

TUNÇBİLEK KÖMÜRÜNÜN YANMA KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

Uğur Özveren^{1,a} ve Z. Sibel Özdoğan²

1. Marmara Üniversitesi, Kimya Mühendisliği, İstanbul, Türkiye

2. Marmara Üniversitesi, Makine Mühendisliği, İstanbul, Türkiye

a. Dr. Uğur Özveren (ugur.ozveren@marmara.edu.tr)

ÖZET: Bu çalışmada, Tunçbilek kömürünün hava atmosferi altında kütle spektrometresi ve termal analiz cihazı kullanılarak yanma davranışını araştırıldı. Ayrıca, Coats-Redfern yöntemi kullanılarak yanma kinetiği incelendi. Yanma deneyleri, hava atmosferi (35 mL/dak) altında ve 40°C/dak ısılma hızında; termal analiz cihazı ve kütle spektrometresi kullanılarak gerçekleştirildi. Termal analiz ve kütle spektrometresinden elde edilen sonuçlar incelenerek; Coats-Redfern yöntemi için kinetik parametrelerin belirlenmesinde kullanılacak sıcaklık aralığı seçildi. Kinetik hesaplamalar kullanılarak Tunçbilek kömürünün yanmasına ait aktivasyon enerjisi 70.461 kJ/mol ve korelasyon katsayısı (R^2) ise 0.975 olarak bulundu.

Anahtar Kelimeler: Kömür, Yanma, Termal Analiz, Kinetik, Coats-Redfern

1. GİRİŞ

Kömür, dünyadaki enerji üretiminde önemli bir paya sahiptir. Ülkemizde fosil yakıtlar içerisinde, enerji üretiminde, en büyük pay doğal gazdan sonra kömlere aittir. Bu nedenle, Türkiye'deki kömür rezervlerinin değerlendirilmesi ve uygun kömür yakma teknolojilerinin geliştirilmesi için araştırmacılar uzun yıllardır çalışmaktadır. Kömürden enerji üretimi yaygın olarak yakma yoluyla sağlanmaktadır. Kömürlerin verimli yapılması, günümüz enerji teknolojilerinin en büyük sorunlarından biridir. Yakma sistemlerinin modellenmesi için kömürlerin yanma davranışlarının ve yanma kinetiklerinin incelenmesi gerekmektedir.

Termogravimetrik analiz yöntemi kömürlerin yanma davranışını ve kinetiğini incelememizi sağlayan basit ve ucuz bir tekniktir. Tüm dünyada geçmişten bugüne yaygın olarak kullanılmaktadır ve literatürde bu yöntemle yapılan çalışmalar mevcuttur.(Cumming, 1989; Morgan ve

ark. 1986; Pan ve ark. 1991; Norton, 1993; Su ve ark., 2001; Gil ve ark., 2010; Tostgaard ve ark., 2010)

Literatürde; Türk linyitlerinin termal analizi ile ilgili çalışmalar bulunmaktadır fakat yanma kinetiklerinin kütle spektrometresi ile birlikte incelenmesi konusunda yeterli yayın bulunmamaktadır. (Selçuk ve Yüzbaşı, 2011; Haykıri-Açma ve Yaman, 2008)

Bu çalışmada; Tunçbilek kömürünün hava atmosferi altında yanma davranışını termal analiz ve kütle spektrometresi kullanılarak araştırıldı. Kütle spektrometresi ve termal analiz sonuçları kullanılarak; kinetik verilerler için sıcaklık aralıkları belirlendi. Sıcaklık aralıkları, Coats-Redfern yönteminde kinetik verilerin bulunmasında kullanılmıştır.

2. TEORİK VE DENEYSEL ÇALIŞMA

2.1. Deneysel Çalışma

Bu çalışmada, Tunçbilek kömürüne ait örnekler, bıçaklı bir öğütücü kullanılarak

250 μ ve 250 μ altı parçacık boyutuna düşürülmüştür. Kömür örneklerinin kısa analizleri, LECO TGA 701 Termogravimetrik Analiz Cihazı kullanılarak ASTM D 5142-04 standart test metoduna göre gerçekleştirılmıştır. Kısa analiz sonuçları Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1: Tunçbilek kömürüünün kısa analiz sonuçları

Kısa Analiz, kuru temelde (%)	
Kül	44.75
Uçucu Madde	28.03
Sabit Karbon	27.21

Elementel analizi LECO Truspec CHN-S Elementel Analiz cihazı kullanılarak yapılmıştır. Karbon (C), hidrojen (H) ve azot (N) içerikleri ASTM D 5373-02 standart test metoduna göre, "küükürt (S) içeriği ise ASTM D 4239-05 standart test metoduna göre bulunmuştur. Elementel analiz sonuçları Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2: Tunçbilek kömürüünün elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz, kuru temelde (%)	
C	41.48
H	2.81
S	2.80
N	1.54
O	6.63
Kül	44.75

Tunçbilek kömürünen yanma davranışına ait termogravimetrik analizi Netzsch STA 409 Termal analiz cihazı ile birlikte eş zamanlı olarak Aëlos QMS kütle spektrometresi kullanılarak incelendi. Her

deneyde 10.0±1.0 mg ağırlığında numune kullanıldı.

