

**Yerli Enerji Kaynaklarımızdan Fosil Yakıt-Biyokütle Bazlı
Hibrit Yakıt Biriketi Eldesi**

Program Kodu: 1003

Proje No: 315M310

**Proje Yürütücüsü:
Prof. Dr. Naci Emre ALTUN**

Danışman:
Prof. Dr. M. Ümit ATALAY

Bursiyerler:
Aslı ULUSOY
Gülce ÖKTEM

HAZİRAN 2018
ANKARA

ÖNSÖZ

Bu rapor 315M310 kodlu ve “Yerli Enerji Kaynaklarımızdan Fosil Yakıt-Biyokütle Bazlı Hibrit Yakıt Biriketi Eldesi” başlıklı 1003-öncelikli alanlar araştırma projesi kapsamında yürütülen çalışmalara ilişkin detayları, elde edilen sonuçları, sonuçların değerlendirilmesini ve önerileri içermektedir. Çalışma TÜBİTAK tarafından 414 581 TL toplam bütçeyle 24 aylık bir 1003-öncelikli alanlar araştırma projesi olarak desteklenmiştir. Resmi olarak 15 Haziran 2016 tarihinde başlayan proje 15 Haziran 2018 tarihinde sona ermiştir. 24 aylık proje sürecinde, proje önerisinde yer alan kapsam ve planlanan çalışmalar başarıyla tamamlanmıştır.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii
TABLolar LİSTESİ	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	v
ÖZET	vii
ABSTRACT	ix
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ.....	2
3. MALZEME VE YÖNTEMLER.....	6
3.1 Linyit Örneklerinin Değerlendirilmesi ve Kullanılacak Örneklerin Belirlenmesi	6
3.2 Linyit ve Pirina Örneklerinin Karakterizasyonu.....	9
3.3 Termogravimetrik Analizler ve Yakıtların Yanma Özelliklerinin Belirlenmesi	11
3.4 Yakıtların Yanmaya olan Yatkınlıklarının Belirlenmesi ve Kinetik Analizler	12
3.5 Briketleme Çalışmaları, Dayanım Testleri ve İdeal Briketleme Koşullarının Belirlenmesi.....	14
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	20
4.1 Linyit ve Pirinanın Yanma Davranımlarının İncelenmesi	20
4.2 Linyit ve Pirina Karışımlarının Yanma Davranımlarının İncelenmesi	25
4.3 Linyit ve Pirinanın Yanmaya Olan Yatkınlıklarının İncelenmesi – Kinetik Analizler	36
4.4 Linyit ve Pirina Karışımlarının Yanmaya Olan Yatkınlıklarının İncelenmesi – Kinetik Analizler.....	41
4.5 Linyit, Pirina ve Linyit-Pirina Karışımlarının SO ₂ Emisyonlarının İncelenmesi	49
4.6 Linyit Briketlerinin Dayanım Özelliklerinin Değerlendirilmesi	54
4.6.1 Linyit Briketlerinin Dayanım Özelliklerine Linyit Tane Boyutunun Etkisinin Belirlenmesi.....	54
4.6.2 Linyit Briketlerinin Dayanım Özelliklerine Su İlavesinin Etkisinin Belirlenmesi.....	56

4.6.3 Linyit Briketlerinin Dayanım Özelliklerine Briketleme Yükünün Etkisinin Belirlenmesi.....	57
4.7 Bağlayıcısız Hibrit (Pirina-Linyit) Briketlerin Dayanım Özelliklerinin Değerlendirilmesi	59
4.7.1 Bağlayıcısız Hibrit Briketlerin Dayanım Özelliklerine Pirina Nem İçeriğinin Etkisinin Belirlenmesi	59
4.7.2 Bağlayıcısız Hibrit Briketlerin Dayanım Özelliklerine Pirina Tane Boyutunun Etkisinin Belirlenmesi	60
4.7.3 Bağlayıcısız Hibrit Briketlerin Dayanım Özelliklerine Pirina Katkı Oranının Etkisinin Belirlenmesi	62
4.7.4 Bağlayıcısız Hibrit Briketlerin Eldesinde Briketleme Parametrelerinin Değerlendirilmesi ve Hibrit Briketlerin Dayanım Özelliklerini İyileştirmeye Yönelik İlave Çalışmalar.....	63
4.8 Bağlayıcılı Hibrit (Pirina-Linyit) Briketlerin Dayanım Özelliklerinin Değerlendirilmesi	66
4.8.1 Bağlayıcı Olarak Sadece Melas Kullanılan Durumda Hibrit Briketlerin Dayanım Özelliklerine Melas İlave Miktarının Etkisinin Belirlenmesi.....	66
4.8.2 Bağlayıcı Olarak Melas ve Kireçin Birlikte Kullanıldığı Durumda Hibrit Briketlerin Dayanım Özelliklerine Kireç İlave Miktarının Etkisinin Belirlenmesi	68
5. SONUÇ	71
KAYNAKLAR	76

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 1. TS12055 standardına göre briket sınıfları ve gerekli ısıl değer dayanım özellikleri	7
Tablo 2. Kütahya-Tunçbilek ve Çanakkale-Çan linyiti kısa analiz sonuçları	8
Tablo 3. Kütahya-Tunçbilek ve Çanakkale-Çan linyiti elementer analiz sonuçları	8
Tablo 4. Pirina örneğine ait kısa ve elementer analiz sonuçları	9
Tablo 5. Pirina-lyiyit karışımlarının yanma bölgelerine ait pik sıcaklıkları ve yanma sonrası kalan madde miktarı	35
Tablo 6. Pirina-lyiyit karışımlarının başlıca yanma bölgelerine ait termal karakteristikler	35
Tablo 7. Pirina-lyiyit karışımlarının ısıl değerleri ve kükürt içerikleri	36
Tablo 8. Tüvenan linyit, pirina ve prina-lyiyit karışımlarının aktivasyon enerjilerinin karşılaştırmalı gösterimi.....	48
Tablo 9. Linyit briketlerinin dayanım özelliklerinin linyit tane boyuna göre değişimi.....	54
Tablo 10. Linyit briketlerinin dayanım özelliklerinin su ilave miktarına göre değişimi.....	56
Tablo 11. Linyit briketlerinin dayanım özelliklerinin briketleme yüküne (basıncına) göre değişimi.....	58
Tablo 12. Bağlayıcısız pirina-lyiyit briketlerinin dayanım özelliklerinin pirina nem içeriğine göre değişimi.....	59
Tablo 13. Bağlayıcısız pirina-lyiyit briketlerinin dayanım özelliklerinin pirina tane boyutuna göre değişimi.....	61
Tablo 14. Bağlayıcısız hibrit briketlerin dayanım özelliklerinin pirina ilave miktarına göre değişimi.....	62
Tablo 15. Bağlayıcısız hibrit briketlerin dayanım özelliklerinin, ağırlıkça %30-40 aralığında pirina ilave oranına göre değişimi.....	64
Tablo 16. Bağlayıcısız hibrit briketlerin, briketleme yüküne (basıncına) göre değişimi	64
Tablo 17. Hibrit briketlerin dayanım özelliklerinin melas ilave miktarına göre değişimi.....	67
Tablo 18. Bağlayıcı olarak %5 melas ve değişen miktarlarda kirecin kullanıldığı durumda hibrit briketlerin dayanım özelliklerinin kireç ilave miktarına göre değişimi.....	69
Tablo 19. Bağlayıcı olarak %10 melas ve değişen miktarlarda kirecin kullanıldığı durumda hibrit briketlerin dayanım özelliklerinin kireç ilave miktarına göre değişimi.....	69

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1. Tüvenan Tunçbilek linyiti örneğine ait X-ışını difraktogramı.....	10
Şekil 2. Orijinal pirina örneğine ait X-ışını difraktogramı.....	10
Şekil 3. TG/DTG, DSC analizleri için kullanılan termal analiz sistemi ve EGA analizleri için entegre gaz aktarım/FTIR ünitesi	12
Şekil 4. Linyit-bağlayıcı-su karışımlarının homojenize edilmesinde kullanılan laboratuvar tipi karıştırıcı	15
Şekil 5. Karışımların briketlenmesinde kullanılan çelik kalıp takımı.....	16
Şekil 6. Briketleme ve dayanım testlerinde kullanılan laboratuvar tipi kontrollü yük presi.....	16
Şekil 7. Çeşitli şartlarda elde edilen linyit briketlerinden örnekler	17
Şekil 8. Tunçbilek tüvenan linyit örneğine ait termogravimetri profili	20
Şekil 9. Tunçbilek tüvenan linyit örneğine ait diferansiyel termogravimetri profili	21
Şekil 10. Tunçbilek tüvenan linyit örneğine ait diferansiyel taramalı kalorimetre profile.....	21
Şekil 11. Pirina örneğine ait termogravimetri profili	23
Şekil 12. Pirina örneğine ait diferansiyel termogravimetri profili	23
Şekil 13. Pirina örneğine ait diferansiyel taramalı kalorimetre profili.....	24
Şekil 14. Ağırlıkça %10 pirina içeren karışıma ait termogravimetri profili	25
Şekil 15. Ağırlıkça %10 pirina içeren karışıma ait diferansiyel termogravimetri profili	26
Şekil 16. Ağırlıkça %10 pirina içeren karışıma ait diferansiyel taramalı kalorimetre profili	26
Şekil 17. Ağırlıkça %20 pirina içeren karışıma ait termogravimetri profili	27
Şekil 18. Ağırlıkça %20 pirina içeren karışıma ait diferansiyel termogravimetri profile	28
Şekil 19. Ağırlıkça %20 pirina içeren karışıma ait diferansiyel taramalı kalorimetre profili.....	28
Şekil 20. Ağırlıkça %30 pirina içeren karışıma ait termogravimetri profili	30
Şekil 21. Ağırlıkça %30 pirina içeren karışıma ait diferansiyel termogravimetri profili	30
Şekil 22. Ağırlıkça %30 pirina içeren karışıma ait diferansiyel taramalı kalorimetre profili	31
Şekil 23. Ağırlıkça %40 pirina içeren karışıma ait termogravimetri profili	31
Şekil 24. Ağırlıkça %40 pirina içeren karışıma ait diferansiyel termogravimetri profili	32
Şekil 25. Ağırlıkça %40 pirina içeren karışıma ait diferansiyel taramalı kalorimetre profile.....	32
Şekil 26. Ağırlıkça %50 pirina içeren karışıma ait termogravimetri profili	33
Şekil 27. Ağırlıkça %50 pirina içeren karışıma ait diferansiyel termogravimetri profili	33
Şekil 28. Ağırlıkça %50 pirina içeren karışıma ait diferansiyel taramalı kalorimetre profili	34
Şekil 29. Linyit örneğine Arrhenius Kinetik Model'inin uygulanması	38

Şekil 30. Pirina örneğine Arrhenius Kinetik Model'inin uygulanması	40
Şekil 31. Ağırlıkça %10 pirina içeren karışıma Arrhenius Kinetik Model'inin uygulanması	42
Şekil 32. Ağırlıkça %20 pirina içeren karışıma Arrhenius Kinetik Model'inin uygulanması	43
Şekil 33. Ağırlıkça %30 pirina içeren karışıma Arrhenius Kinetik Model'inin uygulanması	44
Şekil 34. Ağırlıkça %40 pirina içeren karışıma Arrhenius Kinetik Model'inin uygulanması	46
Şekil 35. Ağırlıkça %50 pirina içeren karışıma Arrhenius Kinetik Model'inin uygulanması	47
Şekil 36. Tüvenan linyit örneğinin 300°C'deki emisyon profili.....	49
Şekil 37. Pirina örneğinin 300°C'deki emisyon profili	50
Şekil 38. 300°C'de SO ₂ emisyonlarının karşılaştırmalı değerlendirilmesi	51
Şekil 39. 375°C'de SO ₂ emisyonlarının karşılaştırmalı değerlendirilmesi	52
Şekil 40. 450°C'de SO ₂ emisyonlarının karşılaştırmalı değerlendirilmesi	52

ÖZET

Bu çalışmada pirina ile linyitin ağırlıkça çeşitli oranlarda (%10-50) karıştırılmasıyla hibrit bir fosil yakıt-biyokütle enerji kaynağı eldesi hedeflenmiştir. Çalışmanın en önemli amacı her iki yakıtın olumlu özelliklerinin bir araya getirilmesiyle, hem pirina hem de linyitin kullanımını olumsuz etkileyen özelliklerin rehabilite edilmesini sağlamak, yerel iki enerji kaynağımızdan, yaygın şekilde kullanılabilen, çevreye dost ve sürdürülebilir alternatif bir yakıt formu elde etmektir. Önerilen hibrit yakıtın eldesinde, Ege Bölgesi'nden getirilen pirina ile yüksek kül ve kükürt içerikli tüvenan Tunçbilek linyiti kullanılmıştır. Çalışma iki ana safhadan oluşmaktadır. Bu safhalar; 1-Hibrit karışımların yakıt özelliklerinin ve yanma davranımlarının belirlenmesi; 2- Karışımların hibrit bir yakıt formuna dönüştürülmesi amacıyla briketlenmesidir.

İlk safhada pirina ve linyitin önce ayrı ayrı daha sonra karışım halinde yakıt, yanma, emisyon özellikleri ve yanmaya olan yatkınlıkları belirlenmiştir. Kısa ve elementer analizler, TG/DTG, DSC, ve TG-FTIR çalışmaları sonucunda, pirina ve linyitin bir karışım halinde kullanılmasının, yakıtların tek başlarına kullanılmalarına göre, yakıt özellikleri, yanma davranımları, SO₂ emisyonları ve yanmaya olan yatkınlık bakımından önemli farklılıklar sağladığı belirlenmiştir. Pirina-lyinit karışımlarının kükürt içerikleri ve SO₂ emisyonlarında, tek başına linyit ile karşılaştırıldığında, belirgin iyileşmeler söz konusudur. Hibrit karışımlardaki pirina oranı arttıkça, karışımların S içeriği düşmekte, SO₂ emisyonları azalmaktadır. Bu durum, kükürt içeriği yüksek linyitlerimizin, pirina ile karıştırılmasıyla SO₂ emisyonlarının azaltılmasına yönelik rehabilite edilebileceğini ortaya koymaktadır.

Yanmaya olan yatkınlıklar incelendiğinde linyitin aktivasyon enerjisinin pirinaya göre yaklaşık 2.5 kat düşük olduğu, yani linyitin pirinaya göre, yanmaya çok daha yüksek yatkınlık gösterdiği belirlenmiştir. Hibrit yakıt karışımlarının da aktivasyon enerjisi, tek başına pirinaya göre daha düşük olup karışımlar pirinaya göre yanmaya çok daha yüksek yatkınlık göstermektedirler. Dolayısıyla, pirinanın yakıt olarak tek başına kullanılmasındansa, linyit ile birlikte hibrit formda kullanılmasının çok daha olumlu olacağı, çünkü pirinanın yanmaya olan düşük yatkınlığının linyit katkısı ile rehabilite edilebildiği belirlenmiştir. Yakıt ve yanma özelliklerine ilişkin sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde linyit ve pirinanın bir hibrit yakıt formunda kullanılması halinde hem linyit hem de pirina için önemli avantajların söz konusu olduğu belirlenmiştir: Her iki yakıtın tek başına kullanılmaları durumunda geçerli olan olumsuzluklar, bu iki yakıtın birlikte kullanımı ile önemli ölçüde rehabilite edilmektedir. Önerilen hibrit yakıt formu, linyit ve pirinanın olumlu özelliklerini öne çıkaran, olumsuz özelliklerini önemli ölçüde ortadan kaldıran yenilikçi ve faydalı bir yaklaşımdır.

İkinci aşamada, yani briketleme çalışmalarında, öncelikle linyitin briketlenebilme davranımı incelenmiş, bağlayıcı olarak ağırlıkça %10 melas katkısı ile linyit briketleri elde edilmiştir. Tane boyutu, su ilavesi ve briketleme yükünün briketlerin dayanım özelliklerine etkileri belirlenmiş olup ideal şartlarda, TS12055 standardında Sınıf 1 briketler için gerekli kırılma, aşınma ve düşme sağlamlıkları sağlanabilmektedir. Hibrit pirina-lyiyit briketlerinin bağlayıcısız briketlenmesi aşamasında pirinaya ilişkin briketleme parametrelerinin (karışımdaki pirina miktarı, pirina tane boyutu ve nem içeriği) briketlerin dayanım özelliklerine etkileri belirlenmiştir. Çalışmalar sonucunda pirinanın sınırlı bağlayıcı etki gösterdiği ve pirina-lyiyit karışımlarının bağlayıcısız briketlenebildiği görülmüştür. Fakat Sınıf 1 için gerekli dayanım koşulları sağlanamamakta, ideal briketleme koşullarında, pirinanın gösterdiği sınırlı bağlayıcı etki sayesinde, ancak Sınıf 2 briketler için gereken aşınma sağlamlığı sağlanabilmekte, gerekli kırılma sağlamlığına önemli ölçüde yaklaşılmaktadır. Son aşamada hibrit briketlerin, TSE12055'de Sınıf 1 tipi briketler için geçerli dayanım koşullarını sağlaması amacıyla bağlayıcı ilavesiyle briketleme yapılmıştır. Karışımlar önce melas daha sonra melas+kireç kullanımıyla briketlenmiş, melas (ağırlıkça %5-15) ve kireç miktarlarına (ağırlıkça %4-6) göre, briketlerin dayanım özellikleri belirlenmiştir. %5 melas ilavesinde dahi, Sınıf 1 briketler için gerekli kırılma ve aşınma sağlamlığı tamamen, düşme sağlamlığı çok büyük ölçüde karşılanabilmektedir. %5 melas ilavesinde dahi dayanım özelliklerinin iyi seviyelere gelmesinin, pirinanın -sınırlı da olsa- bağlayıcı etkisinden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Yani, pirina varlığı, briketleme için gerekli bağlayıcı miktarını azaltabilmektedir. Melas ile birlikte kireç ilavesi ise dayanım özelliklerinde belirgin bir iyileşme sağlayamamaktadır. Öte yandan çalışmada elde edilen briketler hiçbir koşulda, suya dayanım gösterememektedir. Bu sorun linyitlerimizin çoğu için geçerli olup, hibrit briketlerin, TSE12055 standardında belirtildiği üzere kapalı ambalajlar içinde satılması bu duruma çözüm olarak önerilebilir.

Sonuç olarak, pirina ve linyitlerimizin birlikte, hibrit yakıt formunda kullanılmalarının yakıt özellikleri, yanma davranımları ve SO₂ emisyonları bakımından önemli faydalar sağlayabildiği belirlenmiştir. Hibrit kullanım sayesinde, iki yakıtın olumlu özelliklerinin öne çıkması ve olumsuz özelliklerinin rehabilite edilebilmesi çok önemli bir avantaj olup, her iki yakıtın daha yaygın, sürdürülebilir ve çevreye dost şekilde kullanımına yönelik önemli bir çözüme karşılık gelmektedir. Ayrıca, pirina-lyiyit karışımlarının başarıyla briket formuna dönüştürülebilmiş olması da, önerilen hibrit yakıtın yaygın şekilde kullanılabilmesini sağlayabilecek önemli bir husustur.

Anahtar Kelimeler: Fosil Yakıt, Biyokütle, Linyit, Pirina, Briketleme, Emisyon, Reaksiyon Kinetiği

ABSTRACT

This project aims at obtaining a hybrid fossil fuel-biomass fuel by blending olive pomace and lignite in varying amounts (10-50% by weight). The main objective is to combine the positive characteristics of both fuel types to rehabilitate their unfavorable sides are potential obstacles against their broader utilization. The suggested hybrid fuel is anticipated to be an effective, environmentally sound and sustainable fuel alternative. To obtain the hybrid fuel, olive pomace from the Aegean region and ROM Tuncbilek lignite characterized with a high ash and sulfur content, are used. The project has two major phases: 1. Identification of the fuel characteristics and combustion behavior of hybrid blends; 2. Briquetting of fuel blends to obtain a hybrid fuel form. In the first phase, the fuel and emission characteristics of the olive pomace and lignite on an individual basis as well as in the form of fuel blends, were determined. The liability of both fuel types and their blends to combustion were also identified. The proximate and ultimate analysis, TG/DTG, DSC and TG-FTIR work revealed that using olive pomace and lignite in blended form results in significant differences in terms of fuel characteristics, combustion behavior and combustion liability as compared to the fuels on individual basis. Blending olive pomace and lignite resulted in reductions in sulfur contents and SO₂ emissions as compared to the lignite alone and the extent of improvement increased as the amount of olive pomace in the blends was increased. This demonstrated that blending high-sulfur lignites with olive pomace could be an effective solution to rehabilitate SO₂ emissions.

When the liability to combustion was assessed, it was seen that the activation energy of lignite is ≈ 2.5 times less than that of olive pomace. This shows that the liability of lignite to combustion is much higher than that of pomace. Activation energies of fuel blends were also less than olive pomace. This implies that use of olive pomace with lignite in a hybrid fuel form is more favorable than using olive pomace alone as a fuel, since lignite in the fuel blend can rehabilitate the relatively lower combustion liability of olive pomace. Overall, the results of the investigations on fuel characteristics and combustion behavior revealed that using lignite and olive pomace in a hybrid fuel form can bring notable advantages to both fuel types. The negative aspects related to the use of these two fuels on an individual basis, could be significantly rehabilitated, if they are utilized together in the form of a hybrid fuel. The suggested approach is a novel and a favorable solution that fosters the positive sides of lignite and olive pomace in the body of a new fuel alternative.

In the second phase, which focuses on briquetting, firstly the briquetability of the lignite alone was identified. Lignite briquettes were obtained using 10% (by wt) molasses as a binder. The effects

of particle size, water addition and briquetting pressure on the strength of the briquettes were investigated. In ideal briquetting conditions, the lignite briquettes can show required levels of drop, abrasion and breakage resistance designated for Class 1 briquettes in the TS12055 standard. In obtaining hybrid briquettes from olive pomace-lignite blends, firstly the strength characteristics of binderless briquettes were evaluated for several olive pomace related briquetting conditions (such as the amount of olive pomace in blends, particle size of olive pomace and moisture content). The binderless hybrid briquettes failed to meet the strength conditions for Class 1 briquettes. Yet, in ideal briquetting conditions they could meet the required abrasion and breakage resistance levels designated for Class 2 briquettes, thanks to the limited binding effect of olive pomace. As a last step, olive pomace-lignite blends were briquetted using binding agents to satisfy strength designations for Class 1 briquettes. The blends were briquetted, firstly, by using only molasses and then by using molasses+lime. The strength properties of the binder-added hybrid briquettes were determined with respect to varying quantities of molasses addition (5-15% by wt.) and lime addition (4-6% by wt.). It was seen that, even with 5% molasses addition, strength requirements for Class 1 briquettes could be achieved. Obtaining favorable strength features with limited molasses addition was attributed to the binding effect of olive pomace: Pomace in the blends successfully reduced the required binder amount or obtaining fuel briquettes with sufficient strength characteristics. Use of lime as a binder along with molasses could not provide an apparent improvement in the strength of the briquettes. On the other hand, none of the briquetting conditions studied in this project could provide water-resistant briquettes. This is a well-known problem common for most Turkish lignites. To overcome this problem, the hybrid briquettes could be supplied in sealed bags to the market, as suggested in the TS12055 standard.

To conclude, this study showed that utilization of olive pomace and lignites in a hybrid fuel form can lead to several benefits in terms of fuel quality, combustion behavior and SO₂ emissions. It is very advantageous to stimulate the positive sides of both fuel types while controlling and reducing the negative features of lignite and olive pomace by utilizing these fuels in a hybrid form. This approach is therefore an effective solution towards an extensive, sustainable and environmentally sound utilization of these fuel types. Proven briquetability of the olive pomace-lignite blends is another important aspect that would contribute to the broader use of the suggested hybrid fuel.

Keywords: Fossil fuel, biomass, lignite, olive pomace, briquetting, emission, reaction kinetics

1. GİRİŞ

Bu rapor 315M310 kodlu ve “Yerli Enerji Kaynaklarımızdan Fosil Yakıt-Biyokütle Bazlı Hibrit Yakıt Biriketi Eldesi” başlıklı ve 24 ay süreli 1003-öncelikli alanlar araştırma projesi kapsamında yürütülen çalışmalara ilişkin detayları, elde edilen sonuçları, sonuçların irdelenmesini ve ileride yapılabilecek çalışmalara dair önerileri içermektedir. Resmi olarak 15 Haziran 2016 tarihinde başlayan proje 15 Haziran 2018 tarihi itibarıyla sona ermiştir. Proje kapsamında yapılması planlanan ve öneride yer alan çalışmalar başarıyla tamamlanmış, hatta bazı aşamalar önerideki kapsama ilave olarak daha detaylı şekilde çalışılmış ve araştırılmıştır.

Önerilen çalışma ülkemizde zeytin yağı üretimi sonucunda ortaya çıkan ve bir atık olarak ele alınan pirina (zeytin küspesi) ile linyitin karıştırılarak briket yakıt eldesini hedeflemiştir. Amaç ülkemizin sahip olduğu önemli bir biyokütle kaynağı ile linyitlerimizin birlikte değerlendirilmesini sağlayarak yerli kaynaklarımıza dayalı, biyokütle ve fosil yakıttan oluşan ve yakıt özellikleri iyileştirilmiş hibrit bir alternatif enerji kaynağı elde edilmesi olmuştur. Bu sayede yerel nitelikteki her iki enerji kaynağımızın ülkemiz için yaygın bir şekilde kullanıma elverişli, katma değeri yüksek ve sürdürülebilir bir hibrit enerji kaynağına dönüştürülmesi hedeflenmiştir.

Bu kapsamda tamamlanan çalışmalar ana hatlarıyla aşağıdaki şekildedir;

- Ön çalışmalar ve çalışmada kullanılacak linyit örneğinin belirlenmesi,
- Linyit ve pirinanın temel yakıt karakterizasyonu,
- Linyit ve pirinanın yanma davranım ve özelliklerinin belirlenmesi,
- Linyit-pirina karışımlarının yanma davranım ve özelliklerinin belirlenmesi,
- Linyit ve pirinanın yanmaya olan yatkınlıklarının belirlenmesi – kinetik analizler,
- Linyit-pirina karışımlarının yanmaya olan yatkınlıklarının belirlenmesi – kinetik analizler,
- Linyit, pirina ve linyit-pirina karışımlarının SO₂ emisyonlarının incelenmesi,
- Linyit briketleri elde edilmesine yönelik ideal briketleme şartlarının ve elde edilen briketlerin dayanım özelliklerinin belirlenmesi,
- Pirina-lyinit karışımları ile bağlayıcı kullanılmadan hibrit briketlerin eldesi, bağlayıcısız hibrit briketlerin dayanım özelliklerinin belirlenmesi ve söz konusu dayanım özellikleri ışığında pirinanın bağlayıcı özellik gösterip göstermediğinin ortaya konulması,
- Pirina-lyinit karışımlarının bağlayıcı kullanılarak briketlenmesi ve elde edilen briketlerin dayanım özelliklerinin belirlenmesi;
 - Bağlayıcı olarak sadece melasın kullanıldığı çalışmalar
 - Bağlayıcı olarak melas ve kireçin birlikte kullanıldığı çalışmalar.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Günümüzde artan nüfus, yükselen standartlar ve sanayileşme enerjiye olan ihtiyaç ve talebi arttırmıştır. Aynı zamanda fosil enerji kaynaklarından kaynaklanan çevresel sorunlar, gün geçtikçe azalan rezervler, sürdürülebilir bir enerji arzı için alternatif ve yenilenebilir kaynaklara olan yönelimi ortaya çıkarmıştır. Söz konusu yenilenebilir enerji kaynakları arasında biyokütle önemli bir yere sahiptir. Biyokütle aslında çok çeşitli kaynakları kapsayan bir kavram olup organik özellik taşıyan ve/veya yanabilir organik malzeme eldesinde kullanılabilen bitkiler, tarım, hayvancılık ve ormancılık faaliyetleri sonucunda ortaya çıkan atıklar evsel atıklar, endüstriyel atıklar, gibi bir çok malzemeler biyokütle sınıfında ve yenilenebilir enerji kaynağı olarak kabul edilmektedir. Söz konusu atıklar, genel itibariyle çok düşük kükürt içerik ve emisyonları, karbon döngüsüne katkıda bulunarak, fosil yakıtlara göre küresel ısınma bakımından daha avantajlı konumda olmaları, sürdürülebilir nitelikleri sebebiyle önemli bir enerji potansiyeli teşkil etmektedirler (Boztepe ve Karaca, 2003).

Ülkemiz de çeşitli biyokütle kaynaklarına sahip olup söz konusu kaynakların kullanımına dair söylem ve araştırmalar özellikle son on yılda yoğunlaşmıştır. Ülkemizin sahip olduğu en önemli biyokütle potansiyellerinden birisi zeytincilik faaliyetleri sonucunda bir atık olarak yüksek miktarlarda oluşan pirinadır. Türkiye zeytin üretiminde İspanya, İtalya ve Yunanistan ile birlikte dünyada lider ülkelerden birisi olup özellikle Ege Bölgesi, Batı Akdeniz ile Güney Marmara Bölgesi'nde yoğunlaşan zeytin tarımı ve zeytin yağı üretimi sonucunda yılda yaklaşık 270000 ton pirina endüstriyel bir atık olarak ortaya çıkmaktadır (Demiral ve Şensöz, 2004; Tunaliolu ve Armağan, 2008). Zeytin küspesi olarak da adlandırılan pirina, zeytinlerin sıkılmasından sonra ortaya çıkan bir atık olup, aslında C, H, N bakımından zengin, kükürt içeriği sifıra yakın, kalori değeri yüksek bir biyokütle çeşidi ve temiz bir alternatif enerji kaynağıdır. 100 kg pirinadan ortalama 6-7.5 kg pirina yağı elde edilebilmekte, geriye kalan kısım ise biyokütle potansiyeli teşkil etmektedir (Başkan, 2010). Bu büyük potansiyele ve 2005 tarihli "Isınmadan kaynaklanan hava kirliliğinin kontrolü yönetmeliğinde" bir yakıt olarak yer verilmesine rağmen, pirina halen çoğunlukla bir atık olarak algılanmakta ve muamele görmektedir. Buna bağlı olarak pirinanın bir atık olarak bertarafı da önemli bir çevresel maliyet ve soruna karşılık gelmektedir. Pirinanın ülkemizde yakıt olarak değerlendirilmesi, kırsal kullanım ve küçük ölçekteki seramik ve tuğla tesislerinde düşük miktarlarda kullanım ile sınırlı kalmakta (Oktay, 2006), bu sınırlı kullanımda da pirinanın ideal şartlardan yoksun, bilinçsiz bir şekilde ve yüksek yağ içeriyle yakılması sonucunda

istenen verim elde edilememekte, çevresel olarak sıkıntılar yaşanmaktadır (Tunalıoğlu ve Armağan, 2008).

Pirinanın bilinen organik özelliğine ve potansiyel bir biyoyakıt olabilme niteliğine rağmen, ülkemizde pirinanın bir enerji kaynağı olarak ele alındığı çalışmalar kapsam ve sayı olarak sınırlıdır. Evrensel literatürde de pirina üzerine yapılan çalışmalar çok büyük ölçüde pirinadan biyogaz eldesi, pirinanın pirolizi ve piroliz koşullarının belirlenmesine yöneliktir. Ülkemizde zeytinyağı üretimi sonucunda ortaya çıkan atıkların değerlendirilmesine yönelik yapılan bir çalışmada pirinanın önemli bir yenilenebilir enerji kaynağı potansiyeli teşkil ettiği belirtilmiş, bu kaynağın bilimsel bir yaklaşımla ve sistematik olarak değerlendirilmesi durumunda düşük kükürt içeriği ve yüksek ısıl değeri ile kömüre önemli bir alternatif olabileceği belirtilmiştir (Oktay, 2006). Ülkemiz pirina potansiyelinin piroliz işlemiyle değerlendirilmesi ve biyoyakıt elde edilmesine yönelik şensöz vd. (2006) tarafından yapılan çalışmada piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, tane boyu ve sürükleyici gaz akışının piroliz prosesine etkisi incelenmiş ve biyoyakıt eldesi % 37,7 oranında, 500 °C sıcaklıkta, 0,425 – 0,60 mm tane boyunda, 10 °C dk⁻¹ ısıtma hızında ve 150 cm³ dk⁻¹ azot akış hızında elde edilmiştir. Pütün vd. (2005) ise pirinadan sabit yataklı piroliz yöntemiyle sentetik sıvı yakıt üretimi üzerine yaptığı çalışmada uygun piroliz koşullarının sağlanması durumunda pirinadan sıvı yakıt eldesinin mümkün olduğunu belirlemiştir. Ülkemizdeki pirina potansiyelini değerlendirmek amacıyla piroliz parametrelerinin incelendiği bir başka çalışmada piroliz katranının ısıl değer olarak benzin, dizel yakıt ve petrolden biraz daha düşük kaldığı ama kömüre rahatlıkla alternatif teşkil edebileceği belirtilmiştir (Tunalıoğlu ve Armağan, 2008).

Pirinanın termogravimetrik yöntemlerle termal davranımının incelendiği bir başka çalışmada su ile yıkanmış ve yıkanmamış pirina atıkları 10, 20 ve 50 °C dk⁻¹ ısıtma hızlarında analiz edilmiş ve pirina örneklerinin termal davranışlarının kimyasal kompozisyonlarına, inorganik madde içeriklerine ve ısıtma hızına bağlı olduğu görülmüştür. Ayrıca su ile yıkanmış örneğin diğer örneğe göre termokimyasal dönüşüm işlemleri ile daha çok bozunduğu da belirlenmiştir (Garcia-Ibanez vd., 2005). Pirinanın tek başına ve katkısız bir şekilde briketlenmesine ve elde edilen briketlerin fiziksel özelliklerinin değerlendirilmesine yönelik yapılan çalışmada ise pirina nem içeriğinin briketlerin dayanım özelliklerini olumlu yönde etkilediği, briketleme basıncındaki artışa bağlı olarak briket dayanımının belirli bir seviyeye kadar arttığı belirlenmiştir (Al-Widyan vd., 2002). 5-20 saniye arasında değerştirilen basınç uygulama süresinin briketlerin dayanım özellikleri üzerinde bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Pirinanın bir biyokütle çeşidi ve enerji kaynağı olarak ele alındığı çalışmaların sayısını arttırmak mümkündür. Fakat daha önce de belirtildiği gibi, bir iki özgün örnek dışında çalışmaların neredeyse tamamı, pirinanın piroliz işlemi ile değerlendirilmesine yöneliktir.

