

## Parçikan Bitümlü Şeylinin Termal Analiz Kinetiği ve Reaksiyon Mekanizması

Aydan AKSOĞAN KORKMAZ<sup>1\*</sup>, Yeliz TOPTAŞ<sup>2</sup>

### Öz

Bu çalışma, termogravimetrik analiz kullanılarak Arguvan-Parçikan bitümlü şeylindeki organik maddenin yanma kinetiğini araştırmayı amaçlamıştır. Bu amaçla bitümlü şeyle ait kinetik parametreler Arrhenius, Coats-Redfern, Ingraham-Marrier, Horowitz-Metzger olmak üzere 4 farklı kinetik model kullanılarak TGA verilerinden belirlenmiştir. Farklı modeller kullanılarak elde edilen bu kinetik parametreler birbirleriyle karşılaştırılmalı olarak sunulmuştur. Elde edilen sonuçlara göre en yüksek aktivasyon enerjisi değerleri 277,27 - 1984,53 kJ/mol olarak Arrhenius modeli ile hesaplanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Bitümlü şeyl, Termal analiz, Kinetik, Aktivasyon enerjisi.

## Thermal Analysis Kinetics and Reaction Mechanism of Parçikan Bituminous Shale

### Abstract

This study aimed to investigate the combustion kinetics of organic material in the thermogravimetric analysis Arguvan-Parçikan bituminous shale. Arrhenius, Coats-Redfern, Ingraham-Marrier, Horowitz-Metzger are 4 different kinetic models from TGA data. These kinetic parameters obtained using different models are presented in comparison with each other. The highest activation values were calculated with the Arrhenius model as 277.27 - 1984.53 kJ/mol.

**Keywords:** Bituminous shale, Thermal analysis, Kinetic, Activation energy

<sup>1</sup>Malatya Turgut Özal Üniversitesi, Hekimhan MYO, Maden Teknolojisi Bölümü, Malatya, Türkiye, aydan.aksogan@ozal.edu.tr

<sup>2</sup>İnönü Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Malatya, Türkiye, yelizzakbulut@gmail.com

<sup>1</sup><https://orcid.org/0000-0002-3309-9719>

<sup>2</sup><https://orcid.org/0000-0002-0703-7055>

## 1. Giriş

Petrol kaynaklarının tükenmesi ve artan petrol fiyatları alternatif enerji kaynakları arayışını teşvik etmektedir. Yenilenebilir enerjinin tam kapasite ile kullanımından önce kat edilmesi gereken uzun bir yol vardır. Günümüz enerji gereksinimleri uzun yıllardır esas olarak petrol ve fosil yakıtlara bağlı olacak şekilde uyarlanmıştır. Bu nedenle, yakın geleceğin enerji ihtiyaçları için, ikame yakıt kaynakları geliştirmek esastır (Yılmaz ve Öztürkmen, 2018).

Bitümlü şeyl, kerojen bakımından zengin, ince taneli tortul bir kayadır ve dünyadaki tüm fosil yakıtlar arasında en büyük ikinci rezerve sahiptir (Aslan ve Saruşık, 2018; Wang ve ark., 2012). Bir tür fosil yakıt olarak kömüre benzeyen bitümlü şeyl, kömürden daha yüksek bir mineral içeriğine sahiptir. Bitümlü şeyldeki minerallerin organik maddenin fiziksel ve kimyasal reaksiyonlarını etkileyeceği düşünülmektedir (Kumar ve ark., 2013). Plankton ve diğer organizmaların kalıntılarının çürümesi ve kömürleşmesiyle oluşan, bitümlü şeyl yaygın olarak yüksek oranda mineralize olmuş sedimanter bir kayaç olarak tanımlanır (Taheri-Shakib ve Kantzas, 2021). Yağ verimi ile ilişkili organik kısmın içeriği (yaklaşık %10-50) temelde makromoleküler karbon iskeleti olan kerojen olmak üzere, naftalin, antrasen ve henantrenden oluşan aromatik çekirdektir. Ayrıca az miktarda bitüm adı verilen çözünbilir organik madde içerir. Mineral içeriği temelde kaolinit, pirit, montmorillonit ve diğer alüminosilikatlardan oluşur (Bhargava ve ark., 2005; Dai ve ark., 2019; Jiang ve ark., 2007; Kang ve ark., 2020; Zhang ve ark., 2021).

Kerojen; büyük moleküllü oksijen ve karbon atomları ile moleküle giren nitrojen, sülfür ve hidrojen moleküllerinden oluşan karmaşık bir maddedir. Şeyl yaklaşık 623 K' e ısıtıldığında, kerojen ayrışmaya ve kısmen buharlaşmaya başlar, bu da oda sıcaklığında gaz, yağ ve artık karbondan oluşan nihai ürünlere yol açar (Torrente ve Galan, 2001).

Genel olarak, bitümlü şeyller esas olarak piroliz veya yanma yoluyla faydalı enerji formlarına dönüştürülebilir. Gelecek vaat eden dönüşüm yollarından biri olan yanma, bitümlü şeyl dönüşümünde hayati bir rol oynamaktadır ve dünyadaki bitümlü şeyl üretiminin yaklaşık %69 'u elektrik ve ısı üretmek için kullanılmaktadır. Buna göre, bitümlü şeylin yanma kinetiğinin temel bir çalışması, yanma davranışını tahmin etmenin yanı sıra mühendislik uygulamaları için de verimli yanma teknolojisi tasarlamaya yardımcı olabilir (Kök ve Iscan, 2007; Sun ve ark., 2015).

