

BAĞLAYICI OLARAK AMONYUM NİTROHUMAT İÇEREN LİNYİT BRİKETLERİNE ISIL İŞLEMİN ETKİSİ

EFFECTS OF HEAT TREATMENT ON LIGNITE BRIQUETTES CONTAIN AMMONIUM NITROHUMATE AS BINDER

1.Yrd.Doç.Dr.Mehmet YILDIRIM,Ç.O.,Müh.Mim.rak.,Maden Müh.Bölümü. 01330,
Balcalı,Adana

2.Prof.Dr.Gülhan ÖZBAYOĞLU,O.D.T.Ü.,Maden Müh.Bölümü, 06531. Ankara.

ÖZET

Bu çalışmada, Tunçbilek linyit tozlarından bağlayıcı olarak amonyum nitrohümat (a.n.h.) ilave edilerek elde edilen briketlerin ısıl işlem sonucu suya dayanıklılığı ve mekanik sağlamlıkları incelenmiştir).

Sabit briketleme koşullarında elde edilen briketler 45, 60, 75 ve 90 dakika sürelerde 125°C dan 175°C'a kadar laboratuvar tipi etüvde atmosferik ortamda ısıtıldı. Soğuma işlemi tamamlanan numuneler suya dayanım ve mekanik sağlamlık testlerine tabi tutuldular. Bu test sonuçlarından 165°C sıcaklıkta 60 dakika süre ile ısıtmanın yeterli olacağı görülmüştür.

Anahtar sözcükler: Amonyum nitrohümat / Bağlayıcı briketleme / Dekarboksilasyon

ABSTRACT

In this work, effects of heat treatment on the mechanical strength and water resistance of the briquettes that were produced from Tunçbilek lignite fines by the use of a.n.h. as the binder were studied.

The briquettes that were obtained at constant values of the briquetting parameters were heated at 125-175°C for 45, 60, 75 and 90 minutes in atmospheric conditions in a laboratory type oven. Changes in the water resistances and the mechanical strengths of the briquettes cooled were then determined by the tests. It was shown from the results that heating at 165°C for 60 minutes was satisfactory to produce the durable briquettes.

Keywords: Ammonium nitrohumate / Briquetting with binder / Decarboxylation

1. GİRİŞ

Toz kömürleiden üretilen ve katı yakıt olarak kullanılan briketin mekanik sağlamlığının yanında neme karşı dayanıklılığı da önemlidir. Neme karşı dayanıklı olmayan briketler gerek nakliyat gerekse depolama sırasında neme manız kaldığı takdirde dağılmakta ve kömür tanecikleri serbest hale gelebilmektedir. Uygulamada bu sorunun çözümü için üretici kuruluşlar pıesleme işlemi tamamlandıktan soma briketleri su geçirirmiyen naylon türü malzmeden yapılmış torbalara koymaktadır. Bu uygulama ile ürün nemden korunmakta ancak maliyet artmaktadır.

Briketlemede a.n.lı. bağlayıcı olarak sıkça kullanılmakta olan bir madde değildir. Ancak henüz araştırma amaçlı çalışmalarda kullanılmıştır. Amerika'da Pittsburgh Enerji Teknoloji Merkezinde yapılan bir çalışmada, Elbistan linyitine benzer özellikteki bir linyitden (leonardit) üretilen a.n.h., aynı linyitin belirli boyut dağılımında hazırlanmış numunelerinin peletlenmesinde kullanılmıştır ve yeterli sağlamlıkta peletlerin üretilebileceği görülmüştür (Wen, 1986). Bu çalışmada a.n.h. ile bağlayıcı briketlenen ince boyuttaki Tunçbilek linyitinden üretilen briketlerin ısı işlem ile neme dayanımlarındaki ve mekanik sağlamlıklarındaki değişimler incelenmiştir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal

Isıl işlem deneylerinde aynı fiziksel ve kimyasal özellikteki briket numunelerinin kullanılmasına özen gösterilmiştir. Bunun için de briketlenecek malzemenin tane boyut dağılımı (4.699/0), ağırlığı (30gr), bağlayıcı oranı (%5.00), presleme basıncı (1280 Kg/cm²) ve briketleme öncesi nem (% 10.50) sabit tutulmuştur. Presleme soması elde edilen briketler, çapı 45mm, yüksekliği yaklaşık 20 mm olan silindirik şekillidirler. Bu briket numunelerinin girdileri olan toz boyuttaki Tunçbilek linyitinin ve a.n.h.(bağlayıcı)'ın kimyasal analiz sonuçları çizelge 1, 2 ve 3' de görülmektedir.

