

Araştırma Makalesi

## Bazı Türk Linyitlerinin Termal Analiz Yöntemiyle Kinetik Olarak Değerlendirilmesi

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

Gönderim: 07.11.2023

Kabul: 27.06.2024

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

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

\* Sorumlu Yazar

**Özet:** Bu çalışmada Türkiye'nin; Malatya-Arguvan, Sivas-Kangal, Kahramanmaraş-Elbistan ve Konya-Ermenek linyitlerinin piroliz özellikleri termal analiz yöntemleri ile belirlenmiştir. DTA ve TGA deneyleri, 25 ile 1000°C sıcaklık aralığına kadar, 10 ml dk<sup>-1</sup> N<sub>2</sub> gazı akış hızında, yaklaşık 10 mg numune kullanılarak gerçekleştirilmiştir. TG/DTG termogramları incelendiğinde nem kaybı, uçucu madde çıkışı ve mineral madde bozunmasına bağlı olarak üç farklı bölge olduğu belirlenmiştir. Kinetik parametreleri hesaplamak için Arrhenius ve Coats-Redfern modelleri kullanılmıştır. Kullanılan bu kinetik modeller yardımıyla Arrhenius sabitleri ve görünür aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Sonuçlar karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Her iki kinetik modele göre de en yüksek aktivasyon enerjisi değerleri 3. bölgede hesaplanmıştır. Arrhenius kinetik modeline göre, Konya-Ermenek linyitinin en yüksek aktivasyon enerjisi ve R<sup>2</sup>'ye, Coats-Redfern kinetik modeline göre ise, Sivas-Kangal linyitinin en yüksek aktivasyon enerjisine sahip olduğu belirlenmiştir. Ağırlık kaybı, düşük sıcaklık bölgesinde difüzyon kontrollü, daha yüksek sıcaklık bölgesinde ise kimyasal olarak kontrol edilmiştir. Düşük sıcaklık bölgesinde aktivasyon enerjileri yakınsa, daha yüksek sıcaklık bölgesi için enerjiler önemli ölçüde farklılık göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Aktivasyon enerjisi; Arrhenius; Coats-Redfern; kinetik analiz; linyit

## Kinetic Evaluation of Some Turkish Lignites by Thermal Analysis Method

**Abstract:** In this study, Turkey's; pyrolysis properties of Malatya-Arguvan, Sivas-Kangal, Kahramanmaraş-Elbistan, and Konya-Ermenek lignites were determined by thermal analysis methods. The pyrolysis properties of the samples were determined by thermal analysis methods (DTA and TGA). DTA and TGA experiments were performed using approximately 10 mg of the sample at a flow rate of 10 ml min<sup>-1</sup> N<sub>2</sub> gas up to a temperature range of 25 to 1000°C. When the TG/DTG thermograms were examined, it was determined that there were three different regions depending on moisture loss, volatile matter release and mineral matter degradation. Arrhenius and Coats-Redfern models were used to calculate kinetic parameters. With the help of these kinetic models, Arrhenius constants and apparent activation energies were calculated. The results were evaluated comparatively. According to both kinetic models, the

highest activation energy values were calculated in the 3rd region. It was determined that the Arrhenius kinetic model has the highest activation energy and  $R^2$  for Konya-Ermenek lignite. According to the Coats-Redfern kinetic model, Sivas-Kangal lignite has the highest activation energy. Weight loss was diffusion-controlled in the low temperature region and chemically controlled in the higher temperature region. While the activation energies were close in the low temperature region, the energies for the higher temperature region differed significantly.

**Keywords:** Activation energy; Arrhenius; Coats-Redfern; kinetic analysis; lignite

---

## 1. Giriş

Sanayinin ve teknolojinin hızlı bir şekilde gelişmesiyle birçok endüstri dalında, ulaşım sektöründe, konutlar ve işyerlerinde, enerji ihtiyacı da giderek artmaktadır. Bunun doğal bir sonucu olarak enerji tüketimi de sürekli olarak artmaktadır [1]. Dünyada artan enerji ihtiyacına karşılık petrol ve doğalgaz rezervlerinin kısıtlı olması endişe vericidir. Petrol; başta akaryakıt ve kimya endüstrisinin hammadde kaynağı olurken, doğal gaz; evsel ısınma sanayide enerji ve elektrik üretiminde kullanılmaktadır. Her iki hammadde dünya genelinde belirli bölgelerde bulunmaktadır. Buna karşın kömürler özellikle linyitler dünya genelinde yaygın olmakla beraber rezerv büyüklüğü açısından belirli coğrafyalarda bulunmaktadır. Linyit, çoğunlukla elektrik üretimi amaçlı termik santrallerinin temel yakıtı durumundadır. Tüm kömür türleri içerisinde linyit kömürünün rezervleri daha fazladır. Bundan dolayı gelecekte de linyit kömürü önemini koruyacaktır. Ülkemiz fosil enerji hammaddesi olarak sadece linyit kömürü potansiyeline sahiptir. Türkiye'deki linyitler, ısıl değerine (kalorifik değer), barındırdığı kül ve nem miktarına göre sınıflandırılır [2-4].

Kömürden enerji üretim verimi, kullanılan yakma sistemine bağlıdır. Uygun olmayan yakma sistemlerinin kullanılması, enerji üretim verimini ciddi oranda düşürmektedir. Bu durum çevre kirliliğine yol açmaktadır. Bu nedenlerden dolayı; çevre dostu, temiz, kolay bulunabilir, yenilenebilir, sürdürülebilir ve ekonomik alternatif enerji kaynaklarının kullanımı giderek önem kazanmaktadır. Ancak alternatif enerji kaynakları, yüksek maliyet ve teknik risklerden dolayı fosil yakıtlarla rekabet mücadelesi vermektedir [5-7]. Bu kapsamda, düşük değerli linyit potansiyelimizin temiz kömür teknolojilerinin geliştirilmesi ile değerlendirilmesi, ülkemizin öncelikli enerji politikaları arasında yer almalıdır.

Bu nedenle linyit potansiyeli açısından Türkiye'nin Malatya-Arguvan, Sivas-Kangal, Kahramanmaraş-Elbistan ve Konya-Ermenek linyitleri hala araştırma konusu olmaktadır. Bahsedilen bölgelerdeki rezerv miktarları oldukça fazladır. Kahramanmaraş'ın Afşin-Elbistan bölgesinde yer alan linyit havzasında 4 431 227 000 ton bilinen rezerv bulunmaktadır. Konya-Ermenek 5 918 000 ton önemli linyit rezervlerine sahiptir. Sivas-Kangal 83 000 000 ton önemli linyit rezervlerine sahiptir [8]. Malatya'da linyit rezervi sınırlı olmasına rağmen, Arguvan ilçesi civarındaki linyit yatakları işletilmeye devam etmektedir [9].