Termogravimetrik analiz (TGA) bitümlü şeylin termal bozunma ve kinetik parametreler üzerindeki etkisini araştırmak için uzun zamandır kullanılan bir yöntemdir (Bhargava ve ark., 2005). Termogravimetri, sıcaklık geçmişine maruz kalan bir malzemenin ağırlık değişimini doğru bir şekilde ölçmek için kullanılan analitik bir cihazdır. Ağırlık kaybı bilgileri, ayrışma sürecinin kinetik modellerini oluşturmak için kullanılabilir. Yöntem, karmaşık modellerin geliştirilmesinde etkili ve çok etkilidir (Korkmaz ve Akbulut, 2023; Tiwari ve Deo, 2012). TG analizi, hem izotermal hem de

izotermal olmayan teknikler kullanılarak gerçekleştirilebilir. İzotermal tekniğin izotermal olmayan tekniğe göre üstün yönleri vardır. İlk olarak, sabit bir ısıtma oranının korunması, özellikle ekzotermik reaksiyonlar söz konusu olduğunda, bir deney sırasında sabit bir sıcaklık ortamının korunmasına kıyasla daha az tercih edilir. İkincisi, bilinen bir sabit ısıtma hızı nedeniyle deney süresi önemli ölçüde azalır (Kök ve Iscan, 2007; Sun ve ark., 2015; Syed ve ark., 2011; Tiwari ve Deo, 2012).

Türkiye’de organik kayaçlar içinde önemli bir yeri olan bitümlü şeylin etütleri MTA Enstitüsü tarafından sürdürülmektedir. Bu amaçla; Beypazarı (Ankara), Seyitömer (Kütahya), Hatıldağ (Bolu), Himmetoğlu (Bolu), Mengen (Bolu), Ulukışla (Niğde), Bahçecik (Kocaeli), Burhaniye (Balıkesir), Beydili (Ankara), Dodurga (Çorum), Çeltek (Amasya), sahalarında etütler; Boyalı (Kastamonu), Demirci (Manisa), Ilıslık (Çankırı), Aspiras (Kastamonu) sahalarında prospeksiyon çalışmaları yapılmış bu çalışmalar sonucunda ülkemizde 1,6 milyar ton bitümlü şeyl rezervi belirlenmiştir (M.T.A. Genel Müdürlüğü, 2020).

Termal analiz teknikleri, fosil (bitümlü şeyl gibi) ve tarımsal atıkların yanma davranışlarının araştırılması amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır (Jia, 2021; Sait ve ark., 2012; Sanchez ve ark., 2009; Yorulmaz ve Atımtay, 2009). Fosil ve tarımsal atıklar gibi yenilebilir kaynaklar, enerji üretimi için önemli bir potansiyele sahiptir (Herzog ve ark., 2001; Panwar ve ark., 2011). Bu kaynakların verimli bir şekilde kullanılması için, yanma davranışlarının iyi bir şekilde anlaşılması gerekir. Yanma kinetiği, yanma sürecinin hızını ve zamanlamasını etkileyen faktörleri inceleyen bir bilim dalıdır (Laouge ve Merdun, 2020). Bitümlü şeyller, organik madde bakımından zengin, jeolojik olarak genç, tortul kayalardır. Türkiye’de önemli rezervlere sahip olan bitümlü şeyl, enerji üretimi için potansiyel bir kaynaktır. Bitümlü şeyllerin yanma kinetiğinin anlaşılması, bu kaynakların enerji üretimi için daha verimli bir şekilde kullanılabilmesini sağlayacaktır.

Arguvan-Parçikan bitümlü şeylindeki organik maddenin yanma kinetiği termal analiz yöntemleri (DTA ve TGA) kullanılarak, ilk defa bu çalışma ile araştırılmıştır. Bu nedenle, literatüre önemli bir katkı sağlayacağı düşünülmektedir. Dört farklı kinetik model kullanılarak hesaplanan kinetik parametrelerin karşılaştırılması, bitümlü şeyllerin yanma kinetiğinin daha iyi anlaşılmasını sağlamıştır. TG/DTG verileri kullanılarak Arrhenius, Coats-Redfern, Ingraham-Marrier ve Horowitz-Metzger kinetik modelleriyle hesaplanan görünür aktivasyon enerjileri, karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.

## 2. Materyal ve Metot

Bitümlü şeyl örneği Malatya’nın Arguvan ilçesindeki Parçikan köyünden alınmıştır. Tüvenan bitümlü şeyl örneği herhangi bir ön işleme tabii tutulmadan sadece havada kurutulmuş ve analize

gönderilmiştir. Şeyl örneğinin havada kuru bazda kısa analiz ve elementel analizleri Tablo 1’de verilmiştir. Element analizi CHNS-932 (LECO) cihazıyla yapılmıştır.