Ülkemiz aynı zamanda artan enerji ihtiyacı ve enerji kaynakları bakımından dışa bağımlı olması nedeniyle dezavantajlı bir durumdadır. Ülkemizdeki en önemli enerji kaynağı olan kömür potansiyelimiz büyük ölçüde düşük ve orta kaliteli, yüksek oranda kükürt ve kül içeren, düşük ve orta seviyede ısı değere sahip linyit rezervlerinden oluşmaktadır (Özbayoğlu, 2013). Bu durum sahip olduğumuz bu önemli kaynağın yaygın, etkin, temiz, çevreye dost ve sürdürülebilir bir şekilde değerlendirilebilmesinin önünde çok önemli bir engel oluşturmaktadır. Linyitlerimizin etkin bir şekilde kullanımına yönelik uygulanan önemli bir yöntem briketlemedir. Briketleme işlemi ile ince linyit taneleri bağlayıcı katkılı veya bağlayıcısız olarak belirli bir basınç altında sağlam, yoğunlaştırılmış bir ürün haline getirilebilmektedir. Kullanılan linyitin tane boyutu, nem içeriği, briketlemede kullanılan basınç, kullanılıyorsa bağlayıcı miktarı ve cinsi briket eldesini etkileyen en önemli parametrelerdir (Kural ve Pişkin, 1988). Elde edilen briketlerin dayanım özellikleri, üretilen briketlerin dağılmadan sağlam bir şekilde kullanıcıya ulaştırılması bakımından çok önemlidir. Briketlerin dayanım özelliklerinin belirlenmesine yönelik farklı yöntemler ve standartlar uygulanmakla birlikte (Richards, 1990), TSE tarafından belirlenen TS12055 standardı, kömür briketlerinin sahip olması gereken dayanım özelliklerini ayrıntılı olarak ele almaktadır. Genel olarak briketlerin kırılma sağlamlığı, düşme dayanımları, aşınma dayanımları ve suda dayanımları, üzerinde durulan mukavemet özellikleridir. Briketleme kömür endüstrisinde oldukça yaygın olarak kullanılan eski bir yöntem olup briketleme ile ilgili olarak gerek ülkemiz kömürleri üzerine gerekse evrensel literatürde çok sayıda ve kapsamlı çalışma bulunmaktadır. Saraçoğulları ve Gencer (1990) briket eldesinde zift, melas çimento gibi bağlayıcılar yerine bağlayıcı olarak bitki sapı+melas+kireç kombinasyonu kullanarak Soma ve Tunçbilek kömürlerinden briket üretimi gerçekleştirmişler ve kullanılan bağlayıcı kombinasyonunun tutuşma zamanı açısından olumlu etkisi olduğunu belirlemişlerdir. Acarkan vd., (1994) tarafından Çorum yöresi kömürleri ile yapılan çalışmada kireç ve melas kullanılarak sağlam briketler elde edilmiş fakat kireç kullanımının kül oranını arttırdığı ve briketlerin suya karşı dayanım gösteremediği belirlenmiştir. Keskin ve Çuhadaroğlu (1995) Amasra kökenli, yüksek ısı değeri, düşük kükürt içerikli, metalurjik kok yapımına uygun olmayan ve piyasaya arzında güçlük çekilen, 0-10 mm boyutundaki lave kömürlerinden briket eldesini amaçladıkları çalışmalarında zift, melas, ataktik polipropilen (AAP) ve hızar talaşı ilavesi ile 18-25 MPa presleme basıncında 5 cm çaplı briketler elde etmişlerdir. Hızar talaşı ilavesinin briketlerin yanmasını kolaylaştırdığı ve baca gazlarında azalma sağladığı belirlenmiştir. Buzkan ve Şahin ise (1998) Zonguldak taşkömürü havzasından alınan çeşitli örnekler üzerine yaptıkları çalışmada söz konusu örneklerin bağlayıcısız olarak da briketlenebileceğini ve elde edilen briketlerin yeterli dayanım özelliklerine sahip olduklarını

göstermişlerdir. Beker vd., (1998) tarafından Çankırı, Ankara, Sivas, Bursa şehirlerindeki çeşitli linyitler üzerine yapılan çalışmalarda bağlayıcı madde kullanmadan sağlam briket üretimi gerçekleştirilememiştir. Deniz ve Kurt (2001) tarafından Denizli – Kale linyitleri ile ithal kömür tozları karıştırılmış, bağlayıcı madde olarak melas kullanılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda mekanik olarak dirençli fakat suya dayanıklı olmayan kömür briketleri üretilmiştir. Deniz ve Özsoy (2002) tarafından düşük kükürtlü ve kaliteli Saracova toz kömürlerin briketlenmesi ile ilgili yapılan çalışmada bağlayıcı olarak %10 melas kullanımı, 87.9 MPa briketleme basıncı ve -0.850 mm tane boyutunda ideal şartlarda briket elde edildiği görülmüştür. Altun vd., (2001) tarafından yapılan çalışmada briketlemede kullanılan organik ve inorganik bağlayıcılar yanma özellikleri bakımından ele alınmış, organik bağlayıcıların ve özellikle melasın linyitin termal özelliklerini olumlu yönde katkısı olduğu ve kömürün yanmaya olan yatkınlığını arttırdığı görülmüştür. Yine Altun vd., (2003) tarafından kömür briketlerinin boyut ve geometrilerinin, briketlerin yanma özelliklerine olan etkilerinin incelendiği çalışmada silindirik ve birbirine yakın uzunluk ve çapa sahip briketlerin yanma etkinlik ve verimlerinin çok daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Richards (1990) briketlerin dayanım özelliklerinin belirlenmesine yönelik ayrıntılı bir çalışma gerçekleştirmiş ve briket sağlamlığının kırılma, darbe, aşınma ve suya dayanım bakımından değerlendirilmesine yönelik çeşitli test yöntemleri önermiştir. Ozaki vd., (1997) tarafından yapılan çalışmada ise karboksil gruplarının kömür briketlerinin dağılma özelliklerine etkisi incelenmiş, ve linyitlerin karboksil grup içeriğine bağlı olarak su emebilme kapasiteleri belirlenmiştir. Burada yer verilen çalışmalara ilaveten çok çeşitli kömürlerin çeşitli koşullarda katkılı ve katkısız olarak briketlenmesine yönelik çok daha fazla çalışma bulunması mümkündür. Tüm bu çalışmalardan elde edilen genel sonuç briketleme ile çoğunlukla, hem, çeşitli nedenlerle oluşan toz ve/veya ince tane boyutlu kömürlerin değerlendirilmesi mümkün olmakta, hem de çeşitli işlemler (örneğin yıkama) ve/veya katkıları ile yakıt özellikleri nisbeten iyileştirilmiş, çevreye olumsuz etkileri göreceli olarak azaltılmış bir yakıt elde edilebilmektedir. Fakat linyitlerin yakıt özelliklerini iyileştirmeye yönelik yıkama gibi işlemler briketleme prosesi ile birleşince hem ilave bir maliyet anlamına gelmekte hem de linyit içeriğindeki kükürdün organik nitelikte olması durumunda, yıkama işlemi ile SO₂ emisyonları bakımından istenen etkinlik sağlanamamaktadır.

Bu çalışmada, ülkemiz için önemli bir biyokütle kaynağı olan pirina ile ülkemizin sahip olduğu en önemli fosil yakıt kaynağı olan linyitlerimizin karışımından oluşan hibrit bir yakıt briketi eldesi ile her iki kaynağımızın daha olumlu, etkin ve verimli bir şekilde kullanılmasına yönelik yenilikçi, alternatif bir yöntem geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda pirina ile linyit ağırlıkça değişik oranlarda karıştırılarak hibrit türde biyokütle-fosil yakıt briketleri elde edilerek, her iki

kaynağımızın çevreye dost, yaygın ve sürdürülebilir bir şekilde değerlendirilebilmesi için önemli bir alternatif oluşturulmuştur. Literatürde biyoyakıtlar, briketleme ve linyitler üzerine yapılmış olan çalışmalar incelendiğinde önerilen kapsam ve özgünlükte bir çalışma yapılmamış olduğu görülmüştür. Dolayısıyla pirina ve linyitten oluşan hibrit bir yakıt eldesine yönelik tamamlanmış olan bu çalışma bir ilk niteliğindedir. Ayrıca, farklı tipteki bu iki yakıtın birlikte kullanılmasıyla her iki yakıtın olumsuz özelliklerini mümkün olduğunca rehabilite edilmesi de yenilikçi ve daha önce hiç ele alınmamış bir yaklaşımdır. Tamamlanan çalışma kapsamında pirina-lyinit karışımlarından oluşan hibrit yakıt eldesine yönelik briketleme koşullarının belirlenmesi, elde edilen hibrit yakıt briketlerinin dayanım özelliklerinin incelenmesi, briketleme işleminde pirinanın bağlayıcı özellik gösterip göstermediğinin belirlenmesi gibi hususlar da literatürde bugüne dek yer almayan konulardır.

3. MALZEME VE YÖNTEMLER

3.1 Linyit Örneklerinin Değerlendirilmesi ve Kullanılacak Örneklerin Belirlenmesi

Projenin ilk aşamasında hibrit yakıt eldesi için kullanılacak, artık bir malzeme olan pirinanın yoğun olarak elde edildiği Ege Bölgemiz'deki önemli zeytin üretim bölgelerinin (Muğla, Aydın, İzmir, Balıkesir, Çanakkale...) civarında yer alan; yüksek kül, yüksek kükürt içeriği, olumsuz yanma özellikleri gibi sebeplerle ısınma amaçlı pazarlanmasında ve kullanımında sıkıntı yaşanan; mevcut rezerv miktarı bakımından orta ve uzun vadede işletilebilecek linyit sahaları göz önüne alınmıştır. Dolayısıyla Kuzey, Orta ve Güney Ege Bölgemiz'deki başlıca linyit havzalarından, Yatağan, Soma, Tunçbilek ve Çan linyitleri ele alınmış, bu linyitler TKİ Yetkilileriyle birlikte kül içeriği, kükürt içeriği, rezerv durumları, ısı değeri, ısınmaya yönelik satılabilirlik durumu gibi kriterler bakımından irdelenmiştir. Projenin sonunda amaçlanan kükürt ve kül içeriği, ısı değeri ve briket dayanım özellikleri bakımından satılabilir bir ürün eldesidir. Bir başka deyişle proje sonuçları ne kadar olumlu olursa olsun, elde edilen ürünün satılabilirlik/kullanılabilirlik bakımından marjinal kalması, bir veya daha çok kriter bakımından olumsuz özellik taşıyan linyit kaynaklarımız için bir kullanım alternatifi sunmaktan uzak olacaktır. Proje sonucunda kullanılabilir bir ürün elde edilmesinin yolu özellikle düşük kükürt ve kül içeriğinden ve ısı değeri ve briket dayanım özellikleri bakımından geçerli standart/kriterleri göz önüne almaktan geçmektedir. Yani, satılabilirlik/kullanılabilirlik bakımından projede kullanılacak linyit örneklerinin belirlenmesinde sınır ısı değeri ve briket dayanım şartlarının gözetilmesi zorunluluğu da bulunmaktadır. Hibrit yakıt briketinin sahip olması gereken ısı değeri ve briket dayanım özellikleri bakımından TS12055 standardı göz önüne

alınmıştır. Bu standartta yer alan ve çalışmada kullanılacak linyit örneklerinin seçiminde göz önünde bulundurulan ısı değer ve briket dayanım özellikleri Tablo 1’de gösterilmektedir. Projede elde edilmesi hedeflenen hibrit yakıtın, düşük kül ve düşük kükürt içerikli olması, TS12055 standardında yakıt briketleri için belirtilen dayanım özellikleri ve alt ısı değere (Tablo 1, orijinal baz - 1. sınıf briket = 5000 kCal/kg, 2. sınıf briket = 4000 kCal/kg) uygunluğu hedeflenmektedir. Ayrıca projemizde kullanılacak pirinanın temel yakıt özellikleri de belirlenmiş olup, pirinanın alt ısı değeri yaklaşık 4500 kCal/kg seviyesindedir (Tablo 4). 2. sınıf briket için dahi TS12055 standardında 4000 kCal/kg’lık bir alt ısı değeri gerekliliği (Tablo 1) ve pirinanın yaklaşık 4500 kcal/kg’lık alt ısı değeri göz önüne alındığında (Tablo 4), ısı değeri düşük linyitlerimiz kullanılarak elde edilecek hibrit yakıt briketinin -%50 pirina katkısında dahi meydana gelecek iyileşmeye rağmen- briketler için gerekli alt ısı değeri kriterini sağlaması mümkün olmayacaktır. Dolayısıyla, proje çıktılarının bir ürüne dönüşebilmesi için, sahip oldukları ısı değeri bakımından hibrit yakıt formunda değerlendirilmesi olası linyit sahaları göz önünde bulundurulmuştur.

Tablo 1. TS12055 standardına göre briket sınıfları ve gerekli ısı değeri dayanım özellikleri

	Sınıf 1	Sınıf 2
Alt Isıl Değeri (kCal/kg), en az	5000	4000
Düşme Sağlamlığı (%), en az	90	80
Aşınma Sağlamlığı (%), en az	75	65
Kırılma Sağlamlığı (tabanı düzgün geometrik briket, kg/cm ²), en az	130	100
Suya Dayanım (%), en az	70 (su geçirmeyen ambalajda satılan briketlerde aranmaz)	70 (su geçirmeyen ambalajda satılan briketlerde aranmaz)

Bu değerlendirmede, Yatağan linyitleri, kalan rezerv miktarının düşük olması ve elde edilecek hibrit yakıtın briketler için geçerli ısı değeri kriterini sağlayamama olasılığı sebebiyle, Soma linyitleri ise diğer havzalara göre daha olumlu yakıt özellikleri ve buna bağlı olarak ısınma amaçlı kullanım bakımından daha az sorunlu olması nedeniyle projemizde kullanılabilme bakımından geri plana düşmüştür. Tunçbilek ve Çan linyitleri ise olumsuz yakıt özelliklerine (yüksek kül ve/veya kükürt içerikleri) nedeniyle ısınma amaçlı kullanılamama durumları ve sahip oldukları yüksek rezerv potansiyeli gibi kriterler ışığında projemizde kullanılacak linyit örnekleri olarak belirlenmiştir. Linyit örneklerinin belirlenmesini takiben söz konusu iki sahadan getirilen tüvenan linyit örnekleri

karakterize edilmiştir. Tunçbilek ve Çan linyit örneklerinin orijinal ve kuru bazda kısa (proximate) ve elementer (ultimate) analiz sonuçları Tablo 2 ve 3'de görülmektedir.

Tablo 2. Kütahya-Tunçbilek ve Çanakkale-Çan linyiti kısa analiz sonuçları

	Tunçbilek		Çan	
	Orijinal Bazda	Kuru Bazda	Orijinal Bazda	Kuru Bazda
Nem, %	6.2	-	10.19	-
Uçucu Madde, %	28.99	30.91	39.45	43.92
Kül, %	23.12	24.64	15.21	16.94
Sabit Karbon,%	41.69	44.45	35.15	39.14
Alt Isıl Değeri, kCal/kg	5590.12	5959.62	5350.56	5957.64

Tablo 3. Kütahya-Tunçbilek ve Çanakkale-Çan linyiti elementer analiz sonuçları

	Tunçbilek		Çan	
	Orijinal Bazda	Kuru Bazda	Orijinal Bazda	Kuru Bazda
Karbon (C), %	59.87	63.83	56.13	62.49
Hidrojen (H), %	6.32	6.74	5.72	6.37
Azot (N), %	3.54	3.77	2.52	2.81
Kükürt (S), %	2.48	2.64	5.96	6.64

Tablo 2 ve 3'deki sonuçlar değerlendirildiğinde, Tunçbilek Linyiti'nin yüksek kükürt ve yüksek sayılabilecek seviyedeki kül içeriği, Çan Linyiti'nin ise yüksek kükürt içeriği sebebiyle ısınma amaçlı olarak tüvenan halde pazarlanabilme olasılığı yoktur. Ayrıca ısıl değerler olarak, elde edilecek hibrit yakıtın (%50 pirina katkısında dahi) ısıl değerinin, TS12055 standardındaki hem 1. sınıf hem de 2. sınıf briketler için geçerli sınır değerlere ulaşması kuvvetle muhtemeldir. Dolayısıyla her iki linyit örneği de yakıt özellikleri olarak pirina ilavesi ve kullanılabilir nitelikte hibrit yakıt briketi eldesi için uygun olabilme potansiyeline sahiptir. Bununla birlikte, kömürlerin briketlenebilme özellikleri de hibrit yakıt briketi eldesi için önem arz etmektedir – bu noktada da hedeflenen TS12055 standardındaki sınır dayanım değerlerinin tutturulmasıdır. Her iki kömürün

briktlenmeye yatkınlıkları, projenin ilerleyen safhalarında -briktlenememe- gibi bir sorun ile karşılaşmamak amacıyla, çalışmanın daha başında irdelenmiştir.

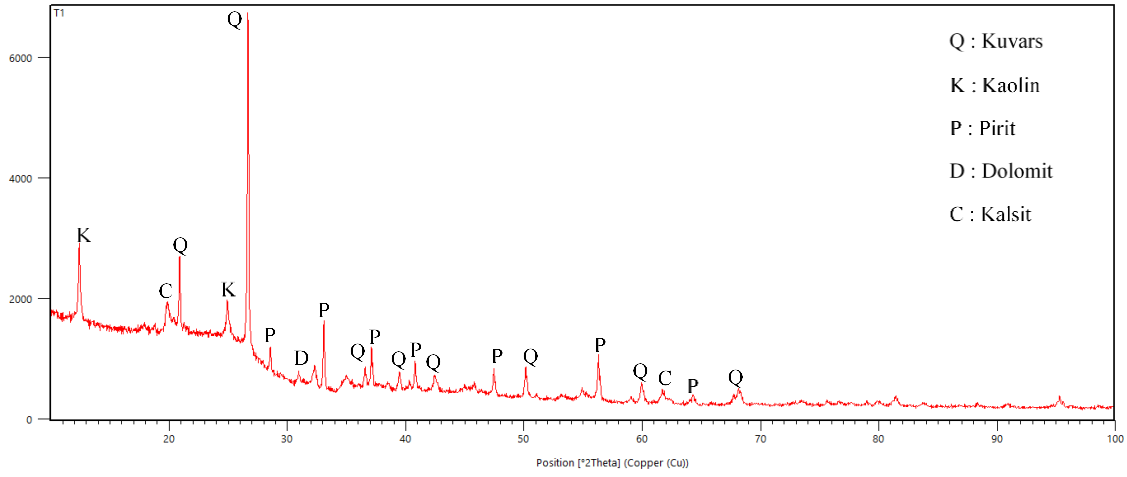
Bu kapsamda, her iki linyit örneği için de ön briktleme çalışmaları yapılmıştır: -6 mm boyuta sahip linyit tanecikleri, %10 melas ve %5 oranında su ilavesi ile 3 ton yük altında preslenerek çok sayıda brikt elde edilmiştir. Yapılan bu değerlendirme sonucunda Çan linyitinin yük uygulaması sonrasında brikt kalıbından tek parça halinde çıkarılmadığı, kalıptan çıkarılan kısımların hiç bir şekilde bütünlüğünü koruyamadığı görülmüştür. Çan linyiti ile su ilavesiz, daha yüksek yük altında (4 ve 5 ton), daha yüksek miktarda bağlayıcı kullanarak (%15 melas), daha ince tane boyutlu tanecikler ile (-3 mm) briktleme çalışmaları detaylandırılmış, fakat sonuç değişmemiştir. Çan brikti ile dayanım testlerine tabi tutulabilecek yapı ve bütünlükte briktler elde edilemeyeceği anlaşılmıştır. Tunçbilek linyiti ise yapılan ön briktleme çalışmalarında iyi sonuçlar vermiş, brikt kalıplarından sorunsuz ve tek parça halinde çıkarılabilmüş ve detaylı dayanım testlerinde kullanılabilir bütünlükte briktler elde edilmiştir. Dolayısıyla, çalışmanın sonraki aşamalarında hibrit yakıt briktlerinin eldesine yönelik olarak Kütahya-Tunçbilek linyitinin kullanılmasına karar verilmiştir.

3.2 Linyit ve Pirina Örneklerinin Karakterizasyonu

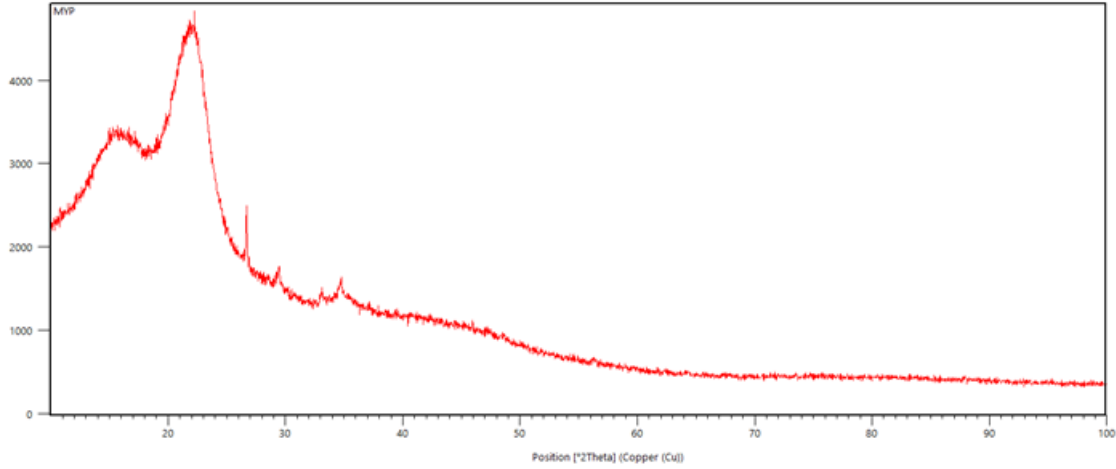
Çalışmada kullanılacak linyit örneğine karar verilmesini takiben, zeytinciliğin yoğun olarak yapıldığı Muğla bölgesinden pirina örneği temin edilmiştir. Kullanılan linyit örneğine ilişkin temel yakıt karakteristikleri yukarıda verilmişti. Çalışmada kullanılan pirina örneğine ait kısa ve elementer analiz sonuçları Tablo 4'de görülmektedir. Ayrıca gerek linyit gerekse pirina örneği X-ışını kırınımı (XRD) analizine tabi tutulmuştur. Şekil 1 ve 2'de linyit ve pirina örneklerinin X-ışını difraktogramları verilmektedir.

Tablo 4. Pirina örneğine ait kısa ve elementer analiz sonuçları

Kısa Analiz	Orijinal Bazda	Kuru Bazda	Elementer Analiz	Orijinal Bazda	Kuru Bazda
Nem, %	11.56	-	Karbon (C), %	46.12	52.15
Uçucu Madde, %	58.58	66.24	Hidrojen (H), %	6.99	7.90
Kül, %	2.68	3.03	Azot (N), %	0.00	0.00
Sabit Karbon,%	27.18	30.73	Kükürt (S), %	0.00	0.00
Alt Isıl Değeri, kCal/kg	4533.01	5125.52			



Şekil 1. Tüvenan Tunçbilek linyiti örneğine ait X-ışını difraktogramı



Şekil 2. Orijinal pirina örneğine ait X-ışını difraktogramı

Şekil 1'de görüldüğü üzere linyit örneğinin inorganik içeriği büyük ölçüde kuvars ve piritten oluşmakta ve linyit örneğinde pirit önemli bir kükürt kaynağı olarak göze çarpmaktadır. Bu iki mineralin yanı sıra, kaolin ve karbonatlı minerallerin (kalsit ve dolomit) varlığı da görülmüştür.

Pirina örneğine ait X-ışını difraktogramı karakteristik yapıdadır. Özellikle 10-25° (2θ) arasındaki bölge, linyit örneğinden oldukça farklı olup yaklaşık 10° (2θ) ve 22.5° (2θ)'de pik veren geniş bölgeler ile 26° (2θ) ve 34.5° (2θ) civarındaki pik dikkat çekicidir. 5-18° (2θ) arasında ve 10° (2θ)'de pik veren bölge pirininin yapısındaki amorf selulozik içeriğe, 18-28° (2θ) arasında ve 22.5° (2θ)'de pik veren daha geniş bölge ile 28° (2θ) ve 34.5° (2θ) civarındaki pikler, pirininin kristal yapıdaki

selulozik içeriğine karşılık gelmektedir. Bir başka deyişle, pirinin kristal yapıdaki selulozik içeriği daha baskındır. Söz konusu bölge ve pikler dışında gösterge niteliğinde bir oluşum içermeyen pirinin X-ışını difraktogramı, linyit örneğine ait X-ışını difraktogramı ile karşılaştırıldığında oldukça sade bir yapıya sahiptir.

3.3 Termogravimetrik Analizler ve Yakıtların Yanma Özelliklerinin Belirlenmesi

Linyit ve pirina örneklerinin ve linyit-pirina karışımlarının oksitleyici ortamda ısıl davranımları, yani bir başka deyişle yanma davranım ve özellikleri Termogravimetri/Diferansiyel Termogravimetri (TG/DTG), Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ve Çıkan Gaz Analizi (EGA) yöntemleriyle belirlenmiştir. Linyit ve pirina örneklerinin yanma özelliklerinin ayrı ayrı belirlenmesinin yanı sıra, ağırlıkça %10, 20, 30, 40 ve 50 oranından pirina içeren linyit-pirina karışımları da yukarıda belirtilen yanma davranımlarının belirlenmesine yönelik analizlere tabi tutulmuştur. TG/DTG, DSC ve EGA analizleri 30-900°C arasında, 10°C/dakika sabit sıcaklık artışıyla ve sisteme dakikada 20 ml sabit oksijen akışı sağlanarak, kontrollü şekilde yapılmıştır. TG analizleri ile örneklerin ısı artışına bağlı ağırlık kayıpları, DTG analizleri ile ısıya bağlı ağırlık kayıplarının yoğunlaştığı, hızlandığı ve pik verdiği reaksiyon bölgeleri, DSC analizleri ile örneklerin oksitleyici ortamdaki ısıl davranımlarındaki ekzotermik ve endotermik bölgeler belirlenmiştir. EGA analizleri ile ise linyit ve pirina örneklerinin oksitleyici ortamdaki ısıl davranımları esnasında ortaya çıkan emisyon profilleri belirlenmiş, özellikle pirina katkısının SO₂ emisyonları bakımından etkisi açıkça ortaya konulmuştur. TG/DTG ve DSC analizleri için çalışmada Perkin Elmer STA6000 Termal Analiz Sistemi kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan Çıkan Gaz Analiz sistemi ise STA6000Termal Analiz Sisteminden çıkan gazları aktaran özel bağlantı sistemine sahip, entegre şekilde çalışan bir FTIR cihazından (Perkin Elmer Spectrum Two) oluşmaktadır. Bu simultane sistem 30-900 °C arasında örneklerin yakılmasıyla ortaya çıkan emisyonları analiz etmekte ve istenen zaman/sıcaklıkta örneklere ait emisyon profillerini vermektedir. Kullanılan Termal Analiz ve Çıkan Gaz Analiz sistemleri Şekil 3'de görülmektedir.



Şekil 3. TG/DTG, DSC analizleri için kullanılan termal analiz sistemi ve EGA analizleri için entegre gaz aktarım/FTIR ünitesi

3.4 Yakıtların Yanmaya olan Yatkinliklerinin Belirlenmesi ve Kinetik Analizler

Termogravimetrik Analiz yöntemi ile elde edilen veriler kullanılarak, yakıtların termal davranımlarının yanı sıra, yanmaya olan yatkinlikleri da belirlenebilmektedir. Elde edilen Diferansiyel Termogravimetri (DTG) verileri üzerinde çeşitli modeller kullanılarak, yanma reaksiyonlarının kinetik analizi yapılmakta, bu şekilde elde edilen Aktivasyon Enerjisi, yakıtın yanmaya (ya da ısıl reaksiyona) olan yatkinliğini ortaya koymaktadır. Kinetik analiz yöntemi ile belirli bir yakıtın çeşitli ve/veya değişen koşullara bağlı olarak yanmaya olan yatkinliğindeki değişim değerlendirilebildiği gibi, farklı yakıtların yanmaya olan yatkinlikleri da karşılaştırmalı olarak ele alınabilmektedir.

Bu çalışmada, gerek linyit örneği ve pirinin yanmaya olan yatkinliklerini belirlemek ve karşılaştırmak, gerekse bu iki organik malzemenin karıştırılmaları ile elde edilecek hibrit yakıtın yanmaya olan yatkinliğini ortaya koymak için elde edilen DTG verileri kinetik analize tabi tutulmuştur. Kinetik analizlerdeki bir başka amaç, linyit-pirina karışımlarındaki pirina oranına bağlı olarak hibrit yakıtın yanma yatkinliğindeki olası değişimlerin de ortaya konulmasıdır. Dolayısıyla, ağırlıkça %10, 20, 30, 40 ve 50 oranında pirina içeren karışımlar da ayrı ayrı ve detaylı olarak kinetik analize tabi tutulmuştur.

Kinetik analizler için, DTG verileri ile oldukça uyumlu olan ve güvenilir sonuçlar sağlayan Arrhenius Kinetik Modeli kullanılmıştır. Söz konusu model temel olarak aşağıdaki eşitliğe dayanmaktadır ;

$$\frac{dw}{dt} = Ar \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) w^n \quad (1)$$

Bu eşitlikte;

dw/dt : Reaksiyona uğrayan malzemenin ağırlığının zamana bağlı değişimi,

Ar : Arrhenius sabiti

E : Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)

T : Sıcaklık (K)

R : Gaz sabiti

n : Reaksiyon derecesi

TG/DTG verilerinin Arrhenius modeli ile analizinde, malzemenin ağırlık kaybının sadece hız sabitine ve malzemenin kalan ağırlığına bağlı olduğu ayrıca (özellikle yakıtlar için) meydana gelen reaksiyonun birinci dereceden bir tepkime olduğu varsayılmaktadır. Bu varsayımlara bağlı olarak 1 no'lu eşitlik aşağıdaki hali almaktadır:

$$\frac{1}{w} \left(\frac{dw}{dt} \right) = Ar \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (2)$$

2 no'lu eşitliğin her iki tarafının logaritmasının alınması durumunda aşağıdaki eşitlik elde edilmektedir:

$$\log \left[\frac{1}{w} \left(\frac{dw}{dt} \right) \right] = \log Ar - \frac{E}{2.303RT} \quad (3)$$

$\log \left[\frac{1}{w} \left(\frac{dw}{dt} \right) \right]$ ve $\frac{1}{T}$ grafiği çizildiğinde elde edilen doğrunun eğimi $-\frac{E}{2.303R}$ 'ye eşit olmakta, söz konusu eğrinin Y eksenin kestiği değer ise Arrhenius sabitine karşılık gelmektedir.

Yukarıda belirtildiği üzere Arrhenius modeli, özellikle organik malzemelerin ve yakıtların ısıl reaksiyonlara ve yanmaya olan yatkınlıklarının belirlenmesinde, TG/DTG verilerine oldukça uyumlu bir kinetik analiz yöntemidir. Fakat yakıtların ısıl davranımı oldukça karmaşık yapıda, tek bir reaksiyondan oluşmayan bir kimyasal olgudur. Söz konusu ısıl davranım birbirini takip

eden zincir tepkimelerden meydana gelmekte, üstelik yakıtın türüne göre, bağımsız reaksiyon bölgelerinin sayısı değişebilmektedir. Dolayısıyla DTG verileri ile elde edilen kinetik analiz profilinin tamamının bir bütün olarak ele alınması, ve tüm profil için bir Aktivasyon Enerjisi elde edilmesi, özellikle birden fazla reaksiyon bölgesinin gözlemlendiği yakıtlar için doğru bir yaklaşım değildir.

Bu tip malzeme/yakıtlar için yine Arrhenius Kinetik Modeli uygulanarak, bölgesel aktivasyon enerjilerin belirlendiği “Ağırlıklı Ortalama Aktivasyon Enerjisi” (Weighed Mean Activation Energy) yaklaşımı geliştirilmiştir. Bu yaklaşım ile aşağıdaki eşitlik kullanılarak farklı reaksiyon bölgelerinin aktivasyon enerjileri ayrı ayrı belirlenebilmekte, daha sonra bu değerler toplanarak ele alınan yakıt için bir kümülatif aktivasyon enerjisi değeri bulunmaktadır.

$$E_{wm} = F_1E_1 + F_2E_2 + F_3E_3 + \dots + F_nE_n \quad (4)$$

Yukarıdaki eşitlikte E_{wm} yakıtın “Ağırlıklı Ortalama Aktivasyon Enerjisi”ne, $F_1, F_2, F_3, \dots, F_n$, yanmanın gerçekleştiği reaksiyon bölgelerinde meydana gelen yüzdesel ağırlık kayıplarına; $E_1, E_2, E_3, \dots, E_n$ ise yanmanın gerçekleştiği reaksiyon bölgelerinin aktivasyon enerjilerine karşılık gelmektedir. Bu yaklaşımda her hangi bir bölgeye ait aktivasyon enerjisinin kümülatif aktivasyon enerjisine olan katkısı ele alınan reaksiyon bölgesinde gerçekleşen ağırlık kaybına, yani, reaksiyonun boyutuna ve şiddetine bağlıdır. Bu da, görece olarak daha şiddetli gerçekleşen ağırlık kaybı reaksiyonlarının, yakıtın yanma etkinliği bakımından en doğru şekilde yansıtılmasını sağlamak ve yöntem bu yanılla, birden fazla yanma/ısısal bozunma reaksiyonu gösteren yakıtlar/malzemeler için klasik Arrhenius yaklaşımına önemli bir düzeltme/iyileştirme getirmektedir.

3.5 Briketleme Çalışmaları, Dayanım Testleri ve İdeal Briketleme Koşullarının Belirlenmesi

Projenin ana hedefi olan ve linyit-pirina karışımından oluşacak hibrit yakıt briketi eldesine yönelik olarak, ilk aşamada sadece linyit örneğinin briketlenmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır. Burada amaç, kullanılan linyit örneği ile bütünlüğünü koruyabilen briketler elde etmek, bu briketlerin mukavemet özelliklerini belirlemek ve sonraki pirina-lyinyit karışımlarının briketleneceği aşamalar için ideal briketleme şartlarını oluşturmaktır. Ayrıca, sadece linyit kullanılarak elde edilen briketlerin dayanım özellikler, hibrit yakıt briketlerinin dayanım özelliklerini karşılaştırmak ve değerlendirmek için de bir temel oluşturacaktır.

Dolayısıyla bu aşamada, Tunçbilek linyitinin briketlenebilme özellikleri linyit tane boyutu (-3, -6, -9 mm), su ilavesi miktarı (%3, 6, 9, 12, 15) ve briketleme yükü (1, 2, 3, 4, 5 ton) bakımından değerlendirilmiştir. Belirtilen değişkenler kapsamında elde edilen briketler, kırılma sağlamlığı, aşınma sağlamlığı, düşme sağlamlığı ve suya dayanım bakımından TS12055'de belirtilen yöntemlere göre test edilmiş ve ideal briketleme koşulları belirlenmiştir. Briketleme çalışmalarına ait bu ilk aşamada bağlayıcı olarak melas kullanılmıştır. Linyit-melas-su karışımları Şekil 4'de gösterilen karıştırıcıda homojenize edilmiş, daha sonra karışımlar Şekil 5'de gösterilen çelik kalıplar kullanılarak sabit yük altında briketlemeye tabi tutulmuş ve 5 cm çap ve boya sahip silindirik, düz tabanlı briketler elde edilmiştir. Briketleme için kullanılan laboratuvar tipi pres Şekil 6'da, belirli aşamalarda elde edilen ve testlere tabi tutulan briketlerin bir kısmı Şekil 7'de görülmektedir.



Şekil 4. Linyit-bağlayıcı-su karışımlarının homojenize edilmesinde kullanılan laboratuvar tipi karıştırıcı



Şekil 5. Karışımların briketlenmesinde kullanılan çelik kalıp takımı



Şekil 6. Briketleme ve dayanım testlerinde kullanılan laboratuvar tipi kontrollü yük presi



Şekil 7. Çeşitli şartlarda elde edilen linyit briketlerinden örnekler

Yukarıda belirtildiği üzere, çeşitli şartlarda elde edilen linyit briketleri kırılma sağlamlığı, aşınma sağlamlığı, düşme sağlamlığı ve suya dayanım bakımından değerlendirilmiştir. Söz konusu mukavemet özellikleri TS12055 standardında belirtilen prosedürlere göre gerçekleştirilmiştir. Aşağıda özetlenen prosedürler TS12055’de ayrıntılı olarak görülebilir.

- a) Düşme Sağlamlığının Tayini: 10 adet briket, TS12055 ilgili testte yer alan özelliklere sahip düşme sağlamlığı tayin düzeneğinde 120 cm yükseklikten düşürülmüş ve bu işlem altı kez tekrarlanmıştır. Düşme sonucunda oluşan briket parçaları 10, 20, 31.5 ve 40 mm eleklerden geçirilerek elek üstü malzeme ağırlıkları ile 10 mm eleğin altında kalan malzeme ağırlığı belirlenmiştir. Elek boyutları ve elek üstü malzeme miktarları kullanılarak 1 ve 2 numaralı denklikler kullanılarak briketlerin Düşme Dayanımları hesaplanmaktadır. Standartta tarif edildiği üzere hesaplamalarda en küçük elek açıklığı 0 (i=0 için), en büyük elek açıklığı ise orijinal briket boyu ($\lambda+1$ için - bu çalışmada 50 mm) alınmaktadır.

$$l_{ort} = \frac{\sum_{i=0}^{\lambda+1} c_i l_{ort,i}}{100} \quad (5)$$

$$DS (\%) = \frac{l_{ort}}{l} \times 100 \quad (6)$$

Yukarıdaki denklemlerde;

- λ : Elek sayısı
 l_{ort} : Numunenin düşme testinden sonraki ortalama tane boyutu
 c_i : i'nci elek üstünde kalan, i+1'inci elekten geçen numunenin kütle yüzdesi
 l : Briket çapı (mm)
 $l_{ort,i}$: i'nci ve i+1'inci eleklerin açıklıklarının ortalaması (mm)
 DS : Düşme Sağlamlığı (%)

TS12055 standardında Düşme Sağlamlığının 1. sınıf briketler için en az %90, 2. sınıf briketler için ise en az %80 olması beklenmektedir. Çalışmada farklı koşullarda elde edilen briketlerin bu koşulları sağlayıp sağlamadığı değerlendirilmiştir.

b) Aşınma Sağlamlığının Tayini: 10 adet briket, aşınma tamburuna yerleştirilmiş, tambur dakikada 25 devir hızla 100 devir yapacak şekilde döndürülmüştür. Test sonucunda tambur içindeki briket parçaları 10, 20, 31.5 ve 40 mm eleklerden geçirilerek elek üstü malzeme ağırlıkları ile 10 mm eleğin altında kalan malzeme ağırlığı belirlenmiştir. Elek boyutları ve elek üstü malzeme miktarları ve düşme sağlamlığı tayininde izlenen hesaplama yöntemi ile briketlerin Aşınma Sağlamlıkları hesaplanmıştır. TS12055 standardında Aşınma Sağlamlığının 1. sınıf briketler için en az %75, 2. sınıf briketler için ise en az %60 olması beklenmektedir. Çalışmada farklı koşullarda elde edilen briketlerin bu koşulları sağlayıp sağlamadığı değerlendirilmiştir.

c) Kırılma Sağlamlığının Tayini: Test için fiziksel bütünlüğe sahip, üzerinde kırık ve/veya çatlak olmayan 10 adet briket kullanılmıştır. Her bir briket birbirine paralel iki levha arasına konulmuş ve briketlere kontrollü hidrolik pres kullanılarak dikey ekseninde yük uygulanmıştır. Briketin kırılma anındaki yük değeri tespit edilmiş ve 10 farklı briket için elde edilen değerlerin aritmetik ortalaması alınarak, Kırılma Sağlamlığı hesaplanmıştır. TS12055 standardında Kırılma Sağlamlığının (tabanı düz geometrik şekilli briketlerde) 1. sınıf briketler için en az 130 kg/cm², 2. sınıf briketler için ise en az 100 kg/cm² olması

beklenmektedir. Çalışmada farklı koşullarda elde edilen briketlerin bu koşulları sağlayıp sağlamadığı değerlendirilmiştir.

