksimum değerine ulaşmıştır ve her iki piroliz ortamında da benzer oluşum trendleri sergilenmiştir. COS oluşumu, CO gazına bağlı olarak CO₂ ortamında 800°C'den sonra artış gösterirken, azot ortamında ihmal edilebilecek seviyelerde tespit edilmiştir.

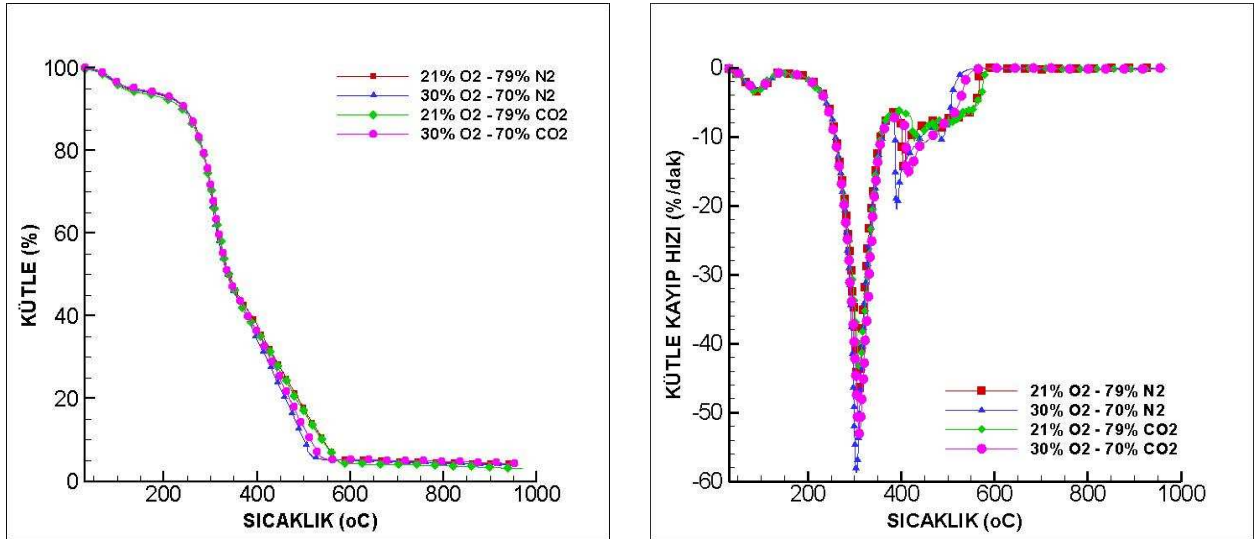


Şekil 21: Prininin piroliz testleri sırasında açığa çıkan gazların oluşum profilleri

b. Yanma

Prinanın yakma testlerinde elde edilen kütle kayıp profilleri Şekil 22’de gösterilmektedir. Hava ve oxy-fuel ortamında elde edilen TGA eğrileri çakışırken, oksijen konsantrasyonunun arttırılmasıyla TGA eğrilerinin düşük sıcaklıklara doğru biraz kaydığı görülmüştür. Ancak bu fark uçucu madde oranı düşük olan yakıtlara oranla daha küçüktür. Prinanın yakma testlerinde elde edilen DTG eğrilerinde toplamda üç adet pik görülmektedir. İlk 200oC sıcaklık aralığında bulunan pik nem çıkışını göstermektedir. 180-360oC aralığında görülen pik hemiseliloz ve seliloz çıkışı ve yanmasını temsil ederken, 360-600oC aralığında bulunan pik ise sabit karbonun yanması sonucu olan kütle kaybını göstermektedir. Elde edilen bu sonuçlar yapılan diğer çalışmalarda da teyit edilmiştir (GIL, 2010; CHOUCHEA, 2010; MUNIR, 2009).

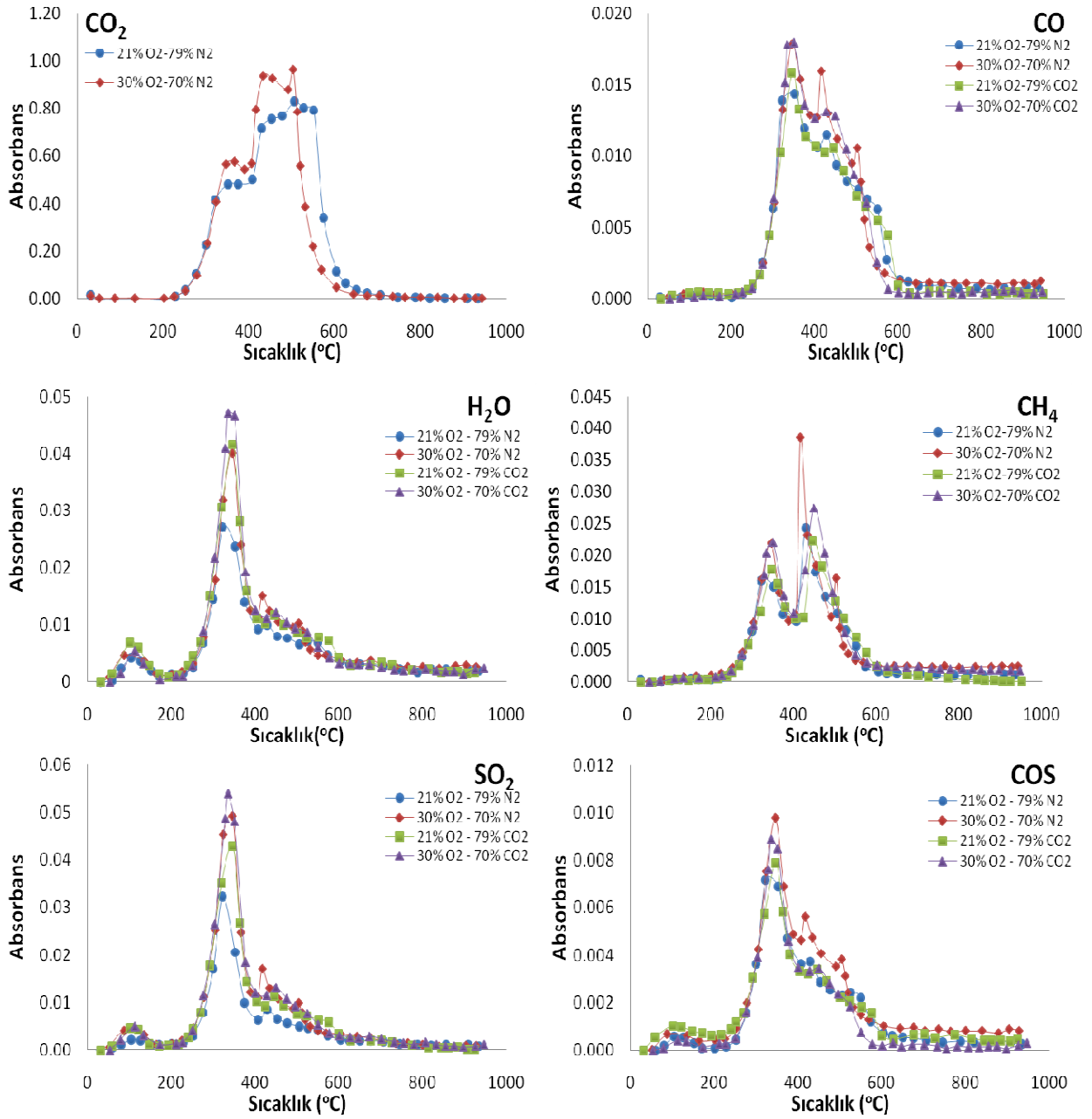
Hava ve oxy-fuel koşullarında yapılan testlerde elde edililen değerler karşılaştırıldığında, yüksek CO₂ konsantrasyonunun yanma prosesinde gecikmeye yol açtığı görülmüştür. Oxy-fuel koşullarında piklere karşılık gelen maksimum sıcaklık ve tam yanma sıcaklığı yükselirken, kütle kayıp hızının düştüğü görülmüştür (Tablo 6).



Şekil 22: Prinanın yakma testlerinde elde edilen TGA ve DTG eğrileri

FTIR analizi sonuçları Şekil 23’te özetlenmiştir. Elde edilen grafiklerde CO₂ gazının yanma süresince (200-600°C) uçucu madde ve sabit karbon yanmasını temsilen iki aşamalı olarak oluştuğu görülmüştür. Oksijence zengin koşullarda absorbands değerinin daha yüksek ve oluşumun hava ortamına göre daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştiği görülmektedir. CO ve H₂O gazları da benzer bir şekilde 200-

600°C aralığında tespit edilmiş ve oluşum profillerinin benzer trendler gösterdiği gözlemlenmiştir. Metan gazı oluşum profilinde uçucu maddenin ve sabit karbonun yanması sonucu açığa çıkan metan gazı ayrı ayrı görülmektedir. İlk pik 300°C civarında, ikinci pik ise 450°C civarında çıkmıştır. SO₂ ve COS oluşumunda 300°C civarında keskin bir pik görülmüş ve gazların oluşumu yanma süresince devam etmiştir. Tüm ortamlarda her iki gaz için de benzer trendler gözlemlenmiştir.



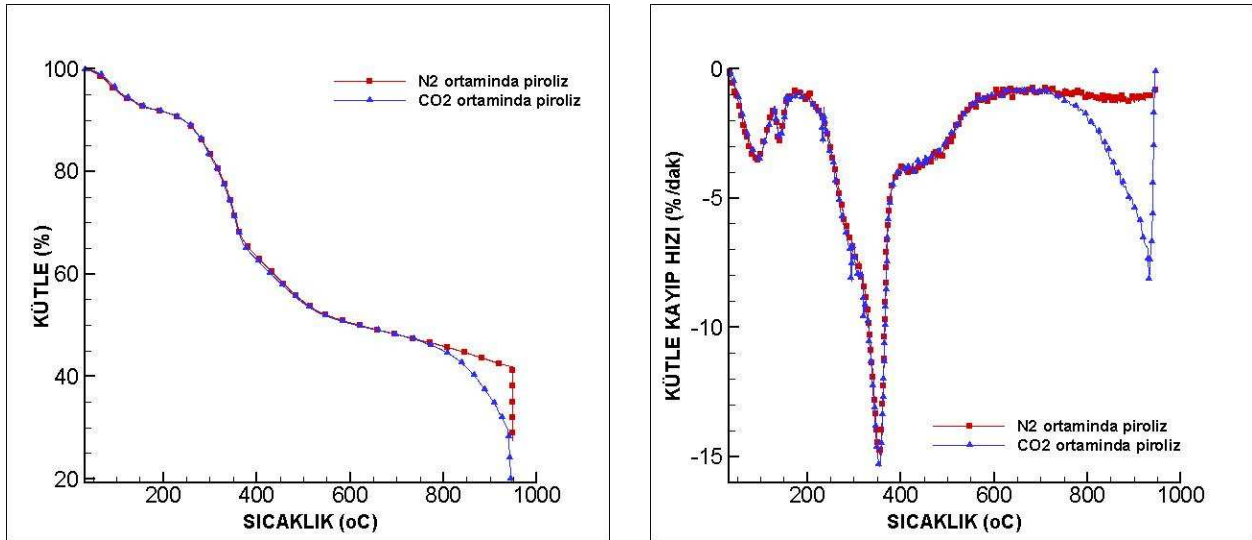
Şekil 23: Prininin yakma testleri sırasında açığa çıkan gazların oluşum profilleri

3.2.6 Karışım

Biyokütlenin yanma sistemlerinde tek başına kullanılması genellikle kirlenme ve korozyon gibi bazı işletme sorunlarına yol açmaktadır. Bu nedenle biyokütlenin genellikle başka bir kömür ile karıştırılarak kullanılması tercih edilmektedir. Bu kapsamda biyokütle-kömür karışımlarının piroliz ve yanma özelliklerinin incelenmesi için yapılan çalışmada prina, linyit I ile % 50 oranında karıştırılmış ve gerekli testler yapılmıştır.

a. Piroliz

%50 oranında prina içeren linyit I-prina karışımının N_2 ve CO_2 ortamında gerçekleştirilen piroliz testleri sonucunda elde edilen TGA ve DTG eğrileri Şekil 24'te gösterilmiştir. Elde edilen grafiklerde diğer yakıtlarda da gözlemlendiği üzere, yüksek sıcaklıklara kadar TGA ve DTG eğrileri her iki ortamda da benzer davranışlar sergilemiştir. $750^\circ C$ 'den sonra ise kömürün CO_2 ile oluşturduğu gazlaşma reaksiyonu sebebiyle N_2 ortamının aksine CO_2 ortamında ekstra kütle kaybı gerçekleşmiştir.