**Tablo 1.** Bitümlü şeylin analiz sonuçları.

Kısa Analiz		Elementel Analiz	
Nem (%)	12,53	C (%)	35,14
Kül (%)	41,44	H (%)	4,83
Uçucu madde (%)	31,11	N (%)	1,98
Sabit C* (%)	14,92	S (%)	2,35
Kalorifik değer	958,34 kcal/kg	O* (%)	55,70

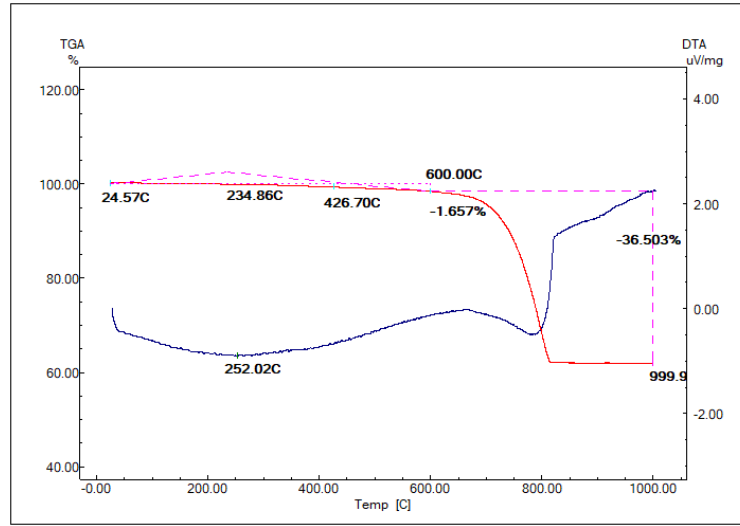
Tablo 1’e göre bitümlü şeyl örneğinin yüksek miktarda kül içerdiği ve kalografik değerinin ise düşük olduğu görülmektedir. Bu hali ile yakılması enerji verimliliği açısından uygun değildir.

Fosil yakıtların termal analizinde Termogravimetrik Analiz (TGA), Diferansiyel Termal Analiz (DTA), Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC), Dinamik Mekanik Analiz (DMA), Termomekanik Analiz (TMA) gibi farklı teknikler kullanılmaktadır. Bunlar içerisinde yanma kinetiğini aydınlatan modellerin çoğu TGA ve DTA verileri kullanılarak geliştirilmiştir. Dolayısıyla bu çalışmada bitümlü şeylin yanma kinetiği araştırıldığı için TGA ve DTA yöntemleri tercih edilmiştir. Termal analiz deneylerinde yaklaşık 10 mg temsili şeyl numunesi kullanılmıştır. Deneyler atmosferik basınçta, 25 - 900°C sıcaklık aralığında, 50 ml/dk hava akış hızında gerçekleştirilmiştir. Deneylerde Shimadzu marka TA 50 model ve DTA 50 model termal analiz cihazları kullanılmıştır. Arrhenius, Coats-Redfern, Ingraham-Marrier, Horowitz-Metzger izotermal olmayan kinetik modellerinin matematiksel denklemleri kullanılarak bitümlü şeylin yanma reaksiyonları ve kinetik analizi araştırılmıştır.

### 3. Bulgular ve Tartışma

#### 3.1. Termal Analiz

Bitümlü şeylin hava ortamında gerçekleştirilen termogravimetrik analizleri Şekil 1’de verilmiştir. Şekil 1’deki DTA eğrisinde 2 bölge görülmektedir. Termogram eğrisinde, yaklaşık 250°C ile 600°C aralığında, bünye nemi ve uçucu madde çıkışına bağlı olan 1. Bölgede ağırlık kaybının yaklaşık %1,66 olduğu görülmektedir (Gülsaç, 2021). 600°C ile 800°C aralığında sabit C’un yanması sonucu oluşan 2. Bölgede ise ağırlık kaybı yaklaşık olarak %36,5 olarak belirlenmiştir.



Şekil 1. Parçikan bitümlü şeyl DTA-TGA grafiği

## 3.2 Kinetik Analiz

### 3.2.1 Arrhenius kinetik modeli

Arrhenius eşitliği reaksiyon hızının sıcaklığa bağlılığını gösteren bir formüldür; kimyasal reaksiyon hızının belirlenmesinde ve aktivasyon enerjisinin hesaplanmasında çok büyük ve önemli bir uygulamaya sahiptir. Arrhenius kinetik modelinde  $\ln k$  ile  $1/T$  arasında çizilen grafiğin bir doğru olduğu bulunmuştur. Bu durum, doğrunun eğimi ve başlangıç ordinatı olarak, iki parametre ile tanımlanır (Aksogan Korkmaz ve Ozbas, 2017). Arrhenius eşitliği (Laidler, 1984);

$$\frac{dW}{dt} = kW^n \quad (3.1)$$

$$k = Ar \exp \frac{-E}{RT} \quad (3.2)$$

$$\frac{dW}{dt} = Ar \frac{-Ea}{RT} f(\alpha) \quad (3.3)$$

$$\frac{dW}{dt} = Ar \exp \left( \frac{-E}{RT} \right) W^n \quad (3.4)$$

Birinci derece reaksiyon kinetiği  $n=1$  kabul edildiğinde, eşitlik (3.4) düzenlenerek;

$$\left[ \left( \frac{dW}{dt} \right) \frac{1}{W} \right] = Ar \exp \left( \frac{-E}{RT} \right) \quad (3.5)$$