- d) Suya Dayanımın Tayini: Test için fiziksel bütünlüğe sahip, üzerinde kırık ve/veya çatlak olmayan 20 adet briket kullanılmıştır. Bu briketlerden 10'u suya konulmadan, bir önceki aşamada açıklandığı şekilde kontrollü hidrolik preste kırılma testine tabi tutulmuş, briketin kırılma anındaki yük değeri tespit edilmiş ve 10 farklı briket için elde edilen değerlerin aritmetik ortalaması alınarak, suya konulmayan briketlerin kırılma sağlamlığı hesaplanmaktadır. Daha sonra diğer 10 briketlik grup 1 saat içerisinde suda bırakılmakta, bu süre sonunda sudan çıkarılan briketler yine kontrollü preste kırılma testine tabi tutulmaktadır. Suda bırakılmış her bir briketin kırılma anındaki yük değeri tespit edilmekte ve 10 farklı briket için elde edilen değerlerin aritmetik ortalaması alınarak, suda bırakılan briketlerin kırılma sağlamlığı hesaplanmaktadır. Daha sonra bu iki değer kullanılarak aşağıdaki eşitliğe göre briketlerin Suya Dayanımı tespit edilmektedir:

$$SD = \frac{T_s}{T_o} \times 100 \quad (7)$$

Bu eşitlikte;

SD : Suya Dayanım, %

T_s : Suda bırakılan briketlerin kırıldığı ortalama yük değeri, kgf

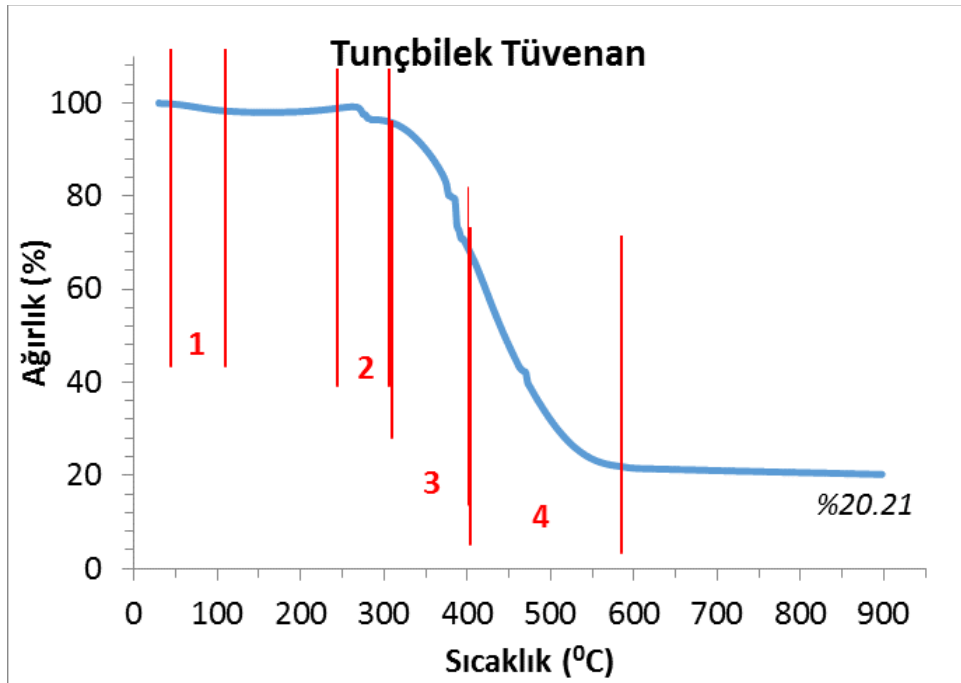
T_o : Orijinal briketlerin kırıldığı ortalama yük değeri, kgf

TS12055 standardında Suya Dayanımın açıkta satılan hem 1. sınıf hem de 2. briketler için en az %70 olması beklenmektedir. Fakat çuval içerisinde, kapalı torbalarda ve/veya su geçirmeyen ambalajda satılan briketler için bu özellik aranmamaktadır. Çalışmada melasın bağlayıcı olarak kullanıldığı briketlerin suya dayanım koşulunu yerine getiremediği belirlenmiştir. Aslında bu durum yerel linyitlerimizin hemen hemen tümünü briketlenmesinde geçerli bir durumdur. Hemen hemen tüm endüstriyel kömür briketleme işlemlerinde; düşük maliyeti ve bol bulunması, etkin bağlayıcı niteliği ve briketlere üstün dayanım özellikleri kazandırması, organik yapıda olması ve yanma sırasında ve sonrasında çevresel olarak bir dezavantaj teşkil etmemesi nedeniyle, melas kullanılmaktadır. Fakat melas, pancardan şeker üretimi sonucunda ortaya çıkan bir artık ürün olup, briketlere suya dayanım özelliği kazandıramamaktadır. Bu çalışmada da aynı durumla karşılaşmıştır. Standartta belirtildiği ve günümüzde de standart bir uygulama haline geldiği üzere, elde edilecek hibrit yakıt briketlerinin de ambalaj içerisinde pazarlanacağı öngörülmektedir.

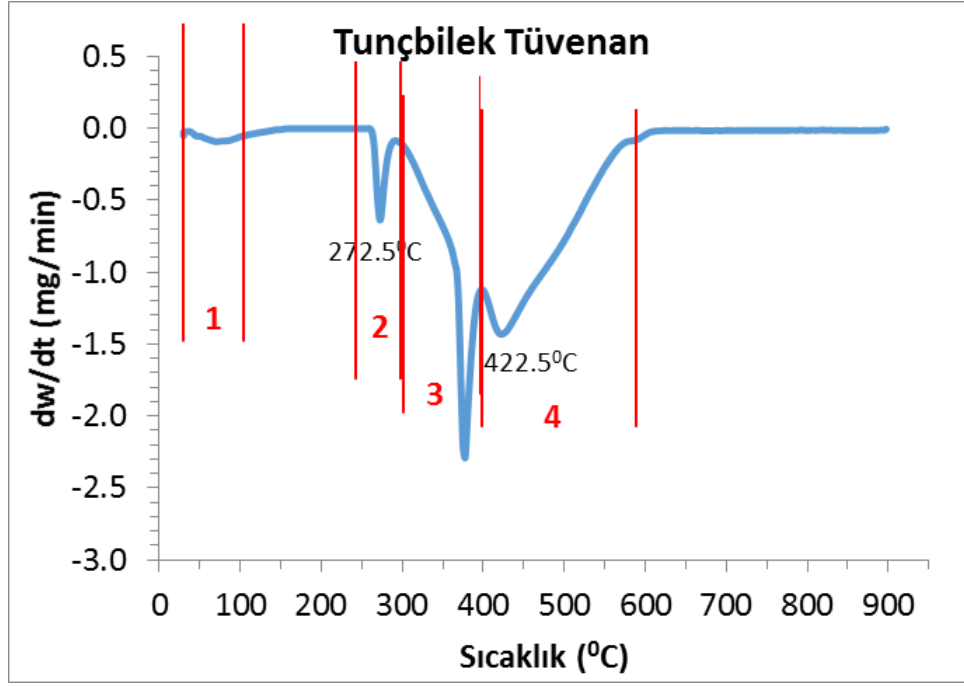
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Linyit ve Pirininin Yanma Davranımlarının İncelenmesi

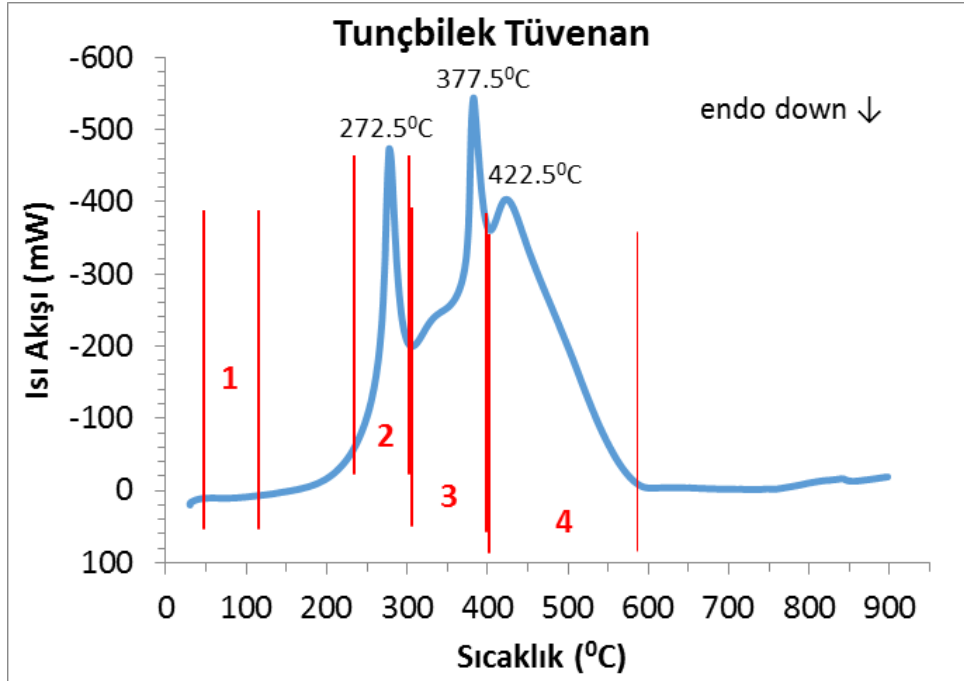
Tunçbilek tüvenan linyitine ait Termogravimetri (TG) ve Diferansiyel Termogravimetri (DTG) profilleri Şekil 8 ve 9'da Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) profili ise Şekil 10'da verilmiştir. Şekil 8 ve 9'da görüldüğü üzere, Tunçbilek tüvenan linyitinin oksijen ortamında kontrollü bir şekilde yakılması sonucunda dört farklı aralıkta ağırlık kaybı gözlenmiştir. Bunlardan birincisi, linyitin nem içeriğini kaybettiği, yaklaşık 50-110°C arasındaki bölgedir. İkinci bölge yaklaşık 250-300 °C arasındaki uçucu kaybına ve organik uçucuların yanmasına karşılık gelen bölgedir. Üçüncü ağırlık kaybı ise yaklaşık 300-410°C'de yer alan bölgede gözlenmektedir. Söz konusu aralık, DTG profilinden de görüldüğü üzere, Tunçbilek linyitinin organik içeriğinin yanması sonucunda önemli derecede ağırlık kaybının ($\approx\%31$) meydana geldiği belirgin bir reaksiyon bölgesi olarak gözlenmektedir. Bu bölgeyi takiben, 410-590°C arasında ağırlık kaybı devam etmekte olup söz konusu ağırlık kaybının, baskın olarak linyitin organik içeriğinin yanmasına bağlı bir ekzotermik reaksiyondan kaynaklandığı söylenebilir. Tunçbilek linyitinin yaklaşık 900°C'de sonlandırılan TG analiz sonucunda kalan madde miktarı %20.21'dir.



Şekil 8. Tunçbilek tüvenan linyit örneğine ait termogravimetri profili



Şekil 9. Tunçbilek tüvenan linyit örneğine ait diferansiyel termogravimetri profili



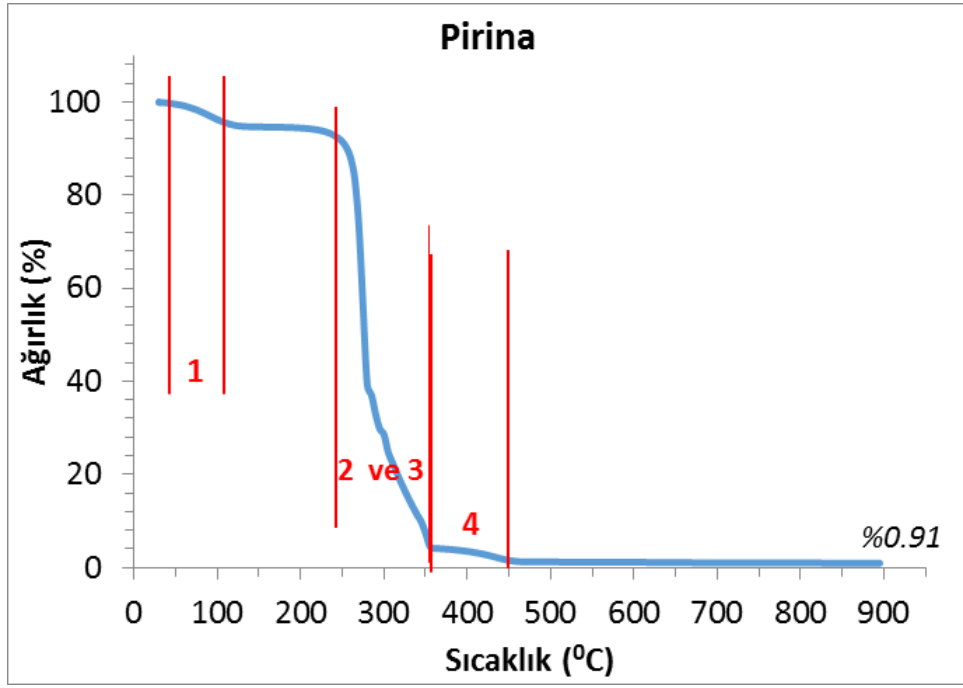
Şekil 10. Tunçbilek tüvenan linyit örneğine ait diferansiyel taramalı kalorimetre profile

TG-DTG profillerinin birlikte değerlendirilmesi sonucunda, DTG profillerinde, özellikle belirgin ağırlık kaybının meydana geldiği sıcaklık aralıklarından, reaksiyonun en şiddetli noktasına ulaştığı

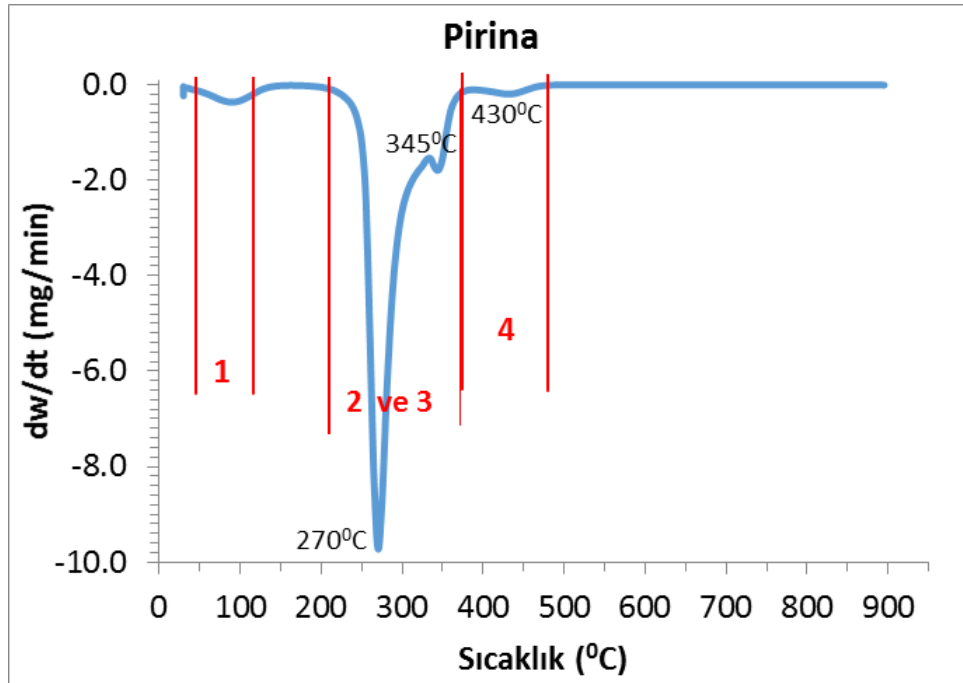
sıcaklıklar da belirlenebilmekte ve söz konusu noktalar “pik sıcaklıkları” olarak adlandırılmaktadır. Bu bağlamda 2. reaksiyon bölgesinin pik sıcaklığı 272.5°C, 3. bölgenin pik sıcaklığı 377.5 °C, 4. bölgenin pik sıcaklığı ise 422.5 °C olarak belirlenmiştir (Şekil 9).

DSC profilinde aşağı yön, yakıtın ısıl davranımındaki endotermik, yani ısı alan reaksiyon bölgelerine, yukarı yön ise ekzotermik, yani ısı veren reaksiyon bölgelerine karşılık gelmektedir. DSC profilinde gözlenen ekzotermik bölgeler, bu bölgelerde gözlenen pikler ve bu piklerin şiddeti yakıt örneğinin termal etkinliğinin belirlenmesi bakımından önemli unsurlardır. Tüvenan Tunçbilek linyitinin Taramalı Diferansiyel Kalorimetre (DSC) profilinin, örneğin TG/DTG profili ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Bu bağlamda, nem kaybının meydana geldiği ağırlık kaybı bölgesi için herhangi bir ekzotermik pik gözlenmemiş, fakat linyitin organik içeriğinin ısıl oksidasyonunun gerçekleştiği 2. 3. ve 4. reaksiyon bölgelerine karşılık gelen, değişen genişlik ve pik şiddetine ulaşan ekzotermik reaksiyon bölgeleri belirgin şekilde gözlemlenmiştir (Şekil 10). Ayrıca, söz konusu ekzotermik piklerin ortaya çıktığı sıcaklıklar, DTG profilinde gözlenen pik sıcaklıkları ile çakışmakta olup, ele alınan reaksiyon bölgelerinde yanma reaksiyonunun en yüksek şiddete ulaştığı noktaları teyit etmektedir. Bir başka deyişle, Tunçbilek linyitinin ısıl oksidasyonunda, 2. 3. ve 4. bölgelerin, yanmanın meydana geldiği aralıklar olduğu, en etkin yanma reaksiyonunun özellikle 3. bölgede gerçekleştiği ve buna bağlı olarak, söz konusu bölgede zamana bağlı ağırlık kaybı ve ısı çıkışının da en üst noktaya ulaştığı görülmektedir (Şekil 9 ve 10). Pirina örneğine ait Termogravimetri (TG) ve Diferansiyel Termogravimetri (DTG) profilleri Şekil 11 ve 12’de Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) profili Şekil 13’de verilmiştir. Pirina örneğinin oksijen ortamında kontrollü bir şekilde yakılması sonucunda yine dört farklı aralıkta ağırlık kaybı gözlenmiştir. Bunlardan birincisi, pirinanın nem içeriğini kaybettiği, yaklaşık 50-110 °C arasındaki bölgedir. İkinci bölge yaklaşık 210-340 °C arasında gerçekleşen yanma reaksiyonuna karşılık gelmektedir. Üçüncü ağırlık kaybı yaklaşık 340-365 °C’de yer alan bölgede gözlenmektedir. Bu bölgeyi takiben, 410-490 °C arasında ağırlık kaybı devam etmekte olup bu bölge pirinanın TG/DTG profilindeki son belirgin reaksiyon bölgesidir. Pirina örneğinin 900°C’de sonlandırılan TG analiz sonucunda kalan madde miktarı %0.91’dir.

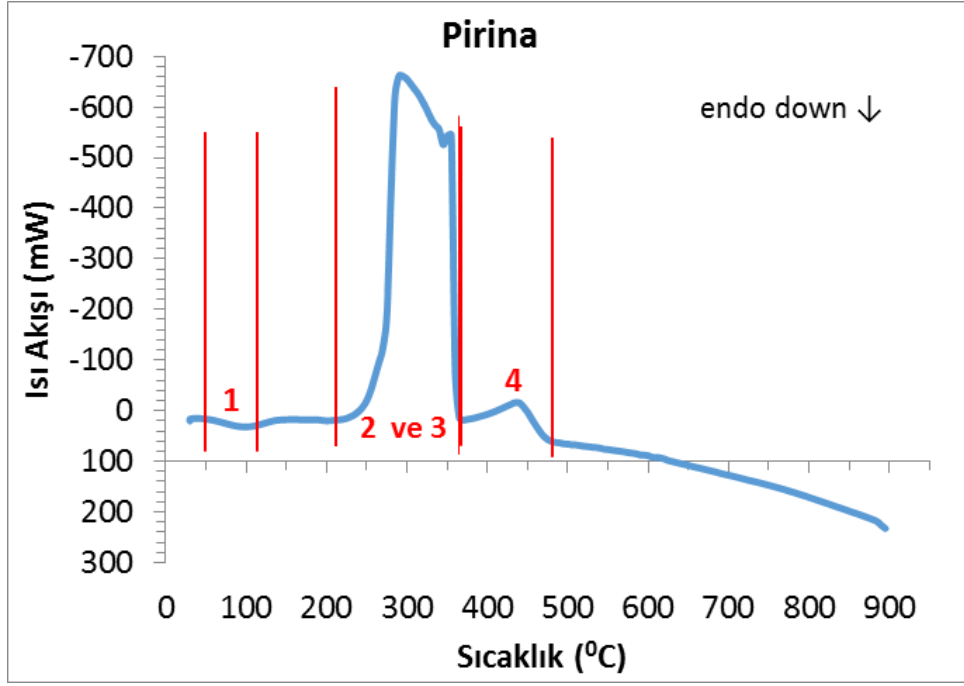
Pirinaya ait TG/DTG profili ele alındığında (Şekil 11 ve 12), pirinanın yanma davranımının linyit örneğine göre oldukça farklı olduğu görülmüştür. Nem kaybının meydana geldiği bölge benzer olmakla birlikte, nem kaybı daha yüksektir (\approx %4). Ayrıca, pirinanın organik içeriğinin yanmaya uğradığı bölgeler değerlendirildiğinde 2. bölgede meydana gelen



Şekil 11. Pirina örneğine ait termogravimetri profili



Şekil 12. Pirina örneğine ait diferansiyel termogravimetri profili



Şekil 13. Pirina örneğine ait diferansiyel taramalı kalorimetre profili

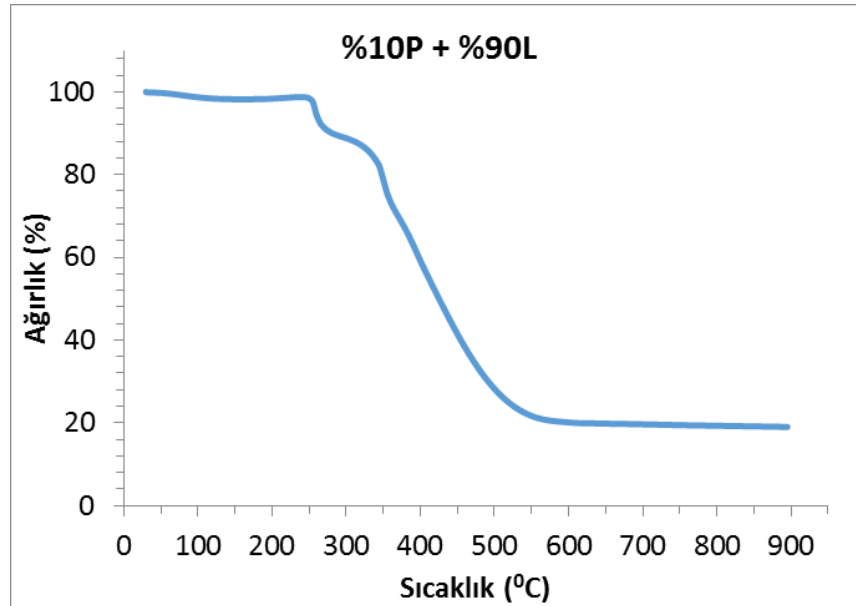
yanmanın çok daha yüksek bir ağırlık kaybına yol açtığı, bu yüksek ağırlık kaybı sonucunda oldukça şiddetli bir pikin ortaya çıktığı gözlemlenmiştir. 3. bölgedeki yanma reaksiyonu sonucunda ise daha düşük ölçekte bir ağırlık kaybı meydana gelmektedir. 4. bölgede de ekzotermik özellikte bir ağırlık kaybı reaksiyonu oluşmakta, bu reaksiyon 3. bölge ile karşılaştırıldığında daha geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir. Ağırlık kayıplarının en yüksek hıza ulaştığı pik sıcaklıklarına bakıldığında; 2. bölgeye ait pikin 270 °C'de, 3. bölgedeki pikin 345 °C'de, 4. bölgedeki pikin ise 430 °C'de olduğu görülmektedir (Şekil 12). Ayrıca 900 °C sonunda meydana gelen ağırlık kaybı (%0.91), linyitin yanması sonucunda elde edilen değerden (%20.21) çok daha düşüktür. Bu, pirinanın inorganik ve kül yapıcı malzeme bakımından oldukça sınırlı bir içeriğe sahip olduğuna işaret etmektedir. DTG profilinde elde edilen pikler değerlendirildiğinde özellikle 2. bölgeye ait pikin şiddeti, pirinanın organik içeriğinin daha dar bir sıcaklık bölgesinde ve daha şiddetli bir şekilde yandığını göstermektedir (Şekil 12). Pirina örneğinin Taramalı Diferansiyel Kalorimetre (DSC) profilinin, örneğin TG/DTG profili ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir (Şekil 13). Nem kaybının meydana geldiği 1. bölge, endotermik özelliktedir. TG/DTG profilinde görülen 2. ve 3. reaksiyon bölgelerinin birbirini takip eden yapısı, DSC profilinde de gözlenmiş, buna bağlı olarak 210-380 °C aralığında, geniş ve şiddetli bir ekzotermik reaksiyon bölgesi ortaya çıkmıştır. Bu ekzotermik bölgenin hemen bitiminde, DTG profilinde gözlemlenen 4. ağırlık kaybı bölgesine karşılık gelen bir ekzotermik reaksiyon daha görülmektedir (Şekil 13). Söz konusu bölgede

gözlemlenen ısı çıkış profili 2. ve 3. bölgelere göre daha düşük kalmakta olup, bu durum elde edilen TG/DTG profilini teyit eder niteliktedir. DSC profilinde gözlemlenen ekzotermik reaksiyon bölgeleri ve pikler DTG profilindeki reaksiyon bölgeleri ve ağırlık kayıpları ile çakışmaktadır.

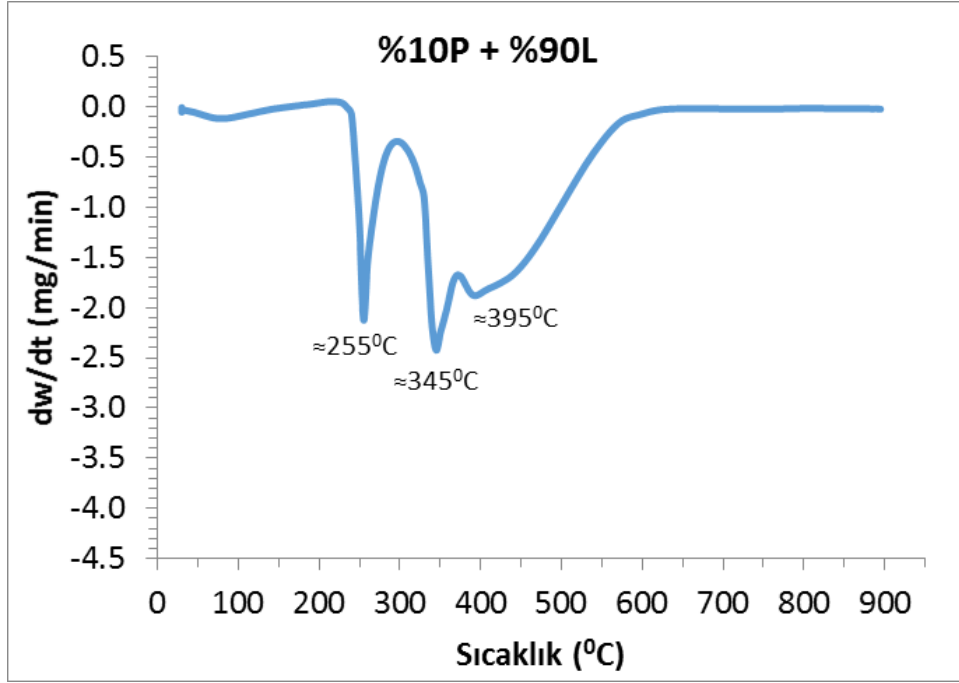
4.2 Linyit ve Pirina Karışımlarının Yanma Davranımlarının İncelenmesi

Linyit ve pirina örneklerinin ayrı ayrı ve tek başına termal özelliklerinin ve ısıl davranımlarının belirlenmesini takiben, hibrit yakıt briketlerinin oluşturulmasında kullanılacak ağırlıkça değişik oranlarda pirina ve linyit içeren karışımların termal ve ısıl davranımlarının değerlendirilmesi aşamasına geçilmiştir. Bu kapsamda ağırlıkça %10, 20, 30, 40 ve 50 oranında pirina içeren karışımların TG/DTG ve DSC profilleri elde edilmiştir.

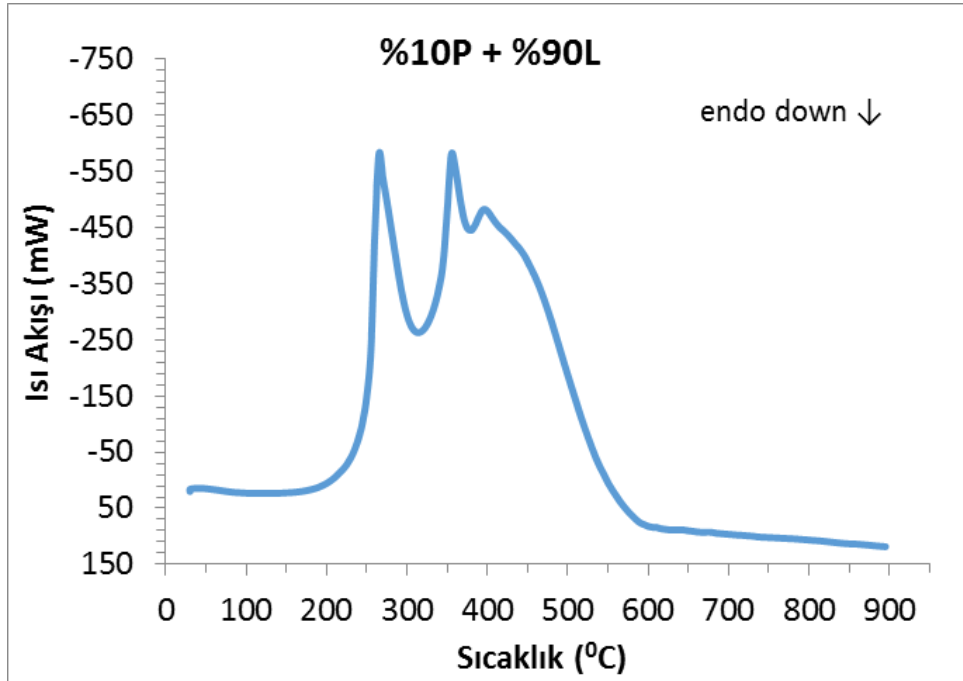
Şekil 14 ve 15, ağırlıkça %10 oranında pirina içeren karışımın Termogravimetri (TG) ve Diferansiyel Termogravimetri (DTG) profillerini, Şekil 16 ise aynı örneğin Taramalı Kalorimetre (DSC) profilini göstermektedir. TG profilinde, nem kaybını gösteren bölge sonrasında (100°C) belirgin olarak üç ağırlık kaybı bölgesi görülmektedir (Şekil 14). Söz konusu bölgeler DSC profilinden görüldüğü üzere, ekzotermik reaksiyonların gerçekleştiği, yani yanmanın görüldüğü bölgelerdir (Şekil 16). 1. yanma bölgesinde en hızlı ağırlık kaybının meydana geldiği, yani, yanma reaksiyonunun en yüksek hızda gerçekleştiği anı/noktayı gösteren pik sıcaklığı yaklaşık 255°C, 2. bölgeye ait pik sıcaklığı yaklaşık 345°C, 3. bölgeye ait pik sıcaklığı ise 395°C'de görülmektedir (Şekil 15).



Şekil 14. Ağırlıkça %10 pirina içeren karışıma ait termogravimetri profili

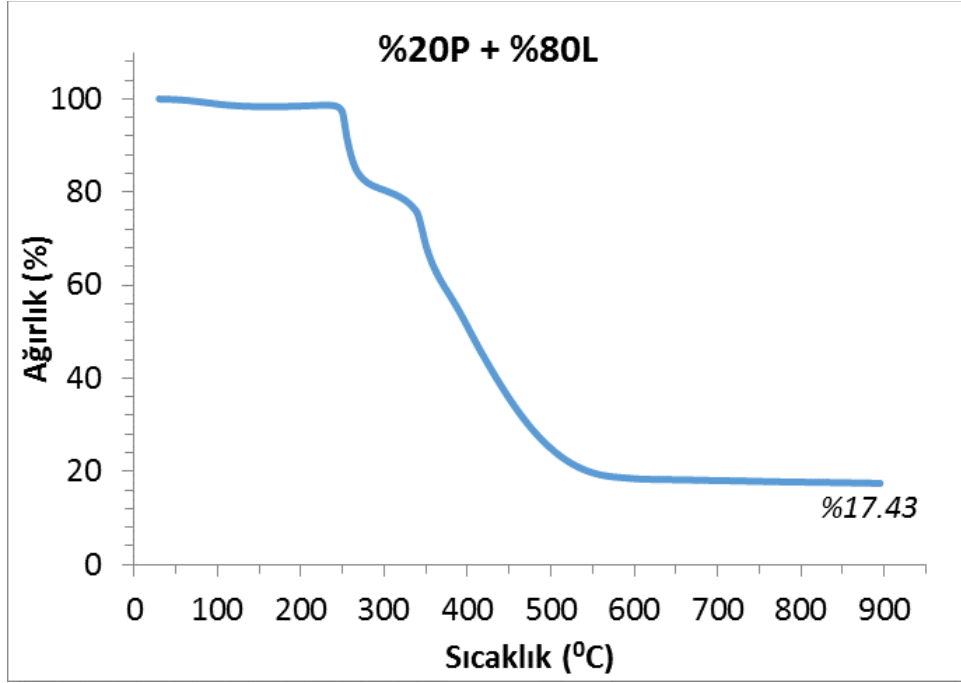


Şekil 15. Ağırlıkça %10 pirina içeren karışıma ait diferansiyel termogravimetri profili

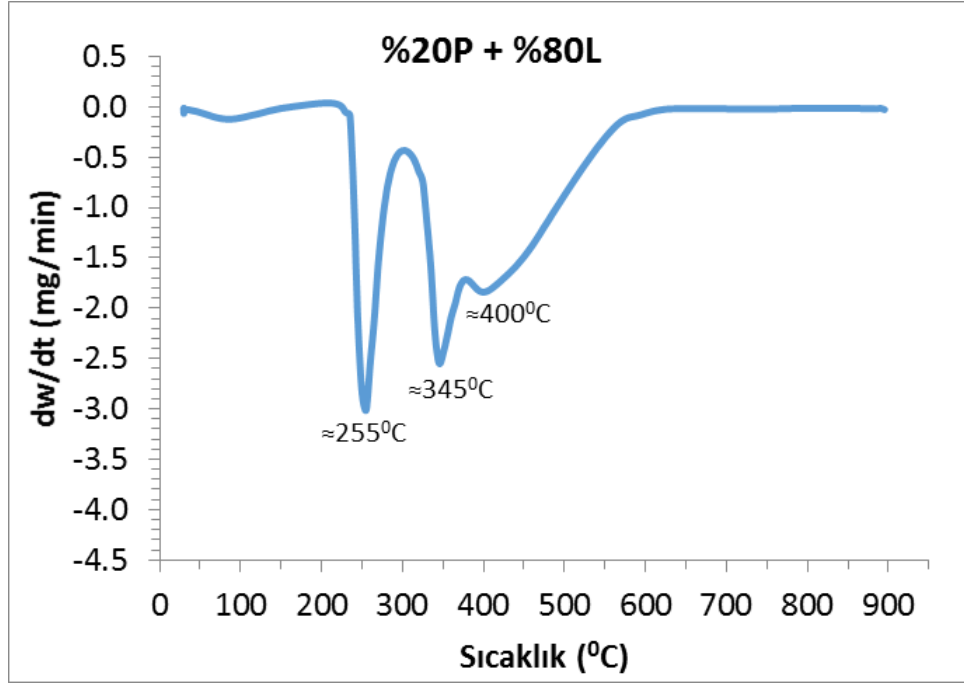


Şekil 16. Ağırlıkça %10 pirina içeren karışıma ait diferansiyel taramalı kalorimetre profili

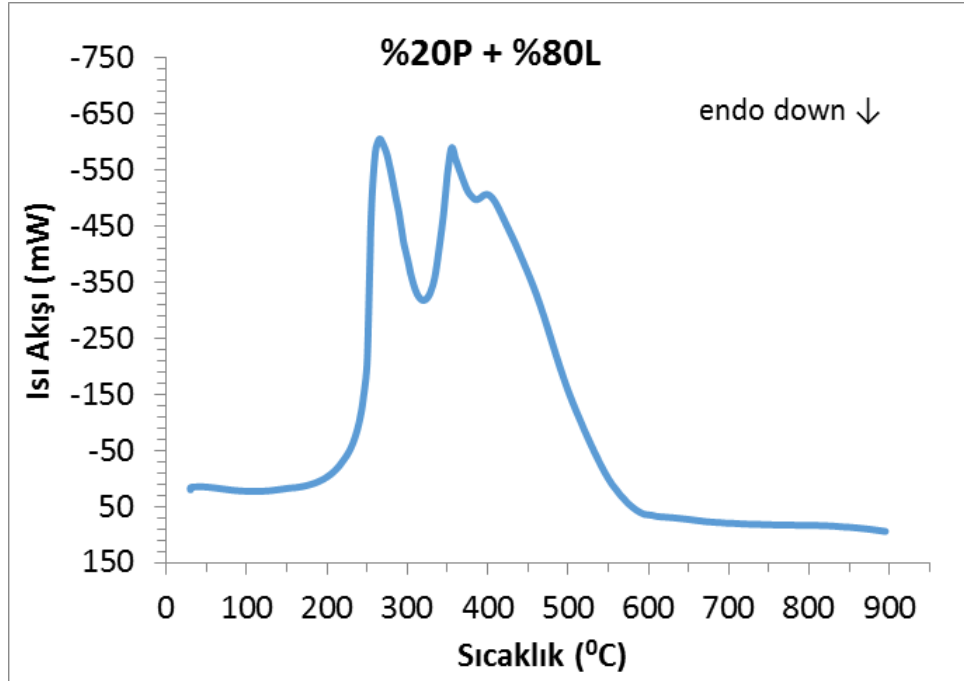
Burada belirtilmesi gereken husus pirina ilavesi sonrasında, ilk yanma bölgesine ait DTG bölgesinin tüvenan linyit örneği ile karşılaştırıldığında daha belirgin hale gelmesi ve söz konusu bölgeye ait pikin de daha şiddetli şekilde ortaya çıkmasıdır. Aynı bölgeye ait DSC piki de daha yüksek seviyede bir ekzotermik reaksiyona işaret etmektedir. Yine 3. yanma bölgesinin kapsadığı sıcaklık aralığı da genişlemektedir. Analizin bitirildiği 900°C sonunda kalan malzeme miktarı %19.00'dur.