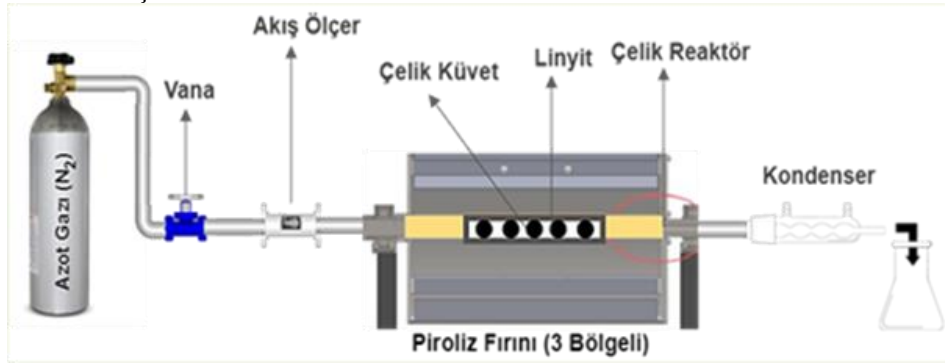
Linyit örneklerinin termal analizi DTA ve TGA yöntemleri ile belirlenebilmektedir [10-17]. Termo-gravimetrik analiz (TGA), özellikle izotermal olmayan koşullar altında genel piroliz sürecini incelemek için hızlı bir nicel yöntemdir ve genel ayrışma reaksiyonları için etkili kinetik parametrelerin tahmin edilmesini sağlar. Bu nedenle bu teknik son yıllarda kömür, petrol şistleri, katran kumları gibi fosil yakıtların piroliz, yanma ve yapısal özelliklerinin araştırılması için yaygın olarak kullanılmaktadır [18-26]. Kömürün piroliz reaksiyonları sırasında katı, sıvı ve gaz halinde ürünler oluşmakta ve bu reaksiyonlardan bazılarında kayda değer ağırlık ve/veya ısı ve sıcaklık değişiklikleri eşlik etmektedir.

Bu çalışmada, Malatya-Arguvan, Sivas-Kangal, Kahramanmaraş-Elbistan ve Konya-Ermenek linyitlerinin yanma özelliklerinin ve kinetiğinin analizine odaklanılmıştır. Linyit çeşitlerinin yanma davranışlarını ve yanma kinetiğini değerlendirmek için termogravimetrik analiz yapılmıştır. İzotermal olmayan çeşitli kinetik modeller ile kinetik parametreleri hesaplamak mümkündür. Burada Arrhenius ve

Coats-Redfern kinetik modelleri uygulanarak, görünür aktivasyon enerjileri ve Arrhenius sabitleri hesaplanmıştır.

## 2. Materyal ve Metod

Çalışmada kullanılan Arguvan linyiti, Coşkunlar Kömür İşletmesinden; Ermenek linyiti, Konya Linyit İşletmeleri Müdürlüğü'nden; Kangal linyiti Sivas'taki Termik santralden; Elbistan linyiti ise Afşin Termik santralinden temin edilmiştir. Tüm linyitlerin karakteristik özellikleri, elementel analiz, kısa analiz ve termal analiz (DTA-TGA) yöntemleriyle belirlenmiştir. Tüm örneklerin nem içerikleri ASTM D3173'e, kül içeri-kleri ASTM D3174'e, uçucu madde içerikleri ASTM D3175'e göre hesaplanmıştır. Sabit C içeriği ise fark ile bulunmuştur. Kısa analizler 3 kere tekrarlanmış ve bulunan değerlerin ortalaması alınarak, hata payı en aza indirilmiştir. Karbonizasyon deneyleri Şekil 1'de düzeneği verilen Protherm PZF 12/50/700 model üç zonlu borusal fırınla, elementel analizler CHNS-932 (LECO) cihazıyla, termal analizler SHIMADZU DTA-50 ve SHIMADZU TGA-50 cihazlarıyla gerçekleştirilmiştir. Linyit örnekleri 150 ml dk<sup>-1</sup> N<sub>2</sub> gazı akışında, 10°C dk<sup>-1</sup> ısıtma hızı ile 600°C'de 60 dakika pirolize tabi tutulmuştur. Piroliz sıvısı, fırın çıkışına soğutucu bağlanarak çıkan gazın yoğunlaşmasıyla toplanmıştır. Katı ürün, 24 saat sonra fırından alınmış ve karakterizasyon çalışmaları için saklanmıştır.



Şekil 1. Karbonizasyon düzeneği.

## 3. Bulgular ve Tartışma

Malatya-Arguvan (AR), Sivas-Kangal (KN), Kahramanmaraş-Elbistan (EL) ve Konya-Ermenek (ER) linyitlerinin havada kuru bazda yapılan elementel analiz sonuçları Tablo 1'de, kısa analiz sonuçları ise Tablo 2'de verilmiştir. CHNS analiz sonuçlarına göre (hata payı  $\pm$  % 12) Ermenek linyiti %39.50 C oranı ile en yüksek karbon içeriğine sahiptir. C içeriği yüksek olan linyitler sırasıyla Elbistan, Kangal ve Arguvan linyitleridir. Linyitlerin yapısında düşük oranda N içerdikleri tespit edilmiştir. Linyitler oldukça genç doğal malzeme olduklarından, bunlardaki organik yapısal düzenlenme tamamlanmamıştır. Bunun sonucu olarak azot ve kükürtçe zengindirler. Yapısal düzenlenmenin eksik olması ve bitkisel kökenlerinden dolayı oksijen içeriği de yüksek çıkmaktadır. Bunun sonucu olarak yüzde olarak oksijen oranının fazla olması linyitlerde beklenen bir sonuçtur.

**Tablo 1.** Linyit türlerinin elementel analiz sonuçları

%	AR	KN	EL	ER
C	31.80	32.81	34.74	39.50
H	3.54	1.40	4.64	5.31
N	0.66	0.36	0.56	0.91
S	3.88	2.95	5.14	3.93
O*	60.12	62.48	54.92	50.35

\* Farktan hesaplanmıştır.

**Tablo 2.** Linyit türlerinin kısa analizleri

İçerik (%)	AR	KN	EL	ER
Nem	7.56	5.33	7.33	18.25
Kül	37.47	43.84	39.74	29.14
Uçucu madde	25.36	31.54	35.45	39.85
Sabit C*	29.61	19.29	17.48	12.76
Toplam S	3.84	2.47	2.87	3.95
Alt ısı değer (kcal kg <sup>-1</sup> )	2546	2841	2861	2031

\*Farktan hesaplanmıştır.