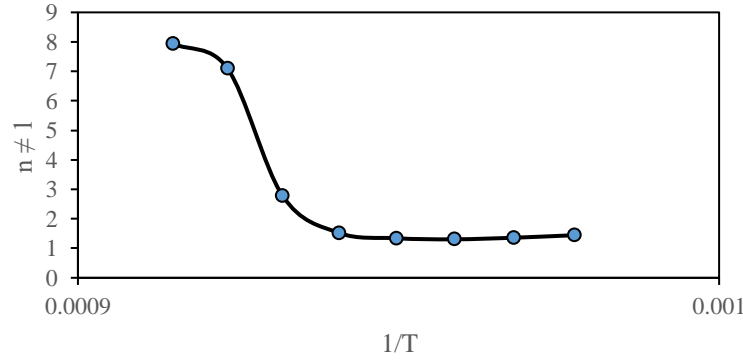
elde edilir. Eşitlik (3.5)'in logaritması alındığında;

$$\log \left[ \left( \frac{dW}{dt} \right) \frac{1}{W} \right] = \log Ar - \frac{E}{2.303RT} \quad (3.6)$$

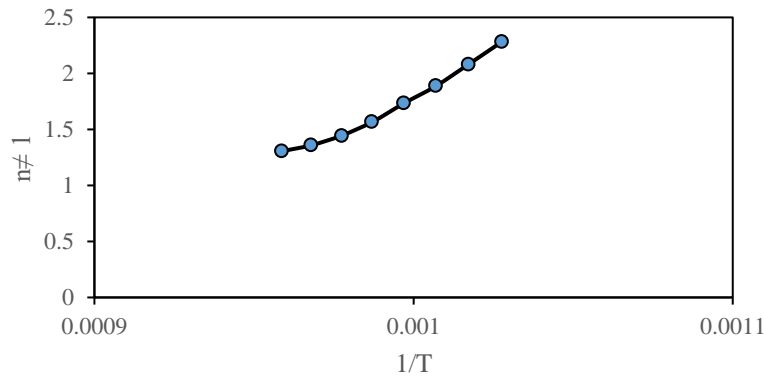
elde edilir.

Bu denklemde:  $dw/dt$  = Ağırlık kayıp oranı,  $Ar$  = Arrhenius sabiti,  $k$  = Spesifik hız sabiti,  $W$  = Ağırlık,  $n$  = Reaksiyon derecesi,  $E$  = Görünür aktivasyon enerjisi (kJ/mol),  $T$  = Mutlak sıcaklık (K),  $R$  = Gaz sabiti olarak tanımlanmıştır.

Arrhenius, numunenin toplam ağırlık kaybı hızını; hız sabiti, örneğin kalan kütlesi ( $W$ ) ve sıcaklığa ( $T$ ) bağlı olarak değerlendirir.  $\log \left( \frac{dw}{dt} \right) \frac{1}{W}$  'ye karşılık  $\frac{1}{T}$  'ye göre çizilen grafiğin doğrusal kısmının eğimi  $\frac{-E}{2.303E}$  'ye eşittir. Aktivasyon enerjisi ( $E$ ) buradan hesaplanır.  $\frac{1}{T} = 0$ 'da doğrunun kesim noktasından frekans faktörü olan  $Ar$  parametresi hesaplanır (Crapse ve ark., 2021). Arrhenius modeline göre hesaplanmış olan (Şekil 3 ve Şekil 4) aktivasyon enerjileri ve korelasyon katsayısı değerleri ( $R^2$ ), Tablo 2'de verilmiştir.



Şekil 1. Arrhenius Kinetik Modeline ait 1. Bölge grafiği.



Şekil 2. Arrhenius Kinetik Modeline ait 2. Bölge grafiği.

### 3.2.2 Coats-Redfern kinetik modeli

Coats-Redfern modelinde ise farklı reaksiyon katsayıları kullanılmaktadır. Kinetik modelle ilgili denklemler aşağıda verilmiştir.

$n \neq 1$  için Coats-Redfern eşitliği (Coats ve Redfern, 1964);

$$\ln \left[ \frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{T^2 (1-n)} \right] = \ln \left[ \frac{ArR}{\beta E} \right] \left( 1 - \frac{2RT}{E} \right) - \left[ \frac{E}{RT} \right] \quad (3.7)$$

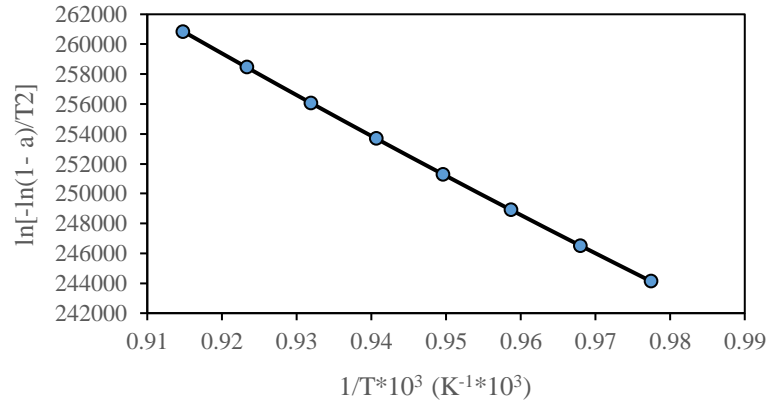
$$\alpha = \left( \frac{W_o - W_t}{W_o - W_f} \right) \quad (3.8)$$

olmak üzere bu denklemde  $Ar$  = Arrhenius sabiti,  $E$  = Aktivasyon enerjisi (kJ/mol),  $\beta$  = Isıtma hızı ( $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ),  $n$  = Reaksiyon derecesi,  $T$  = Sıcaklık (K),  $R$  = Gaz sabiti,  $\alpha = t$  zamanda reaksiyona giren ağırlık fraksiyonu,  $W_o$  = Başlangıç ağırlığı,  $W_t$  =  $t$  zamandaki ağırlık,  $W_f$  = Son ağırlık olarak tanımlanmaktadır.

