

T.C.  
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ŞIRNAK ASFALTİNİN PİROLİZ ÖZELLİKLERİNİN  
TERMAL ANALİZ YÖNTEMİYLE BELİRLENMESİ

AYDAN AKSOĞAN KORKMAZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

MALATYA  
Temmuz 2007

**Tezin Başlığı :** şırnak Asfaltinin Piroiliz zelliklerinin Termal Analiz Yöntemiyle Belirlenmesi

**Tezi Hazırlayan :** Aydan AKSOĞAN KORKMAZ

**Sınav Tarihi :** 03.09.2007

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Maden Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

**Sınav Jürisi Üyeleri :**

Prof.Dr. M.Tijen BOZDEMİR (H.Ü)

\_\_\_\_\_

Yrd.Doç.Dr. K.Eşber ZBAş (Danışman)

\_\_\_\_\_

Yrd.Doç.Dr. Hikmet SİS

\_\_\_\_\_

İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı

\_\_\_\_\_

Prof.Dr. Ali şAHİN  
Enstitü Müdürü

## ONUR SÖZÜ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum “Şırnak Asfaltinin Piroiliz Özelliklerinin Termal Analiz Yöntemiyle Belirlenmesi” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Aydan AKSOĞAN KORKMAZ

# ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

## ŞIRNAK ASFALTİNİN PİROLİZ ÖZELLİKLERİNİN TERMAL ANALİZ YÖNTEMİYLE BELİRLENMESİ

Aydan Aksoğan Korkmaz

İnönü Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

87+ix sayfa

2007

Danışman: Yrd.Doç.Dr. K.Eşber Özbaş

Bu tez çalışmasında Şırnak-Avgamasya asfaltinin piroliz özellikleri, termal analiz yöntemleriyle belirlenmiştir. Bu amaçla yöreden yaklaşık 25 kg örnek temin edilmiş ve -2360 mm boyutuna indirilen temsili örneğin kısa analizi ve elementel analizi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, havada kuru örnek ağırlıkça %0.40 nem, %47.28 kül, %34.30 uçucu madde, %18.02 sabit karbon, %42.1 C, %3.57 H, %0.50 N, %5.55 S ve %47.88 O içermektedir. Ayrıca, temsili örneğin karakterizasyonu için XRD ve FTIR analizleri de temin edilmiştir.

Örneğin piroliz özelliklerinin belirlenebilmesi için termal analiz yöntemlerinden DTA ve TGA kullanılmıştır. DTA ve TGA deneyleri yaklaşık 10 mg örnek kullanılarak, 50 ml/dk azot gazı akışında, oda sıcaklığı ile 900°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Tane boyunun ve ısıtma hızının piroliz özelliklerine etkisini inceleyebilmek için, 3 farklı tane boyut fraksiyonu ve 5 farklı ısıtma hızı kullanılarak TGA deneyleri yapılmıştır. Deneylerden elde edilen verilerden pik sıcaklıkları ve kütle kaybı miktarları belirlenmiştir. TG/DTG termogramları incelenerek, nem kaybı, uçucu çıkışı ve mineral madde bozunmasına bağlı olan 3 farklı sıcaklık bölgesi bulunmuştur.

Ayrıca örneklerin TG/DTG verileri kullanılarak Arrhenius ve Coats-Redfern kinetik modelleriyle görünür aktivasyon enerjileri ve Arrhenius sabitleri hesaplanmış ve sonuçlar birbirleriyle karşılaştırılmıştır.

ANAHTAR KELİMELER : Asfaltit, termal analiz, piroliz, TGA, DTA, kinetik analiz

## ABSTRACT

Master of Science Thesis

### DETERMINATION OF PYROLYSIS PROPERTIES OF ŞIRNAK ASPHALTİTE BY THERMAL ANALYSIS METHOD

Aydan Aksoğan Korkmaz

İnönü University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Mining Engineering

87+ix pages

2007

Supervisor: Asst.Prof.Dr. K.Eşber Özbaş

In this thesis, pyrolysis properties of Şırnak-Avgamasya asphaltite were determined by thermal analysis methods. For this purpose, approximately 25 kg sample was obtained from the region and proximate and elemental analysis of the representative sample which crushed -2360 mm were done. According to results, air-dried sample contains 0.40% moisture, 47.28% ash, 34.30% volatile matter, 18.02% fixed carbon, 42.1% C, 3.57% H, 0.50% N, 5.55% S and 47.88% O by weight. Also, for the characterization of the representative sample XRD and FTIR analysis were obtained.

For the determination of pyrolysis properties of the sample, DTA and TGA of thermal analysis methods were used. DTA and TGA experiments were carried out by using approximately 10 mg sample, under 50 ml/min nitrogen gas flow rate, from ambient to 900°C temperature range. In order to investigate the effects of particle size and heating rate on pyrolysis properties, TGA experiments were carried out by using 3 different particle size fractions and 5 different heating rates. Peak temperatures and amounts of mass losses were determined by the data obtained from the experiments. By examining the TG/DTG thermograms, 3 different temperature regions were found which depends on moisture loss, volatile release and mineral matter decomposition.

In addition, by using TG/DTG data of the samples, apparent activation energies and Arrhenius constants were calculated by Arrhenius and Coats-Redfern kinetic models and the results were compared with each other.

KEY WORDS: Asphaltite, thermal analysis, pyrolysis, TGA, DTA, kinetic analysis

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın her aşamasında yardım, öneri ve desteğini esirgemeyen ve beni yönlendiren danışman hocam Sayın Yrd.Doç.Dr. Kazım Eşber ÖZBAŞ'a ;

Termal analiz deneyleri başta olmak üzere her tür konuda yardımlarını esirgemeyen hocam Sayın Yrd.Doç.Dr. Hikmet SİS'e ;

Termal analiz deneylerini yapabilmemiz için, TG/DTG ve DTA cihazlarını kullanmamız için her türlü desteği veren hocam Sayın Prof.Dr. Turgay SEÇKİN'e;

Tez konusuyla ilgili kaynak ve döküman temininde yardımlarını esirgemeyen hocam Sayın Yrd.Doç.Dr. Yunus ÖNAL'a ;

Deneysel çalışma ve tez yazımı sırasında gösterdikleri yakın ilgi ve alakadan dolayı arkadaşlarım Sayın Arş.Grv. Didem EREN SARICI'ya, Sayın Arş.Grv. Çiğdem SARICI ÖZDEMİR'e ve Sayın Arş.Grv. Mustafa BİRİNCİ'ye ;

FTIR analizi ile ilgili yardımlarını esirgemeyen Sayın Arş.Grv. Meltem ASİLTÜRK'e;

Ayrıca, tüm hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen anne-babama ve eşime teşekkür eder, bu çalışmanın ülkemize faydalı olmasını dilerim.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. ASFALTİT : TANIMI VE GENEL ÖZELLİKLERİ.....	2
2.1. Tanımı.....	2
2.2. Genel Özellikleri.....	3
2.3. Kullanım Alanları.....	3
2.4. Türkiye'deki Rezervler.....	4
2.5. Türkiye'deki Üretim ve Tüketim Miktarları.....	6
3. KÖMÜR VE KATI FOSİL YAKITLARIN BAZI ÖZELLİKLERİ.....	7
3.1. Rutubet İçeriği.....	7
3.2. Kül İçeriği.....	7
3.3. Uçucu Madde İçeriği.....	8
3.4. Sabit Karbon İçeriği.....	9
3.5. Kükürt İçeriği.....	9
3.6. Karbon ve Hidrojen İçeriği.....	10
3.7. Azot İçeriği.....	10
3.8. Oksijen İçeriği.....	10
3.9. Isıl Değer.....	11
3.10. Kömürlerdeki Mineral Madde İçeriği.....	12
3.11. Kömür ve Diğer Fosil Yakıtların Kısa Analizi.....	13
4. TERMAL ANALİZ.....	14
4.1. Türevsel Termal Analiz ( DTA).....	14
4.2. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	15
4.3. Türevsel Taramalı Kalorimetre (DSC).....	16
5. PİROLİZ.....	17
5.1. Tanımı.....	17
5.2. Pirolizi Etkileyen Faktörler.....	18
6. LİTERATÜR ÖZETİ.....	20
7. MATERYAL VE YÖNTEM.....	30
7.1. Materyal.....	30
7.2. Yöntem.....	34
8. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	35
8.1. DTA Deneyleri ve Tane Boyutunun Etkisi.....	35
8.2. TGA Deneyleri ve Tane Boyutunun Etkisi.....	37

8.3. TGA Deneyleleri ve Isıtma Hızının Etkisi.....	41
8.4. TG/DTG Verilerinin Kinetik Analizi.....	55
8.4.1. Aktivasyon enerjisi.....	55
8.4.2. Arrhenius kinetik modeli.....	55
8.4.3. Coats-Redfern kinetik modeli.....	68
9. SONUÇLAR .....	81
KAYNAKLAR.....	83
ÖZGEÇMİŞ.....	87

## SİMGELER VE KISALTMALAR

ASTM	American Society for Testing and Materials Standards
ISO	International Standardization for Organization
XRD	X ışını difraksiyon spektrokopisi
ICTAC	Uluslararası termal analiz ve kalorimetre konfederasyonu
TGA	Termogravimetrik analiz
DSC	Türevsel taramalı kalorimetre
DTA	Türevsel termal analiz
TMA	Termo-mekanik analiz
DMA	Dinamik mekanik analiz
DETA	Dielektrik termal analiz
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
k	Spesifik hız sabiti
dw/dt	Ağırlık kayıp oranı
E	Görünür aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
T	Mutlak sıcaklık (K)
R	Gaz sabiti
A <sub>r</sub>	Arrhenius sabiti
W	Ağırlık (mg)
n	Reaksiyon derecesi
β	Isıtma hızı (°C/dk)
α	t zamanda reaksiyona giren ağırlık fraksiyonu
W <sub>o</sub>	Başlangıç ağırlığı (mg)
W <sub>t</sub>	t sıcaklığındaki ağırlık (mg)
W <sub>f</sub>	Son ağırlık (mg)

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Avgamasya damarının basitleştirilmiş haritası.....	5
Şekil 7.1. Avgamasya asfaltit örneğinin XRD analiz sonucu.....	32
Şekil 7.2. Avgamasya asfaltit örneğinin FTIR spektrumu.....	33
Şekil 8.1. 10°C/dk ısıtma hızında Avgamasya asfaltitinin DTA eğrisi.....	35
Şekil 8.2. 10°C/dk ısıtma hızında -1000+850 µm fraksiyon için DTA eğrisi.....	36
Şekil 8.3. 10°C/dk ısıtma hızında -212+150 µm fraksiyon için DTA eğrisi.....	36
Şekil 8.4. 10°C/dk ısıtma hızında -45+38 µm fraksiyon için DTA eğrisi.....	37
Şekil 8.5. 10°C/dk ısıtma hızında Avgamasya asfaltiti için TG/DTG eğrisi.....	39
Şekil 8.6. 10°C/dk ısıtma hızında -1000+850 µm fraksiyon için TG/DTG eğrisi.....	39
Şekil 8.7. 10°C/dk ısıtma hızında -212+150 µm fraksiyon için TG/DTG eğrisi.....	40
Şekil 8.8. 10°C/dk ısıtma hızında -45+38 µm fraksiyon için TG/DTG eğrisi.....	40
Şekil 8.9. 5°C/dk ısıtma hızında Avgamasya asfaltiti için TG/DTG eğrisi.....	43
Şekil 8.10. 5°C/dk ısıtma hızında -1000+850 µm fraksiyon için TG/DTG eğrisi.....	43
Şekil 8.11. 5°C/dk ısıtma hızında -212+150 µm fraksiyon için TG/DTG eğrisi.....	44
Şekil 8.12. 5°C/dk ısıtma hızında -45+38 µm fraksiyon için TG/DTG eğrisi.....	44
Şekil 8.13. 15°C/dk ısıtma hızında Avgamasya asfaltiti için TG/DTG eğrisi.....	45
Şekil 8.14. 15°C/dk ısıtma hızında -1000+850 µm fraksiyon için TG/DTG eğrisi.....	45
Şekil 8.15. 15°C/dk ısıtma hızında -212+150 µm fraksiyon için TG/DTG eğrisi.....	46
Şekil 8.16. 15°C/dk ısıtma hızında -45+38 µm fraksiyon için TG/DTG eğrisi.....	46
Şekil 8.17. 20°C/dk ısıtma hızında Avgamasya asfaltiti için TG/DTG eğrisi.....	47
Şekil 8.18. 20°C/dk ısıtma hızında -1000+850 µm fraksiyon için TG/DTG eğrisi.....	47
Şekil 8.19. 20°C/dk ısıtma hızında -212+150 µm fraksiyon için TG/DTG eğrisi.....	48
Şekil 8.20. 20°C/dk ısıtma hızında -45+38 µm fraksiyon için TG/DTG eğrisi.....	48
Şekil 8.21. 30°C/dk ısıtma hızında Avgamasya asfaltiti için TG/DTG eğrisi.....	49
Şekil 8.22. 30°C/dk ısıtma hızında -1000+850 µm fraksiyon için TG/DTG eğrisi.....	49
Şekil 8.23. 30°C/dk ısıtma hızında -212+150 µm fraksiyon için TG/DTG eğrisi.....	50
Şekil 8.24. 30°C/dk ısıtma hızında -45+38 µm fraksiyon için TG/DTG eğrisi.....	50
Şekil 8.25. Avgamasya asfaltiti için farklı ısıtma hızlarında TG eğrileri.....	51
Şekil 8.26. Avgamasya asfaltiti için farklı ısıtma hızlarında DTG eğrileri.....	51
Şekil 8.27. -1000+850 µm için farklı ısıtma hızlarında TG eğrileri.....	52
Şekil 8.28. -1000+850 µm için farklı ısıtma hızlarında DTG eğrileri.....	52
Şekil 8.29. -212+150 µm için farklı ısıtma hızlarında TG eğrileri.....	53
Şekil 8.30. -212+150 µm için farklı ısıtma hızlarında DTG eğrileri.....	53
Şekil 8.31. -45+38 µm için farklı ısıtma hızlarında TG eğrileri.....	54
Şekil 8.32. -45+38 µm için farklı ısıtma hızlarında DTG eğrileri.....	54
Şekil 8.33. Avgamasya asfaltitinin 5°C/dk ısıtma hızında Arrhenius eğrisi.....	57
Şekil 8.34. -1000+850 µm boyutunun 5°C/dk ısıtma hızında Arrhenius eğrisi.....	57
Şekil 8.35. -212+150 µm boyutunun 5°C/dk ısıtma hızında Arrhenius eğrisi.....	58
Şekil 8.36. -45+38 µm boyutunun 5°C/dk ısıtma hızında Arrhenius eğrisi.....	58
Şekil 8.37. Avgamasya asfaltitinin 10°C/dk ısıtma hızında Arrhenius eğrisi.....	59
Şekil 8.38. -1000+850 µm boyutunun 10°C/dk ısıtma hızında Arrhenius eğrisi.....	59
Şekil 8.39. -212+150 µm boyutunun 10°C/dk ısıtma hızında Arrhenius eğrisi.....	60
Şekil 8.40. -45+38 µm boyutunun 10°C/dk ısıtma hızında Arrhenius eğrisi.....	60
Şekil 8.41. Avgamasya asfaltitinin 15°C/dk ısıtma hızında Arrhenius eğrisi.....	61
Şekil 8.42. -1000+850 µm boyutunun 15°C/dk ısıtma hızında Arrhenius eğrisi.....	61
Şekil 8.43. -212+150 µm boyutunun 15°C/dk ısıtma hızında Arrhenius eğrisi.....	62
Şekil 8.44. -45+38 µm boyutunun 15°C/dk ısıtma hızında Arrhenius eğrisi.....	62
Şekil 8.45. Avgamasya asfaltitinin 20°C/dk ısıtma hızında Arrhenius eğrisi.....	63