Şekil 24: Karışımın piroliz testlerinde elde edilen TGA ve DTG eğrileri

TGA ve DTG eğrileri kullanılarak tespit edilen piroliz ve yanma özellikleri ise Tablo 7'de özetlenmiştir. Karışımı oluşturan yakıtların etkileşime girip girmediklerini araştırmak amacıyla karışımın teorik TGA ve DTG eğrileri kullanılır. Bu teorik eğriler karışım kuralı kullanılarak hesaplanır. Bu kurala

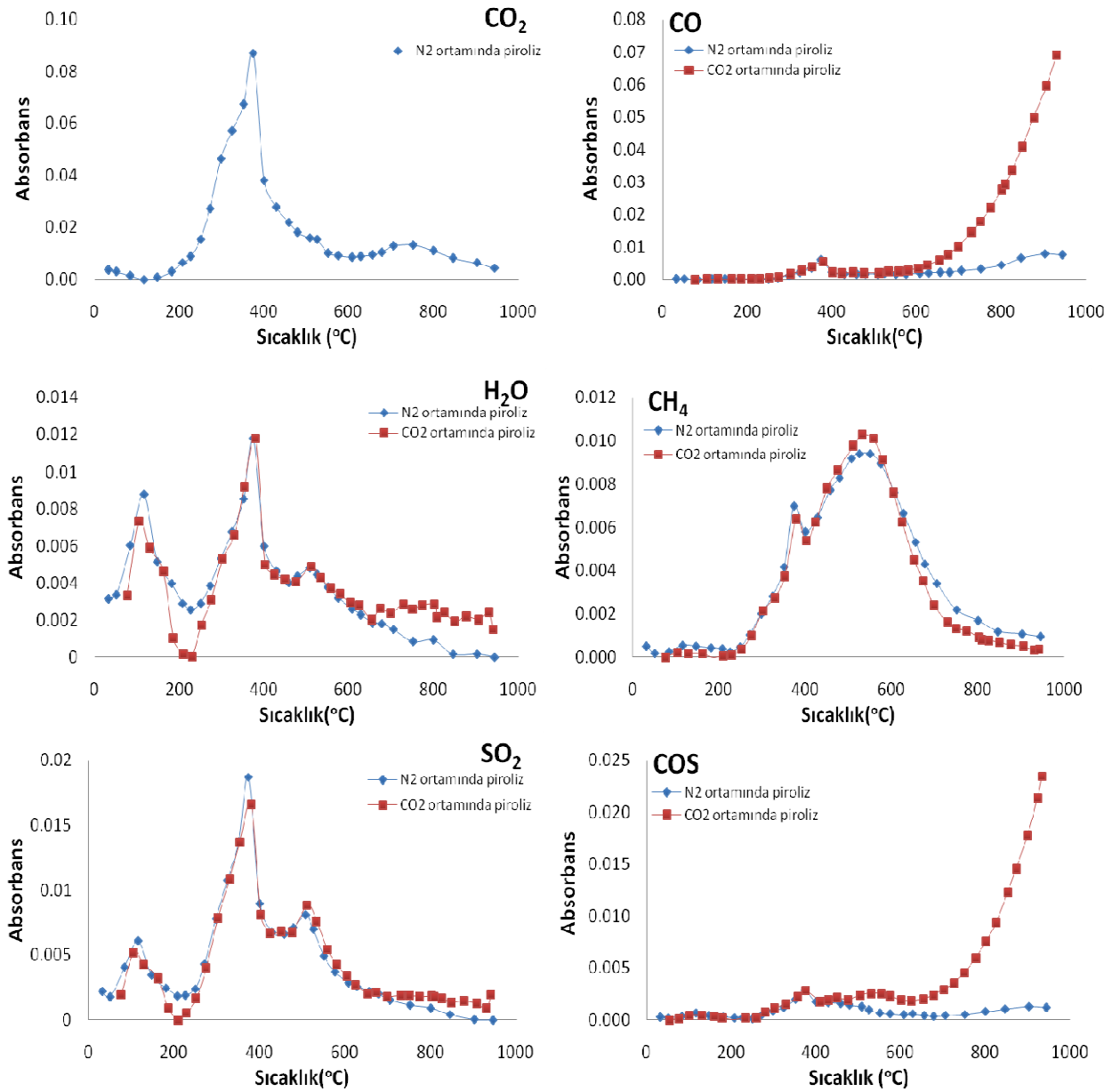
göre karışımı oluşturan yakıtların bireysel olarak elde edilen deneysel değerleri, karışımdaki oranları ile çarpılarak toplanır ve bu değerlerle teorik TGA ve DTG eğrileri oluşturulur. Bu teorik eğrilerden tespit edilen piroliz ve yanma parametreleri, karışımın deneysel olarak bulunan sonuçlarına yakın bulunursa etkileşim olmadığı sonucu çıkarılır. Değerlerin birbirlerinden oldukça farklı olması durumunda karışımı oluşturan yakıtların piroliz ya da yanma sırasında etkileşime girdiğini göstermektedir (VAMVUKA, 2003; OSORIO, 2008; HAYKIRI-ACMA, 2010). Tablo 7’de aynı zamanda karışım kuralı yardımıyla hesaplanan teorik değerler de gösterilmektedir.

Yapılan piroliz testlerinde elde edilen deneysel ve teorik değerler karşılaştırıldığında her iki ortamda da elde edilen deneysel sonuçların (T_{in} , T_{maks} , dm/dt_{maks}) hesaplanan teorik değerlerle oldukça benzer olduğu görülmektedir. Bu durum linyit l’in ve prinin piroliz sırasında herhangi bir şekilde etkileşmediğini ve her iki yakıtın da bireysel davranışlarını sergilediklerini göstermiştir.

Tablo 7: Karışımın piroliz ve yanma özellikleri

	N ₂ ortamında piroliz	CO ₂ ortamında piroliz	21% O ₂ - 79% N ₂	30% O ₂ - 70% N ₂	21% O ₂ - 79% CO ₂	30% O ₂ - 70% CO ₂
Karışımın Deneysel Sonuçları						
T_{in} (°C)	196.0	187.8	188.8	187.6	183	180.8
$T_{maks.-1}$ (°C)	355.6	354.4	321.3	303.5	323.5	306.7
$T_{maks.-2}$ (°C)	-	932.1	-	-	-	-
T_b (°C)	-	-	567.8	544.1	587.2	553.7
$(dm/dt)_{maks.-1}$ (%/dak)	15.0	15.5	21.2	52.0	18.8	29.4
$(dm/dt)_{maks.-2}$ (%/dak)	-	8.5	-	-	-	-
T_{ig} (°C)	-	-	267.4	263.5	239.2	264.0
950°C'ye kadar olan kütle kaybı (%)	57.9	74.1	75.8	77.0	79.0	79.2
Karışımın Teorik Sonuçları						
T_{in} (°C)	184.7	189.9	186.9	185.2	188.8	188.5
$T_{maks.-1}$ (°C)	355.3	354.9	309.7	311.2	309.8	315.5
$T_{maks.-2}$ (°C)	-	934.9	405.9	391.2	438.8	413.5
T_b (°C)	-	-	567.0	527.2	576.8	543.5
$(dm/dt)_{maks.-1}$ (%/dak)	15.3	15.5	25.8	34.1	23.9	33.9
$(dm/dt)_{maks.-2}$ (%/dak)	-	6.2	12.5	15.3	10.2	13.2
T_{ig} (°C)	-	-	260.8	256.2	231.9	235.9
950°C'ye kadar olan kütle kaybı (%)	58.9	68.9	77.5	77.7	78.1	78.3

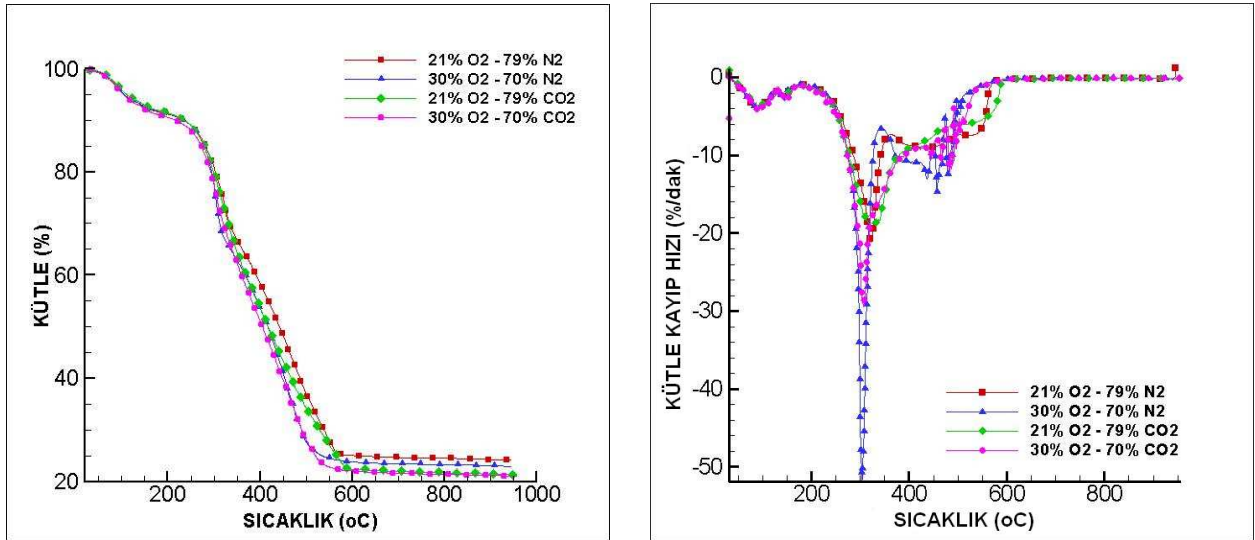
Linyit ve biyokütle karışımının piroliz testlerinde yapılan FTIR analizinde tespit edilen gazlar Şekil 25'te gösterilmiştir. CO₂ oluşumu genel olarak 200-600°C aralığında gerçekleşmiştir. 600-800°C aralığında ise linyitin uçucu maddesinin kısmi yanması sebebiyle düşük bir miktar CO₂ oluşumu gözlemlenmiştir. CO ve COS gazlarının oluşumu ise diğer durumlara benzer bir şekilde gazlaşma reaksiyonu nedeniyle 750°C'den CO₂ ortamında artış göstermiştir. H₂O, CH₄ ve SO₂ gazlarının oluşumu ise 200°C civarında başlamış ve deney süresince devam etmiştir. Her iki piroliz ortamında da bu üç gaz için benzer profiller elde edilmiştir.