Şekil 17. Ağırlıkça %20 pirina içeren karışıma ait termogravimetri profili



Şekil 18. Ağırlıkça %20 pirina içeren karışıma ait diferansiyel termogravimetri profile



Şekil 19. Ağırlıkça %20 pirina içeren karışıma ait diferansiyel taramalı kalorimetre profili

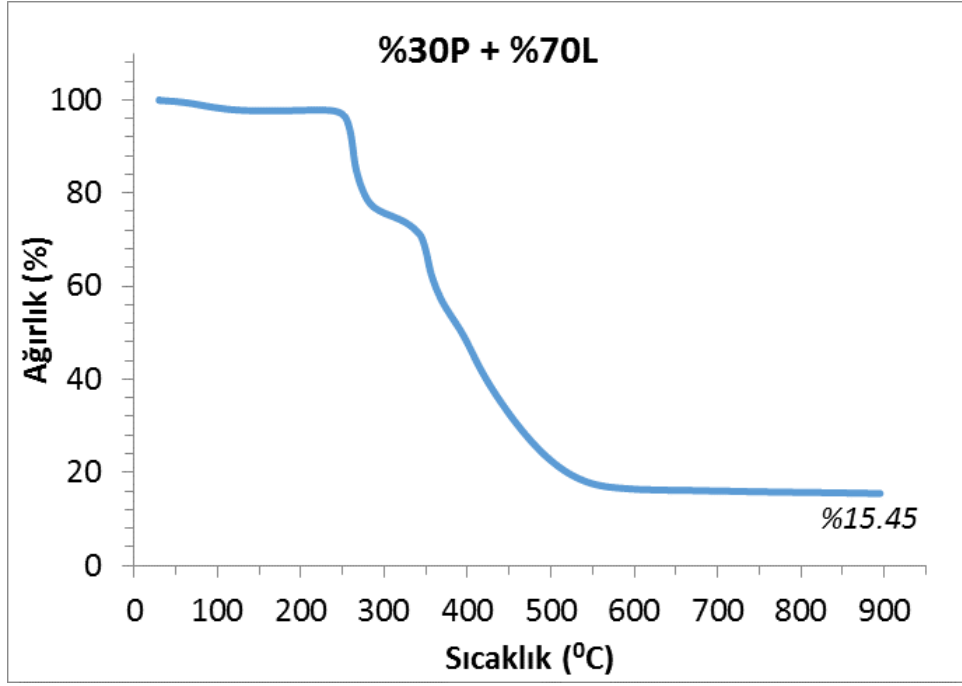
Şekil 17 ve 18, ağırlıkça %20 oranında pirina içeren karışımın Termogravimetri (TG) ve Diferansiyel Termogravimetri (DTG) profillerini, Şekil 19 ise aynı örneğin Taramalı Kalorimetre

(DSC) profilini göstermektedir. TG profilinde, nem kaybını gösteren bölge sonrasında belirgin olarak üç ağırlık kaybı bölgesi görülmektedir (Şekil 18). Bunlar, DSC profilinden görüldüğü üzere, ekzotermik yanma reaksiyonlarının görüldüğü bölgelerdir (Şekil 19). 1. yanma bölgesine ait pik sıcaklığı yaklaşık 255°C , 2. bölgeye ait pik sıcaklığı yaklaşık 345°C , 3. bölgeye ait pik sıcaklığı ise yaklaşık 400°C 'de görülmektedir (Şekil 18).

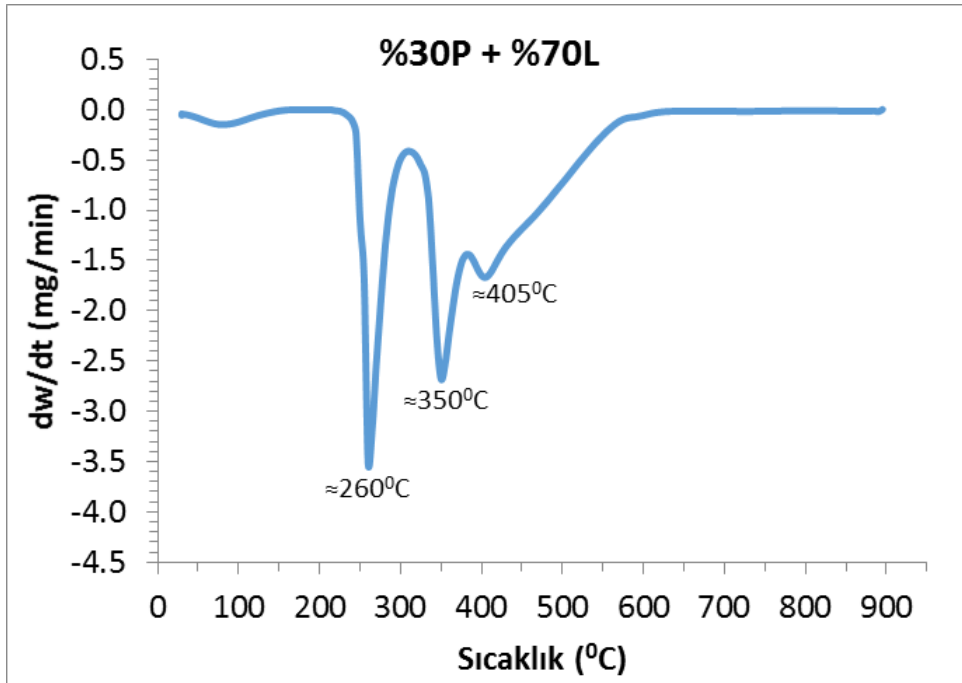
Örneğe ait profiller tüvenan linyit örneği ve %10 pirina katkılı karışımla karşılaştırıldığında 1. yanma bölgesinin şiddetinin çok daha yüksek olduğu net bir şekilde görülmektedir. Yine, 2. yanma bölgesinin şiddeti, %10 pirina içeren karışıma göre daha yüksektir (Şekil 18). DSC profilinde şiddeti ve genişliği artan birinci ve ikinci ekzotermik bölgeler de pirina katkısındaki artışla birlikte yanma etkinliğindeki yükselmeye işaret etmektedir (Şekil 19). Ağırlıkça %20 oranında pirina içeren karışımdan, analizin bitirildiği 900°C sonunda yaklaşık %17.43 oranında malzeme kalmaktadır (Şekil 17).

Şekil 20 ve 21, ağırlıkça %30 oranında pirina içeren karışımın Termogravimetri (TG) ve Diferansiyel Termogravimetri (DTG) profillerini, Şekil 22 ise aynı örneğin Taramalı Kalorimetre (DSC) profilini göstermektedir. TG profilinde bundan önceki örneklerde olduğu gibi, nem kaybını gösteren bölge sonrasında belirgin olarak üç ağırlık kaybı bölgesi görülmektedir (Şekil 21). Söz konusu bölgeler ekzotermik yanma reaksiyonlarının görüldüğü sıcaklık aralıklarıdır (Şekil 22). 1. yanma bölgesine ait pik sıcaklığı yaklaşık 260°C , 2. bölgeye ait pik sıcaklığı yaklaşık 350°C , 3. bölgeye ait pik sıcaklığı ise yaklaşık 405°C 'de görülmektedir (Şekil 22). Örneğe ait profiller %20 pirina katkılı karışımla karşılaştırıldığında 1. ve 2. yanma bölgesinin şiddetlerinin bir miktar daha yükseldiği görülmektedir. Ağırlıkça %30 oranında pirina içeren karışımdan, analizin bitirildiği 900°C sonunda %15.45 oranında malzeme kalmaktadır (Şekil 22).

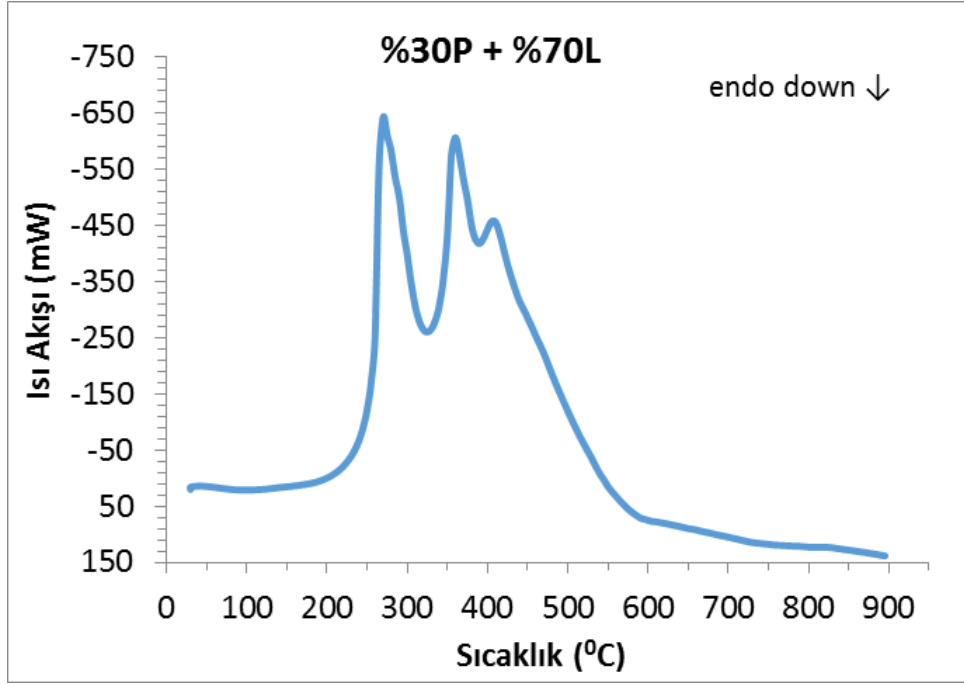
Şekil 23 ve 24, ağırlıkça %40 oranında pirina içeren karışımın Termogravimetri (TG) ve Diferansiyel Termogravimetri (DTG) profillerini, Şekil 25 ise aynı örneğin Taramalı Kalorimetre (DSC) profilini göstermektedir. DTG profilinde, nem kaybını gösteren bölge sonrasında belirgin olarak üç ağırlık kaybı bölgesi görülmektedir (Şekil 24). Bu bölgeler ekzotermik yanma reaksiyonlarının görüldüğü bölgelerdir (Şekil 25). 1. yanma bölgesine ait pik sıcaklığı yaklaşık 260°C , 2. bölgeye ait pik sıcaklığı yaklaşık 350°C , 3. bölgeye ait pik sıcaklığı ise yaklaşık 405°C 'de görülmektedir (Şekil 24). Örneğe ait profiller tüvenan linyit örneği ve daha düşük oranda pirina içeren karışımlarla karşılaştırıldığında özellikle 1. yanma bölgesinin çok daha şiddetli şekilde gerçekleştiği görülmektedir. Ağırlıkça %40 oranında pirina içeren karışımdan, analizin bitirildiği 900°C sonunda %13.55 oranında malzeme kalmaktadır (Şekil 23).



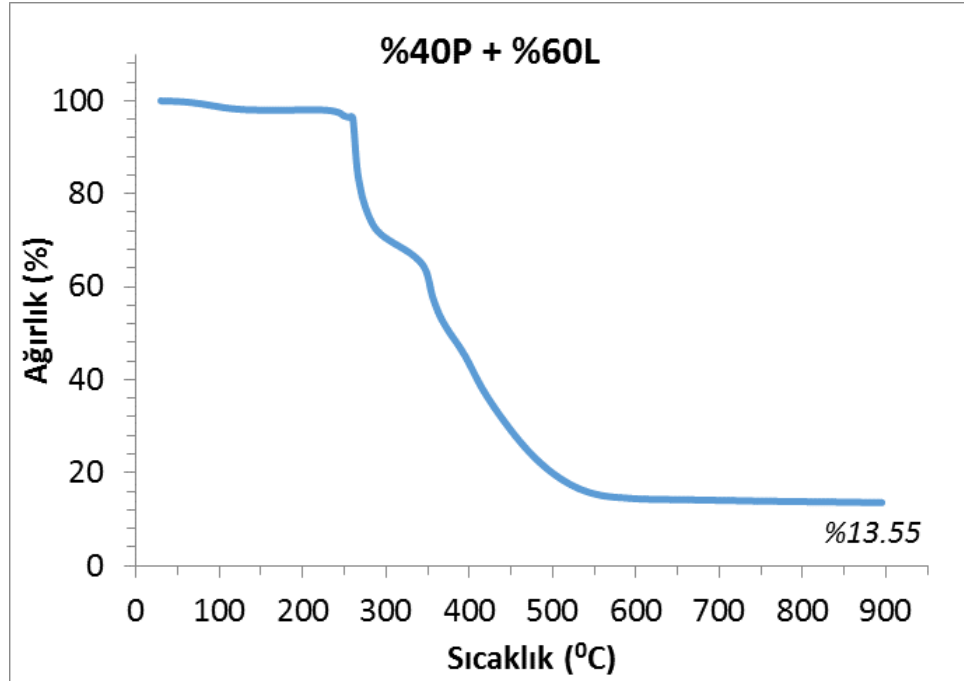
Şekil 20. Ağırlıkça %30 pirina içeren karışıma ait termogravimetri profili



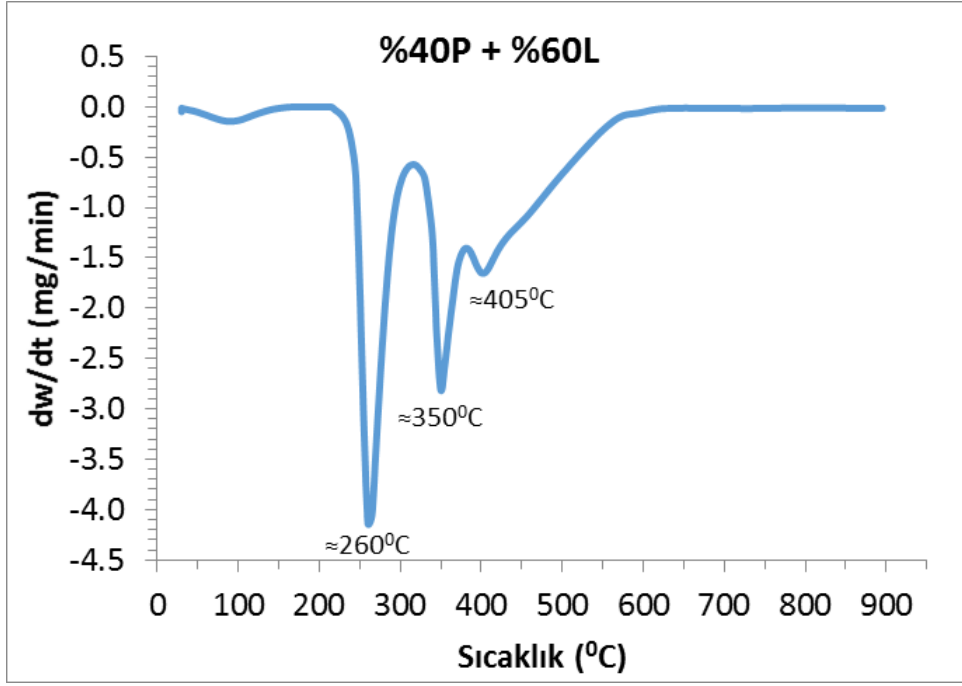
Şekil 21. Ağırlıkça %30 pirina içeren karışıma ait diferansiyel termogravimetri profili



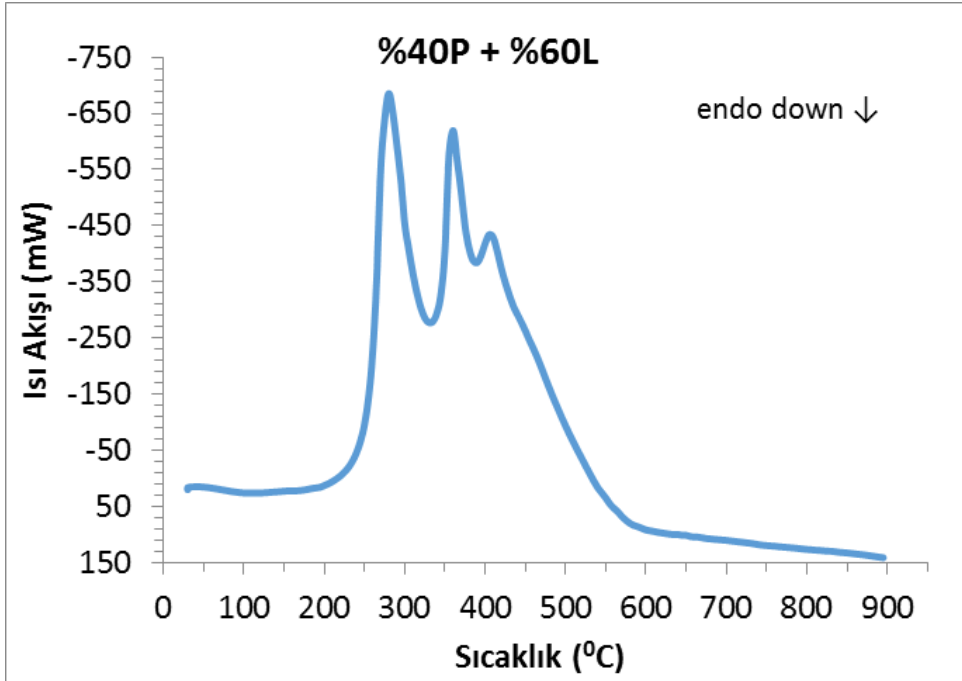
Şekil 22. Ağırlıkça %30 pirina içeren karışıma ait diferansiyel taramalı kalorimetre profili



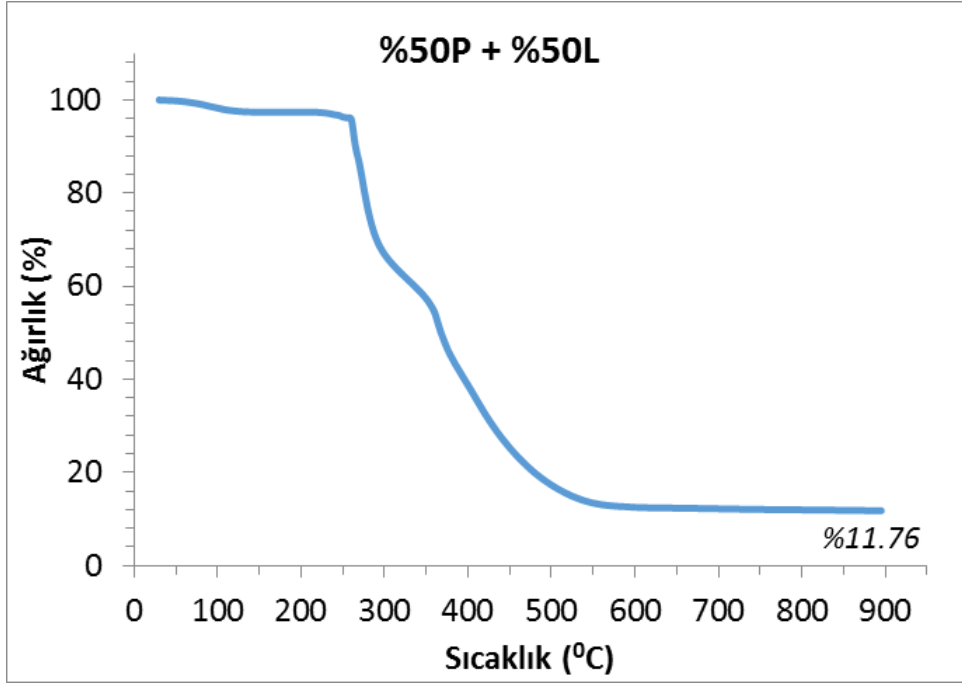
Şekil 23. Ağırlıkça %40 pirina içeren karışıma ait termogravimetri profili



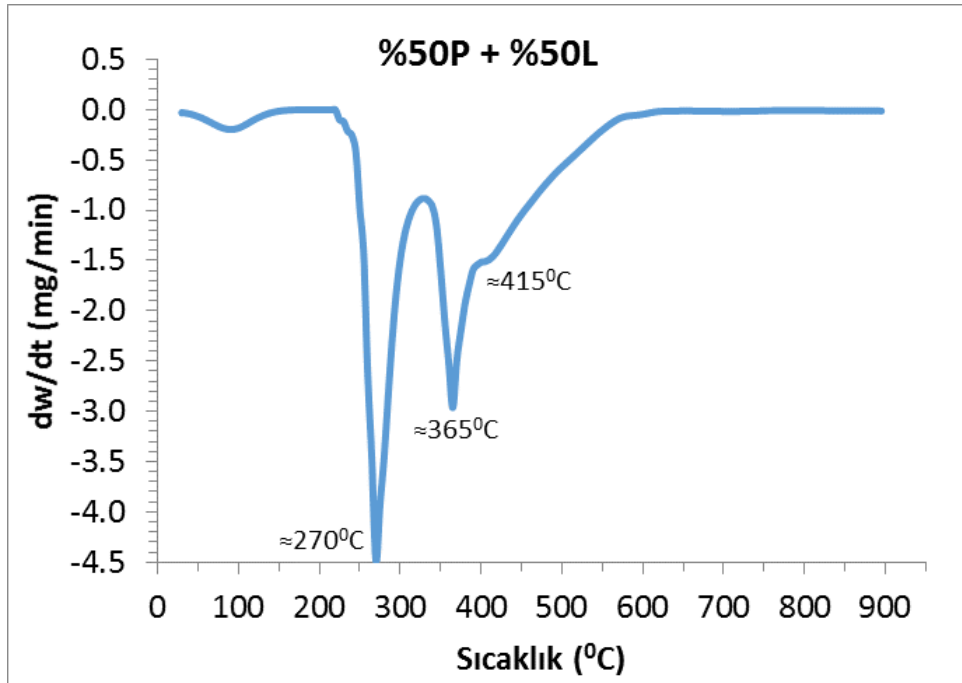
Şekil 24. Ağırlıkça %40 pirina içeren karışıma ait diferansiyel termogravimetri profili



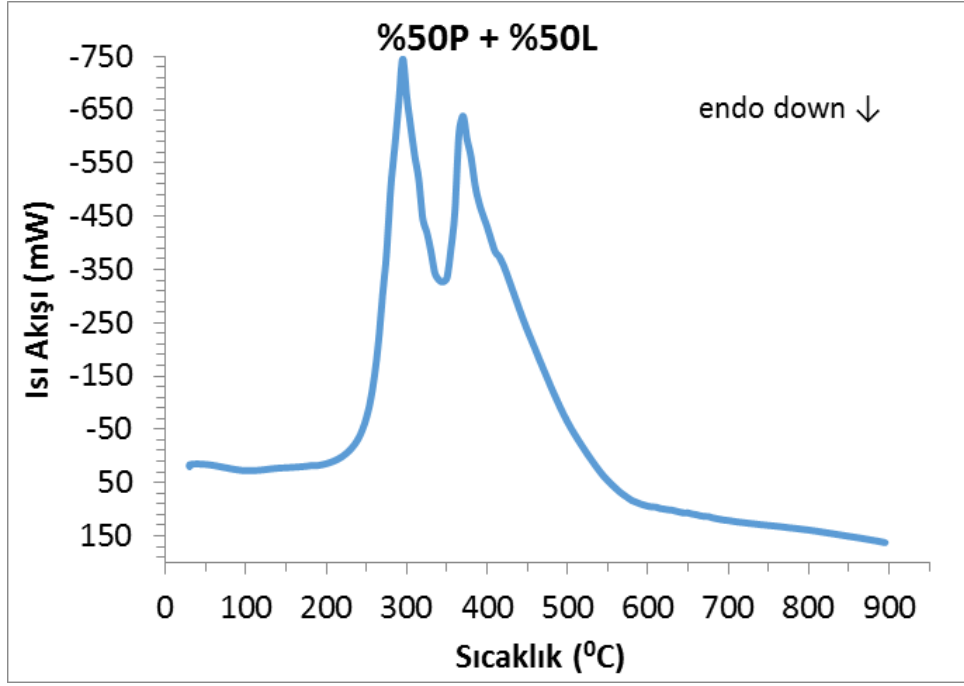
Şekil 25. Ağırlıkça %40 pirina içeren karışıma ait diferansiyel taramalı kalorimetre profile



Şekil 26. Ağırlıkça %50 pirina içeren karışıma ait termogravimetri profili



Şekil 27. Ağırlıkça %50 pirina içeren karışıma ait diferansiyel termogravimetri profili



Şekil 28. Ağırlıkça %50 pirina içeren karışıma ait diferansiyel taramalı kalorimetre profili

Şekil 26 ve 27, ağırlıkça %50 oranında pirina içeren karışımın Termogravimetri (TG) ve Diferansiyel Termogravimetri (DTG) profillerini, Şekil 28 ise aynı örneğin Taramalı Kalorimetre (DSC) profilini göstermektedir. DTG profilinde, nem kaybını gösteren bölge sonrasında belirgin olarak üç ağırlık kaybı bölgesi görülmektedir (Şekil 27). Bunlar ekzotermik yanma reaksiyonlarının görüldüğü bölgelerdir (Şekil 28). 1. yanma bölgesine ait pik sıcaklığı yaklaşık 270°C , 2. bölgeye ait pik sıcaklığı yaklaşık 365°C , 3. bölgeye ait pik sıcaklığı ise yaklaşık 415°C 'de görülmektedir (Şekil 27). Örneğe ait profiller tüvenan linyit örneği ve daha düşük oranda pirina içeren karışımlarla karşılaştırıldığında özellikle 1. yanma bölgesinin çok daha şiddetli şekilde gerçekleştiği, 2. bölgenin şiddetinin de bir miktar arttığı görülmektedir. Ağırlıkça %50 oranında pirina içeren karışımdan analizin bitirildiği 900°C sonunda %11.76 oranında malzeme kalmaktadır (Şekil 26). Pirina-linyit karışımlarının göstermiş olduğu termal davranımına ait başlıca veri ve karakteristikler Tablo 5 ve 6'da görülmektedir. TG/DTG ve DSC profillerinde görüldüğü üzere, tüm karışımlar için başlıca yanma bölgeleri 1. ve 2. bölgelerdir. Sonuçlar toplu olarak değerlendirildiğinde karışımlardaki pirina artış oranına bağlı olarak 1. ve 2. yanma bölgelerine ait pik sıcaklıklarının daha yüksek sıcaklıklara kayma eğilimi gösterdiği belirlenmiştir. Karışımlardaki pirina oranı %10'dan %50'ye çıkarıldığında reaksiyon sonunda kalan madde miktarı da önemli ölçüde azalmakta ve %19'dan %11.76'ya düşmektedir (Tablo 5). Yine pirina oranındaki artış hem 1. hem de 2. bölgede anlık ağırlık kaybı hızlarının ve ısı akışının yükselmesine neden olmaktadır. 1. ve

2. bölgelere ait pik sıcaklıklarında kaydedilen DTG (dw/dt) ve DSC (mW) verileri bu artışı net bir şekilde ortaya koymakta olup, artışlar 1. reaksiyon bölgesi için daha yüksektir (Tablo 6). Bu durum, pirina ilave oranındaki artışın her iki bölgede de yanma şiddetini arttırdığını, ama 1. bölgedeki reaksiyonun şiddetine daha yüksek oranda katkı yaptığını göstermektedir. Özetle, gerek daha yüksek ısı akışı değerleri gerekse reaksiyon sonunda kalan daha düşük madde miktarları ışığında, hibrit pirina-linyit yakıtının yanma etkinliğinin sadece linyite göre çok daha yüksek olduğu söylenebilir.

Tablo 5. Pirina-linyit karışımlarının yanma bölgelerine ait pik sıcaklıkları ve yanma sonrası kalan madde miktarı

Karışım	1. Pik Sıcaklığı, °C	2. Pik Sıcaklığı, °C	3. Pik Sıcaklığı, °C	Kalan Madde Miktarı, %
%10P + %90L	255	345	395	19.00
%20P + %80L	255	345	400	17.43
%30P + %70L	260	350	405	15.45
%40P + %60L	260	350	405	13.55
%50P + %50L	270	365	415	11.76

Tablo 6. Pirina-linyit karışımlarının başlıca yanma bölgelerine ait termal karakteristikler

Karışım	1. Bölge			2. Bölge		
	Pik Sıcaklığı (°C)	dw/dt* (mg/dk)	Isı Akışı** (mW)	Pik Sıcaklığı (°C)	dw/dt** (mg/dk)	Isı Akışı** (mW)
%10P + %90L	255	-2.12	-580.61	345	-2.42	-579.83
%20P + %80L	255	-3.01	-605.75	345	-2.54	-590.13
%30P + %70L	260	-3.51	-642.76	405	-2.68	-606.85
%40P + %60L	260	-4.14	-685.34	405	-2.81	-619.54
%50P + %50L	270	-4.49	-745.08	415	-2.96	-638.13

* negatif değerdeki artış, anlık ağırlık kaybının hızındaki artışa karşılık gelmektedir

** negatif değerdeki artış, ekzotermik reaksiyonun ve ısı çıkışındaki şiddetin artışına karşılık gelmektedir

Tablo 7. Pirina-linyit karışımlarının ısı değerleri ve kükürt içerikleri

Karışım	Alt Isıl Değeri (kCal/kg) Orijinal Bazda	Nem (%)	Toplam Kükürt (%)	
			Orijinal bazda	Kuru bazda
%10 P + %90 TB	5512.58	6.97	2.18	2.34
%20 P + %80 TB	5442.16	7.60	1.90	2.06
%30 P + %70 TB	5290.78	8.20	1.67	1.82
%40 P + %60 TB	5238.56	8.62	1.48	1.62
%50 P + %50 TB	5102.24	9.32	1.25	1.38

Karışımların termal analizlerinin yanı sıra, pazarlanabilmelerinde önemli kriterler olan ısı değeri ve toplam kükürt içerikleri de değerlendirilmiştir. Ağırlıkça farklı oranlarda pirina içeren karışımlar için alt ısı ve toplam kükürt değerleri Tablo 7’de görülmektedir. Katı yakıtların kullanılabilirliğinin değerlendirilmesinde orijinal bazda alt ısı değer baz alınmakta, kükürt içeriği ise genellikle kuru bazda göz önüne alınmaktadır – dolayısıyla ilgili tabloda karışımların ısı değerleri orijinal bazda, toplam kükürt içerikleri ise hem orijinal hem de kuru bazda verilmiştir. Tabloda görüldüğü üzere, tüm karışımlarda alt ısı değeri 5100 kCal/kg’ seviyesinin üstünde kalabilmektedir. Kükürt bakımından ise; %10 pirina içeren karışımın toplam kükürt değeri %2.3’ün çok az üzerinde olup %20 pirina katkısından itibaren yaklaşık %2 ve altındaki seviyelere çekilebilmektedir. Dolayısıyla, alt ısı değer bakımından tüm karışımlar, toplam kükürt içeriği bakımından ise özellikle %20 ve üstünde pirina içeren karışımlar rehabilite olmuş yakıt niteliğindedir. Çalışmada ele alınan linyit örneğinin kuru bazda %2.64’lük kükürt içeriği ve söz konusu kükürt içeriği bir temizleme işlemine tabi tutulmadan ısınma amaçlı kullanılamayacağı göz önüne alındığında, linyitin temizlenmesine yönelik hiçbir işlem yapılmadan, pirina katkısı ile elde edilen bu rehabilitasyonun derecesi ve önemi daha iyi anlaşılmaktadır.

4.3 Linyit ve Pirinanın Yanmaya Olan Yatkınlıklarının İncelenmesi – Kinetik Analizler

Yanma özelliklerine ve yanmaya olan yatkınlığa ilişkin çalışmada gözetilen en önemli kriterlerden birisi ele alınan yakıtların aktivasyon enerjilerindeki azalmalar/düşüşlerdir.

Herhangi bir yakıtın;

- Yanmaya olan yatkınlığının aktivasyon enerjisi ile direk ilişkili olduğu,
- Aktivasyon enerjisindeki artışların ve/veya yüksek aktivasyon enerjilerinin yanmaya olan yatkınlık bakımından olumsuz bir durum olduğu,

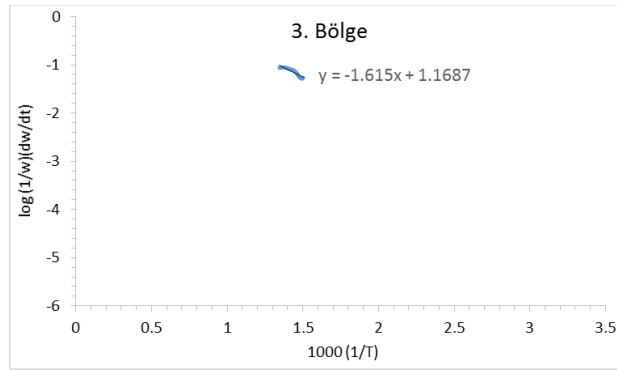
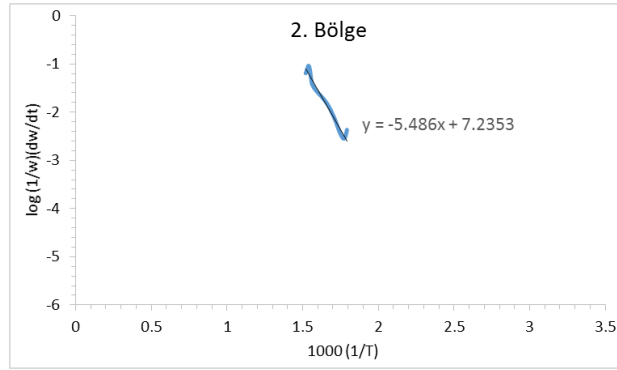
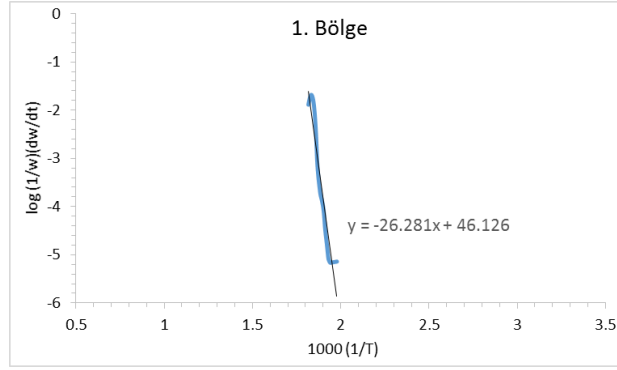
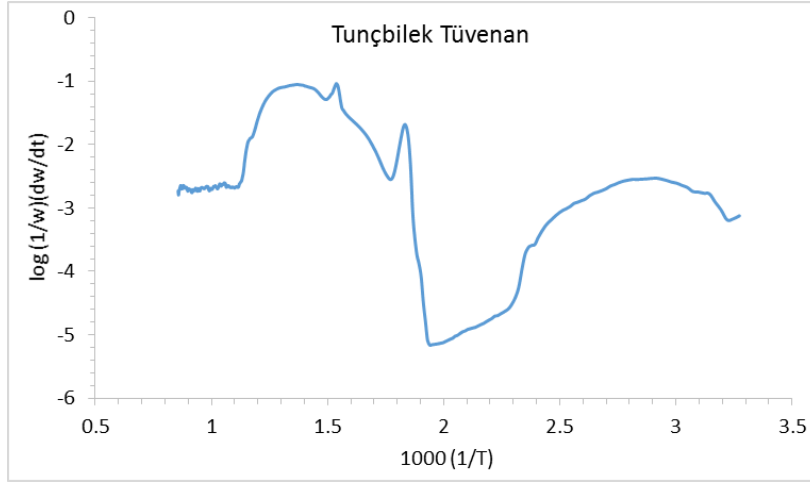
- Herhangi bir işlem sonucunda aktivasyon enerjisinde meydana gelebilecek azalmaların yakıtın yanmaya olan yatkınlığının artmasına karşılık geldiği, yani yanma özelliklerinin iyileşmesi anlamına geldiği,

hususları literatürde bir çok çalışmada yer almaktadır (Özbaş vd, 2000; Ozbas, vd, 2002; Hicyilmaz vd. 2006, Altun vd., 2006).