Şekil 8.46. -1000+850 µm boyutunun 20°C/dk ısıtma hızında Arrhenius eğrisi.....	63
Şekil 8.47. -212+150 µm boyutunun 20°C/dk ısıtma hızında Arrhenius eğrisi.....	64
Şekil 8.48. -45+38 µm boyutunun 20°C/dk ısıtma hızında Arrhenius eğrisi.....	64
Şekil 8.49. Avgamasya asfaltininin 30°C/dk ısıtma hızında Arrhenius eğrisi.....	65
Şekil 8.50. -1000+850 µm boyutunun 30°C/dk ısıtma hızında Arrhenius eğrisi.....	65
Şekil 8.51. -212+150 µm boyutunun 30°C/dk ısıtma hızında Arrhenius eğrisi.....	66
Şekil 8.52. -45+38 µm boyutunun 30°C/dk ısıtma hızında Arrhenius eğrisi.....	66
Şekil 8.53. Avgamasya asfaltininin 5°C/dk ısıtma hızında Coats-Redfern eğrisi.....	69
Şekil 8.54. -1000+850 µm boyutunun 5°C/dk ısıtma hızında Coats-Redfern eğrisi...	69
Şekil 8.55. -212+150 µm boyutunun 5°C/dk ısıtma hızında Coats-Redfern eğrisi....	70
Şekil 8.56. -45+38 µm boyutunun 5°C/dk ısıtma hızında Coats-Redfern eğrisi.....	70
Şekil 8.57. Avgamasya asfaltininin 10°C/dk ısıtma hızında Coats-Redfern eğrisi.....	71
Şekil 8.58. -1000+850 µm boyutunun 10°C/dk ısıtma hızında Coats-Redfern eğrisi.	71
Şekil 8.59. -212+150 µm boyutunun 10°C/dk ısıtma hızında Coats-Redfern eğrisi...	72
Şekil 8.60. -45+38 µm boyutunun 10°C/dk ısıtma hızında Coats-Redfern eğrisi.....	72
Şekil 8.61. Avgamasya asfaltininin 15°C/dk ısıtma hızında Coats-Redfern eğrisi.....	73
Şekil 8.62. -1000+850 µm boyutunun 15°C/dk ısıtma hızında Coats-Redfern eğrisi.	73
Şekil 8.63. -212+150 µm boyutunun 15°C/dk ısıtma hızında Coats-Redfern eğrisi...	74
Şekil 8.64. -45+38 µm boyutunun 15°C/dk ısıtma hızında Coats-Redfern eğrisi.....	74
Şekil 8.65. Avgamasya asfaltininin 20°C/dk ısıtma hızında Coats-Redfern eğrisi.....	75
Şekil 8.66. -1000+850 µm boyutunun 20°C/dk ısıtma hızında Coats-Redfern eğrisi.	75
Şekil 8.67. -212+150 µm boyutunun 20°C/dk ısıtma hızında Coats-Redfern eğrisi...	76
Şekil 8.68. -45+38 µm boyutunun 20°C/dk ısıtma hızında Coats-Redfern eğrisi.....	76
Şekil 8.69. Avgamasya asfaltininin 30°C/dk ısıtma hızında Coats-Redfern eğrisi.....	77
Şekil 8.70. -1000+850 µm boyutunun 30°C/dk ısıtma hızında Coats-Redfern eğrisi.	77
Şekil 8.71. -212+150 µm boyutunun 30°C/dk ısıtma hızında Coats-Redfern eğrisi...	78
Şekil 8.72. -45+38 µm boyutunun 30°C/dk ısıtma hızında Coats-Redfern eğrisi.....	78

## ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 2.1. Silopi ve Şırnak asfaltit rezervleri.....	6
Çizelge 2.2. Yıllara göre asfaltit üretim miktarları.....	6
Çizelge 3.1. Kömürlerdeki bazı mineraller.....	12
Çizelge 7.1. Şırnak asfaltit örneğinin boyut dağılım tablosu.....	30
Çizelge 7.2. Şırnak asfaltit örneğinin kısa analiz ve elementel analiz sonuçları.....	31
Çizelge 7.3. Şırnak asfaltitinin farklı tane boyutlarının kısa analiz sonuçları.....	34
Çizelge 8.1. 10°C/dk ısıtma hızında farklı tane boyutlarına göre pik sıcaklıkları ve kütle kayıp miktarları.....	38
Çizelge 8.2. Farklı ısıtma hızlarında farklı tane boyutlarına göre pik sıcaklıkları ve kütle kayıp miktarları.....	42
Çizelge 8.3. Farklı ısıtma hızlarında farklı tane boyutlarının Arrhenius eğrilerine göre Aktivasyon enerjileri ve Arrhenius sabitleri.....	67
Çizelge 8.4. Farklı ısıtma hızlarında farklı tane boyutlarının Coats-Redfern kinetik modeline göre aktivasyon enerjileri.....	79

## 1. GİRİŞ

İnsanların beslenmek, giyinmek, ısınmak, yıkanmak gibi doğal bir takım ihtiyaçlarının karşılanmasında ve gelişmesinin sağlıklı olarak sürdürülmesinde gerekli olan enerji, özellikle sanayi, konut ve ulaştırma gibi sektörlerde kullanılmaktadır.

Enerji, ekonomik ve sosyal kalkınma için temel girdilerden birisi durumundadır. Artan nüfus, şehirleşme, sanayileşme, teknolojinin yaygınlaşması ve refah artışına paralel olarak enerji tüketiminin kaçınılmaz olarak artmasına rağmen, dünyamızdaki çoğu enerji kaynakları kısıtlıdır. Bu yüzden, enerji kaynaklarının en tasarruflu ve verimli bir şekilde kullanılması gerekmektedir. Aksi takdirde gelecek yıllarda, insanlığın ciddi bir enerji sorunuyla karşılaşması kaçınılmaz olacaktır.

Günümüzün enerji kaynakları; yenilenemeyen enerji kaynakları (kömür, petrol ve doğalgaz) ve yenilenebilen enerji kaynakları (odun, bitki artıkları, jeotermal enerji, güneş, rüzgar, hidrojen vb.) şeklinde sınıflandırılmaktadır. Yenilenebilen enerji kaynakları, kullanıldıkça tükenmeyen ve sürekli kullanıma hazır hale gelen kaynaklar olmasına rağmen, özellikle petrol ve kömür gibi fosil kökenli yakıtlar ise kullanıldıkça tükenen ve devamlılığı gittikçe azalan kaynaklardır.

Fosil yakıtları esas alan enerji kullanımı; yakıt konusunda kısmen dışa bağımlılık, yüksek ithalat giderleri ve çevre sorunları gibi önemli olumsuzlukları da beraberinde getirmektedir. Bu nedenle yerel doğal zenginlikler konumunda olan yenilenemeyen enerji kaynaklarının kullanımı önem taşımaktadır.

Yenilenemeyen enerji kaynaklarından olan asfaltit, ülkemizde sadece Güneydoğu Anadolu Bölgesinde Şırnak, Mardin ve Hakkari illeri sınırları içinde, genellikle filonlar halinde bulunmaktadır. Buralardan üretilen asfaltitler yüksek kükürt içermelerine rağmen herhangi bir fiziksel temizleme işlemi yapılmadan, doğrudan yerel ısınmada kullanılmaktadır. Dolayısıyla bu bölgelerde yakın gelecekte çevresel sorunların ortaya çıkması beklenmektedir.

Karbonizasyon diğer adıyla piroliz işlemiyle, fosil yakıtlardan katı, sıvı ve gaz yakıtlar üretilmektedir. Bu işlemler sırasında elde edilen katı yakıtlar ile, kükürde bağlı olarak ortaya çıkan çevre kirliliğinin önüne geçilmesi mümkün olabilmektedir. Buna bağlı olarak, Şırnak-Avgamasya asfaltitinin piroliz özellikleri ve bazı faktörlerin piroliz üzerindeki etkilerinin termal analizle belirlenmesi bu tez çalışmasının hedefini oluşturmuştur.

## 2. ASFALTİT : TANIMI VE GENEL ÖZELLİKLERİ

### 2.1. Tanımı

Asfaltitler petrol orijinli, Mo, Ni ve V gibi değerli metalleri ve U ve Th gibi bazı radyoaktif metalleri içeren potansiyel hidrokarbon kaynaklarıdır [1]. Asfaltitlerin oluşumu hakkında hemen hemen kesinleşen bir yargı, bunların petrolden türediğidir. Fakat petrolden türeme mekanizması tartışmalıdır. Bir görüşe göre; petrol, göçü sırasında veya kapanın tektonik hareketlerle parçalanması sonucunda hafif bileşenlerini kaybederek ağır bileşenlerce zenginleşmiştir. Diğer bir görüşe göre ise, delta ve taze su çökelleri içinde oluşan petrol, burada yaşayabilen bakteri faaliyetleri ile polimerize olarak ağır hidrokarbon bileşenlerine dönüşmüştür [2]. Geçmişte, genellikle filon şeklinde yataklanmış olan asfaltit zuhurları kömür, turba gibi bitkisel artıkların bir ürünü olarak kabul edilmiştir. Bu düşüncenin geçersiz olduğu bugün kesinleşmiştir. Asfaltit maddelerinin kökeninin petrol olduğuna dair en kesin kanıt, linyitin içerdiği oksijen miktarının (%3 - 44), asfaltit maddelerindeki oksijen miktarından (yaklaşık %3) çok daha fazla olmasıdır [3, 4].

Asfaltitler, asfaltik materyallerin tektonik hareketler sonucu oluşan çatlak ve kırıkları doldurmaları sonucu oluşur [5]. Derinlerde bulunan sıvı veya yarı sıvı durumdaki bu asfaltik materyaller hidrostatik basınç, gravitasyon, sıcaklık gibi etkenlerle taşınarak, yarık, çatlak ve boşluklara yerleşir [6]. Göç esnasında ve sonrasında petrol, çatlaklardaki hafif gaz bileşenlerini kaybeder ve bir takım kompleks kimyasal ve fiziksel değişimlere uğrar. Asfaltitler herhangi bir şekilde mineral bir madde ile birleşmiş veya kimyasal bir değişimliğe uğramış olabilirler. Burada zaman, ısı, basınç ve karmaşık kimyasal reaksiyonlarla belli bir metamorfizmaya uğramışlık söz konusu olabilir [7].

Metamorfizma olayının ilerleme derecesine göre petrolden değişik kimyasal ve fiziksel özellikler gösteren asfaltit maddeleri oluşur. Petrol, metamorfizma etkisinde önce koyu renkli, ısıtılınca eriyebilen, bir dereceye kadar uçucu olmayan ve karbon sülfürde fazla miktarda çözünen doğal asfaltlara çevrilir. Daha sonra koyu renkli, ısıtılınca oldukça zor eriyen, uçucu olmayan ve karbon sülfürde çözünen sert asfaltlara ve en sonunda siyah, sert, ısıtılınca erimeyen, karbon sülfürde çözünmeyen ve uçucu olmayan asfaltik pirobitümlere dönüşür. Bu sıralamaya göre doğal asfaltların, metamorfizmanın en etkisiz birinci evresinde oluşmaları nedeni ile bir buharlaşma olayı sonucu ortaya çıktığı düşünülebilir. Asfaltik pirobitümler ise metamorfizmanın en etkili

son evresinde oluşurlar. Metamorfizmanın ileri evrelerinde oksidasyon, polimerizasyon ve kondensasyon olayları olur ve hidrokarbon molekülleri, molekül ağırlığı yüksek olan daha karışık moleküller haline dönüşürler. Bu nedenle asfaltik pirobitümler buharlaşmadan çok bir reaksiyon ve dönüşüm ürünleridir [3, 4].

## 2.2. Genel Özellikleri

Doğal asfaltlar yaklaşık 15-160°C'de yumuşarken, asfaltitler yüksek erime sıcaklıklarına (200-315°C) sahiptirler. Doğal asfaltların sertliği Mohs sertlik cetveline göre 1 ve daha az iken, asfaltitlerin sertliği ise 2-3 arasındadır.

Asfaltitlerle asfaltik pirobitümlerin en önemli ayırıcı özellikleri ısı etkisiyle eriyebilme ve karbon sülfürde çözünebilme özelliğidir. Asfaltitler ısı etkisiyle eriyebilirler ve karbon sülfürde çözünebilirler. Asfaltik pirobitümler ise, ısıtılınca erimezler ve karbon sülfürde çok az çözünürler [8]. Asfaltitin bir diğer önemli ayırt edici özelliği ise düşük oksijen içeriğidir [9].

Asfaltitler koyu renkli, nispeten sert ve uçucu olmayan katı maddelerdir. Hidrokarbonlardan oluşmuş olup, oksijenli bileşikleri ve kristalleşen parafinleri içermezler veya çok az içerirler [8]. Asfaltik pirobitümler yüksek sıcaklıkta sıvılaşmadan şişerek kimyasal parçalanmaya uğrarlar [4].

Asfaltitin ısı değeri (18000 kJ/kg) [10], yaklaşık erime sıcaklığı ise 200-315°C'dir. Karbon disülfid ile çözünebilirler. Mesozoik-Senozoik yaşlı asfaltit rezervleri yüksek miktarda kuvars, pirit, karbonat ve kil mineralleri içerir [11].

## 2.3. Kullanım Alanları

Son zamanlarda yapılan çalışmalar sonucu asfaltitler geniş bir kullanım alanına sahip olmuştur. Asfaltit, iz elementlerin bir kaynağı olarak kullanılabilir ve piroliz yoluyla hafif hidrokarbon gazları, katran, ve yüksek kaliteli yakıt çarı (char) gibi değerli ürünlere dönüştürülebilir [9, 12].

Ayrıca boya ve vernik üretiminde, yol inşasında, otomobil lastiği üretiminde, elektrik izolasyonunda ve mürekkep üretiminde kullanılırlar. Ham petrol gibi bazı rafine işlemlerinden sonra sentetik gaz, sıvı yakıt, amonyak ve sülfür elde edilebilir. Aynı zamanda güç tesislerinde elektrik enerjisi üretimi için de kullanılabilir. Dünyada, asfaltit küllerinden vanadyum, nikel ve uranyum üretilebilir, fakat Türkiye'de Silopi

Bölgesinde sınırlı rezerv olduğundan dolayı bu tip üretimin ekonomik olmayacağı düşünülmektedir [5].

#### **2.4. Türkiye'deki Rezervler**

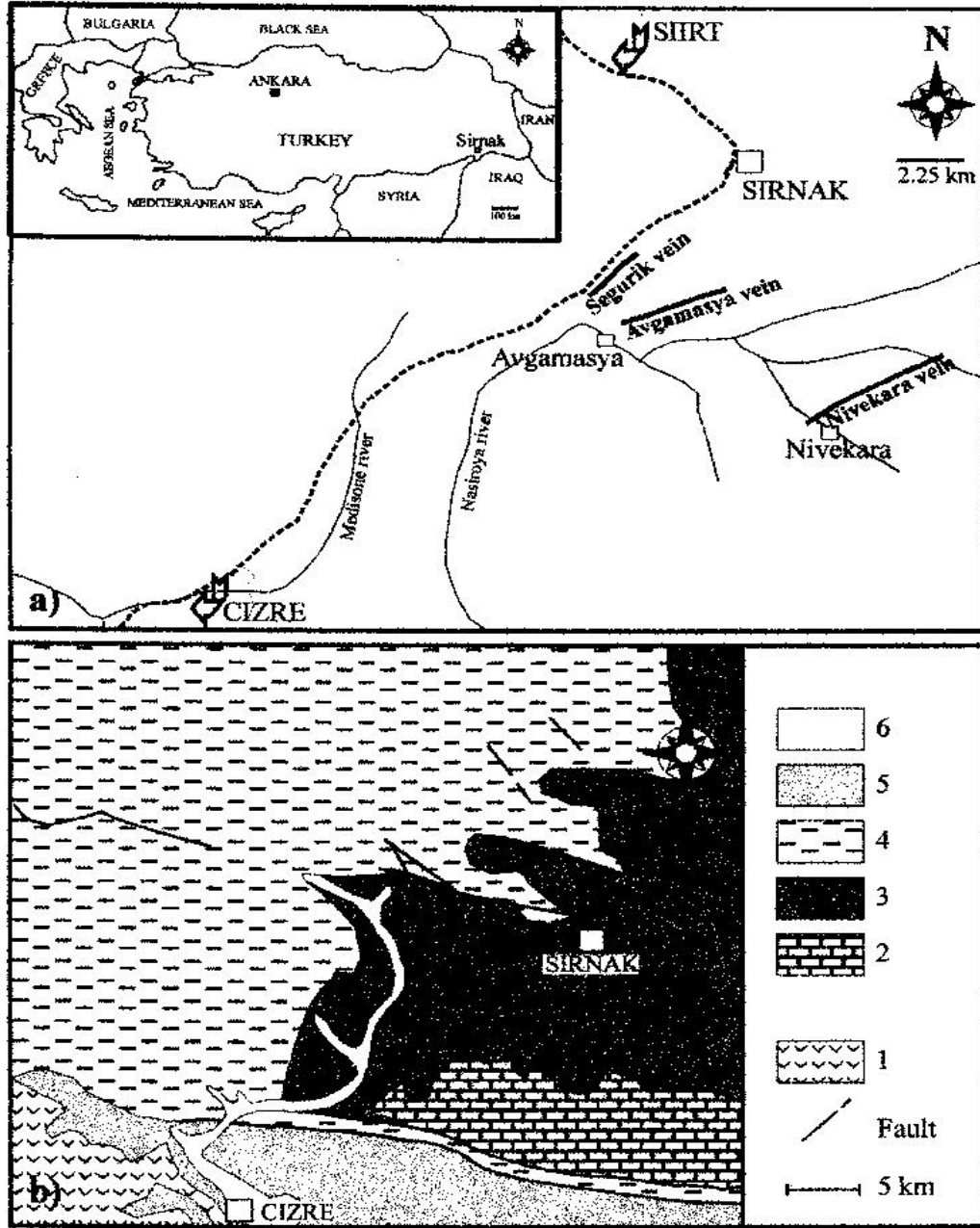
Ülkemizde Güneydoğu Anadolu Bölgesinde Şırnak, Mardin ve Hakkari illeri sınırları içinde sayıları 20'ye yaklaşan, çeşitli asfaltik madde filonları bulunmaktadır [4].