Şekil 25: Karışımın piroliz testleri sırasında açığa çıkan gazların oluşum profilleri

b. Yanma

Karışımın yakma testlerinde elde edilen TGA ve DTG grafikleri Şekil 26'da gösterilmiştir. Elde edilen TGA grafiklerinde, eğrilerin genel olarak birbirlerine yakın davranışlar gösterdiği görülmektedir. Hava ve oxy-fuel ortamına ait TGA eğrilerinde farklılıklar görülürken, oksijence zengin koşullardaki TGA eğrilerinin neredeyse çakıştığı görülmüştür. Oksijen konsantrasyonunun artışıyla eğrilerin daha düşük sıcaklıklara doğru kaydığı görülmektedir. Yanma atmosferlerinin yanma prosesine etkisi DTG eğrilerinde daha net bir şekilde görülmektedir. Havada ve oxy-fuel ortamlarında yapılan yakma testlerinde elde edilen DTG eğrisinde kütle kaybının üç aşamada gerçekleştiği görülmüştür. 200-360°C sıcaklık aralığında görülen pik prinanın uçucu maddesinin yanmasını göstermektedir. İkinci aşamada ise 430°C civarında görülen omuz genel olarak biyokütlenin sabit karbonunun ve linyitin uçucu maddesinin yanmasını temsil ederken, 500°C sonrasında görülen kütle kaybı ise linyitin sabit karbonun yanmasını göstermektedir. Oxy-fuel ortamında görülen daha düşük kütle kaybı hızı ve daha yüksek tam yanma sıcaklığı yanma prosesinde oluşan gecikmeyi göstermektedir. Oksijence zengin koşullarda elde edilen DTG eğrilerinde ise karakteristik sıcaklıkların düştüğü ve tam yanmanın daha düşük sıcaklıklarda ve zamanlarda gerçekleştiği görülmüştür.

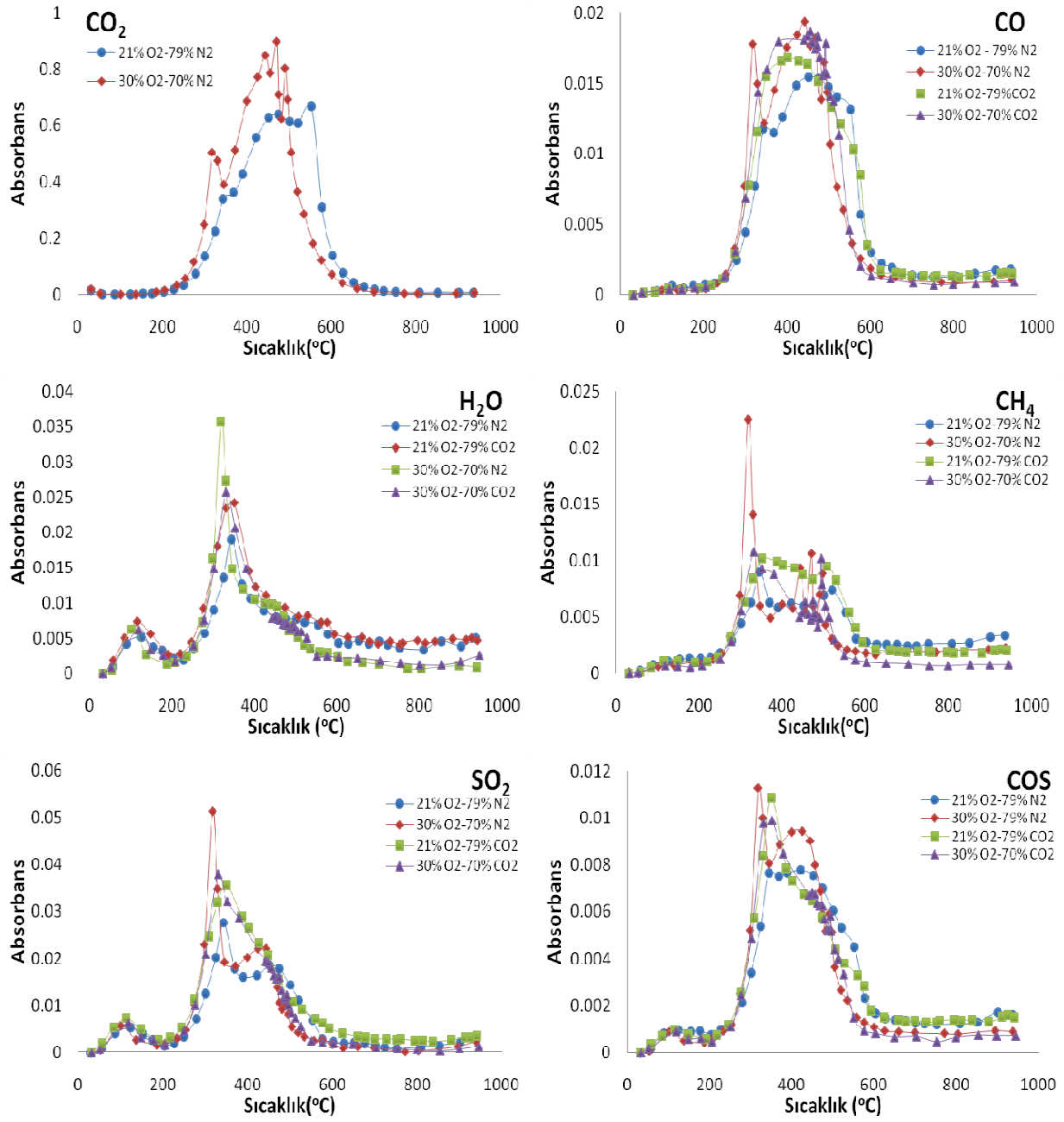


Şekil 26: Karışımın yakma testlerinde elde edilen TGA ve DTG eğrileri

Tablo 7'de gösterilen linyit – biyokütle karışımı için hesaplanan teorik değerlerle deneysel değerler karşılaştırıldığında, piroliz durumunun aksine değerler arasında belirgin farklılıklar olduğu

gözlemlenmiştir. Kütle kayıp hızları, maksimum sıcaklıklar, tutuşma sıcaklıkları ve tam yanma sıcaklıklarının beklenen değerlerden çok daha farklı olması, yanma sırasında linyitin ve biyokütlenin tüm ortamlarda etkileştiğini (sinerjik etki) göstermektedir.

FTIR analizinde tespit edilen gazların oluşum profilleri Şekil 27'de gösterilmiştir. CO₂ oluşumu hava ve oksijence zengin hava koşullarında 200-600°C aralığında görülmüştür. oksijence zengin koşullarda, oluşum daha düşük sıcaklıklarda görülmüş ve absorban değerleri daha yüksek bulunmuştur. CO ve SO₂ profillerinde hava ve oksijence zengin hava ortamında oluşumun 300 ile 450°C civarında olmak üzere iki aşamada gerçekleştiği görülmüştür. Ancak oxy-fuel koşullarında bu durum gözlemlenmemiş, oluşum profilinde tek pik görülmüştür. Su buharı oluşumu nem kaybından sonra 200-600°C aralığında, yoğunlukla 300°C civarında yani uçucu madde çıkışının gerçekleştiği aralıkta tüm ortamlarda tespit edilmiştir. 200-600°C aralığında tespit edilen metan gazının oluşum profillerinde yanma aşamaları ayrı ayrı görülmektedir.



Şekil 27: Karışımın yakma testleri sırasında açığa çıkan gazların oluşum profilleri

5. Sonuç

109M401 kodlu 1002 Hızlı Destek projesi kapsamında ithal kömür, petrokok, iki farklı çeşit linyit, prina ve linyit-prina karışımlarının hava ve oxy-fuel koşullarındaki piroliz ve yanma özellikleri TGA-FTIR birleşik sistemi kullanılarak incelenmiştir.

Tüm yakıtlar için piroliz testleri hava ve oxy-fuel koşullarının ana gazları olan azot ve karbondioksit ortamlarında gerçekleştirilmiştir. Buna göre, tüm yakıtların hem azot hem de karbondioksit ortamında elde edilen kütle kayıp profillerinde 700°C civarına kadar benzer davranışlar gözlemlenmiştir. Ancak karbondioksit ortamında 700°C'den sonra kömür-CO₂ gazlaşma reaksiyonu sebebiyle kütle kaybı devam etmiş ve profillerin bu aşamadan sonra farklılaştığı görülmüştür.

Yakıtların yakma testleri hava, oxy-fuel (21% O₂ – 79% CO₂), oksijence zengin hava (30% O₂ – 70% N₂) ve oksijence zengin oxy-fuel (30% O₂ – 70% CO₂) ortamları olmak üzere dört farklı atmosferde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara yanma atmosferindeki azot gazı, aynı hacimdeki karbondioksit gazıyla yer değiştirdiğinde, yanma süresince yakıtların kütle kayıp hızının bir miktar azaldığı ve yanmanın daha geç tamamlandığı görülmüştür. Bunun sebebi CO₂ gazının ısı kapasitesinin N₂ gazına oranla daha yüksek olmasıdır. Bu durum yakıtların yanmasını zorlaştırmış ve yanma prosesinde gecikmeye sebep olmuştur. Oksijen konstanrasyonunun aynı olduğu durumlarda elde edilen kütle kayıp profillerinin benzer olduğu gözlemlenmiştir. Ancak oksijen konsantrasyonunun arttırılmasının yanmaya olan etkisinin, N₂ gazının CO₂ ile yer değiştirmesine oranla daha belirgin farklılıklara yol açtığı görülmüştür. Oksijen konsantrasyonunun yanma atmosferinde arttırıldığı yanma profillerinin daha düşük sıcaklıklara doğru kaydığı görülmüştür. Yakıtların maksimum kütle kayıp hızları artmış ve bu noktaya denk gelen maksimum sıcaklıklar düşmüştür. Yüksek oksijen konsantasyonu sayesinde tam yanmaya daha düşük sıcaklıklarda ve daha kısa sürede ulaşılmıştır.

