

ÇAYIRHAN LİNYİTLERİNİN YANMA ETKİNLİKLERİ VE TANE BOYUNUN ETKİSİ

COMBUSTION CHARACTERISTICS OF ÇAYIRHAN LIGNITE AND EFFECT OF PARTICLE SIZE

Cahit HİÇYILMAZ, K. Eşber ÖZBAŞ, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Maden Müh. Böl., 06531 Ankara, Türkiye
M. Verşan KÖK, Özgen KARACAN, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Petrol ve Doğalgaz Müh. Böl., 06531 Ankara, Türkiye

ÖZET

Bu araştırmada, tane boyunun Çayırhan kömür numunesinin yanma etkinliklerine etkisi araştırılmıştır. Termogravimetri ve türevsel taramalı termogravimetri (TG/DTG) deneyleri oniki farklı boyut fraksiyonundaki Çayırhan kömür numunesi ile yapılmıştır. Termogravimetri deneyleri hava ortamında oda sıcaklığından 900°C'ye kadar gerçekleştirilmiştir. Türevsel termogravimetrik veriler, birinci derece reaksiyon varsayılarak Arrhenius tipi reaksiyon modeli kullanılarak analiz edilmiş ve örneklerin kinetik parametreleri belirlenmiştir. Termogravimetrik verilerin kinetik analizinden elde edilen sonuçlar, tane boyunun küçülmesiyle aktivasyon enerjisinin arttığını göstermiştir.

ABSTRACT

In this research effect of particle size on the combustion properties of Çayırhan coal sample was studied. Non-isothermal thermogravimetry and derivative thermogravimetry (TG/DTG) experiments were carried out for twelve different size fractions of the Çayırhan coal sample. Thermogravimetry experiments were performed from ambient to 900°C in air atmosphere. Differential thermogravimetric data were analysed using an Arrhenius type reaction model assuming a first-order reaction, and kinetic parameters of the samples were determined. The results of the kinetic analysis of thermogravimetric data showed that activation energy increased as the particle size decreased.

1. GİRİŞ

Kömür fiziksel olarak heterojen, kimyasal olarak kompleks organik ve inorganik yapıya sahip bir maddedir, ve ısı işlem karşısında fiziko-kimyasal bir değişime uğrar. Kömürlerin yanma etkinliklerinin belirlenmesi ve kinetik analizlerinin yapılmasının endüstride büyük faydalar sağlayacağı açıktır. Kömürün ısı ve zamana bağlı ağırlık değişimiyle belirlenen yanma etkinlikleri kömürün yapısına, tane boyuna ve porozitesine bağlıdır.

Yanma etkinliklerinin ve termal analizlerin yapılmasında en çok Termogravimetri (TG), Türevsel Termogravimetri (DTG) ve Türevsel Taramalı Kalorimetri (DSC) yöntemleri kullanılmaktadır.

Gold (1980), kömürün plastisite bölgesinde ortaya çıkan uçucu madde ile ekzotermik reaksiyon oluşumunu göstermiş, ısı ve ekzotermik pik şiddetinin ısıtma hızı, numune miktarı ve tane boyutundan etkilendiği sonucuna varmıştır.

Morgan ve arkadaşları (1986) da yanma profillerinin kömürün yapısına ve tane boyuna bağlı olduğunu göstermiştir. Morris (1993) ise piroliz çalışmalarını oda sıcaklığı ile 900°C arasında değişik tane boyundaki numunelerde yapmış, tane boyunun ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak oluşan hidrojen, karbon monoksit ve metan için empirik bir bağlantı formülize etmiştir. Jayaweera ve arkadaşları (1989) düşük kaliteli bütümlü kömürün termal analizinde tane boyunun etkisini incelemişler ve numunenin hazırlanmasında eleme yönteminin önemini vurgulamışlardır. Shah ve arkadaşları (1994) da tane boyunun önemini araştırmışlar ve ince tanelerde tutuşma sıcaklığının düştüğünü gözlemişlerdir. Son olarak Morris (1990) hidrojen ve metan randımanını tane boyu ve nihai sıcaklık ile, karbon monoksit ve karbon dioksit randımanını da belirlenen sıcaklıkta tane boyu ile ilişkilendirmiştir.

