



Investigation of agglomeration for the co-combustion of olive cake with high-sulfur lignites in a bubbling fluidized bed combustor

Cansu Çelikler^{ID}, Murat Varol*^{ID}

Department of Environmental Engineering, Faculty of Engineering, Akdeniz University, Antalya, 07058, Turkey

Highlights:

- Co-combustion of olive cake with Turkish lignites
- Co-combustion tests without any operational problem
- Prevention of potassium silicate formation and agglomeration by the co-combustion

Keywords:

- Olive cake
- Agglomeration
- Co-combustion
- Lignite
- Bubbling fluidized bed

Article Info:

Research Article
Received: 22.09.2020
Accepted: 29.08.2021

DOI:

10.17341/gazimmfd.797282

Acknowledgement:

The financial support provided to this project by the Akdeniz University (Project Code: FBA-2015-108) is greatly appreciated.

Correspondence:

Author: Murat Varol
e-mail:
mvarol@akdeniz.edu.tr
phone: +90 242 310 6332

Graphical/Tabular Abstract

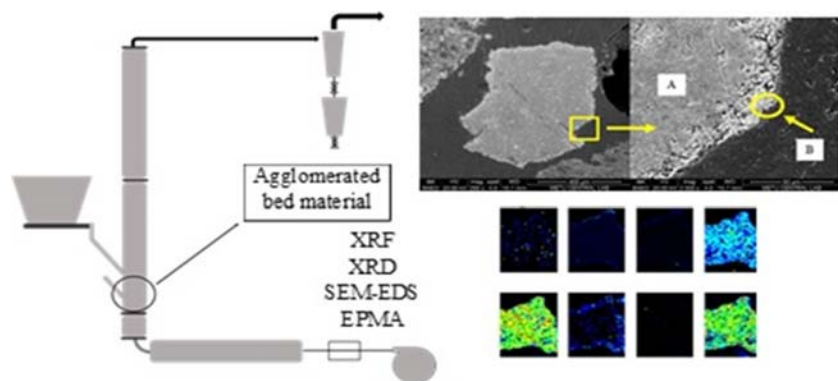


Figure A. Investigation of the bed materials for the co-combustion tests

Purpose: Agglomeration of the bed material is an operational problem seen during the combustion of high alkali content biomasses in fluidized bed combustion systems. In this study, olive cake was used as a biomass because of its high alkali content. Co-combustion of olive cake with Turkish lignites were investigated in order to prevent agglomeration.

Theory and Methods:

The combustion tests were conducted in a laboratory scale bubbling fluidized bed combustion system having an inside diameter of 100 mm and a height of 1800 mm. At the end of each test, bottom ashes were subjected to X-ray fluorescence (XRF), Scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS), Electron probe micro-analyzer (EPMA) and X-ray diffraction (XRD) analyses to determine elemental composition and phases of bottom ashes.

Results:

It was seen that the bottom ashes were composed of Si and Al elements according to SEM-EDS analysis. Accumulation of K and a small amount of Fe was observed around these particles. Al-K silicate, Al silicate, Ca-silicate, CaSO₄, K-sulphate and Fe (phases with high melting points) can be found in bottom ashes. K-sulphate phase could be present in the bottom ash according to SEM-EDS and EPMA analyzes for the co-combustion of Tunçbilek lignite and olive cake. KAISiO₄ phase was determined by XRD in bottom ash for the co-combustion of Çan lignite and olive cake.

Conclusion:

Co-combustion tests were carried out without any operational problem. Low melting point eutectics were not determined in the bottom ashes. This can be explained by the high sulfur content of the lignites. Combustion of olive cake with high sulfur lignites hindered the formation of potassium silicate and subsequently prevented the agglomeration. Although alkali sulfate phases could not be detected in XRD analysis, SEM-EDS and EPMA analyzes showed that K and S were present in ash and these elements were mostly in the form of potassium sulphate.



Pirinanın yüksek kükürtlü linyitlerle birlikte kabarcıklı akışkan yatakta yakılması ve sinterleşme probleminin incelenmesi

Cansu Çelikler^{ID}, Murat Varol^{ID}

Akdeniz Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 07058, Antalya, Türkiye

Ö N E Ç İ K A N L A R

- Pirinanın Türk linyitleriyle birlikte yakılması
- İşletme problemsiz birlikte yakma testleri
- Birlikte yakma ile potasyum silikat oluşumunun ve sinterleşmenin engellenmesi

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 22.09.2020

Kabul: 29.08.2021

DOI:

10.17341/gazimmfd.797282

Anahtar Kelimeler:

sinterleşme,
birlikte yakma,
liniyit,
kabarcıklı akışkan yatak

ÖZ

Yatak malzemesinin sinterleşmesi, alkali içeriği yüksek biyokütlelerin akışkan yatak yakma sistemlerinde yakılması sırasında görülen bir işletme problemidir. Çalışmada biyokütle olarak yüksek alkali içeriği nedeniyle pirina kullanılmıştır. Sinterleşmeyi önlemek amacıyla pirina Türk linyitleri ile birlikte yakılmıştır. Yanma deneyleri, 100 mm iç çapa, 1800 mm yüksekliğe sahip laboratuvar ölçekli kabarcıklı bir akışkan yatak yakma sisteminde gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonunda dip külleri, dip küllerinin elementel içeriği ve fazlarının belirlenmesi için X-Işını Floresans (XRF), Taramalı Elektron Mikroskobu-Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (SEM-EDS), Elektron Prob Mikro Analiz (EPMA) ve X-Işını Dağılımı (XRD) analizlerine tabi tutulmuştur. Birlikte yakma deneylerinde herhangi bir işletme problemi görülmemiştir. Birlikte yakma deneylerinden elde edilen dip küllerinde erime noktası düşük bileşiklere rastlanmamıştır. Bu durum, kullanılan linyitlerin yüksek kükürt içerikleri (Tunçbilek: %1,86; Çan: %5,73) ile açıklanmaktadır. Yüksek alkali içeriğine sahip pirinanın kükürt içeriği yüksek linyitlerle birlikte yakılması Potasyum Silikat oluşumunu engellemiş ve akabinde dip külünün sinterleşmesine mani olmuştur. Pirina ve Çan linyiti karışım deneyi için dip külünde potasyum elementi KAlSiO₄ formunda görülmüştür.

Investigation of agglomeration for the co-combustion of olive cake with high-sulfur lignites in a bubbling fluidized bed combustor

H I G H L I G H T S

- Co-combustion of olive cake with Turkish lignites
- Co-combustion tests without any operational problem
- Prevention of potassium silicate formation and agglomeration by the co-combustion

Article Info

Research Article

Received: 22.09.2020

Accepted: 29.08.2021

DOI:

10.17341/gazimmfd.797282

Keywords:

Olive cake,
agglomeration,
co-combustion,
lignite,
bubbling fluidized bed

ABSTRACT

Agglomeration of the bed material is an operational problem seen during the combustion of high alkali content biomasses in fluidized bed combustion systems. In this study, olive cake was used as a biomass because of its high alkali content. Co-combustion of olive cake with Turkish lignites were investigated in order to prevent agglomeration. The combustion tests were conducted in a laboratory scale bubbling fluidized bed combustion system having an inside diameter of 100 mm and a height of 1800 mm. At the end of each test, bottom ashes were subjected to X-ray fluorescence (XRF), Scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS), Electron probe micro-analyzer (EPMA) and X-ray diffraction (XRD) analyses to determine elemental composition and phases of bottom ashes. Co-combustion tests were carried out without any operational problem. Low melting point eutectics were not determined in the bottom ashes. This can be explained by the high sulfur content of the lignites (Tunçbilek: 1.86%, Çan: 5.73%). Combustion of olive cake with high sulfur lignites hindered the formation of Potassium Silicate and subsequently prevented the agglomeration. The potassium element was found in the form of KAlSiO₄ in the bottom ash of the olive cake and Çan lignite mixture test..

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Türkiye geliştirmekte olan bir ekonomiye sahiptir. 2003-2019 döneminde yıllık ortalama büyüme oranı %5,2 olarak gerçekleşmiştir [1]. Bu büyüme oranlarının devamlılığı için artan enerji talebini karşılamak gerekmektedir. Türkiye'nin 2018 yılı birincil enerji arzı 143,7 Milyon ton eşdeğer petrol (Mtep) olmuştur ve enerji arzının %81'i ithalat yoluyla karşılanmıştır [2]. Enerji temininde çok yüksek orandaki bu dışa bağımlılık ekonomik gelişme açısından sürdürülebilir değildir ve enerji güvenliği açısından büyük bir problem oluşturma yolundadır. Artan bu enerji ihtiyacını karşılamak, dışa bağımlılığı azaltmak ve enerji eldesinde çeşitli kaynakları kullanmak bakımından yerel ve yenilenebilir enerji kaynaklarını enerji üretiminde kullanmak gerekmektedir. T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı 2019-2023 stratejik planının ana hedeflerinden biri ülkemizin sahip olduğu yerli kömür kaynaklarının en etkin biçimde değerlendirilmesi olup yapılacak yatırımlarla 2023 yılı sonuna kadar yerli kömüre dayalı elektrik kurulu gücünün %44 artışla (plan dönemi başlangıç değeri 10 204 MW) 14 664 MW olmasıdır [3].

Türkiye'nin 2019 yılı linyit üretimi 88,6 milyon ton (Mt) olmuştur [4]. Türkiye Kömür İşletmeleri Kurumu'nun 2018 yılı verilerine göre Türkiye'nin linyit rezervinin 17,5 milyar ton olduğu belirtilmiştir [5]. Bu kadar bol bulunmasına rağmen ısı değeri düşük olması, yüksek kül, nem ve kükürt içeriği nedeniyle Türk linyitleri kötü kalite kömür olarak sınıflandırılmaktadırlar [6]. Linyit kaynaklarının %71'nin ısı değeri 1500 kcal/kg değerinin altındadır [7]. Linyit kömürlerinin kötü kaliteli olması bunların enerji eldesinde kullanılmasına engel değildir. Linyit rezervlerinin yanı sıra, Türkiye yüksek biyokütle potansiyeline de sahiptir. Türkiye'nin yıllık biyokütle potansiyeli 34 Mtep olarak hesaplanmıştır [8]. Ülkenin biyokütle kaynakları arasında zeytin, yüksek üretim değerleri ile ön plana çıkmaktadır. Türkiye'de 2019 yılında toplam zeytin üretimi 1,5 milyon ton olup bu üretimin %73'ü zeytinyağı üretimi için kullanılmıştır [9]. Zeytinyağı işletmelerinde zeytinlerin sıkılmasından sonra arta kalan içinde çekirdek, kabuk ve etli kısım bulunan yağlı zeytin küspesi pirina olarak adlandırılmaktadır. Pirina, hem birçok Türk linyitinden daha yüksek ısı değeri (20 MJ/kg [10, 11] hem de yüksek üretim potansiyeli açısından enerji eldesinde değerlendirilmesi gereken Türkiye'nin biyokütle potansiyelinde önemli paya sahip bir biyokütledir.

Kömür ve biyokütle gibi yerli enerji kaynaklarının enerji üretiminde kullanılması enerji çeşitliliğini arttırmak, enerji ithalatını ve enerjide dışa bağımlılığı azaltmak açısından büyük önem teşkil etmektedir. Biyokütle kaynaklarının mevsimsel oluşu ve depolama problemleri ya da Türk linyitlerinin yüksek nem, kül ve kükürt içermesi, düşük ısı değerlere sahip olması bu tür yakıtların uygun, çevreyle dost ve gelişmiş teknolojiler ile yüksek verim elde edecek şekilde değerlendirilmesini zorunlu kılmaktadır. Yakma teknolojileri arasında akışkan yatak yakma teknolojisi, farklı

özellikteki biyokütle ve/veya yakıtların bir yakıcıda birlikte yakılabilmesi özelliği ile ön plana çıkmaktadır. Yerli biyokütle kaynaklarından enerji eldesinde bu teknolojinin kullanılması, bir ülkenin enerji güvenliği ve enerji çeşitliliği açısından oldukça önemlidir. Akışkan yatak yakma sisteminde geniş bir aralıktaki farklı tür yakıtlar yakılabilmektedir [12]. Aynı zamanda bu sistemde yatak malzemesinin yüksek ısı kapasitesi, düşük ısı değeri olan yakıtların yakılabilmesini sağlamaktadır [13].

Biyokütle kaynaklarının akışkan yatak yakma sistemlerinde yakılması esnasında, yatak malzemesinin sinterleşmesi (agglomeration/sintering) gibi kül kaynaklı işletme problemleri ile karşılaşmaktadır [14]. Yüksek oranda alkali metal içeren biyokütlelerin akışkan yatak yakma sistemlerinde yakılması esnasında yatak malzemesinin sinterleşmesi en yaygın olarak görülen işletme problemidir [15]. Bu problemler genellikle biyokütlenin alkali (potasyum (K) ve sodyum (Na)) içeriğinden kaynaklanmaktadır. Yakıt külündeki alkali oksitler yatak malzemesi olarak yaygın kullanılan silika kumu ile etkileşime girip, erime noktası düşük alkali silikatları oluşturmaktadır [16, 17]. Bu durum, yatak malzemesinin akışkanlığını yitirmesine, bir araya gelip sinterleşmesine ve sistemin çalışamaz hale gelmesine neden olmaktadır. Akışkan yatak yakma sistemlerinde yatak malzemesinin sinterleşmesi sistemin çalışmasını etkileyen, ekonomik olmayan işleme neden olan hatta tesisin beklenmedik bir şekilde kapanmasına yol açan nedenlerden biridir [18]. Genel hatlarıyla bilinen bu problem, yapılan birçok bilimsel çalışmaya rağmen tam olarak tanımlanamamış ve problemin sorumlu mekanizmaları açıklanamamıştır. Kullanılan yakıt külündeki alkali içeriği ile yatak malzemesi olarak kullanılan silika kumunun etkileşiminden kaynaklanan sinterleşme problemini ortadan kaldırmak için bu iki içerikten birinin sistemden uzaklaştırılması ya da sistem içerisindeki miktarının azaltılması en uygun seçenek gibi görünmektedir [19].