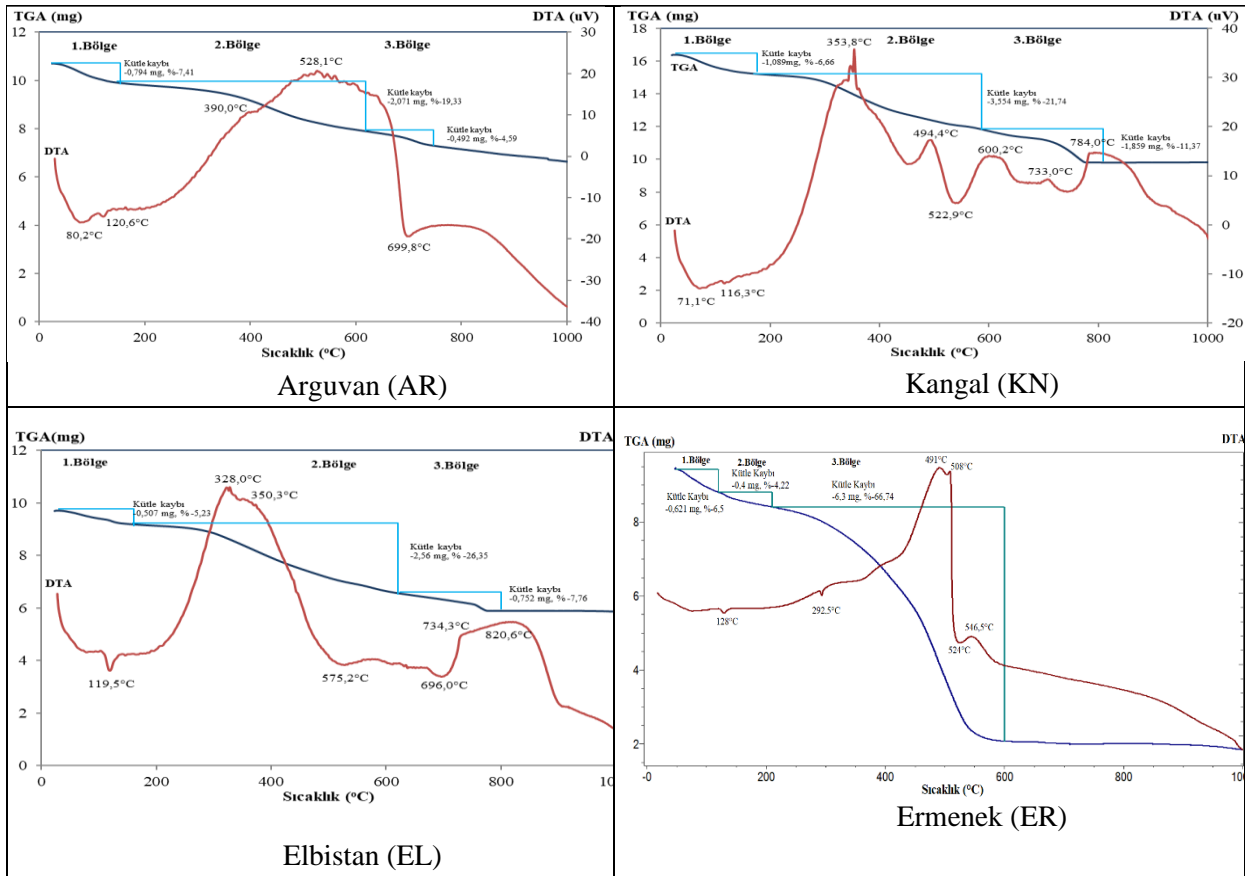
Tablo 2'den Ermenek linyitinin (ER) diğer tüm linyitlerden daha fazla nem içerdiği görülmektedir. Her ne kadar kül içeriği göreceli olarak düşük olsa da (%29.14), yüksek nem içeriğinden dolayı ısı değeri de düşük (2031 kcal/kg) çıkmıştır.

Tüm linyitlerin piroliz özellikleri termal analiz yöntemleri ile belirlenmiştir. Piroliz deneyleri azot (N<sub>2</sub>) gazı ortamında gerçekleştirildiği için, linyitlerin azot ortamındaki termogravimetrik analizleri (DTA-TGA) Şekil 2'de verilmiştir. Linyitlerin termal analizlerinde, kaba ve yapıdaki neme bağlı olan birinci bölge tespit edilmiştir. İkinci ve üçüncü bölge uçucu madde çıkışına ve sabit karbonun yanması sonucu meydana gelmiştir.

Şekil 2'deki AR linyitinin DTA eğrisinde üç belirgin bölge açıkça görülmektedir. DTA spektrumunda 80°C ve 121°C'deki endotermik pik minimum sıcaklıkları yapıdaki serbest nem ve bünye neminin uzaklaşmasına aittir. Numune laboratuvar atmosferinde kurutulduğundan dolayı serbest nem olması beklenen bir sonuçtur. İkinci bölge olarak adlandırılan 210°C'den başlayarak 699.78°C'ye kadar devam eden ekzotermik pik linyit yapısındaki organik materyalin bozunmasına aittir. Geniş pik içerisinde 390°C sıcaklıktaki omuz bu sıcaklığa kadar farklı büyüklükteki makromoleküler organik yapının olduğunu göstermektedir. Ekzotermik pikin 210°C ile başlayan bölgesinde uçucu maddenin yanma başlangıcı söz konusudur. Üçüncü bölge 528°C ve 700°C sıcaklıkları arasındadır. Ekzotermik pikin bu bölgesinde yapısal olarak daha kararlı ve daha büyük makromoleküler grupların yanma reaksiyonu söz konusudur. TGA eğrisi incelendiğinde serbest ve bağlı nem uzaklaşmasındaki kütle kaybı ağırlıkça %7.41, ekzotermik pikin tamamında ağırlıkça %23.72'lik kütle kaybı söz konusudur. İkinci ve üçüncü

bölgede uçucu madde ve katran çıkışı belirlenmiştir. Linyitin kısa analizinden (Tablo 2) hesaplanan uçucu madde miktarı ile (%25.36), DTA'dan elde edilen sonuç (%23.92) kıyaslandığında, birbirleriyle uyumlu olduğu belirlenmiştir.