Bu araştırma tane boyunun Çayırhan kömürünün yanma özelliklerine etkisini incelemek amacıyla yapılmıştır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada Çayırhan kömür numunesi kullanılmıştır. -10 meş'e (-1651 mikron) kırılan numune ASTM standartlarına göre hazırlanmıştır (Çizelge 1) Numunelerin kısa analizleri TG/DTG cihazıyla yapılmıştır (Çizelge 2)

Deneyler sırasında numunelerin kalori tayinleri için Parr 1261 bomba kalorimetresi, karbon-hidrojen-nitrojen-kükürt tayinleri için Eager 200 elementel analiz cihazı, ve termogravimetrik çalışmalarla yanma ve kinetik özelliklerinin belirlenmesi için ise Polymer Lab. PL-TGA 1500 cihazı kullanılmıştır

TG/DTG deneylerinde yaklaşık 10 mg numune kullanılmış ve bütün deneyler 5 ml/dak Tık hava akımında 10°C/dak.lık lineer ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 900°C'a kadar yapılmıştır. Cihaz deneyler öncesi indium ile kalibre edilmiştir. Deneyler ikişer kez yapılarak tekrarlanabilirlikleri kanıtlanmıştır

Çizelge 1. Çayırhan kömür numunesinin tane boyu dağılımı.

tane boyu (meş)	tane boyu (mikron)	ağırlık (<%)	toplam ağırlık (% elek üstü)	toplam ağırlık (% elek altı)
-10+14	-1651+1168	20.19	20.19	79.81
-14+20	-1168+833	17.95	38.14	61.83
-20+28	-833+589	13.29	51.43	48.57
-28+35	-589+417	10.47	61.90	38.10
-35+48	-417+295	8.45	70.35	29.65
-48+65	-295+208	8.59	78.94	21.06
-65+100	-208+147	5.07	84.01	15.99
-100+150	-147+104	4.90	88.91	11.09
-150+200	-104+74	4.68	93.59	6.41
-200+270	-74+52	4.67	98.26	1.74
-270+400	-52+37	1.22	99.48	0.52
-400	-37	0.52	-	-

Çizelge 2. Çayırhan kömür numunesinin termogravimetrik kısa analiz sonuçları.

tane boyu (meş)	nem (%)	uçucu madde (%)	sabit karbon (%)	kül (%)	kalori değeri (kJ/g)
-10+14	6.34	9.32	63.41	23.90	15.78
-14+20	5.16	11.71	65.53	17.60	18.13
-20+28	5.00	10.65	55.51	28.84	18.79
-28+35	5.32	10.95	59.71	24.02	18.75
-35+48	5.58	10.21	60.05	24.16	18.72
-48+65	5.53	12.64	57.18	24.65	18.67
-65+100	5.80	10.98	57.93	25.29	18.62
-100+150	5.71	11.28	54.88	28.13	18.07
-150+200	4.93	9.05	49.57	36.45	15.18
-200+270	5.55	10.50	55.63	28.32	17.64
-270+400	5.02	11.17	50.65	33.16	16.65
-400	4.68	10.25	47.48	37.59	14.98

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Teorik olarak bir yakıtın yanmaya başlaması oksijenin yakıt ile temasından sonra olur. Ancak oluşan reaksiyon yakıtın yapısı, sıcaklığın ve oksijenin miktarı ile düzenlenmektedir. 200-350°C arasında kömür, fenolik yapıların bozulması, karboksil ve karbonil grupların oksitlenmesiyle suyunu kaybetmeye başlar. 350°C civarında karbondioksitin ve hidrojenin çıkışıyla birincil karbonizasyon başlar. Sıcaklığın artmasıyla da metan ve diğer düşük karbonlu alifatikler, hidrojen, karbonmonoksit ve alkil aromatiklerle ortaya çıkarlar.

Çayırhan kömür numunesinin değişik boyut fraksiyonları, bünyesindeki mineral miktarının değişkenliğinden dolayı, bomba kalorimetresinde yapılan kalori ölçümlerinde

küçük farklılıklar göstermişlerdir. Bu fraksiyonların karbon, hidrojen, nitrojen ve kükürt miktarlarında da bazı farklılıklar gözlenmiştir (Çizelge 3).