Yakıtların piroliz ve yakma testleri sırasında açığa çıkan gazlar ve bu gazların oluşum profilleri FTIR cihazı yardımı ile tespit edilmiştir. Yapılan çalışmada analizler sırasında CO₂, CO, H₂O, CH₄, SO₂ ve COS gazları tespit edilmiş ve belirtilen gazların oluşum profilleri ilgili sıcaklıklarda verdikleri absorpsiyon değerleri kullanılarak elde edilmiştir. Tüm yakıtlar için piroliz testlerinde 700°C ve sonrasında

karbondioksit ortamında gerekleŒen CO₂-kömür gazlaŒma reaksiyonundan ötürü CO ve COS gazlarının oluŒumunun belirgin bir Œekilde arttığı gzlemlenmiŒtir. Yakma testlerinde yakıtların yapısına göre farklı oluŒum profilleri elde edilmiŒtir. Yanma sırasında tespit edilen gazların yüksek oksijen konsantrasyonuna sahip ortamlarda daha dŒk sıcaklıklarda oluŒtuđu söylenebilir.

Yapılan alıŒmada rapor edilen sonuçlar, karbondioksit gazının baca gazından ayrıŒtırılması için son yıllarda ne çıkan önemli bir yöntem olan oxy-fuel teknolojisinin eŒitli yakıtlara uygulanması durumunda yakıtların piroliz ve yanma karakterlerini içermektedir. Bu sayede elde edilen sonuçlar, seçilen yakıtların farklı atmosferlerde sergiledikleri davranıŒların karıŒılaŒtırılabilmesine, belirtilen teknolojilerin mevcut santaller için uygulanması ya da yeni yakma sistemlerinin tasarımı durumunda yapılacak tasarım deđiŒikliklerin belirlenmesine ıŒık tutacaktır.

6. Referanslar

1. <http://www.bp.com/subsection.do?categoryId=9023763&contentId=7044548>
2. Buhre B. J. P., Elliot L. K., Sheng, R. P. ve Wall T. F., Oxy-fuel combustion technology for coal-fired power generation, *Progress in Energy and Combustion Science*, 31, 283-307, (2005)
3. Qingzhao Li, Changsui Zhao, Xiaoping Chen, Weifang Wu, Yingjie Li, Comparison of pulverized coal combustion in air and in O₂/CO₂ mixtures by thermo-gravimetric analysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85, 521-528, (2009)
4. Rantham, R. K., Elliot, L. K., Wall, T. F., Liu, Y., Moghtaderi. B., Differences in reactivity of pulverised coal in air (O₂/N₂) and oxy-fuel (O₂/CO₂) conditions, *Fuel Processing Technology*, 90, 6, 797-802, (2009)
5. Czakiert T, Nowak W., Kinetics of Coal Char Combustion under Oxygen-Enhanced Condition, *Proceedings of the European Combustion Meeting* (2009)
6. Bejarano, P. A., Levendis, Y. A., Single-coal-particle combustion in O₂/N₂ and O₂/CO₂ environments, *Combustion and Flame*, 153, 1-2, 270-287, (2008)
7. Chena, J. C., Liu Z. C., Huang J. S., Emission characteristics of coal combustion in different O₂/N₂, O₂/CO₂ and O₂/RFG atmosphere, *Journal of Hazardous Materials*, 142, 1-2, 266-271, (2007)
8. Arias B., Pevida C., Rubiera, F., Pis J.J. "Effect of biomass blending on coal ignition and burnout during oxyfuel combustion" , (2007)
9. Duan L., Zhao C., Zhou W., Qu C., Chen X. "Investigation on Coal Pyrolysis in CO₂ Atmosphere", *Energy and Fuels*, 23, 3826-3830, (2009)
10. Duan L., Zhao C., Zhou W., Qu C., Chen X. "Sulfur Evolution from Coal Combustion in O₂/CO₂ Mixture", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 86, 296-273, (2009)
11. Saravanan V., Aravind A., Jayanti S., "Burning Profile of High Ash Indian Coals in Oxy-Fuel Environment", *ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition IMECE2008-67185*, Boston, (2008)
12. Niu S. L., Lu M. C., Han K. H., Zhao J. L, "Thermogravimetric Analysis of Combustion Characteristics and Kinetic Parameters of Pulverized Coals in Oxy-fuel Atmosphere", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 98, 267-274, (2009)

13. Su S., Pohl J. H., Holcombe D., Hart J. A., Techniques to determine ignition, flame stability and burnout of blended coals in pf power station boilers, *Prog Energy Combust*, 27, 75-98, (2001)
14. Jia L., Anthony E. J., Lau I., Wang J., Study of coal and coke ignition in fluidized beds, *Fuel*, 85635-642, (2006)
15. Morgan P. A, Robertson S. D., Unsworth J. F., Combustion studies by thermogravimetric analysis: 1. Coal oxidation, *Fuel*, 65 1546-1551, (1986)
16. Borman G. L., Ragland K. W., *Combustion Engineering*, Mcgrow Hill, Singapore, (1998), Pp: 52
17. Bassilakis R., Zhao Y., Solomon P. R., Serio M. A., Sulfur and nitrogen evolution in the Argonne coals. Experiment and modelling, *Energy Fuel*, 7, 710-720, (1993)
18. Singh D., Croiset E., Douglas P. L., Douglas M. A., Techno-economic study of CO₂ capture from an existing coal-fired power plant: MEA scrubbing vs. O₂/CO₂ recycle combustion, *Energy Convers Manage*, 44 3073-3091, (2003)
19. Wall T., Liu Y., Spero C., Elliot L., Khare S., Rantham R., Zeenathal F., Moghtaderi B., Buhre B., Sheng C., Gupta R., Yamada T., Makino K., Yu J., An overview on oxyfuel coal combustion—State of the art research and technology development, *Chemical Engineering Research and Design*, 87, 1003–1016, (2009)
20. Toftegaard M. B., Brix J., Jensen P. A., Glarborg P., Jensen A. D., Oxy-fuel combustion of solid fuels, *Prog Energy Combust*, 36, 581-625, (2010)
21. Tan Y., Croiset E., Douglas M. A., Thambimuthu K. V., Combustion characteristics of coal in a mixture of oxygen and recycled flue gas, *Fuel* 85, 507-51, (2006)
22. Liu H., Zailani R., Gibbs B., Comparisons of pulverized coal combustion in air and in mixtures of O₂/CO₂, *Fuel* 84, 833-840, (2005)
23. Vamvuka D., Kakaras E., Kastanaki E., Grammelis P., Pyrolysis characteristics and kinetics of biomass residuals mixtures with lignite, *Fuel*, 82, 1949-1960, (2003)
24. Cumming J. W., A DTG combustion study on anthracitic and other coal chars, *Thermochim Acta*, 155 151-161, (1989)
25. Osorio E., Ghiggi M. L. F., Vilela A. C. F., Kalkreuth W. D., A. G. Borrego, Non-isothermal combustion behaviour, of coal blends in thermobalance as see by optical microscopy, *Thermochim Acta* 475, 1-7, (2008)
26. Haykiri-Acma H., Yaman S., Interaction between biomass and different rank coals during co-pyrolysis, *Renew Energ* 35, 288-292, (2010)

27. Gil M. V., Casal D., Pevida C., Pis J. J., Ruberia F., Thermal behaviour and kinetics of coal/biomass blends during co-combustion, *Bioresource Technol*, 101, 5601-5608, (2010)
28. Chouchenea A., Jeguirima M., Khiarib B., Zagroubac F., Trouvea G., Thermal degradation of olive solid waste: Influence of particle size and oxygen concentration, *Resour Conserv Recy*, 54, 271–277, (2010)
29. Munir S., Daood S. S., Nimmo W., Cunliffe A. M., Gibbs B. M., Thermal analysis and devolatilization kinetics of cotton stalk, sugar cane bagasse and shea meal under nitrogen and air atmospheres, *Bioresour Technol.*, 100, 1413-1418, (2009)

**TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU**

Proje No: 109M401
Proje Başlığı: Oksijence Zengin Hava ve CO₂ Ortamında Çeşitli Yakıtların Yanma Özelliklerinin İncelenmesi
Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar: Prof. Dr. Nevin SELÇUK, Nur Sena Yüzbaşı
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: -
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 01.11.2009 – 01.11.2010
Öz (en çok 70 kelime) 109M401 kodlu proje kapsamında; ithal kömür, petrokok, iki farklı çeşit yerli linyit ve prinanın (zeytin artığı), azot ve karbondioksit ortamında piroliz; hava, oxy-fuel (21% O ₂ – 79% CO ₂), oksijence zengin hava (30% O ₂ – 70% N ₂) ve oksijence zengin oxy-fuel (30% O ₂ – 70% CO ₂) ortamlarında, yanma özellikleri incelenmiştir. Deneyle Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvar'ında TGA-FTIR birleşik sistemi kullanılarak yapılmıştır.
Anahtar Kelimeler: oxy-fuel, oksijence zengin ortamda yanma, TGA-FTIR, kömür, linyit, biyokütle
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu mu? Evet <input type="checkbox"/> Gerekli Değil <input checked="" type="checkbox"/> <small>Fikri Ürün Bildirim Formu'nun tesliminden sonra 3 ay içerisinde patent başvurusu yapılmalıdır.</small>
Projeden Yapılan Yayınlar: Selcuk N., Yuzbasi N. S., Combustion Behaviour of Turkish Lignite in O₂/N₂ and O₂/CO₂ Mixtures by using TGA-FTIR, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, doi:10.1016/j.jaap.2010.11.003

Accepted Manuscript

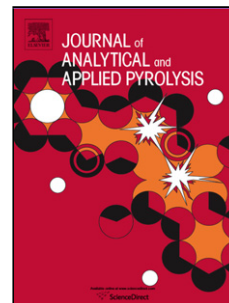
Title: Combustion Behaviour of Turkish Lignite in O₂/N₂ and O₂/CO₂ Mixtures by using TGA-FTIR

Authors: Nevin Selcuk, Nur Sena Yuzbasi

PII: S0165-2370(10)00158-0
DOI: doi:10.1016/j.jaap.2010.11.003
Reference: JAAP 2504

To appear in: *J. Anal. Appl. Pyrolysis*

Received date: 25-9-2010
Revised date: 30-10-2010
Accepted date: 9-11-2010



Please cite this article as: N. Selcuk, N.S. Yuzbasi, Combustion Behaviour of Turkish Lignite in O₂/N₂ and O₂/CO₂ Mixtures by using TGA-FTIR, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* (2010), doi:10.1016/j.jaap.2010.11.003

This is a PDF file of an unedited manuscript that has been accepted for publication. As a service to our customers we are providing this early version of the manuscript. The manuscript will undergo copyediting, typesetting, and review of the resulting proof before it is published in its final form. Please note that during the production process errors may be discovered which could affect the content, and all legal disclaimers that apply to the journal pertain.