Bu alan yaklaşık 1700 km<sup>2</sup>'dir. Türkiye asfaltit rezervleri yaklaşık 80 milyon ton'dur [11]. Bu rezervlerin 45 milyon tonu görünür rezerv, 29 milyon tonu muhtemel rezerv ve 6 milyon tonu ise mümkün rezerv olarak belirlenmiştir [13]. 14 milyon ton rezervle Mardin-Avgamasya Bölgesi, Güneydoğu Anadolu'daki en büyük rezervdir. Türkiye'deki diğer asfaltit kaynakları Mardin-Silopi ve Şırnak-Siirt olmak üzere yine Güneydoğu Anadolu'da bulunmaktadır. Farklı asfaltit damarları, asfaltik materyallerin lokasyonuna, jeolojik formasyona ve metamorfizma derecesine bağlı olarak farklı fiziksel ve kimyasal özellikler göstermektedir [14].

Bilinen yataklar Siirt ve Mardin yöresinde yayılmıştır ve çoğunlukla filon şeklindedir. Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü'nce (MTA) yapılmış olan araştırmalarda ince çatlaklar içindeki oluşumlar önemli görülmemiştir. Bunun yanında Cudi Şariyacı olarak adlandırılan ters fayın içinde ve altında 6 tane filon (Harbol, Beşiri, Kasrok, Kalük-Şivit, Gercüş, Teffi) saptanmıştır. Aynı ters fayın tavanında da 10 tane filon (Avgamasya, Segürük, Milli, Herbiş, Seridahli, Ceffane, Nivekara, Gündüküremo, Dergül, Navyan) daha saptanmıştır. Bu isimlerle anılan filonlardan bazıları bir dizi filonlar şeklindedir. Ayrıca faylarla parçalanmış sahalarda yapılan araştırmalarda da Şikeftikan adı verilen filon önemli görülmüştür. Bu filonlar içerisinde gerek rezerv, gerek doğada bulunuş yeri ve şekli ve gerekse de nitelik olarak en değerlisi Avgamasya filonudur [7]. Bu bölgedeki Karatepe, Nivekara, Milli, Seridahli, Segürük ve Avgamasya filonlarında asfaltit üretimi yapılmaktadır. Avgamasya damarı 15-100 m genişliğinde ve 3500 m uzunluğundadır [6].

Türkiye asfaltit damarlarının yıllık üretim miktarı yaklaşık 35000 tondur. Üretim temelde açık işletme ile yapılmaktadır. Buradan çıkan asfaltit herhangi bir fiziksel temizleme işlemi yapılmadan, doğrudan yerel ısınmada kullanılmaktadır. Bu asfaltitlerin kalitesi kül ve sülfür içerikleri yüzünden düşüktür.

Isıl değerleri 3000-5600 kcal/kg arasındadır [2]. Avgamasya damarının basitleştirilmiş haritası Şekil 2.1'de verilmiştir [1].



Şekil 2.1. a) Avgamasya bölgesinin lokasyonu ve basit jeolojik haritası [1]  
b) Şirnak ilinin basit jeolojik haritası ( 1 : bazalt, dolerit ; 2 : Jura, Kratese ; 3 : Üst Kratese-Paleosen ; 4 : Eosen ; 5 : Alüvyon )

Silopi ve Şırnak bölgelerinin asfaltit rezervleri Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Silopi ve Şırnak asfaltit rezervleri [7, 13, 15].

		Rezerv (10 <sup>3</sup> ton)			
SAHA ADI		Görünür	Muhtemel	Mümkün	Toplam
Silopi	Harbul	17914	7851	-	25765
	Silip	3071	1335	-	4406
	Üçkardeşler	9472	10861	-	20333
Şırnak	Avgamasya	6969	673	-	7462
	Milli	1981	2900	1600	6481
	Karatepe	500	2000	2500	5000
	Seridahli	3534	1254	1279	6067
	Nivekara	300	1000	700	2000
	Ispindoruk	100	500	500	1100
	Segürük	121	450	-	571
	Rutkekurat	551	53	-	604
TOPLAM		44513	28877	6579	79969

## 2.5. Türkiye’deki Üretim ve Tüketim Miktarları

Asfaltit üretim projeksiyonu, talebi karşılayacak şekilde 2000-2020 yılları arasında her yıl sabit olarak 100000 ton olarak belirlenmiştir [6, 16].

Üretim 20 yıldır giderek azalmaktadır. Resmi kayıtlara göre, 1982 yılı üretimi 860000 ton iken, 2001 yılında 31000 ton ve 2002 yılında ise 5000 ton üretim yapılmıştır [13]. 2002 yılından itibaren asfaltit üretimi tekrar artmaya başlamıştır [16].

Tüketime göre üretim yapıldığından üretim miktarları aynı zamanda tüketim miktarlarını da vermektedir.

Türkiye’de yıllar itibariyle asfaltit üretimi Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Yıllara göre asfaltit üretim miktarları (10<sup>3</sup> ton) [16].

Yıllar	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004
Üretim	29	23	29	22	31	5	336	722

### 3. KÖMÜR VE KATI FOSİL YAKITLARIN BAZI ÖZELLİKLERİ

#### 3.1. Rutubet İçeriği

Kömür yerindeyken, kuru ve yağlı görünmesine rağmen su ile doymuş bir yapıya sahiptir. Bu rutubet yatak rutubeti olarak adlandırılır. Rutubet, kömürün yüzeyinde olabildiği gibi, kömür içindeki çatlak ve gözeneklerde de bulunabilir [6].

Kömürlerde rutubet üç şekilde bulunur;

a) Kaba rutubet: Kömür yüzeyinde tutulan suya “kaba rutubet” veya “yüzey rutubeti” denir ve bu rutubet kömür yüzeyindeki boşlukları doldurur. Kömürün içerdiği kaba rutubet, kömür ağırlığı sabit kalana kadar havayla temasta bırakılarak saptanan ağırlık kaybından hesaplanır. Kaba rutubeti bu şekilde giderilmiş olan kömür “havada kuru” olarak adlandırılır [6].

b) Bünye rutubeti: Adsorpsiyon ve kapiler kuvvetlerle, yani fiziksel olarak, kömüre bağlı olan su “bünye rutubeti” veya “higroskopik rutubet” olarak adlandırılır.

c) Molekül suyu: Kömüre kimyasal olarak bağlı olan su ise “molekül suyu” veya “hidrat suyu” olarak adlandırılır. Molekül suyunun, kömürün toplam rutubet içeriği içindeki payı düşüktür.

Kömürün toplam rutubet içeriği, tüvenan ya da havada kuru numune kullanılarak saptanır. Tüvenan kömürün toplam rutubet içeriği, önce kaba, sonra bünye rutubetleri saptanarak iki aşamada bulunur [4].

Rutubet hesabında en yaygın olarak uygulanan pratik yöntemde, 0.25 mm'nin altına öğütülmüş havada kuru kömür numunesi, sıcaklığı iyi kontrol edilebilen ve içinde kuru hava sirkülasyonu olan bir etüvde 104-110°C'de, 1 saat süreyle bekletilerek uğradığı ağırlık kaybından yararlanılarak rutubet içeriği saptanır. Kömürün kaba rutubeti ASTM D1412, bünye rutubeti ASTM D3173, toplam rutubet içeriği ise ASTM D3302 standartlarına göre saptanabilir [ 4, 17].

#### 3.2. Kül İçeriği

Bütün kömürler organik olmayan maddeler içerirler. Kömürün yanmasından sonra, yanmayan maddelerden oluşan artığa kül denir. Kömür içindeki mineral maddelerin aşağıdaki değişikliklere uğraması sonucu kül oluşur;

- Hidrat suyu kaybı
- Karbonların parçalanması

- Sülfürlerin parçalanması
- Alkali metal klorürlerin uçucu hale gelmesi
- Kömürün yanması sonucu oluşan metal oksitlerin, organik ve piritik kükürdün bir kısmını kükürt trioksit halinde tutması
- Eğer sıcaklık yeterince yüksek ise oksitler, silikatlar ve serbest silikanın tepkimeye girerek yeni bileşikler oluşturması [4].

Külün kökeni kömürün içerdiği mineral maddelerdir. Bu yüzden özellikleri bu mineral maddelerin bileşimine ve oksidasyonun gerçekleştiği şartlara bağlı olarak değişkenlik gösterir.

Külün büyük bir kısmı kimyasal bileşim olarak silisyum, alüminyum ve demir oksitlerinden ibarettir. Kömürlerde bünye külü ve harici kül olmak üzere iki tür kül bulunur. Bünye külü, kömürü oluşturan bitkilerden gelen inorganik maddelerdir ve kömürdeki toplam külün %2-3'ünü oluştururlar. Harici kül ise, kömürü oluşturan bitkilerin dışında kömüre karışan yabancı maddelerdir. Bu maddeler kömüre, kömürleşme sırasında karışabileceği gibi, kömürleşmeden sonra da kömür damarları içindeki çatlak ve kırıklar boyunca girebilir. Bu yabancı maddeler kil, şist, kumtaşı, kireçtaşı ve benzerleri olabilir. Bunlar, kömür içinde mikroskopik parçalar halinde bulunabileceği gibi, damarlar ve/veya tabakalar halinde de bulunabilir. Yabancı maddeler, tüvenan kömüre, üretim esnasında tavan ve taban yantaşlarından da karışabilir. Bunların tamamı harici külü oluşturur. Bünye külü, kömürden yıkama yöntemleriyle uzaklaştırılmazken, harici kül yıkama yöntemleriyle belli bir orana kadar azaltılabilir [6].

ASTM D3174 standartlarına göre, 0.25 mm'nin altına öğütülmüş 1 g'lık kömür numunesi, yavaş yavaş 700-750°C'ye çıkarılan hava sirkülasyonlu bir fırında ısıtılarak, ağırlık sabit kalana kadar ( $\pm 0.001$  g) bekletilir. Kül miktarı, kalan kütlenin tartılması sonucu saptanır. Alman ve İngiliz standartlarına göre yakma sıcaklığı  $775 \pm 25^\circ\text{C}$ 'dir [17].

### **3.3. Uçucu Madde İçeriği**

Kömürün oksijensiz ortamda ısıtılması sırasında kimyasal olarak değişikliğe uğradığı bilinmektedir. Bu değişiklikler sırasında, çoğunluğu hidrojen, karbonmonoksit, metan ve diğer hidrokarbonlar gibi yanıcı gazlardan oluşan katran buharları, karbondioksit ve su buharı gibi yanmayan gazları içeren uçucu maddeler kömürün bünyesinden uzaklaşır. Kömürün uçucu madde içeriğini saptayan yöntemlerde, kömür

875-1050°C arasındaki bir sıcaklıkta 3-20 dakika sürelerde platin, silika veya seramikten yapılmış potalarda ısıtılarak uğradığı ağırlık kaybından, içerdiği rutubet miktarı çıkarılarak uçucu madde miktarı bulunur. ASTM D3175 standartlarına göre, 1 g'lık kömür numunesi kapaklı bir platin krozede, dikey bir boru fırında  $950\pm 20^{\circ}\text{C}$ 'de 7 dakika tutulduktan sonra ağırlık kaybı saptanır. Karbonat içeriği yüksek olan kömürlerin uçucu madde içerikleri, olduğundan çok daha fazla olarak saptanır. Bu nedenle, bu tür kömürlerin karbonat içerikleri saptanarak uçucu madde tayini sırasında çıkan karbondioksit nedeniyle oluşan hata düzeltilmelidir [4, 17].

### **3.4. Sabit Karbon İçeriği**

Rutubetsiz (kuru) kömürün sabit karbon içeriği, uçucu madde ve kül yüzdelerinin toplamının 100'den çıkarılmasıyla bulunur. Kömürün karbonizasyonu sonucu oluşan kok, sabit karbon ile külden ibarettir.

### **3.5. Kükürt İçeriği**

Bütün kömürler az miktarda da olsa, kükürt içerirler. Kömürlerde kükürt; organik, inorganik ve sülfat kükürdü olmak üzere üç şekilde bulunabilir. Bunlara ek olarak bazı kömürlerde elementel kükürt de bulunabilir. Organik kükürt, kömürün organik kısmının bir parçası olduğundan, kömürden fiziksel yöntemlerle uzaklaştırılması mümkün değildir. Sülfat kükürdü, kömürdeki toplam kükürdün çok az bir kısmını oluşturur. Kömürün içerdiği toplam kükürdü saptamak amacıyla geliştirilmiş olan yöntemlerden en yaygın kullanılanı Eschka yöntemidir [6]. Bu yöntemde kömür numunesi, yanabilen maddelerin giderilmesi ve sülfür kükürdünün sülfat kükürdüne çevrilmesi için Eschka karışımı ile iyice karıştırılarak, oksitleyici bir atmosferde yakılır. Eschka karışımı, ağırlıkça iki kısım hafif kalsine magnezyum oksit ile bir kısım susuz sodyum karbonat'tan ibarettir. Bu karışımın tane boyutu 0.2 mm elekten geçebilecek incelikte olmalıdır [18]. Toplam kükürt içeriği saptanacak olan kömür numunesi Eschka karışımı ile karıştırılarak porselen veya platin bir krozede  $800\pm 25^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar ısıtılır. Sıcak damıtık su ile bir behere alınan karışım süzülüp yıkanır; süzüntü hafif asidik hale getirildikten sonra doymuş bromlu su ilave edilerek kaynatılır ve baryum klorür çözeltisi katılarak, kömürün içerdiği toplam kükürdün baryum sülfat olarak çökmesi sağlanır. Çözelti süzülür ve çöken baryum sülfat porselen bir pota içinde  $925^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar ısıtılır. Potada kalan baryum sülfat'ın ağırlığından yararlanılarak kömür numunesi

içindeki toplam kükürdün miktarı hesaplanabilir. Eschka yöntemi, ASTM D3177 ve ISO 334 standartlarında açıklanmıştır [6].

### **3.6. Karbon ve Hidrojen İçeriği**

Karbon ve hidrojen kömürde hem organik hem de anorganik yapıda bulunur. Kömürün içerdiği karbon ve hidrojeni saptamayı sağlayan yöntemlerin tümü, belirli ağırlıktaki kömürün kapalı bir sistemde yakılmasıyla oluşan karbondioksit ile suyun adsorpsiyonuna dayanır. Bu yöntemlerle kömürün içerdiği organik ve anorganik bağlı karbon ve hidrojenin tamamını veya her birini ayrı ayrı saptamak mümkündür. Kömürün 850-900°C'de gerçekleştirilen yakma işlemi sonucu oluşan karbondioksiti tutmak amacıyla genellikle sodyum veya potasyum hidroksit, suyu tutmak için ise susuz magnezyum perklorat kullanılır. Kömürün karbon ve hidrojen içeriğini saptamak için en yaygın kullanılan standart ASTM D3178'dir [4].

### **3.7. Azot İçeriği**

Kömürdeki azot bitkisel ve/veya hayvansal proteinler, azotça zengin bakteriler, bitki alkaloidleri ve klorofilden kaynaklanır. Kömürün içerdiği azotun tamamı organik yapıda olup, büyük kısmı yüksek molekül ağırlıklı heterosiklik bileşikler içinde yer alır. Kömürün yakıt olarak kullanılması sonucu yayılan azot oksitler, kükürt oksitlerinden sonra kömürden kaynaklanan ikinci önemli hava kirleticidir. Kömürün azot içeriğinin saptanmasında en yaygın yöntem Kjeldahl yöntemidir. Bu yöntemde 1 g kömür numunesi, derişik sülfürik asit ve potasyum sülfat ile kaynatılarak içerdiği azotun, amonyum sülfata dönüştürülmesi sağlanır. Çözelti su ile seyreltildikten sonra kuvvetli bazik hale getirilip, oluşan amonyum sülfatın parçalanmasını sağlamak amacıyla kaynatılır. Çıkan amonyak standart bir asit çözeltisinde tutulur ve titre edilir. Yöntem ASTM D3179'da anlatılmıştır [4].

### **3.8. Oksijen İçeriği**

Kömürün oksijen içeriğinin doğrudan saptanması oldukça zordur, çünkü oksijen kömürün içerdiği minerallerde anorganik, organik yapı içinde ise organik bileşikler halinde ve ayrıca rutubet içinde de bulunur. Kömürün oksijen içeriği ASTM D3176 'ya göre aşağıdaki şekilde hesaplanır.

$$O (\%) = 100 - ( \text{kül} + \text{rutubet} + C + H + N + S ) \quad (3.1)$$

Ancak bu şekilde saptanan değere, formülde kullanılan kül, nem, karbon, hidrojen, azot ve kükürt analiz sonuçlarının içerdiği hataların toplamı yansır [4].

### 3.9. Isıl Değer

Kömür yandığı zaman, içerdiği karbon ve hidrojen bileşiklerinin oksitlenmesi sonucu ısı açığa çıkar. Katı bir yakıtın ısı değeri, birim ağırlıktaki yakıtın tamamen yanması sonucu açığa çıkan ısı biriminin sayısıdır.