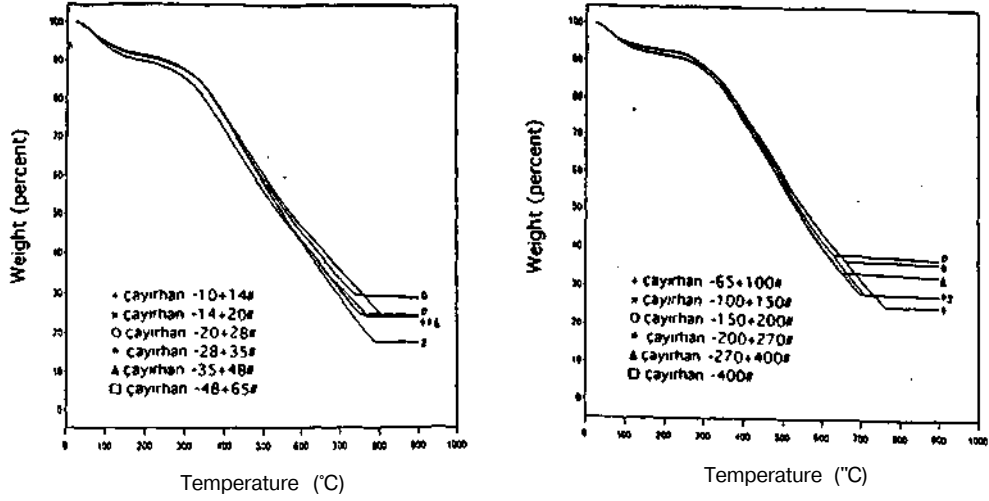
Tane boyunun etkisinin araştırıldığı Çayırhan kömür numunesinin yanma profilleri Şekil 1'de görülmektedir. Termogramlardan fraksiyonların nihai yanma ve pik sıcaklıklarının ve kül miktarlarının küçük farklılıklar gösterdiği ortaya çıkmaktadır. Bu ise numunelerin bünyesindeki mineral miktarlarının değişkenliğinden kaynaklanmaktadır. Asıl dikkate alınması gereken nokta ise ağırlık kaybının maksimum olduğu pik sıcaklıklarıdır. Tane boyu küçüldükçe pik sıcaklıkları artmaktadır. Tane boyu küçüldükçe artan birim yüzey alanı tutuşmanın daha çabuk olmasını sağlamaktadır. Oksidasyonun tamamlandığı nihai yanma sıcaklıklarında da tane boyuna göre bir değişim gözlenmiştir. Tane boyu küçüldükçe nihai yanma sıcaklığı düşmekte ancak Çizelge 4'de de görüldüğü gibi kül miktarı artmaktadır.

Çizelge 3. Çayırhan kömür numunesinin elementel analiz sonuçları.

Tane boyu (meş)	karbon (%)	hidrojen (%)	nitrojen (%)	kükürt (%)
-10+14	50.773	4.758	1.813	6.215
-14+20	40.109	3.602	1.342	6.572
-20+28	43.978	4.318	1.478	8.576
-28+35	43.908	4.043	1.446	7.639
-35+48	45.205	4.075	1.830	6.524
-48+65	53.138	4.217	2.150	6.528
-65+100	55.841	6.597	2.236	6.258
-100+150	46.514	4.004	1.829	6.472
-150+200	40.224	3.644	1.276	6.405
-200+270	43.937	3.952	1.462	6.877
-270+400	40.070	3.723	1.338	7.194
-400	26.235	3.384	3.191	7.529

Çizelge 4. Çayırhan kömür numunesinin termal özellikleri.

Tane boyu (meş)	pik sıcaklığı (°C)	nihai yanma sıcaklığı (°C)	yandıktan sonra kalan (%)
-10+14	398	770	23.90
-14+20	405	765	17.60
-20+28	406	760	28.84
-28+35	410	755	24.02
-35+48	410	750	24.16
-48+65	412	750	24.65
-65+100	421	740	25.29
-100+150	435	710	28.13
-150+200	440	690	36.45
200+270	419	680	28.32
-270+400	419	650	33.16
-400	433	620	37.59



Şekil I. Çayırhan kömür numunesinin farklı boyut fraksiyonlarının thermogramları.