KN linyitinin DTA spektrumunda 71.1 ve 116.3°C'deki endotermik pik minimum sıcaklıkları yapıdaki serbest nem ve bünye neminin uzaklaşmasına aittir. İkinci bölge olarak 200°C sıcaklıkta başlayan 700°C sıcaklıkta tamamlanan ekzotermik bölgede yapıda 3 farklı makromoleküler birimden söz edilebilir. Bu bölge 353.8, 494.4 ve 600.2°C pik maksimumlarına sahiptir. Ekzotermik pikin devamında görülen 750°C pik minimumuna sahip endotermik pikin, kalsit mineralinin bozunmasına ait olduğu düşünülmektedir. TGA eğrisi sonuçları numunenin kısa analiz sonuçları ile uyumludur. Piroliz deneylerinden elde edilen sıvı ürün miktarı (yaklaşık %18-20) ikinci bölgede görülen ağırlık kaybı (%21.74) ile uyumludur. Aynı şekilde kısa analizden hesaplanan uçucu madde miktarı da (%31.54) DTA'daki (ikinci bölge ve üçüncü bölgenin toplamıyla) hesaplanan uçucu madde miktarıyla (%33.11) uyum içersindedir.



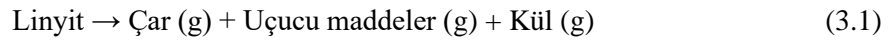
Şekil 2. Linyit örneklerinin termogravimetrik analizleri.

EL linyitine ait termogram eğrisi incelendiğinde yaklaşık 80°C sıcaklıkta oldukça küçük pik serbest neme ve 119°C'de görülen keskin pik bünye nemine bağlı olan endotermik piklerdir. 180°C sıcaklıkta başlayan ve 696°C sıcaklıkta biten ekzotermik pik organik makromolekül yapıların bozunmasına aittir. Söz konusu örnekte 328, 350 ve 600°C pik maksimumlarına sahip ana üç makromolekül birimden söz etmek mümkündür. 328 ve 350.3°C pik maksimumlarına sahip birimler yapıda hakim birimlerdir. Diğerinin yapıdaki oranı oldukça düşüktür. Nitekim söz konusu linyitin alt ısıl değerinin diğer iki linyite göre düşük çıkması bu görüşü desteklemektedir. Uçucu madde çıkışının gözlemlendiği 378°C-571°C'deki pikler ikinci bölgeyi göstermektedir. Kalsit bozunmasının görüldüğü 696°C ve 734°C'ler arasındaki bölge üçüncü bölgeye aittir. Uçucu madde ve katran çıkışının olduğu ikinci bölgede ağırlık kaybı yaklaşık olarak %26 olarak belirlenmiştir.

ER linyitine ait DTA eğrisinde 67.5°C ve 120°C pik minimumlarına sahip endotermik pikler serbest ve bağlı nemin uzaklaşmasına aittir. Nemin uzaklaşmasına ait endotermik pikler birinci reaksiyon bölgesini oluşturmaktadır. 210°C sıcaklıkta başlayan ve 600°C sıcaklıkta tamamlanan diğerlerine göre dar ekzotermik pik söz konusu linyitin makromoleküler birimler açısından daha kararlı yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Yani makromoleküler birimlerdeki organik yapı çeşitliliği diğer linyitlere göre daha azdır. Uçucu maddenin uzaklaşması ve karbonun yanması ile ikinci reaksiyon bölgesi, kömürdeki minerallerin dekompozisyona uğraması sonucunda ise üçüncü reaksiyon bölgesi oluşmaktadır. En fazla ağırlık kaybının ikinci bölgede olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak buradan anlaşıldığı gibi, kömürün karbonlu kısmının bu bölgede yanmasının gerçekleştiği söylenebilir. Üçüncü reaksiyon bölgesinin sonundaki sıcaklık değeri ise son yanma sıcaklığı olarak adlandırılmaktadır.

Kömür örneklerinin yanma profilleri genellikle iki adet maksimum pik içerirler, birinci maksimum nemin uzaklaşması, ikinci maksimum ise gerçek yanma evresini temsil etmektedir. Tutuşma sıcaklığı ve pik sıcaklığı burada ön plana çıkmaktadır. Tutuşma sıcaklığı birinci pikin minimuma indiği ve ikinci pikin yükselmeye başladığı nokta olarak tanımlanırken; pik sıcaklığı yanma hızının maksimum olduğu sıcaklık olarak tanımlanır. DTA eğrilerinden pik sıcaklıkları; AR için 528.1°C, EL için 328°C, ER için 491°C ve KN için 353.8°C olarak belirlenmiştir. Daha düşük pik sıcaklığına sahip kömürler kolayca tutuşabilir ve yanabilir. Bu sıcaklığın yüksek değerleri kömürün daha az reaktiviteye sahip olduğunu göstermektedir [27]. İncelenen linyitler içerisinde EL'nin pik sıcaklığı değeri (328°C) en düşük olduğundan, kendiliğinden yanmaya daha yatkın; en yüksek pik sıcaklığına sahip olan (528.1°C) AR'nin ise kendiliğinden yanmaya en direçli linyit olduğu söylenebilir. Sonuç olarak, kimyasal yöntemlerle yapılan analizler sonucu elde edilen değerler ile DTA-TGA yöntemi arasındaki değerler yaklaşık olarak uyumlu sonuçlar vermiştir.

Kinetik parametreleri hesaplamak için kullanılacak matematiksel yaklaşımlar arasında, Arrhenius ve Coats-Redfern kinetik yöntemlerinin iyi bir yaklaşım olduğu geniş çapta araştırılmış [28-31] ve bu çalışmada aktivasyon enerjilerini değerlendirmek için başvurulmuştur. Linyit çeşitlerinin yanma reaksiyonu aşağıdaki gibi tanımlanabilir.



Deneyel olarak bir reaksiyon için,  $\ln k$  ile  $1/T$  arasında çizilen grafiğin bir doğru oluşturduğu bulunmuştur. Bu durum, biri doğrunun eğimi, diğeri başlangıç ordinatı olmak üzere, iki parametre ile matematiksel olarak ifade edilmektedir [32].

Bir reaksiyonun aktivasyon enerjisi, reaksiyon hızının sıcaklığa bağlı olarak hangi düzeyde değiştiğini göstermektedir. Aktivasyon enerjisi, kimyasal bir tepkimenin gerçekleşebilmesi için aşılması gereken enerji değeri olarak da düşünülebilir. Her kimyasal tepkimenin kendine özgü bir aktivasyon enerjisi vardır. Bir tepkimenin aktivasyon enerjisinin yüksek olması, o tepkimenin daha zor başlayacağı anlamına gelmektedir. Aktivasyon enerjisi yüksek olan reaksiyonların hızı yavaştır [33].