Combustion Behaviour of Turkish Lignite in O₂/N₂ and O₂/CO₂ Mixtures by using TGA-FTIR

Abstract

The pyrolysis and combustion behaviour of a low calorific value Turkish lignite with high sulphur and ash content in air and oxy-fuel conditions were investigated by using non-isothermal thermo-gravimetric method (TGA) coupled with Fourier-transform infrared (FTIR) spectrometer. Pyrolysis tests were carried out in nitrogen and carbon dioxide environments which are the main diluting gases of air and oxy-fuel environment, respectively. Pyrolysis results show that weight loss profiles are almost the same up to a temperature of 720°C in these two environments, indicating that CO₂ behaves as an inert gas in this temperature range. However, further weight loss takes place in CO₂ atmosphere at higher temperatures due to CO₂-char gasification reaction. Combustion experiments were carried out in four different atmospheres; air, oxygen-enriched air environment (30% O₂ – 70% N₂), oxy-fuel environment (21% O₂ – 79% CO₂) and oxygen-enriched oxy-fuel environment (30% O₂ – 70% CO₂). Combustion experiments reveal that replacing nitrogen in the gas mixture by the same concentration of CO₂ does not affect the combustion process significantly but only leads to slight delay in combustion. Overall comparison of derivative thermogravimetry (DTG) profiles shows that oxygen content in the combustion environment is the most effective parameter irrespective of the diluting gas. As O₂ concentration increases profiles shift through lower temperature zone, peak and burnout temperatures decrease, weight loss rate increases and complete combustion is achieved at lower temperatures and shorter times. During pyrolysis and combustion tests gaseous products CO₂, CO, H₂O, CH₄, SO₂ and COS in flue gas were identified and analyzed by using FTIR. Results indicate that higher CO and COS formation take place during pyrolysis due to gasification reaction. Gaseous species evolution trends in combustion tests are found to be almost identical in oxygen enriched conditions independent of the diluting gas.

Keywords: oxy-fuel combustion, lignite, TGA-FTIR, oxygen-enriched combustion

1. Introduction

Today, demand for electric power continues to increase due to population growth, technological and economical development. With 826 billion tones of proved coal reserves, coal combustion has an important role in energy production worldwide [1]. Growing concern about greenhouse gas emissions and their potential impact on climate change necessitate investigation of alternative technologies for reduction of CO₂ emissions from coal fired power plants. Conventional technologies for removing CO₂ from the stack gas in the existing coal fired power plants are expensive since CO₂ is diluted (typically about 14% by volume on a dry basis) [2]. The cost of gas separation can be reduced by increasing the concentration of CO₂ in the flue gas. Oxy-fuel combustion technology is suggested as one of new promising technologies for capturing CO₂ from power plants. This technology is based on burning coal in a mixture of oxygen and recycled flue gas (RFG) leading to CO₂ concentrations greater than 95% in the exhaust gas. Recycled flue gas is used to control flame temperature and supply the volume of missing N₂. Oxy-fuel combustion technology for coal-fired power generation has been briefly described and reviewed in detail recently [3-5]. Oxy-fuel combustion is found to differ from air combustion in combustion characteristics such as burning stability, char burnout, gas temperature profiles and heat transfer due to differences in gas properties between CO₂ and N₂, the main diluting gases in oxy-fuel and air, respectively. Previous studies on oxy-fuel combustion mainly revealed that similar temperature profiles with air case are achieved at higher oxygen concentrations, around 30% in the combustion environment, as the higher heat capacity of CO₂ causes delay in combustion process [2-7].

Non-isothermal thermo-gravimetric analysis (TGA) technique is a rapid, inexpensive and simple method that has been widely used in studying the pyrolysis and combustion behaviour of coal and evaluating the relative burning properties of coal samples. There exists a considerable number of studies carried out for the investigation of combustion behaviour high rank coals in oxy-fuel environment by TGA [8-13]. However, an investigation of oxy-fuel combustion characteristics of indigenous lignites by TGA-FTIR technique is not available to date. Therefore, pyrolysis and combustion behaviours of an indigenous lignite with low calorific value, high ash and sulphur contents are studied in air and oxy-fuel conditions by using a TGA-FTIR combined system.

2. Experimental

2.1 Sample

A typical low quality indigenous lignite from Çan town of Çanakkale province in Turkey was used in pyrolysis and combustion tests. Proximate analysis of the Çan lignite was performed by using LECO TGA-701. Ultimate analysis was carried out with LECO CHNS-932. Calorific values of the fuels are measured by using AC-500 bomb calorimeter. Analyses were performed according to ASTM standards. The Jeol JSM-6400 scanning electron microscope (SEM) configured with a Noran energy dispersive spectrometer (EDS) was utilised for determination of ash composition. Proximate, ultimate and ash analyses of Çan lignite together with its calorific value are briefly summarized in Table 1. As can be seen from the table, Çan lignite can be characterized by its low calorific value, high ash content (~25%) and high total sulphur content (~4%).

2.2 Experimental Setup and Method

In the present work TGA/DTG were used to determine pyrolysis and combustion characteristics of lignite samples. TGA system was coupled with FTIR spectrometer for determination of evolved gases during pyrolysis and combustion experiments. Fig. 1 shows a schematic diagram of the experimental setup consisting of Perkin Elmer Pyris STA 6000 thermo-gravimetric analyzer, Spectrum 1 FTIR spectrometer and a mass flow controller (MFC) for each gaseous species. TGA and FTIR were connected by a heated line with a temperature of 270°C in order to prevent the condensation of gases. FTIR spectra were collected with 4 cm⁻¹ resolution, in the range of 4000-700 cm⁻¹ IR absorption band.

About 12 mg of coal sample with particle size less than 100µm was held initially at room temperature for 1 min and then heated with a heating rate of 40°C/min from room temperature up to 950°C during each experiment. In pyrolysis tests, samples were held at 950°C for an additional 60 mins. The required combustion environments were formed by mixing two gases in the desired ratio by using two different mass flow controllers in order to regulate the flow rates of the gases. The total gas flow was set to 70ml/min for pyrolysis and 45 ml/min for combustion experiments.

Pyrolysis tests were carried out under nitrogen and carbon dioxide atmospheres which are the diluting gases of air and oxy-fuel environments, respectively. Four combustion tests were performed in air environment to investigate the effect of combustion environment on burning process of lignite sample. The base case was considered as lignite combustion in air environment. In oxygen-enriched air case the sample is burned in 30% O₂ – 70% N₂ atmosphere. In oxy-fuel combustion tests, the volume of N₂ used in the base case was replaced with an equal volume of CO₂. In the last case, combustion of lignite sample was investigated in oxygen-enriched oxy-fuel environment, that is, in 30% O₂ – 70% CO₂ atmosphere.

TGA and DTG profiles obtained during pyrolysis and combustion experiments were used to determine some characteristic parameters such as initial decomposition temperature (T_{in}), peak temperature (T_{max}), ignition temperature (T_{ig}) and burnout temperature (T_b). T_{in} represents the initiation of weight loss and is defined as the temperature at which the rate of weight loss reaches 1%/min after initial moisture loss peak in DTG profile [22]. T_{max} is the point at which maximum reaction rate occurs. Different from initial decomposition temperature, ignition temperature T_{ig} is defined as the temperature at which coal starts burning. It is taken as the temperature at which the weight loss curves in the oxidation and pyrolysis experiments diverge [20]. The last characteristic temperature considered is burnout temperature which represents the temperature where sample oxidation is completed. It is taken as the point immediately before reaction ceases when the rate of weight loss is 1%/min [21].

A linear relation between spectral absorbance at a given wavenumber and concentration of gaseous components is given by Beer's Law. In this study, the points of absorbance at a certain wavenumber are plotted against temperature in order to obtain a formation profile for each evolved gas observed in the spectra during experiments. The IR wavenumbers of CO₂, CO, H₂O, CH₄, SO₂ and COS are 2360, 2112, 1540, 3016, 1340 and 2042 cm⁻¹, respectively. Formation profiles of NO_x related species such as NO and NO₂ are not reported due to overlap of their absorption bands with the characteristic absorption bands of water in the range of 3900-3500 and 1900-1350 cm⁻¹.

3. Results and Discussion

3.1 Pyrolysis tests of lignite in CO₂ and N₂ environments

3.1.1 TGA/DTG Results of Pyrolysis Tests

Pyrolysis as the preliminary process of coal combustion plays a crucial role in determining flame stability, ignition, and product distributions [14]. The possible impacts of different gases on pyrolysis process necessitate the investigation of devolatilization behaviour of coal in both N_2 and CO_2 environments. In nitrogen and carbon dioxide atmospheres, devolatilization of coals may differentiate in volatile composition, volatile yield and possible CO_2 – char reaction at high temperature range. TGA and DTG profiles of pyrolysis tests are shown in Fig. 2 and Fig. 3, respectively.

As can be seen from figures, pyrolysis behaviour of lignite samples in N_2 and CO_2 atmosphere is observed to be very similar up to around $720^\circ C$ which indicates that CO_2 behaves as an inert atmosphere until a certain temperature. After moisture release in the first $200^\circ C$ temperature zone, pyrolysis continues with the release of volatile matter content in the range of $200-750^\circ C$. In $250-490^\circ C$ temperature interval, it is known that primary pyrolysis takes place which includes the release of larger fraction of volatiles, mainly light species and gases; CO_2 , light aliphatic gases, CH_4 and H_2O . Tar and hydrocarbons evolve between $490-640^\circ C$. During secondary pyrolysis additional gas formation such as CH_4 , CO and H_2 from ring condensation are mainly observed [14, 15]. In CO_2 atmosphere, the maximum weight loss rate is found to be slightly lower with higher corresponding temperature (T_{max}) than the ones in nitrogen atmosphere which could be due to the effect of higher heat capacity of CO_2 . The major difference in pyrolysis of lignite samples in these two different atmospheres is observed after $720^\circ C$ with the separation of TGA profiles. In $700-950^\circ C$ temperature range, additional peaks are displayed in both DTG profiles as shown in Fig. 3. In nitrogen atmosphere, a small peak appearing after $700^\circ C$ is attributed to partial burning of combustible matter at high temperatures by using inherent oxygen (almost 10% in Çan lignite) in lignite sample. This is also confirmed with the FTIR results which show a significant increase in CO_2 formation after $700^\circ C$ as presented in Fig. 4. On the other hand, the sharp peak observed in DTG profile of pyrolysis in CO_2 environment can be attributed to char- CO_2 gasification reaction as also confirmed by higher total weight loss in CO_2 atmosphere as shown in Table 2 and by other studies [8,9,12].

3.1.2 FTIR Results of Pyrolysis Tests

Formation profiles of evolved gases including CO_2 , CO , H_2O , CH_4 , SO_2 and COS during pyrolysis in N_2 and CO_2 environments are shown in Fig. 4. In both environments, H_2O is detected in the first $200^\circ C$ due to moisture release and also in the temperature range of $400-600^\circ C$. In nitrogen environment, CO_2 release starts after $150^\circ C$ and continues up to $550^\circ C$. Additional peak appears in CO_2 and CO formation curves due to burning of combustible matter in N_2 environment after $750^\circ C$ as explained in previous section. In the case of pyrolysis in CO_2 environment, significant amount of CO is evolved from char – CO_2 gasification reaction. Formation of CO in CO_2 environment is found to be the major contributor to the evolved gases with its highest absorbance intensity at high temperature zone. Evolution of CO continues with a distinctive increase after $600^\circ C$ in CO_2 environment. On the other hand, in N_2 environment, negligible amount of CO is formed due to partial burning of combustible matter. Methane release starts at $300^\circ C$ and continues till the end of the pyrolysis tests with a maximum release around $500^\circ C$, in both environments. Similar trends are observed in evolution of CH_4 during devolatilization. In pyrolysis of high sulphur content lignite, SO_2 and COS release are noted. Similar SO_2 formation profiles are obtained in both environments in the temperature range of $250 - 625^\circ C$, with two main peaks. Similar trends indicate that SO_2 formation does not depend on the pyrolysis environment. The other

sulphur containing gas COS is formed by reaction of pyrite or sulphur formed during pyrite decomposition with CO [12, 16]. COS formation is observed to increase significantly with the initiation of gasification reaction in CO₂ environment. Higher CO concentration in pyrolysis environment leads to the formation of COS in CO₂ atmosphere, in contrast to N₂ atmosphere.