Çalışmada linyit-pirina karışımlarının yanmaya olan yatkınlıklarının değerlendirilmesi için, öncelikle, pirina ve tüvenan linyit örnekleri ayrı ayrı ve tek başlarına ele alınmıştır. Raporun önceki kısımlarında belirtildiği üzere Tunçbilek linyitinin ve pirinanın yanmaya olan yatkınlıklarının değerlendirilmesine yönelik olarak kinetik analizler ve aktivasyon enerjilerinin hesaplanması için, TG/DTG verileri üzerine “Arrhenius Modeli-Ağırlıklı Ortalama Aktivasyon Enerjisi Yaklaşımı” uygulanmış ve aktivasyon enerjileri öncelikle ayrı linyit örneği ve pirina için ayrı ayrı, daha sonra da linyit ve pirinanın değişen oranlarda yer aldığı karışımlar için belirlenmiş ve karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir.

Şekil 29’da Tunçbilek linyitinin DTG verilerine, Arrhenius modeli uygulanması sonucunda elde edilen grafik görülmektedir. Tüvenan linyit örneğinin DTG ve DSC profilleri göz önüne alınarak birbirinden farklı üç bağımsız ekzotermik yanma bölgesi belirlenmiştir. Söz konusu bölgeler ve bu bölgelere Arrhenius modelinin uygulanması da Şekil 29’da görülmektedir. Aynı zamanda, DTG verilerinden bölgesel ağırlık kayıpları da belirlenmiş ve her bir reaksiyon bölgesi için ayrı ayrı aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Burada vurgulanması gereken husus, aktivasyon enerjilerinin sadece ekzotermik özelliğe sahip yanma bölgeleri için hesaplanması durumudur. Dolayısıyla, Tunçbilek kömürünün DTG profilinde görülen ve nem kaybının gerçekleştiği ekzotermik özellik taşımayan ağırlık kaybı bölgesi (Şekil 9), yakıtın yanmaya olan yatkınlığını yansıtan aktivasyon enerjisinin hesaplanmasında dikkate alınmamaktadır.

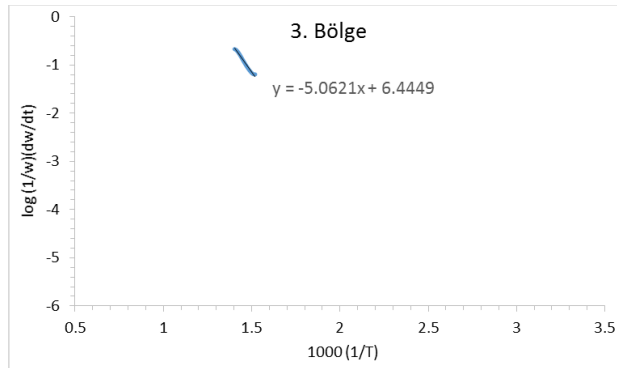
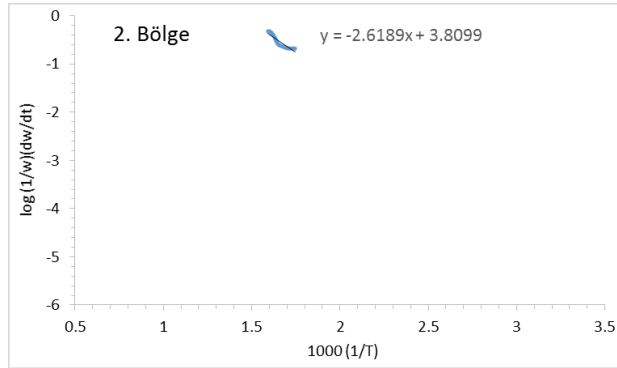
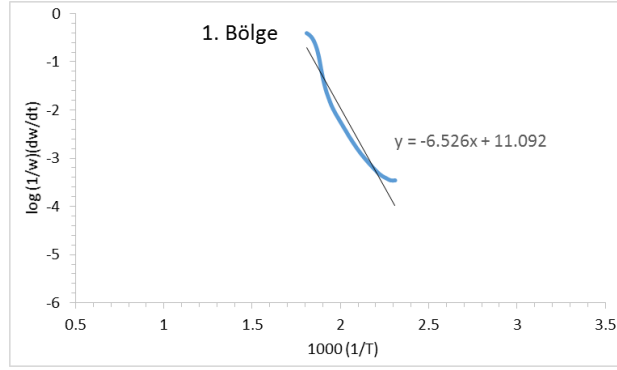
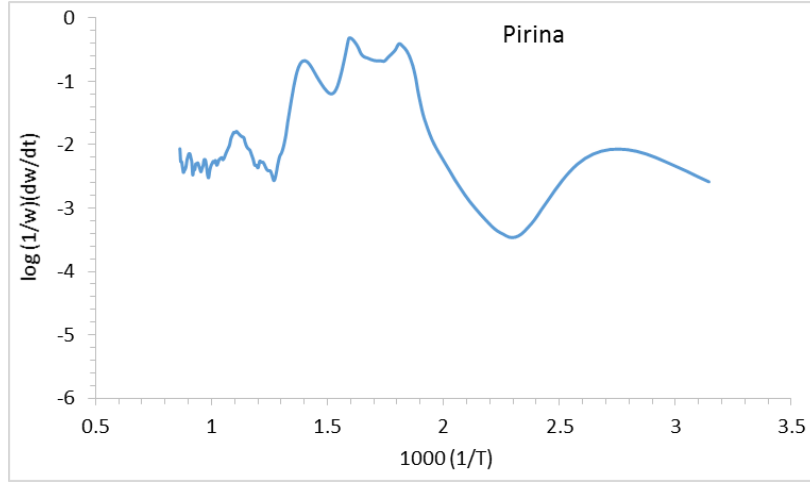
Tunçbilek kömürü için yanmanın gerçekleştiği ekzotermik bölgeler için aktivasyon enerjileri; 1. bölge için 5.63 kJ/mol, 2. bölge için 17.88 kJ/mol, 3. bölge için 8.88 kJ/mol olup, kümülatif aktivasyon enerjisi (E_{mw}) değeri 32.39 kJ/mol’e karşılık gelmektedir. 1. bölge için elde edilen Arrhenius doğrusunun eğiminin gerek 2. gerekse 3. bölgeden daha yüksek olmasına rağmen, 2. ve 3. bölgede meydana gelen ağırlık kayıplarının 1. bölgeye göre çok daha yüksek olması, 2. ve 3. bölgelerin aktivasyon enerjisi değerlerinin 1. bölgeye göre daha yüksek olmasına yol açmaktadır.



Şekil 29. Linyit örneğine Arrhenius Kinetik Model'inin uygulanması

Pirina örneğinin DTG ve DSC profilleri göz önüne alınarak birbirinden farklı üç bağımsız ekzotermik yanma bölgesi belirlenmiş olup söz konusu bölgeler ve bu bölgelere Arrhenius modelinin uygulanması Şekil 30'da görülmektedir. Her bir ekzotermik yanma bölgesi için DTG verilerinden elde edilen bölgesel ağırlık kayıpları belirlenmiş ve her bir reaksiyon bölgesi için ayrı ayrı aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Pirina örneğinin linyitten farklı karakterdeki DTG profiline paralel olarak, Arrhenius modelinin uygulanmasında kullanılan profil de oldukça farklıdır (Şekil 9 ve 12). Yanmanın gerçekleştiği 1. bölge, 2. ve 3. yanma bölgelerine göre çok daha geniş bir sıcaklık aralığını kapsamaktadır. Bu bölge, aynı zamanda en yüksek ağırlık kaybının gerçekleştiği aralık olup, bir anlamda pirinanın ısıl davranımındaki ana yanma bölgesidir. Yanmanın gerçekleştiği ekzotermik bölgelerde aktivasyon enerjileri; 1. bölge için 69.22 kJ/mol, 2. bölge için 12.07 kJ/mol, 3. bölge için 1.83 kJ/mol ve kümülatif aktivasyon enerjisi (E_{mw}) değeri 83.12 kJ/mol'e karşılık gelmektedir. 1. bölge için elde edilen Arrhenius doğrusunun eğiminin gerek 2. ve 3. bölgeden daha yüksek olması gerekse bu bölgedeki ağırlık kaybının diğer iki bölgeye göre oldukça yüksek olması nedeniyle 1. bölge için elde edilen aktivasyon enerjisi değeri diğer iki bölgenin aktivasyon enerjisi değerlerinin çok üstündedir.

Linyit ve pirina örnekleri için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri, bu iki yakıtın yanmaya olan yatkınlıklarının birbirinden farklı olduğunu ortaya koymaktadır. Tunçbilek linyitinde gözlemlenen üç farklı yanma bölgesi arasında en yüksek aktivasyon enerjisine sahip bölge 2. bölgedir. Bu bölge aynı zamanda yanma bölgeleri arasında en yüksek ağırlık kaybının meydana geldiği, yani en yüksek miktarda organik malzemenin oksitlendiği bölge olup, ana yanma bölgesi niteliğindedir. Pirina için de üç ayrı yanma bölgesi gözlemlenmekle birlikte, en yüksek aktivasyon enerjisi 1. bölge için belirlenmiştir. Yukarıda da belirtildiği üzere, 1. bölgenin diğer yanma bölgelerine göre oldukça yüksek çıkan aktivasyon enerjisi değeri, gerek Arrhenius doğrusunun dikliğinden (yüksek eğiminden) gerekse bu bölgedeki meydana gelen yüksek ağırlık kaybından kaynaklanmaktadır. Bir başka deyişle, Tunçbilek linyiti için ana yanma bölgesi yaklaşık 340-365 °C arasındaki dar aralık olmasına rağmen, pirina örneğinde ana yanma bölgesi daha düşük ve daha geniş bir sıcaklık aralığında (270-335 °C) daha şiddetli bir yanma reaksiyonuna karşılık gelmektedir.



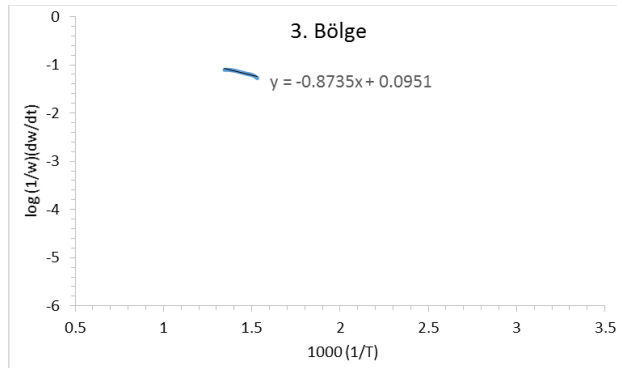
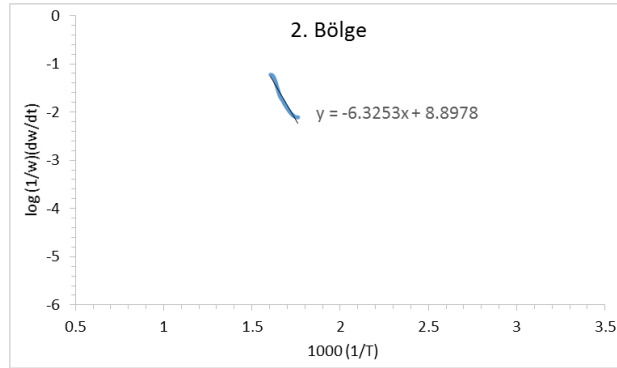
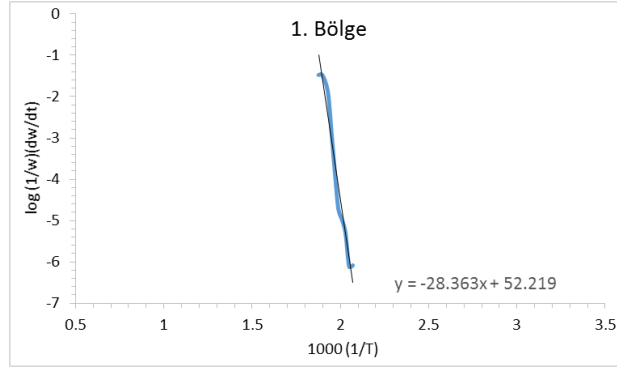
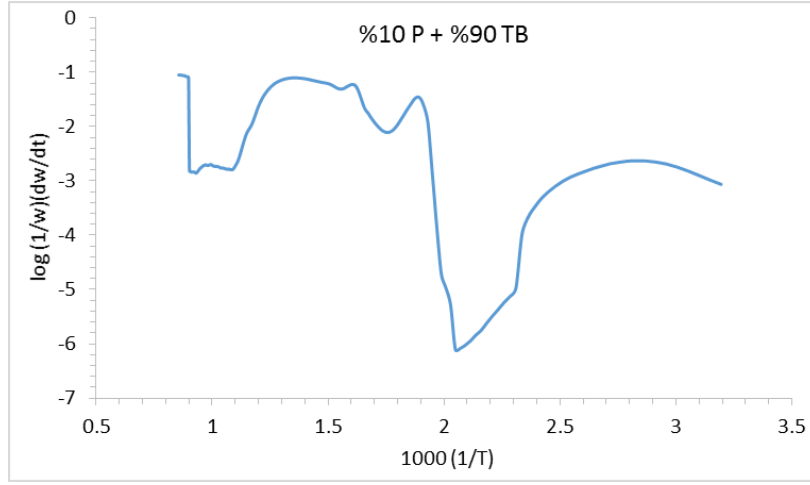
Şekil 30. Pirina örneğine Arrhenius Kinetik Model'inin uygulanması

Tunçbilek linyitinin, hem ana yanma bölgesi için elde edilen aktivasyon enerjisi (17.88 kJ/mol) hem de kümülatif aktivasyon enerjisi (32.39 kJ/mol) pirinanın ana yanma bölgesi için elde edilen aktivasyon enerjisinden (69.22 kJ/mol) ve kümülatif aktivasyon enerjisinden (83.12 kJ/mol) oldukça düşüktür. Bu durum, inorganik içerik, ısı değeri ve kalorimetrik profil olarak linyite göre daha iyi özelliklere sahip olan pirinanın, yanmaya olan yatkınlığının linyite göre daha düşük olduğunu göstermektedir. Bir başka deyişle linyit, tutuşmaya ve yanma reaksiyonuna devam etmeye çok daha yatkın bir özelliğe sahiptir. Dolayısıyla, bu proje ile ele alınan hibrit yakıt yaklaşımı, bu iki yakıtın birbirinin olumsuz özelliklerini etkin bir şekilde rehabilite edebileceğini, yani, bu iki yakıtın tek başına kullanılmasındansa, birlikte kullanılmalarının daha etkin sonuçlar meydana getirebileceği hipotezini destekler niteliktedir.

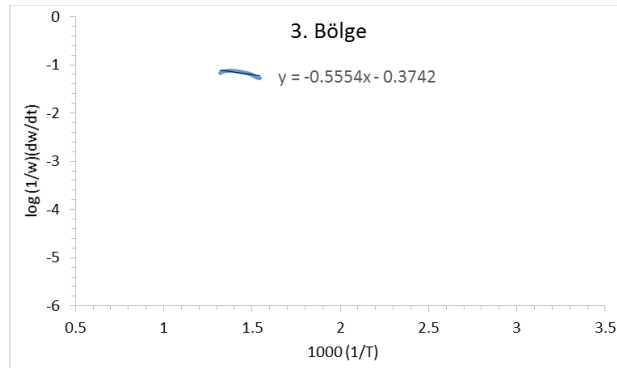
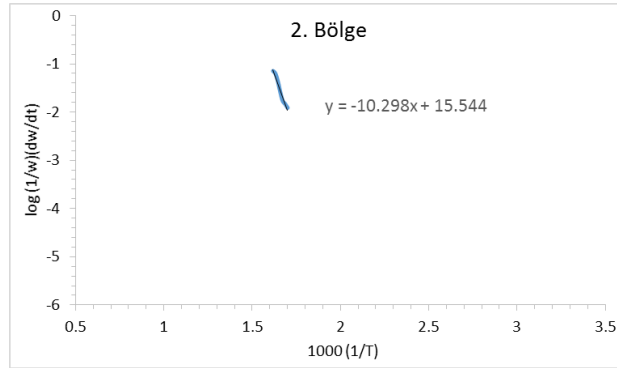
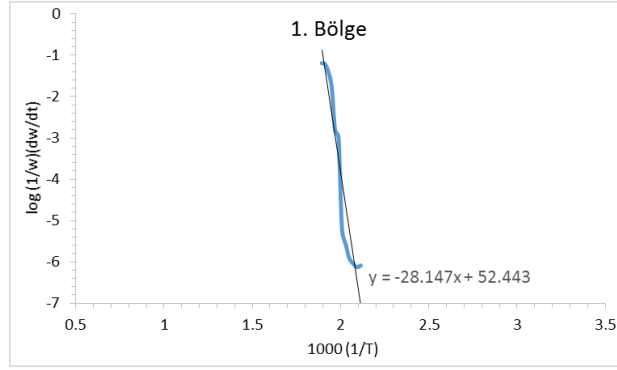
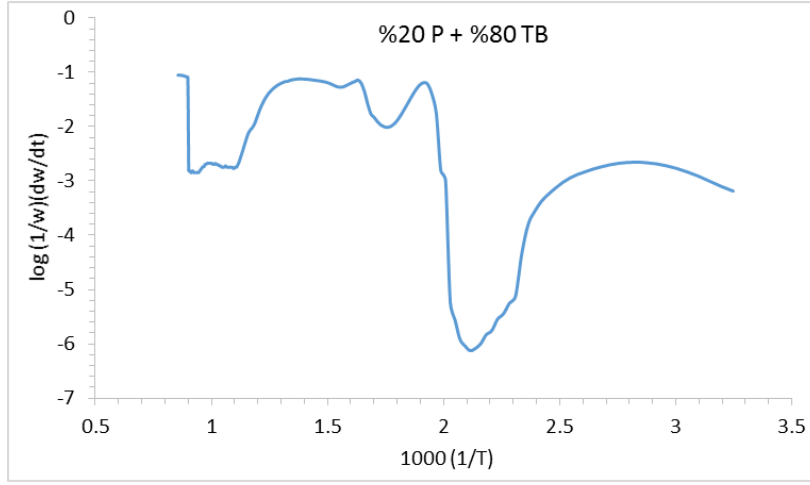
4.4 Linyit ve Pirina Karışımlarının Yanmaya Olan Yatkınlıklarının İncelenmesi – Kinetik Analizler

Ağırlıkça %10 oranında pirina ve %90 oranında Tunçbilek linyiti içeren karışımın TG/DTG verilerine Arrhenius modelinin uygulanmasını gösteren grafik Şekil 31’de görülmektedir. Karışımın DTG ve DSC profilleri göz önüne alındığında birbirinden farklı üç bağımsız ekzotermik yanma bölgesi belirlenmiştir. Söz konusu yanma bölgelerine Arrhenius modelinin uygulanması da Şekil 31’de verilmiştir. Tüvenan linyit ve pirina örneklerinde olduğu gibi, yakıt karışımlarında da her bir ekzotermik yanma bölgesi için DTG verilerinden elde edilen bölgesel ağırlık kayıpları belirlenmiş ve her bir reaksiyon bölgesi için ayrı ayrı aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

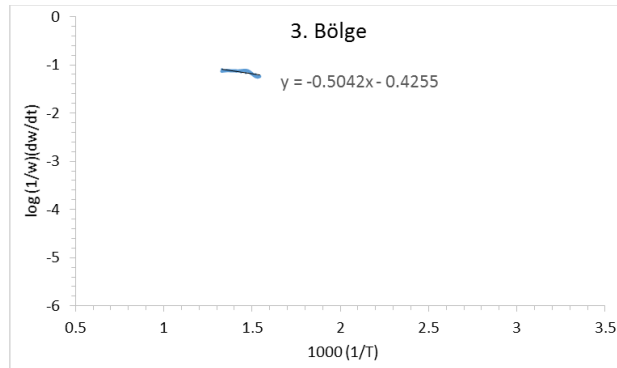
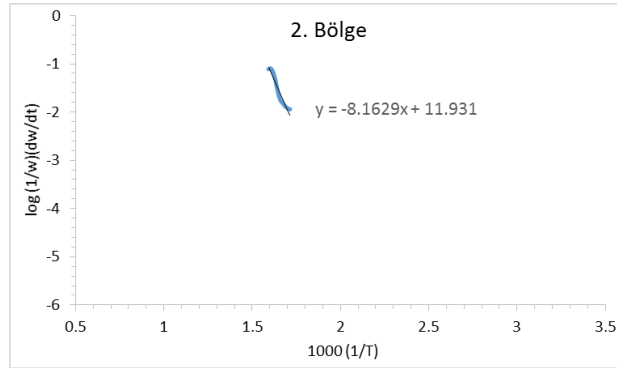
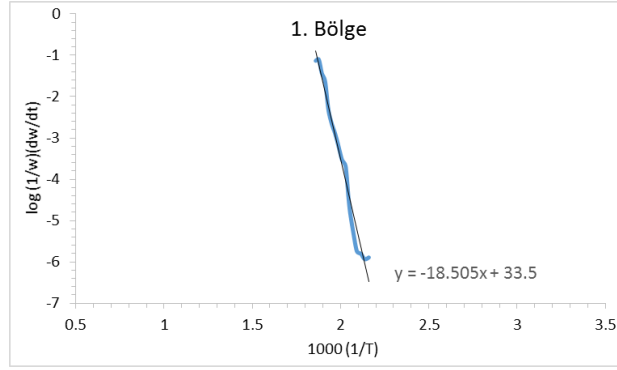
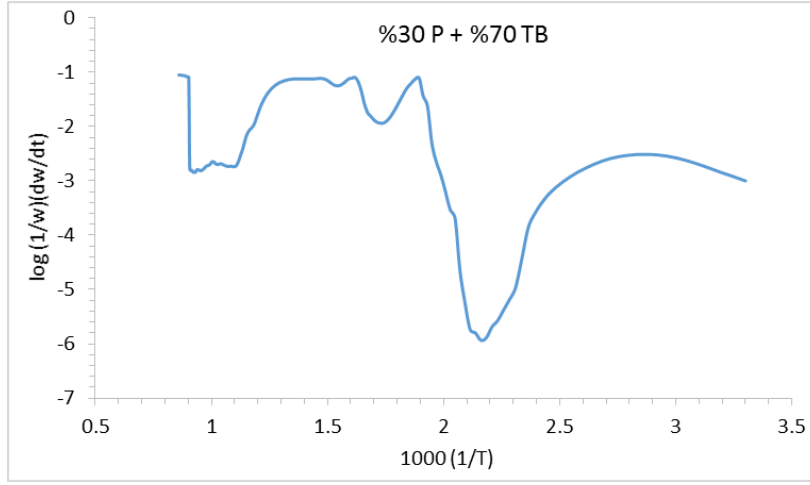
Yanmanın gerçekleştiği ekzotermik bölgelerde aktivasyon enerjileri; 1. bölge için 23.62 kJ/mol, 2. bölge için 7.81 kJ/mol, 3. bölge için 5.25 kJ/mol olup, kümülatif aktivasyon enerjisi (E_{mw}) değeri 36.68 kJ/mol’e karşılık gelmektedir. Gerek 1. bölge için elde edilen Arrhenius doğrusunun eğiminin 2. ve 3. bölgeden daha yüksek olması gerekse bu bölgedeki ağırlık kaybının diğer iki bölgeye göre oldukça yüksek olması nedeniyle 1. bölge için elde edilen aktivasyon enerjisi değeri diğer iki bölgenin aktivasyon enerjisi değerlerinin üstündedir. Ayrıca, karışım için ana yanma bölgesinin 1. bölge olduğu söylenebilir. Belirtilmesi gereken bir başka husus, pirina-lyinit karışımının kümülatif aktivasyon enerjisi tüvenan linyit örneğine göre daha yüksek, pirinaya göre ise daha düşüktür. Ayrıca linyite %10 gibi sınırlı pirina ilavesi dahi, linyitin yanma davranım ve yatkınlığını farklılaştırmaya yetmiştir. Ortaya çıkan en önemli farklılıklardan biri, pirina ilavesiyle, linyitin ana yanma bölgesi olan 2. bölgenin etkinliğinin azalması, 1. bölgenin ana yanma bölgesi haline gelmesidir (Şekil 31).



Şekil 31. Ağırlıkça %10 pirina içeren karışıma Arrhenius Kinetik Model'inin uygulanması



Şekil 32. Ağırlıkça %20 pirina içeren karışıma Arrhenius Kinetik Model'inin uygulanması



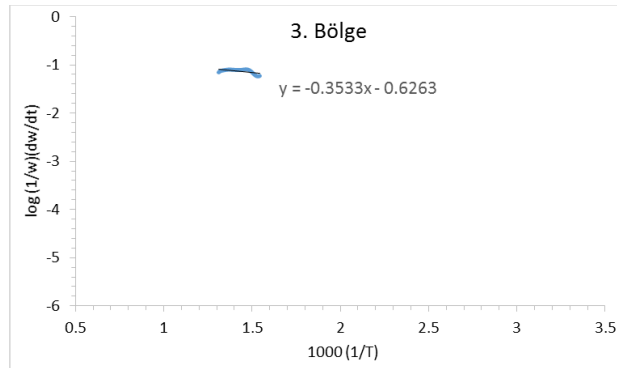
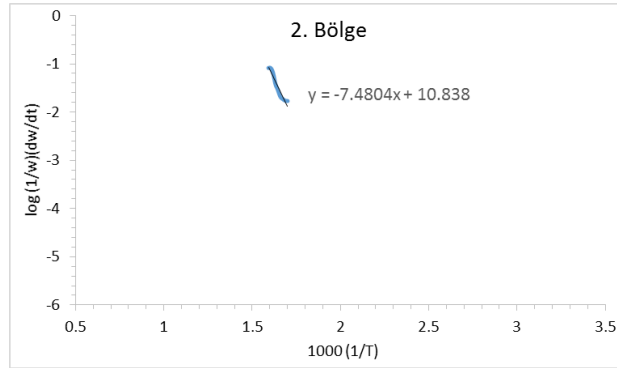
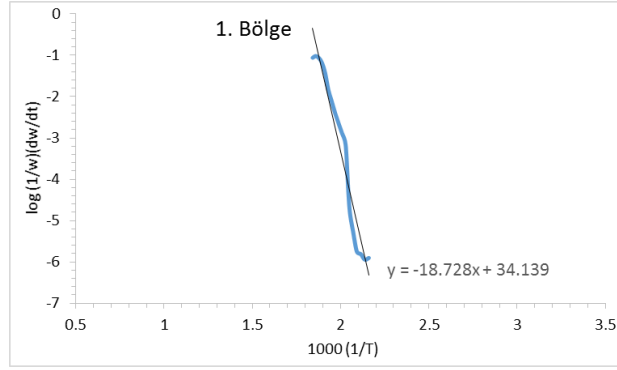
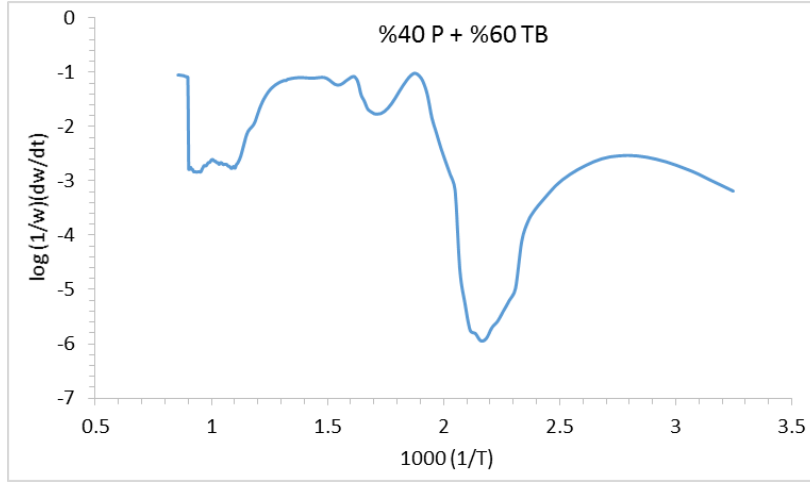
Şekil 33. Ağırlıkça %30 pirina içeren karışıma Arrhenius Kinetik Model'inin uygulanması

Ağırlıkça %20 oranında pirina ve %80 oranında Tunçbilek linyiti içeren karışımın TG/DTG verilerine Arrhenius modelinin uygulanmasını gösteren grafik Şekil 32'de görülmektedir. Karışımın DTG ve DSC profilleri göz önüne alındığında birbirinden farklı üç bağımsız ekzotermik yanma bölgesi belirlenmiştir. Söz konusu yanma bölgelerine Arrhenius modelinin uygulanması da Şekil 32'de verilmiştir. Yanmanın gerçekleştiği ekzotermik bölgelerde aktivasyon enerjileri; 1. bölge için 27.66 kJ/mol, 2. bölge için 8.91 kJ/mol, 3. bölge için 3.21 kJ/mol'dür. Karışım için kümülatif aktivasyon enerjisi (E_{mw}) değeri 39.78 kJ/mol'dür. % 20 pirina içeren karışımın ana yanma bölgesi de 1. bölgedir. Ayrıca, karışım içerisindeki pirina oranı arttıkça 1. ve 2. yanma bölgesinin aktivasyon enerjisinin arttığı, 3. bölgenin aktivasyon enerjisinin ise azaldığı görülmektedir.

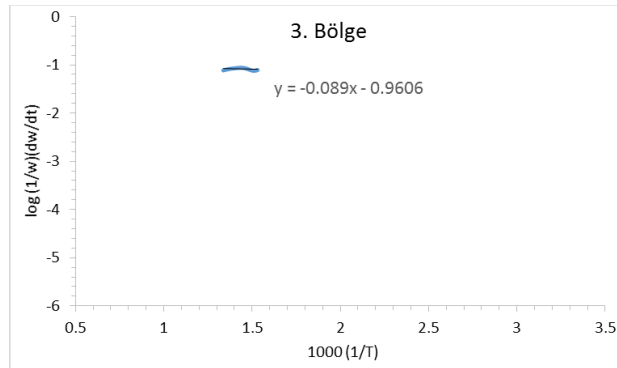
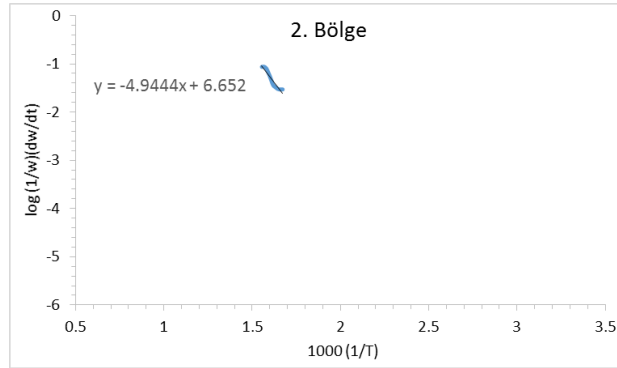
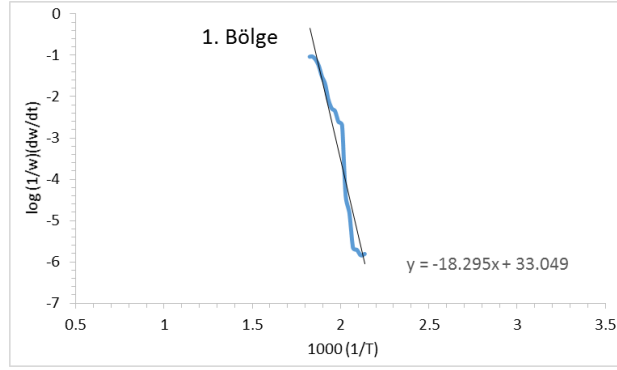
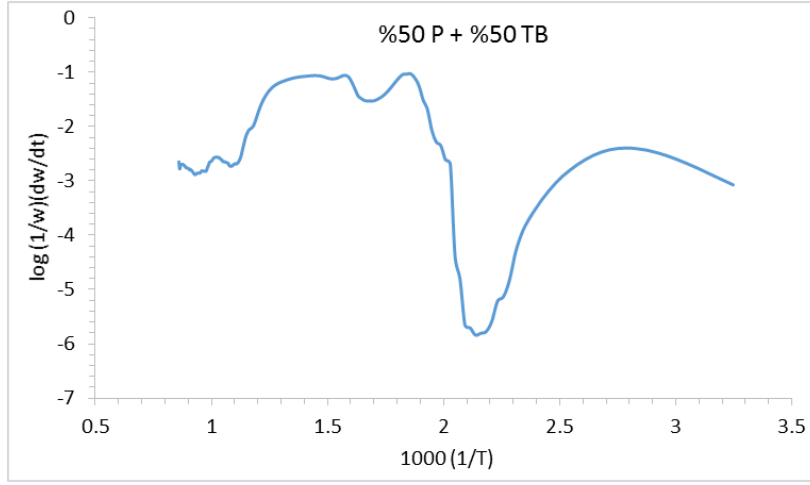
Ağırlıkça %30 oranında pirina ve %70 oranında Tunçbilek linyiti içeren karışımın TG/DTG verilerine Arrhenius modelinin uygulanmasını gösteren grafik Şekil 33'de görülmektedir. Karışımın DTG ve DSC profilleri göz önüne alındığında birbirinden farklı üç bağımsız ekzotermik yanma bölgesi belirlenmiştir. Söz konusu yanma bölgelerine Arrhenius modelinin uygulanması Şekil 33'de görülmektedir. Yanmanın gerçekleştiği ekzotermik bölgelerde aktivasyon enerjileri; 1. bölge için 30.50 kJ/mol, 2. bölge için 10.60 kJ/mol, 3. bölge için 2.80 kJ/mol'dür. Karışım için kümülatif aktivasyon enerjisi (E_{mw}) değeri 43.91 kJ/mol'dür. Bu karışım için de ana yanma bölgesi 1. bölge olup, karışım içerisindeki pirina oranının %20'den %30'a çıkartılmasıyla 1. ve 2. yanma bölgelerinin aktivasyon enerjileri artmış, 3. bölgenin aktivasyon enerjisi azalmaya devam etmiştir.

Ağırlıkça %40 oranında pirina ve %60 oranında Tunçbilek linyiti içeren karışımın TG/DTG verilerine Arrhenius modelinin uygulanmasını gösteren grafik Şekil 34'de görülmektedir. Karışımın DTG ve DSC profilleri ışığında bu karışım için de birbirinden farklı üç bağımsız ekzotermik yanma bölgesi belirlenmiştir. Bu bölgelere Arrhenius modelinin uygulanması Şekil 34'de görülmektedir. Yanmanın gerçekleştiği ekzotermik bölgelerde aktivasyon enerjileri; 1. bölge için 34.11 kJ/mol, 2. bölge için 13.01 kJ/mol, 3. bölge için 1.93 kJ/mol'dür. Karışım için kümülatif aktivasyon enerjisi (E_{mw}) değeri 49.05 kJ/mol'dür. %40 oranında pirina içeren yakıt karışımının ana yanma bölgesi 1. bölgedir. Karışım içerisindeki %30'dan %40'a çıkarılmasıyla 1. ve 2. yanma bölgelerinin aktivasyon enerjileri artmaya, 3. bölgenin aktivasyon enerjisi azalmaya devam etmiştir.