2.2. Kinetik Analiz

Tunçbilek kömürünen termogravimetrik analiz sonucu elde edilen verilerin kinetik modellemesi ve yanma özelliklerinin belirlenmesi için Coats-Redfern metodu kullanılmıştır. Coats-Redfern yöntemi, izotermal olmayan termogravimetrik analiz yöntemleri arasında, kömürün termal parçalanma davranışının incelenmesinde; en çok kullanılan kinetik yöntemlerden biridir

Coats-Redfern eşitliği birinci derece reaksiyonlar için aşağıdaki denklemde;

verilmiştir. Bu denklemde;

α : Dönüşüm oranı

k_0 : Pre-eksponansiyel faktör

E_a : Aktivasyon enerjisi

T : Sıcaklık

R : Gaz sabiti

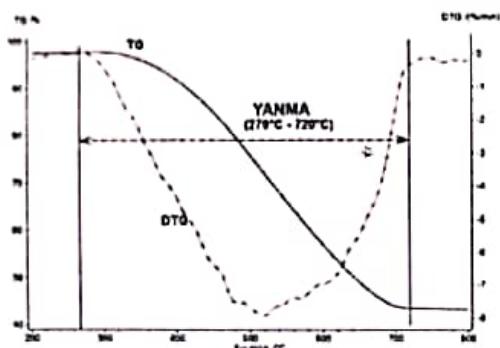
β : Doğrusal ısıtma hızı

olarak tanımlanmıştır. Coats-Redfern denkleminde; $\ln(-\ln(1-\alpha)/T^2)$ değerine karşılık $1/T$ grafisinin eğimi kullanılarak aktivasyon enerjisi belirlenmektedir.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1 Termal Analiz

Termal analiz sonuçları kullanılarak Tunçbilek kömürünen yanması tek kademeyle incelendi. Sıcaklığa bağlı olarak TG ve DTG eğrilerinin değişimi şekil 1'de verildi.

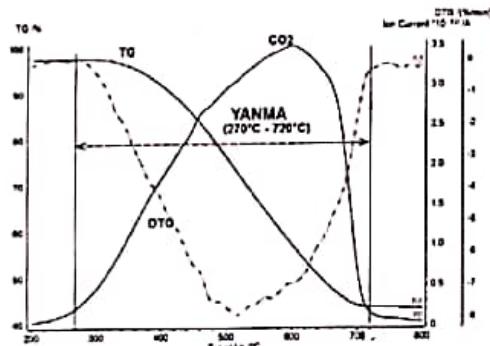


Şekil 1: Tunçbilek kömürüünün 40°C/dak ısıtma hızında hava atmosferi altında termal analizi

Tunçbilek kömüründe ait numunenin TG-DTG sonuçlarına göre; 40°C/dak ısıtma hızı için 270°C- 590°C arasında yanması sonucu %54.07 kütte kaybı gerçekleşti. Kütte kaybı 270°C'de başlayarak 519°C'de maksimum değere ulaştı. 720°C'de kütte kaybı sona ermesece bağlı olarak yanma tamamlandı.

3.2 Kütte Spektrometresi

Yanma reaksiyonlarının temel ürünü CO₂ gazıdır. Bu çalışmada, Tunçbilek kömürünin yanması sırasında açığa çıkan CO₂ gazı, termal analiz cihazı ile eş zamanlı olarak çalıştırılan kütte spektrometresi cihazı kullanılarak saptandı. Sıcaklığa bağlı olarak CO₂ emisyon çıkış eğrisinin değişimi Şekil 2'de verildi.



Şekil 2: TG-DTG ve CO₂'ye ait MS eğrilerinin sıcaklıkla değişimi

Şekil 2'de görüldüğü gibi, CO₂ gazının çıkış miktarı sıcaklığa bağlı olarak artmaktadır ve 599°C'de maksimum değerine ulaşmaktadır. Bu sıcaklık değerinden sonra CO₂ çıkışları; hızlı bir şekilde azalmaktadır ve 720°C'den sonra görülmemektedir.