Bir kömürün ısı değeri, türüne ve organik yapısına karışmış olan yanmayan maddelerin miktarına bağlıdır. Isıl değer; tüvenan, havada kuru, kuru ve kuru-külsüz temelde olmak üzere aşağıdaki şekillerde hesaplanabilir.

$$H_{\text{havada kuru}} = H_{\text{tüvenan}} \times \frac{100}{100 - (\%) \text{ Kaba rutubet}} \quad (3.2)$$

$$H_{\text{kuru}} = H_{\text{havada kuru}} \times \frac{100}{100 - (\%) \text{ Rutubet}} \quad (3.3)$$

$$H_{\text{kuru-külsüz}} = H_{\text{havada kuru}} \times \frac{100}{100 - (\% \text{ Rutubet} + \% \text{ Kül}_{\text{havada kuru}})} \quad (3.4)$$

Kömürün ısı değerinin oksijen kalorimetre bombasında tayini, kömürün bir bomba içinde, basınç altında oksijen ile sabit hacimde yakılması ve oluşan ısının ölçülmesi esasına dayanır. Kalorimetre bombası ile saptanan ısı değerler yanma ürünlerinin (CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O gibi) oda sıcaklığına soğutulması ile bulunan değerlerdir. Kalorimetre bombasında yanma sırasında nem önce buharlaşır, sonra da sıvı su halinde yoğunlaşır ve yoğunlaşma ısısını verir. Bu nedenlerle, kalorimetre bombasında yakma yöntemi ile saptanan yanma ısısına üst ısı değer denir. Alt ısı değer ise tüm suyun yoğunlaşma ısısının üst ısı değerden çıkarılması yoluyla bulunur. ASTM D2015 ve ASTM D3286 ısı değer tayininde en çok kullanılan standartlardır [4,18].

### 3.10. Kömürlerdeki Mineral Madde İçeriği

Kömürler organik ve inorganik türlerin kompleks bir karışımıdır. Genelde bu minerallerin çoğu kömürlerde küçük konsantrasyonlarda bulunur [19]. Kömürlerde bulunan bazı mineral maddeler Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Kömürlerdeki bazı mineraller [19].

Silika mineralleri	Kuars (trigonal) , $\text{SiO}_2$
	Klorit , $(\text{Mg,Al,Fe})_{12} [(\text{Si,Al})_8 \text{O}_{20}] (\text{OH})_{16}$
	Serpantin , $\text{Mg}_3 [\text{Si}_2\text{O}_5] (\text{OH})_4$
Kil mineralleri	Kaolinit grubu , $\text{Al}_4 [\text{Si}_4\text{O}_{10}] (\text{OH})_8$
	İllit grubu , $\text{K}_{1-1.5} \text{Al}_4 [\text{Si}_{7-6.5} \text{Al}_{1-1.5} \text{O}_{20}] (\text{OH})_4$
	Montmorillonit grubu , $(1/2 \text{Ca,Na})_{0.7} (\text{Al,Mg,Fe})_4 [(\text{Si,Al})_8 \text{O}_{20}] (\text{OH})_4 n\text{H}_2\text{O}$
Feldispat grubu	Alkali feldispatlar , $(\text{K,Na})[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$
	Plajioklas , $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8] - \text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$
Sülfatlar	Jips , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	Anhidrit , $\text{CaSO}_4$
	Hemihidrat, $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ (Bassanit)
	Barit , $\text{BaSO}_4$
Sülfidler	Pirit (kübik), $\text{FeS}_2$
	Markazit (ortorombik), $\text{FeS}_2$
	Pirotit, $\text{FeS}$
	Kalkopirit, $\text{CuFeS}_2$
	Sfalerit, $\text{ZnS}$
Karbonatlar	Ankerit, $\text{Ca}(\text{Mg,Fe}^{2+},\text{Mn}) (\text{CO}_3)_2$
	Kalsit (trigonal), $\text{CaCO}_3$
	Aragonit (ortorombik), $\text{CaCO}_3$
	Magnezit, $\text{MgCO}_3$
	Radokrozit, $\text{MnCO}_3$
	Siderit, $\text{FeCO}_3$
	Dolomit, $\text{Ca,Mg} (\text{CO}_3)_2$
	Strontianit, $\text{SrCO}_3$
	Nitherit, $\text{BaCO}_3$
	Rutil, $\text{TiO}_2$

### **3.11. Kömür ve Diğer Fosil Yakıtların Kısa Analizi**

Kömürün kısa analizi nem, uçucu madde, sabit karbon (C) ve k l içeriklerinin belirlenmesini içerir. Bu parametreler farklı standart metotlarla belirlenir. Kısa analizin tüm bu metotlarında belirli sıcaklık, zaman ve atmosfer Şartları altında ağrılık kaybı hesaplanır [17, 20].

#### **4. TERMAL ANALİZ**

Termal analiz, Uluslararası Termal Analiz ve Kalorimetre Konfederasyonu (ICTAC-International Confederation of Thermal Analysis and Calorimetry) tarafından, bir madde kontrollü bir sıcaklık programına maruz bırakıldığında, o maddenin fiziksel bir özelliğinin ve/veya reaksiyon ürünlerinin, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülmesini içeren tüm teknikler olarak tanımlanmıştır. Termal analiz teknikleri; kütle değişimini veren termogravimetre (TGA), entalpi değişiklik oranını veren türevsel taramalı kalorimetre (DSC) ve türevsel termal analiz (DTA), boyut değişimini veren termo-mekanik analiz (TMA) ve termo-dilatometre, kayıp modülünü veren dinamik mekanik analiz (DMA) ve dielektrik termal analiz (DETA)'dir [24].

Tüm bu metotlar, termal analiz metodu tarafından tek bir parametre belirlenerek kullanılabilir. Örneğin, ağırlık değişkenlikleri termogravimetre ile belirlenebilir. Çeşitli atmosfer analizi veya anlık termal analizler, bu tekniklerde uygulanabilir [22].

Termal analiz çalışmaları, durgun yüzey atmosferinde ve basıncında sabit ısıtma hızında statik olarak yapılabilirken, sistem boyunca bir gaz akışıyla ve farklı ısıtma hızlarında yüzey atmosferi dinamik de olabilir. Farklı ısıtma hızlarıyla birlikte reaksiyon sıcaklığı artarken, reaksiyon sıcaklık aralığı azalır. Kabul edilebilir ısıtma hızı genelde 10°C/dk' dır. Yüzey atmosfer şartları önceden seçilebilir veya arzu edildiği gibi değiştirilebilir [22].

Termal analiz teknikleri polimer biliminde ve plastik teknolojisinde hem araştırma hem de ticari amaçlı olarak geniş kullanım alanına sahiptir. Termal analiz için kullanılan metotların ve analizlerin çoğu inorganik, organik veya polimerik tüm materyaller için eşit şekilde uygulanabilir [24].

##### **4.1. Türevsel Termal Analiz ( DTA)**

Türevsel termal analiz (DTA), kömürlerin termal davranışlarını incelemek için kullanılan ilk termo-analitik araçtır ve kömürlerdeki reaksiyonların açıklanması için de önemli bir yardımcıdır [21].

DTA, faz diyagramlarını oluşturmak için kullanılan, sabit hızda ısıtılan bir sistemde, zamana (t) karşı sıcaklığa (T) göre çizilen bir ısıtma eğrisidir. DTA'da iki hücre kullanılır. Biri referans materyal örneğini içerirken, diğeri artan/azalan sıcaklık programına karşı inert tavrı incelenecek örneği içerir. Referans materyal ve örnek

arasındaki sıcaklık farkı ( $\Delta T$ ) zaman veya sıcaklığa karşı çizilir. Geleneksel olarak endotermik pikler aşağı doğru, ekzotermik pikler yukarı doğru çizilir [23].

DTA deneylerinde genellikle  $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ 'lık ısıtma hızı kullanılır. Atmosferi genelde kimyasal olarak tepkisiz (inert) argon veya azot gazı oluşturur. İnerat atmosferde yapılan DTA çalışmalarında karbonizasyon sıcaklıkları ile değişen noktalarda ekzotermik tepkimelerin gerçekleştiği görülmüş ve bu noktaların kömürlerin yumuşama noktaları olduğu kabul edilmiştir. Kömürler içinde bulunan pirit, markazit, kalsit, kaolenit vb. mineraller yüzde içeriklerine göre tepkime eğrilerini etkileyebilmekte, kendilerine özgü pikler verebilmekte veya kömürlere ait bazı piklerin kaybolmasına neden olabilmektedirler. Bu nedenle deneylere başlamadan önce kömürlerin mineral içeriklerinin saptanması önemlidir. Kontrollü atmosferde yapılan DTA çalışmalarında gaz çıkışları, gaz kromatografi sistemine bağlanırsa hangi sıcaklıkta hangi tür gazların çıktığını saptamak mümkündür [23].

#### **4.2. Termogravimetrik Analiz (TGA)**

Kömürün oksitleyici bir ortamdaki ısıl bozunma/yanma kinetiğini incelemek amacıyla termo-analitik yöntemlerden yararlanılmaktadır. Bu amaçla en çok kullanılan yöntem termogravimetrik analizdir. Genellikle TG/DTG termogramlarının şeklinin, tepkime kinetiğinin bir fonksiyonu olacağı, bu nedenle kinetik değişkenlerin TG verilerinden hesaplanabileceği bilinmektedir [14].

Termogravimetrik analiz (TGA), kütle değişimine dahil olan herhangi bir reaksiyonun ölçülebilmesi olarak tanımlanabilir. Termogravimetrik analizde, izotermal çalışmalar için ağırlık zamanın bir fonksiyonu olarak çizilirken, sabit ısıtma hızındaki deneylerde ise ağırlık sıcaklığın bir fonksiyonu olarak çizilir [21, 24].

TGA kömür pirolizi esnasındaki kinetik ve termal olayların araştırılması ve incelenmesi için kullanılan en yaygın tekniklerden biridir. TGA, zaman ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak örnekteki ağırlık kaybının ölçülmesine yarar [25].

DTA ve TGA, kömürlerin sıcaklık artışı sırasındaki davranışını inceler. Kömürdeki uçucu madde içeriği termik analizler sonucu ve özel koşullarda saptanabilir. Termogravimetrik çalışmalar sonucu, sıcaklık karşısında ağırlıkça kayıp veya kazançlar ölçülür. Kömürlerde bu kayıplar, genelde uçucu madde kayıplarına karşılık gelir. TGA'da temel prensip, bir örneğin kütlelerinin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülmesidir. Bu prensip, katı hal kimyası ve malzeme bilimi için önemlidir. Bu metot

suyun kristalizasyonunu, materyallerin bozunmasını, reaksiyon kinetiklerini belirlemek, oksidasyonu ve redüksiyonu incelemek veya stokiyometri prensiplerini analiz etmek için kullanılabilir [26].

#### **4.3. Türevsel Taramalı Kalorimetre (DSC)**

Türevsel taramalı kalorimetre (DSC), polimerik materyallerin termo-analitik araştırması için etkili bir tekniktir. DSC bir maddenin enerji girdilerini ve kontrollü sıcaklık programına maruz kalan referans materyalin enerji girdilerini ölçer. Pratik olarak, entalpi ve spesifik ısı değişikliklerinin dahil olduğu tüm fiziksel ve kimyasal prosesler ve yoğun faz sistemlerinde DSC uygulanabilir. DSC ölçümleri kantitatifdir. Entalpi değişimi genellikle reaksiyon ekseninin bir lineer fonksiyonudur. Bir DSC ölçümü entalpi değişim oranını verir. DSC ile DTA hemen hemen birbirlerinin yerine geçebilir. DSC tekniği, sıcaklık sensörleri arasındaki sıcaklık farkını ölçer. DTA'da ise referans materyal aynı programlı sıcaklık değişimine maruzdur [24].

DSC, reçine ve monomerlerin küri oranlarının, termal hızlarının, oksidatif ve yayılma derecelerinin ve polimerik sistemlerde meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişikliklerin elde edilmesinde kullanılır. DSC, endüstriyel polimer laboratuvarlarında malzeme ve ürünü karakterize etmek için ve üretim kalite kontrolünü izlemek için geniş bir şekilde kullanılır [24].

DSC'de DTA gibi aynı temel prensipleri kullanılır. DSC'de ısıtma boyunca örneği tanımak için referans materyalin sıcaklığı sabit tutulur. Böylece, eğer örnek ve referans arasında sıcaklıkta bir değişiklik olursa, örneğin girdi değeri sıcaklık dengesini değiştirir [26].

## 5. PİROLİZ

### 5.1. Tanımı

Piroliz, oksijensiz ortamda ısıtma yoluyla özellikle kömür gibi fosil yakıtlardan gaz, sıvı ve katı fazlarda çeşitli ürünler üretme prosesinin genel adıdır. Bu proses, aynı zamanda karbonizasyon olarak da isimlendirilmektedir [27].

Piroliz için teorik olarak gerekli ısı miktarı, organik maddenin kimyasal yapısını bozacak ve yeni kimyasal maddelerin oluşumunu sağlayacak düzeyde olmalıdır. Isıl bozundurma işlemi, katı yakıt açısından değerlendirildiğinde karbonizasyon; gaz ve sıvı yakıt açısından değerlendirildiğinde ise piroliz olarak isimlendirilir [28].

Piroliz yüksek kaliteli yakıt çarı (char) veya bir takım gaz ve sıvı ürünler elde edebilmek için yapılan en önemli dönüşüm proseslerinden biridir [27].

Karbonizasyonla sıvı ve gaz yakıt üretilerek, içten yanmalı motorlar için sentetik yakıt elde edilebilmekte, katı yakıtlardaki kükürttten oluşan çevre kirliliği de önlenmektedir. Karbonizasyon işlemi ayrıca kok üretimi ve briketleme amaçları için de uygulanmaktadır. Piroliz esas olarak, kömürü hidrojen zengin uçucu bir fraksiyonla, karbonca zengin katı artık kısmına ayıran bir işlemdir [14].

Pirolizde, kömür termal olarak gaz, sıvı ve katı ürünlere dönüştürülür. Termal olarak duraysız temel uçucu ürünler, yukarıda bahsedilen aşamalardan herhangi biri sırasında ikinci reaksiyonlara girebilir.

Geleneksel piroliz süreçleri, yüksek verimli, ucuz maliyete sahip, sürekli sistemler olup, piroliz ürünleri gaz, odun kömürü ve pirolitik sıvıdır. Süreç şartlarına bağlı olarak ürünler farklı miktarlarda elde edilirler. Gaz ürün için 650°C'nin üzerindeki sıcaklıklar kullanılırken, sıvı ürün için düşük sıcaklıklar tercih edilir [28].

Termo-kimyasal dönüşüm yöntemlerinden biri olan piroliz işlemi ile elde edilen birincil ürünler, katı, gaz veya sıvı olabilir. Katı ürün yakıt olarak kullanıldığı gibi metalürjik amaçlarla ve kimya endüstrisinde de kullanılır. Pirolizden elde edilen gaz ürün, kompleks ısıl parçalanma proseslerinden elde edilen doymuş (metan gibi), doymamış hidrokarbon karışımları ve gazları (H<sub>2</sub>, CO gibi) içerir. Bileşim olarak H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O ve organik bileşiklerin buharlarından oluşur. Elde edilen gaz ürün, güç santrallerinde, ısıtma işlemlerinde ve beslemenin kurutulmasında kullanılabilir. Pirolizden elde edilen sıvı ürünler oldukça kompleks, su veya suda çözünen düşük molekül ağırlıklı veya yağ olarak adlandırılan suda çözünmeyen yüksek molekül ağırlıklı organik bileşiklerdir [28].

Birincil ürünlerden elde edilen ikincil ürünler, hidrokarbon yakıtlar, oksijen içeren yakıtlar, hidrojen ve amonyak gibi değerli kimyasal maddelerdir [28].

Biyo-kütlenin pirolizinden elde edilen birincil ve ikincil ürünler arasında belirgin bazı farklılıklar vardır. Faz ayrımı birincil piroliz ürünleri ile ikincil piroliz ürünleri arasındaki en önemli farklardan birisidir. Birincil sıvı ürünler faz ayrımı oluşmadan önce, ağırlıkça %50 veya daha fazla su adsorplayabilmektedir. İkincil sıvı ürünler ise, kullanılan yöntemeye bağlı olarak ağırlıkça yaklaşık olarak %20 su adsorplayabilir. Yavaş piroliz işleminde suyun ayrılması mümkün iken, flaş pirolizde suyun ayrılması çok zordur. Bir diğer fark ise, birincil ürünlerin viskozitesinin daha düşük olmasıdır [28].

## 5.2. Pirolizi Etkileyen Faktörler

Pirolizi etkileyen faktörler; piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, katalizör, parçacık boyutu, ürünlerin tepkime koşulları ve basınç olarak sıralanabilir.