Ağırlıkça eşit oranda pirina ve linyit (%50-50) içeren yakıt karışımına Arrhenius modelinin uygulanmasını gösteren grafik Şekil 35'de görülmektedir. Bu karışım için de birbirinden farklı üç bağımsız ekzotermik yanma bölgesi belirlenmiştir. Bu bölgelere Arrhenius modelinin uygulanması Şekil 35'de görülmektedir. Yanmanın gerçekleştiği ekzotermik bölgelerde aktivasyon enerjileri; 1. bölge için 40.65 kJ/mol, 2. bölge için 15.81 kJ/mol, 3. bölge için 0.41 kJ/mol'dür. Karışım için



Şekil 34. Ağırlıkça %40 pirina içeren karışıma Arrhenius Kinetik Model'inin uygulanması



Şekil 35. Ağırlıkça %50 pirina içeren karışıma Arrhenius Kinetik Model'inin uygulanması

kümülatif aktivasyon enerjisi (E_{mw}) değeri 56.87 kJ/mol'dür. Pirina oranının %50'ye çıkarılmasıyla pirina-linyit karışımları arasında en yüksek kümülatif aktivasyon enerjisi değerine ulaşılmaktadır. Ayrıca pirina oranındaki artış, daha önceki karışımlara benzer olarak 1. ve 2. yanma bölgelerinin aktivasyon enerjilerini arttırmakta, 3. bölgenin aktivasyon enerjisinde ise düşüşe sebep olmaktadır. Fakat %50 pirina oranında dahi, karışımın aktivasyon enerjisi (56.87 kJ/mol) tek başına pirina örneğinin aktivasyon enerjisine göre (83.12 kJ/mol) çok daha düşük kalmaktadır.

Tablo 8. Tüvenan linyit, pirina ve pirina-linyit karışımlarının aktivasyon enerjilerinin karşılaştırmalı gösterimi

	Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)			
	1. Bölge	2. Bölge	3. Bölge	Kümülatif
<i>Linyit</i>	5.63	17.88	8.88	32.39
%10 P + %90 TB	23.62	7.81	5.25	36.68
%20 P + %80 TB	27.66	8.91	3.21	39.78
%30 P + %70 TB	30.50	10.60	2.80	43.91
%40 P + %60 TB	34.11	13.01	1.93	49.05
%50 P + %50 TB	40.65	15.81	0.41	56.87
<i>Pirina</i>	69.22	12.07	1.83	83.12

Değişik oranlarda (%10-50) pirina içeren karışımlar için farklı reaksiyon bölgelerinde elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri, tüvenan linyit ve pirina ile birlikte Tablo 8'de toplu olarak görülmektedir. Karışımlar için elde edilen reaksiyon kinetiği verileri birlikte değerlendirildiklerinde, tüm karışımların kümülatif aktivasyon enerjisi değerlerinin, pirina örneğinden çok daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durum, karışımların, tek başına pirinaya göre, yanmaya daha yatkın olduklarına işaret etmektedir. Bir başka deyişle, bir önceki bölümde de belirtildiği üzere, karışımdaki linyit varlığı, pirinanın yanma yatkınlığı bakımından sahip olduğu dezavantajı azaltmakta, pirinanın bu olumsuz özelliğini rehabilite etmektedir.

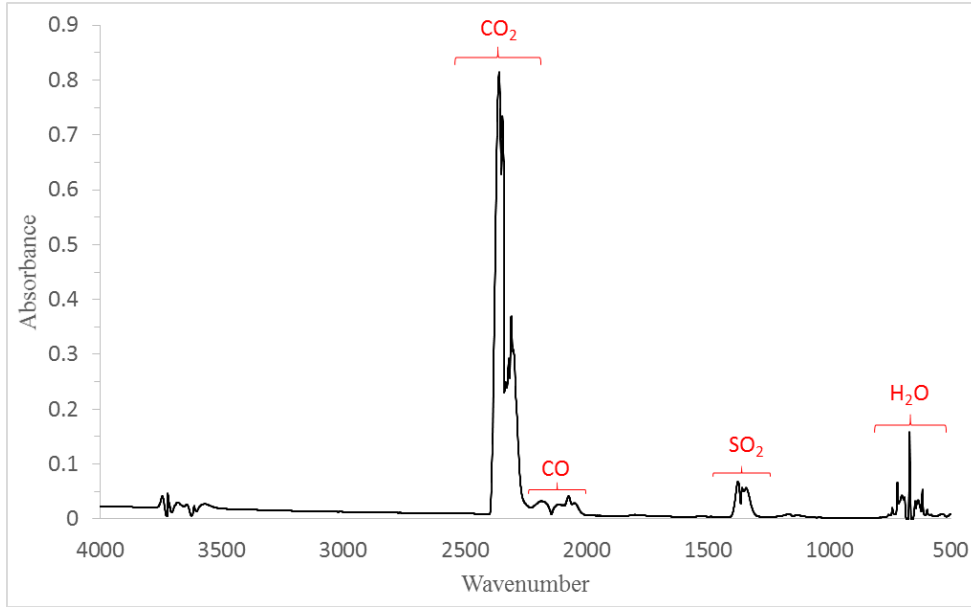
Belirtilmesi gereken bir başka husus, pirinanın sınırlı ilave oranlarında dahi, linyitin yanma profiline önemli ölçüde etki etmesidir: Pirina ilavesiyle, 1. bölge en etkin yanma bölgesi haline gelmektedir. Ayrıca karışımdaki pirina oranındaki artışla birlikte söz konusu bölgenin aktivasyon enerjisi belirgin şekilde artmaktadır. Bu durum pirina oranındaki artışla söz konusu bölgenin kümülatif aktivasyon enerjisine olan katkısının artmasına, yani yanma yatkınlığı bakımından daha belirleyici hale gelmesine işaret etmektedir. Pirina oranındaki artış ile 2. yanma bölgesinin aktivasyon enerjisi de

istikrarlı şekilde artmaktadır. 3. bölgenin etkinliği ise pirina oranındaki artışa bağlı olarak oldukça azalmaktadır (Tablo 8).

Tüm bu veriler ışığında, pirinanın, katkı oranındaki artışa bağlı olarak, linyitin yanma profilini artan ölçüde baskıladığı ve tüvenan linyitin yanma özellikleri ile karşılaştırıldığında, önemli farklılıklara yol açtığı görülmüştür. Fakat linyitin karışımdaki varlığı, pirinanın tek başına kullanımında belki de en kritik hususlardan olan düşük yanma etkinliğini önemli ölçüde iyileştirmektedir. Dolayısıyla, elde edilen sonuçlar ile bu iki yakıtın birlikte değerlendirilmesinin sadece linyit açısından değil, pirina bakımından da avantaj sağladığı ve kritik önem arz ettiği görülmüştür.

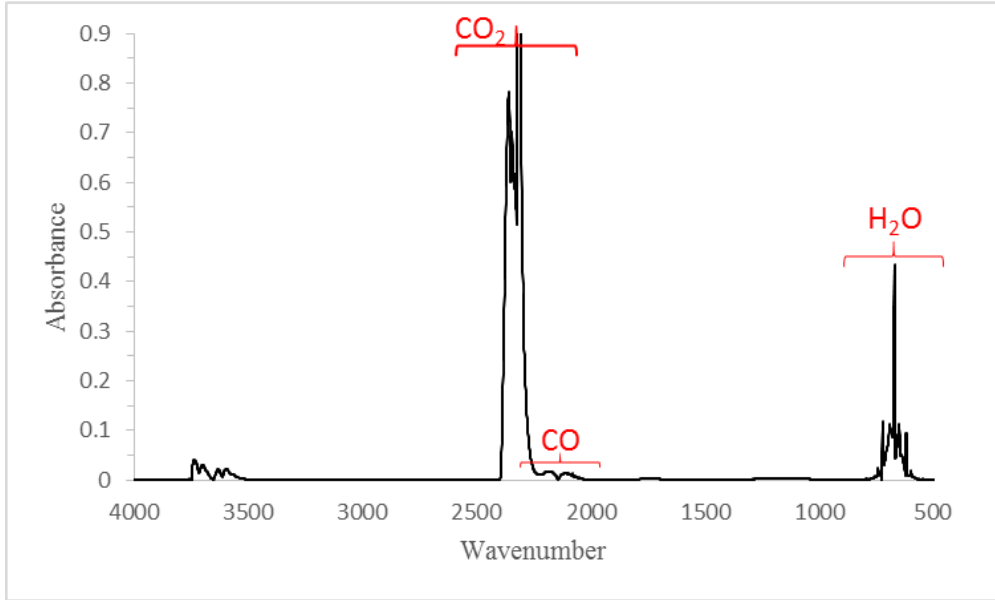
4.5 Linyit, Pirina ve Linyit-Pirina Karışımlarının SO₂ Emisyonlarının İncelenmesi

Projenin önemli hedeflerinden birisi yerli linyitlerimizin kullanımında önemli bir sorun teşkil eden yanmaya bağlı SO₂ emisyonlarının, pirina kullanımı ile azaltılması/rehabilite edilmesidir. Bu bağlamda, malzeme ve yöntem bölümünde belirtildiği üzere entegre termogravimetri-FTIR sisteminden oluşan bir Çıkan Gaz Analiz (EGA) ünitesi kullanılarak, tüvenan linyit ve pirina örnekleri ile ağırlıkça değişik oranlarda pirina içeren pirina-lyinit karışımları 30-900°C arasında yanmaya tabi tutulmuş ve emisyonların analizi sağlanmıştır. Analiz sonrasında elde edilen sonuçlar incelenerek, SO₂ emisyonlarının en yüksek seviyeye geldiği noktadaki SO₂ emisyon profilleri karşılaştırmalı olarak değerlendirilerek, pirina katkısının ve katkı oranındaki değişimin SO₂ emisyonlarına olan etkileri belirlenmiştir.



Şekil 36. Tüvenan linyit örneğinin 300°C'deki emisyon profili

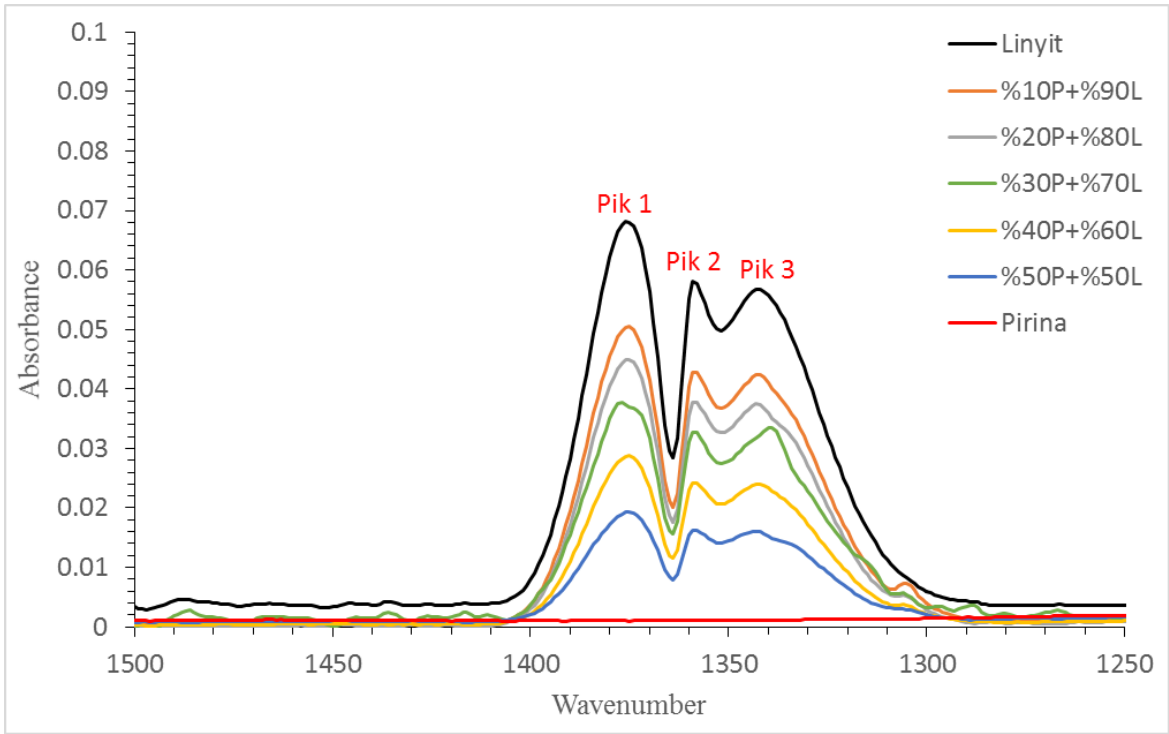
Tüvenan linyit ile pirina örneklerinin yanma sırasında meydana getirdikleri tipik gaz emisyon profilleri Şekil 36 ve 37'de gösterilmektedir. Şekil 36'da görüldüğü üzere, linyit örneğinin yanması esnasında önemli ölçüde CO₂ çıkışı gözlenmektedir. CO₂ emisyonuna karşılık gelen bant ve seri pikler yaklaşık 2250-2500 dalga aralığında görülmektedir. Ayrıca, belirgin miktarda su buharı, SO₂ emisyonu ve CO çıkışı da FTIR spektrumundaki diğer karakteristik bölgeleri oluşturmaktadır: SO₂ emisyonu 1300-1410 dalga aralığında yer almakta ve birbirini takip eden ve iki ayrı banttan oluşmaktadır. CO emisyonu ise nispeten daha geniş bir dalga aralığında (2000-2250) CO₂ emisyonuna göre daha düşük şiddette görülmekte olup, bu beklenen bir durumdur. Su buharı oluşumunu gösteren karakteristik bant-pik bölgesi ise 600-750 dalga aralığında gözlenmektedir (Şekil 36).



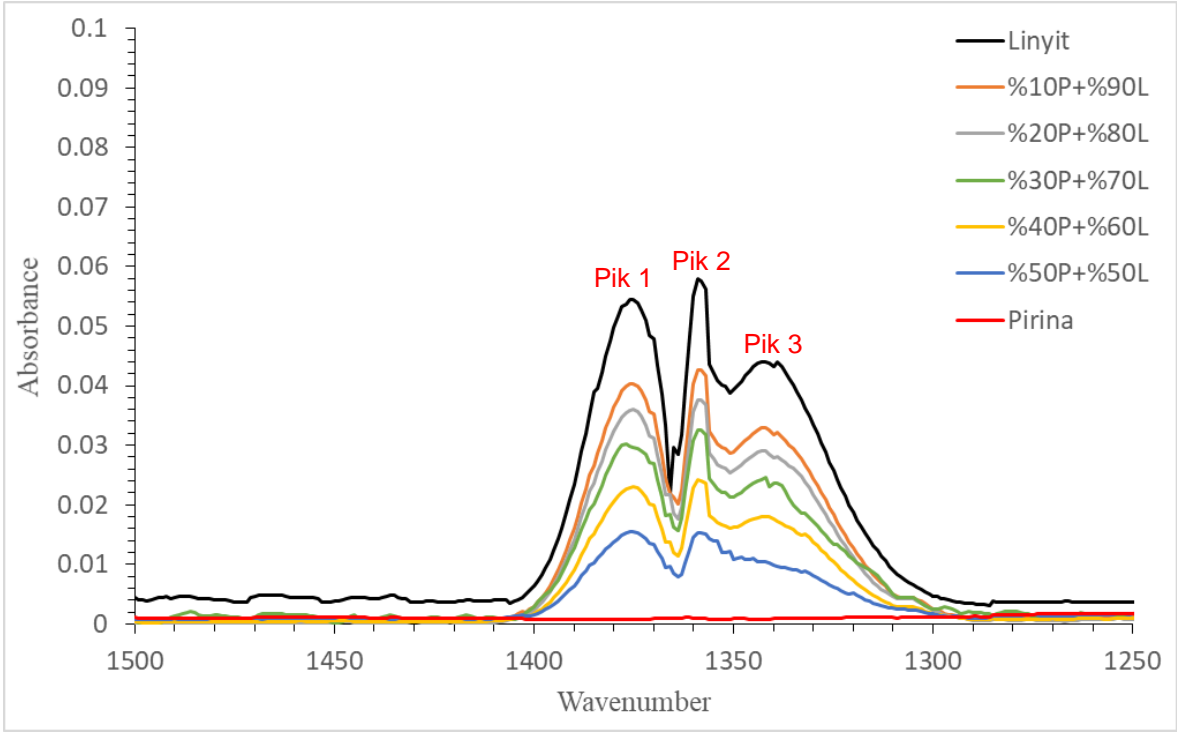
Şekil 37. Pirina örneğinin 300°C'deki emisyon profili

Pirina örneğinin yanması sonucu ortaya çıkan emisyonlara ait 300°C'deki tipik gaz analiz sonucu, yani emisyon profili Şekil 37'de görülmektedir. Pirinanın yanması sonucunda yaklaşık 2250-2500 dalga aralığında şiddetli CO₂ emisyonu bölgesi, 600-750 dalga aralığında su buharı çıkışı gözlenmiştir. 2000-2250 dalga aralığındaki CO çıkışı linyit örneğine göre daha düşük şiddetlidir. Linyit örneği ile karşılaştırıldığında, pirinanın tipik emisyon profilindeki en önemli fark SO₂ çıkışını gösteren her hangi bir pik-bant aralığına rastlanmamış olmasıdır. Pirinanın kısa analizinde de kükürt varlığına rastlanmamış olup, emisyon profili bu durumu teyit eder niteliktedir.

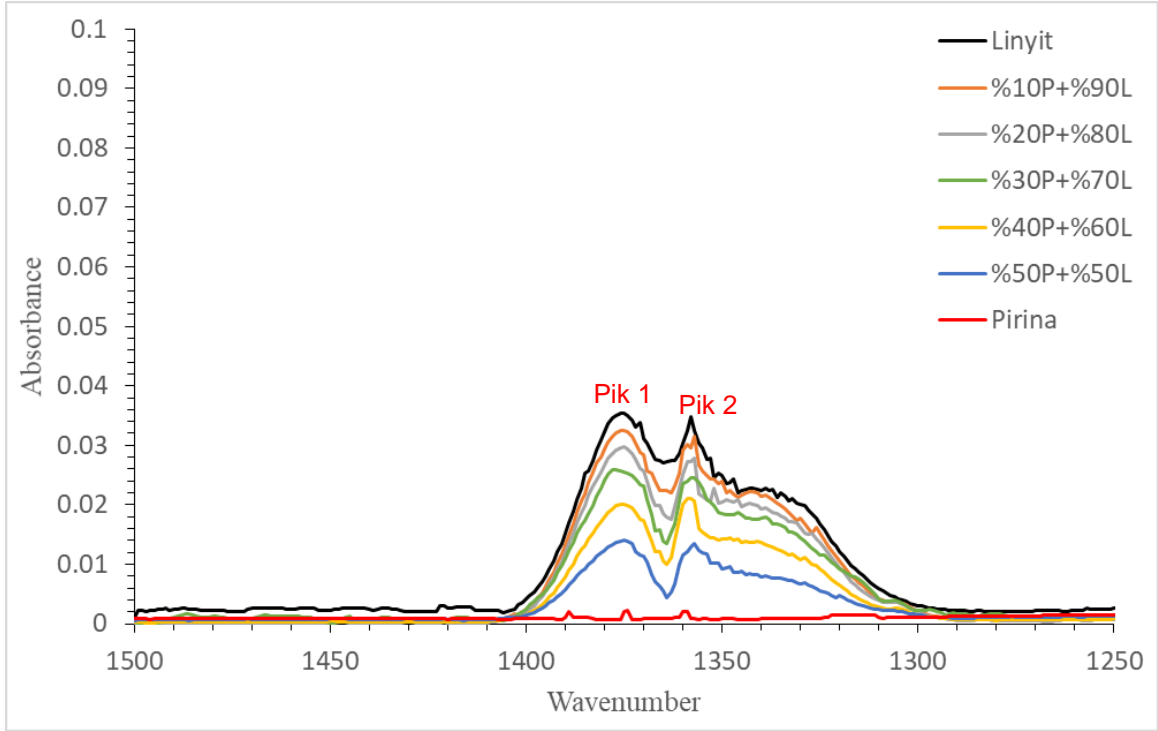
Linyit ve pirina örnekleri için elde edilen emisyon profilleri ışığında pirina katkısının SO₂ emisyonuna olan etkisinin incelenmesi amacıyla değişik oranlarda pirina içeren karışımların emisyon profillerinde karakteristik SO₂ emisyon bandı olan 1300-1410 dalga aralığına odaklanılmıştır. Araştırmada incelenen yakıtların yanma davranımları ve termal analiz sonuçları dikkate alınarak, yanma reaksiyonunun şiddetli ve belirgin şekilde gerçekleştiği bölgeleri temsil etmek üzere ve aynı zamanda söz konusu bölgelerde SO₂ emisyonlarının da en yüksek seviyeye ulaştığı sıcaklıklar dikkate alınarak, 300°C, 375°C ve 450°C sıcaklıklarında ortaya çıkan SO₂ emisyonları karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Bu bağlamda Şekil 38'de 300°C'de, Şekil 39'da 375°C'de, Şekil 40'da 450°C sıcaklıklarında farklı pirina katkı oranları içeren karışımlar için yanma esnasında ulaşılan en yüksek SO₂ emisyon seviyeleri karşılaştırmalı olarak ve tek başına tüvenan linyit ve tek başına pirinanın yanması sonucunda ortaya çıkan SO₂ emisyonları ile karşılaştırılarak gösterilmektedir.



Şekil 38. 300°C'de SO₂ emisyonlarının karşılaştırmalı değerlendirilmesi



Şekil 39. 375°C'de SO₂ emisyonlarının karşılaştırmalı değerlendirilmesi



Şekil 40. 450°C'de SO₂ emisyonlarının karşılaştırmalı değerlendirilmesi

Şekil 38, 39 ve 40'daki SO₂ emisyon profillerinden görüldüğü üzere, tüvenan linyit, pirina ve pirina- linyit karışımlarının SO₂ emisyon seviyeleri birbirinden farklıdır. Ayrıca pirina katkısının SO₂ emisyonlarını azaltmaya yönelik olumlu etkisi ele alınan tüm sıcaklık seviyelerinde net bir şekilde görülmektedir. Ele alınan sıcaklıklarda, en yüksek seviyedeki emisyonlar 300°C'de görülmekte, 375°C'de görülen emisyonlar 300°C'de görülen emisyonlara yakın seviyede seyretmekte, 450°C'de ise net SO₂ emisyon profilleri kaydedilmekle birlikte, daha düşük seviyeler söz konusudur. Bu durum yakıtların ve karışımların termal davranımlarına ilişkin elde edilen DTG sonuçları ile de uyumludur: Görece yüksek SO₂ emisyonlarının görüldüğü 300°C ve 375°C sıcaklıklar, yanmanın da şiddetli şekilde gerçekleştiği (dolayısıyla kütle kaybı hızının yüksek seviyelerde görüldüğü) 1. ve 2. reaksiyon bölgelerine ait olup, 3. yanma bölgesinde, reaksiyon şiddetinin 1. ve 2. bölgelere göre daha düşük olmasıyla uyumlu olarak SO₂ emisyon seviyeleri de görece daha düşük seviyelerde seyretmektedir.

300°C'de tüvenan linyitin SO₂ emisyon bandında üç belirgin pik görülmekte, 375°C'de üçüncü pik şiddeti azalmakta, 450°C'de ise üçüncü pik tamamen kaybolmakta ve sadece iki belirgin pik (Pik 1 ve Pik 2) gözlenmektedir. Her üç sıcaklıkta da tüvenan linyit için kaydedilen SO₂ emisyon profilleri ve pikleri (linyit+pirina karışımları ve pirina ile) yapılan karşılaştırmadaki en yüksek emilim değerlerine karşılık gelmektedir. Tek başına pirina örneğinde, ele alınan tüm yanma sıcaklıklarında SO₂ emisyonuna ilişkin belirgin bir pik ve/veya bölge görülmemektedir. Pirina katkısı sonrasında, tek başına tüvenan linyitte görülen tüm SO₂ emisyon piklerinin daha düşük seviyelere gerilediği, ayrıca bir bütün olarak 1300-1390 dalga bandındaki SO₂ emisyon profillerinin daha düşük seviyelerde seyrettiği görülmektedir (Şekil 38-40): Pirina ilave oranının %10'dan %50'ye çıkarılması ile tüm sıcaklıklarda SO₂ emisyon pik şiddetleri daha düşük seviyelere azalmaktadır. 300°C sıcaklıkta yaklaşık 1380 numaralı dalgada gözlenen en yüksek SO₂ emisyon pikinin (Pik 1) emilim değeri tüvenan linyitte yaklaşık 0.07 olup, bu değer %10 pirina katkısı ile yaklaşık 0.05'e gerilemekte, pirina katkısı %50'ye ulaştığında ise 0.02'nin altına düşmektedir (Şekil 38). 300°C'de SO₂ emisyonuna karşılık gelen Pik 2 ve Pik 3 için de aynı durum söz konusu olup, %50 pirina katkısında Pik 2 ve 3 tüvenan linyitte görülen belirgin formlarını hemen hemen kaybetmektedir. 375°C sıcaklıkta elde edilen SO₂ emisyonlarında da benzer durum söz konusudur (Şekil 39). Burada gözlenen tek fark tüvenan linyit ve tüm linyit+pirina karışımları için Pik 2'nin az da olsa daha yüksek emilim değerine ulaşmasıdır. Bununla birlikte, karışımlarda pirina katkı oranı %10'dan %50 seviyesine arttırıldıkça Pik 1, Pik 2 ve Pik 3'ün emilim seviyeleri belirgin şekilde azalmakta, yani pirina katkısı ile SO₂ emisyonları (tüvenan linyit ile karşılaştırıldığında) daha düşük seviyelere gerilemektedir (Şekil 39). 450°C'de kaydedilen SO₂ emisyon profilleri bakımından da,

karışımlardaki pirina katkısı bağlamında aynı durum söz konusudur: Pirina içeren karışımların emisyon profillerinde, karışımlardaki pirina katkı miktarı arttıkça, tüvenan linyit ile karşılaştırıldığında daha düşük SO₂ emisyonları kaydedilmekte, Pik 1 ve Pik 2'de belirlenen SO₂ emisyonları daha düşük emisyon değerlerine gerilemektedir (Şekil 40). Dolayısıyla 300°C, 375°C ve 450°C'de kaydedilen SO₂ emisyonlarının tümünde, pirina katkısının SO₂ emisyonlarını azaltma yönündeki olumlu etkisi net şekilde gözlenmekte, pirina-linyit karışımlarındaki oransal pirina varlığı arttıkça söz konusu olumlu etki de daha yüksek seviyede ortaya çıkmaktadır (Şekil 38-40).

4.6 Linyit Briketlerinin Dayanım Özelliklerinin Değerlendirilmesi

4.6.1 Linyit Briketlerinin Dayanım Özelliklerine Linyit Tane Boyutunun Etkisinin Belirlenmesi

Malzeme ve yöntem kısmında belirtildiği üzere, yakıt briketlerinin sağlamlık ve dayanım özelliklerinin belirlenmesinde, öncelikle ele alınan linyit örneğinin briketlemeye olan yatkınlığı belirlenmiştir. Bu aşamada elde edilen sonuçlar bir anlamda, pirina katkısı ile elde edilecek briketlerin dayanım özellikleri bakımından bir referans teşkil edecektir. Projenin tüm aşamalarında elde edilen briketlerin çapı ve uzunluğu birbirine eşit olup 5 cm'dir.

Bu kapsamda ilk olarak tane boyutunun briket dayanımına olan etkisi belirlenmiştir. Bağlayıcı olarak %10 melas ve ayrıca %9 oranında su ilavesi sabit tutularak, 3 ton yük (≈ 15 MPa basınç) altında P₁₀₀ boyutu 3, 6 ve 9 mm olan linyit örnekleri ile briketler elde edilmiş, TS12055 standardında yer alan test prosedürleri kullanılarak briketlerin kırılma, aşınma, düşme sağlamlıkları belirlenmiştir. Tablo 9'da tane boyutuna göre briketlerin dayanım özellikleri toplu olarak görülmektedir.

Tablo 9. Linyit briketlerinin dayanım özelliklerinin linyit tane boyuna göre değişimi

	Linyit Tane Boyutu (P ₁₀₀)		
	-3 mm	-6 mm	-9 mm
Kırılma Sağlamlığı, kg/cm ²	138	125	108
Aşınma Sağlamlığı, %	52	74	72
Düşme Sağlamlığı, %	70	84	77
Suya Dayanım, %	0*	0*	0*

*Briketler su içerisinde 1 saat süresince bütünlüğünü koruyamamaktadır

Tablo 9'da görüldüğü üzere en yüksek kırılma sağlamlığı -3 mm boyutunda elde edilmektedir (138 kg/cm²). Söz konusu dayanım değeri TSE12055 standardında hem Sınıf 1 (130 kg/cm²) hem de Sınıf 2 (100 kg/cm²) tip briketler için gerekli olan dayanım değerinden daha yüksektir. Briket eldesinde kullanılan linyitin boyu arttırıldığında briketlerin kırılma dayanımları olumsuz etkilenmekte, linyit tane boyutu önce -6 mm, sonra -9 mm'ye çıkarıldığında kırılma dayanımı 108 kg/cm²'ye kadar düşmektedir. Kırılma sağlamlığı bakımından en iyi sonucun elde edildiği -3 mm boyutunda, aşınma ve düşme sağlamlığı bakımından en düşük dayanım sonuçları elde edilmektedir. Bu boyutta aşınma sağlamlığı %52, düşme sağlamlığı ise %70 olup, her iki değer de Sınıf 1 ve 2 tipi briketler için TS12055'de geçerli minimum değerlerin altında kalmaktadır. Tane boyutu -6 mm 'ye çıkarıldığında aşınma sağlamlığı %74'e kadar yükselmekte, -9 mm boyutlu linyit kullanılarak elde edilen briketlerde de benzer aşınma dayanımı elde edilmektedir. Suya dayanım bakımından linyit briketleri TSE12055 standardında her iki briket tipi (Sınıf 1 ve Sınıf 2) için gerekli olan dayanımı hiçbir tane boyutu değerinde sergileyememektedirler: Yapılan testlerde linyit briketleri hangi tane boyutunda olursa olsun, su içerisindeki bütünlüklerini koruyamamışlar ve TSE standardında gerekli olan 1 saat suda bekleme süresini tamamlayamadan su içerisinde dağılmışlardır. Dolayısıyla, briketler için tüm tane boylarında, suya dayanım söz konusu değildir. Projenin başlangıç kısımlarında da belirtildiği üzere, bu durum ve sorun ülkemizdeki birçok linyit için söz konusudur. Dolayısıyla, ilgili standartta da belirtildiği üzere, briketlerin kapalı ambalajlarda pazarlanması yoluna gidilmektedir.

Briket sağlamlığı linyit tane boyutuna göre ele alındığında, en iyi sonuçların -6 mm'de elde edildiği görülmüştür. -3 mm tane boyutunda elde edilen yüksek kırılma sağlamlığına rağmen, söz konusu briketlerin aşınma ve düşme sağlamlıkları oldukça düşüktür. -3 mm tane boyutuna sahip tanecikler daha iri tane boyutlara göre daha yüksek yüzey alanına sahiptir. Bu durum aynı zamanda kullanılan bağlayıcı tarafından yapıştırılması ve bir araya getirilmesi daha geniş bir alan anlamına gelmektedir. Bu durumda, yüksek kırılma dayanımına rağmen, -3 mm linyit ile elde edilen briketler için %10 oranında melas ilavesinin yetersiz kaldığı düşünülmektedir. -9 mm boyutunda ise -6 mm boyutuna göre dayanım özelliklerinin özellikle kırılma sağlamlığı bakımından zafiyete uğradığı görülmektedir. Briket eldesinde -9 mm boyutlu tanecikler kullanıldığında, tanecikler arasında, yük altında dahi, -6 ve -3 mm boyutlarına göre daha fazla boşluk kaldığı, bu boşlukların kullanılan bağlayıcı miktarı yeterli olsa bile, tanelerin birbirine yaklaşması ve bir arada tutulması bakımından zayıflığa yol açtığı düşünülmektedir. Bu durum sonucunda da özellikle kırılma dayanımı bakımından -9 mm boyutunda -3 ve -6 mm boyutlu linyitlerin kullanıldığı briketlere göre daha düşük sonuçlar elde edildiği düşünülmektedir.

Tane boyutunun briket sağlamlığına olan etkisinin ele alındığı bu aşamada, -6 mm ile aşınma ve dūřme sağlamlığı bakımından en iyi sonuçlar elde edilmiştir (Tablo 9). Kırılma sağlamlığı bakımından elde edilen sonuç da geliştirilebilir seviyededir. Dolayısıyla, briket sağlamlığına su ilave miktarının etkisinin araştırıldığı ikinci aşamaya -6 mm tane boyutlu linyit ile devam edilmiştir.

4.6.2 Linyit Briketlerinin Dayanım zelliklerine Su İlavесinin Etkisinin Belirlenmesi

İkinci aşamada bağlayıcı olarak %10 melas ilavesi ile linyit tane boyutu -6 mm'de sabit tutulmuş ve 3 ton yük (≈ 15 MPa basınç) altında ağrılıka %3, 6, 9, 12 ve 15 oranında su ilave edilerek briketler elde edilmiştir. Su ilave miktarına göre briketlerin dayanım özellikleri toplu olarak Tablo 10'da verilmiştir. Bir nceki aşamada ağrılıka %9 oranında su içeren briketler için elde edilen dayanım sonuçları bu aşamada da göz önüne alınmıştır. Tablo 10'da görüldüğü üzere en yüksek kırılma sağlamlığı %6 oranında su ilavesiyle yapılan briket ile elde edilmektedir. Kırılma sağlamlığı su ilave miktarı %6'nın üzerine çıkarıldığında azalmakta, özellikle %12 ve %15 oranında su içeren briketlerde önemli dūřuřler gözlenmektedir; %6 su ilavesi ile elde edilen 132 kg/cm^2 değerindeki kırılma sağlamlığı %15 oranında su içeren briket için 102 kg/cm^2 değerine dūřmektedir. Ayrıca, %6 oranında su ilavesiyle elde edilen briketin kırılma sağlamlığı TS12055 standardında 1. sınıf briketler için istenen değer de (130 kg/cm^2) karşılamaktadır.

Tablo 10. Linyit briketlerinin dayanım özelliklerinin su ilave miktarına göre değişimi

	Su İlave Miktarı				
	%3	%6	%9	%12	%15
Kırılma Sağlamlığı, kg/cm^2	122	132	125	109	102
Aşınma Sağlamlığı, %	72	78	74	71	67
Dūřme Sađlamlıđı, %	81	87	84	74	61
Suya Dayanım, %	0*	0*	0*	0*	0*

*Briketler su içerisinde 1 saat süresince bütünlüğünü koruyamamaktadır

Aşınma sağlamlığı bakımından en iyi dayanım sonuçları yine %6 oranında su ilavesi ile elde edilen briketler ile elde edilmekte olup (%78), söz konusu değer TS12055'de 1. sınıf briketler için gerekli olan aşınma dayanımını (%75) karşılamaktadır. Su ilave oranı %9'a çıkarıldığında aşınma dayanımı bir miktar azalmakta (%74), su ilavesi oranı daha da arttırıldığında aşınma dayanımındaki azalma belirgin hale gelmekte, %15 oranında su içeren briketler için %67'ye kadar

düşmektedir (Tablo 10). Suya dayanım bakımından linyit briketleri hiçbir su ilave miktarı seviyesinde gerekli dayanım şartlarını yerine getirememektedir. Yapılan testlerde briketler su içerisinde bırakıldıklarında, 1 saat suda bekleme süresi tamamlanmadan su içerisinde dağılmışlar ve bütünlüklerini kaybetmişlerdir (Tablo 10).

%6 oranında su içeren briketler düşme sağlamlığı bakımından da en iyi dayanım sonuçlarını vermekte ve %87 oranında düşme sağlamlığı elde edilmektedir (Tablo 10). Kırılma ve aşınma sağlamlıklarına benzer olarak, su ilave miktarındaki artış briketlerin düşmeye olan dayanımlarını olumsuz etkilemektedir; Düşme dayanım sağlamlığı %9 su ilavesinde %84; %12 ve %15 su ilavelerinde ise %71 ve %61 olarak gerçekleşmektedir. %3 su ilavesinde elde edilen düşme dayanım sağlamlığı da (%81), % 6 su ilaveli duruma göre daha düşüktür. TS12055standartında 2. sınıf briketler için gerekli düşme sağlamlığı %80, 1. sınıf briketler için gereken düşme sağlamlığı ise %90'dır. Dolayısıyla, en yüksek düşme dayanımının elde edildiği % 6 su ilaveli briketlerin düşme sağlamlığı 2. sınıf briket şartını sağlamakta, 1. sınıf briket şartına ise yaklaşmaktadır.