2.2. Deneysel Çalışmalar

Isıl işlem deneyleri, iç boyutları 496/575/386 mm olan Heraeus Marka laboratuvar tipi etüvde yapılmıştır. Aynı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip malzemenin aynı briketleme şartlarında hazırlanmış briketler oda sıcaklığında etüve yerleştirildikten sonra etüv istenen sıcaklığa ayarlanmıştır. Etüv istenen sıcaklığa geldikten sonra belirlenen süre kadar numune ısıtılmıştır. Bu sürenin bitiminde ısıtma işlemine son verip, etüvün kapısı 1/4 oranında açık bırakılarak, soğutma işleminin yavaş olması için numune yaklaşık yarım saat etüvde bekletilmiştir. Soğutma işlemi tamamlanan numuneler etüvden alınarak neme ve axial yönde mekanik dayanımlarını belirlemek amacı ile testlere tabi tutulmuşlardır. Testlerde paralel numunelci kullanılmıştır.

Çizelge 1. Tunçblek toz linyitinin kısa analiz sonuçları

İçerik	Havada (V.)	Kurubazda(%)
Nem	10 50	.
Kul	20 96	23 51
Uçucu Madde	29 43	33 01
Sabit Karbon	38 76	43 48
Kükür (Toplam)	2 43	2 73
Alt Isıl Değer (Kcal/Kg)	4200	4620
Ust Isıl Değer (Kcal/kg)	4470	4850

Çizelge 2. Tunçblek toz linyitinin Elementer analizi

İçerik	Havada (V.)	Kurubazda(%)
Karbon	51 93	76 15
Hidrojen	3 95	5 97
Nitrojen	1 97	2 90
Oksijen	7 95	11 48
Toplam Kükür	2 39	3 50

Çizelge 3. Amonyum nitrokumat'ın elementer analizi

İçerik	Havada (V.)	Kurubazda(%)
Karbon	46 33	36 19
Hidrojen	4 02	4 88
Nitrojen	8 65	10 50
Oksijen	20 13	23 44
Toplam Kükür	1 56	2 12
Alt Isıl Değer (Kcal/kg)	3856	4650
Ust Isıl Değer (Kcal/kg)	4151	4849

Çizelge 4.45 dakika ısıl işlemin briketin suya ve basınca dayanımlarındaki etkilen

Kalite parametreleri	Isıtma Sıcaklıkları (°C)					
	125	135	145	155	165	175
Suda dağılıma İndeksi(%)	100	100	100	100	90 00	1000
Axial mekanik dayanımı (Kj/cm ²)	40 16	75 00	70 16	77 41	94 10	110 50

Çizelge 5. 60 dakika ısıl işlemin briketin suya ve basınca dayanımlarındaki etkilen

Kalite parametreleri	Isıtma Sıcaklıkları (°C)					
	125	115	145	155	165	175
Suda dağılıma İndeksi(%)	100	100	100	50 16	000	000
Axial mekanik dayanımı (Kg/cm ²)	56 65	100 20	138 00	196 40	210 85	190 00

Çizelge 6. 75 dakika ısıl işlemin briketin suya ve basınca dayanımlarındaki etkilen

Kalite parametreleri	Isıtma Sıcaklığı (°C)					
	125	135	145	155	165	175
Suda dağılıma İndeksi(%)	100	100	90 00	33 30	0 00	0 00
Axial mekanik dayanımı(Kg/cm ²)	65 00	100 20	148 50	170 00	191 65	158 45

Çizelge 7. 90 dakika ısıl işlemin briketin suya ve basınca dayanımlarındaki etkilen

Kalite parametreleri	Isıtma Sıcaklığı (°C)					
	125	135	145	155	165	175
Suda dağılıma İndeksi(%)	100	100	60 00	14 00	000	000
Axial mekanik dayanımı (Kj/cm ²)	88 10	110 13	125 86	160 47	176 21	113 27