Sinterleşmeyi önlemek amacıyla birlikte yakma, yakıtta ön işlem uygulanması, katkı maddesi kullanılması ve alternatif yatak malzemesi tercih edilmesi gibi çözümler ayrı ayrı ya da belli bir kombinasyonda gerçekleştirilebilmektedir. Khan vd. [15] bahsettiği önleyici yaklaşımların temelinde akışkan yatak yakma sistemlerini biyokütle külünün erime sıcaklığından daha düşük sıcaklıkta işletmeyi ya da bileşiklerin erime noktasını yükseltmeyi amaçlamıştır [15]. Literatürde akışkan yatak yakma sisteminde biyokütle kullanıldığında oluşan yatak sinterleşmesini önlemek amacıyla uygulanan yöntemleri Scala [20] çalışmasında derlemiştir. Yatak sinterleşmesi sorununa karşı uygulanabilecek bu yöntemleri; 1) yatak sıcaklığının düşürülmesi ve/veya gaz akış hızının artırılması, 2) yatak malzemesini sürekli olarak boşaltıp taze kum besleyerek yatak parçacık boyutunun kontrol edilmesi, 3) yakıtta yıkama ön işlemi uygulanması, 4) yüksek alkali yakıt ile düşük alkali yakıtın birlikte yakılması, 5) alkali bileşikleriyakalayan katı katkı maddelerinin yatakta enjekte edilmesi, 6) alternatif yatak malzemesi kullanılması olarak sunmuştur [20]. Yüksek alkali içeren biyokütlenin düşük alkali içeriğine

sahip yerli linyitlerle birlikte yakılması enerji temininde dışa bağımlılığı azaltmak bakımından daha avantajlı görünmektedir. Biyokütlenin linyitlerle birlikte yakılması yakıt karışımındaki (O+H)/C oranını arttıracaktır. Bu da yanma ortamında daha fazla radikal oluşmasını beraberinde getirebilir. Bu durumun kömür bünyesindeki sabit karbonun yanma aktivitesini arttırdığı belirtilmektedir [21].

Akram vd. [22] laboratuvar ölçekli bir akışkan yatak yakıcısında kömür ve preslenmiş şeker pancarı küspesi birlikte yakma deneyi yaparak oluşan külleri SEM analizi ile incelemiş ve alkali metal seviyesinin düşük olduğunu görmüşlerdir. Akışkan yatak yakıcısında %50 karışım oranına kadar kömür ile nem içeriği yaklaşık %71 olan biyokütleyi sorunsuz bir şekilde birlikte yakmışlardır ve yatak sinterleşmesine rastlamamışlardır. Biyokütle-yakıt karışım oranı %50'nin üzerine çıktığında kararlı yanmanın gerçekleşemediği sonucuna ulaşmışlardır [22]. Lundholm vd. [23] akışkan yatak yakma sisteminde yaptıkları bir çalışmada ana yakıt olarak kullanılan çam ve ladin kabuğu biyokütlesine, yatak malzemesinin sinterleşmesini önlemek/azaltmak için %30, %10 ve %5 oranlarında turba ilave etmişlerdir. Bu deneylerin sonuçlarına göre tüm oranlardaki turba eklenmiş örneklerde sinterleşme önlenmiş olup biyokütleyle %5'lik turba eklemenin dahi sinterleşmeye karşı etkili olduğu görülmüştür [23]. Dip külünde SEM-EDS analizine göre birlikte yakma deneyinde, %100 biyokütle yakma deneyine kıyasla K miktarının azaldığı, Al miktarının ise arttığı, bazı karışımlarda kaplamadaki Ca'un arttığı böylece erime sıcaklığının artmasına yol açtığını belirtmişlerdir. Kükürdün alkali metalleri, daha reaktif ve erime sıcaklığı düşük olan hidroksitler ve klor yerine sülfat olarak bağladığı ve böylece değişen erime davranışının sinterleşmeyi önlediği belirtilmiş, oluşan katı alkali sülfatların yatak malzemesi ile etkileşime girmeyip yatak bölgesinden kolaylıkla uzaklaşabileceği bildirilmiştir [23]. Duan vd. [24] yanma verimini artırmak için ikincil havanın yakıcı yüzeyine verilmesiyle girdap oluşturan spiral akışkan yatak sisteminde pirinç samanının yakılmasının sinterleşmeye etkisini araştırmışlardır. Oluşan küllerin morfolojisini ve içeriğini SEM/EDX ile incelemişlerdir. Erime noktası düşük olan kolayerir maddelerin yüksek sıcaklığa dayanamayıp eriyerek akışkanlığı engellediğini gözlemlemişlerdir. Birlikte yakmada dip külündeki metal oksitlerin $K_2O \cdot nSiO_2$ ile reaksiyona girebileceği ve bu reaksiyon sonucu oluşan ürünlerin erime noktasının $955^\circ C$ 'den yüksek olacağını belirtmişlerdir. Böylece biyokütle ile kömürü birlikte yaktıklarında erime noktası düşük bileşiklerin oluşumunun önlediğini bildirmişlerdir. Karışımda kömür oranının artmasıyla akışkanlığın daha uzun süre bozulmadığını tespit etmişlerdir. Kömür kütle karışım oranı %50 iken 20 saat boyunca sürekli yanmada sinterleşme görülmediğini belirtmişlerdir. Çalışmaları sonucunda kömürün yanmasından kaynaklanan külün, yatak malzemesi parçacıklarının sinterleşmesini engelleyebileceğini belirterek biyokütlenin kömürle birlikte yakılmasını önermişlerdir [24]. Yapılan çalışmalar sinterleşme probleminin mekanizmalarını tüm ayrıntılarıyla ortaya koyamamıştır. Problemin tespiti ve çözüm yollarının

bulunması için daha fazla ve daha farklı hammaddeler kullanılarak yapılan çalışma sayısının artması gerekmektedir. Solimene vd. [25] pilot ölçekli bir kabarcıklı akışkan yatakta odun özü açısından zengin kalıntılı biyokütle ve kömürün birlikte yakılmasını incelemişlerdir. Karşılaştırma amacıyla kömürü tek başına yakılmış, sonrasında sırasıyla ağırlıkça %30 ve %40 biyokütle içeren biyokütle-kömür karışımlarını yakılmıştır. Dip külünde sinterleşme rapor edilmemiştir. Külde Fe, Mg, Na, Ca ve K miktarlarında önemli artış gözlemlenmiş, bu artışın biyokütle külü kaynaklı olduğunu ifade edilmiştir [25].

Pirina enerji girdisine dahil edilmesi gereken önemli bir tarımsal artıktır. Fakat bünyesindeki alkaliler akışkan yatak reaktörlerde yatak malzemesi olarak kullanılan silika kumuyla etkileşime geçip alkali silikatları oluşturmakta, yatak malzemesinin sinterleşmesine ve uzun vadede sistemin kapanmasına neden olmaktadır. Linyitler yüksek kükürt içerikleri nedeniyle kalitesiz olarak değerlendirilmektedir. Halbuki linyit bünyesindeki kükürt pirina külündeki alkalilerle tepkimeye girip alkali sülfatları oluşturabilir ya da azaltabilir. İki yakıt arasındaki bu sinerji hem linyitlerin kükürdünden faydalanılmasını hem de alkali içeren pirina gibi biyokütlerin enerji eldesinde kullanılmasını olanaklı kılabilir. Pirinanın çeşitli linyitlerle birlikte yakılması esnasında oluşan baca gazı emisyonlarının incelenmesi üzerine bu makalenin yazarlarından Murat Varol'un yazarı olduğu çalışmalar [26-29] mevcuttur. Bu çalışmalarda elde edilen bilgi birikimi ve tecrübe, pirinanın işletme sorunlarına yönelik kül odaklı daha detaylı çalışmaların yapılmasının gerekliliğini ortaya koymuştur.

Pirinanın Türk linyitleriyle birlikte yakıldığı ender çalışmalardan biri Varol ve Atımtay [11] tarafından gerçekleştirilmiştir. Varol ve Atımtay [11] yüksek alkali içeriğe sahip pirina ile yüksek kükürtlü kömürün ağırlıkça %50 oranındaki karışımlarının dolaşimli akışkan yatakta yakılması durumunda kömürdeki kükürt ile alkali oksitlerin alkali sülfatları oluşturmak üzere tepkimeye girebileceği ve böylece silisyumun (Si) alkali silikatları oluşturmak için yeterli alkali metal bulamayıp yatak sinterleşmesini önleyebileceğini çalışmalarında sunmuşlardır [11]. Çalışmada birlikte yakma deneyleri için dolaşimli akışkan yatak kullanılmıştır. Dolaşimli sistemlerde yakıcı içindeki hızlar 4 m/s değerlerine ulaşabildiği için bu yüksek hız oluşması muhtemel topakların kırılmasına neden olabilir. Sinterleşme yakıcı içindeki hızların daha düşük olduğu kabarcıklı akışkan yataklarda daha ciddi bir sorun olduğu belirtilmektedir [30]. Buradan hareketle, bu çalışmada üretim potansiyeli yüksek biyokütle kaynaklarından biri olan pirina, düşük ve yüksek kükürtlü linyitlerle birlikte (düşük kükürtlü linyit için Tunçbilek linyiti ($S_{toplam} = \%1,86$), yüksek kükürtlü linyit için Çan linyiti ($S_{toplam} = \%5,73$)) laboratuvar ölçekli kabarcıklı bir akışkan yatakta yakılmıştır. Yakma deneyleri esnasında baca gazı ölçümü yapılmamıştır. Çalışmada yanma esnasında ne kadar SO_2 gazı çıktığından ziyade gerek gaz fazındaki kükürdün gerekse külde kalan kükürdün ortamdaki diğer

bileşiklerle nasıl bir etkileşimde olduğuna ortaya konması hedeflenmiştir. Biyokütle kaynaklarının enerji eldesinde kullanılabilmesi için kül kaynaklı işletme problemleri mekanizmaları tam olarak belirlenmeli ve sorunların çözümüne yönelik kalıcı yöntemler ortaya konmalıdır. Çalışmada, yanma esnasında oluşması muhtemel kül kaynaklı sinterleşme problemi mekanizmasının belirlenmesi amaçlanmıştır.

2. MATERYAL VE METOT (MATERIAL AND METHOD)

2.1. Yakıt karakterizasyonu (Fuel characterization)

Laboratuvar-ölçekli kabarcıklı akışkan yatak (Lab-KAY) yakma sisteminde yakıt olarak iki linyit ve bir biyokütle kullanılmıştır. Linyit bünyesindeki kükürdün sinterleşmeye etkisini incelemek amacıyla deneylerde kullanılacak linyitlerden birinin düşük kükürtlü (Tunçbilek), diğerinin ise yüksek kükürtlü (Çan) olması planlanmıştır. Biyokütle olarak yüksek alkali içeriği ve yüksek üretim potansiyeli nedeniyle ülkenin en önemli tarımsal atıklarında biri olan pirina seçilmiştir. Pirina ve linyitlerin yaklaşık ve elementel analizleri Maden Tetkik ve Arama (MTA) laboratuvarlarında yaptırılmıştır. Sonuçlar Tablo 1’de verilmiştir. Deneylerde 0,5-2 mm parçacık boyutundaki linyitler ve pirina kullanılmıştır.

2.2. Laboratuvar-ölçekli kabarcıklı akışkan yatak (Lab-KAY) yakma sistemi

(Laboratory-scaled bubbling fluidized bed (Lab-BFB) combustion system)

Çalışmada laboratuvar ölçekli Kabarcıklı Akışkan Yatak (Lab-KAY) yakma sistemi kullanılmıştır. Deney düzeneği bir kabarcıklı akışkan yatak yakıcı, bir yakıt besleme sistemi ve bir baca gazı hattından oluşmaktadır. Sistemin şematik diyagramı Şekil 1’de gösterilmiştir. Yanmanın gerçekleştiği yakıcı 100 mm iç çapa sahiptir ve her biri 900 mm olan toplamda 1800 mm yüksekliğinde iki modülden oluşmaktadır. Yakıcı boyunca sıcaklıkları gözlemlemek için kolon içerisinde farklı yüksekliklerde 8 adet ısıçift yer almaktadır. Isıçiftler dağıtıcı plakanın üzerinden sırasıyla 40 mm (TC03), 110 mm (TC04), 190 mm (TC05), 330 mm (TC06), 490 mm (TC07), 660 mm (TC08), 920 mm (TC09), 1700 mm (TC10) yüksekliklerde bulunmaktadır. Ayrıca sistemde debi ölçer, basınç ölçerler ve ısıçiftlerden gelen verileri veri kaydedici vasıtasıyla bilgisayara aktarmaya

yarayacak bir Veri Toplama ve Kaydetme Birimi de mevcuttur. Yakma sistemine ilişkin detaylı bilgi Çelikler ve Varol’un çalışmasında [31] verilmiştir. Bir fan tarafından yakıcıya gelen hava dağıtıcı plaka sayesinde homojen bir şekilde sisteme girmektedir. Sisteme verilen hava hem akışkanlaştırma hem de yanma havası olarak kullanılmaktadır. Yanma havası, Birincil Hava Hattı’ndaki elektrikli rezistanslar ile ısıtılarak yatak malzemesinin olduğu bölge sıcaklığının 400-430°C aralığında olması sağlanmaktadır. Böylece yakıcıya beslenen yakıt parçacıkları yakıcıya girer girmez yanmaya başlamaktadır.