3.1. Kinetik Analiz

Kömür içindeki kompleks yapıların ve bunların karmaşık reaksiyonlarının sebebiyle kömürün yanma etkinliğinin kinetik çalışmaları oldukça karmaşıktır. TG/DTG kinetik verilerinin analizi ile öngörülen modelin, değişim sabitine, kül miktarına, reaksiyon sabitine ve sıcaklığa bağlı olduğu ortaya çıkmıştır. Bu metodun TG/DTG termogramlarına uygulanması kolay ve hızlıdır. Arrhenius tipi kinetik modelin eşitliği aşağıdaki gibidir (Kök, 1993);

$$dw/dt = kw^n \quad [1]$$

$$k = A_r \exp(-E/RT) \quad [2]$$

Birinci derece kinetik model olduğunu düşünürsek, $n = 1$ ve

$$dw/dt = A_r \exp(-E/RT)w \quad [3]$$

$$(dw/dt)(1/w) = A_r \exp(-E/RT) \quad [4]$$

Eşitliğin her iki tarafında logaritmasını alarak,

$$\log[(dw/dt)(1/w)] = \log A_r - E/(2.303RT) \quad [5]$$

eşitliği bulunur. Burada dw/dt ağırlık değişim oranı, A_r Arrhenius sabiti, E aktivasyon enerjisi, T sıcaklık ve n ise reaksiyon derecesidir. $\log[(dw/dt)(1/w)]$ değerleri $1/T$ değerlerine karşılık çizildiğinde eğimi $E/2.303R$ olan düz bir doğru elde edilir. Grafiğin Y eksenini kestiği noktadan da Arrhenius sabiti bulunur. Çizelge 5 Çayırhan numunesinin farklı boyut fraksiyonlarının Arrhenius sabitleri ve aktivasyon enerjileri göstermektedir. Görüldüğü gibi tane boyu küçüldükçe aktivasyon enerjisi artmaktadır. Diğer bir deyişle tanelerin tutuşması için daha fazla enerji gerekmektedir.

Çizelge 5 Çayırhan komur numunesinin farklı boyut fraksiyonlarının kinetik özellikleri

tane boyu (meş)	aktivasyon enerjisi (kJ/mol)	Arrhenius sabiti (1/dakika)
-10+14	9 03	0 101
-14+20	9 48	0 108
-20+28	9 98	0 113
-28+35	11 81	0 163
-35+48	10 65	0 089
-48+65	12 21	0 176
-65+100	10 69	0 132
-100+150	11 14	0 154
-150+200	12 36	0 177
200+270	11 65	0 174
-270+400	13 16	0 229
-400	14 18	0 261

4. SONUÇ

Çayırhan komur numunesinin yanma etkinliklerine tane boyunun etkisinin araştırıldığı çalışmadan elde edilen sonuçlara göre, değişik boyutlardaki Çayırhan komur numunesinin kalori değerleri fraksiyonlardaki mineral miktarlarının değişimine paralel olarak farklılıklar göstermiştir. Tane boyu küçüldükçe kül miktarları ve pik sıcaklıkları artmakta, nihai yanma sıcaklığı düşmektedir. Buna bağlı olarak aktivasyon enerjisi artmaktadır.

5. KAYNAKLAR

Gold, P. I. (1980), Thermal Analysis of Exothermic Processes in Coal Pyrolysis, *Thermochimica Acta*, 42, 135-142

Jayaweera, S. A. A., Moss, J. M., ve Thwaites, M. W. (1989), The Effect of Particle Size on the Combustion of Weardale Coal, *Thermochimica Acta*, 152, 215-225

Kök, M. V. (1993), Use of Thermal Equipment to Evaluate Crude Oils, *Thermochimica Acta*, 214, 315-324

Morgan, P. A., Robertson, S. D., ve Unsworth, J. F. (1986), Combustion Studies by Thermogravimetric Analysis I Coal Oxidation, *Fuel*, 65, 1546-1551

Morris, R. M. (1990), Effect of Particle Size and Temperature on Volatiles Produced from Coal by Slow Pyrolysis, *Fuel*, 69, 776-779

Morris, R. M. (1993), Effect of Particle Size and Temperature on Evolution Rate of Volatiles from Coal, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 27, 97-107

Shah, M. R., Raza, M. Z., ve Ahmed, N. (1994), Characterization of Lakhra Coal by Tg/Dtg, *Fuel Science and Technology Int'l*, 12(1), 85-95