Aktivasyon enerjisi değerleri kimyasal bileşim, fiziksel yapı, fizikokimyasal özellikler ve mineral içeriği gibi çeşitli faktörlerden etkilenmektedir. Ayrıca, linyit karmaşık heterojen bir yapıya sahip olduğundan, nominal olarak aynı örnekte bile aynı deneysel sonuçlara ulaşmak mümkün olmayabilir. Düşük aktivasyon enerjisine sahip bir linyit türü, termal işlemlerin daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebileceği anlamına gelir. Bu ise, enerji maliyetlerini düşürebilir ve işlemlerin daha ekonomik hale gelmesine katkıda bulunabilir.

Arrhenius eşitliği aşağıdaki şekilde tanımlanmaktadır [31, 34];

$$\frac{dW}{dt} = kW_n \quad (3.2)$$

$$k = Ar \exp \frac{-E}{RT} \quad (3.3)$$

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

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

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

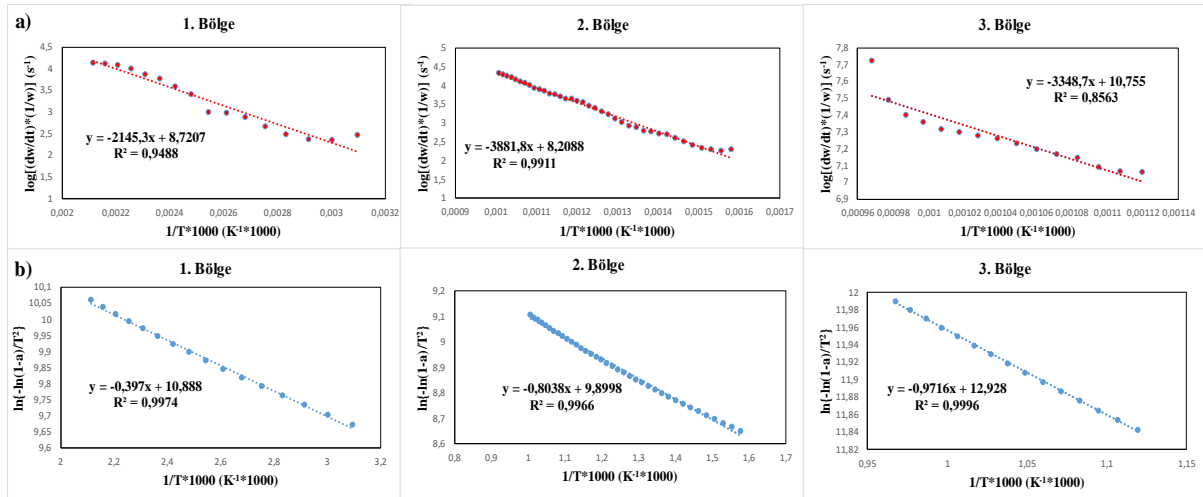
elde edilir. Eşitliğin her iki tarafının logaritması alındığında;

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

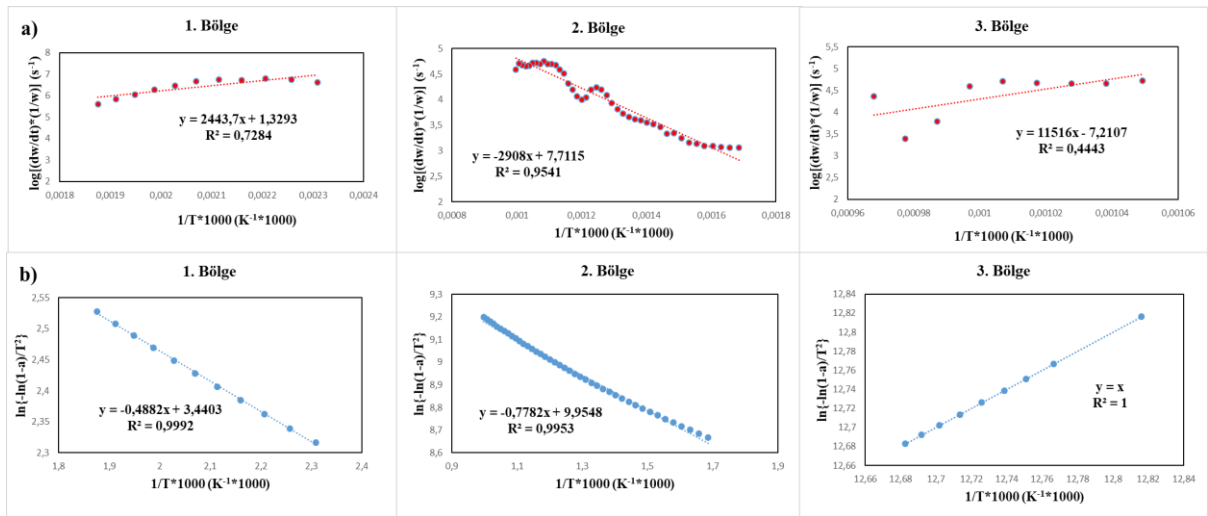
elde edilir. Burada;  $dw/dt$  = Ağırlık kayıp oranı,  $Ar$  = Arrhenius sabiti,  $k$  = Spesifik hız sabiti,  $W$  = Ağırlık,  $n$  = Reaksiyon derecesi,  $E$  = Görünür aktivasyon enerjisi ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ),  $T$  = Mutlak sıcaklık (K),  $R$  = Gaz sabiti.

Arrhenius 'un reaksiyon modelinde, örneğin toplam ağırlık kaybı hızını; hız sabiti, örneğin kalan kütle ( $W$ ) ve sıcaklığa ( $T$ ) bağlıdır [32].  $\log[(dw/dt)/W]$ 'ye karşılık  $1/T$ 'ye göre çizilen grafiğin lineer kısmının eğimi  $[-E/2.303R]$ 'ye eşittir. Görünür aktivasyon enerjisi ( $E$ ) böylece hesaplanabilir [35, 36].  $1/T=0$ 'da doğrunun kesim noktasından frekans faktörü olan Arrhenius parametresi ( $Ar$ ) hesaplanır.