Isıtma hızının artmasıyla uçucu madde miktarı artar. Yüksek sıcaklıklarda katran bozunarak gaz ürün miktarını da artırır. Artan basınçla uçucu maddelerin tepkimede kalma süresi azalır. Orta sıcaklıklarda düşük basınç ile katran miktarı artar. Piroliz sıcaklığı, uçucu maddenin miktar ve bileşimini etkileyen önemli bir parametredir. Sıvı, gaz ve aktif karbon (katı) miktarları piroliz sıcaklığı ile değişmekte ve bunların kimyasal bileşimleri de oldukça farklı olmaktadır. Piroliz sıcaklığının artması ile sıvı ürünün ve aktif karbonun H/C ve O/C oranları azalmaktadır. Uzun alıkonma zamanlarında, uçucu ürünlerin bozunması ve karbon atığının tekrar gazlaştığı gözlenmektedir. Kısa alıkonma zamanlarında yapılan piroliz işlemlerinde, işlem sıcaklığı ile kimyasal bileşim arasında doğrudan bir bağıntı vardır. Sıcaklık arttıkça, yapıdaki oksijen içeriği ve C/H oranı azalmaktadır. Piroliz işleminde, parçacık boyutunun artması ile uçucuların gaz atmosferine geçişi hızlanmakta ve bu durumda kütle iletim sınırlaması söz konusu olmaktadır. Uçucular yüzeyle daha uzun süre etkileşmekte ve ikincil tepkimelerin (yeniden polimerleşme ve sıcak katı yüzeyinde çeşitli parçalanma tepkimeleri) oluşumuna neden olabilmektedir. Polimerleşme tüm piroliz verimini düşürürken, yüzeyde parçalanma tepkimeleri sıvı verimini azaltıp, gaz verimini artırma yönünde etki eder. Katı yakıtlarda, H/C oranı arttıkça yakıt, sıvı yakıt özelliğine yaklaşır. Karbon içeren maddelerin dönüşümü ile gaz ile sıvı yapay yakıtlar elde edilir [28].

Havasız ortamda gerçekleştirilen piroliz (karbonizasyon) proseslerinde hidrojen, esas olarak kömürün yapısında bulunan hidro-aromatik gruplar tarafından sağlanır. Bu şekilde, hidrojen içeriği orijinal kömüre kıyasla daha zengin ve molekül ağırlığı daha küçük kesimler elde edilirken, kömürün hidrojen içeriği sınırlı olduğundan, kararsız parçacıkların önemli bir kısmı da tekrar birleşerek, polimerize olmuş çözünmeyen katıyı oluştururlar. Sıvılaştırma amacıyla kullanıldığında, bu yöntemin en önemli sakıncası gaz ve sıvıdaki arttırılmış H/C oranının, karbon bakımından zengin ve hidrojen açığı olan bir katının oluşmasını gerektirmesi, dolayısıyla da sıvı ürün veriminin sınırlı olmasıdır. Hızlı ısıtma ile elde edilen katran yavaş karbonizasyonla elde edilene kıyasla daha fazla yüksek kaynayan kesimler içerir. Flaş piroliz olarak bilinen bu yöntemin yanı sıra hidrojen atmosferinde katalizörlü ya da katalizörsüz olarak yürütülen hidropiroliz ile de sıvı verimi arttırılabilir. Hidropirolizin bir başka önemli üstünlüğü de ürünlerdeki kükürt miktarını azaltmasıdır [29].

Hidrojen, CO, CH<sub>4</sub> ve diğer hidrokarbonlar gibi yanıcı gazlar, katran buharları, CO<sub>2</sub> ve su buharı gibi bazı yanıcı olmayan gazlardan meydana gelen kömürün pirolizi boyunca uçucu maddelerin çıkışı olur. Kömürdeki uçucu maddenin miktarı ve kompozisyonu kömürleşme derecesiyle (rank) büyük değişkenlik gösterir. Kömürün uçucu maddesinin içindeki yanmayan gazların oranı, rank azaldıkça artar. Uçucu madde çıkışı testi bir inert atmosferde sıcaklığa karşı ağırlık kaybı belirlemesine göre yapılır [30].

## 6. LİTERATÜR ÖZETİ

Cumming ve Mclaughin (1982), 210  $\mu\text{m}$ 'den daha küçük boyuttaki kömür örneklerinin kısa analizini, termogravimetre (TG) ve İngiliz standartlarına (BS) göre belirlemeye çalışmışlardır. Nem belirlemesini, örneğin azot içinde yaklaşık 105°C ısıtılması ve bu sıcaklığın sabit bir şekilde yükseltilmesi ile yapmışlardır. İngiliz Standartları'na (BS) göre uçucu madde belirlemede, örneği kapalı devrede 900°C ısınmış fırında 7 dakika bırakmış, soğutmuş ve yeniden tartmışlardır. İngiliz Standartları'na göre kül içeriği belirlemede, 1-2 g örneği önce 500°C'ye ısıtmış ve 30 dakika beklettikten sonra 815°C'ye ısıtmışlardır. Termogravimetrik analiz ve İngiliz Standartlarına göre yapılmış olan kısa analiz sonuçlarının benzer olduğunu gözlemlemişlerdir [17].

Janikowski ve Stenberg (1988), 37  $\mu\text{m}$ 'nin altına öğütülmüş 10 farklı kömür örneğinde TG/DTG ile ağırlık kayıplarını ölçmüşlerdir. Deneyler için örnekleri, 100  $\text{cm}^3/\text{dk}$  argon akış hızıyla 23°C'de 15 dakika bekletmişler, sonra argon akışını 24  $\text{cm}^3/\text{dk}$ 'ya azaltmışlar ve 50°C'de 15 dakika daha bekletmişlerdir. Argon akış hızını 25  $\text{cm}^3/\text{dk}$ 'da muhafaza etmişler ve 5°C/dk hızla ısıtarak 50°C'den 500°C'ye çıkararak 15 dakika bekletmişlerdir. Tüm durumlarda sabit kütle ölçümlerini yapmışlardır. Deneyler sonucunda ortalama ağırlık kayıplarını %30.8-43.7 olarak ölçmüşlerdir [31].

Karatepe ve Küçükbayrak (1993), 24 farklı linyit örneğinde TGA kullanarak nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon içeriklerini belirleyerek, sonuçları ASTM standartlarıyla elde edilenlerle karşılaştırmışlardır. Çalışma boyunca azot ve kuru hava akış hızını 40  $\text{cm}^3/\text{dk}$  olarak sabit tutmuşlardır. Sıcaklığı 20 K/dk ısıtma hızıyla 383 K'e çıkardıktan sonra nem için 30 dakika beklemişlerdir. Ağırlık sabitlendikten sonra sıcaklığı 40 K/dk ile 1223 K'e çıkarmışlar ve 7 dakika bekledikten sonra örneğin uçucu madde içeriğini hesaplamışlardır. Sonra sıcaklığı 20 K/dk ile 1023 K'e azaltmış ve havanın 40  $\text{cm}^3/\text{dk}$  hızla sistemden akmasına izin vermişlerdir. TGA ve ASTM metotları arasındaki temel farkı, nem için %0.38 , kül için %0.68 , uçucu madde için %1.53 ve sabit karbon için %1.47 bulmuşlardır [20].

Haykırı-Açma vd. (1993), azot atmosferinde turba, linyit, bitümlü kömür, antrasit, petrol şeyli ve asfaltit örnekleri üzerinde DTA ve TGA ile çalışmışlardır. Örneklerin DTG eğrilerini TG eğrilerini kullanarak türetmişlerdir. Deneyler için 0.25 mm'den küçük boyutlu 20 mg fosil yakıt örneklerini, azot ortamında 30  $\text{cm}^3/\text{dk}$  akış hızıyla 1000°C'ye kadar 15°C/dk sabit hızla ısıtmışlardır. Asfaltit örneğine ait TGA

eğrisi sürekli bir ısı absorpsiyonu göstermiştir. Asfaltit örneğine ait TG eğrisi 375°C'de başlayıp yaklaşık 500°C'de biten hızlı bir ağırlık kaybını göstermiştir. Asfaltit örneğinin maksimum ağırlık kayıp hızını, 425°C'de 0.28 mg/dk olarak belirlemiştirler [32].

Morris (1993), parça boyutu -2360+38 µm boyut aralığında olan 50-100 mg kömür örneklerinin 900°C'de pirolizini yapmıştır. Piroliz sonucunda, hidrojen, karbonmonoksit ve metan çıkış hızlarının, tanecik boyutu ve anlık sıcaklıkla ilişkili olduğunu görmüştür. 500-850°C sıcaklık aralığında tanecik boyutu ile uçucu madde çıkışı arasındaki ilişkiyi yorumlamıştır. Bu yoruma dayanarak tanecik boyutu arttıkça, uçucu çıkışının azalma eğilimi gösterdiğini gözlemiştir [33].

Küçükbayrak (1993), 25 farklı rezervden alınan linyitler üzerinde uçucu madde çıkış özelliklerini TG/DTG ile incelemiştir. Örnek yüzeyi ve yüzey atmosferi arasında bir reaksiyon olmadığından uçucu kaybının örnek yığını boyunca meydana geldiği ve kritik olarak partikül-gaz ara yüzeyine bağlı olduğu belirlenmiştir. Uçucu çıkış oranının ise kömürün rankına bağlı olduğunu gözlemiştir. Ranktaki artışla birlikte maksimum pik sıcaklıklarının da arttığını saptamıştır. Yapılan deneyler sonucunda çıkan uçucu madde miktarıyla sıcaklık arasında doğrusal bir ilişki olduğu görülmüştür [30].

Kök (1993), Raman ve Batı Raman'dan alınmış olan ham petrol örneklerinin TG/DTG ve DSC ile pirolizini çalışmıştır. Tüm deneyleri 53 ml/dk azot akış hızıyla 10°C/dk sabit ısıtma hızında ve 25-600°C sıcaklık aralığında yapmıştır. Piroliz çalışmalarında, ham petrolü azot atmosferinde ısıtmış, kütle kaybının sebep olduğu iki farklı mekanizma gözlemiştir. İlk bölgenin distilasyonun dahil olduğu oda sıcaklığı ve 400°C arasında, ikinci bölgenin ise 400-600°C arasında olduğunu belirlemiştir. Her iki ham petrolünde TG/DTG termogramlarında 3 ayırt edici reaksiyon bölgesini belirlemiştir. Düşük sıcaklık oksidasyonu olarak isimlendirilen ilk bölgede 390°C'nin üzerinde bir reaksiyonun, yakıt deposu olarak isimlendiren ikinci bölgede ise 390-490°C arasında bir reaksiyonun, ve yüksek sıcaklık oksidasyonu olarak isimlendirilen son bölgede ise 490-600°C arasında bir reaksiyonun meydana gelmiş olduğunu gözlemiştir. Deneyler sonucunda yüksek sıcaklık oksidasyonu bölgesinde, yüksek aktivasyon enerjilerini bulmuştur. DSC eğrilerine göre, Raman örneği için aktivasyon enerjilerini 128.3-131.6 kJ/mol aralığında, Arrhenius sabitini ise  $2.1 \times 10^8$ - $7.6 \times 10^8$  dk<sup>-1</sup> aralığında bulmuştur. Batı Raman içinse, aktivasyon enerjilerini 142.3-147.6 kJ/mol aralığında, Arrhenius sabitini ise  $1.6 \times 10^9$ - $3.3 \times 10^9$  dk<sup>-1</sup> aralığında bulmuştur. TGA eğrilerine göre ise, Raman örneği için aktivasyon enerjilerini 124-146 kJ/mol aralığında, Arrhenius sabitini ise  $0.3 \times 10^8$ - $2.7 \times 10^9$  dk<sup>-1</sup> aralığında bulmuştur. Batı Raman içinse,

aktivasyon enerjilerini 276-288 kJ/mol aralığında, Arrhenius sabitini ise  $0.7 \times 10^{18}$ - $2.7 \times 10^{18}$  dk<sup>-1</sup> aralığında bulmuştur. Aktivasyon enerjilerini bir kez de Coats-Redfern eşitliğiyle hesaplayarak, Arrhenius eşitliğiyle hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleriyle karşılaştırdığında benzer sonuçlar görmüştür [34].

Güvenç vd. (1994), N<sub>2</sub> ve CO<sub>2</sub> gazlarını kullanarak adsorpsiyon metoduyla asfaltitin yüzey özelliklerini incelemiştir. Asfaltitin yüzey özellikleri üzerine piroliz sıcaklığı ve kül içeriğinin etkisini görebilmek ve kül içeriğini azaltmak için örnekleri %15'lik HCl ile yıkamış ve 773-1173 K arasında azot atmosferinde piroliz deneylerini gerçekleştirmişlerdir. Karbondioksit ile elde edilen yüzey alanları (3-300 m<sup>2</sup>/g), azot ile elde edilen yüzey alanlarından (2-47 m<sup>2</sup>/g) daha büyük çıkmıştır. Yüzey alanının, piroliz sıcaklığının 873-973 K aralığında olduğunda maksimum değere ulaştığını görmüşlerdir [35].

Podder vd. (1995), 100 meş'in altına öğütülmüş kömür örneklerinin DTA ve TGA deneylerini 30-900°C arasında, argon gazıyla ve 10 K/dk sabit ısıtma hızıyla çalışmışlardır. Tüm DTA eğrileri 3 endotermik piki takip eden 1 ekzotermik pikle son bulmuştur. İlk küçük endotermik pikin, yaklaşık 100°C'de su moleküllerinin uzaklaşması sonucu oluştuğunu, ikinci endotermik pikin, 400-435°C'de temel uçucu çıkışı (C, H, O) ile ilişkili olarak oluştuğunu ve üçüncü endotermik pikin, 525-550°C'de ikincil uçucu çıkışı (temelde H uzaklaşması) ile ilişkili olarak ortaya çıktığını görmüşlerdir. Son ekzotermik pikin ise, hegzagonal karbon düzlemlerinin yüksek oryantasyon derecesi yüzünden oluştuğunu görmüşlerdir. TG eğrilerinde ise 2 sıcaklık aralığı gözlemlenmiştir. Su kaybının olduğu 80-110°C arasındaki düşük sıcaklık bölgesinde, toplam nem içeriğini yaklaşık %3-8 olarak, 300-600°C arasındaki temel ve ikincil uçucu çıkışı bölgesinde maksimum uçucu madde kaybını %20-27 olarak hesaplamışlardır [21].

Haykırı-Açma vd. (1997), farklı özelliklere sahip 25 linyit numunesi ve onlardan elde edilen yarıkokların yanma kinetiklerini, TG analiz sonuçlarından yararlanarak incelemiştir. TG analizlerini, kuru hava akımı altında oda sıcaklığından 1273 K'e kadar 40 K/dk ısıtma hızıyla çıkarmışlar ve bu sıcaklıkta 30 dakika bekleterek gerçekleştirmişlerdir. Yanma tepkimelerine ait kinetik parametreleri Zsako ve Coats-Redfern eşitliklerini kullanarak hesaplamışlardır. Her iki hesaplama yöntemine göre de, orijinal linyitlerin yanma tepkimesi için hesaplanan aktivasyon enerjisi değerlerinin, bunlardan elde edilen yarıkokların aktivasyon enerjisi değerlerine oranla daha düşük

olduğunu bulmuşlardır. Orijinal ve yarıkok numunelerinin tutuşma sıcaklıkları yükseldikçe, aktivasyon enerjilerinin de buna bağlı olarak arttığını gözlemişlerdir [36].

Kök vd. (1998), TG/DTG kullanarak tane boyutunun kömür pirolizi üzerine etkisini incelemişlerdir. Tüm deneyleri 10°C/dk ısıtma hızıyla, azot atmosferinde, 50 ml/dk akış hızında, 20-600°C sıcaklık aralığında ve izotermal olmayan ısıtma şartları altında yapmışlardır. Deneylerin sonucunda, tane boyutu azaldıkça sabit karbon yüzdesinin de azaldığını, buna karşılık kül yüzdesinin arttığını görmüşlerdir. Tane boyutu azaldıkça maksimum ağırlık kaybının daha yüksek sıcaklıklarda meydana geldiğini gözlemişlerdir. Arrhenius eşitliğine göre aktivasyon enerjisi değerlerini 10.4-56.6 kJ/mol aralığında bulmuşlardır [37].

Ahmad ve Williams (1998), Pakistan'ın iki farklı bölgesinden alınan petrol şeyli örneklerini 6.0-10 mm, 1.7-2.8 mm, 1.0-1.7 mm, 0.5-1.0 mm ve 0.5 mm'den daha küçük 5 farklı boyut aralığında piroliz etmişlerdir. TGA deneyleri için örnekleri 20 K/dk hızla, nitrojen atmosferinde 720°C'ye ısıtmışlardır. Deneylerin sonucunda, parça boyutu 0.5 mm'den 6.0-10 mm boyuta büyüdükçe yağ ürünlerde %59'luk bir artış olduğunu gözlemişlerdir. Buna karşılık H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> ve hidrokarbon gazlarının konsantrasyonunda bir azalma görmüşlerdir. Maksimum uçucu çıkış sıcaklığını ve maksimum ağırlık kaybını 200-620°C arasında belirlemişlerdir. Artan tane boyutuyla birlikte aktivasyon enerjilerinin de arttığını hesaplamışlardır [38].