3.2 Combustion tests of lignite in O₂/N₂ and O₂/CO₂ environments

3.2.1 TGA/DTG Results of Combustion Tests

Combustion tests of lignite were carried out in air, oxygen-enriched air (30% O₂ – 70% N₂), oxy-fuel environment (21% O₂ – 79% CO₂), and oxygen-enriched oxy-fuel environment (30% O₂ – 70% CO₂) and their TGA/DTG curves are shown in Fig. 5-6. Results obtained from combustion profiles show clear differences in the combustion characteristics as summarized in Table 3.

Comparison of TGA curves in Fig. 5 indicates that the effect of oxygen concentration is more significant than that of the diluting gas (N₂ or CO₂) on the combustion profiles. While combustion in O₂/N₂ and O₂/CO₂ mixtures with identical oxygen concentrations results in only slight differences in combustion characteristics of lignite, elevated oxygen levels in combustion environment shift the weight loss curves to lower temperature zone. First step of the weight loss accounts for the moisture release in the first 200°C temperature range and the corresponding weight loss due to moisture release is found approximately 10% for all cases. The second step represents the weight loss due to devolatilization and char burning. Total weight loss of samples is found to be almost the same in all combustion cases.

Fig. 6 demonstrates comparison between DTG curves of combustion in different atmospheres. First peak within 200°C and the second peak within the temperature range 225-600°C represent moisture release and devolatilization and char burning, respectively. In air firing case, devolatilization and char burning steps are not discretely separated; however, the shoulder around 370°C can be attributed to volatile release. In oxy-fuel case the DTG profile of the lignite sample differs from the air-firing case with a small peak indicating the volatile matter release and a shoulder in 370-570°C temperature interval indicating char burning which takes place within the same temperature interval in both cases. In oxygen-enriched conditions (30% O₂ – 70% N₂ and 30% O₂ – 70% CO₂) the DTG profiles are similar with distinct volatile release peaks and characteristic temperatures as shown in Table 3. The similarity in DTG profiles obtained at the same oxygen concentration levels but with different diluting gas environments is an expected result. In TGA technique combustion temperature of the sample is controlled by electrical heating and sample temperature is not affected by combustion environment. Therefore, different heat capacities of diluting gases in combustion environment has no significant effect on combustion in contrast to practical tests as also confirmed in other studies [9,10,13]. Slightly higher burnout temperature in the CO₂ environment is indicative of slightly delayed combustion.

Effect of higher oxygen concentration on the combustion process is investigated with the tests under 30% O₂ – 70% N₂ and 30% O₂ – 70% CO₂ environments. Similar trends in the early stage of the process (up to 250°C) in both environments reveal that initiation of the combustion process is not affected by oxygen concentration level. But at higher temperatures, more significant differences are displayed in DTG curves. In oxygen-enriched conditions, weight loss steps including volatile matter release and char burning are separately displayed in the DTG profile. In oxygen-enriched conditions a sharper peak that is observed in 250 – 400°C temperature interval with a weight loss of 24%, is attributed to volatile matter release since weight loss value is in accordance with the one determined in pyrolysis conditions.

Sharper peak is observed to continue with a distinctive shoulder up to 500°C as represented in Fig. 6. In some studies it was demonstrated that the force of the fusion layer around solid particles is reduced by the presence of oxygen [17,18]. This situation also results in faster release of volatiles depending on the nature of solid particles and experimental conditions. High volatile matter content of lignite and the ease with which it is released, result in the formation of a sharper preliminary peak previously observed in low rank coals [19]. The shoulder following the peak is considered to account for weight loss due to burning of char in the sample. Increase in the oxygen concentration causes a shift of the burning profile to the lower temperature zone. Effect of oxygen concentration on characteristic temperatures is very clear. Characteristic temperatures including T_{ig} , T_{max} and T_b are found to be lower in oxygen-enriched conditions. Moreover at higher O_2 concentrations complete combustion is achieved at lower temperatures and shorter times.

3.2.2 FTIR Results of Combustion Tests

Fig.7 displays formation profiles of gases evolved in different combustion environments. Gaseous species evolved during combustion tests were found to be CO_2 , CO , H_2O , CH_4 , SO_2 and COS . As can be seen from the figure, the same specie evolve in different combustion environments.

H_2O formation profiles show that moisture is released first in all combustion environments with further release in the temperature range of 200°C to 550°C. The major contributor to the evolved gases is found to be CO_2 with its higher absorbance intensity. The formation profile of CO_2 in oxygen-enriched air atmosphere shifts to lower temperature zone as elevated oxygen levels lead to faster burning and earlier release of CO_2 . CO formation profiles display similar trends in identical oxygen concentration levels while increase in oxygen level results in lower peak temperature. Methane evolution mainly takes place in the temperature range of 250-550°C. In oxygen-enriched conditions, maximum release is observed around 350°C which corresponds to the peak in DTG profile of volatile matter. In the case of sulphur containing gases, SO_2 and COS appear in the FTIR spectra. Trend of SO_2 evolution in FTIR spectra are found to be in accordance with the DTG curves. SO_2 release starts around 200°C and displays different formation profiles depending on the combustion environment. Maximum release takes place at about 500°C in air- and oxy-firing cases and 350°C in oxygen-enriched firing conditions. COS formation is observed in all combustion tests in the temperature range of 200-550°C with sharper peaks in oxygen-enriched conditions.

4. Conclusions

Pyrolysis and combustion characteristics of a typical indigenous lignite is investigated in air and oxy-fuel conditions by using a combined TGA-FTIR system. In pyrolysis tests, similar profiles are observed up to 720°C in N_2 and CO_2 environments. However, at high temperature zone, further weight loss is observed due to CO_2 -char gasification reaction in CO_2 atmosphere. Combustion tests were carried out in O_2/N_2 and O_2/CO_2 mixtures with oxygen concentrations of 21% and 30%. Results indicate that combustion in O_2/CO_2 environment is delayed to a small extent compared with that in O_2/N_2 environment at the same oxygen concentration. It is important to note that higher oxygen content in the combustion environment is the dominant factor affecting the combustion rather than the diluting gas. As oxygen concentration increases, DTG profiles shift to lower temperature zone, combustion rate increases and burnout time gets shorter. CO_2 , CO , H_2O , CH_4 , SO_2 and COS are clearly identified in the FTIR spectra. Significant amount of CO due to char – CO_2 gasification

reaction and consecutively COS is evolved in CO₂ atmosphere. In combustion, formation profiles displayed similar trends in oxygen-enriched conditions regardless of diluting gas in combustion environment. The current results add to previous literature data pyrolysis and combustion behaviour of indigenous lignite in air and oxy-fuel conditions.

Acknowledgements

Financial support of TUBITAK through 109M401 project is gratefully acknowledged. The authors also wish to express their gratitude to Central Laboratory of the Middle East Technical University for the support provided during the TGA-FTIR tests and to Prof. Dr. Necati Ozkan for the valuable discussions.

References

1. www.bp.com, BP Statistical Review of World Energy, September 2010
2. D. Singh, E. Croiset, P. L. Douglas, M. A. Douglas, Techno-economic study of CO₂ capture from an existing coal-fired power plant: MEA scrubbing vs. O₂/CO₂ recycle combustion, *Energy Convers Manage*, 44 (2003) 3073-3091
3. B. J. P. Buhre, L. K. Elliott, C. D. Sheng, R. P. Gupta, T. F. Wall, Oxy-fuel combustion technology for coal-fired power generation, *Prog Energ Combust*, 31 (2005) 283-307
4. T. Wall, Y. Liu, C. Spero, L. Elliot, S. Khare, R. Rantham, F. Zeenathal, B. Moghtaderi, B. Buhre, C. Sheng, R. Gupta, T. Yamada, K. Makino, J. Yu, An overview on oxyfuel coal combustion—State of the art research and technology development, *Chemical Engineering Research and Design*, 87 (2009) 1003–1016
5. M. B. Toftegaard, J. Brix, P. A. Jensen, P. Glarborg, A. D. Jensen, Oxy-fuel combustion of solid fuels, *Prog Energ Combust*, 36 (2010), 581-625
6. Y. Tan, E. Croiset, M. A. Douglas, K. V. Thambimuthu, Combustion characteristics of coal in a mixture of oxygen and recycled flue gas, *Fuel* 85 (2006) 507-512
7. H. Liu, R. Zailani, B. Gibbs, Comparisons of pulverized coal combustion in air and in mixtures of O₂/CO₂, *Fuel* 84 (2005) 833-840
8. Q. Li, C. Zhao, X. Chen, W. Wu, Y. Li, Comparison of pulverized coal combustion in air and in O₂/CO₂ mixtures by thermo-gravimetric analysis, *J Anal Appl Pyrol*, 85 (2009) 521-528
9. R. K. Ranthnam, L. K. Elliot, T. F. Wall, Y. Liu, B. Moghtaderi, Differences in reactivity of pulverised coal in air (O₂/N₂) and oxy-fuel (O₂/CO₂) conditions, *Fuel Process Technol*, 90 (2009) 797-802
10. H. Liu, Combustion of Coal Chars in O₂/CO₂ and O₂/N₂ Mixtures: A Comparative Study with Non-isothermal Thermogravimetric Analyzer (TGA) Tests, *Energ Fuels*, 3 (2009) 4278-4285
11. L. Duan, C. Zhao, W. Zhou, C. Liang, X. Chen, Sulfur evolution from coal combustion in O₂/CO₂ mixture, *J Anal Appl Pyrol*, 86 (2009) 269-273
12. L. Duan, C. Zhao, W. Zhou, C. Qu, Z. Chen, Investigation on Coal Pyrolysis in CO₂ Atmosphere, *Energ Fuel*, 23 (2009) 3826-3830
13. C. R. Bozzuto, N. ya Nsakala, D. G. Sloan, R. MacWhinnie, J. L. Marion, Engineering Feasibility and Economics of CO₂ Capture on an Existing Coal Fired Power Plant Report, VOLUME II., Alstom Power Inc., June 2001