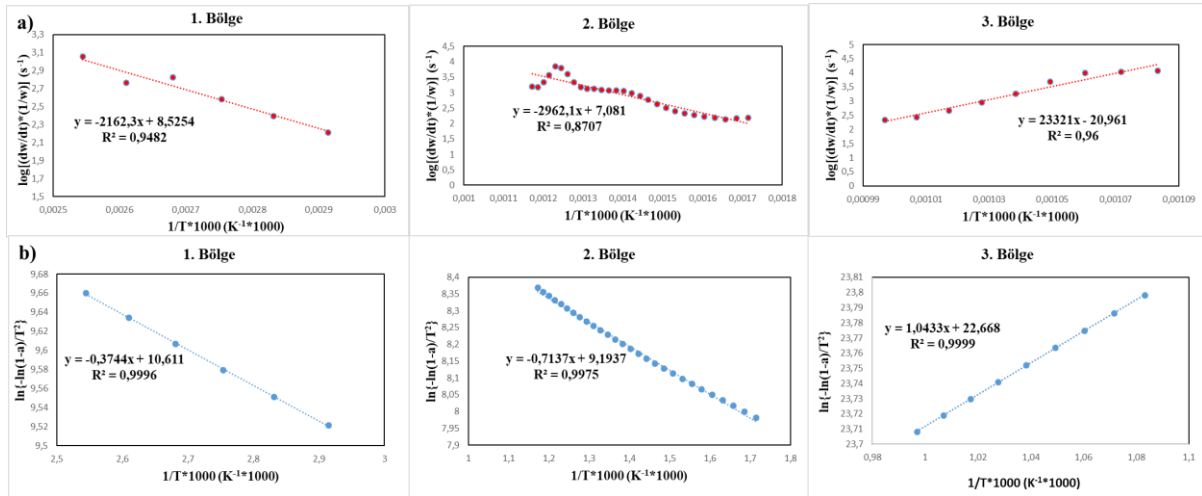
Tüm linyit örneklerine ait Arrhenius ve Coats-Redfern eğrileri Şekil 3-6'da verilmiştir.



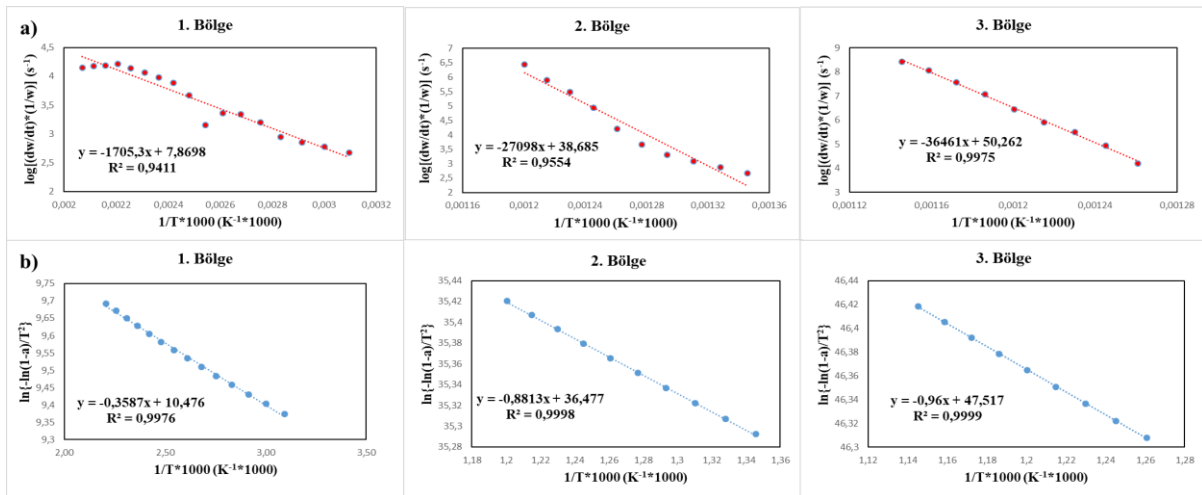
Şekil 3. a) AR linyitinin Arrhenius eğrileri b) AR linyitinin Coats-Redfern eğrileri.



Şekil 4. a) EL linyitinin Arrhenius eğrileri b) EL linyitinin Coats-Redfern eğrileri.



Şekil 5. a) KN linyitinin Arrhenius eğrileri b) KN linyitinin Coats-Redfern eğrileri.



Şekil 6. a) ER linyitinin Arrhenius eğrileri b) ER linyitinin Coats-Redfern eğrileri.

Arrhenius modeline göre hesaplanmış olan aktivasyon enerjileri ve korelasyon katsayısı değerleri ( $R^2$ ), Tablo 3’de verilmiştir. Aktivasyon enerjisi değerleri birinci reaksiyon bölgesinde 32.65-46.79 kJ mol<sup>-1</sup>, ikinci reaksiyon bölgesinde 55.68-518.85 kJ mol<sup>-1</sup> ve üçüncü reaksiyon bölgesinde ise 64.12-698.12 kJ mol<sup>-1</sup> aralığında hesaplanmıştır.

Arrhenius’den başka aktivasyon enerjisi hesabında en çok kullanılan yöntemlerden biri Coats-Redfern modelidir.  $n \neq 1$  için Coats-Redfern eşitliği [37];

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

$\alpha = \frac{(W_o - W_t)}{(W_o - W_f)}$  olmak üzere; Ar = Arrhenius sabiti, E= Aktivasyon enerjisi (kJ mol<sup>-1</sup>),  $\beta$  = Isıtma hızı (°C dk<sup>-1</sup>), 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.



$\ln[(1-(1-\alpha)^{1-n})/T^2 (1-n)]$ 'e karşılık  $1/T$ 'ye göre çizilen grafiğin lineer kısmının eğimi  $(-E/R)$ 'den aktivasyon enerjisi hesaplanabilir [33].  $n=1$  için Coats-Redfern eşitliği [38];

$$\ln \frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} = \ln \frac{ArR}{\beta E} - \frac{E}{RT} \quad (3.8)$$

$n=1$  kabul edilerek Coats-Redfern'e göre hesaplanmış olan aktivasyon enerjileri Tablo 4' de verilmiştir. Coats-Redfern eğrilerine ait  $R^2$  değerleri, birinci reaksiyon bölgesi için 0.997-0.999; ikinci reaksiyon bölgesi için 0.995-0.999 aralığında ve üçüncü reaksiyon bölgesi için ise  $0.999^{-1}$  aralığındadır. Tablo 4'den aktivasyon enerjisi değerlerinin, birinci bölgede  $2.980 \times 10^{-3}$ - $4.059 \times 10^{-3}$  kJ mol<sup>-1</sup>; ikinci bölgede  $5.934 \times 10^{-3}$ - $7.327 \times 10^{-3}$  kJ mol<sup>-1</sup> ve üçüncü bölgede  $7.981 \times 10^{-3}$ - $8.674 \times 10^{-3}$  kJ mol<sup>-1</sup> aralığında olduğu görülmektedir. Her iki modele göre hesaplanmış olan aktivasyon enerjisi değerleri incelendiğinde Coats-Redfern modeli ile hesaplanmış olan değerlerin, Arrhenius modeline göre hesaplanan değerlerden daha düşük olduğu sonucuna varılmıştır.