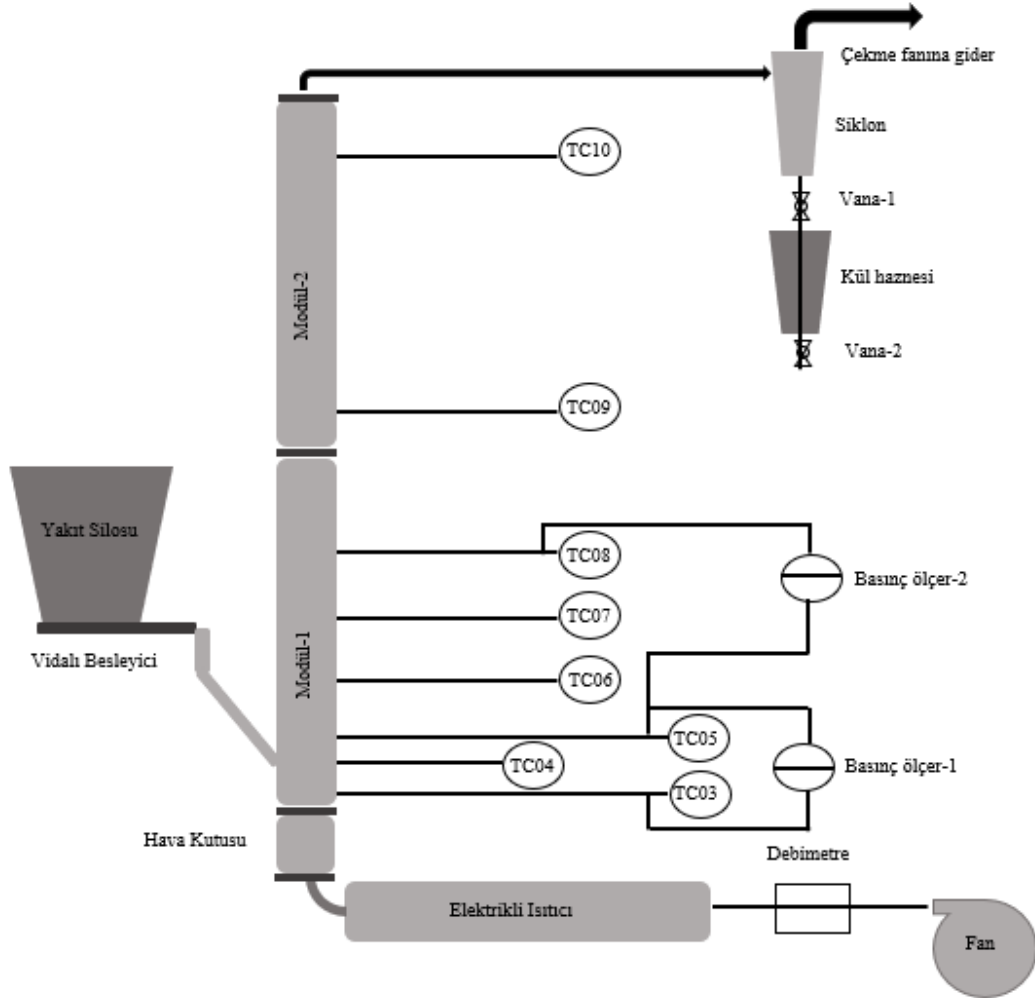
Çalışma deneyleri kapsamında kömürler öncelikle 850°C yatak sıcaklığında yakılmıştır. Bu deneyler sinterleşme probleminin görülme olasılığının düşük olması nedeniyle referans deneyler olarak kabul edilmiştir. Ardından, her iki kömüre de ağırlıkça %50 oranında pirina ilave edilmiş ve bu karışımların -gerçek işletme şartlarını temsil etmesi bakımından- 850°C ve 900°C’de yakma deneyleri yapılmıştır. Biyoküteller linyitlerle kıyasla daha düşük tutuşma sıcaklıklarına sahiptir. Çan ya da Tunçbilek linyitleri 420-450°C aralığında tutuşurken pirina 350-380°C aralığında tutuşabilmektedir. Biyoküteller düşük tutuşma sıcaklıkları, yüksek oranda uçucu madde içeriyor olmaları nedeniyle daha düşük işletme sıcaklıklarında değerlendirilebilir. Enerji eldesi bakımından bu doğru bir yaklaşımdır. Bununla birlikte sistemin düşük sıcaklıklarda işletilmesi beraberinde yüksek emisyonları da getirmektedir. 800°C’nin altında işletilen bir sistemde yakıt ne olursa olsun yüksek oranlarda CO ve hidrokarbon emisyonları oluşacaktır. Bu tür bir işletme, emisyonlar bakımından yönetmeliklerde belirtilen limitleri sağlayamayabilir. Baca gazındaki CO ve hidrokarbon emisyonları yanma kayıplarıdır. C son ürünü olan CO₂ gazına ve H son ürünü olan su buharına dönüşemedikleri için yakıtın maksimum enerji eldesi mümkün olmamaktadır. Akışkan yatak yakma sistemlerinde işletme sıcaklığı 850±50°C’dir. Akışkan yataklı sistemlerde işletme sıcaklığının üst limit olarak 900°C ile sınırlandırılmış olması termal NO oluşumunun önüne geçmektir. Sıcaklık arttıkça sisteme verilen hava bünyesindeki azot gazının (N₂) NO gazına dönüşme olasılığı artmaktadır. Akışkan yataklı sistemlerin pulverize kömür santrallerine göre en önemli avantajlarından biri düşük işletme sıcaklıkları nedeniyle düşük NO emisyonları oluşturuyor olmalarıdır. Bununla birlikte, teknolojiye ilerlemeler sistemleri daha yüksek sıcaklıklarda işletmeyi de olanaklı kılmaktadır. İler yakma

Tablo 1. Linyitlerin ve pirinanın yaklaşık ve elementel analiz sonuçları (Proximate and ultimate analyses of lignites and olive cake)

Yaklaşık Analiz	Nem	Kül	Uçucu Madde	Sabit Karbon	AİD	ÜİD
	% ağırlıkça (orjinal bazda)				kcal/kg (orjinal bazda)	
Tunçbilek linyiti	12,06	20,22	30,23	37,49	4 885	5 129
Çan linyiti	21,38	21,88	28,44	28,34	3 405	3 657
Pirina	7,14	4,10	75,83	12,93	4 477	4 840
Elementel Analiz	C	H	N	O	Külde S	Toplam S
	% ağırlıkça (kuru bazda)					
Tunçbilek linyiti	65,78	3,78	2,74	3,11	0,27	1,86
Çan linyiti	54,08	3,10	1,45	8,38	0,57	5,73
Pirina	53,56	6,63	0,88	34,33	0,03	0,22

teknolojilerinde biri olan oksijen-yanma (oxy-combustion/oxy-firing) teknolojisi ile yakma sistemine hava yerine oksijen ve baca gazı (CO₂ gazı bakımından zengin; > hacimce 85% CO₂) karışımı verilmekte, sisteme N₂ gazı girişi olmamaktadır. Bu da termal NO oluşumunu engellemektedir. Oksijenle yakmada çok yüksek sıcaklıkları önlemek için baca gazının bir kısmı sisteme geri döndürülerek sıcaklık baskılaması yapılmaktadır. Böylece CO₂ bakımından zengin bir baca gazı elde edilmiştir. Sıcaklık üst limitini belirleyen bir diğer etken de malzeme dayanıklılığıdır. Sıcaklığa daha dayanıklı malzemeler üretildikçe ve bu malzemelerin yakma

sistemlerinde kullanımı ekonomik oldukça yakma sistemleri -ileri yakma teknolojileriyle entegre edilerek- daha yüksek sıcaklıklarda işletilebilecektir. Oksijen-yanma teknolojiyle işletilen sistemlerde daha yüksek sıcaklıkların kullanıldığı görülmektedir [32]. Yakma deneyleri 6-8 saat arasında sürmüştür. Bu süre içerisinde yakıt besleme süresi en az 5 saattir. Yakıt besleme oranı deneylerde hedeflenen yatak sıcaklığına göre farklılık göstermektedir. Çalışma kapsamında yapılan deneyler, deneylere ait yakıt besleme oranları ve yatak sıcaklıkları Tablo 2’de verilmiştir. Deneyler 2-2,5 m³/sa (@20 °C, 1 atm) hava debisi ile gerçekleştirilmiştir. Yakıcı kolon içindeki hidrodinamiği



Şekil 1. Lab-KAY yakma sistemi şematik diyagramı (Schematic diagram of Lab-BFB combustion system)

Tablo 2. Deney listesi (Test list)

Deney No	Linyit	Biyokütle	Ağırlıkça karışım (%)	Yakıt besleme oranı (kg/sa)	T _{yatak} *, °C
1	Tunçbilek	-	-	1,6	852
2	Tunçbilek	Pirina	50	1,8	847
3	Tunçbilek	Pirina	50	2,0	895
4	Çan	-	-	1,8	847
5	Çan	Pirina	50	1,9	849
6	Çan	Pirina	50	2,0	903

*T_{yatak}: TC03 ve TC04 ısılıçiftleriyle elde edilen sıcaklık verilerinin ortalaması

bozmamak için yakma sistem bu debi aralığında çalıştırılmıştır. Deney esnasında yatak malzemesi, yakıcı içinde dağıtıcı plakadan itibaren yaklaşık 12 cm yüksekliğindeki bir alanı kaplamaktadır. Bu nedenle yatak sıcaklığı (T_{yatak}) bu bölgedeki ısıçiflerden (TC03 ve TC04) gelen sıcaklık verilerinin ortalaması alınarak bulunmaktadır.

2.3. Kül analizleri (Ash analyses)

Deneylerde yatak malzemesi olarak 400-800 μm boyutunda silika kum kullanılmıştır. Her deney için sisteme 800 g kum beslenmiştir. Deney esnasında yatak içinde biriken kül dağıtıcı plakanın 12 cm üzerindeki saplama boru vasıtasıyla tahliye edilmektedir. Oluşan bir miktar dip külü bu hattan alınmıştır. Deney sonunda yakıcıdaki tüm malzeme (kum+dip külü) toplanmış ve 800 μm 'lik bir elek ile elenmiştir. Elek üzerinde kalan dip külünde kum tanelerine rastlanmamıştır. Yatak malzemesinde 400 μm altında kum kullanılmadığı için yatak malzemesinde deney boyunca bir kayıp olmamıştır. Sisteme beslenen kum miktarı deney sonunda sistemden alınmıştır. Deney esnasında tahliye edilen dip külü ve elek üzerinde toplanan dip külü kül analizleri için kullanılmıştır. Toplanan dip küllerinde sinterleşmiş bir parçacık görülmemiştir. Tüm parçacıklar 1,2 mm'den küçüktür. 800 μm 'lik eleğin altında kalmış, yatak malzemesinin karışmış bir miktar dip külü de mevcuttur fakat bu dip külü yatak malzemesi kontaminasyonu olasılığı nedeniyle kül analizlerinde kullanılmamıştır. Yakma deneyleri sonunda dip külleri incelenmiştir. Deneyler sonunda toplanan dip küllerinin X-Işını Floresans (X-ray fluorescence (XRF)) ve X-Işını Dağılımı (X-ray diffraction (XRD)) analizleri ODTÜ Merkezi Laboratuvarında yaptırılmıştır. XRF analizi için Rigaku ZSX Primus II, XRD analizi için Rigaku Ultima-IV cihazları kullanılmıştır. XRF sonuçları, küllerin elementel içeriğinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. XRD sonuçları ise bu elementlerin hangi fazlarda (hangi bileşik formunda) olduğunun tespit edilmesine yardımcı olmaktadır. XRD analizinde numunelerin X-ışını kırınım deseni elde edildikten sonra, numunedeki elementlerin fazları PDXL yazılımı kullanılarak belirlenmiştir. XRD analizinde kantitatif analiz için RIR (reference intensity ratio) metodu kullanılmıştır. RIR metodu fazların birbirlerine oranla külden bulunma olasılıkları hakkında bilgi vermektedir. Ayrıca dip küllerinin Taramalı Elektron Mikroskobu-Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (Scanning electron microscope energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS)) ve Elektron Prob Mikro Analiz (Electron probe micro-analyzer (EPMA)) analizleri ODTÜ Merkezi Laboratuvarında yaptırılmıştır. SEM görüntüleri ve EDS analizi için QUANTA 400F Field Emission SEM, EPMA analizi için JXA – 8230 cihazları kullanılmıştır. SEM-EDS analizi ile dip küllerinin elementel bileşimi karakterize edilerek 1 μm 'ye kadar küçük yüzeyler ya da fazlar yarı-kantitatif olarak analiz edilebilmektedir. EDS ile noktasal, çizgisel ya da alansal olarak küllerin elementel içerik tayini yapılabilmektedir. Seçilen bölgelerin kesit görüntülemesi ve yüzey analizi yapılarak elementel kompozisyonları belirlenmiştir. EPMA analizi kül parçacıklarında seçilen küçük alanların ($\geq 1 \mu\text{m}$) elementel ve

kimyasal olarak incelenmesinde ve element miktarlarının kantitatif olarak belirlenmesinde kullanılmaktadır. Tespit edilen elementlerin seçilen parçacık içindeki dağılımları iki boyutlu haritalar şeklinde görüntülenmiştir. İki boyutlu haritalar elementel konsantrasyonu da gösterebilmektedir. Bu özellikleri sayesinde seçilen parçacıktaki elementlerin dağılımı belirlenerek sinterleşmenin olduğu ve olmadığı numunelerde elementel dağılımın ve yoğunluğun farkı gözlenebilmiştir.