3.3 Kinetik

Bu çalışmada, kütte kaybı başlangıç sıcaklığı ile bitiş sıcaklığı kullanılarak doğrusal eğim sıcaklıklarını bulundu. 270°C ve 720°C için doğrusal eğim sıcaklıklarının başlangıç ve bitiş sıcaklıklarını sırasıyla 394°C ve 661°C olarak saptandı. Birinci derece reaksiyonlar için Coats-Redfern denkleminde yer alan $\ln(-\ln(1-\alpha)/T^2)$ değerine karşılık I/T grafiği çizildiğinde; Tunçbilek kömürü için aktivasyon enerjisi 70.461 kJ/mol ve korelasyon katsayısı (R^2) ise 0.975 olarak bulundu.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, TÜBİTAK tarafından TÜBİTAK MAM-108G099 numaralı projeye desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- Coats, A.V., 1964. Redfern, J.P., Kinetic parameters from thermogravimetric data, *Nature*, 201, 68-69,
- Cumming, J. W., 1989. A DTG combustion study on anthracitic and other coal chars, *Thermochimica Acta*, 155, 151-161.
- Gil, M. V., Casal, D., Pevida, C., Pis, J. J. and Rubiera, F., 2010. Thermal behaviour and kinetics of coal/biomass blends during co-combustion, *Bioresource Technology*, 101, 5601-5608.
- Haykiri-Acma, H., Yaman, S., 2008. Effect of co-combustion on the burnout of lignite/biomass blends: A Turkish case study, *Waste Management*, 28, 2077-2084.
- Morgan, P. A., Robertson, S. D. and Unsworth, J. F., 1986. Combustion studies by thermogravimetric analysis: I. Coal oxidation, *Fuel*, 65, 1546-1551.
- Norton, G. A., 1993. A review of the derivative thermogravimetric technique (burning profile) for

fuel combustion studies. *Thermochimica Acta*, 214, 171-182.

Pan, W.P., Gan, Y. and Serageldin, M. A., 1991. A study of thermal analytical values for coal blends burned in an air atmosphere, *Thermochimica Acta*, 180, 203-217.

Selçuk, N., Yüzbaşı, N.S., 2011. Combustion behaviour of Turkish lignite in O₂/N₂ and O₂/CO₂ mixtures by using TGA-FTIR, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 90, 133-139.

Su, S., Pohl, J. H., Holcombe, D. and Hart, J. A., 2001. Techniques to determine ignition, flame stability and burnout of blended coals in p.f. power station boilers, *Progress in Energy and Combustion Science*, 27, 75-98.

Toftegaard, M. B., Brix, J., Jensen, P. A., Glarborg, P. and Jensen, A. D., 2010. Oxy-fuel combustion of solid fuels, *Progress in Energy and Combustion Science*, 36, 581-625.

Vamvaka, D., Kakaras, E., Kastanaki, E. and Grammelis, P., Pyrolysis characteristics and kinetics of biomass residuals mixtures with lignite, *Fuel*, 82, 1949-1960.

TAVUK GÜBRESİNİN GAZLAŞTIRILMASININ KİNETİK AÇIDAN İNCELENMESİ

Uğur Özveren^{1,a} ve Z. Sibel Özdoğan²

1. Marmara Üniversitesi, Kimya Mühendisliği, İstanbul, Türkiye

2. Marmara Üniversitesi, Makine Mühendisliği, İstanbul, Türkiye

a. Dr. Uğur Özveren (ugur.ozveren@marmara.edu.tr)

ÖZET: Enerji tüketimin artması ve çevre kirliliği, sürdürülebilir kalkınma için yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmeyi zorunlu kılmaktadır. Hayvanların dışkıları tarih boyunca enerji kaynağı olarak kullanılmıştır. Geçtiğimiz yüzyılda kümes hayvancılığının gelişmesi ve buna bağlı olarak gübre miktarlarındaki artış; çevre problemlerini gündeme getirmiştir. Hayvan atıkları uygun teknolojiler ve yöntemler kullanılarak enerjiye dönüştürüldüğünde, çevreye zararı az, yenilenebilir ve güvenli bir enerji kaynağıdır. Bu araştırma kapsamında, su buharı + Argon atmosferi altında tavuk gübresinin termal analiz cihazı kullanılarak gazlaştırılmasının kinetiği Coats-Redfern yöntemi ile incelendi. Tavuk gübresinin termogravimetrik analizi; buhar ve argon (20% buhar + 80% argon) atmosferi altında Netzsch STA 449 termal analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. Her deneyde 10.0 ± 1.0 mg ağırlığında numune kullanıldı. Coats-Redfern yöntemi kullanılarak tavuk gübresinin gazlaştırılması kinetik açıdan üç bölgede incelendi. Bölgeler belirlenirken TG ve DTG değişim grafikleri kullanıldı. Birinci ve ikinci bölge sırasıyla birincil ve ikincil piroliz olarak belirlenirken üçüncü bölge gazlaştırma adımı olarak saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Tavuk Gübresi, Gazlaştırma, Termal Analiz, Kinetik, Coats-Redfern

1. GİRİŞ

Hayvan atıkları, uygun yakıt teknolojileri kullanılarak enerjiye dönüştürüldüğünde, çevreye zararı az, yenilenebilir ve güvenli bir enerji kaynağıdır (Xianbin ve ark., 2010).