Tablo 3 ve Tablo 4 incelendiğinde, Arrhenius ve Coats-Redfern kinetik modellerine göre en yüksek aktivasyon enerjisi değerlerinin üçüncü bölgede elde edildiği görülmüştür. Arrhenius'un kinetik modeli ile hesaplanan enerji değerlerinden Konya - Ermenek linyiti  $698.12$  kJ mol<sup>-1</sup> ile en yüksek aktivasyon enerjisine sahiptir. Arrhenius kinetik modeli, Coats-Redfern kinetik modeline göre oldukça yüksek aktivasyon enerjisi değerlerine sahiptir. Ağırlık kaybının, esas olarak düşük sıcaklık bölgesinde difüzyon kontrollü, ancak daha yüksek sıcaklık bölgesinde kimyasal olarak kontrol edildiği belirlenmiştir. Düşük sıcaklık bölgesinde aktivasyon enerjileri birbirine yakın olsa da, daha yüksek sıcaklık bölgesi için enerjiler önemli ölçüde farklılık göstermiştir.

**Tablo 3.** Arrhenius kinetik modeline göre hesaplanan aktivasyon enerjileri ve korelasyon katsayıları

Arrhenius Kinetik Model						
Aktivasyon Enerjisi (kJ mol <sup>-1</sup> )			R <sup>2</sup>			
Reaksiyon Bölgeleri			Reaksiyon Bölgeleri			
	1	2	3	1	2	3
AR	41.08	74.33	64.12	0.949	0.991	0.856
EL	46.79	55.68	220.50	0.728	0.954	0.444
KN	41.40	56.72	446.53	0.948	0.871	0.960
ER	32.65	518.85	698.12	0.941	0.955	0.998

**Tablo 4.** Coats-Redfern kinetik modeline göre hesaplanan aktivasyon enerjileri ve korelasyon katsayıları

Coats-Redfern Kinetik Model						
Aktivasyon Enerjisi ( $10^{-3}$ kJ mol <sup>-1</sup> )			R <sup>2</sup>			
Reaksiyon Bölgeleri			Reaksiyon Bölgeleri			
	1	2	3	1	2	3
AR	3.301	6.683	8.078	0.997	0.997	0.999
EL	4.059	6.470	8.314	0.999	0.995	1.000
KN	3.164	5.934	8.674	0.999	0.998	0.999
ER	2.980	7.327	7.981	0.998	0.999	0.999

#### 4. Sonuç ve Tartışma

Bu çalışmada 4 farklı linyit türünün termal davranışı azot atmosferinde termal analiz yöntemiyle belirlenmiştir. Termogram eğrilerinde tüm linyitler için üç farklı reaksiyon bölgesi belirlenmiştir. Birinci bölge nem kaybına, ikinci ve üçüncü bölgeler ise uçucu madde çıkışı ve sabit karbonun yanmasına bağlı olarak gözlenmiştir.

Aktivasyon enerjisi, preekspansiyon faktör gibi kinetik parametreler TGA verilerinden her bir bölge için Arrhenius ve Coats-Redfern kinetik modelleri kullanılarak belirlenmiştir. Arrhenius'a göre hesaplanan aktivasyon enerjisi değerlerinin, Coats-Redfern'e göre hesaplanandan daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Her iki modele göre de, en yüksek aktivasyon enerjisi üçüncü bölgede elde edilmiştir. Arrhenius kinetik modeline göre, Konya-Ermenek linyitinin en yüksek aktivasyon enerjisi ( $698.12 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) ve  $R^2$ 'ye (0.998), Coats-Redfern kinetik modeline göre ise Sivas-Kangal linyitinin en yüksek aktivasyon enerjisi ( $8.674 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1}$ ) ve  $R^2$ 'ye (0.999) sahip olduğu belirlenmiştir. Genel olarak tüm linyitler için Arrhenius modelinin daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Bu çalışma, farklı Türk linyitlerinin termal davranışını ve piroliz sürecini kavramaya yardımcı olması ve özellikle yapılan kinetik analiz ile kendiliğinden yanma davranışını kontrol edebilmek açısından önem taşımaktadır.

#### Çıkar Çatışması

Yazarlar bu makaleyle ilgili herhangi bir çıkar çatışması olmadığını bildirir.

#### Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yazarlar bu çalışmanın araştırma ve yayın etiğine uygun olduğunu beyan eder.

#### References

- [1] Gör, H. (2022). Doğalgaz tüketiminin elektrik tüketimi üzerindeki etkisinin incelenmesi: Muş ili örneği. *International Journal of Pure and Applied Sciences*, 8(1), 195-203.
- [2] Acikkar, M., ve Sivrikaya, O. (2020). Yıkanmış Türk linyit kömürlerinin üst ısıl değerinin destek vektör regresyonu ile tahmini. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (18), 16-24.
- [3] Aksogan Korkmaz, A., and Ozbas, K. E. (2017). Determination of pyrolysis properties of Sırnak (Avgamasya) asphaltite by thermal analysis methods. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 39(14), 1511-1517.
- [4] Çakal, G. Ö., Yücel, H., and Gürüz, A. G. (2007). Physical and chemical properties of selected Turkish lignites and their pyrolysis and gasification rates determined by thermogravimetric analysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 80(1), 262-268.
- [5] Guo, F., He, Y., Hassanpour, A., Gardy, J., and Zhong, Z. (2020). Thermogravimetric analysis on the co-combustion of biomass pellets with lignite and bituminous coal. *Energy*, 197, 117147.
- [6] Hayrulloğlu, B. (2012). Çevresel sorunlarla mücadelede karbon vergisi. *Ekonomi Bilimleri Dergisi*, 4(2), 1-11.
- [7] Burnley, S., Phillips, R., Coleman, T., and Rampling, T. (2011). Energy implications of the thermal recovery of biodegradable municipal waste materials in the United Kingdom. *Waste Management*, 31 (9-10), 1949-1959.
- [8] Üçışık, Erbilen, S., ve Şahin, G. (2015). Enerji coğrafyası kapsamında Türkiye'de linyit. *Doğu Coğrafya Dergisi*, 20(33), 135-160.