Briket sağlamlığına su ilave miktarı toplu olarak değerlendirildiğinde, ele alınan tüm dayanım parametreleri bakımından en yüksek dayanım özelliklerinin ağırlıkça %6 oranında su içeren briketler ile elde edildiği görülmektedir. Bir başka deyişle su ilavesinin %3'den %6'ya çıkarılması briketlerin dayanım özelliklerini iyileştirmekte, fakat %6'dan daha yüksek su ilave oranları briketlerin dayanım özelliklerini olumsuz etkilemektedir. Bu durum özellikle %12 ve %15 oranında su içeren briketler için belirgin şekilde gözlenmektedir. Elde edilen bu veriler ışığında, briket sağlamlığına, briketleme yükünün etkisinin araştırıldığı üçüncü aşamaya -6 mm tane boyutlu linyit tanecikleri ve %6 oranında su ilavesi ile elde edilen linyit örnekleri devam edilmiştir.

4.6.3 Linyit Briketlerinin Dayanım Özelliklerine Briketleme Yükünün Etkisinin Belirlenmesi

3. aşamada bağlayıcı olarak %10 melas ilavesi, -6 mm boyutlu linyit kullanımı ve %6 oranında su ilavesi sabit tutulmuş ve linyit-bağlayıcı-su karışımları 1, 2, 3, 4 ve 5 tonluk yük altında briketlenmiştir. Uygulanan briketleme yüküne göre briketlerin dayanım özellikleri toplu olarak Tablo 11'de verilmiştir. Bir önceki aşamada ağırlıkça % 6 oranında su içeren ve 3 ton yük altında elde edilen briketlerin dayanım sonuçları bu aşamada da göz önüne alınmıştır.

En yüksek kırılma sağlamlığı 5 tonluk yük altında yapılan briketler ile (147 kg/cm^2) elde edilmekle birlikte 3 ve 4 ton yük altında yapılan briketlerin de kırılma sağlamlıkları 130 kg/cm^2 den yüksek olup TS12055 standardında 1. sınıf briketler için gereken koşulları sağlamaktadır (Tablo 11). 1 ve 2 ton yükleme ile yapılan briketler ise kırılma sağlamlığı bakımından iyi sonuçlar verememekte, özellikle 1 ton yükleme ile elde edilen briketlerin kırılma sağlamlığı oldukça düşük (79 kg/cm^2)

kalmaktadır. Aşınma sağlamlığı bakımından 1 ve 2 ton yük altında elde edilen briketler düşük kalmakta fakat 3 ton'dan itibaren, TS12055'de 1. sınıf briketler için gerekli olan aşınma sağlamlığı değerine ulaşılmaktadır. Briketleme yükü 3'den 4 tona çıkarıldığında aşınma dayanımı çok daha iyi seviyeye (%87) gelmektedir. Briketleme yükünün 5 tona çıkarılması aşınma sağlamlığı bakımından ilave bir iyileşmeye yol açmamaktadır (Tablo 11). Briketleme için uygulanan yük arttıkça briketlerin düşme sağlamlıklarının arttığı görülmüştür. Fakat özellikle 1 ve 2 ton yük altında elde edilen düşme sağlamlıkları istenen seviyeye ulaşmamakta ve TS12055'de 2. sınıf briketler için istenen dayanım değerlerini dahi karşılamamaktadır. Briketleme yükü 3 tona çıkarıldığında 1. sınıf briketler için %90 olarak öngörülen düşme sağlamlığına yaklaşılmakta, 4 ve 5 ton yük altında elde edilen briketlerle ise gerekli değer üzerine çıkılmaktadır (Tablo 11). Linyit briketleri bu aşamada da suya dayanım özelliği sergileyememiştir. Tüm briketleme yükü seviyeleri için yapılan testlerde, su içerisinde bırakılan briketler, 1 saatlik bekleme süresi tamamlanmadan su içerisinde dağılmışlar ve bütünlüklerini kaybetmişlerdir. (Tablo 11).

Tablo 11. Linyit briketlerinin dayanım özelliklerinin briketleme yüküne (basıncına) göre değişimi

	Briketleme Yükü (Basıncı)				
	1 ton (≈5 MPa)	2 ton (≈10 MPa)	3 ton (≈15 MPa)	4 ton (≈20 MPa)	5 ton (≈25 MPa)
Kırılma Sağlamlığı, kg/cm ²	79	108	132	145	147
Aşınma Sağlamlığı, %	63	71	78	87	87
Düşme Sağlamlığı, %	61	76	87	95	93
Suya Dayanım, %	0*	0*	0*	0*	0*

**Briketler su içerisinde 1 saat süresince bütünlüğünü koruyamamaktadır*

Linyit taneciklerinin briketlenmesi için uygulanan yükün briketlerin dayanım özelliklerine olan etkileri ele alındığında, 1 ve 2 tonun istenen dayanıklılıkta briketler elde edilmesi için yetersiz kaldığı açıkça görülmüştür. 3 tondan itibaren briketlerin sağlamlık özelliklerinde iyileşmeler kaydedilmiş, kırılma ve aşınma sağlamlıkları 1. sınıf briketler için gerekli değerlerin hemen üzerinde yer almıştır. 1. sınıf briketler için gerekli düşme sağlamlığı ise 4 ve 5 ton yükleme ile yapılan briketlerde elde edilebilmektedir. Söz konusu yüklerde, briketlerin kırılma ve aşınma sağlamlıkları da daha iyi seviyelere gelmektedir. Sonuçlar karşılaştırmalı olarak değerlendirildiğinde 4 ton yüklemenin istenen dayanım özelliklerine sahip briketler elde etmek için ideal yük seviyesi olduğu görülmektedir. Dolayısıyla projenin sonraki aşamalarında yapılacak

briketlerin 4 ton yük altında elde edilmesine karar verilmiştir. Bu kararda, yük seviyesi 4'den 5 tona çıkarıldığında briketlerin dayanım özelliklerinde belirgin bir iyileşme meydana gelmemesi de etkili olmuştur.

4.7 Bağlayıcısız Hibrit (Pirina-Linyit) Briketlerin Dayanım Özelliklerinin Değerlendirilmesi

4.7.1 Bağlayıcısız Hibrit Briketlerin Dayanım Özelliklerine Pirina Nem İçeriğinin Etkisinin Belirlenmesi

Linyit briketlerinin sağlamlık ve dayanım özelliklerinin belirlenmesini takiben, pirina-linyit karışımlarının bağlayıcısız briketlenmesi ve elde edilen bağlayıcısız hibrit briketlerin dayanım özelliklerinin belirlenmesi aşamasına geçilmiştir. Bu aşamada da elde edilen briketlerin çapı ve uzunluğu birbirine eşit olup 5 cm'dir.

Bu kapsamda ilk olarak pirina nem içeriğinin bağlayıcısız hibrit briketlerin dayanım özelliklerine olan etkisi belirlenmiştir. Bu aşamada ağırlıkça %30 pirina ve %70 linyit içeren karışımlar, 4 ton yük (≈ 20 MPa basınç) altında P_{100} boyutu 9 mm olan pirina ve 6 mm olan linyit örnekleri ile elde edilmiştir. Pirina nem oranı %5-25 arasında %5'lik artışlarla değiştirilmiştir. Daha sonra, malzeme-yöntem kısmında ayrıntıları verilen test prosedürleri kullanılarak bağlayıcısız hibrit briketlerin kırılma, aşınma ve düşme sağlamlıkları belirlenmiştir. Tablo 12'de nem içeriğine göre bağlayıcısız hibrit briketlerin dayanım özellikleri toplu olarak görülmektedir.

Tablo 12. Bağlayıcısız pirina-linyit briketlerinin dayanım özelliklerinin pirina nem içeriğine göre değişimi

	Nem içeriği (%)				
	5	10	15	20	25
Kırılma Sağlamlığı, kg/cm ²	67	75	73	66	58
Aşınma Sağlamlığı, %	53	57	56	50	43
Düşme Sağlamlığı, %	41	47	44	38	30
Suya Dayanım, %	0*	0*	0*	0*	0*

*Briketler su içerisinde 1 saat süresince bütünlüğünü koruyamamaktadır

Tablo 12'deki sonuçlar ışığında genel olarak nem içeriği %5'den %10'a çıkarıldığında briketlerin kırılma dayanımları artmakta, %10'dan %15'e çıkarıldığında kırılma dayanımlarında sınırlı bir azalma görülmektedir. %15'in üzerindeki nem içeriklerinde ise briketlerin kırılma dayanımları olumsuz etkilenmekte, kırılma dayanım değeri %25 nem seviyesinde 58 kg/cm²'ye kadar

gerilemektedir (Tablo 12). Aşınma ve düşme sağlamlığı bakımından da kırılma sağlamlığına benzer durum söz konusudur: Nem içeriği %5'den %10'a çıkarıldığında briketlerin aşınma ve düşme sağlamlıkları artmaktadır. Nem içeriği %10'dan %15'e çıkarıldığında aşınma sağlamlığı hemen hemen aynı seviyede kalmakta, düşme sağlamlığı sınırlı miktarda azalmaktadır. Nem içeriği %15'den daha üst seviyelere çıkarıldığında briketlerin gerek aşınma sağlamlıkları gerekse düşme sağlamlıkları belirgin şekilde azalmakta olup, bu aşamada bağlayıcısız pirina-linyit briketleri için en düşük aşınma sağlamlığı değeri (%43) ve en düşük düşme sağlamlığı değeri (%30) %25 nem oranından elde edilmiştir (Tablo 12). Bağlayıcısız hibrit briketler TSE12055 standardında istenen dayanım özelliklerini hiçbir pirina nem içeriği seviyesinde sergileyememektedir (Tablo 12). Yapılan suya dayanım testlerinde bağlayıcısız hibrit briketler suya bırakılmalarını takiben TSE standardında gerekli olan 1 saat suda bekleme süresi boyunca bütünlüklerini koruyamamışlar ve bu süre dolmadan dağılmışlardır. Yani, hiçbir pirina nem seviyesinde bağlayıcısız hibrit briketler suya dayanım gösterememektedir.

Tablo 12'de görüldüğü üzere bağlayıcısız pirina-linyit briketleri için en yüksek kırılma sağlamlığı (75 kg/cm²), aşınma sağlamlığı (%57) ve düşme sağlamlığı (%47) değerleri %10 oranında nem içeren pirina-linyit karışımı ile elde edilmektedir. Bir başka deyişle, %10 nem içeriği bağlayıcısız hibrit briketler için kritik bir seviyedir: %10 nem içeriğine kadar iyileşen dayanım özellikleri nem seviyesi %15'e çıkarıldığında oldukça sınırlı azalmalar göstermekte, %15'in üzerindeki nem içerikleri ise briketlerin dayanım özelliklerini belirgin ölçüde olumsuz etkilemektedir. Özellikle %25 nem seviyesinde elde edilen dayanım seviyeleri oldukça düşüktür.

Pirina nem içeriğinin %10 seviyesinde olması bu aşamadaki en yüksek dayanım özelliklerini sağlamasına rağmen elde edilen dayanım değerleri TSE12055 standardında hem Sınıf 1 hem de Sınıf 2 briketler için gerekli olan sınır dayanım değerlerinin altında kalmaktadır. Bununla birlikte, bağlayıcısız hibrit briketlerinin dayanım özelliklerinin incelendiği sonraki aşamalara %10 pirina nem seviyesi ile devam edilmiştir.

4.7.2 Bağlayıcısız Hibrit Briketlerin Dayanım Özelliklerine Pirina Tane Boyutunun Etkisinin Belirlenmesi

İkinci aşamada bağlayıcısız pirina-linyit briketlerinin dayanım özelliklerine pirina tane boyutunun etkisi belirlenmiştir. Ağırlıkça %30 pirina ve %70 linyit içeren karışımlar, 4 ton yük (≈20 MPa basınç) altında briketlenmiştir. Karışımlarda pirina P₁₀₀ boyutu 3-15 mm arasında değiştirilirken, P₁₀₀ boyutu 6 mm olan linyit örnekleri kullanılmıştır. Karışımlarda pirina nem oranı bir önceki aşamada tespit edilen ideal seviye olan %10'da sabit tutulmuştur. Elde edilen briketler malzeme-

yöntem kısmında ayrıntıları verilen prosedürlere göre kırılma, aşınma, düşme sağlamlık testlerine tabi tutulmuştur. Farklı tane boyutlarına sahip pirina örnekleri kullanılarak elde edilen hibrit briketlere ait dayanım özellikleri Tablo 13'de toplu olarak görülmektedir.

Tablo 13. Bağlayıcısız pirina-linyit briketlerinin dayanım özelliklerinin pirina tane boyutuna göre değişimi

	Pirina tane boyutu, P ₁₀₀ (mm)				
	3	6	9	12	15
Kırılma Sağlamlığı, kg/cm ²	83	77	75	66	55
Aşınma Sağlamlığı, %	64	59	57	52	48
Düşme Sağlamlığı, %	59	51	47	40	30
Suya Dayanım, %	0*	0*	0*	0*	0*

**Briketler su içerisinde 1 saat süresince bütünlüğünü koruyamamaktadır*

Pirina tane boyutuna göre elde edilen briket dayanım özellikleri değerlendirildiğinde, genel olarak pirina tane boyutundaki küçülmenin briketlerin dayanım özelliklerini iyileştirdiği görülmektedir. Bu duruma paralel olarak, bu aşamada bağlayıcısız pirina-linyit briketleri için en düşük kırılma sağlamlığı (55 kg/cm²), en düşük aşınma sağlamlığı (%48) ve en düşük düşme sağlamlığı (%30) değerleri, -15 mm boyutunda pirina kullanıldığı durumda elde edilmiştir. Karışımlarda kullanılan pirina tane boyutu küçüldükçe, briket dayanımları belirgin şekilde artmakta, tüm dayanım özellikleri iyileşmektedir. Pirina tane boyutunun -15 mm'den -9 mm'ye indirilmesi kırılma sağlamlığının 55 kg/cm²'den 75 kg/cm²'ye, aşınma sağlamlığının %48'den %57'ye, düşme sağlamlığının %30'dan %47'ye çıkmasını sağlamıştır. Pirina tane boyutunun -9 mm'den -3 mm'ye indirilmesi, dayanım özelliklerini daha da iyi seviyelere taşımış, kırılma sağlamlığı 83 kg/cm²'ye, aşınma sağlamlığı %64'e, düşme sağlamlığı %59'a ulaşmıştır (Tablo 13). Dolayısıyla, bu aşamada bağlayıcısız hibrit briketler için en yüksek dayanım seviyeleri karışımlarda P₁₀₀ boyutu 3 mm olan pirina kullanıldığı durumda elde edilmektedir. Bu durum gerek pirina tane boyu küçüldükçe daha homojen pirina-linyit karışımları elde edilebilmesine gerekse pirina tane boyu küçüldükçe artan yüzey alanına bağlı olarak pirina tanecikleri ve linyit tanecikleri arasındaki temas ve etkileşimin daha etkin bir şekilde sağlanmasına bağlanabilir. Ayrıca tane boyu irileştikçe yük altında dahi tanecikler arasında daha fazla boşluk kalabilmekte, söz konusu boşluklar tanelerin birbirine yaklaşması ve bir arada tutulması bakımından zaafiyete yol açabilmektedir. Bağlayıcı özellik de göstermesi beklenen pirina taneciklerinin boyutları küçüldükçe, pirina-linyit

karışımındaki taneciklerin arasındaki boşlukları daha iyi doldurulabildiği ve taneciklerin birbirlerine daha etkin bir şekilde bağlanmalarını/tutunmalarını sağlayabildikleri düşünülmektedir. Bağlayıcısız hibrit briketlerin suya dayanım özelliklerini pirina tane boyutundaki değişimler de iyileştirememiştir. Tüm pirina tane boyutlarında, suya bırakılan bağlayıcısız hibrit briketler 1 saatlik suda bekleme süresi dolmadan bütünlüklerini kaybetmekte ve dağılmaktadırlar. Briketler su içerisinden bir bütün halinde çıkarılamamaktadırlar. Yani, bağlayıcısız hibrit briketler çalışmada ele alınan hiçbir pirina tane boyutunda suya dayanım özelliğini sergileyememektedirler (Tablo 13). -3 mm boyutunda pirina taneciklerinin kullanımı ile, bir önceki aşamada elde edilen dayanım seviyelerinin üzerine çıkmıştır (Tablo 12 ve 13). Bu duruma rağmen bu aşamada elde edilen kırılma, aşınma ve düşme sağlamlıkları halen TSE12055 standardında Sınıf 1 ve Sınıf 2 briketler için gerekli olan sınır değerlerin altında kalmaktadır.

4.7.3 Bağlayıcısız Hibrit Briketlerin Dayanım Özelliklerine Pirina Katkı Oranının Etkisinin Belirlenmesi

Pirina-linyit karışımlarının bağlayıcısız briketlendiği 3. aşamada, karışımlardaki pirina oranının hibrit briketlerin dayanım özelliklerine olan etkisi belirlenmiştir. Daha önceki aşamalarda elde edilen ideal koşullar ışığında, bu aşamada, bağlayıcısız hibrit briketler P₁₀₀ boyutu 3 mm olan pirina ve P₁₀₀ boyutu 6 mm olan linyit tanecikleri kullanılarak 4 ton yük (≈ 20 MPa basınç) altında briketlenmiştir. Karışımlarda pirina nem oranı ideal seviye olan %10'da sabit tutulmuştur. Karışımlardaki pirina katkısı ise %10'luk artışlarla ağırlıkça %10-50 aralığında değiştirilmiştir. Ağırlıkça değişen oranlarda pirina içeren hibrit briketler malzeme-yöntem kısmında ayrıntıları verilen prosedürlere göre kırılma, aşınma, düşme sağlamlık testlerine tabi tutulmuştur. Bu aşamada elde edilen dayanım özellikleri Tablo 14'de toplu olarak görülmektedir.

Tablo 14. Bağlayıcısız hibrit briketlerin dayanım özelliklerinin pirina ilave miktarına göre değişimi

	Pirina İlave Oranı (Ağırlıkça, %)				
	10	20	30	40	50
Kırılma Sağlamlığı, kg/cm ²	72	78	83	75	62
Aşınma Sağlamlığı, %	54	60	64	57	50
Düşme Sağlamlığı, %	48	54	59	51	38
Suya Dayanım, %	0*	0*	0*	0*	0*

*Briketler su içerisinde 1 saat süresince bütünlüğünü koruyamamaktadır

Pirina ilave miktarı ağırlıkça %10'dan önce %20'ye daha sonra %30'a yükseltildiğinde briketlerin dayanım özellikleri iyileşmekte, kırılma sağlamlığı 72 kg/cm²'den 83 cm²'ye, aşınma sağlamlığı %54'den %64'e, düşme sağlamlığı %48'den %59'a yükselmektedir (Tablo 14). Pirina ilave miktarının daha da yükseltildiği, ağırlıkça %40 ve %50 oranında pirina içeren hibrit briketlerin dayanım özellikleri ise ağırlıkça %30 oranında pirina içeren briketlere göre daha düşük seviyededir. Bir başka deyişle, karışımlara %30'dan fazla pirina ilavesi bağlayıcısız hibrit briketlerin dayanım özelliklerini olumsuz etkilemektedir. Bu durumun sonucu olarak bu aşamada ağırlıkça %50 oranında pirina içeren karışımlar ile kırılma, aşınma ve düşme sağlamlığı bakımından en zayıf briketler elde edilmiş, ağırlıkça %30 oranında pirina içeren karışımlar ile ise her üç dayanım kriteri bakımından da en yüksek sağlamlık derecesini sağlamıştır. Suya dayanım özellikleri bakımından durum daha önceki aşamalardan farklı değildir: Bağlayıcısız hibrit briketler hiçbir pirina ilave oranı seviyesinde suya dayanım özelliği göstermemektedir. Tüm pirina ilave oranlarında suya bırakılan bağlayıcısız hibrit briketler 1 saatlik suda bekleme süresi dolmadan dağılmakta ve su içerisinde bir bütün halinde çıkarılamamaktadırlar.

Bu aşamaya kadar belirlenen ideal şartlarda ve ağırlıkça %30 pirina ilavesiyle elde edilen hibrit briketler için belirlenen dayanım değerleri projenin bu aşamasında bağlayıcısız pirina-linyit briketleri için elde edilen en yüksek dayanım değerleri olmakla birlikte, halen TSE12055 standardında Sınıf 1 ve Sınıf 2 briketler için gerekli koşulları sağlayamamaktadır. Fakat aşınma sağlamlığı bakımından Sınıf 2 briketler için gerekli olan sınır değere (%65) oldukça yaklaşmış, kırılma dayanımı bakımından da önemli iyileşmeler elde edilmiştir.

4.7.4 Bağlayıcısız Hibrit Briketlerin Eldesinde Briketleme Parametrelerinin Değerlendirilmesi ve Hibrit Briketlerin Dayanım Özelliklerini İyileştirmeye Yönelik İlave Çalışmalar

Pirina-linyit karışımlarının briketlenmesinde, nem içeriği, pirina tane boyu ve pirina katkı oranı proje önerisinde verildiği şekilde ana parametreler olarak ele alınmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda pirinanın bağlayıcı özellik gösterdiği fakat bu özelliğin, örneğin kömür briketlemede yaygın olarak kullanılan bir bağlayıcı olan melas kadar güçlü olmadığı görülmüştür. Bu bağlamda, pirina-linyit karışımlarının bağlayıcısız briketlenmesinde, aşama aşama ve yukarıda vurgulanan parametreler dahilinde ideal briketleme koşulları belirlendikçe, briketlerin kırılma, aşınma ve düşme sağlamlığı değerlerinde iyileşmeler meydana gelmiş, en ideal koşullar olarak belirlenen %10 nem içeriği, -3 mm pirina tane boyu ve %30 pirina katkısı durumunda projenin bu aşamasındaki en yüksek dayanım değerleri elde edilmiştir (kırılma sağlamlığı 83 kg/cm², aşınma

sağlamlığı %64, düşme sağlamlığı %59). Elde edilen kırılma sağlamlığı ve düşme sağlamlığı TSE12055 standardında Sınıf 1 ve Sınıf 2 briketler için gerekli koşulları sağlayamamakta, aşınma sağlamlığı ise Sınıf 2 briketler için gerekli koşulu hemen hemen sağlamaktadır.

Bu bulgular ışığında, proje önerisinde de belirtildiği gibi, briketleme parametrelerinde ilave değişiklikler yapılarak bağlayıcısız hibrit briketlerin dayanım özelliklerinin iyileştirilmesine çalışılmıştır. Bu bağlamda, pirinanın, sınırlı da olsa, bağlayıcı özellik göstermesinden hareketle, karışımlardaki pirina ilave oranı daha detaylı şekilde ele alınmış ve pirina ilave oranı ağırlıkça %30 ile %40 arasında %2.5'luk artışlarla değiştirilerek hibrit briketler elde edilerek dayanım testlerine tabi tutulmuştur. Ayrıca, briketleme için uygulanan yük seviyesi de ele alınmış ve yük seviyesi 4 tonun (≈ 20 MPa basınç) üzerine çıkarılmıştır. Bu kapsamda, tespit edilen ideal pirina katkı oranı kullanılarak yük seviyesi 4.5 ton (≈ 22.5 MPa basınç) ve 5 tona (≈ 25 MPa basınç) çıkarılarak ilave hibrit briketler elde edilmiş ve dayanım testlerine tabi tutulmuştur. Pirina ilave oranının %30-40 aralığında değiştirilmesiyle elde edilen dayanım özellikleri Tablo 15'de, briketleme için kullanılan yük seviyesinin artırılmasıyla elde edilen dayanım özellikleri Tablo 16'da görülmektedir.

Tablo 15. Bağlayıcısız hibrit briketlerin dayanım özelliklerinin, ağırlıkça %30-40 aralığında pirina ilave oranına göre değişimi

	Pirina İlave Oranı (Ağırlıkça, %)				
	30	32.5	35	37.5	40
Kırılma Sağlamlığı, kg/cm ²	83	86	88	85	75
Aşınma Sağlamlığı, %	64	66	66	63	57
Düşme Sağlamlığı, %	59	62	63	60	51
Suya Dayanım, %	0*	0*	0*	0*	0*

*Briketler su içerisinde 1 saat süresince bütünlüğünü koruyamamaktadır

Tablo 16. Bağlayıcısız hibrit briketlerin, briketleme yüküne (basıncına) göre değişimi

	Briketleme Yükü (Basıncı)		
	4 ton (≈ 20 MPa)	4.5 ton (≈ 22.5 MPa)	5 ton (≈ 25 MPa)
Kırılma Sağlamlığı, kg/cm ²	88	93	92
Aşınma Sağlamlığı, %	66	69	70
Düşme Sağlamlığı, %	63	69	68
Suya Dayanım, %	0*	0*	0*

*Briketler su içerisinde 1 saat süresince bütünlüğünü koruyamamaktadır

Tablo 15’de pirina ilave oranının ağırlıkça %30-40 arasında değiştirilmesinin briketlerin dayanım özelliklerinde değişikliklere yol açtığı görülmektedir. Pirina katkı oranı %30’dan %35’e kadar (%2.5’luk artırımlarla) çıkarıldığında, briketlerin kırılma ve düşme sağlamlığı sınırlı da olsa iyileşmiş, aşınma sağlamlığındaki iyileşme daha da düşük seviyede kalmıştır. Pirina katkısı için ağırlıkça %35 değeri kritik bir seviye olup, bu değer üzerindeki pirina katkı seviyelerinde (ağırlıkça %37.5 ve %40) briketlerin dayanım özellikleri kötüleşmektedir. Bu bağlamda özellikle %37.5 katkı oranı bir kırılma noktası niteliğinde olup, pirina katkı oranı %37.5’den %40’a çıkarıldığında kırılma, aşınma ve düşme sağlamlığı değerlerinde önemli azalmalar görülmektedir. Dolayısıyla, bağlayıcısız hibrit briketlerde pirina katkısı bakımından ideal değer ağırlıkça %35 seviyesi (Tablo 15) olup, briketleme yükünün hibrit briketlerin dayanım özelliklerine etkisinin incelendiği bir sonraki aşamada ağırlıkça %35 pirina katkısı ile elde edilen karışımlar briketlenmiştir.

Tablo 16’da görüldüğü üzere, briketleme yükünün 4 tondan 4.5 ton seviyesine yükseltilmesi, özellikle kırılma ve düşme sağlamlığı bakımından olumlu sonuç vermekte, briketlerin aşınma sağlamlığını, sınırlı da olsa iyileştirmektedir. Briketleme basıncının 4.5 tondan 5 tona çıkarılması ise briketlerin dayanım özelliklerinde anlamlı bir değişime yol açmamakta, kırılma, aşınma ve düşme sağlamlığı bakımından 4.5 ton yük uygulamasında elde edilen dayanım seviyeleri çok büyük ölçüde korunmaktadır (Tablo 16).

Gerek pirina ilave oranının %30-40 aralığında, gerekse briketleme yükünün 4-5 ton aralığında değiştirilmesi bağlayıcısız hibrit briketlerin suya gösterdiği dayanım bakımından bir iyileşmeye yol açmamıştır. Tüm pirina ilave oranı ve briketleme yükü seviyelerinde, su içerisinde bırakılan briketler, 1 saatlik suda bekleme süresi dolmadan bütünlüklerini kaybetmekte ve dağılmaktadırlar. Yani bağlayıcısız hibrit briketler bu koşullarda da suya dayanım gösterememektedirler (Tablo 15 ve 16).

Tablo 15 ve 16’da verilen sonuçlar ışığında, pirina katkı oranı ve briketleme basıncının detay incelemesi sonucunda, bağlayıcısız hibrit briketlerin dayanım özellikleri bir miktar daha iyileştirilebilmiştir: %35 pirina katkı oranında ve 4.5 ton yük uygulanarak yapılan briketlemeyle hibrit briketlerin kırılma sağlamlığı 93 kg/cm²’ye, aşınma sağlamlığı %69’a, düşme sağlamlığı %69’a çıkarılabilmektedir. Elde edilen dayanım değerleri TSE12055 standardında Sınıf 1 ve Sınıf 2 briketler için gerekli koşullar bakımından değerlendirildiğinde, Sınıf 1 için öngörülen sınır dayanım değerlerine ulaşamadığı görülmektedir. Fakat Sınıf 2 briketler için gerekli olan aşınma sağlamlığı değerinin (%65) üzerine çıkılabilmekte, kırılma sağlamlığı için gerekli sınır değere (100 kg/cm²) oldukça yaklaşılmaktadır. Bağlayıcısız hibrit briketlerin dayanım bakımından en zayıf kaldığı

husus düşme sağlamlığı olup, ideal koşullarda elde edilen %69 düşme sağlamlığı Sınıf 2 briketler için gerekli olan %80 düşme sağlamlığının gerisinde kalmaktadır.

4.8 Bağlayıcı Hibrit (Pirina-Linyit) Briketlerin Dayanım Özelliklerinin Değerlendirilmesi

Hibrit linyit-pirina briketlerinin bağlayıcı kullanılmayan durumda, belirli ölçüde dayanım özellikleri gösterdiği belirlenmiştir: Pirina-linyit karışımları bağlayıcısız olarak briketlendiklerinde, bağlayıcı kullanılarak elde edilen linyit briketlerinden daha düşük dayanım özelliklerine sahip olmaktadırlar. Testler sonucunda belirlenen ideal briketleme koşullarında karışımlardaki pirinanın sınırlı da olsa bağlayıcı özelliğinin olduğu belirlenmiştir, dolayısıyla hibrit briketler TSE12055 standardında Sınıf 2 tipindeki briketler için gerekli olan aşınma sağlamlığını sağlamakta (hatta üzerine çıkabilmekte), kırılma sağlamlığı sınır değerini sağlamaya önemli ölçüde yaklaşmaktadır. Fakat bağlayıcısız hibrit briketlerin dayanım değerleri, TSE12055 standardında Sınıf 1 tipindeki briketlerin sahip olması gereken sınır değerlerden uzak kalmaktadır. Bir başka deyişle, hibrit pirina-linyit briketlerini Sınıf 1 tipi briketlerin dayanım değerlerine ulaştırabilmek amacıyla bağlayıcı kullanımının gerekli olabileceği anlaşılmıştır.

Bu duruma istinaden, bu aşamada, çalışmanın önceki safhalarında belirlenen ideal briketleme koşulları dahilinde pirina-linyit karışımlarına bağlayıcı ilavesi ile hibrit briket eldesi yoluna gidilmiştir. Bu kapsamda öncelikle bağlayıcı olarak sadece melas kullanılmış ve değişen oranlarda melas katkısı içeren hibrit briketlerin dayanım özellikleri belirlenmiştir. Elde edilen dayanım özellikleri ışığında ideal melas katkı ilave miktarının belirlenmesini takiben, ikinci aşamada melas ile birlikte kirecin de bağlayıcı olarak kullanıldığı hibrit briketler elde edilmiş ve yine briketlerin dayanım özellikleri ışığında ideal kireç ilave miktarı belirlenmiştir. Çalışmanın daha önceki aşamalarında olduğu gibi bu aşamada da elde edilen briketlerin çapı ve uzunluğu birbirine eşit olup 5 cm'dir.

4.8.1 Bağlayıcı Olarak Sadece Melas Kullanılan Durumda Hibrit Briketlerin Dayanım Özelliklerine Melas İlave Miktarının Etkisinin Belirlenmesi

Bu aşamada, sadece linyit içeren briketlerin elde edildiği safha ile bağlayıcısız hibrit briketlerinin elde edildiği safhada belirlenen ideal briketleme koşulları kullanılarak ve bağlayıcı olarak sadece melas ilavesiyle bağlayıcı hibrit pirina-linyit briketleri yapılmıştır: Ağırlıkça %35 pirina (P_{100} boyutu 3 mm) ve %65 linyit (P_{100} boyutu 6 mm) içeren karışımlar, 4.5 ton yük (≈ 22.5 MPa basınç) altında briketlenmiştir. Hibrit briketlerin eldesinde bağlayıcı olarak kullanılan melas miktarı ağırlıkça %5-15 arasında %5'lik artışlarla değiştirilmiştir. Bu şekilde elde edilen hibrit

briketler raporun malzeme-yöntem kısmında verilen prosedürler dahilinde kırılma, aşınma, düşme sağlamlıklarının ve suya dayanımın belirlenmesine yönelik testlere tabi tutulmuştur. Tablo 17’de melas ilave miktarına bağlı olarak hibrit pirina-linyit briketlerinin dayanım özellikleri gösterilmektedir.

Tablo 17. Hibrit briketlerin dayanım özelliklerinin melas ilave miktarına göre değişimi

	Melas İlave Miktarı (Ağırlıkça, %)		
	5	10	15
Kırılma Sağlamlığı, kg/cm ²	132	150	155
Aşınma Sağlamlığı, %	77	90	91
Düşme Sağlamlığı, %	87	96	96
Suya Dayanım, %	0*	0*	0*

**Briketler su içerisinde 1 saat süresince bütünlüğünü koruyamamaktadır*

Tablo 17’deki sonuçlar ışığında melas ilave miktarı sırasıyla %5’den %10’a ve %15’e çıkarıldığında briketlerin kırılma dayanımları artmakta ve %15 melas ilave oranında en yüksek değeri olan 155 kg/cm²’ye ulaşmaktadır. Melas ilave oranı %5’den %10’ çıkarıldığında kırılma sağlamlığında meydana gelen artış (132 kg/cm²’den 150 kg/cm²’ye) dikkat çekicidir. Aşınma ve düşme sağlamlığı bakımından da melas ilave oranı %5’den %10’a çıkarıldığında meydana gelen olumlu yöndeki farklar dikkat çekmektedir: Melas ilave oranı %5’den %10’a çıkarıldığında aşınma sağlamlığı %77’den %90’a, düşme sağlamlığı %87’den %96’ya yükselmiştir. Melas oranı %10’dan %15’e çıkarıldığında ise briketlerin aşınma ve düşme sağlamlıkları aynı seviyelerde kalmaktadır (Tablo 17). Melas ilavesiyle yapılan bağlayıcı hibrit briketler tüm melas ilave oranlarında, TSE12055 standardında gerek Sınıf 1 gerekse Sınıf 2 tipindeki briketler için istenen kırılma sağlamlığı (Sınıf 1=130 kg/cm², Sınıf 2=100 kg/cm²) ve aşınma sağlamlığını (Sınıf 1=%75, Sınıf 2=%65) tamamen karşılamakta, hatta istenen dayanım seviyelerinin üstüne çıkmaktadır. Düşme sağlamlığı koşulu (Sınıf 1=%90, Sınıf 2=%80) ise %10 ve %15 melas ilavesiyle rahatlıkla karşılanmakta (%96), %5 melas ilavesinde sınır değer çok az altında kalmaktadır (%87, Tablo 17). Suya dayanım testlerinde melas ilavesiyle yapılan hibrit briketler suya bırakılmalarını takiben TS12055 standardında gerekli olan 1 saat suda bekleme süresi boyunca bütünlüklerini koruyamamışlar, 1 saatlik bekleme süresi dolmadan kısa süre içerisinde dağılmışlardır. Yani, melas ilavesi, katkı miktarı ne olursa olsun, hibrit briketlere suya dayanım özelliği kazandıramamaktadır (Tablo 17).

Tablo 17’de görüldüğü üzere bağlayıcı pirina-linyit briketleri için en yüksek kırılma, aşınma ve düşme sağlamlığı değerleri (sırasıyla 155 kg/cm², %91, %96) %15 melas katkısıyla elde edilmekle birlikte, %15 melas katkısıyla ortaya çıkan dayanım değerleri, %10 melas katkısıyla elde edilen dayanım değerlerine (özellikle aşınma ve düşme sağlamlığı için) oldukça yakındır. Bağlayıcı katkısıyla hibrit briket eldesinde, melas ilave oranının %10’dan %15’e yükseltilmesi, dayanım özellikleri bakımından çok ciddi farklara yol açmamakta, %10 melas ilavesiyle TS12055 standardında Sınıf 1 için gerekli olan dayanım değerleri (suya dayanım hariç) rahatlıkla karşılanmaktadır. Aynı zamanda, %5 melas ilavesi dahi, hibrit briketlerin dayanım özelliklerini, bağlayıcısız hibrit briketler ile karşılaştırıldığında (Tablo 12-16) ciddi anlamda iyileştirmektedir: Bağlayıcı kullanılmayan durumda, TS12055’de Sınıf 1 briketler için hiçbir koşulda karşılanamayan dayanım özellikleri, bağlayıcı olarak sadece %5 oranında melas ilave edildiğinde Sınıf 1 briketler için büyük ölçüde karşılanabilir hale gelmektedir: Kırılma ve aşınma sağlamlığı karşılanmakta, düşme sağlamlığı sınır değerine çok yakın dayanım elde edilmektedir (Tablo 17). Bu durum, pirinanın -sınırlı da olsa- gösterdiği bağlayıcı özellik nedeniyle, sadece %5 melas ilavesiyle dahi TS12055’de Sınıf 1 briketler için gerekli dayanım koşullarının hibrit briketler tarafından karşılanabileceğini göstermektedir. Yani pirina varlığı, bağlayıcı briketlemede kullanılması gereken bağlayıcı ilave miktarını azaltarak olumlu bir etki yapmaktadır.