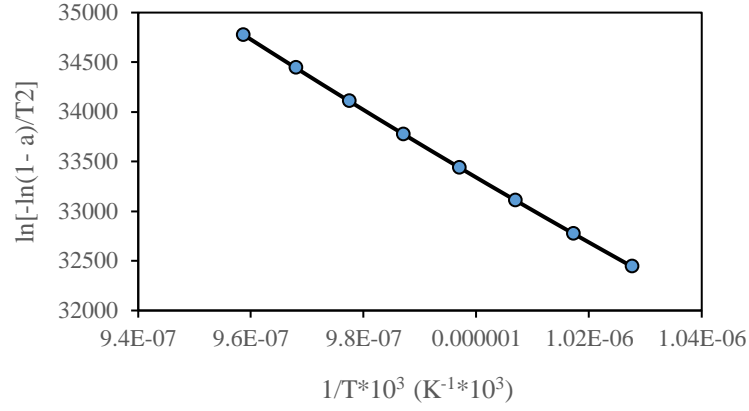
$\ln \left[ \frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{T^2 (1-n)} \right]$ 'e karşılık  $\frac{1}{T}$ 'ye göre çizilen grafiğin doğrusal kısmının eğimi  $\frac{-E}{R}$ 'den aktivasyon enerjisi hesaplanabilir.  $n = 1$  için Coats-Redfern eşitliği;

$$\ln \frac{-\ln(1 - \alpha)}{T^2} = \ln \frac{ArR}{\beta E} - \frac{E}{RT} \quad (3.9)$$

$n=1$  kabul edilerek Coats-Redfern'e göre hesaplanmış olan (Şekil 5 ve Şekil 6) aktivasyon enerjileri ve korelasyon katsayısı değerleri ( $R^2$ ), Tablo 2' de verilmiştir.



**Şekil 3.** Coats-Redfern Kinetik Modeline ait 1. Bölge grafiği.



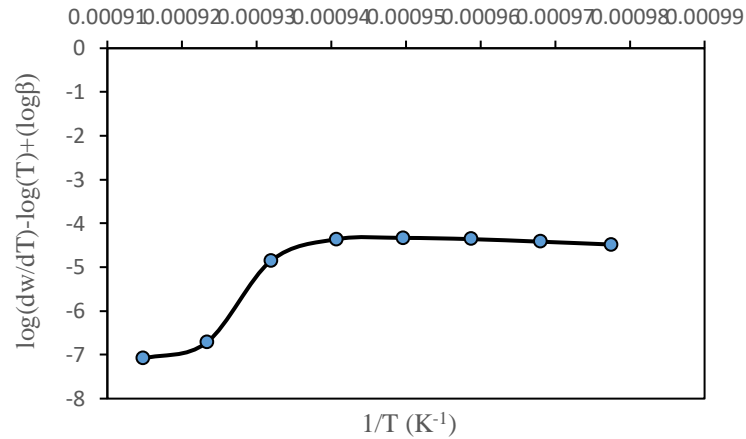
Şekil 4. Coats-Redfern Kinetik Modeline ait 2. Bölge grafiği.

### 3.2.3 Ingraham-Marrier Model kinetik modeli

Ingraham-Marrier kinetik modelinde kabul edilen bir reaksiyon katsayısı vardır. Bu katsayı oran sabitine, toplam madde kayıp oranına, ısıtma hızına ve kalan madde miktarına bağlı olarak değişmektedir (Ingraham ve Marier, 1963). Ingraham-Marrier kinetik modelinde kullanılan denklem aşağıda verilmiştir.

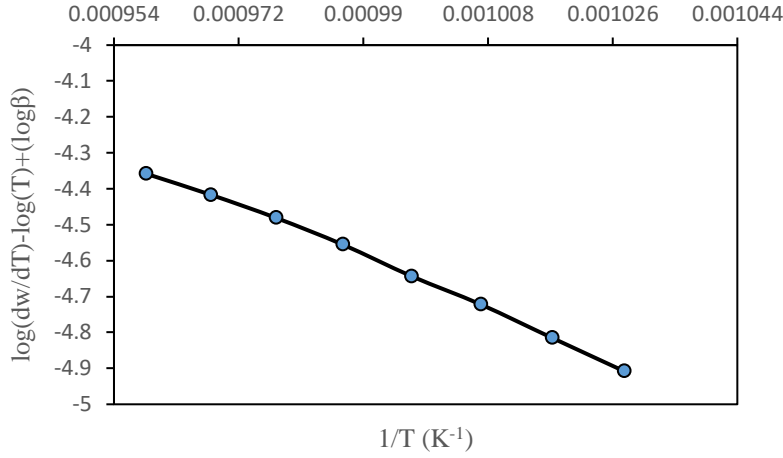
$$\log \frac{dw}{dT} = \log T - \log \beta + \log A - \frac{E}{2,303RT} \quad (3.10)$$

Bu denklemde: T = sıcaklık (K), A = eksponansiyel sabit (s<sup>-1</sup>), R = gaz sabiti (8.314 Jmol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>), E=aktivasyon enerjisi (kJmol<sup>-1</sup>), β= ısıtma hızı (°C min<sup>-1</sup>), dw/dt = zamana bağlı ağırlık kaybı oranıdır. Ingraham-Marrier'e göre hesaplanmış olan (Şekil 7 ve Şekil 8) aktivasyon enerjileri ve korelasyon katsayısı değerleri (R<sup>2</sup>), Tablo 2' de verilmiştir.