14. J. Yu, J. A. Lucas, T. F. Wall, Formation of the structure of chars during devolatilization of pulverized coal and its thermoproperties: A review, *Prog Energy Combust*, 33 (2007) 135-170
15. D. Vamvuka, E. Kakaras, E. Kastanaki, P. Grammelis, Pyrolysis characteristics and kinetics of biomass residuals mixtures with lignite, *Fuel*, 82 (2003) 1949-1960
16. R. Bassilakis, Y. Zhao, P. R. Solomon, M. A. Serio, Sulfur and nitrogen evolution in the Argonne coals. Experiment and modelling, *Energ Fuel*, 7 (1993), 710-720
17. G. H. Liu, X. Q. Ma, Z. Yu, Experimental and kinetic modeling of oxygen-enriched air combustion of municipal solid waste, *Waste Manage*, 29 (2009) 792-796
18. M. X. Fang, D. K. Shen, Y. X. Li, C. J. Yu, Z. Y. Luo, K. F. Cen, Kinetic study on pyrolysis and combustion of wood under different oxygen concentrations by using TG-FTIR analysis, *J Anal Appl Pyrol*, 77 (2006) 22-27
19. J. W. Cumming, A DTG combustion study on anthracitic and other coal chars, *Thermochim Acta*, 155 (1989) 151-161
20. L. Jia, E. J. Anthony, I. Lau, J. Wang, Study of coal and coke ignition in fluidized beds, *Fuel*, 85 (2006) 635-642
21. P. A. Morgan, S. D. Robertson, J. F. Unsworth, Combustion studies by thermogravimetric analysis: 1. Coal oxidation, *Fuel*, 65 (1986) 1546-1551
22. S. Su, J. H. Pohl, D. Holcombe, J. A. Hart, Techniques to determine ignition, flame stability and burnout of blended coals in pf power station boilers, *Prog Energy Combust*, 27 (2001) 75-98

Table 1: Proximate, Ultimate and Ash analysis of Çan Lignite

Ultimate Analysis (As received, % by wt.)				Proximate Analysis (As received, % by wt.)				
C	37.31			Moisture	16.35			
H	3.3			Ash	28.78			
O	10.02			Volatile Matter	29.79			
N	0.91			Fixed Carbon	25.08			
S_{Combustible}	3.33							
Ash	28.78			LHV (MJ/kg)	9.89			
Total Moisture	16.35							
S_{Total}	3.49							
Ash Analysis (% by wt.)								
SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	CaO	MgO	Na₂O	K₂O	SO₃	TiO₂
43.13	18.2	15.78	7.63	0.48	2.0	0.63	11.08	1.07

Table 2: Pyrolysis characteristics of Çan lignite in N₂ and CO₂

	Pyrolysis in N ₂	Pyrolysis in CO ₂
T_{in} (°C)	230.8	216.7
T_{max} (°C)	482.9	481.0
(dm/dt)_{max} (%/min)	3.6	3.2
Total Weight loss up to 950°C	41.0	50.3

Accepted Manuscript

Table 3: Combustion characteristics of Çan lignite in different atmospheres

	21% O ₂ - 79% N ₂	30% O ₂ - 70% N ₂	21% O ₂ - 79% CO ₂	30% O ₂ - 70% CO ₂
T_{in} (°C)	224.0	226.1	225.8	202.8
T_{max} (°C)	426.2	314.5	347.1	317.2
T_{ig} (°C)	297.1	265.3	308.8	264.1
T_b (°C)	546.8	530.0	550.0	535.6
(dm/dt)_{max} (%/min)	11.0	20.5	12.3	19.0
Total Weight loss up to 950°C	59.2	59.3	59.6	61.2

Figure Captions

Figure 1: Schematic diagram of the experimental setup

Figure 2: TGA profile of Çan lignite during pyrolysis in N₂ and CO₂ atmospheres

Figure 3: DTG profile of Çan lignite during pyrolysis in N₂ and CO₂ atmospheres

Figure 4: Formation profiles of evolved gases during pyrolysis tests

Figure 5: TGA profile of Çan lignite in different combustion atmospheres

Figure 6: DTG profile of Çan lignite in different combustion atmospheres

Figure 7: Formation profiles of evolved gases during combustion tests

Figure 1

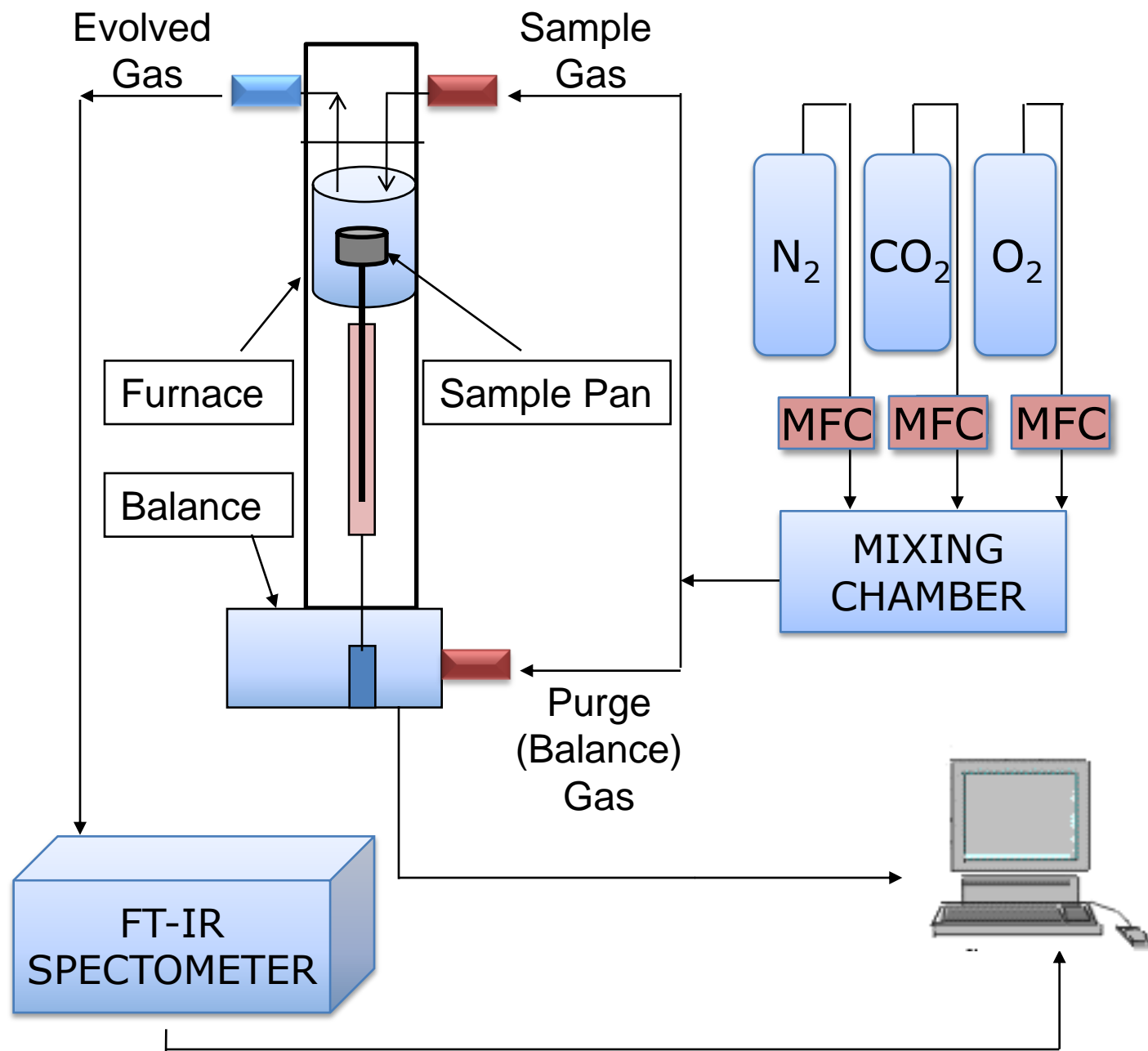


Figure 2

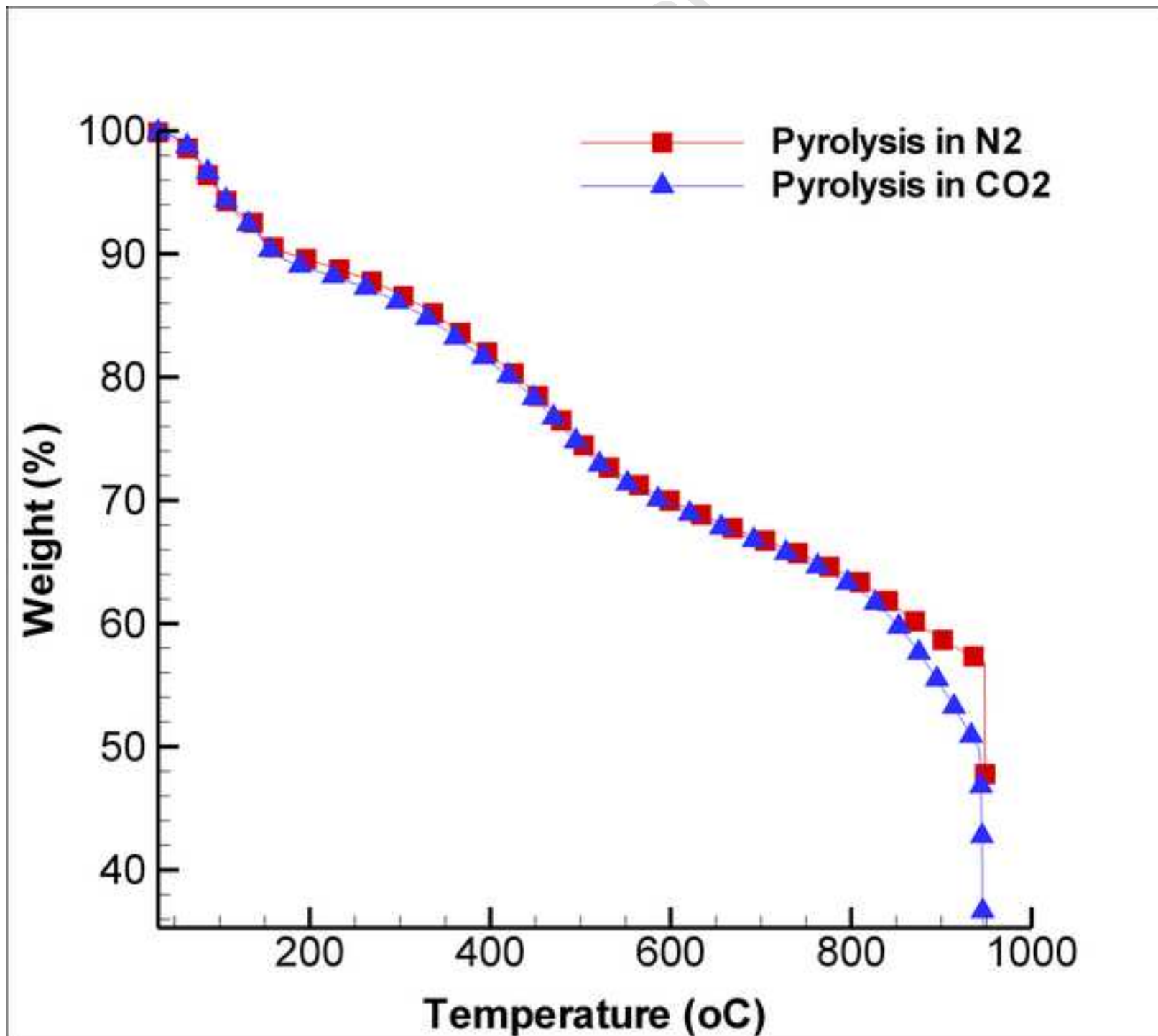
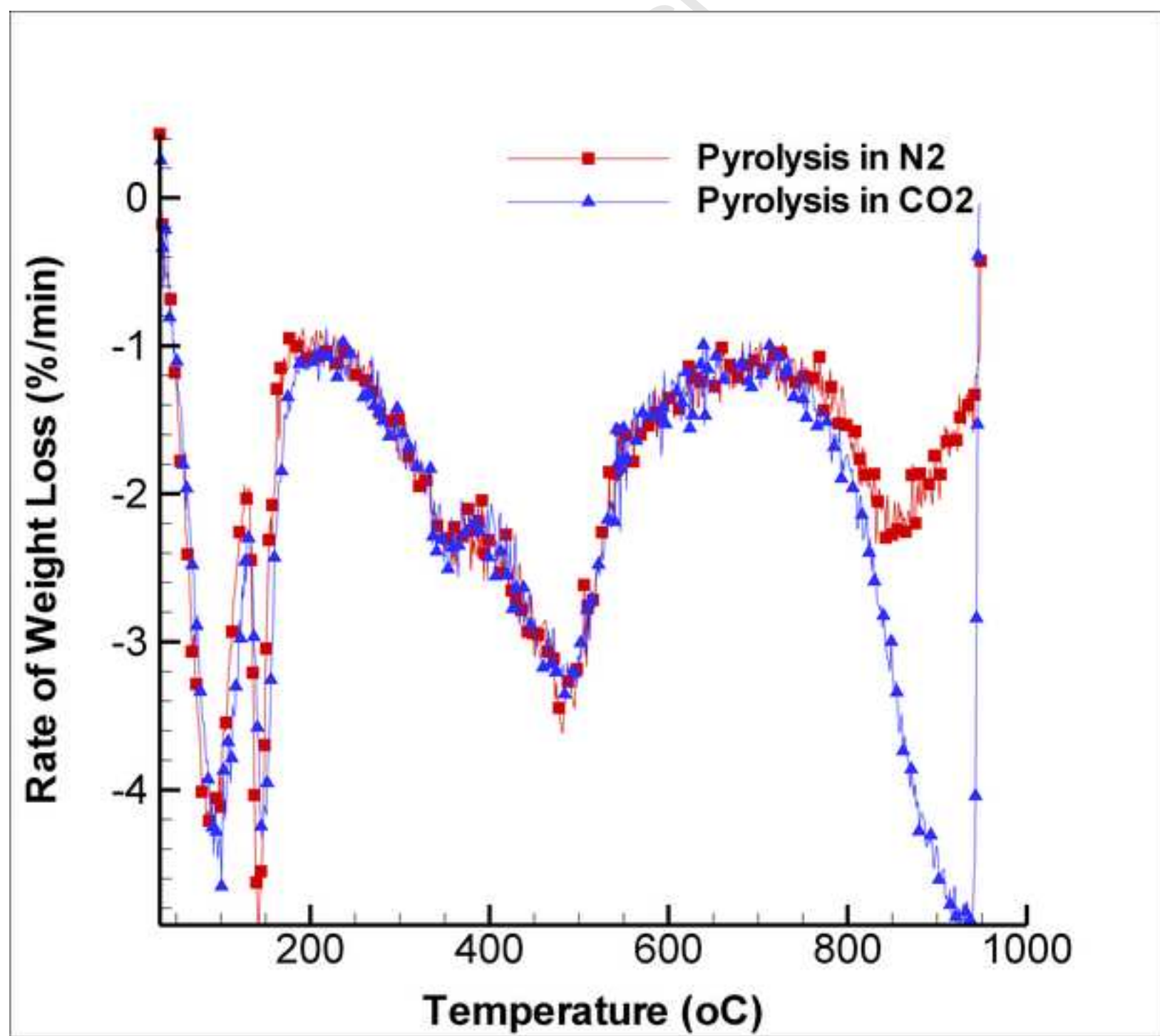