2.3.1. Yakıt küllerinin XRF analizi (XRF analyses of fuel ashes)

Tunçbilek linyiti, Çan linyiti ve pirina yakıtlarından alınan numuneler ASTM standartlarına (liniyitler için; ASTM D1374-04 Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal for coal samples, pirina için; ASTM E1755-01 Standard Test Method for Ash in Biomass for biomass fuels) göre bir fırında yakılarak yakıtların külleri elde edilmiştir. Küller, elementel kompozisyonlarının belirlenmesi için XRF analizine tabi tutulmuştur. Pirina ve linyit küllerine ait XRF sonuçları Tablo 3'de verilmiştir. SiO_2 , Al_2O_3 ve Fe_2O_3 linyitlerin külünde belirlenen başlıca oksitler olup pirina külünde ise CaO , K_2O , SiO_2 , Fe_2O_3 ve Al_2O_3 metal oksitleri daha baskındır.

Tablo 3. Yakıt küllerinin XRF analiz sonuçları (XRF results of fuel ashes)

Ağırlıkça %	Tunçbilek linyiti	Çan linyiti	Pirina
SiO_2	47,7	58,4	18,7
Al_2O_3	25,7	24,1	5,9
Fe_2O_3	10,9	7,3	7,3
CaO	4,3	1,5	32,1
SO_3	4,5	1,2	5,6
MgO	0,6	4,2	3,6
K_2O	0,4	1,1	20,7
Na_2O	1,4	0,2	0,6
P_2O_5	0,2	0,2	4,6

2.3.2. Kül ergime sıcaklıkları (Ash fusion temperatures)

MTA tarafından yapılan Tunçbilek linyiti, Çan linyiti ve pirina yakıtlarının ergime sıcaklıkları analiz sonuçları Şekil 2'de gösterilmektedir. Kül erime sıcaklıkları incelendiğinde dört kategoride de dayanımı en yüksek olan yakıt Çan linyiti olarak saptanmıştır. Çan linyitini sırasıyla Tunçbilek linyiti ve pirina takip etmektedir. Genel olarak deneylerde kullanılan yakıtların ilk deformasyon sıcaklıkları incelendiğinde 1100-1300°C aralığında değişmekte olduğu görülmüştür. Çalışmada kullanılan yakıtların, akışkan yatak yakma sistemleri işletme sıcaklığından (850-900°C) 250-400°C daha yüksek erime sıcaklığına sahip olması bu sistemlerde kullanılmalarının uygun olduğunu göstermektedir. Her ne kadar pirinanın ilk deformasyon sıcaklığı 1118°C olarak belirlenmiş olsa da pirinanın yakılmasında yaşanan işletme problemi pirinanın yatak malzemesi olarak kullanılan silika ile tepkimeye girip erime noktası düşük (800°C'nin altında) bileşikleri meydana getirmesinden kaynaklanmaktadır. Bu problemin bertarafı için pirinanın

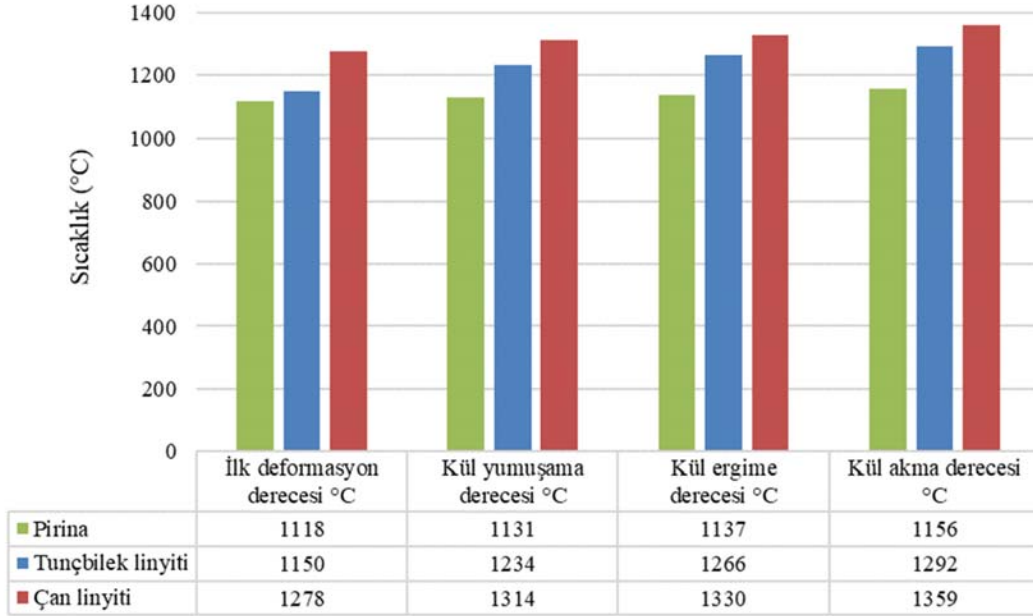
kükürt içeren linyitlerle birlikte yakılması uygun bir seçenek olarak ortaya çıkmaktadır.

Linyitlerle karşılaştırıldığında pirinin külü içeriği azdır dolayısıyla ortamdaki pirina kaynaklı alkali miktarı da azdır fakat pirina gibi külü az olan birçok biyokütle ile yapılmış çalışmalar [14-25] ortamdaki az miktardaki alkali varlığının bile akışkanlaşma rejiminin bozulması ve uzun süreli çalışma sonunda sistemin tamamen kapatılması gibi büyük etkilere neden olduğunu göstermektedir. İşletme problemini bertaraf edebilmek için alkali içeren yakıtların kükürt içeren yakıtlarla (liniyit, turba gibi) birlikte yakılması olumlu bir etki yaratmaktadır. Bu sinerji biyokütlenin enerji eldesinde kullanılmasına aynı zamanda linyitlerin daha verimli yakılmasına katkı sağlamaktadır [21]. Çam ve ladin kabuğunun yakıldığı bir çalışmada yatak malzemesinin sinterleşmesini önlemek/azalmak için sisteme farklı oranlarda turba eklenmiştir. Turba kükürt içeriği nedeniyle tercih edilmiştir. Biyokütleyle %5'lik turba ilavesi dahi sinterleşmenin azalmasına neden olmuştur [23].

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

3.1. Tunçbilek linyitinin pirina ile birlikte yakılması (Co-combustion of Tunçbilek lignite with olive cake)

Deney 1, 2, 3 sonucu oluşan dip küllerinin XRF sonuçları Tablo 4'te verilmiştir. XRF analiz sonuçlarına göre SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ ve CaO, Deney 1 dip külündeki başlıca oksitlerdir. Deney 2, 3 dip küllerinde XRF sonucu da aynı metal oksitler ortaya çıkmıştır. Deney 2 sonucu oluşan dip külü, Deney 1 dip külü sonucuyla karşılaştırıldığında potasyum miktarının yaklaşık 5 kat arttığı görülmüştür. Bu artış pirinin bünyesindeki potasyum nedeniyle (pirina külü %20,7 K₂O içermektedir (Tablo 3) gerçekleşmiştir. Tunçbilek linyiti yakma deneyinde (Deney 1) dip külü bünyesindeki SO₃ miktarı %1,99 olarak belirlenirken, aynı sıcaklıkta birlikte yakma deneyinde (Deney 2) SO₃ miktarının dip külünde %3,11'e yükseldiği görülmüştür. Dip külündeki CaO miktarı Deney 1 için %4,62 iken Deney 2



Şekil 2. Pirina ve linyitlerin kül ergime sıcaklıkları (Ash fusion temperatures for olive cake and lignites)

Tablo 4. Tunçbilek linyitinin pirina ile birlikte yakılmasından elde edilen dip küllerinin XRF analiz sonuçları
(XRF results of bottom ashes for the co-combustion of Tunçbilek lignite with olive cake)

Ağırlıkça %	(Deney 1) T (850°C)	(Deney 2) T+%50P (850°C)	(Deney 3) T+%50P (900°C)
SiO ₂	56,23	47,80	51,04
Al ₂ O ₃	23,88	19,23	20,57
Fe ₂ O ₃	6,60	7,80	7,09
CaO	4,62	8,05	8,01
SO ₃	1,99	3,11	1,67
MgO	3,20	3,33	3,38
K ₂ O	1,74	8,63	6,35
Na ₂ O	0,08	0,22	0,14
P ₂ O ₅	0,14	0,30	0,23

T: Tunçbilek linyiti, P: Pirina

için %8.05'e ulaşmıştır. Pirinin Tunçbilek linyiti ile birlikte yakılmasıyla dip külündeki CaO yüzdesi artmıştır. Yanma ortamındaki kalsiyum, kükürt ile tepkimeye girip daha fazla kükürdün CaSO_4 formunda külde kalmasına neden olmuş olabilir. Birlikte yakma deneylerinde yatak sıcaklığı 850°C 'den 900°C 'ye çıkarıldığında CaO miktarında bir değişiklik olmamakla birlikte K_2O ve SO_3 miktarlarında azalma olmuştur. Duan vd. [24] çalışmalarında yatak sıcaklığının 750°C 'den 850°C 'ye çıkmasıyla SEM-EDS analiz sonucuna göre K konsantrasyonunda azalma tespit etmişlerdir. Bu durum, biriken uçucu külün sınırlı bir miktarının yüksek sıcaklıkta yatak sinterleşmesine yol açabileceği şeklinde açıklanmıştır. Biyokütle yakma işleminden elde edilen külün içerisindeki alkali metal oksitler silika ile tepkimeye girerek erime noktası 800°C 'nin altında olabilen bileşikler meydana getirebilirler. Akışkan yatak yakma sisteminde yatağın üst kısmında potasyum konsantrasyonu birikiminin daha yüksek yatak sıcaklıklarında kritik değere ulaşarak sinterleşmeye neden olup akışkanlaşmayı önlediğini bildirilmiştir [24]. Dolayısıyla sıcaklığın artması, daha fazla kükürdün ve potasyumun gaz fazına geçişine neden olmuş olabilir.

XRF analizinde tespit edilen elementlerin hangi fazlarda olduğunu belirleyebilmek için dip külleri XRD analizi ile incelenmiştir. Tunçbilek linyiti ile yapılan üç farklı deneyin XRD analiz sonuçları (RIR metot) Tablo 5'te verilmiştir. XRD metodu yarı-nicel bir metot olduğu için, XRD sonuçlarını değerlendirirken fazların kül numunelerinde olup olmamalarının tespiti ön plana çıkmaktadır. RIR metoduyla hesaplanan yüzdeler ise kesin olmamakla birlikte fazların birbirlerine oranla külde bulunma olasılıkları hakkında bilgi vermektedir. Deney 2 sonucu tespit edilen fazlar Deney 1'in sonuçlarına göre bir değişiklik göstermemiştir. XRF sonuçlarında (Tablo 4) görülen Ca ve S elementlerinin büyük oranda Anhidrit (CaSO_4) ve Kalsiyum Hidroksit/Portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) formunda olduğu belirlenmiştir. Her ne kadar $\text{Ca}(\text{OH})_2$ yakma sistemlerinde bir ara ürün olarak değerlendirilse de literatürde yapılan çalışmalarda dip külünde bu faza rastlandığı rapor edilmiştir. Xiaoyu vd. [33] akışkan yatakta biyokütle (kağıt yapımı sürecinde oluşan atık sıvı olan siyah likör) yakılması sonucu yatak sıcaklığı 850°C ve 900°C olan deneylerde elde edilen küllerin XRD analizi sonucunda, küllerde büyük oranda Kireç (Lime; CaO), Kalsit (CaCO_3) ve Kalsiyum Hidroksit fazlarının tespit edildiğine işaret etmişlerdir. CaO'nin hidrasyonu ile $\text{Ca}(\text{OH})_2$ fazı oluşmuştur. CaO'nin silika ile reaksiyona girerek erime noktası yüksek bileşikler oluşturup,

sinterleşmeye neden olan erime noktası düşük bileşiklerin oluşumunu önlediği bildirilmiştir [33]. Llorente vd. [34] çalışmalarında kabarcıklı akışkan yatak yakma sisteminde yatak malzemesi olarak kireçtaşı kullandıkları deneylerde iki farklı biyokütleyi (yabani hardal, devedikeni) ayrı ayrı yakmışlardır. Deneyler süresince yatak sıcaklığının $775\pm 75^\circ\text{C}$ 'de tutulduğu ifade edilmiştir. Deneyler sonunda elde edilen küllerin XRD analiz sonucu incelendiğinde sayısal bir değer vermeksizin Silvit (Sylvite; KCl), Arkanit (K_2SO_4), Kalsit ve Kalsiyum Hidroksit fazlarının tespit edilen başlıca fazlar olduğu belirtilmiştir. Kalsiyum Hidroksit fazını oluşturan ya da bozan tüm tepkimelerin kül sıcaklığının bir fonksiyonu olduğu; kül tanesinin yakma sistemi içinde bulunduğu yere, bir yüzey üzerinde birikmesine ve bu biriken kül katmanındaki konumuna göre değişkenlik göstereceği ifade edilmiştir [34]. Lee vd. [35] dolaşimli akışkan yataklı kazanlardan elde edilen dip küllerinin çimento üretim sürecinde değerlendirildiği çalışmalarında bu tür kazanlarda Kireç, Kalsiyum Hidroksit ve Anhidrit gibi fazlara küllerde sıklıkla rastlanabildiğine vurgu yapmışlardır. Ondrasek vd. [36] yatak malzemesi olarak silika kumu kullanan bir biyokütle santralinden elde edilen dip külünde XRD analizi ile başlıca Kuvars (Quartz; SiO_2), Kalsit, Kireç ve Kalsiyum Hidroksit fazlarının mevcut olduğunu belirlemişlerdir.