Şekil 5. Ingraham ve Marrier Kinetik Modeline ait 1. Bölge grafiği.





Şekil 6. Ingraham ve Marrier Kinetik Modeline ait 2. Bölge grafiği.

### 3.2.4 Horowitz-Metzger Model kinetik modeli

Horowitz-Metzger kinetik modelinde, genel eşitlikte bulunan  $p(x)$ 'in analitik bir çözümü yoktur. Bu yüzden  $p(x)$  için çeşitli yaklaşımlar önerilmiştir. Eşitlik (3.11) baz alınarak, uygun reaksiyon derecesini ( $n$ ) bulabilmek amacıyla, tüm aktif yanma bölgelerine ait, ısıtma hızları ve tanecik büyüklüğü aralıkları için  $\ln g(\alpha)$ 'ya karşı ( $\theta$ ) grafikleri çizilir.

$$\text{Bu yöntemde } g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{-E/RT} dT = \frac{AE}{\beta R} \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x^2} dx = \frac{AE}{\beta R} p(x) \quad (3.11)$$

denklemine göre buradaki  $g(\alpha)$ ,  $f(\alpha)$ 'nın integrali,  $x = \frac{E\alpha}{RT}$  ve  $p(x)$  de sıcaklık integralidir.

Eşitlik (3.10)'daki  $p(x)$ 'e Horowitz-Metzger modeli (Horowitz ve Metzger, 1963), uygulandığında eşitlik (3.11) elde edilir (Janković ve ark., 2005):

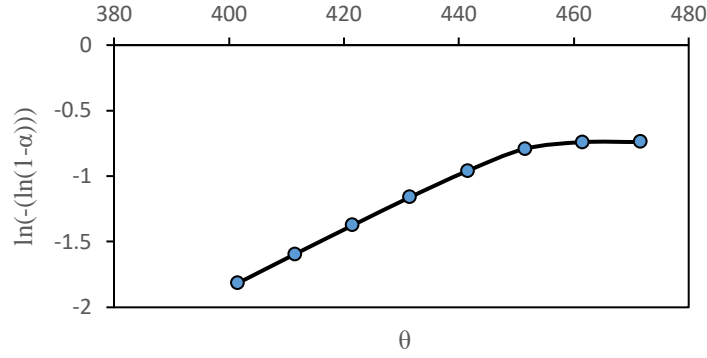
$$\ln g(\alpha) = -\left(\frac{EQ}{RT^{2max}}\right) + \ln\left(\frac{ART^{2max}}{\beta E}\right) - \frac{E}{RTmax} \quad (3.12)$$

$$g(\alpha) = -\ln(1 - \alpha) \quad n = 1 \text{ iken} \quad (3.13)$$

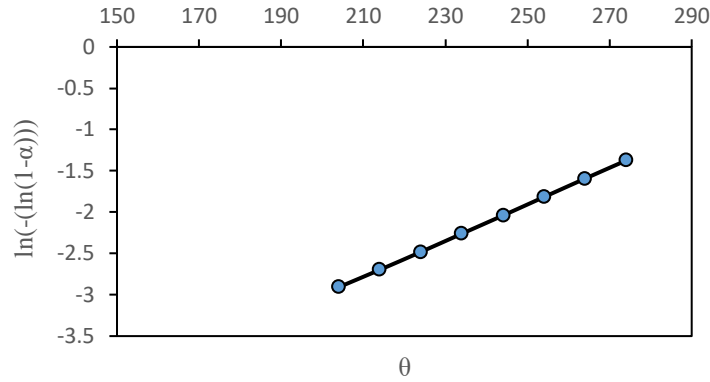
$$g(\alpha) = \frac{1 - (1 - \alpha)^{(1-n)}}{(1 - n)} \quad n \neq 1 \text{ iken} \quad (3.14)$$

Burada,  $T_{max}$ , maksimum kütle kaybının olduğu sıcaklıktır ve  $\theta$  ise  $T - T_{max}$ 'a eşittir.

Horowitz-Metzger'e göre hesaplanmış olan (Şekil 9 ve Şekil 10) aktivasyon enerjileri ve korelasyon katsayısı değerleri ( $R^2$ ), Tablo 2' da verilmiştir.



Şekil 7. Horowitz ve Metzger Kinetik Modeline ait 1. Bölge grafiği.



Şekil 8. Horowitz ve Metzger Kinetik Modeline ait 2. Bölge grafiği.