- [9] Birinci, M., ve Şentürk, K. (2021). Arguvan (Malatya) linyitinden hümik asit ekstraksiyonu ve kömür yıkamanın etkisi. *Journal of the Institute Of Science and Technology*, 11(3), 2133-2141.
- [10] Prabhakaran, S. S., Swaminathan, G., and Joshi, V. V. (2022). Combustion and pyrolysis kinetics of Australian lignite coal and validation by artificial neural networks. *Energy*, 242, 122949.
- [11] 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*, 1-1.
- [12] Xu, J., Liu, X., Wu, J., and Zhang, Y. (2022). An effective method to remove organic sulfur in coal: Effects on the physicochemical properties and combustion kinetics. *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 41(3), e13779.
- [13] Magalhaes, D., Kazanç, F., Riaza, J., Erensoy, S., Kabaklı, Ö., and Chalmers, H. (2017). Combustion of Turkish lignites and olive residue: Experiments and kinetic modelling. *Fuel*, 203, 868-876.
- [14] Xu, Y., Zhang, Y., Zhang, G., and Guo, Y. (2016). Low temperature pyrolysates distribution and kinetics of Zhaotong lignite. *Energy Conversion and Management*, 114, 11-19.
- [15] Patel, V. R., Patel, R. N., and Rao, V. J. (2013). Kinetic parameter estimation of lignite by thermo-gravimetric analysis. *Procedia Engineering*, 51, 727-734.
- [16] Kök, M., (2007). Non-isothermal DSC and TG/DTG analysis of the combustion of Silopi asp-haltites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 88(3), 663-668.
- [17] Kök, M. V., and Okandan, E. (1996). Kinetic analysis of DSC and thermogravimetric data on combustion of lignite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 46(6), 1657-1669.
- [18] Korkmaz, A. A. (2022). Determination of energy value and ash-sulfur content of clean fuel obtained from lignite carbonization at different heating rates. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 44(1), 44-56.
- [19] Kanca, A. (2020). Investigation on pyrolysis and combustion characteristics of low quality lignite, cotton waste, and their blends by TGA-FTIR. *Fuel*, 263, 116517.
- [20] Açıkgöz, Ç., ve Balbay, Ş. (2017). Kimyasal bozundurma prosesiyle atık lastik ve düşük kaliteli linyit karışımından elde edilen katı ürünün karakterizasyonu. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 23(6), 773-779.
- [21] Kök, M. V., and Özgür, E. (2013). Thermal analysis and kinetics of biomass samples. *Fuel Processing Technology*, 106, 739-743.
- [22] Sait, H. H., Hussain, A., Salema, A. A., and Ani, F. N. (2012). Pyrolysis and combustion kinetics of date palm biomass using thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology*, 118, 382-389.
- [23] Sebestyén, Z., Lezsovits, F., Jakab, E., and Várhegyi, G. (2012). Correlation between heating values and thermogravimetric data of sewage sludge, herbaceous crops and wood samples. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 110(3), 1501-1509.
- [24] Gómez, C. J., Mészáros, E., Jakab, E., Velo, E., and Puigjaner, L. (2007). Thermogravimetry/mass spectrometry study of woody residues and an herbaceous biomass crop using PCA techniques. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 80(2), 416-426.

- [25] Kk, M. V. (2003). Coal pyrolysis: thermogravimetric study and kinetic analysis. *Energy Sources*, 25(10), 1007-1014.
- [26] Stenseng, M., Zolin, A., Cenni, R., Frandsen, F., Jensen, A., and Dam-Johansen, K. (2001). Thermal analysis in combustion research. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 64(3), 1325-1334.
- [27] Naktiyok J., ve zer, A. (2022). Termogravimetrik analiz ile farklı kmrlerin yanma prosesinin incelenmesi. *Kahramanmaraş Stc İmam niversitesi Mhendislik Bilimleri Dergisi*, 25(4), 691-701.
- [28] Elkhalifa, S., Parthasarathy, P., Mackey, H. R., Al-Ansari, T., Elhassan, O., Mansour, S., and McKay, G. (2022). Biochar development from thermal TGA studies of individual food waste vege-tables and their blended systems. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-18.
- [29] Zhuang, C. H., Huangfu, W. H., You, F., Wang, W. D., Zhu, Y. S., and Fu, Z. L. (2023). Evolution and mechanisms of low-temperature oxidation and coal–oxygen coupling processes of a specific low-rank bituminous coal with various microscale particle sizes. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, 43(2), 308-328.
- [30] Aıkalm, K., ve Gzke, G. (2021). Kavun ekirdeęi pirolizine ait kinetik parametrelerin ve termodinamik zelliklerin belirlenmesi. *Nięde mer Halisdemir niversitesi Mhendislik Bilimleri Dergisi*, 10(2), 723-736.
- [31] Lian, W., Wang, J., Wang, G., Gao, D., Li, X., Zhang, Z., and Hou, B. (2020). Investigation on the lignite pyrolysis reaction kinetics based on the general Arrhenius formula. *Fuel*, 268, 117364.
- [32] Yurdakul, S., Grel, B., Varol, M., Grbz, H., and Kurtuluş, K. (2021). Investigation on thermal degradation kinetics and mechanisms of chicken manure, lignite, and their blends by TGA. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-11.
- [33] Aksogan Korkmaz, A., ve Toptaş, Y. (2023). Parıkan bitml şeylinin termal analiz kinetiği ve reaksiyon mekanizması. *Karadeniz Fen Bilimleri Dergisi*, 13(4), 1648-1660.
- [34] Yoęurtu, H. (2016). Investigation of drying characteristics of parboiled wheat kernel in a ha-logen lamp dryer and its modelling. *International Journal of Pure and Applied Sciences*, 2(1), 34-39.
- [35] Yan, J., Liu, M., Feng, Z., Bai, Z., Shui, H., Li, Z., and Yan, H. (2020). Study on the pyrolysis kinetics of low-medium rank coals with distributed activation energy model. *Fuel*, 261, 116359.
- [36] De Filippis, P., De Caprariis, B., Scarsella, M., and Verdone, N. (2015). Double distribution activation energy model as suitable tool in explaining biomass and coal pyrolysis behavior. *Energies*, 8(3), 1730-1744.
- [37] Xu, Y., Zhang, Y., Zhang, G., Guo, Y., Zhang, J., and Li, G. (2015). Pyrolysis characteristics and kinetics of two Chinese low-rank coals. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 122, 975-984.
- [38] Liu, J., Ma, J., Luo, L., Zhang, H., and Jiang, X. (2017). Pyrolysis of superfine pulverized coal. Thermogravimetric analysis. *Energy Conversion and Management*, 154, 491-502.