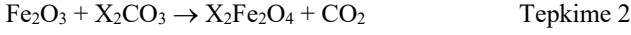
Si elementi Kuvars formundadır. Kuvars dip külünde en baskın faz olarak görülmektedir. Pirina külündeki başlıca element olan potasyum, Tunçbilek linyiti ve pirina birlikte yakma deneylerinden elde edilen dip külünde herhangi bir fazda tespit edilmemiştir. Birlikte yakma deneylerinin XRD analizinde büyük miktarda Anhidrit fazına rastlanmıştır. XRD analizinde alkali sülfatlar görülmemesine rağmen gerek SEM-EDS gerekse EPMA analizlerinde külde K ve S elementleri tespit edilmiştir. Toplam S içeriği %1,86 olan Tunçbilek linyitindeki S ile alkalilerin reaksiyona girip alkali sülfat oluşturması beklenen bir durumdur. Alkali sülfatların oluşması durumunda Si ile tepkimeye girecek alkali kalması beklenmemektedir. Bu durum, deneylerde sinterleşme görülmemesinin bir nedeni olabilir [19]. XRD analizi sonuçları incelendiğinde sinterleşmeye yol açan ana nedenlerden olan alkali silikat oluşumu gözlenmemiştir. Tunçbilek linyiti düşük kükürtlü olmasına rağmen XRD analizi sonucuna göre silikat fazı ortaya çıkmadığı için S miktarının sinterleşmeyi önlemede yeterli olduğu söylenebilir. Yakıt külünde Fe_2O_3 bulunması durumunda Fe_2O_3 alkali bileşiklerle tepkimeye girerek X alkali metalini $\text{X}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ formunda tutabilir. Böylece SiO_2 'nin tepkimeye

Tablo 5. Tunçbilek linyitinin pirina ile birlikte yakılmasından elde edilen dip küllerinin XRD sonuçları
(XRD results of bottom ashes for the co-combustion of Tunçbilek lignite with olive cake)

Faz (ağırlıkça %)	(Deney 1) T (850°C)	(Deney 2) T+%50P (850°C)	(Deney 3) T+%50P (900°C)
Kuvars, SiO_2	56	20	53
Anhidrit, CaSO_4	22	19	
Kalsiyum Hidroksit, $\text{Ca}(\text{OH})_2$	15	57	42
Demir (III) Fosfat (V), (FePO_4)			3
Tespit edilemeyen	7	4	2

T: Tunçbilek linyiti, P: Pirina

girecek alkali bulmasını önlemiş olur. Tepkime 1 ve Tepkime 2 ile oluşan karışımların erime noktası 1135°C'nin üzerindedir [11].



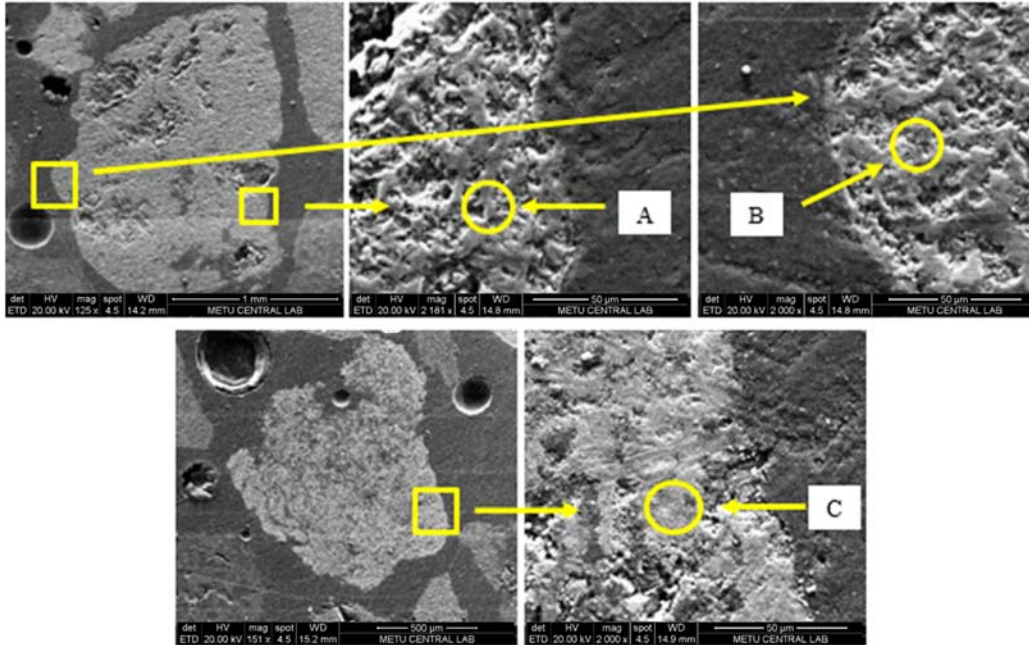
Birlikte yakma deneylerinden elde edilen dip küllerinde $\text{X}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ bileşiklerine rastlanmamış olmasına rağmen hem Tunçbilek linyiti külünün Fe_2O_3 içeriği (Tablo 3; %10,9) hem de birlikte yakma deneylerinden elde edilen dip küllerinin Fe_2O_3 içerikleri (Tablo 4; %6-8), yukarıdaki iki tepkimenin (Tepkime 1 ve Tepkime 2) gerçekleşme olasılığının yüksek olduğuna işaret etmektedir. Tunçbilek linyiti külünde yüksek orandaki Al_2O_3 içeriği (Tablo 3; %25,7) ve Tunçbilek linyiti yakma deneylerinde (Deney 1, 2, 3) yüksek orandaki Al_2O_3 içeriğine rağmen (Tablo 4; %19-24) XRD analizi sonucuna göre Al elementi herhangi bir fazda ortaya çıkmamıştır. Deney 2 dip külünde Ca içeren önemli miktarda iki faz CaSO_4 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tespit edilmiştir (Tablo 5). Lundholm vd. [23] akışkan yataкта biyokütle ve turba kömürünü birlikte yaktıkları çalışmalarında siklon külünün XRD analizi sonucunda aynı fazları yaygın olarak bulmuşlardır.

Deney 1, Deney 2 ve Deney 3'ten elde edilen dip küllerinin hem elementel kompozisyonunu hem de morfolojisini belirlemek için SEM-EDS analizleri yapılmıştır. Örnek olması bakımından Deney 3'ten alınan dip külü numunesinin SEM görüntüsü'te verilmiştir. Sayfa sınırı nedeniyle diğer örneklerin SEM görüntüleri paylaşılammıştır. (Şekil 3) Deney 3'ten elde edilen dip külünün SEM-EDS analiz

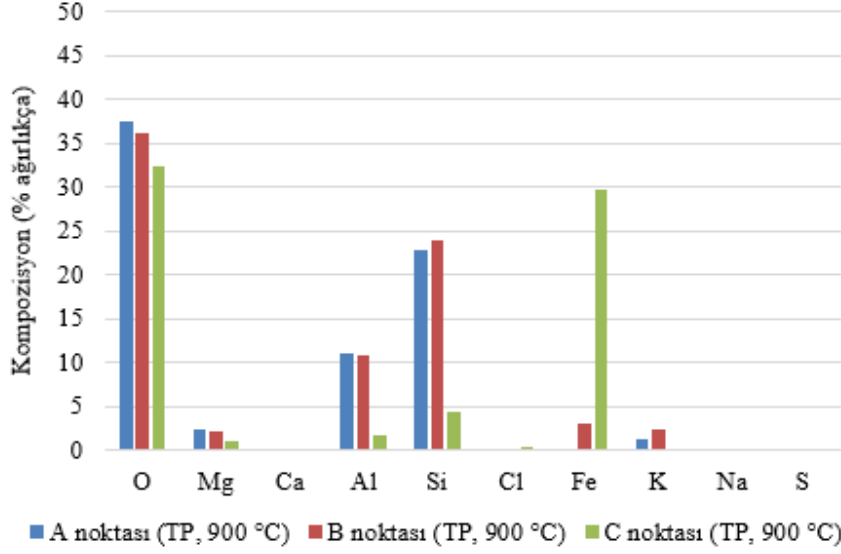
sonucu Şekil 4'te sunulmuştur. İncelenmek üzere iki farklı parçacık seçilmiştir. Seçilen ilk parçacığın A noktasında sırasıyla Si, Al, O, Mg ve çok az K elementi bulunurken işaretlenmiş B noktasında ise sırasıyla Si, Al, O, Mg, K çok az Fe elementinin olduğu belirlenmiştir (Şekil 4). A ve B noktalarının EDS sonucu, parçacığın Al-silikat olma ihtimalini kuvvetlendirmektedir. Başka bir parçacığın C noktasında O, Fe, Si ve az miktarda Al, Mg ve Cl elementine rastlanmıştır. C noktasının EDS sonucu, Fe içeren bir fazın olduğu anlamına gelebilir.

Deney 1'de elde edilen dip külünün EPMA analiz sonucu Şekil 5a'da gösterilmektedir. EPMA analizinde bulunan renk ölçeğinin koyu maviden beyaza doğru renk değişimi kimyasal bileşenin konsantrasyonunun arttığını ifade etmektedir. EPMA analizi için seçilen dip külü parçacığının SiO_2 'ten oluştuğu görülmektedir. Dolayısıyla bu parçacığın Kuvars (kum tanesi) olduğu söylenebilir. EPMA analizi ile tespit edilen Ca ve S yoğunluğunun aynı deneyin dip külünün XRD analizi sonucuna göre Anhidrit formunda olduğu ifade edilebilir (Tablo 5). SEM-EDS analizinde incelenen parçacıkta da Ca ve S elementlerinin yüksek miktarda görülmesi bu sonucu desteklemektedir. Dolayısıyla bu parçacıkta Kuvarsin etrafında biriken Anhidrit fazından bahsedilebilir.

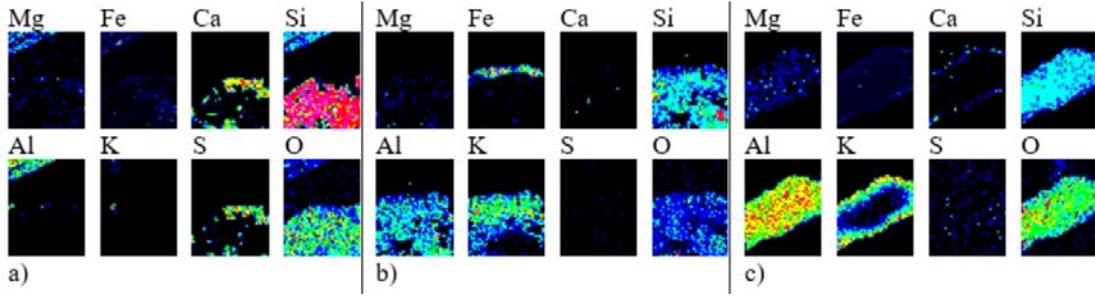
Tunçbilek linyiti yüksek Al içeriğine (Tablo 3; %25,7) sahiptir. Deney 1'in dip külünün XRF ve SEM-EDS analizlerinde seçilen parçacıkta da Al elementi bulunmuştur. EPMA analizi sonucunda da parçacık kenarında ince bir hat boyunca bulunan Al elementi, XRD analizinde herhangi bir fazda görülmemiştir. Fakat XRF, SEM-EDS ve EPMA analizleri dip külünde Al-silikat olma olasılığını



Şekil 3. Tunçbilek linyitinin pirina ile birlikte yakma deneyinde elde edilen iki farklı parçacığın SEM görüntüsü (Deney 3; $T_{\text{yatak}} = 900^\circ\text{C}$) (SEM images of two different particles for the co-combustion of Tunçbilek lignite with olive cake (Test 3: $T_{\text{bed}} = 900^\circ\text{C}$))



Şekil 4. Dip küllerinin SEM-EDS analiz sonuçları (Deney 3) (SEM-EDS results of the bottom ashes (Test 3))



Şekil 5. Dip küllerinin EPMA analiz sonuçları (a- Deney 1, b- Deney 2, c- Deney 3) (EPMA results of the bottom ashes (a- Test 1, b- Test 2, c- Test 3))

kuvvetlendirmiştir. XRF analizinde (Tablo 4) SiO_2 ve Al_2O_3 'e göre miktarca biraz daha az olan diğer temel oksitlerden Fe_2O_3 , SEM-EDS analizde elementel olarak az miktarda görülmüştür. XRD analizinde ise Fe_2O_3 'e rastlanılmamıştır. Özellikle SEM-EDS ve EPMA analizlerinde belirgin bir şekilde öne çıkan Ca ve S elementlerinin, XRD sonucuna göre Anhidrit ve Kalsiyum Hidroksit formunda olabileceği söylenebilir. Ayrıca XRD analizinde tespit edilemese de parçacıklardaki Si ve Ca yoğunluğu Ca-silikat varlığını desteklemektedir.