**Tablo 2.** Bitümlü şeyl örneğinin kinetik modellere göre aktivasyon enerjileri

Modeller	Ea (kJ/mol)		R <sup>2</sup>	
	1.Bölge	2.Bölge	1. Bölge	2. Bölge
Arrhenius	1984,53	277,270	0,6675	0,9766
Coats-Redfern	16,499	0,033	0,9996	0,9996
Ingraham ve Marrier	785,99	153,96	0,6194	0,9968
Horowitz ve Metzger	121,322	249,142	0,9441	0,9999

Tablo 2'ye göre sırasıyla 1. ve 2. Bölgedeki aktivasyon enerjisi değerleri Arrhenius modelinde yaklaşık 1984-277 kJ/mol; Coats-Redfern modelinde 16,50-0,03 kJ/mol; Ingraham-Marrier modelinde 786-154 kJ/mol ve Horowitz-Metzger modelinde ise 121-249 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. En yüksek aktivasyon enerjisi değerleri Arrhenius eşitliğinden elde edilmiştir. Horowitz-Metzger modeli dışındaki diğer modellerde 2. Bölgedeki aktivasyon enerjisi değerlerinde önemli ölçüde azalmalar mevcuttur. Bu azalmalar kimyasal reaksiyonların daha kolay ve hızlı bir

şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Sıcaklık artışı aktivasyon enerjisinde bir değişikliğe sebep olmazken, reaksiyonun gerçekleşmesi için parçacık enerji düzeyini yükseltir.

#### 4. Sonuçlar ve Öneriler

Termal dönüşüm süreçleri ile çevre sorunları azalırken enerji verimliliği artmaktadır. Bu çalışmada, enerji kaynağı olarak önemli bir potansiyel olan bitümlü şeylin (Parçikan) yanma kinetiği termal analiz yöntemleriyle, en yaygın kullanılan 4 farklı kinetik model ile incelenmiştir. Bitümlü şeylin yanma davranışının, literatürle uyumlu olarak iki aşamalı olduğu belirlenmiştir (Lee ve ark., 1985; Skala ve Sokic, 1992; Su ve Yang, 1995; Thakur ve Nuttall Jr, 1987).

Arguvan-Parçikan bitümlü şeylindeki organik maddenin yanma kinetiği, Arrhenius modeli ile iyi bir şekilde açıklanmıştır. Bu modele göre, bir tepkimenin aktivasyon enerjisinin yüksek olması, o tepkimenin daha zor başlayacağı anlamına gelmektedir. Elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri, yanma hızının sıcaklığa karşı duyarlılığını göstermektedir. Burada yanma hızının, sıcaklık ile doğru orantılı olduğu belirlenmiştir. En yüksek aktivasyon enerjisi değeri Arrhenius modeli ile hesaplanmıştır (277-1984 kJ/mol). Hesaplamalar sonucunda aktivasyon enerjilerindeki bu farklılıklar, kinetik parametrelerin belirlenmesinde kullanılan farklı katsayılara sahip denklem modellerinden kaynaklanmıştır.

Düşük kalorifik değeri (958 kcal/kg) ve yüksek kül içeriği (%41) nedeniyle, bitümlü şeylin direkt yakılması yerine; ağır ortam ayırması, flotasyon, aglomerasyon gibi yöntemlerden biriyle zenginleştirildikten sonra kullanılmasının faydalı olacağı sonucuna varılmıştır.

#### Teşekkür

Yazar Yeliz Toptaş, YÖK 100/2000 Doktora Projesi kapsamında Yakıtlar (Fosil ve Biyo) ve Yanma alt alanında Yükseköğretim Kurulu tarafından; 2211-C Yurt İçi Öncelikli Alanlar Doktora Burs Programı ile TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir.

#### Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

#### Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

## Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

## Kaynaklar

- Aksogan Korkmaz, A., ve Ozbas, K. E., (2017). Determination of pyrolysis properties of sirtak (Avgamasya) asphaltite by thermal analysis methods. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 39(14), 1511–1517.
- M. T. A Genel Müdürlüğü, (2020). *MTA Doğal Kaynaklar ve Ekonomi Bülteni*.
- Aslan, D., ve Sarıışık, A., (2018). Diyarbakır yöresinde bitümlü sıcak karışımlarda kullanılan bazalt, kalker, dere malzemelerinin karakteristik özelliklerinin karşılaştırılması. *Harran Üniversitesi Mühendislik Dergisi*, 3(3), 243–250.
- Bhargava, S., Awaja, F., ve Subasinghe, N. D., (2005). Characterisation of some Australian oil shale using thermal, X-ray and IR techniques. *Fuel*, 84(6), 707–715.
- Coats, A. W., ve Redfern, J. P., (1964). Kinetic parameters from thermogravimetric data. *Nature*, 201(4914), 68–69.
- Crapse, J., Pappireddi, N., Gupta, M., Shvartsman, S. Y., Wieschaus, E., ve Wühr, M., (2021). Evaluating the Arrhenius equation for developmental processes. *Molecular Systems Biology*, 17(8), e9895.
- Dai, M., Yu, Z., Fang, S., ve Ma, X., (2019). Behaviors, product characteristics and kinetics of catalytic co-pyrolysis spirulina and oil shale. *Energy Conversion and Management*, 192, 1–10.
- Gülsaç, I. I. (2021). Thermochemical Conversion Behavior of Turkish Lignite/Poppy Capsule Pulp Blends in N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> Atmospheres. *Gazi University Journal of Science*, 1.
- Herzog, A. V., Lipman, T. E., ve Kammen, D. M. (2001). Renewable energy sources. Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS). *Forerunner Volume- 'Perspectives and Overview of Life Support Systems and Sustainable Development*, 76.
- Horowitz, H. H., ve Metzger, G., (1963). A new analysis of thermogravimetric traces. *Analytical Chemistry*, 35(10), 1464–1468.
- Ingraham, T. R., ve Marier, P., (1963). Kinetic studies on the thermal decomposition of calcium carbonate. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 41(4), 170–173.
- Janković, B., Adnađević, B., ve Jovanović, J., (2005). Non-isothermal kinetics of dehydration of equilibrium swollen poly (acrylic acid) hydrogel. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 82(1), 7–13.
- Jia, G. (2021). Combustion characteristics and kinetic analysis of biomass pellet fuel using thermogravimetric analysis. *Processes*, 9(5), 868.
- Jiang, X. M., Han, X. X., ve Cui, Z. G., (2007). Progress and recent utilization trends in combustion of Chinese oil shale. *Progress in Energy and Combustion Science*, 33(6), 552–579.
- Kang, Z., Zhao, Y., ve Yang, D., (2020). Review of oil shale in-situ conversion technology. *Applied Energy*, 269, 115121.
- Kök, M., ve Iscan, A., (2007). Oil shale kinetics by differential methods. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 88(3), 657–661.
- Korkmaz, A. A., ve Akbulut, Y., (2023). Interpretation of combustion properties of raw-pyrolyzed lignite with kinetic data. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, 43(7), 1222–1233.
- Kumar, R., Bansal, V., Badhe, R. M., Madhira, I. S. S., Sugumaran, V., Ahmed, S., Christopher, J., Patel, M. B., ve Basu, B., (2013). Characterization of Indian origin oil shale using advanced analytical techniques. *Fuel*, 113, 610–616.
- Laidler, K. J. (1984). The development of the Arrhenius equation. *Journal of Chemical Education*, 61(6), 494.
- Laougé, Z. B., ve Merdun, H. (2020). Pyrolysis and combustion kinetics of *Sida cordifolia* L. using thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology*, 299, 122602.
- Lee, I. C., Lee, M. D., ve Sohn, H. Y., (1985). A DTA study of some oxidation characteristics of Colorado oil shale. *Thermochimica Acta*, 84, 371–375.
- Panwar, N. L., Kaushik, S. C., ve Kothari, S. (2011). Role of renewable energy sources in environmental protection: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(3), 1513–1524.
- Sait, H. H., Hussain, A., Salema, A. A., ve Ani, F. N. (2012). Pyrolysis and combustion kinetics of date palm

- biomass using thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology*, 118, 382–389.
- Sanchez, M. E., Otero, M., Gómez, X., ve Morán, A. (2009). Thermogravimetric kinetic analysis of the combustion of biowastes. *Renewable Energy*, 34(6), 1622–1627.
- Skala, D., ve Sokic, M., (1992). The determination of a complex kinetic expression of oil shale pyrolysis using combined non-isothermal and isothermal TG. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 38(4), 729–738.
- Su, J., ve Yang, J., (1995). Non-isothermal pyrolysis of two kinds of Chinese oil shale. *Fuel Science & Technology International*, 13(8), 945–956.
- Sun, Y., Bai, F., Lü, X., Jia, C., Wang, Q., Guo, M., Li, Q., ve Guo, W., (2015). Kinetic study of Huadian oil shale combustion using a multi-stage parallel reaction model. *Energy*, 82, 705–713.
- Syed, S., Qudaih, R., Talab, I., ve Janajreh, I., (2011). Kinetics of pyrolysis and combustion of oil shale sample from thermogravimetric data. *Fuel*, 90(4), 1631–1637.
- Taheri-Shakib, J., ve Kantzas, A., (2021). A comprehensive review of microwave application on the oil shale: Prospects for shale oil production. *Fuel*, 305, 121519.
- Thakur, D. S., ve Nuttall Jr, H. E., (1987). Kinetics of pyrolysis of Moroccan oil shale by thermogravimetry. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 26(7), 1351–1356.
- Tiwari, P., ve Deo, M., (2012). Compositional and kinetic analysis of oil shale pyrolysis using TGA–MS. *Fuel*, 94, 333–341.
- Torrente, M. C., ve Galan, M. A., (2001). Kinetics of the thermal decomposition of oil shale from Puertollano (Spain). *Fuel*, 80(3), 327–334.
- Wang, S., Jiang, X., Han, X., ve Tong, J., (2012). Investigation of Chinese oil shale resources comprehensive utilization performance. *Energy*, 42(1), 224–232.
- Yılmaz, G., ve Öztürkmen, B. S., (2018). GAP Bölgesi'nde Yenilenebilir Enerji Kaynakları ve Çevresel Etkileri. *Harran Üniversitesi Mühendislik Dergisi*, 3(3), 52–58.
- Yorulmaz, S. Y., ve Atımtay, A. T. (2009). Investigation of combustion kinetics of treated and untreated waste wood samples with thermogravimetric analysis. *Fuel Processing Technology*, 90(7–8), 939–946.
- Zhang, J., Ding, Y., Du, W., Lu, K., ve Sun, L., (2021). Study on pyrolysis kinetics and reaction mechanism of Beizao oil shale. *Fuel*, 296, 120696.