Figure 3



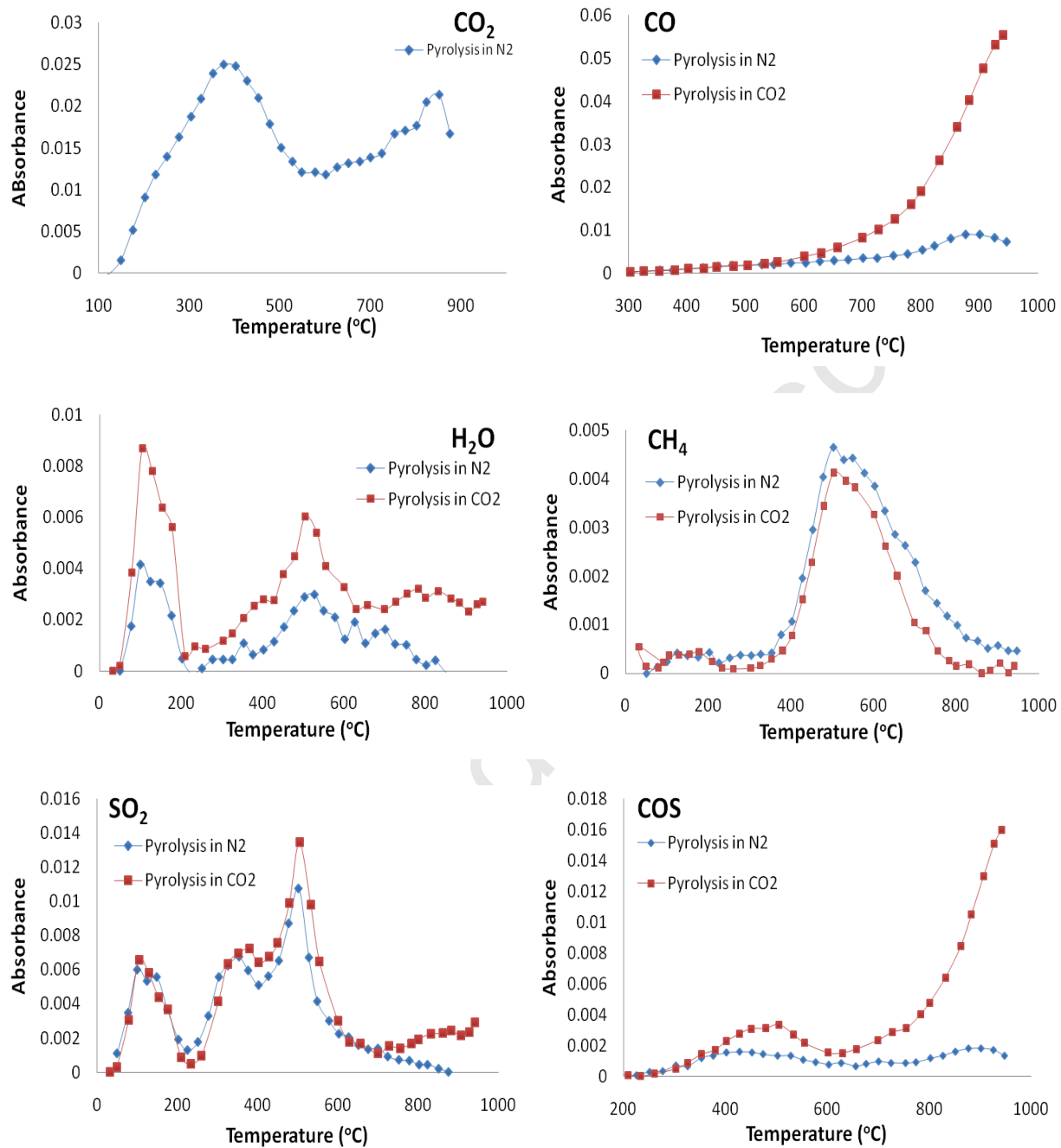


Figure 5

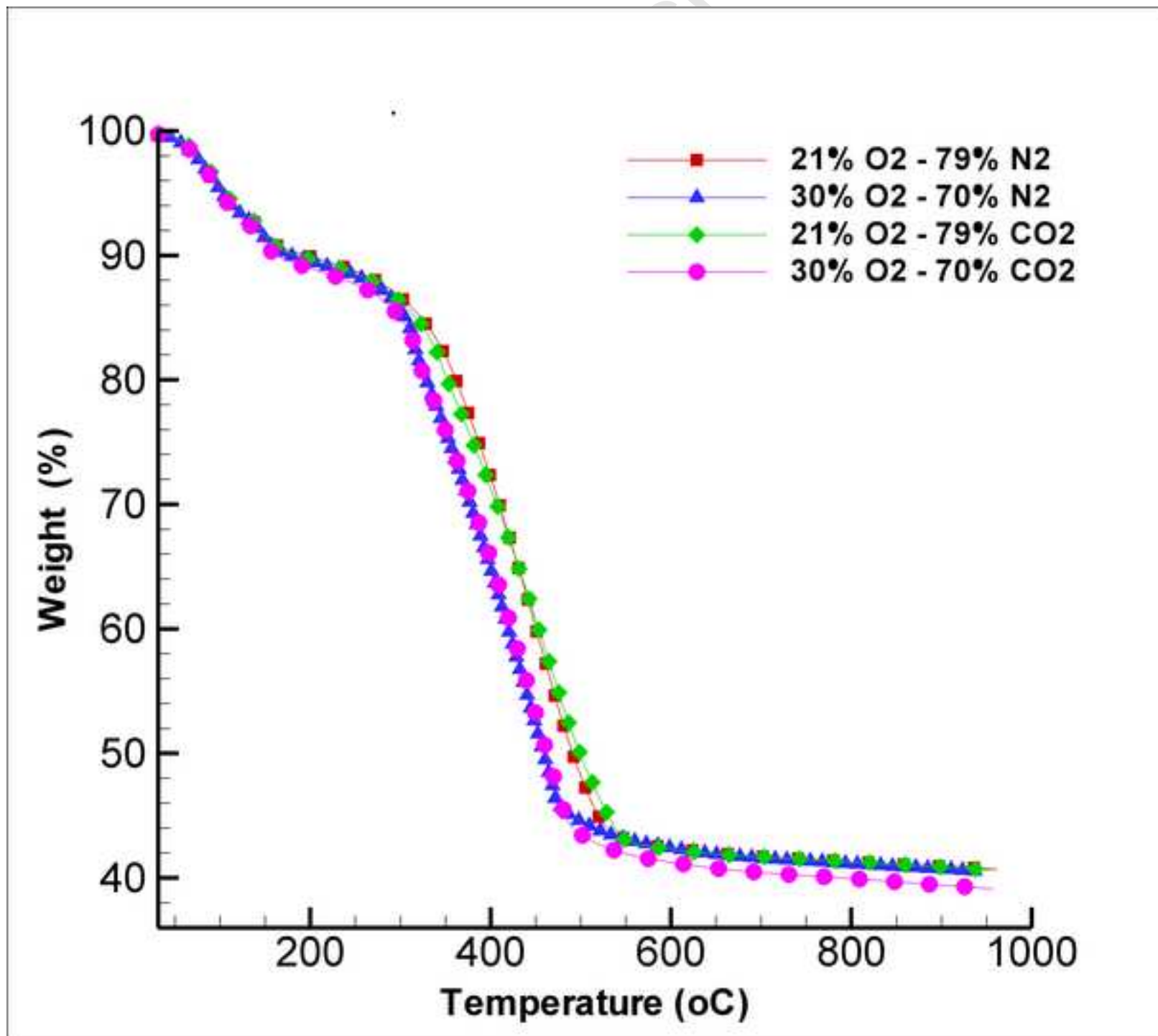


Figure 6