Ceylan vd. (1999), Kangal, Gölbaşı, Beypazarı ve Tunçbilek'ten alınan ham, demineralize ve okside linyit örneklerinin pirolizini TGA, DTA ve DSC ile çalışmışlardır. Termal analizleri yaklaşık 10 mg örnekle, 20°C/dk ısıtma hızıyla yapmışlardır. TGA ve DTA deneylerini azot atmosferinde, oda sıcaklığından 900°C'ye kadar, DSC analizlerini ise hava atmosferinde oda sıcaklığından 500°C'ye kadar ısıtarak yapmışlardır. TGA deneylerinin sonucunda hemen hemen tüm örneklerin 150°C'nin altında nemlerini kaybettiklerini, temel ağırlık kaybının 300-650°C aralığında ve temel uçucu çıkışının ise 300-350°C sıcaklıktan sonra başladığını görmüşlerdir. DTA deneylerinin sonucunda tüm örneklerde en az iki, bazılarında ise üç endotermik pik görmüşlerdir. Arrhenius kinetik modeline göre, ham linyitler için düşük sıcaklık bölgesinde (T<200°C), aktivasyon enerjilerini 16.8-39.2 kJ/mol aralığında, Arrhenius sabitlerini ise 0.28x10<sup>4</sup>-0.91x10<sup>6</sup> s<sup>-1</sup> aralığında, yüksek sıcaklık bölgesinde ise (T>300°C), aktivasyon enerjilerini 47.5-88.9 kJ/mol aralığında, Arrhenius sabitlerini ise 0.56x10<sup>4</sup>-5.67x10<sup>4</sup> s<sup>-1</sup> aralığında hesaplamışlardır. Okside linyitler için düşük sıcaklık bölgesinde (T<200°C), aktivasyon enerjilerini 15.6-22.3 kJ/mol aralığında, Arrhenius

sabitlerini ise  $0.29 \times 10^4 - 1.15 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  aralığında, yüksek sıcaklık bölgesinde ise ( $T > 300^\circ\text{C}$ ), aktivasyon enerjilerini 47.5-57.5 kJ/mol aralığında, Arrhenius sabitlerini ise  $1.54 \times 10^5 - 8.53 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  aralığında hesaplamışlardır. Demineralize linyitler için düşük sıcaklık bölgesinde ( $T < 200^\circ\text{C}$ ), aktivasyon enerjilerini 15.2-21.2 kJ/mol aralığında, Arrhenius sabitlerini ise  $1.21 \times 10^4 - 1.23 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  aralığında, yüksek sıcaklık bölgesinde ise ( $T > 300^\circ\text{C}$ ), aktivasyon enerjilerini 38.5-47.5 kJ/mol aralığında, Arrhenius sabitlerini ise  $1.92 \times 10^4 - 1.54 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  aralığında hesaplamışlardır [39].

Williams ve Ahmad (2000), farklı iki bölgeden alınan 4 petrol şeyl örneğinin pirolizini TGA kullanarak gerçekleştirmişlerdir. 0.5-1.0 mm boyutlu örnekler için azot gazı kullanarak, 5, 10, 20 ve 40 K/dk olmak üzere 4 farklı ısıtma hızıyla TGA deneylerini yapmışlardır. Yüksek sıcaklıklarda karbonat bozuşmasıyla birlikte kayda değer ağırlık kayıpları görmüşlerdir. Isıtma hızı arttıkça, daha yüksek sıcaklıklar için maksimum ağırlık kaybının da arttığını gözlemlemişlerdir. Aktivasyon enerjisi ve kinetik parametrelerin belirlenmesi için Arrhenius ve Coats-Redfern kinetik modellerini kullanmışlar, ve Arrhenius metoduyla hesaplanan aktivasyon enerjisi değerlerini (93-160 kJ/mol aralığında) Coats-Redfern metoduyla hesaplanan değerlerle (56-119 kJ/mol aralığında) karşılaştırmışlardır [40].

Kök ve Pamir (2000), Türkiye'nin 8 farklı bölgesinden alınan petrol şeyl örneklerinin termal özelliklerini ve kinetik parametrelerini TG/DTG ile incelemişlerdir. TG/DTG deneylerini izotermal olmayan şartlar altında, -60 meş tane boyutunda,  $5^\circ\text{C}/\text{dk}$  ısıtma hızında, 20-600°C sıcaklık aralığında ve 50 ml/dk azot akış hızında gerçekleştirmişlerdir. Örneklerin aktivasyon enerjilerini Arrhenius, Coats-Redfern, Horowitz-Metzger, Ingraham-Marrier ve Maksimum nokta gibi 5 farklı kinetik modelle belirlemişlerdir. Aktivasyon enerjileri, 8 örnek için Arrhenius eşitliğine göre 15.6-146.9 kJ/mol aralığında, Coats-Redfern eşitliğine göre 5.9-127.6 kJ/mol aralığında, Horowitz-Metzger eşitliğine göre 14.8-119 kJ/mol aralığında, Ingraham-Marrier eşitliğine göre 8.9-93.2 kJ/mol aralığında ve Maximum nokta eşitliğine göre ise 12.2-722.4 kJ/mol aralığında hesaplamışlardır. Aktivasyon enerjileri arasındaki farklılıkların, farklı eşitlikler kullanılmasından ve örneklerin farklı yapısal özelliklere sahip olmasından kaynaklandığı sonucuna varmışlardır [41].

Güldoğan vd. (2001), Mengen linyitini atmosferik basınçta piroliz ederek, ısıtma hızının ve tane boyutunun piroliz kinetikleri üzerine etkilerini incelemişlerdir. Deneyleri izotermal olmayan şartlarda, argon atmosferinde, 10-90 K/dk ısıtma hızında ve 298-1173 K sıcaklıkta yapmışlardır. Deneylerde -125+63  $\mu\text{m}$  ve -63+44  $\mu\text{m}$  olmak üzere iki

farklı tane boyutu kullanmışlardır. Her ne kadar farklı ısıtma hızlarındaki linyit örneklerinin TG/DTG eğrileri bazı farklılıklar içermiş olsa da, iri ve ince tane boylarında termogravimetrik eğrilerin 673 K'den 873 K'e kadar olan doğrusal kısımları için, ortalama göreceli uçucu madde ürünlerini sırasıyla toplam uçucu maddenin %45'i ve %40'ı olarak hesaplamışlardır. Daha yüksek ısıtma hızlarında daha düşük aktivasyon enerjileri hesaplamışlardır. Minimum görünür aktivasyon enerjisini, 90 K/dk ısıtma hızında, -63+44 µm tane boyutu için 22.4 kJ/mol olarak hesaplamışlardır. Deney sonuçlarının, göreceli uçucu madde ürünlerinin belirli bir tanecik boyut aralığı için, ısıtma hızından bağımsız olduğunu görmüşlerdir [42].

Yongkang vd. (2001), beş farklı kömür örneğinin özelliklerini ve piroliz kinetiklerini 20 K/dk ısıtma hızıyla, azot ve argon atmosferinde oda sıcaklığından 1173 K sıcaklığa kadar çıkararak TGA ile çalışmışlar ve sonuçları karşılaştırmışlardır. Deneylerin sonucunda, kimyasal yapıları ve mikro-kristalin yapıları farklı olan beş kömür örneğinin, piroliz boyunca farklı tavırlarını gözlemişlerdir. N<sub>2</sub> atmosferinde Ar atmosferine göre daha yüksek karakteristik piroliz sıcaklıkları görmüşlerdir. Aktivasyon enerjisi ve Arrhenius sabitlerini argon atmosferinde, azot atmosferine oranla daha yüksek olarak hesaplamışlardır [43].

Güldoğan vd. (2001), Mengen linyiti ve Denizli turbası ve linyit-turba karışımlarını atmosferik basınçta, termobalans aparatıyla piroliz etmişlerdir. Deneyleri izotermal olmayan şartlarda argon atmosferinde, 30 K/dk ısıtma hızı ve 293-1173 K sıcaklık aralığında yapmışlardır. Aktivasyon enerjilerini linyit ve turba için sırasıyla 32.42 kJ/mol ve 52.09 kJ/mol olarak hesaplamışlardır [44].

Ballice (2002), linyit ve asfaltit örneklerinin piroliz boyunca davranışlarını belirlemek için, argon gazı kullanarak inert atmosferde piroliz deneyleri yapmıştır. Piroliz deneyleri için örnekleri 0.1 mm'nin altına kırıp öğütmüş ve N<sub>2</sub> atmosferinde 105°C'de kurutmuştur. Piroliz deneylerini 2 K/dk ısıtma hızında, 90 ml/dk argon akış hızıyla yapmıştır. Piroliz deneylerinin sonucunda linyit ve asfaltit için maksimum uçucu çıkış sıcaklığını, en yüksek pik sıcaklığına eşit olan 430°C olarak kaydetmiştir [14].

Güldoğan vd. (2002), Gediz linyit örneğinin piroliz kinetikleri üzerine, ısıtma hızının ve tanecik boyutunun etkilerini incelemişlerdir. Deneyleri izotermal olmayan şartlarda ve argon atmosferinde 10-90 K/dk ısıtma hızı aralığında, 298 K'den 1173 K'e kadar yapmışlardır. Deneylerde -595+297 µm ve -53+44 µm olmak üzere iki farklı tanecik boyutu kullanmışlardır. İri ve ince tane boylarında termogravimetrik eğrilerin 678 K'den 777 K' e kadar olan doğrusal kısımları için, ortalama göreceli uçucu madde

ürünlerini sırasıyla toplam uçucu maddenin %40.6'sı ve %39'u olarak hesaplamışlardır. Minimum görünür aktivasyon enerjisini, 90 K/dk ısıtma hızında, -53+44 µm parça boyutu için 9.05 kJ/mol olarak hesaplamışlardır. Deney sonuçlarında, maksimum uçucu giderme hızı pik değerlerinin, belirli bir parça boyut aralığında ısıtma hızının artmasıyla birlikte arttığını görmüşlerdir. Her iki parça boyut aralığı için de, ısıtma hızı arttıkça aktivasyon enerjisinin azaldığı sonucuna varmışlardır. Aktivasyon enerjisi, sabit ısıtma hızıyla örneğin parça boyut aralığı arttıkça artmıştır. Aktivasyon enerjisi değerlerindeki bu değişimin, büyük parçacıklar arasındaki ısı ve kütle transferi yüzünden olabileceği sonucuna varmışlardır [45].

Değirmenci ve Durusoy (2002), -180+150 µm boyutlu Göynük petrol şeyli örneğinin TGA ile piroliz kinetiklerini incelemişlerdir. Tüm deneyleri izotermal olmayan şartlarda argon gazı kullanılarak, 5-90 K/dk ısıtma hızlarında, 298-1173 K sıcaklık aralığında gerçekleştirmişlerdir. 20 K/dk ısıtma hızı için minimum aktivasyon enerjisini 3.0 kJ/mol olarak hesaplamışlardır. Deneylerin sonucunda, ısıtma hızının artmasıyla birlikte aktivasyon enerjisi değerlerinde çok küçük bir değişiklik gözlemişlerdir [46].

Kök (2002), 4 kömür örneğinin termal davranışlarını TG/DTG ve DTA metodlarıyla incelemiştir. Deneyleri -60 meş tane boyutunda, 10°C/dk ısıtma hızıyla, 20-900°C sıcaklık aralığında yapmıştır. İnert atmosferde, sıcaklık 800°C'nin üzerine çıkarıldığında ağırlık kaybını %31.44-43.82 aralığında bulmuştur. Arrhenius eşitliğine göre aktivasyon enerjisi değerlerini 16.8-27.8 kJ/mol aralığında hesaplamıştır [47].

Nazzal (2002), tane boyutu +1.2-3.33 mm aralığında olan Ürdün petrol şeyli örneklerini, 2-30°C/dk ısıtma hızı aralığında, oda sıcaklığından 520°C'ye kadar, azot atmosferinde piroliz etmiştir. Isıtma hızının 2'den 10°C/dk'ya artmasıyla yağ ürünlerde ağırlıkça %7-8.9'luk bir artış olduğunu gözlemiştir. Isıtma hızının 30°C/dk'ya artmasının yağ ürünlerin %0.7 gibi önemsiz bir miktar azalmasıyla sonuçlandığını görmüştür. Isıtma hızının 2'den 30°C/dk'ya artmasıyla hidrokarbon gazlarının çıkışının da arttığını, buna karşılık atomik H/C oranının azaldığını görmüştür [48].

Altun vd. (2003), izotermal olmayan termogravimetre kullanarak parça boyutu ve ısıtma hızının Silopi asfaltinin pirolizi üzerine etkisini incelemişlerdir. TG/DTG deneylerini azot atmosferinde, 15 ml/dk azot akış hızı ve oda sıcaklığından 900°C'ye kadar ısıtarak, üç farklı boyut (+2.8mm, -2.8+1.7mm ve -1.7+0.85 mm) ve beş farklı ısıtma hızında (5°C/dk, 10°C/dk, 15°C/dk, 20°C/dk ve 25°C/dk) yapmışlardır. TG/DTG eğrilerinden örneklerin nem kaybının 100-150°C aralığında gerçekleştiğini, nem

kaybından sonra 300°C'nin üzerinde temel uçucu çıkışının meydana geldiğini görmüşlerdir. Asfaltitin temel uçucu çıkışının ise 500-550°C arasında tamamlandığını belirlemişlerdir. Deneylein sonucunda daha düşük ısıtma hızlarının piroliz reaksiyonları üzerine uygun etkileri olduğunu ve asfaltit pirolizinde örneklerin aktivasyon enerjilerinin, artan ısıtma hızı ve azalan tane boyutuyla birlikte arttığını gözlemişlerdir [27].

Arenillas vd. (2003), H/C oranları 0.83-1.07 arasında olan 6 farklı Perhidrus kömürünün pirolizini TGA ile 50 ml/dk argon akış hızında, 15°C/dk ısıtma hızı ile, oda sıcaklığından 850°C'ye kadar ısıtarak çalışmışlardır. Deneylein sonucunda, H/C atomik oran değerleri ile kütle kaybı arasında lineer bir ilişki olduğunu gözlemlemişlerdir. Örneğin H/C oranı ne kadar yüksekse, kütle kaybının da o kadar yüksek çıktığını belirlemişlerdir [49].

Vuthaluru (2003), kömür ve biyo-kütle karışımlarının pirolizini TGA kullanarak incelemiştir. Piroliz deneylelerini 20°C/dk ısıtma hızıyla, 50 cm<sup>3</sup>/dk argon akışıyla ve oda sıcaklığından 1250°C'ye kadar ısıtarak gerçekleştirmiş ve kütle kaybı hızından, farklı kömür ve biyo-kütle karışımlarının piroliz kinetiklerini belirlemiştir. Piroliz boyunca üç termal olay tespit etmiştir. İlk ikisinde biyo-kütle pirolizi ile, üçüncüsünün ise daha yüksek sıcaklıklarda meydana gelen kömür piroliziyle ilişkili olduğunu görmüştür. Deneylein sonucunda karışım oranları ve karışımların özelliklerine bağlı olarak aktivasyon enerjilerini 46.9-183.6 kJ/mol aralığında ve Arrhenius sabitlerini ise  $1.54 \times 10^3 - 4.86 \times 10^{12} \text{ dk}^{-1}$  aralığında, reaksiyon derecelerini ise 0.21-1.6 aralığında hesaplamıştır [25, 50].

Kök (2003), TG/DTG ile bitümlü kömürlerin pirolizini 3 farklı ısıtma hızıyla ve inert bir atmosferde çalışmıştır. Bitümlü kömürlerin pirolizini, tane boyutu -60 meş'in altında olan örneklerle, 20 ml/dk azot akış hızıyla, 10°C/dk ısıtma hızında, 20-600°C sıcaklık aralığında yapmıştır. Piroliz boyunca kömür örneklerinin aşamalı ve devam eden ağırlık kaybını gözlemlemiştir. 210°C'nin altındaki ağırlık kaybının, nem çıkışıyla ilişkili olduğu sonucuna varmıştır. Sonuçta, maksimum uçucu çıkış sıcaklığının, ısıtma hızının artmasıyla birlikte arttığını gözlemlemiştir [51].

Sinağ (2004), 2-3 mm'nin altına öğütülmüş Soma-Işıklar linyit örneklerinin pirolizini, 400, 450, 500 ve 550°C gibi 4 farklı sabit sıcaklıkta, 20 ml/dk azot akış hızında gerçekleştirmiştir. 450°C için aktivasyon enerjisini 28.98 kJ/mol olarak bulmuştur. Deneylein sonucunda, çar (char) ürünlerin piroliz atmosferi ve piroliz sıcaklığı tarafından etkilendiğini görmüştür [52].