Deney 2'de elde edilen dip külünün EPMA analiz sonucu Şekil 5b'de gösterilmiştir. Parçacıktaki Si ve Al yoğunluğunun yanı sıra kenardan içeriye doğru yayılan kısımda yüksek K konsantrasyonu dikkat çekmiştir. XRD analizinde karşılaşılmamasına rağmen, EPMA analizi ve SEM-EDS analiz sonuçları parçacığın Al-K silikat olma ihtimalini güçlendirmektedir. Ayrıca SEM-EDS analizinde görülen Fe, EPMA analizinde parçacık kenarında yoğun bir şekilde tespit edilmiştir. Parçacık kenarında Fe içeren bileşik birikiminden bahsedilebilir. Deney 1'e göre ise S içeriği oldukça azalmıştır. XRD sonucunda Fe içeren fazlar görülme de XRF analizinde oksitleri, SEM-EDS

analizinde de elementel formları belirlenmiştir. Bu analizleri destekleyen bir sonuç da EPMA analiz sonucu olmuştur. EPMA analizi, dip külünde Fe içeren fazların varlığına işaret etmiştir. Dolayısıyla dip külünde Fe içeren fazların varlığından bahsedilebilir. XRD sonucu belirlenemese de SEM-EDS analizinde varlıkları tespit edilen ve EPMA analizinin de desteklediği sonuca göre Al-K silikat oluşumundan bahsedilebilir. XRF analizinde temel oksitlerden olan CaO ve SO_3 SEM-EDS analizinde seçilen parçacık ve bölgeler incelendiğinde gözlenmiştir. Ca ve S oksitlerin XRD sonucuna göre Kalsiyum Hidroksit ve Anhidrit fazlarında olabileceği sonucunu ortaya çıkmıştır.

Deney 3 EPMA analiz sonucu Şekil 5c'de verilmiştir. Parçacıkta yaygın bir şekilde Si ve Al yoğunluğu gözlenirken parçacığın kenarında ise belirgin bir K yoğunluğu göze çarpmaktadır. Al içeren bir faz XRD analizi ile bulunamamış olmasına rağmen SEM-EDS analizi ile tespit edilen Si ve Al elementleri Al-silikat fazı ile açıklanabilir. Ca ve Fe ise ince bir hat şeklinde parçacığın kenarları kaplamıştır. EPMA analiz sonucu incelendiğinde parçacığın etrafında Ca ve Fe içeren fazların biriktiğinden bahsedilebilir. XRD analizinde Demir (III) Fosfat (FePO_4)

fazı ortaya çıkmıştır. K ve S elementlerinin ise K-sülfat fazında bulunma ihtimalleri yüksektir. Deney 3'te elde edilen dip külünün SEM-EDS ve XRF analiz sonuçlarında bulunan Si elementi, Tablo 5'te gösterilen XRD analizinde Kuvars formunda ortaya çıkmıştır. XRF sonucu ana oksitlerden olan Al_2O_3 , SEM-EDS ve EPMA ile incelenen bölgelerde de büyük oranda tespit edilmesine rağmen XRD ile bileşik formu bulunamamıştır. Parçacıklardaki Al ve Si yoğunluğu Al-silikat varlığına işaret etmektedir. EPMA analizinde bulunan K ve S elementlerinin ise K-sülfat fazında bulunma ihtimalleri yüksektir. XRF analizinin bir diğer ana oksitlerinden olan CaO ve Fe_2O_3 EPMA analizinde kenarlarda bulunmuştur. SEM-EDS analizinde seçilen parçacıklarda Ca elementi görülmezken Fe elementine rastlanmıştır. XRD sonucuna göre kül parçacıklarının büyük bir kısmının Kalsiyum Hidroksit az bir miktarının ise Demir (III) Fosfat ($FePO_4$) fazlarından oluşabileceği söylenebilir.

3.2. Çan linyitinin pirina ile birlikte yakılması (Co-combustion of Çan lignite with olive cake)

Çan linyiti ile pirina birlikte yakma deneyleri (Deney 4, 5, 6) farklı yatak sıcaklığında yakıldığında oluşan dip küllerinin XRF sonuçları Tablo 6'da verilmiştir. XRF sonuçlarına göre SiO_2 , Al_2O_3 , CaO ve Fe_2O_3 her üç deneyde de tespit edilen başlıca oksitlerdir. Deney 5 oluşan dip külü, Deney 4 dip külü sonucuyla karşılaştırıldığında, Deney 5'in dip külünde potasyum miktarının yaklaşık 12 kat arttığı görülmüştür (Tablo 6). Çan linyitinin pirina ile 850°C yatak sıcaklığında yakılması sonucu CaO miktarında azalma görülürken, 900°C yatak sıcaklığında birlikte yakılması sonucu CaO oranı iki kat artmıştır (Tablo 6). Çan linyiti külünün S miktarı 900°C birlikte yakma deneyi külünde az miktarda artış gösterirken 850°C deney külünde %52'lik bir azalmaya uğramıştır. Çan linyiti yakma deneyine (Deney 4) kıyasla, pirinanın Çan linyiti ile birlikte yakılması deneyinde (Deney 5) dip külünde CaO oranı azalmıştır. Her ne kadar pirinanın kül oranı (%4,1; Tablo 1) düşük olsa da, külündeki CaO oranının (%32,1; Tablo 3) yüksek olması birlikte yakma deneyinde (Deney 5) elde edilen dip külünde CaO oranının da yüksek olmasını beraberinde getirmektedir fakat bu düşüş izah edilememiştir. Bununla birlikte pirinanın Çan linyiti ile birlikte yakılması deneyinde (Deney 5) dip külünde görülen SO_3 miktarındaki azalma dip külündeki CaO miktarındaki azalmasıyla

açıklanabilir. Dip külünde CaO miktarındaki azalma, daha az kükürdün külde tutulmasıyla neticelenmiş olabilir. Sıcaklığın artmasıyla birlikte daha fazla miktarda kükürt kalsiyum tarafından tutulmuş ve dip külünde SO_3 oranının artmasına neden olmuştur. Bu durum, 900 °C'de birlikte yakma deneyinde (Deney 6) Anhidrit fazının dip külünde daha baskın olarak ortaya çıkmasına neden olmuş olabilir (Tablo 7). Aynı sıcaklıktaki Tunçbilek ve pirina birlikte yakma deneyi (Deney 3) dip külünde ise Anhidrit fazına rastlanmamıştır (Tablo 5). Tunçbilek birlikte yakma deneylerinde dip külünde azalan SO_3 miktarı -aynı CaO oranlarında- artan sıcaklıkla birlikte açıklanırken, Çan birlikte yakma deneylerinde ise dip külünde SO_3 miktarındaki artış ortamdaki yüksek CaO ile açıklanabilir. Kalsiyum artan sıcaklığa rağmen kükürdün dip külünde kalmasının nedenlerinden biri olabilir. Birlikte yakma deneyinde, yatak sıcaklığının 850°C'den 900°C'ye çıkarılmasıyla birlikte küldeki K_2O miktarı %7 oranında azalmıştır (Tablo 6). K miktarının artan sıcaklıkla birlikte azalması, Ren ve Li [37] tarafından yapılan bir çalışmada da görülmüştür. Ren ve Li [37] arıtma çamuru ile buğday samanını birlikte yaktıkları çalışmalarında dip külünün XRF analizi sonucunda yatak sıcaklığının sırasıyla 850°C, 900°C ve 950°C olduğu deneylerde sıcaklığın artmasıyla birlikte dip külündeki K miktarının azaldığını tespit etmişlerdir.

Deney 4, 5, 6 elde edilen dip küllerinin XRD analiz sonuçları Tablo 7'de verilmiştir. Toplam S içeriği %5,73 olan (yüksek kükürlü) Çan linyitindeki S ile alkalinlerin reaksiyona girmesi neticesinde birlikte yakma deneylerinde büyük oranda Anhidrit oluşmuştur. Deney 5 dip külünde %19 oranında Potasyum Alüminyum Silikat/Kalsilit/Kaliofilit ($KAlSiO_4$) olduğu belirlenmiştir (Tablo 7). K elementinin $KAlSiO_4$ formunda olması kül erime sıcaklığında artışa neden olmaktadır [38]. Deney 5'te sinterleşme görülmemiş olması külde $KAlSiO_4$ fazının bulunması ve bu fazın külün erime sıcaklığını arttırması ile açıklanabilir. Çan linyiti külünün XRF sonucuna bakıldığında (Tablo 3), külün yüksek miktarda Si ve Al içerdiği görülmektedir (SiO_2 ve Al_2O_3 toplamı %82,5; Tablo 3). Kömür bünyesindeki Si ve Al içeren kil mineralleri, pirinadan gelen potasyumu $KAlSiO_4$ formunda tutmuş olabilir [39]. Aynı yakıt karışımının yatak sıcaklığı 900°C olan deneyinin (Deney 6) XRD analizi sonucunda da görülmesi beklenen bu faz

Tablo 6. Çan linyitinin pirina ile birlikte yakılmasından elde edilen dip küllerinin XRF analiz sonuçları
(XRF results of bottom ashes for the co-combustion of Çan lignite with olive cake)

Ağırlıkça %	(Deney 4) Ç (850°C)	(Deney 5) Ç+%50P (850°C)	(Deney 6) Ç+%50P (900°C)
SiO_2	42,22	43,12	31,70
Al_2O_3	24,25	25,16	17,24
Fe_2O_3	10,15	10,70	11,57
CaO	10,85	7,01	20,46
SO_3	8,75	4,52	9,76
MgO	0,48	0,51	0,73
K_2O	0,51	5,85	4,45
Na_2O	1,04	1,38	0,96
P_2O_5	0,19	0,29	0,28

Ç: Çan linyiti, P: Pirina

görülmemiştir. Bu, yatak sıcaklığındaki artışın külün katalitik aktivitesini düşürmesiyle açıklanabilir [21, 40]. XRD analiz sonucunun %13'ü tespit edilememiştir (Tablo 7). EPMA analiz sonucu, bu bilinmeyen kısımda KAlSiO_4 varlığına işaret etmiş de olabilir. Werther vd. [13] çalışmalarında küldeki alkali konsantrasyonunu azaltmak için biyokütleyle yüksek kül içeriğine sahip az miktarda fosil yakıt karıştırarak birlikte yakmanın fayda sağlayacağını vurgulamışlardır. Deney 5, 6 elde edilen dip küllerinde $\text{X}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ bileşiklerine rastlanmamış olmasına rağmen hem Çan linyiti külünün Fe_2O_3 içeriği (Tablo 3; %7,3) hem de birlikte yakma deneylerinde elde edilen dip küllerinin Fe_2O_3 içerikleri (Tablo 6; %10-12), Tepkime 1 ve Tepkime 2'nin gerçekleşme olasılığının yüksek olduğunu göstermektedir.

Deney 6 elde edilen dip küllerinin SEM görüntüsü 'da, SEM-EDS analiz sonuçları da Şekil 7'de gösterilmiştir. A noktası için sırasıyla Si, O, Al elementleri görülmüştür. XRD

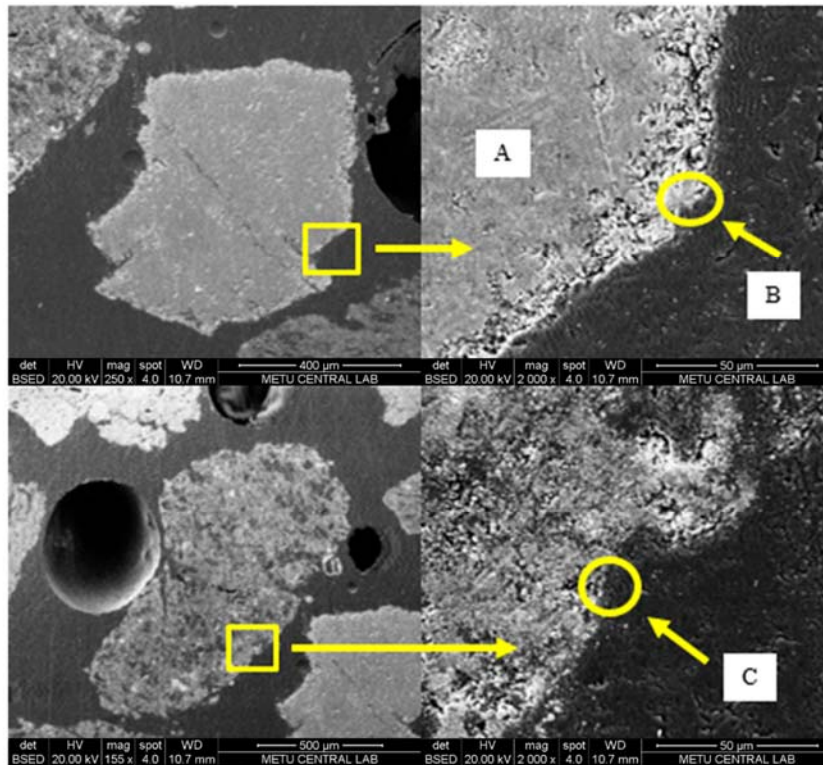
analizinde görülmesi de A noktasında Al-silikat görülmesi muhtemeldir. Parçacığın B kenar kısmında başta Si ve Al olmak üzere K, Na, Fe ve Mg içeren fazların birikiminden söz edilebilir. Diğer bir parçacıkta belirlenen bölge 2000 kat büyütülerek incelenen C noktasında görülen elementler sırasıyla Si, O, Al, K, Na, Mg olarak tespit edilmiştir (Şekil 7). Dolayısıyla dip külü parçacıklarının kenar kısımları benzer elementel dağılım göstermiştir.