Özetle, melas ilavesi bağlamında, %10’luk ilave oranı hibrit briketler için ideal seviye olarak ortaya çıkmakta, aynı zamanda %5’lik melas ilavesi çok büyük ölçüde kabul edilebilir dayanım özellikleri sağlamaktadır. Proje önerisinde, bir sonraki aşama olan kireç ilavesine ilişkin çalışmanın, tespit edilen ideal melas ilave oranında yapılacağı belirtilmiştir. Fakat, gerek %10 gerekse %5 oranında melas ilavesiyle olumlu sonuçlar elde edilmesine istinaden, kireç ilavesine ilişkin bir sonraki aşamanın hem %5 hem de %10 melas ilavesi içeren hibrit briketler ile daha detaylı bir şekilde incelenmesine karar verilmiştir.

4.8.2 Bağlayıcı Olarak Melas ve Kireçin Birlikte Kullanıldığı Durumda Hibrit Briketlerin Dayanım Özelliklerine Kireç İlave Miktarının Etkisinin Belirlenmesi

Bir önceki aşamaya benzer olarak, kirecin bağlayıcı etkisinin incelenmesinde, sadece linyit içeren briketlerin elde edildiği safha ile bağlayıcısız hibrit briketlerinin elde edildiği safhada belirlenen ideal briketleme koşulları kullanılmıştır (ağırlıkça %35 pirina, P₁₀₀ 3 mm+%65 linyit, P₁₀₀ 6 mm, briketleme yükü 4.5 ton). Bir önceki kısımda belirtildiği üzere, bu aşamada kireç ilavesi hem %5 hem de %10 oranından melas katkılı durumlar için gerçekleştirilmiş, melasa ilave olarak ağırlıkça %4 ve %6 oranında kireç katkısı yapılarak bağlayıcı hibrit briketler elde edilmiştir. Melas+kireç

katkısıyla elde edilen briketler raporun malzeme-yöntem kısmında verilen prosedürler dahilinde kırılma, aşınma, düşme sağlamlığı ve suya dayanım testlerine tabi tutulmuştur. Tablo 18'de ağırlıkça %5 melas katkılı durumda kireç ilave miktarına bağlı olarak hibrit pirina-linyit briketlerinin dayanım özellikleri, Tablo 19'da ağırlıkça %10 melas katkılı durumda kireç ilave miktarına bağlı olarak hibrit pirina-linyit briketlerinin dayanım özellikleri gösterilmektedir.

Tablo 18. Bağlayıcı olarak %5 melas ve değişen miktarlarda kirecin kullanıldığı durumda hibrit briketlerin dayanım özelliklerinin kireç ilave miktarına göre değişimi

	Kireç İlave Miktarı* (Ağırlıkça, %)		
	0	4	6
Kırılma Sağlamlığı, kg/cm ²	132	136	138
Aşınma Sağlamlığı, %	77	79	79
Düşme Sağlamlığı, %	87	90	91
Suya Dayanım, %	0**	0**	0**

*Melas ilave oranı tüm koşullarda sabit ve %5'dir (ağırlıkça)
**Briketler su içerisinde 1 saat süresince bütünlüğünü koruyamamaktadır

Tablo 19. Bağlayıcı olarak %10 melas ve değişen miktarlarda kirecin kullanıldığı durumda hibrit briketlerin dayanım özelliklerinin kireç ilave miktarına göre değişimi

	Kireç İlave Miktarı* (Ağırlıkça, %)		
	0	4	6
Kırılma Sağlamlığı, kg/cm ²	150	156	156
Aşınma Sağlamlığı, %	90	93	94
Düşme Sağlamlığı, %	96	97	96
Suya Dayanım, %	0**	0**	0**

*Melas ilave oranı tüm koşullarda sabit ve %10'dur (ağırlıkça)
**Briketler su içerisinde 1 saat süresince bütünlüğünü koruyamamaktadır

Tablo 18'deki sonuçlar ışığında, %5 melas katkısında, kireç ilavesiz durum %4 oranında kireç ilave edilen durumla karşılaştırıldığında, kırılma, aşınma ve düşme sağlamlığı bakımından artışlar elde edilmekle birlikte, bu artışlar sınırlı kalmaktadır. Kireç ilavesi %4'den %6'dan çıkarıldığında ise dayanım özellikleri ya çok sınırlı miktarda artmakta ya da aynı seviyede kalmaktadır. Bağlayıcı olarak ağırlıkça %5 melas ve değişik oranlarda kireç ilavesi içeren hibrit briketler, daha önceki aşamalarda olduğu gibi, suya dayanım gösterememişlerdir: Melas katkısına ilaveten ağırlıkça %4 ve % 6 oranlarında kireç içeren briketler, su içerisinde bırakılmalarını takiben 1 saatlik bekleme

süresini tamamlayamadan, su içerisinde dağılmışlardır. Özetle, %5 melas katkılı durumda, ilave bağlayıcı olarak kireç kullanımı, kırılma sağlamlığını bir miktar daha artırmakta (132 kg/cm^2 'den 138 kg/cm^2 'ye), aşınma sağlamlığı bakımından kayda değer bir değişiklik meydana getirememektedir (%77'den %79'a artış). Hibrit briketlerin suya dayanım özellikleri kireç ilavesi sonrasında iyileşmemiştir. İlave bir bağlayıcı olarak kireç kullanımının en önemli faydası, düşme sağlamlığında meydana gelen sınırlı artış sonrasında %5 melas katkılı durumda da hibrit briketlerin Sınıf 1 tip briketler için gerekli olan düşme sağlamlığı koşulunu (%90) tamamen karşılar duruma gelmiş olmalarıdır: Düşme sağlamlığı %4 kireç ilavesi sonrasında %90'a, %6 kireç ilavesi sonrasında %91'e yükselmiştir (Tablo 18).

Tablo 19'daki sonuçlar incelendiğinde %10 melas katkılı durumda kireç ilavesinin etkisi, %5 melas+kireç ilaveli durumda elde edilen sonuçlara benzerlik göstermektedir: %4 oranında kireç ilaveli durum, kireç ilave edilmeyen durumla karşılaştırıldığında hibrit briketlerin kırılma sağlamlıklarının bir miktar daha iyileştiği, aşınma sağlamlığında sınırlı iyileşme meydana geldiği, düşme sağlamlığında kayda değer bir değişim olmadığı görülmektedir. %10 melas katkısı içeren durumda kireç ilavesinin %4'den %6'ya çıkarılması kırılma, aşınma ve düşme sağlamlığı bakımından anlamlı bir değişime/iyileşmeye yol açmamıştır (Tablo 19). Suya dayanım bakımından %10 melas katkılı durumda da kireç ilavesi herhangi bir iyileşme meydana getirememektedir. %10 melas ile birlikte sırasıyla %4 ve %6 oranlarında kireç içeren hibrit briketler, suya bırakılmalarını takiben 1 saatlik bekleme süresi tamamlanmadan su içerisinde dağılmışlar ve bir bütün olarak sudan çıkarılamamışlardır.

Özetle, bağlayıcı olarak melas ile birlikte kireç kullanımı hibrit briketlerin dayanım özellikleri bakımından beklenenleri sağlamaktan uzaktır. Kireç ilavesi briketlerin suya dayanım özellikleri bakımından da herhangi bir iyileşme sağlayamamıştır. Kırılma, aşınma ve düşme dayanımlarında meydana gelen sınırlı değişimler/iyileşmeler, melas ile birlikte kireç kullanımının hibrit briket eldesinde kritik bir rol ve/veya katkısının olmadığını göstermektedir: Tek başına %10 melas ilavesiyle hali hazırda Sınıf 1 ve Sınıf 2 için gerekli olan dayanım koşulları, suya dayanım hariç, fazlasıyla sağlanmaktadır. Ağırlıkça %5 gibi sınırlı melas ilavesinde dahi, Sınıf 1 için gerekli dayanım koşullarının, suya dayanım hariç, çok büyük ölçüde sağlandığı görülmektedir. Dolayısıyla, bağlayıcı olarak melas ile birlikte kireç kullanımının, suya dayanım bakımından da ilave bir iyileştirme meydana getiremediğinden hareketle, hibrit linyit-pirina briketlerinin eldesinde gerekli bir uygulama olmadığı anlaşılmıştır.

5. SONUÇ

Sahip olduğumuz fosil yakıt ve biyokütle kaynaklarının daha etkin bir şekilde kullanımına yönelik alternatif bir çözüm oluşturmayı hedefleyen ve 15 Haziran 2016 tarihinde başlayan bu 24 aylık proje, öneride yer alan konu, kapsam ve hedefler doğrultusunda 15 Haziran 2018 tarihinde tamamlanmıştır.

Projede yürütülen çalışmalar ile birçok önemli bulgu elde edilmiş, önemli sonuçlara ulaşılmıştır. Elde edilen sonuçları, ele alınan yakıtların ve bu yakıtlardan oluşan hibrit karışımların yakıt özellikleri ve yanma davranımlarına ilişkin yapılan çalışmalara ait sonuçlar ve pirina-linyit karışımlarının hibrit bir yakıt formuna dönüştürülmesini amaçlayan briket eldesine amacıyla yapılan çalışmalara ait sonuçlar şeklinde iki ana kategoride incelemek mümkündür.

Bu bağlamda tek başına pirina ve linyitin ve pirina-linyit karışımlarının yakıt özellikleri ve yanma davranımlarının incelenmesine ilişkin çalışmalarda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

1. Ağırlıkça değişik oranlarda pirina ve linyit içeren karışımların yakıt özellikleri, yanma davranımları çok farklı açılardan ve detaylı olarak ortaya konulmuştur. Pirina-linyit karışımlarının yakıt özellikleri ve yanma davranımları, kısa ve elementer analizler, Termogravimetric Analizler (TG/DTG), Diferensiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizleri ile ortaya konulduğu üzere, pirinanın ve/veya linyitin tek başına bir yakıt olarak ele alındığı ve/veya yakıldığı durumlardan oldukça farklıdır ve söz konusu farklılıklar karışımlardaki pirina miktarı %10'dan %50 seviyesine kademeli olarak artırıldıkça (bir başka deyişle karışımlardaki linyit miktarı azaltıldıkça) daha belirgin hale gelmektedir. Bu farklılıklar proje raporunun "Bulgular ve Tartışma" bölümünde ilgili kısımlarda ayrıntılarıyla görülmektedir. Dolayısıyla, pirina ve linyitin bir hibrit yakıt olarak ele alınması, söz konusu karışıma özgü yakıt özelliklerini ve termal davranımı beraberinde getirmektedir. Bu kısımda elde edilen bulgular pirina-linyit karışımlarının yakıt özelliklerinin ve yanma davranımlarının detaylı olarak ortaya konulması bakımından literatürde bir ilk olmuştur.
2. Yukarıda vurgulanan hususlara benzer olarak, pirina ve linyitin bir arada değerlendirildiği hibrit karışımların kükürt içerikleri ve bu içeriğe bağlı SO₂ emisyonlarında, linyitin tek başına ele alındığı duruma göre oldukça önemli ve belirgin iyileşmeler elde edilmiştir. Hibrit karışımlardaki pirina katkı oranı arttıkça, karışımların kükürt içeriği düşmekte, yanma sonucunda ortaya çıkan SO₂ emisyonları, linyitin tek başına yakıldığı durumda ortaya çıkan SO₂ emisyonları ile karşılaştırıldığında, belirgin şekilde azalmaktadır. Söz konusu bulgu, kükürt içeriği yüksek linyitlerimizin pirina ile karıştırılmasıyla, yanma sonucu ortaya çıkan SO₂ emisyonları bakımından önemli ölçüde rehabilite edilebileceğini net bir şekilde

ortaya koymaktadır. Bir başka deyişle, linyitlerimize pirina katkısı SO₂ emisyonlarının kontrolü ve azaltılması bakımından önemli bir avantaj sağlamaktadır.

3. Çalışmada yanma davranımına ilave olarak, hibrit karışımlar ile pirina ve linyitin ayrı ayrı yanmaya olan yatkınlıkları, yani yanma (reaksiyon) kinetikleri de incelenmiştir. Bu noktada da elde edilen sonuçlar oldukça ilginçtir. Yanma reaksiyonları Arrhenius Kinetik modeli kullanılarak belirlendiğinde, linyitin aktivasyon enerjisinin pirinanın aktivasyon enerjisinden yaklaşık olarak 2.5 kat daha düşük olduğu görülmüştür. Yani, linyitin yanmaya olan yatkınlığı pirinaya göre çok daha fazladır. Pirina-lyenit karışımlarında da, tüm karışım senaryoları için, hibrit yakıtın aktivasyon enerjisi pirinadan daha düşüktür – bir başka deyişle, hibrit karışımların yanmaya olan yatkınlığı da, karışımdaki pirina katkısı ne olursa olsun, pirinadan daha yüksektir. Bu husus, pirinanın yakıt olarak tek başına kullanılması yerine, linyit ile birlikte bir hibrit yakıt formunda kullanılmasının çok daha olumlu ve uygun olacağını, çünkü pirinanın yanmaya olan düşük yatkınlığı gibi önemli bir olumsuzluğun, linyit katkısı ile rehabilite edilmesinin mümkün olduğunu göstermektedir.
4. Yakıt özellikleri, yanma davranımları, emisyonlar ve yanmaya olan yatkınlıklara ilişkin yapılan tüm çalışmalar birlikte ele alındığında, linyit ve pirinanın bir hibrit yakıt formunda değerlendirilmesi durumunda, pirinanın yanı sıra linyitin de önemli avantajlar sağladığı belirlenmiştir. Yani, her iki yakıtın tek başına kullanılmaları durumunda geçerli olan karakteristik olumsuzluklar, bu iki farklı tipteki enerji kaynağının birlikte kullanımı ile önemli ölçüde giderilmekte/rehabilite edilmektedir. Dolayısıyla, önerilen hibrit yakıtın, linyit ve pirinanın olumlu özelliklerini öne çıkaran, olumsuz özelliklerini ise önemli ölçüde ortadan kaldıran yenilikçi bir yakıt formu niteliğinde olduğu açık bir şekilde ortaya konulmuştur.

Pirina ve linyit karışımlarının bir hibrit yakıt formunda kullanılabilmesine yönelik briketleme çalışmalarında ele alınan linyitin tek başına briketlenebilme davranımının belirlenmesi, pirina-lyenit karışımlarının bağılayıcısız briketlenmesi ve pirina-lyenit karışımlarının bağılayıcı briketlenmesi şeklinde birbirini takip eden detaylı aşamalar bulunmaktadır. Bu çalışmalarda amaç, hibrit fosil yakıt-biyokütle briketlerinin TS12055 standardında geçerli olan çeşitli dayanım kriterlerini karşılaması ve özellikle Sınıf 1 briketler için gerekli dayanım koşullarının hibrit briketler tarafından sağlanmasıdır. Bu amaca yönelik olarak, briketleme işlemini etkileyen çeşitli parametreler (malzeme tane boyutu, nem içeriği, briketleme yükü, pirinaya ait özellikler ve briketlerdeki pirina katkı miktarı, kullanılması halinde bağılayıcı miktarı, vb.) ele alınmıştır. Bu çalışmalarda elde edilen önemli sonuçlar aşağıdaki şekildedir:

1. Hibrit karışımlarda yer verilen linyitin tek başına briketlenebilme davranımının incelendiği aşamada, linyitin, bağlayıcı olarak ağırlıkça %10 melas katkısıyla başarılı bir şekilde briketlenebildiği belirlenmiştir. Briketleme parametreleri olarak kullanılan linyitin tane boyutu, su ilavesi ve briketleme yükünün linyit briketlerin dayanım özelliklerine etkisi detaylı şekilde incelenmiş ve belirlenen ideal briketleme koşullarında, kırılma sağlamlığı, aşınma sağlamlığı ve düşme sağlamlığı bakımından TS12055 standardında Sınıf 1 briketler için gerekli dayanım koşulları rahatlıkla karşılanmıştır.
2. Hibrit pirina-lyinit briketlerinin bağlayıcı kullanılmadan briketlenmesi aşamasında, bir önceki aşamada belirlenen ideal briketleme koşulları kullanılmış ayrıca pirinaya ilişkin briketleme parametrelerinin (hibrit karışımlardaki pirina miktarı, pirina tane boyutu, pirina nem içeriği) briketlerin dayanım özelliklerine etkileri belirlenmiştir. Bu aşamada bir diğer amaç pirinanın bağlayıcı etki gösterip göstermediğinin ortaya konulması olmuştur. Çalışmalar sonucunda pirina-lyinit karışımlarının bağlayıcı kullanılmadan briketlenebildiği görülmüştür. Bununla birlikte, bağlayıcısız hibrit briketler çalışmanın bu aşamasında belirlenen ideal briketleme koşullarda dahi TS12055 standardında Sınıf 1 briketler için gerekli dayanım koşullarını sağlayamamaktadır. Fakat ideal briketleme koşullarında bağlayıcısız hibrit briketler, TS12055 standardında Sınıf 2 briketler için gerekli olan aşınma sağlamlığı değerinin üzerine çıkabilmekte, kırılma sağlamlığı için gerekli sınır değere önemli ölçüde yaklaşmaktadır. Elde edilen sonuçlar aslında pirinanın briketlemede bağlayıcı etki gösterdiğini fakat söz konusu etkinin, briketlemede yaygın olarak kullanılan melas gibi ajanların gösterdiği bağlayıcı etki kadar kuvvetli olmadığını ortaya koymaktadır.
3. Yukarıda elde edilen sonuçlar, hibrit briketlerin TS12055 standardında Sınıf 1 tipi briketlere ait dayanım koşullarını sağlaması için bir bağlayıcı kullanımının gerekli olduğunu göstermiştir. Çalışmanın son aşamasında pirina-lyinit karışımları bağlayıcı olarak önce melas daha sonra melas+kireç kullanımıyla briketlenmiş, ilave edilen melas ve kireç miktarlarına göre, hibrit briketlerin dayanım özelliklerindeki değişimler detaylı bir şekilde ortaya konulmuştur. Çalışmalar, %10 melas ilavesiyle Sınıf 1 tipi briketler için gerekli kırılma, aşınma ve düşme sağlamlığı koşullarının rahatlıkla sağlandığını, hatta %5 melas ilavesinde dahi, hibrit briketlerin Sınıf 1 tipi briketler için gereken kırılma ve aşınma sağlamlığını tamamen, düşme sağlamlığını ise çok büyük ölçüde karşıladığını göstermiştir. Bağlayıcı olarak sadece %5 melas kullanımının dahi hibrit briketlerin kırılma, aşınma ve düşme sağlamlığını iyi seviyelere getirebilmesinin, pirinanın -sınırlı da olsa- göstermiş olduğu bağlayıcı etkiden kaynaklandığı düşünölmektedir. Yani pirina varlığının,

briktlemede kullanılması gereken bağlayıcı ilave miktarını azaltabilmesi olumlu bir etki olup, çalışma kapsamında elde edilen bir diğer önemli bulgudur.

4. Çalışmada hibrit briktler başarıyla elde edilebilmiş, hibrit briktler kırılma, düşme ve aşınma sağlamlığı gözetilerek belirlenen ideal briktleme koşullarında TS12055 standardında Sınıf 1 tipi briktler için gerekli dayanım koşullarını rahatlıkla sağlamıştır. Hatta, pirininin ilave bağlayıcı etkisi ile, hibrit briktler söz konusu dayanım özelliklerini sınırlı miktarda melas kullanımı ile sağlayabilmektedir. Bununla birlikte, çalışmada çok detaylı ele alınmasına rağmen, hiçbir briktleme koşulunda hem linyit briktleri için hem de hibrit briktler için suya dayanım elde edilememektedir. Briktleme işleminde ülkemizdeki linyitlerin çoğu için geçerli olan bu durum, bu çalışmada da ortaya çıkmıştır. Söz konusu durumun ülkemiz linyitleri için oldukça iyi bilinen bir sorun olmasından ötürü TS12055 standardında, suya dayanım özelliği gösteremeyen briktlerin kapalı paketlerde satılması şartı getirilmekte ve linyitlerin bu şekilde satışa sunulması durumunda, suya dayanım özelliğinin aranmayacağı belirtilmektedir. Belirtilen çözüm hibrit briktler için de kullanılabilir niteliktedir.

Bu çalışma ülkemizdeki fosil yakıt ve biyokütle kaynaklarının yenilikçi bir yaklaşımla, bir hibrit yakıt formunda birlikte kullanılabilme olanağını birçok açıdan ele almış ve fosil yakıt-biyokütleden oluşan hibrit yakıt briktinin etkin, verimli, çevreye dost bir enerji kaynağı alternatifi olabileceğini göstermiştir. Çalışmada elde edilen sonuçlar ışığında, bu araştırmanın daha da ileriye götürülebilmesi, bu projede kapsam, zaman, bütçe ve altyapı gibi kısıtlar nedeniyle yapılamayan ilave araştırmaların yapılması mümkündür. Bu bağlamda, bu konuyla ilgili olarak ileride yapılabilecek bazı araştırma ve incelemelere yönelik önerilerimiz aşağıda verilmiştir:

1. Fosil yakıt-biyokütle hibrit yakıt formunda, linyit yerine, ülkemizin sahip olduğu diğer fosil yakıtlarına yer vermek ve bu projede yapılan incelemeleri asfaltit ve bitümlü şistler gibi alternatif fosil yakıtlar için gerçekleştirmek yararlı olacaktır. Özellikle, sahip olduğumuz önemli rezervlere rağmen, bitümlü şistler hala etkin bir şekilde kullanılamamaktadır. Ayrıca, ısı değeri yüksek bazı bitümlü şist kaynaklarımızın yaygın şekilde kullanılabilmelerinin önündeki en önemli engel yüksek kükürt içerikleridir. Bu çalışmada gösterildiği üzere, olası bir bitümlü şist-pirina hibrit yakıtında, pirininin, bitümlü şistlerin yüksek kükürt içeriğini rehabilite edici etki yapması olasılığı ele alınmalıdır.
2. Ülkemizde pirinaya alternatif biyokütle kaynakları da bulunmaktadır. Bazı organik tarımsal artıklar, kağıt sanayi artıkları, orman ve ağaç sanayi artıkları alternatif biyokütle

kaynaklarına örnek verilebilir. Bu çalışmada ele alınan pirina yerine, diğer alternatif biyokütle kaynaklarının fosil yakıtlarımızla birlikte hibrit formda kullanılabilirliklerinin incelenmesi faydalı olacaktır.

3. Tamamlanan proje, linyit-pirina karışımlarından hibrit yakıt formu eldesine yönelik temel yakıt özelliklerinin, temel yanma davranımı ve yanmaya olan yatkınlıklarının incelendiği bir çalışmadır. Yapılan çalışma bağlamında literatürde spesifik bilgi/bulguların olmaması bu temel incelemeleri zorunlu kılmıştır. Elde edilen bulgu ve veriler de literatürde bir ilk olması sebebiyle ve ilerideki çalışmalara ışık tutabilecek nitelikte olması sebebiyle oldukça değerlidir. Bu çalışmada elde edilen temel yakıt özellikleri ve yanma davranımları ışığında, hibrit fosil yakıt-biyokütle briketlerinin çeşitli reaktörlerde yanma davranımlarının araştırılması (örneğin evsel ısınmaya yönelik olarak), kontrollü yanmanın yanı sıra serbest yanmanın ve serbest yanma sonucunda ortaya çıkan emisyonların (özellikle SO₂ emisyonlarının) da değerlendirilmesi isabetli olacaktır.
4. Bu araştırmada yer verilen koşullarda, elde edilen briketler suya dayanım özelliği gösterememişlerdir. Sadece hibrit briketlerin suya dayanım özelliklerini artırmaya yönelik çözüm ve yöntemlere odaklanacak spesifik bir araştırma yapılması, ileride alternatif fosil yakıt ve/veya biyokütlelerin ele alınabileceği çalışmalar için yararlı olacaktır.
5. Bu projede hibrit karışımların yaygın bir şekilde kullanımına yönelik olarak briketleme yöntemi ile fosil yakıt-biyokütle karışımları aglomere edilmiş ve yakıt briketi formuna çevrilmiştir. Briketlemeye alternatif olarak özel kullanımlar için, hibrit fosil yakıt-biyokütle peletlerinin eldesine yönelik benzer bir araştırma da ileride yapılabilecek çalışmalar arasında yer almaktadır.

Projemizin bitişi vesilesiyle, çalışmamızı destekleyen TÜBİTAK'a, projemizin öneri aşamasından itibaren, kabul ve yürütme süreçlerinde proje ekibimizden yardımlarını esirgemeyen TÜBİTAK çalışanlarına, yine, projemizin yürütme sürecinde, proje raporlarımızı inceleyerek değerli görüşleri ve önerileriyle, daha iyi, daha kapsamlı bir çalışma yapmamıza yardımcı olan Sayın Danışman(lar)a/Raportör(ler)e, proje ekibi olarak içten teşekkürlerimizi sunarız.

KAYNAKLAR

- Acarkan, N., Kural, O., Önal, G., Yıldım, A., Tuncel, Z., 1994. "Çorum Bölgesi Kömürlerinin Zenginleştirilme ve Briketleme Yoluyla kükürdünün azlatılması" Türkiye 9. Kömür Kongresi, Zonguldak, 331-342.
- Altun, N. E., Kok, M. V., Hicyilmaz, C. 2001. "Effect of Different Binders on the Combustion Properties of Lignite. Part II. Effect on Kinetics", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 65, 797-804.
- Altun, N.E., Hicyilmaz, C., Bağcı, S., 2003 "Combustion Characteristics of Coal Briquettes. 2. Reaction Kinetics", Energy and Fuels, 17, 1277-1282.
- Altun, N.E., Hicyilmaz, C., 2006. Demineralization of Şırnak Asphaltites by Flotation. Oil Shale, 23(2), pp. 563-570.
- Altun, N. E., Hicyilmaz, C., Kok, M. V. 2003. "Effect of particle size and heating rate on the pyrolysis of Silopi asphaltite", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 67, 369-379.
- Al-Widyan, M. I., Al-Jalil, H. F., Abu-Zreig, M. M., Abu-Hamdeh, N. H. 2002. "Physical durability and stability of olive cake briquettes", Canadian Biosystems Engineering, 44, 3.41-3.45.
- Başkan, A. E. 2010. Zeytinyağı işletmelerinin atıkları ve değerlendirme yolları. GEKA, Denizli.
- Beker, U. G., Kucukbayrak, S., Ozer, A. 1998. "Briquetting of Afşin-Elbistan lignite", Fuel Processing Technology, 55, 117-127.
- Boztepe, E., Karaca, A. 2003. "Yenilenebilir Enerji Kaynağı Olarak Tarımsal Atıklar", 9. Türkiye Enerji Kongresi, İstanbul.
- Buzkan, İ., Sahin, A. N. 1998. "Zonguldak Kömürlerinin Katkısız Briketlenmesi", Türkiye 11. Kömür Kongresi Bildiriler Kitabı, Zonguldak, 185-197.
- Demiral, İ., Şensöz, S., 2004, "Zeytin (Olea Europea L.) küspesinden piroliz yöntemiyle Sentetik Sıvı Yakıt Üretimi", 6. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 7-10 Eylül, Bornova, İzmir.
- Deniz, V., Kurt, M., 2001. "Kale (Denizli) Linyitleri İle İthal Kömür Tozlarının Briketlenme Olasılığının Araştırılması", Türkiye 17. Uluslararası Madencilik Kongresi ve Sergisi, Antalya.
- Deniz, V., Özsoy, T. 2002. "Saracaova (Nazilli- Aydın) Linyit Kömür Tozlarının Briketlenmesi", Türkiye 13. Kömür Kongresi Bildiriler Kitabı, Zonguldak, 197-204.
- Hicyilmaz, C., Altun, N. E. 2006. "Improvements on combustion properties of asphaltite and correlation of activation energies with combustion results", Fuel Processing Technology, 87, 563-570.

- Garcia-Ibanez, P., Sanchez, M., Cabanillas, A., 2005, "Thermogravimetric Analysis of Olive-Oil Residue in Air Atmosphere", *Fuel Processing Technology*, 87, 103-107.
- Keskin, Y., Cuhadaroglu, D. 1995. "Amasra kökenli kömürlerin birikete dönüştürülerek kaliteli konut yakıtı yapım olasılığının araştırılması", *Türkiye 14. Madencilik Kongresi*, 489-493.
- Kural, O., Pişkin, S., 1988. "Asfaltitlerin Değerlendirilmesi ve Konya İlgin Kömürlerinde Katkı Maddesi Olarak Kullanılması", 6. Kömür Kongresi, Zonguldak, Türkiye.
- Oktaç, Z., 2006, "Olive Cake as a Biomass Fuel for Energy Production", *Mechanical Engineering Department, Faculty of Engineering and Architecture Balıkesir University, Balıkesir, Turkey*.
- Ozaki, J., Nishiyama, Y., Guy, P.J., Perry, G.J., Allardice, D.J. 1997 "Role of carboxyl groups in the disintegration of brown coal briquettes by water sorption", *Fuel Processing Technology*, 50, 57-68.
- Ozbas, E., Hicyilmaz, C., Kok, M. V., Bilgen, S. 2000. "Effect of Cleaning Process on Combustion Characteristics of Lignite", *Fuel Processing Technology*, 64, 211-220.
- Ozbas, K.E., Kök, M.V., Hicyilmaz, C., 2002. Comparative kinetic analysis of raw and cleaned coals. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 69 (2), pp. 541-549.
- Özbayoğlu, G., 2013, "Status of Coal: Turkey", *XVII. Int. Coal Preparation Congress, Turkey*, 41-44.
- Pütün, E. A., Uzun, B. B., Apaydın, E., Pütün, E., 2005, "Bio-oil from Olive Oil Industry Wastes: Pyrolysis of Olive Residue under Different Conditions", *Fuel Processing Technology*, 87, 25-32.
- Richards, S. 1990. "Physical testing of fuel briquettes", *Fuel Processing Technology*, 25, 89-100.
- Saraçoğlu, M., Gencer, Z. 1990. "Briquetting of Soma and Tunçbilek Lignites with Various kinds of stalks and investigation of the combustion properties of such Briquettes", *III. International Mineral Processing Symposium, Istanbul, Türkiye*, 313 s.
- Şensöz, S., Demiral, İ., Gerçel, H. F., 2006, "Olive Bagasse (Olea Europea L.) Pyrolysis", *Bioresources Technology*, 97, 429-436.
- TS12055. 1996. Kömür Briketi - Ev ve Benzeri Yerleri Isıtmada Kullanılan. *Türk Standartları Enstitüsü, Ankara*.
- Tunalıoğlu, R., Armağan, G. 2008. "Aydın İlindeki Zeytinyağı İşletmelerinde Elde Edilen Yan Ürünlerin Tarım-Sanayi ve Çevre İlişkileri Boyutunda Değerlendirilmesi", *Türkiye 8. Tarım Ekonomisi Kongresi, Gıda İşletmeciliği Cildi, Bursa*, 135-143.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Doç. Dr. NACİ EMRE ALTUN
Proje No:	315M310
Proje Başlığı:	Yerli Enerji Kaynaklarımızdan Fosil Yakıt-Biyokütle Bazlı Hibrit Yakıt Biriketi Eldesi
Proje Türü:	1003 - Öncelikli Alanlar (2. Aşama)
Proje Süresi:	24
Araştırmacılar:	
Danışmanlar:	MUSTAFA ÜMİT ATALAY
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	ORTA DOĞU TEKNİK Ü. MÜHENDİSLİK F. MADEN MÜHENDİSLİĞİ B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	15/06/2016 - 15/06/2018
Onaylanan Bütçe:	414581.0
Harcanan Bütçe:	233700.43

TÜBİTAK

<p>Öz:</p>	<p>Bu çalışmada pirina ile linyitin ağırlıkça çeşitli oranlarda (%10-50) karıştırılmasıyla hibrit bir fosil yakıt-biyokütle enerji kaynağı eldesi hedeflenmiştir. Çalışmanın en önemli amacı her iki yakıtın olumlu özelliklerinin bir araya getirilmesiyle, hem pirina hem de linyitin kullanımını olumsuz etkileyen özelliklerin rehabilite edilmesini sağlamaktır. Çalışmada öncelikle yakıt karışımlarının yakıt özellikleri ve yanma davranımları belirlenmiş, daha sonra karışımların hibrit bir yakıt formuna dönüştürülmesine yönelik olarak briketleme olanakları araştırılmıştır. Kısa ve elementer analizler, TG/DTG, DSC, TG-FTIR çalışmaları sonucunda, pirina ve linyitin karışım halinde kullanılmasının, yakıtların tek başlarına kullanılmalara göre, yakıt özellikleri, yanma davranımları, SO₂ emisyonları ve yanmaya olan yakınlık bakımından önemli farklılıklar sağladığı belirlenmiştir. Pirina-lyiyit karışımlarının kükürt içerikleri ve SO₂ emisyonlarında, tek başına linyit ile karşılaştırıldığında, belirgin iyileşmeler söz konusudur. Hibrit karışımlardaki pirina oranı arttıkça, karışımların S içeriği düşmekte, SO₂ emisyonları azalmaktadır. Yanmaya olan yakınlıklar incelendiğinde linyitin aktivasyon enerjisinin pirinaya göre 2.5 kat düşük olduğu, yani linyitin pirinaya göre, yanmaya çok daha yüksek yakınlık gösterdiği belirlenmiştir. Hibrit yakıt karışımlarının da aktivasyon enerjisi, tek başına pirinaya göre daha düşüktür ve karışımlar pirinaya göre yanmaya daha yüksek yakınlık göstermektedirler. Pirinanın yakıt olarak tek başına kullanılmasındansa, linyit ile birlikte hibrit formda kullanılmasının çok daha olumlu olacağı, çünkü pirinanın yanmaya olan düşük yakınlığının linyit katkısı ile rehabilite edilebildiği belirlenmiştir. Briketleme çalışmalarında, önce linyitin briketlenebilme davranımı incelenmiştir. Bağlayıcı olarak ağırlıkça %10 melas katkısı ile ve belirlenen ideal briketleme koşullarında linyit briketleri TS12055 standardında Sınıf 1 briketler için gerekli kırılma, aşınma ve düşme sağlamlıklarını sağlamaktadır. Hibrit pirina-lyiyit briketlerinin bağlayıcı briketlenmesi aşamasında pirinanın sınırlı bağlayıcı etki gösterdiği ve pirina-lyiyit karışımlarının bağlayıcı briketlenebildiği görülmüştür. Fakat, bağlayıcı hibrit briketler ancak Sınıf 2 briketler için gereken aşınma sağlamlığını sağlayabilmekte, gerekli kırılma sağlamlığını büyük ölçüde karşılamaktadır. Hibrit briketlerin, TSE12055'te Sınıf 1 tipi briketler için geçerli dayanım koşullarını sağlaması amacıyla bağlayıcı ilavesiyle briketleme yapılmıştır. Karışımlar önce melas daha sonra melas+kireç kullanımıyla briketlenmiş, melas (ağırlıkça %5-15) ve kireç miktarlarına (ağırlıkça %4-6) göre, briketlerin dayanım özellikleri belirlenmiştir. %5 melas ilavesinde dahi, Sınıf 1 briketler için gerekli kırılma ve aşınma sağlamlığı tamamen, düşme sağlamlığı büyük ölçüde karşılanmaktadır. Yani, pirina gösterdiği sınırlı bağlayıcı etki ile, briketleme için gerekli bağlayıcı miktarını azaltabilmektedir. Melas ile birlikte kireç ilavesi ise dayanım özelliklerinde belirgin bir iyileşme sağlamamaktadır. Öte yandan, çalışmada elde edilen briketler hiçbir koşulda, suya dayanım gösterememiştir. Bu sorun linyitlerimizin çoğu için geçerli olup, hibrit briketlerin, TSE12055 standardında belirtildiği üzere kapalı ambalajlar içinde satılması bu duruma çözüm olarak önerilebilir. Sonuç olarak, pirina ve linyitlerin birlikte, hibrit yakıt formunda kullanılmalara yakıt özellikleri, yanma davranımları ve SO₂ emisyonları bakımından önemli faydalar sağlamaktadır. Hibrit kullanım ile, iki yakıtın olumlu özelliklerinin öne çıkması ve olumsuz özelliklerinin rehabilite edilebilmesi çok önemli bir avantaj olup, her iki yakıtın daha yaygın, sürdürülebilir ve çevreye dost şekilde kullanımına yönelik önemli bir çözümdür. Pirina-lyiyit karışımlarının başarıyla briket formuna dönüştürülmüş olması da, önerilen hibrit yakıtın yaygın kullanımını sağlayabilecek önemli bir husustur.</p>
<p>Anahtar Kelimeler:</p>	<p>Fosil Yakıt, Biyokütle, Linyit, Pirina, Briketleme, Emisyon, Reaksiyon Kinetiği</p>
<p>Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:</p>	<p>Hayır</p>