Değirmenci ve Durusoy (2005), -420+250  $\mu\text{m}$  , -250+210 $\mu\text{m}$  ve -210+149  $\mu\text{m}$  tane boyutlu petrol şeylleri için izotermal olmayan şartlarda, argon atmosferinde, 10-60 K/dk ısıtma hızı aralığında 298-1178 K'de piroliz deneyleri yapmışlardır. Örneklerin piroliz karakterlerini TG/DTG eğrilerini kullanılarak analiz etmişlerdir. Arrhenius eşitliğine göre minimum aktivasyon enerjisini -210+149 $\mu\text{m}$  ve 60 K/dk için, 0.6 kJ/mol olarak hesaplamışlardır. Düşük ısıtma hızlarında, petrol şeyl parçacıklarının ısınmasının daha yavaş gerçekleştiği ve parçacıklar arasında daha iyi ve daha etkin bir ısı transferi olduğunu gözlemişlerdir. Deney sonuçlarından, daha yüksek ısıtma hızı değerlerinin piroliz reaksiyon tavrı üzerine sınırlayıcı bir etkiye sahip olduğu sonucuna varmışlardır [53].

Kök vd. (2005), Silopi asfaltitlerinin yanma karakteristiklerini ve reaksiyon kinetiklerini gözlemlemişlerdir. -10+20 meş ve -60+75 meş olmak üzere iki farklı boyut aralığı ve 15 psi, 25 psi ve 50 psi olmak üzere üç farklı basınç altında toplam 12 deney yapmışlardır. Örnekleri azot ortamında 5°C/dk hızla ısıtarak 100°C'de 20 dakika bekletmiş ve sıcaklık dengeye geldiğinde ise tekrar 1°C/dk ısıtma hızıyla 650°C'ye çıkarmışlardır. Silopi asfaltiti için, düşük sıcaklık bölgesi ve yüksek sıcaklık bölgesi olarak iki temel reaktivite bölgesi görmüşlerdir. Düşük sıcaklık bölgesinde asfaltitten uçucu ürünlerin çıkışı gözlenirken, yüksek sıcaklık bölgesinde ağır hidrokarbonların çıkışını gözlemişlerdir. Deneylerin sonucunda aktivasyon enerjilerini 14.9-125 kJ/mol aralığında ve Arrhenius sabitini ise  $1 \times 10^{-4} - 9 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  aralığında hesaplamışlardır [5].

Hiçyılmaz ve Altun (2006), Şırnak asfaltit örneğinin kül içeriğini azaltmak için gravite ve flotasyon zenginleştirme metotlarını denemişlerdir. Ham ve kül içeriği azaltılmış asfaltitin yanma karakterizasyonunu belirlemek için, termogravimetrik deneyleri izotermal olmayan şartlar altında yapmışlardır. TG/DTG deneylerini 20-900°C sıcaklık aralığında, 10°C/dk ısıtma hızında yaparak aktivasyon enerjilerini hesaplamışlardır. Asfaltitin kül içeriği azaldıkça aktivasyon enerjisinin de azalma eğilimi gösterdiği sonucuna varmışlardır [11].

Yakar-Elbeyli (2006), asfaltitin kinetik analizi ve piroliz özelliklerini TG ve DTG kullanarak araştırmıştır. Termal analiz deneylerini, 100 ml/dk azot atmosferi serbest akış hızıyla, 5°C/dk, 10°C/dk, 15°C/dk ve 20 °C/dk olmak üzere 4 farklı ısıtma hızı için 25-1000°C sıcaklık aralığında yapmıştır. Farklı ısıtma hızları için, aktivasyon enerjileri ve Arrhenius sabitlerini hesaplamış ve karşılaştırmıştır. TG eğrilerini karşılaştırdığında, ağırlık kaybının ısıtma hızından bağımsız olduğunu görmüştür.

Temel piroliz reaksiyonu için aktivasyon enerjisini 45.11-61.40 kJ/mol aralığında ve Arrhenius sabitlerini ise 0.324-6.40 s<sup>-1</sup> aralığında hesaplamıştır [12].

Vijayakumar vd. (2006), termogravimetre (TG) ile 43 kömür örneğini, 48 ml/dk azot atmosferi akış hızında, 60°C/dk ısıtma hızı ile 110°C'ye kadar çıkararak 5 dakika bekllettikten sonra, 100°C/dk ısıtma hızı ile 950°C'ye ısıtmışlardır. Kömür örneklerinin azot atmosferinde yavaşça ısıtılması süresince, tüm örneklerin 50-150°C aralığındaki düşük sıcaklık bölgesinde temelde uçucu organik madde kaybıyla ilişkili olarak, küçük ağırlık kayıpları gösterdiğini gözlemişlerdir. Dharwadkar ve Kharkhanavala eşitliğiyle en düşük ve en yüksek aktivasyon enerjisi değerlerini sırasıyla 23.1 kJ/mol ve 154.5 kJ/mol olarak hesaplamışlardır [54].

## 7. MATERYAL VE YÖNTEM

### 7.1. Materyal

Deneyleerde kullanılmak üzere Şırnak Avgamasya filonundan yaklaşık 25 kg asfaltit örneği temin edilmiştir. Bu örnek ilk olarak çeneli kırıcıda kırılmış ve konileme-  
dörtleme yöntemiyle iki eşit kısma bölünmüştür. Hazırlanmış olan 12 kg temsili asfaltit  
örneği daha sonra çekiçli kırıcıda tekrar kırılarak -2360 µm boyutuna getirilmiştir.  
Kırılan temsili asfaltit örneği son olarak bıçaklı bölücüyle birkaç kez bölünerek,  
deneysel çalışmalar için gereken temsili örnekler hazırlanmıştır. -2360 µm boyutuna  
indirilen temsili asfaltit örneğinin, American Society for Testing and Materials  
Standards (ASTM) standart elek serisiyle boyut dağılımı belirlenmiştir. Asfaltit  
örneğinin boyut dağılım tablosu Çizelge 7.1'de verilmiştir.

Çizelge 7.1. Şırnak asfaltit örneğinin boyut dağılım tablosu

Elek Boyut Aralığı (meş)	Elek Boyut Aralığı (µm)	Elek Fraksiyonları		Toplam Elek Üstü Ağırlık (%)	Toplam Elek Altı Ağırlık (%)
		Ağırlık (g)	Ağırlık (%)		
-8+10	-2360+2000	97.224	12.74	12.74	87.26
-10+18	-2000+1000	270.627	35.45	48.19	51.81
-18+20	-1000+850	49.964	6.54	54.73	45.27
-20+30	-850+600	93.726	12.28	67.01	32.99
-30+35	-600+500	39.227	5.14	72.15	27.85
-35+50	-500+300	70.986	9.30	81.45	18.55
-50+70	-300+212	38.898	5.09	86.54	13.46
-70+100	-212+150	28.575	3.74	90.28	9.72
-100+140	-150+106	23.895	3.13	93.41	6.59
-140+200	-106+75	20.998	2.75	96.16	3.84
-200+270	-75+53	8.799	1.15	97.31	2.69
-270+325	-53+45	9.746	1.28	98.59	1.41
-325+400	-45+38	1.735	0.23	98.82	1.18
-400	-38	8.990	1.18	100.00	0.00
TOPLAM		763.39	100.00		

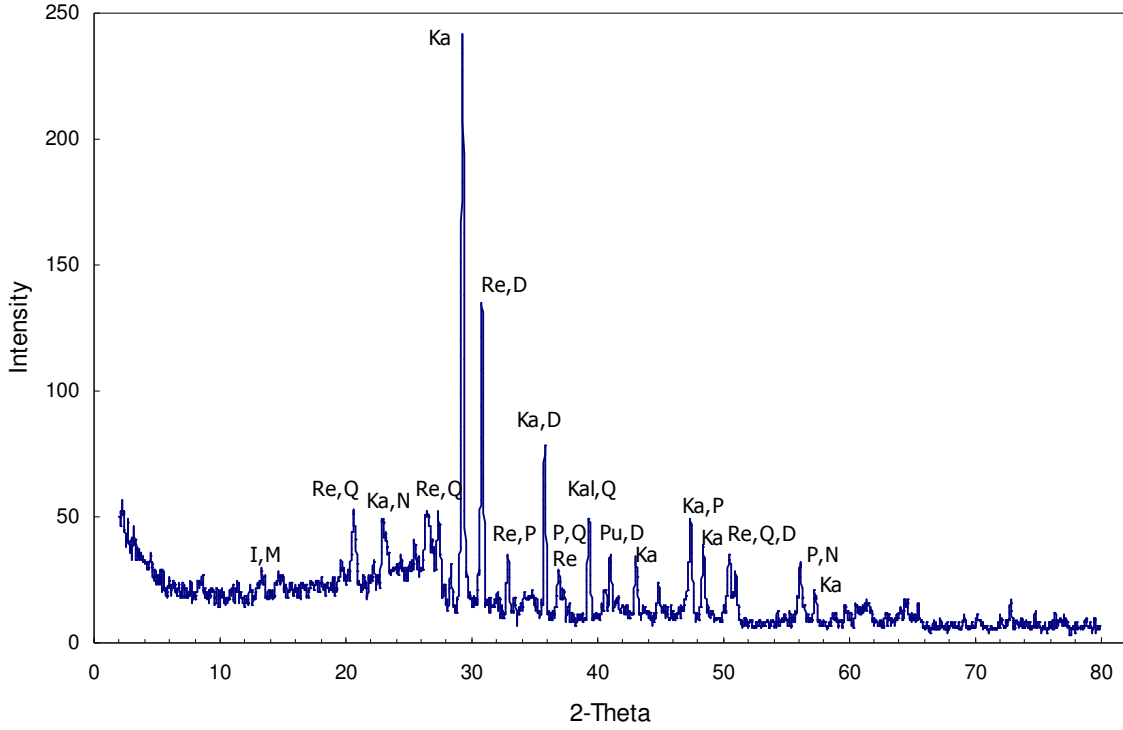
Boyut dağılımı belirlenen asfaltit örneğinden yeterli miktarda alınarak halkalı değirmen ile kapalı devre eleme-öğütme uygulanmış ve örnek -65 meş'e öğütüldükten sonra kısa analizleri ASTM D 5142-04'e göre yapılmıştır [55]. Aynı zamanda -65 meş asfaltit örneğinin elementel analizi, X-Ray Diffraction (XRD) ve Fourier Transform Infrared (FTIR) analizleri de yapılmıştır. Asfaltit örneğinin kalorifik değeri PARR oksijen bomba kalorimetresi ile belirlenmiştir. Tüm deneyler tekrarlanabilirliği kontrol etmek için en az iki kez tekrarlanmıştır. Avgamasya asfaltit örneğine ait kısa analiz ve elementel analiz sonuçları Çizelge 7.2'de verilmiştir. Asfaltit örneğinin elementel analizi için LECO CHNS 932 marka cihaz kullanılmıştır.

Çizelge 7.2. Şırmak asfaltit örneğinin kısa analiz ve elementel analiz sonuçları

Kısa Analiz*	Ağırlık (%)
Nem	0.56
Kül	46.51
Uçucu Madde	34.02
Sabit Karbon	18.91
Toplam Kükürt	6.23
Yanabilir Kükürt	3.30
Kalorifik Değer (cal/g)	4344
Elementel Analiz*	
Ağırlık (%)	
C	42.1
H	3.57
N	0.50
S	5.55
O (fark ile)	47.72

\* Havada kuru örnek

Çizelge 7.2'de de görüldüğü gibi yapılan kısa analiz sonucunda asfaltit örneğinin nem içeriği %0.56, kül içeriği %46.51, uçucu madde içeriği %34.02, sabit karbon içeriği %18.91, toplam kükürt %6.23, yanabilir kükürt %3.30 ve kalorifik değeri ise 4344 cal/g olarak bulunmuştur. Elementel analiz sonucunda ise ağırlıkça %42.1 karbon, %3.57 hidrojen, %0.50 azot ve %5.55 kükürt içeriği bulunmuştur. Oksijen içeriği ise tüm bu içerikler ile nem içeriği toplamının 100'den çıkarılmasıyla %47.72 olarak hesaplanmıştır.



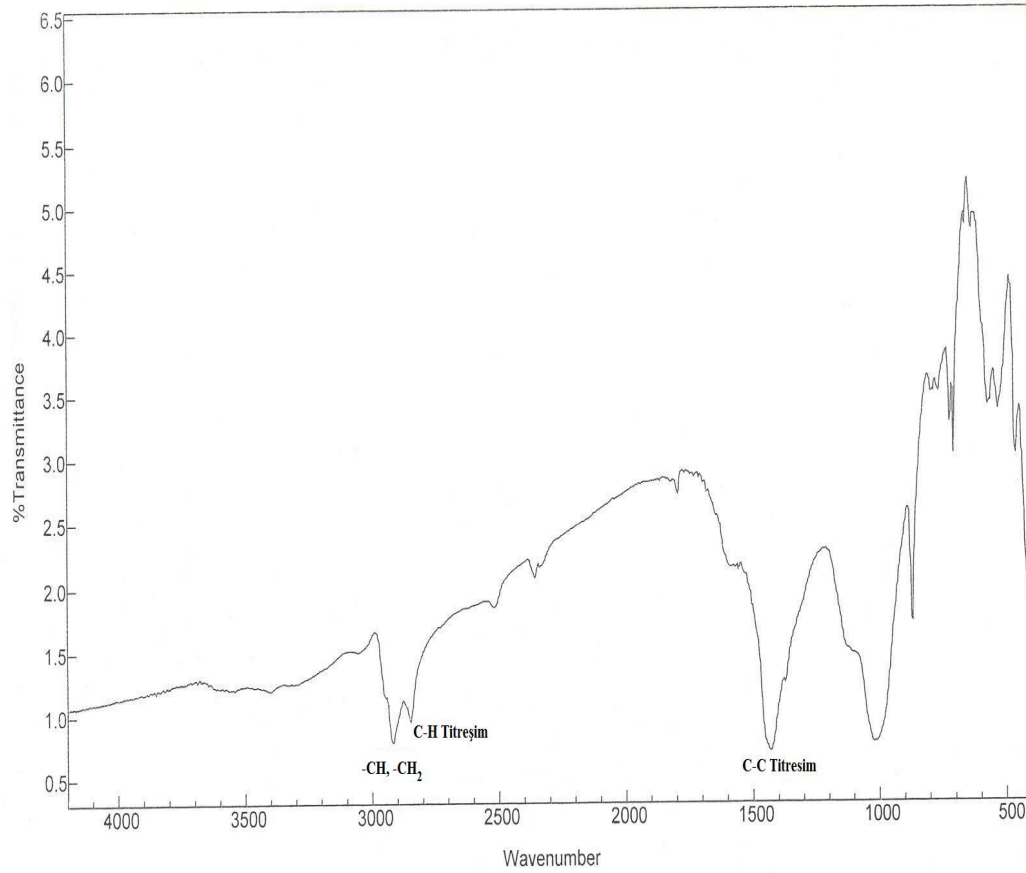
I: İllit, M: Montmorillonit, Re: Reinhardbrunsit, Q: Kuvars, Ka: Kalsit, N: Nagaşimalit, D: Dolomit, P: Pirit, Pu: Pumpellit

Şekil 7.1. Avgamasya asfaltit örneğinin XRD analiz sonucu

Avgamasya asfaltit örneğinin Rigaku D Max 2B marka cihaz ile yapılan XRD analizi sonucu (Şekil 7.1) incelendiğinde, asfaltit örneklerinde belirlenen minerallerin temelde reinhardbrunsit ( $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_2$ ), kuvars ( $\text{SiO}_2$ ), kalsit ( $\text{CaCO}_3$ ), dolomit ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) ve pirit ( $\text{FeS}_2$ ) olduğu görülmüştür. Bunun yanında az miktarda illit ( $\text{Al}_4\text{Fe}_4\text{Mg}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{K}_y(\text{Si}_8\text{Yal}_y)$ ), montmorillonit ( $\text{Mg}_2\text{Al}_{10}\text{Si}_{24}(\text{OH})_{12}(\text{Na},\text{Ca})$ ), pumpellit ( $\text{MgFe}^{2+}\text{Ca}_2\text{FeAl}_2(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$ ) ve nagaşimalit ( $\text{Ba}_4(\text{V},\text{Ti})_4\text{ClSi}_8\text{B}_2$ ) minerallerine de rastlanmıştır. Temel elementler içinde kalsiyum içeriğinin diğer elementlerden daha yüksek olduğu görülmüştür.

Karayığit ve Querol (2002) Şırnak asfaltitinin XRD incelemesinde asfaltitin, temelde kalsit, dolomit, pirit, kuvars, ve minör miktarda feldispat, illit ve jips içerdiğini, temel elementler içinde ise kalsiyum içeriğinin diğer elementlerden daha yüksek olduğunu ve örneklerdeki magnezyum ile demirin, dolomit ve piritle ilişkili olduğunu görmüşlerdir [1].

Avgamasya asfaltit örneğinin FTIR spektrumu Şekil 7.2.'de verilmiştir.