Deney 4'te elde edilen dip külden alınan numunenin EPMA analiz sonucu Şekil 8a'da verilmiştir. Seçilen parçacığın tamamında Si ve Al, kenarında ise Fe baskın olmak üzere bir miktar da Ca ortaya çıkmıştır. Si elementinin parçacığın her tarafında yoğun bir şekilde olması parçacığın Kuvars (kum tanesi) olduğu anlamına gelmektedir. XRD analiz sonucuna bakıldığında Kuvarın etrafında Hematit (Fe_2O_3) birikimi görülmektedir. Çan linyiti külünün yüksek Al içeriği (Tablo 3; %24,1) nedeniyle hem SEM-EDS hem

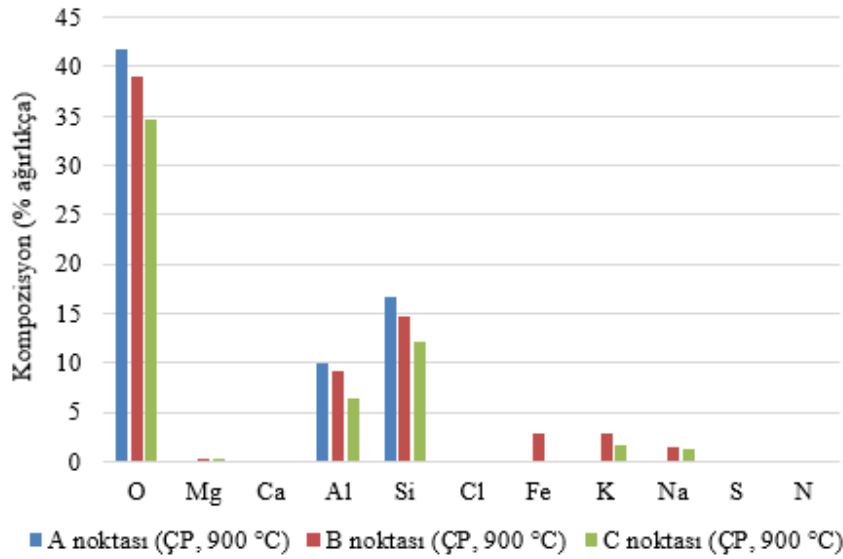
Tablo 7. Çan linyitinin pirina ile birlikte yakılmasından elde edilen dip küllerinin XRD sonuçları
(XRD results of bottom ashes for the co-combustion of Çan lignite with olive cake)

Faz (ağırlıkça %)	(Deney 4) Ç (850°C)	(Deney 5) Ç+%50P (850°C)	(Deney 6) Ç+%50P (900°C)
Kuvars, SiO_2	32	22	23
Anhidrit, CaSO_4	30	30	39
Kalsiyum Hidroksit, Ca(OH)_2	12		25
Hematit, Fe_2O_3	20	22	
Kalsilit/Potasyum Alüminyum Silikat, KAlSiO_4		19	
Tespit edilemeyen	6	7	13

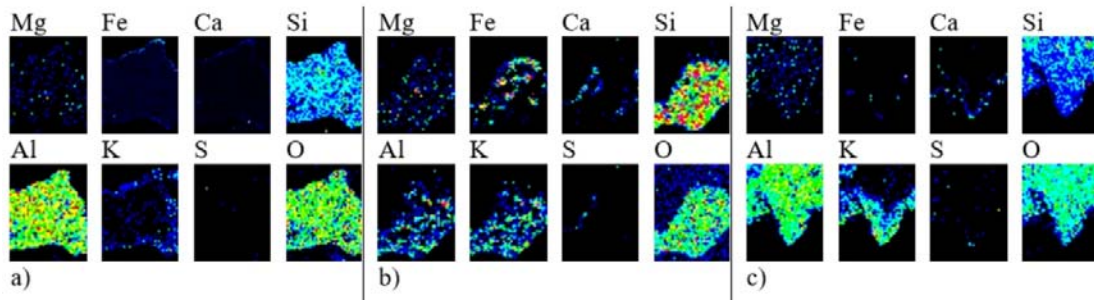
Ç: Çan linyiti, P: Pirina



Şekil 6. Çan linyitinin pirina ile birlikte yakma deneyinde elde edilen iki farklı parçacığın SEM görüntüsü (Deney 6; $T_{\text{yatak}}= 900^\circ\text{C}$) (SEM images of two different particles for the co-combustion of Çan lignite with olive cake (Test 6: $T_{\text{bed}}= 900^\circ\text{C}$))



Şekil 7. Dip küllerinin SEM-EDS analiz sonuçları (Deney 6) (SEM-EDS results of the bottom ashes (Test 6))



Şekil 8. Dip küllerinin EPMA analiz sonuçları (a- Deney 4, b- Deney 5, c- Deney 6) (EPMA results of the bottom ashes (a- Test 4, b- Test 5, c- Test 6))

de EPMA analizlerinde Al konsantrasyonu yüksek çıkmıştır. Parçacıkta Al ve Si baskınlığının yanı sıra etrafında da K elementi de görülmüştür. XRF, SEM-EDS ve EPMA ile belirlenen Al elementi XRD sonucunda tespit edilememiştir. Si ve Al yoğunluğu dikkate alındığında Al-silikat olması beklenebilir. Ca elementi ise XRF sonucuna göre dip külünde önemli miktarda yer almasına rağmen SEM-EDS ile incelenen bölgelerde tespit edilememiştir. SEM-EDS analizinde diğer görülen O, Si ve Fe elementlerinin fazları için XRD sonucuna bakıldığında kül parçacıklarının Kuvars, Anhidrit, Hematit ve Kalsiyum Hidroksit bileşiklerinden oluştuğu söylenebilir. Fe elementi, 900°C yatak sıcaklığında Tunçbilek linyiti ile pirina birlikte yakma deneyinde (Deney 3) elde edilen dip külünde Demir (III) Fosfat ($FePO_4$) formunda tespit edilirken, Deney 4 ve Deney 5'te Hematit formunda ortaya çıkmıştır.

Deney 5'te elde edilen dip külünün EPMA analiz sonucu Şekil 8b'de verilmiştir. Seçilen parçacıkta başta Si olmak üzere Al yoğunluğu görülmektedir. Parçacığın bazı bölgelerinde Fe baskınlığı görülmektedir. Parçacık üzerinde dağınık ve yoğun bir şekilde K tespit edilmiştir. XRD analizine göre Al ve K elementleri $KAlSiO_4$ fazında

bulunabilir. Sinterleşmeyi önlemek için literatürde görülen yöntemlerden biri de yakma odasına alkali silikat oluşumunu engelleyecek bazı kimyasalların (kireçtaşı, sodyum bikarbonat [41], kaolin [41-43] ilave edilmesidir. Kullanılan kimyasallar arasında Al ve Si içeren kimyasalların sinterleşmeyi önlemekte etkili olduğu ifade edilmektedir [44]. Sisteme Al ve Si ilavesi, potasyumun KCl ve $KSiO_3$ 'ün sıvı ve buhar fazları yerine erime noktası yüksek $KAlSiO_4$ bünyesinde tutulmasına neden olabilmektedir [45]. Buradan hareketle, külünde yüksek miktarda alkali metal içeren biyokütlerin (pirina gibi) enerji üretiminde kullanılmasında, biyokütlerin Al ve Si içeriği yüksek linyitlerle birlikte yakılması biyokütle kaynaklı muhtemel sinterleşme problemini bertaraf etmek için faydalı bir uygulama olarak görülebilir. Çan linyiti külündeki yüksek oranda Si ve Al içeriği (SiO_2 ve Al_2O_3 toplamı %82,5; Tablo 3) nedeniyle Al ve Si içeren bir kimyasal işlevi görebilir. Sisteme fazladan kimyasal ilavesi yapılacağına, biyokütle linyitlerle birlikte yakılır ve sinterleşme problemi önlenir. EPMA analizinde görülen Fe elementi Hematit fazında olabilir. Parçacığın bir kenarında EPMA analizinde görüldüğü gibi Ca ve S birikimi mevcuttur. Bu elementlerin XRD analizine göre Anhidrit fazında olma ihtimalleri

yüksektir. XRD sonucunda dip küllü parçacıklarının Deneysel 4'teki gibi Kuvars, Anhidrit, Hematit fazlarından ve Deneysel 4'ten farklı olarak $KAlSiO_4$ bileşiğinden oluşabileceği sonucu ortaya çıkmıştır.

Deneysel 6'da elde edilen dip küllünün EPMA analizi sonucu Şekil 8c'de verilmiştir. Si ve Al'un baskın varlığının yanında parçacığın kenarında büyük miktarda K ve az miktarda da Ca tespit edilmiştir. Parçacığın etrafında bulunan Ca elementi XRD analizine göre Anhidrit ve Kalsiyum Hidroksit fazlarında görünmektedir. XRD analizinde K ve Al içeren bir faza ulaşılmasa da EPMA analizinde seçilen parçacığın Si ve Al elementlerinden oluşması, etrafında ise yoğun şekilde K bulunması $KAlSiO_4$ varlığına işaret etmektedir. XRF analiz sonuçlarına göre 900°C yatak sıcaklığında Çan linyiti ile pirina birlikte yakma deneyinde (Deneysel 6) elde edilen dip küllünde SiO_2 , CaO, Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SO_3 başlıca oksitlerdir. SEM-EDS analizinde seçilen bölgelerde yapılan incelemelerde Ca ve S hariç diğer oksitlerin elementleri görülmüştür. XRF analizinde büyük oranda tespit edilen Ca ve S elementleri XRD sonucunda kül parçacıklarının büyük bir bölümünün Anhidrit ve Kalsiyum Hidroksit bileşiklerinden oluşabileceği sonucunu destekler niteliktedir. Ayrıca XRD sonuçları dip küllerinin bir kısmının da Kuvars fazında olduğunu gösterirken Al ve Fe ile ilgili bir faz tespit edilememiştir. XRD analizinde $KAlSiO_4$ fazı görülmemiştir. Fakat SEM-EDS analizinde (Şekil 7) seçilen parçacıkların iç kısmında Si ve Al yoğunluğu etrafında da K yoğunluğu tespit edilmiş olup aynı sonuca EPMA analizi sonucunda (Şekil 8c) da rastlanmıştır. SEM-EDS ve EPMA analizleri $KAlSiO_4$ varlığının birer göstergesi olabilir.

Biyokütle bünyesindeki alkali metaller (K ve Na) işletme sıcaklıklarında iki ya da üç değerlikleri metallerden (Mg, Ca ve Al) daha uçucudurlar. Potasyum genellikle biyokütlelerde sodyum ise kömürlerde daha baskın olan alkali metaldir. Yakıt bünyesinde klor olması, potasyumun KCl olarak yakıcıyı gaz fazında terk etmesine neden olabilir. Klor, potasyum için bir nevi taşıyıcı görevi görür, potasyumu yakıcıdan uzaklaştırır ve ısı değiştiricilerin olduğu ve sıcaklığın daha düşük olduğu yakma sisteminin kazan bölümüne taşır. KCl burada soğuk yüzeylerde veya uçucu kül parçacıkları üzerinde yoğunlaşabilir. Ortamda klorun çok yüksek olmadığı durumlarda potasyum KOH şeklinde de yakıcıyı terk edebilir. Yine ortamda nem yüzdesinin fazla olması potasyumun KOH olarak bulunma ihtimalini artırır. Klor içeriği düşük yakıtlar için potasyum K_2SO_4 formunda da sistemi terk edebilir [46-48]. Son yıllarda konu üzerine birçok çalışma yapılmış olmasına rağmen gerek sinterleşmenin sorumlu mekanizmaları gerekse başta alkali metaller olmak üzere ortamda bulunan metallerin işletme şartlarında hangi formlarda bulunduğu ve sistemi hangi formlarda terk ettiği tam olarak ortaya konamamıştır. Çalışmada potasyum içeriği yüksek pirina farklı kükürt içeriğine sahip iki linyit ile birlikte ayrı ayrı yakılmıştır. Deneyler esnasında yatak malzemesinin sinterleşmediği görülmüştür. Sinterleşmenin bir göstergesi niteliğinde olan potasyum-silikatlara da kül analizlerinde rastlanmamıştır. Bu, linyit bünyesindeki kükürdün potasyumu potasyum

sülfat formunda sistemden uzaklaştırdığının bir işareti olabilir [11, 23]. Pirinanın kükürt ve kül içeriği yüksek linyitlerle birlikte yakılması yakıt karışımının alkali içeriğini düşürmektedir. Bu da sinterleşmenin görülmemiş olmasının bir nedeni olabilir [13]. Gerek seyreltme etkisi gerekse linyit bünyesindeki kükürdün etkinliği birlikte yakmanın pirinanın enerji eldesinde değerlendirilmesi için uygun bir yöntem olduğunu göstermektedir. Birlikte yakma (ağırlıkça %50 pirina) ile birlikte sinterleşme problemi yaşanmamıştır. Fakat potasyum yakıcıyı klorür, hidroksit ya da sülfat formunda terk etmiş ve ısının daha düşük olduğu kazan bölümüne geçmiş olabilir. Kazan bölümünde potasyum tuzlarının yoğunlaşması, uçucu kül bünyesinde ısı değiştirici yüzeyler üzerinde birikerek depozit oluşturması yaşanabilecek bir başka işletme problemine (fouling) neden olabilir. Pirinanın etkin bir şekilde yakma sistemlerinde kullanımı için bu konunun da ayrıca araştırılması gerekmektedir.