Kümes hayvanların dışkıları genellikler gübre üretiminde kullanılmaktadır. Ne yazık ki atıkların gübre üretiminde aşırı kullanılması ise çevre ve sağlık sorunlara yol açmaktadır (Font-Palma, 2012). Bu neden ile son yıllarda kümes hayvanlarının atıklarının termoliz yöntemi ile değerlendirilmesi için yapılan çalışmalar artmıştır (Font-Palma ve Martin, 2013; Yurdakul, 2016; Weiping ve Mingxin, 2012). Kümes hayvanlarının dışkılarının gazlaştırılmasının diğer termoliz

yöntemlerine göre daha çevreci bir yöntem olması ve üretilen gaz ürünün kolaylıkla kullanılması nedeniyle birçok araştırmacı kümes hayvanlarının dışıklarının gazlaştırılması üzerine çalışmaktadır (Font-Palma, 2012).

Bu çalışmada; tavuk gübresinin gazlaştırma atmosferi altında gazlaştırma davranışını termal analiz yöntemi kullanılarak araştırıldı. Termal analiz sonuçları kullanılarak; kinetik veri üretildi. Kinetik verilerin bulunmasında Coats-Redfern yöntemi kullanıldı.

2. TEORİK VE DENEYSEL ÇALIŞMA

2.1. Deneysel Çalışma

Bu çalışmada, tavuk gübresine ait örnekler, bıçaklı bir öğütücü kullanılarak 250 μ ve 250 μ altı parçacık boyutuna düşürülmüştür. Tavuk gübresi örneklerinin kısa analizleri, LECO TGA 701 Termogravimetrik Analiz Cihazı kullanılarak ASTM D 5142-04 standart test metoduna göre gerçekleştirilmiştir. Kısa analiz sonuçları Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1: Tavuk gübresinin kısa analiz sonuçları

Yakıt	Tavuk gübresi
Kısa Analiz, kuru temelde (%)	
Kül	36.12
Uçucu Madde	59.68
Sabit Karbon	4.20

Elementel analizi LECO Truspec CHN-S Elementel Analiz cihazı kullanılarak yapılmıştır. Karbon (C), hidrojen (H) ve azot (N) içerikleri ASTM D 5373-08 standart test metoduna göre, Oksijen (O) ASTM D 3176-09 standart test moduna göre, kül içeriği ASTM E 1755-01 standart test metoduna göre, kükürt (S) içeriği ise ASTM D 4239-12 standart test metoduna göre bulunmuştur. Elementel analiz sonuçları Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2: Tavuk gübresinin elementel analiz sonuçları

Elementel Analiz, kuru temelde (%)	
C	35.20
H	2.07
S	0.84
N	3.35
O	22.42
Kül	36.12

Tavuk gübresinin gazlaştırma davranışına ait termogravimetrik analiz; buhar ve argon (20% buhar + 80% argon) atmosferi altında Netzsch STA 449 termal analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. Her deneyde 10.0 ± 1.0 mg ağırlığında numune kullanıldı.

2.2. Kinetik Analiz

Tavuk gübresinin termogravimetrik analiz sonucu elde edilen verilerin kinetik modellenmesi ve gazlaşma özelliklerinin belirlenmesi için Coats-Redfern metodu kullanılmıştır. Coats-Redfern yöntemi, izotermal olmayan termogravimetrik analiz yöntemleri arasında, karbon kökenli katı yakıtların termal parçalanma davranışının incelenmesinde en çok kullanılan kinetik yöntemlerden biridir.

Coats-Redfern eşitliği birinci derece reaksiyonlar için aşağıdaki denklemde;

verilmiştir. Bu denklemde;

α : Dönüşüm oranı

k_0 : Pre-ekspansiyel faktör

E_a : Aktivasyon enerjisi

T : Sıcaklık

R : Gaz sabiti

β : Doğrusal ısıtma hızı

olarak tanımlanmıştır. Coats-Redfern denkleminde; $\ln(-\ln(1-\alpha)/T^2)$ değerine karşılık $1/T$ grafiğinin eğimi kullanılarak aktivasyon enerjisi belirlenmektedir.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1 Termal Analiz

Termal analiz sonucu kullanılarak tavuk gübresinin gazlaştırılması üç kademede incelendi. Sıcaklığa bağlı olarak TG ve DTG eğrilerinin değişimi şekil 1'de verildi.