2.2.1. Neme Dayanım Testi

Linyit briketlerinin neme dayanımını ölçmek için belirli bir standart test henüz yoktur. Bazı kuruluşlar kendilerine özgü yöntemlerle suya dayanımı belirlemektedir. Örneğin, Amerika'da, Pittsburgh Enerji Teknoloji Merkezinde belirli hacime karşılık gelen kömür peletler belirli hacimdeki suda 24 saat bekletildikten sonra numune kurutulup 500 mikron elekten elenerek elek altının ağırlıkça %'si suda dağılma indeksi olarak alınmıştır (Wen, 1986). M.T.A. Genel Müdürlüğü Yakıtlar Servisinde ise briket numuneleri suya ıslandıktan sonra briketlerde oluşan parçalanmalar gözlenip süresi belirlenmektedir.

Bu çalışmada herbiri 40 cm³ hacime sahip olan 5 adet briket 600 ml. suya 24 saat ıslatıldıktan sonra numune kurutulup, 10 mm elekten elenmiştir. Elek altına geçen kısmın ağırlıkça %'si suda dağılma indeksi olarak kabul edilmiştir. Testlerden elde edilen sonuçlar Çizelge 4, 5, 6 ve 7' de görülmektedir.

2.2.2. Mekanik Dayanım Testi

Dayanım testleri Bauform 2508/2506 adlı Toni Teknik firması yapımı basma dayanımı test makinası ile yapılmıştır. (M.T.A. Genel Müdürlüğü, M.A.T. Dairesi Seramik Servisi).

Briket numunesinin axial yüzeyleri basınç uygulanabilen iki paralel çelik yüzey arasına konarak sıkıştırılmıştır. Numunenin kırıldığı andaki yükün değeri kaydedilmiştir. Bu değer Kg cinsinde ifade edildikten sonra, briketin basıncın uygulandığı yüzey alanına bölünerek axial dayanım kg/cm² cinsinden belirlenmiştir. Sonuçlar Çizelge 4, 5, 6 ve 7'de görülmektedir.

3. SONUÇLAR

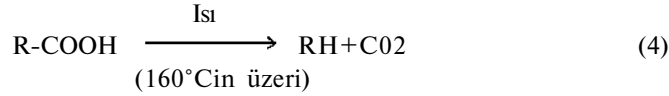
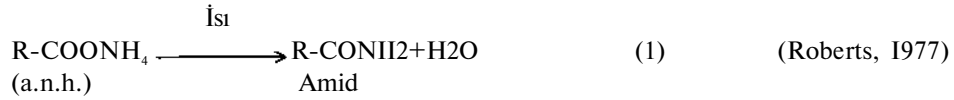
Briketlerin 45, 60, 75 ve 90 dakika sürelerde değişik sıcaklıklarda ısıtılması sonucu suya dayanımlarındaki ve mekanik sağlamlıklarındaki değişiklikler Çizelge 4,5, 6 ve 7 de görülmektedir.

4. SONUÇLARIN İRDELENMESİ

Çizelge 4.den görüldüğü gibi 45 dakika süre ile ısıtılma sonucu briketin gerek suya dayanımında gerekse axial mekanik dayanımında yeterli olabilecek sonuçlara ulaşamamıştır. Briketin yeterli sağlamlıkta olabilmesi için axial dayanımın en az 100 Kg/cm² olması gerekmektedir (Yücel, 1980). 60 dakika süre ile ısıtılma sonucu 145°C'dan itibaren yeterli mekanik sağlamlığa ulaşılmasına karşın yeterli suya dayanım ancak 165 ve 175°C sıcaklıkta da ekle edilebilmiştir (Çizelge 5).75 ve 90 dakika sürelerle ısıtılma sonucu yeterli suya dayanımına da ancak 165 ve 175°C sıcaklıklarda ulaşılabilmiştir. Ancak çizelge 6 ve 7.den görüleceği gibi bu sıcaklıklar için süre arttıkça mekanik dayanım azalmaktadır. Bu sonuçlara göre yeterli neme ve mekanik dayanıma ulaşabilmek için 60 dakika süreden fazla ısıtılma gerek yoktur. En uygun sıcaklık ise 165°C'dır.