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Yüksek potasyum içeriğine sahip pirina yakıcı içerisinde yatak malzemesinin sinterleşmesine yol açabilmektedir. Sinterleşme probleminin giderilmesi/azaltılması ve linyit bünyesindeki kükürdün sinterleşmeye etkisinin incelenmesi için pirina biri düşük (Tunçbilek: %1,86) diğer yüksek kükürt (Çan: %5,73) içeren iki farklı linyit ile birlikte ayrı ayrı yakılmış ve deneyler sonunda elde edilen dip külleri incelenmiştir. Birlikte yakma deneylerinde elde edilen dip küllerinin SEM-EDS analizi sonuçlarına göre seçilen parçacıkların Si ve Al elementlerinden oluştuğu görülmüştür. Bu elementlerden oluşan parçacıkların etrafında çoğunlukla K az miktarda da Fe elementi birikimi görülmüştür. EDS ve EPMA analizlerine göre dip küllünde Al-K silikat, Al silikat, Ca-silikat, $CaSO_4$, K-sülfat ve Fe içeren fazların (erime noktası yüksek fazlar) bulunabileceği sonucu ortaya çıkmıştır. Tunçbilek linyiti ile pirina birlikte yakma deneyinde (Deneysel 3, T_{yatak} : 900°C) elde edilen dip küllünde XRD analizinde tespit edilemeyen K-sülfat fazının, SEM-EDS ve EPMA analizlerine göre dip küllünde mevcut olabileceği görülmüştür. Çan linyiti ile pirina birlikte yakma deneyinde (Deneysel 5, T_{yatak} : 850°C) elde edilen dip küllünde XRD analizine göre $KAlSiO_4$ fazı tespit edilmiştir. Bu faz, yatak sıcaklığı arttığında (Deneysel 6) XRD analizinde belirlenememesine rağmen SEM-EDS ve EPMA analizlerindeki K, Al ve Si yoğunluğu dip küllünde $KAlSiO_4$ varlığına işaret etmektedir. Si elementi erime noktası yüksek bu fazda bulunduğundan alkalilerle birleşip düşük erime noktalı bileşikler oluşturmamıştır. Birlikte yakma sonucu oluşan dip küllerinin XRD, SEM-EDS ve EPMA analizlerinin sonuçlarına göre erime noktası düşük alkali silikatlar tespit edilmemiştir. Bu durum, kullanılan linyitlerin kükürt içerikleri ile açıklanabilir. Linyit bünyesindeki kükürt, alkali oksitlerle (başta potasyum olmak üzere) tepkimeye girip alkali sülfatları meydana getirmiş olabilir. Böylece ortamda Si elementi ile tepkimeye girebilecek yeterli miktarda alkali metal kalmamış ve alkali silikatlar oluşmamıştır. XRD analiz sonuçlarında alkali sülfat fazları tespit edilememesine rağmen SEM-EDS ya da EPMA

analizleri kül bünyesinde K ve S olduğunu ve bu elementlerin büyük ihtimalle potasyum sülfat formunda bulunduğunu göstermektedir. Görsel incelemede herhangi bir sinterleşme oluşumu saptanmamıştır. Düşük kükürt içeriğine sahip olan Tunçbilek linyitteki kükürt dahi pirininin sinterleşme sorununun giderilmesinde faydalı olmuştur. Bu sinerjinin ortaya konması pirininin -linyitlerle birlikte yakılarak, işletme problemi yaşanmadan- enerji eldesinde kullanılmasını mümkün kılabilir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışma Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından FBA-2015-108 nolu proje kapsamında desteklenmiştir. Yazarlar Akdeniz Üniversitesi'ne teşekkür eder.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. T.C. Ticaret Bakanlığı. Ekonomik Görünüm, Mart 2020. www.ticaret.gov.tr. Yayın Tarihi Nisan 03, 2020. Erişim tarihi Nisan 19, 2020.
2. T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı. Türkiye Enerji Denge Tablosu 2018. <https://enerji.gov.tr/enerji-isleri-genel-mudurlugu-denge-tablolari>. Erişim tarihi Eylül 19, 2020.
3. T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, 2019-2023 Stratejik Planı. https://sp.enerji.gov.tr/ETKB_2019_2023_Stratejik_Plani.pdf. Erişim tarihi Eylül 19, 2020.
4. Türkiye İstatistik Kurumu. Katı Yakıtlar, Haziran 2020: Tablo 1. <http://www.tuik.gov.tr/PreHaberBultenleri.do?id=3364>. 1. Yayın Tarihi Ağustos 24, 2020. Erişim tarihi Eylül 19, 2020.
5. Türkiye Kömür İşletmeleri, Kömür Sektör Raporu (Linyit), Ankara, 2019.
6. Cetin B., Avcı H., Technical and economic analysis of the conversion on an existing coal-fired thermal power plant to solar-aided hybrid power plant, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 35 (2), 1027–1045, 2020.
7. Cetin B., Özen E., Thermodynamic analysis of the coal-fired power plants under various load conditions, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 36 (1), 1–12, 2021.
8. T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı. Türkiye Biyokütle Enerjisi Potansiyeli Atlası. <http://bepa.yegm.gov.tr>. Erişim tarihi Mayıs 8, 2020.
9. Türkiye İstatistik Kurumu. Bitkisel Üretim İstatistikleri: Zeytin. <https://biruni.tuik.gov.tr/medas/?kn=92&locale=tr>. Erişim tarihi Mayıs 8, 2020.
10. Akpulat O., Varol M., Atımtay A. T., Effect of freeboard extension on co-combustion of coal and olive cake in a fluidized bed combustor, *Bioresour. Technol.*, 101 (15), 6177–6184, 2010.
11. Varol M., Atımtay A. T., Effect of biomass-sulfur interaction on ash composition and agglomeration for the co-combustion of high-sulfur lignite coals and olive cake in a circulating fluidized bed combustor, *Bioresour. Technol.*, 198, 325–331, 2015.
12. Basu P., *Combustion and Gasification in Fluidized Beds*, Taylor & Francis, Boca Raton, FL, A.B.D., 2006.
13. Werther J., Saenger M., Hartge E.-U., Ogada T., Siagi Z., Combustion of agricultural residues, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 26 (1), 1–27, 2000.
14. Singh A., Sharma V., Mittal S., Pandey G., Mudgal D., Gupta P., An overview of problems and solutions for components subjected to fireside of boilers, *International Journal of Industrial Chemistry*. 9, 1–15, 2018.
15. Khan A. A., De Jong W., Jansens P. J., Spliethoff H., Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies, *Fuel Process. Technol.*, 90 (1), 21–50, 2009.
16. Situmorang Y. A., Zhao Z., Yoshida A., Abudula A., Guan G., Small-scale biomass gasification systems for power generation (<200 kW class): A review, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 117, 109486, 2020.
17. Yu C., Qin J., Nie H., Fang M., Luo Z., Experimental research on agglomeration in straw-fired fluidized beds, *Appl. Energy*, 88 (12), 4534–4543, 2011.
18. Arvelakis S., Vourliotis P., Kakaras E., Koukios E. G., Effect of leaching on the ash behavior of wheat straw and olive residue during fluidized bed combustion, *Biomass Bioenergy*, 20, 459–470, 2001.
19. Hupa M, Ash-related issues in fluidized-bed combustion of biomasses: Recent research Highlights, *Energy Fuels*, 26 (1), 4–14, 2012.
20. Scala F, Particle agglomeration during fluidized bed combustion: Mechanisms, early detection and possible countermeasures, *Fuel Process. Technol.*, 171, 31–38, 2018.
21. Bhui B., Vairakannu P., Prospects and issues of integration of co-combustion of solid fuels (coal and biomass) in chemical looping technology, *J. Environ. Manage.*, 231, 1241–1256, 2019.
22. Akram M., Tan C. K., Garwood D. R., Fisher M., Gent D. R., Kaye W. G., Co-firing of pressed sugar beet pulp with coal in a laboratory-scale fluidised bed combustor, *Appl. Energy*, 139, 1–8, 2015.
23. Lundholm K., Nordin A., Marcus O., Bostro D., Reduced bed agglomeration by co-combustion biomass with peat fuels in a fluidized bed, *Energy Fuels*, 19, 2273–2278, 2005.
24. Duan F., Chyang C.-S., Zhang L., Yin S.-F., Bed agglomeration characteristics of rice straw combustion in a vortexing fluidized-bed combustor, *Bioresour. Technol.*, 183, 195–202, 2015.
25. Solimene R., Cammarota A., Chirone R., Leoni P., Rossi N., Salatino P., Combustion of lignin-rich residues with coal in a pilot-scale bubbling fluidized bed reactor, *Powder Technol.*, 316, 718–724, 2017.
26. Varol M., Atımtay A. T., Combustion of olive cake and coal in a bubbling fluidized bed with secondary air injection, *Fuel*, 86 (10–11), 1430–1438, 2007.

27. Atımtay A. T., Varol M., Investigation of co-combustion of coal and olive cake in a bubbling fluidized bed with secondary air injection, *Fuel*, 88 (6), 1000–1008, 2009.
28. Varol M., Atımtay A. T., Olgun H., Atakül H., Emission characteristics of co-combustion of a low calorie and high sulfur–lignite coal and woodchips in a circulating fluidized bed combustor: Part 1. Effect of excess air ratio, *Fuel*, 117, 792–800, 2014.
29. Varol M., Atımtay A. T., Olgun H., Emission characteristics of co-combustion of a low calorie and high-sulfur-lignite coal and woodchips in a circulating fluidized bed combustor: Part 2. Effect of secondary air and its location, *Fuel*, 130, 1–9, 2014.
30. Montes A., Hamidi M., Briens C., Berruti F., Tran H., Xu C., Study on the critical amount of liquid for bed material agglomeration in a bubbling fluidized bed, *Powder Technol.*, 284, 437–442, 2015.
31. Çelikler C., Varol M., Investigation of control methods for agglomeration and slagging during combustion of olive cake in a bubbling fluidized bed combustor, *Journal of Cleaner Production*, 320, 128841, 2021.
32. Varol M., Symonds R., Anthony E. J., Lu D., Jia L., Tan Y., Emissions from co-firing lignite and biomass in an oxy-fired CFBC, *Fuel Process. Technol.*, 173, 126–133, 2018.
33. Xiaoyu J., Rushan B., Pei C., Wenbo G., Reed black liquor combustion in fluidized bed for direct causticization with limestone as bed material, *Energy Fuels*, 30, 5791–5798, 2016.
34. Llorente M. J. F., Cuadrado R. E., Laplaza J. M. M., García J. E. C., Combustion in bubbling fluidised bed with bed material of limestone to reduce the biomass ash agglomeration and sintering, *Fuel*, 85, 2081–2092, 2006.
35. Lee H. K., Jeon S.-M., Lee B. Y., Kim H.-K., Use of circulating fluidized bed combustion bottom ash as a secondary activator in high-volume slag cement, *Construction and Building Materials*, 234, 117240, 2020.
36. Ondrasek G., Kranjčec F., Filipović L., Filipović V., Kovačić M. B., Badovinac I. J., Peter R., Petravić M., Macan J., Rengel Z., Biomass bottom ash & dolomite similarly ameliorate an acidic low-nutrient soil, improve phytonutrition and growth, but increase Cd accumulation in radish, *Science of The Total Environment*, 753, 141902, 2021.
37. Ren Q., Li L., Co-combustion of agricultural straw with municipal sewage sludge in a fluidized bed: Role of phosphorus in potassium behavior, *Energy Fuels*, 29 (7), 4321–4327, 2015.
38. Ma X., Li F., Ma M., Fang Y., Investigation on blended ash fusibility characteristics of biomass and coal with high silica–alumina, *Energy Fuels*, 31 (8), 7941–7951, 2017.
39. Kassman H., Broström M., Berg M., Åmand L.-E., Measures to reduce chlorine in deposits: Application in a large-scale circulating fluidised bed boiler firing biomass, *Fuel*, 90 (4), 1325–1334, 2011.
40. Masnadi M. S., Grace J. R., Bi X. T., Lim C. J., Ellis N., From fossil fuels towards renewables: Inhibitory and catalytic effects on carbon thermochemical conversion during co-gasification of biomass with fossil fuels, *Appl. Energy*, 140, 196–209, 2015.
41. Steenari B. M., Lundberg A., Pettersson H., Wilewska-Bien M., Andersson D., Investigation of ash sintering during combustion of agricultural residues and the effect of additives, *Energy Fuels*, 23 (11), 5655–5662, 2009.
42. Aho M., Silvennoinen J., Preventing chlorine deposition on heat transfer surfaces with aluminium-silicon rich biomass residue and additive, *Fuel*, 83 (10), 1299–1305, 2004.
43. Öhman M., Nordin A., The role of kaolin in prevention of bed agglomeration during fluidised bed combustion of biomass fuels, *Energy Fuels*, 14 (3), 618–624, 2000.
44. Roberts L. J., Mason P. E., Jones J. M., Gale W. F., Williams A., Hunt A., Ashman J., The impact of aluminosilicate-based additives upon the sintering and melting behaviour of biomass ash, *Biomass Bioenergy*, 127, 105284, 2019.
45. Shao Y., Wang J., Preto F., Zhu J., Xu C, Ash deposition in biomass combustion or co-firing for power/heat generation, *Energies*, 5 (12), 5171–5189, 2012.
46. Baxter L. L., Miles T. R., Miles Jr. T. R., Jenkins B. M., Milne T., Dayton D., Bryers R. W., Oden L. L., The behavior of inorganic material in biomass-fired power boilers: field and laboratory experiences, *Fuel Process. Technol.*, 54 (1–3), 47–78, 1998.
47. Valmari T., Lind T. M., Kauppinen E. I., Sfiris G., Nilsson K., Maenhaut W., Field study on ash behavior during circulating fluidized-bed combustion of biomass. 1. ash formation, *Energy Fuels*, 13, 379–389, 1999.
48. Lind T., Valmari T., Kauppinen E., Nilsson K., Sfiris G., Maenhaut W., Ash formation mechanisms during combustion of wood in circulating fluidized beds, *Proc. Combust. Inst.*, 28, 2287–2295, 2000.