Bu sonuçlar göstermektedir ki, briket ısıtma sıcaklığı ve süresi briketin neme karşı dayanımını ve mekanik sağlamlığını etkileyen önemli parametrelerdir. Bu tür bir bağlayıcı ile toz boyuttaki linyit'den elde edilen briketin yüzeyinden itibaren merkeze doğru ısı transferi briketlenen linyitin petrografik yapısına ve briketin kesit kalınlığına direkt bağlı olduğu kanısına varılmıştır. Bu nedenle bu tür bir bağlayıcı ile toz kömürleri briketlemek için optimum ısı işlem süresi ve sıcaklığının deneysel olarak belirlenmesi gerekmektedir.

Isıtma işlemi sırasında bağlayıcı (a.n.h.) için düşünülen mümkün reaksiyonlar aşağıda görülmektedir.



(Schwartz ve diğerleri, 1965; Jensen ve diğerleri, 1966 Roberts, 1977)

Reaksiyonlardan görüldüğü gibi sırası ile bir amonyum tuzu olan a.n.h.'dan ısı ile amid türü bileşikler oluşmaktadır. Amid türü bileşikler de karboksil gruplarına, nitril türü bileşiklere ve amonyak gazına dönüşmektedir. Nitril türü bileşikler ise ısıtma ile H ve OH iyonlarının mevcut olması halinde karboksil gruplarına ve amonyağa da dönüşmektedir. Isıl işlem deneyleri sırasında amonyak gazı çıkışı koku ile hissedilmiştir. Karboksilik asitler ki bunlar karboksil grupları ile temsil edilmektedir, 160°C'in üzerinde bozunmakta ve suda çözünmez bir madde bırakmaktadır. Ancak literatüre göre burdaki bozunma mekanizmasının nasıl olduğu henüz çok iyi bilinmemektedir (Driskell, 1961).

Sonuç olarak bu tür bağlayıcı ile briket üretebilmek için ısıtma önemli bir işlemi teşkil etmektedir. Isıl işlem ile briketin bünyesindeki nemi uzaklaştırılarak net kalorifik değerini yükseltilmesinden başka kömür tanecikleri briket içinde birbirine sağlam bir şekilde bağlanmaktadır. Bağlayıcı çözelti halinde olduğu için basınç altında taneciklerin yarık ve çatlaklarına girmekte ısı işlem ile bağlayıcının alkali kısmı (amonyak kökü) briket bünyesini terkederken hümat kısmı briket bünyesinde katılarak kalmaktadır. Bunun sonucu olarak da briket bünyesinde neme dayanımı iyi, tanecikler arasında muhtemelen bir tür polimerizasyon sağlanarak mekanik olarak sağlam bir yapı oluşturmaktadır (Wen, 1986).

5. KAYNAKLAR

1. Driskell, J.C. (1961), Coal-A Source of Humic Acids, Humâtes, Humamides, Literature Survey, Tennessee Valley Authority Division of Chemical Development Applied Research Branch.
2. Jensen. E.J., Melnyk, N., Wood, J.C., and Berkowit?, N. (1966), The Di> Oxidation of Subbituminous Coal, Amer. Chem.Soc.Adv. Chem.Sev..Vol.ss, pp.621-642.
3. Roberts, D.J., and Majjorie. C. C. (1977), Basic Principles of Organic Chemistry, 2nd. Edition, W.A. Benjamin inc. U.K.. 1596 p.
4. Schwartz. D.Asfeld.L., and Gleen, R.(1965), T lie Chemical Natuie of the Caiboxyl Groups of Humic Acids and Conversion of Humic Acids to Ammonium Nitrohumates, Fuel, Vol. 44, pp.417-424.
5. Wen,W.W.(1986), Fuel Agglomerates and Method of Agglomeration, U.S. Patent No., 4.615.712.
6. Yıldırım, M., and Özbayoğlu, G. (1997), Production of Ammonium Nitrohumate from Elbistan Lignite and Its Use as a Coal Binder. Fuel, Vol.76, No.5, pp.385-389.
7. Yücel F.M.(1980), Elbistan Linyit Kömüründen Bağlayıcısız Briketleme Yöntemiyle Elde Edilen Briketlerin Yüksek Sıcaklık Karbonizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi. 41 sayfa.