Şekil 7.2. Avgamasya asfaltit örneğinin FTIR spektrumu

Asfaltit örneğinin FTIR analizi için Varian 1000 FT-IR marka cihaz kullanılmıştır. KBr peletleri örneğin 100 katı oranında (1 mg asfaltit örneği için 100 mg KBr) olacak şekilde hazırlanarak 18°C oda sıcaklığında 500-4000  $\text{cm}^{-1}$  bölge aralığında taranarak -CH,-CH<sub>2</sub> pikleri bulunmuştur.

FTIR spektrumunda görülen 3000-3650  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki geniş bant, sudaki hidroksil gruplarına ya da fenolik bileşiklere bağlı olarak ortaya çıkmaktadır. Alifatik hidrokarbon türlerine bağlı olarak ortaya çıkan -CH,-CH<sub>2</sub> titreşim bantları ise, 2800 ve 2900  $\text{cm}^{-1}$  değerlerinde görülmektedir. 1400  $\text{cm}^{-1}$  bandı aromatik titreşimle (C=C) ilişkili olabilir. FTIR spektrumunda elde edilen sonuçlar Yakar Elbeyli'nin (2006) [12] sonuçlarıyla da uyum göstermektedir.

## 7.2. Yöntem

DTA ve TGA deneylerinde yaklaşık 10 mg temsili asfaltit örneği kullanılmıştır. Deneyler oda sıcaklığından 900°C sıcaklığa kadar, 50 ml/dk azot gazı akış hızı altında, atmosferik basınçta gerçekleştirilmiştir. Shimadzu marka TA 50 model termal analiz cihazıyla yapılan DTA deneylerinde referans materyal olarak  $\alpha$ -alümina kullanılmıştır. TGA deneyleri öncesinde termobalansın sıcaklık ölçümü kalibrasyonu, indiyum metali kullanılarak yapılmıştır. Tekrarlanabilirliği test edebilmek için tüm deneyler en az iki kez yapılmıştır.

Tez çalışması sırasında tane boyunun ve ısıtma hızının piroliz özellikleri üzerindeki etkileri de araştırılmıştır. Bu amaçla, boyut dağılımı belirlenmiş olan asfaltit örneğinin -1000+850  $\mu\text{m}$ , -212+150  $\mu\text{m}$  ve -45+38  $\mu\text{m}$  olmak üzere 3 farklı tane boyutu seçilmiştir. Seçilmiş olan asfaltit tane boyutlarına ait kısa analiz sonuçları Çizelge 7.3’de verilmiştir. Bu sonuçlara göre, farklı tane boyutundaki örneklerin nem, kül, uçucu madde, sabit karbon ve kalorifik değerleri arasında önemli bir farklılık görülmemektedir.

Isıtma hızının etkisini görebilmek için de, 5°C/dk, 10°C/dk, 15°C/dk, 20°C/dk ve 30°C/dk olmak üzere 5 farklı ısıtma hızı TGA deneylerinde kullanılmıştır.

Çizelge 7.3. Şırnak asfaltitinin farklı tane boyutlarının kısa analiz sonuçları

Ağırlık (%)	-1000+850 $\mu\text{m}$	-212+150 $\mu\text{m}$	-45+38 $\mu\text{m}$
Nem	0.55	0.52	0.40
Kül	47.03	47.50	47.55
Uçucu Madde	34.18	34.57	34.76
Sabit Karbon	18.24	17.41	17.29

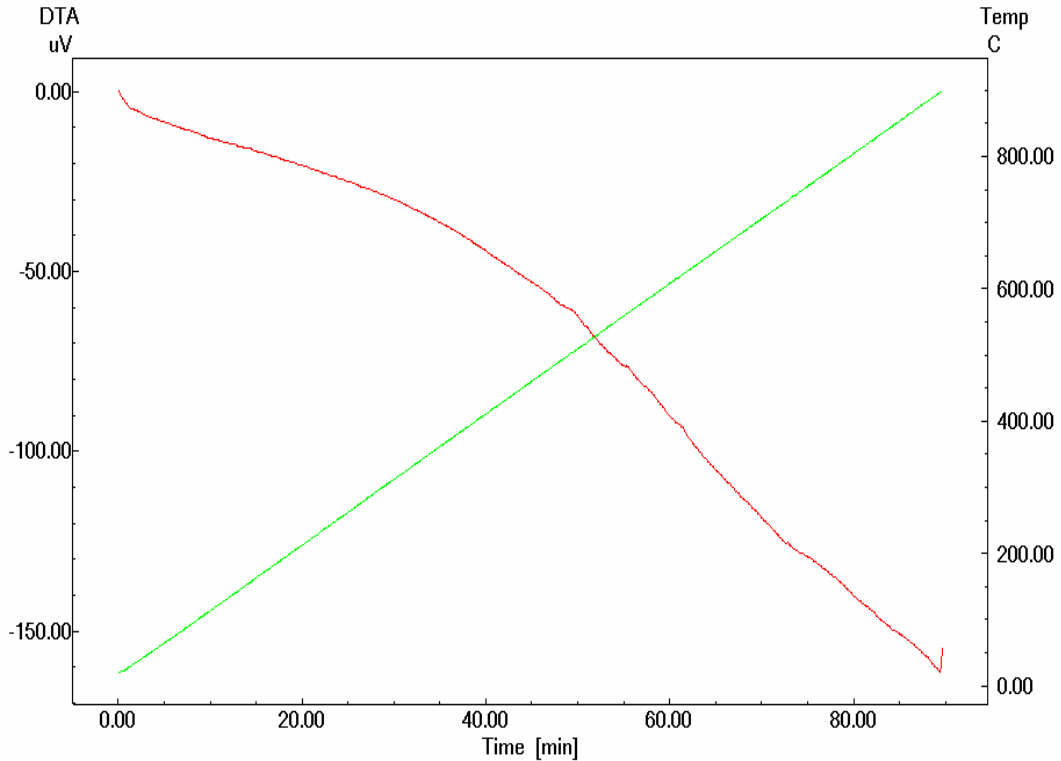
## 8. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 8.1. DTA Deneyleri ve Tane Boyutunun Etkisi

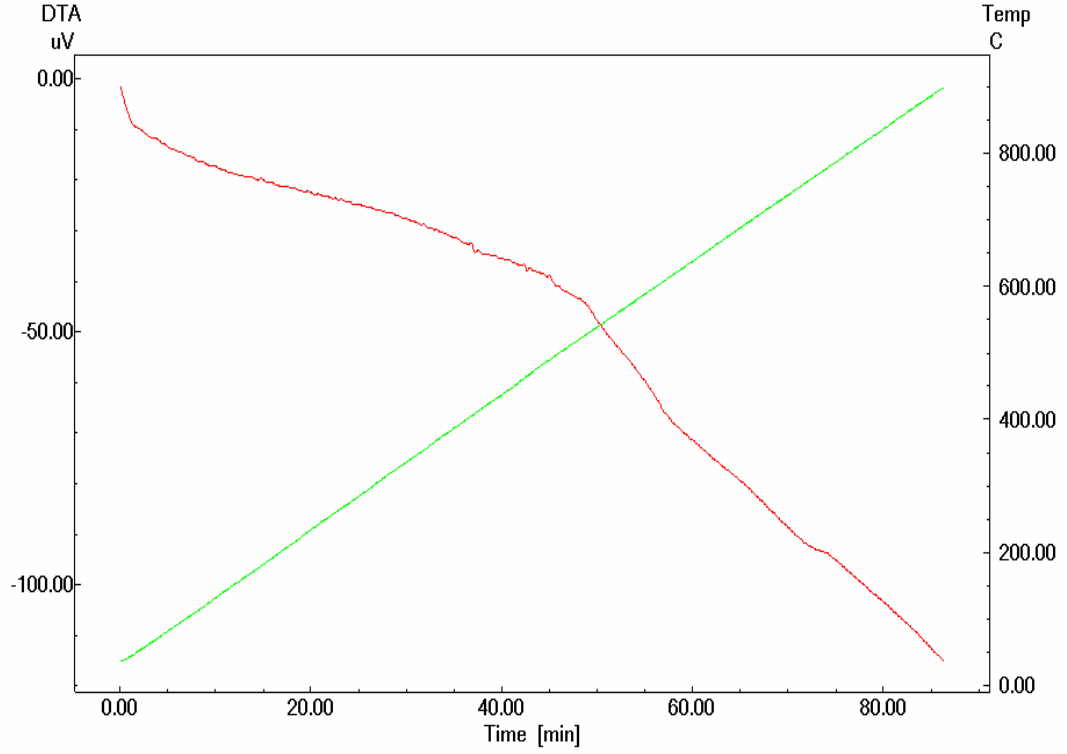
Şırnak-Avgamasya asfaltit örneğinin piroliz özelliklerinin belirlenebilmesi için öncelikle, temsili olarak hazırlanmış olan besleme örneği, -1000+850 µm, -212+150 µm ve -45+38 µm boyut fraksiyonlarının DTA deneyleri yapılmıştır. Tüm örneklerin DTA eğrileri Şekil 8.1-8.4'de verilmiştir.

Eğrilerin tamamında yaklaşık 100-110°C civarına kadar nem kaybına bağlı olarak ortaya çıkan bir eğilim görülmektedir. Bütün örneklerin DTA eğrileri benzerlik göstermekle beraber, farklı tane boyu fraksiyonlarında, özellikle tane boyu küçüldükçe, 720-780°C arasında giderek belirginleşen bir kırılma görülmektedir. Bunun sebebi, farklı tane boyutu fraksiyonlarının farklı kompozisyona sahip olmaları ve içerdikleri mineral madde miktarlarının çok az da olsa farklı olmasına bağlı olarak, bu sıcaklık aralığında mineral maddelerin bozunmasıyla ilişkilendirilebilir.

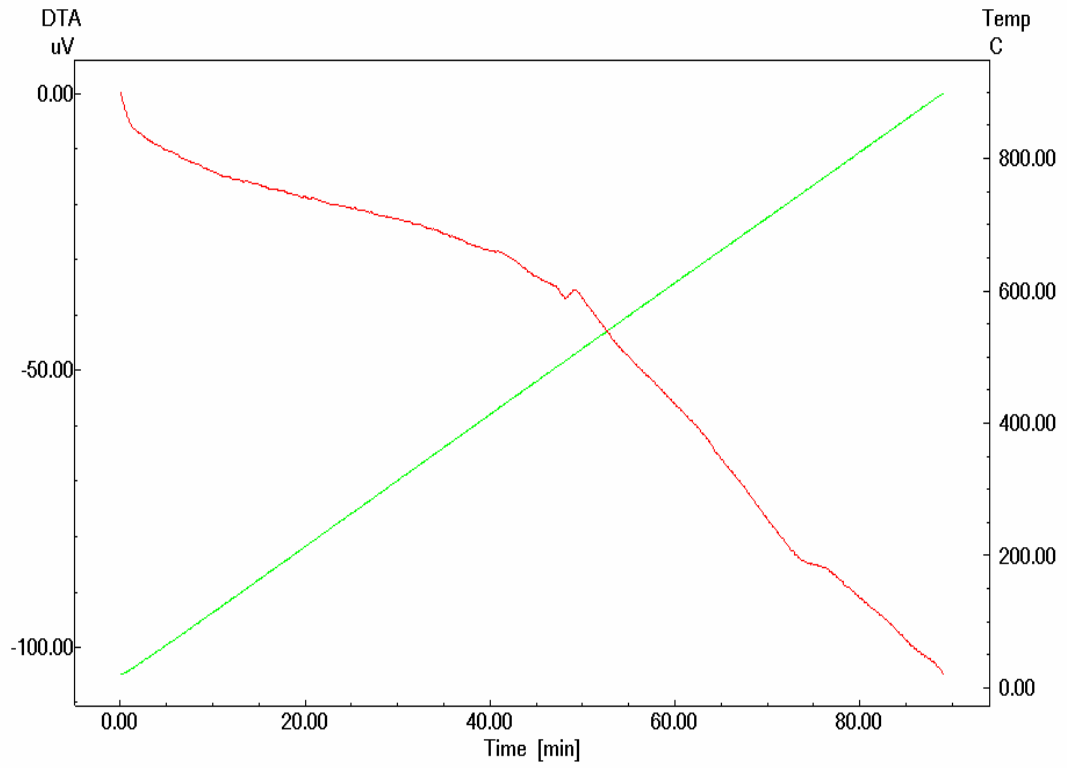
Nem çıkışının gerçekleştiği 100-110°C'den, 720-780°C'ye kadar olan sıcaklık aralığında ise, asfaltit örneklerinin içerdikleri uçucu maddelerin çıkışına bağlı olarak ortaya çıkan geniş bölge DTA eğrilerinde görülmektedir.



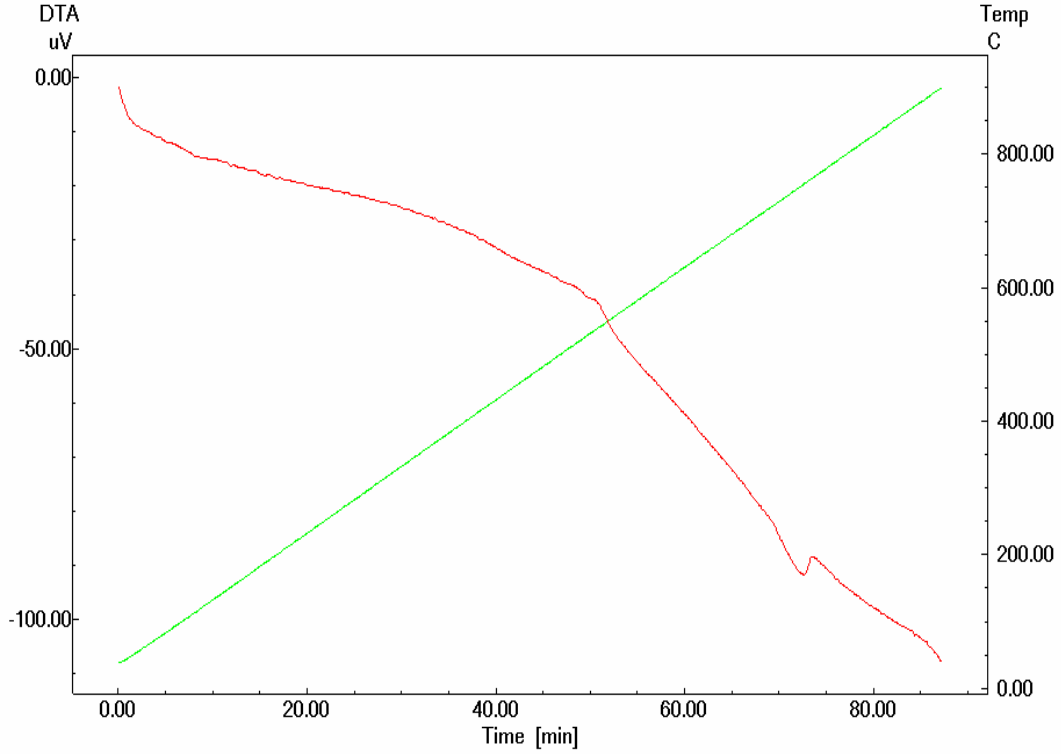
Şekil 8.1. 10°C/dk ısıtma hızında Avgamasya asfaltitinin DTA eğrisi



Şekil 8.2. 10°C/dk ısıtma hızında -1000+850  $\mu\text{m}$  fraksiyon için DTA eğrisi



Şekil 8.3. 10°C/dk ısıtma hızında -212+150  $\mu\text{m}$  fraksiyon için DTA eğrisi



Şekil 8.4. 10°C/dk ısıtma hızında -45+38 µm fraksiyon için DTA eğrisi

## 8.2. TGA Deneyleri ve Tane Boyutunun Etkisi

Asfaltit örneklerinin TGA deneyleri, tane boyutu etkisini görebilmek için öncelikle 10°C/dk sabit ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Avgamasya asfaltitinin ve farklı tane boyutlarının TG/DTG eğrileri incelendiğinde, tüm örneklerde farklı sıcaklık aralıklarında 3 ayrı reaksiyon bölgesinin ortaya çıktığı görülmüştür (Şekil 8.5-8.8).

Bu bölgelerden birincisi, yaklaşık 90-130°C aralığında nem kaybına bağlı olarak ortaya çıkmıştır. İkinci bölge, yaklaşık 350-550°C aralığında katran oluşumu ve uçucu çıkışına bağlı olarak ortaya çıkan, geniş ve yüksek piklerin görüldüğü bölgedir. Sonuncu bölge ise, yaklaşık 650-800°C aralığında asfaltit içerisinde bulunan mineral maddelerin bozunmasına bağlı olarak ortaya çıkmıştır.

Tüm örneklerin TG/DTG eğrilerinde görülen üç reaksiyon bölgesinde de tane boyunun pik sıcaklıkları üzerine düzgün bir etkisi olmadığı görülmüştür. Birinci reaksiyon bölgesi için -212+150 µm boyut fraksiyonunda, ikinci ve üçüncü reaksiyon bölgeleri için ise -1000+850 µm boyut fraksiyonunda en yüksek pik sıcaklıkları

kaydedilmiştir. TG/DTG eğrilerinde görülen kütle kayıp miktarları, örneklerin kısa analiz sonuçlarıyla uyumludur.

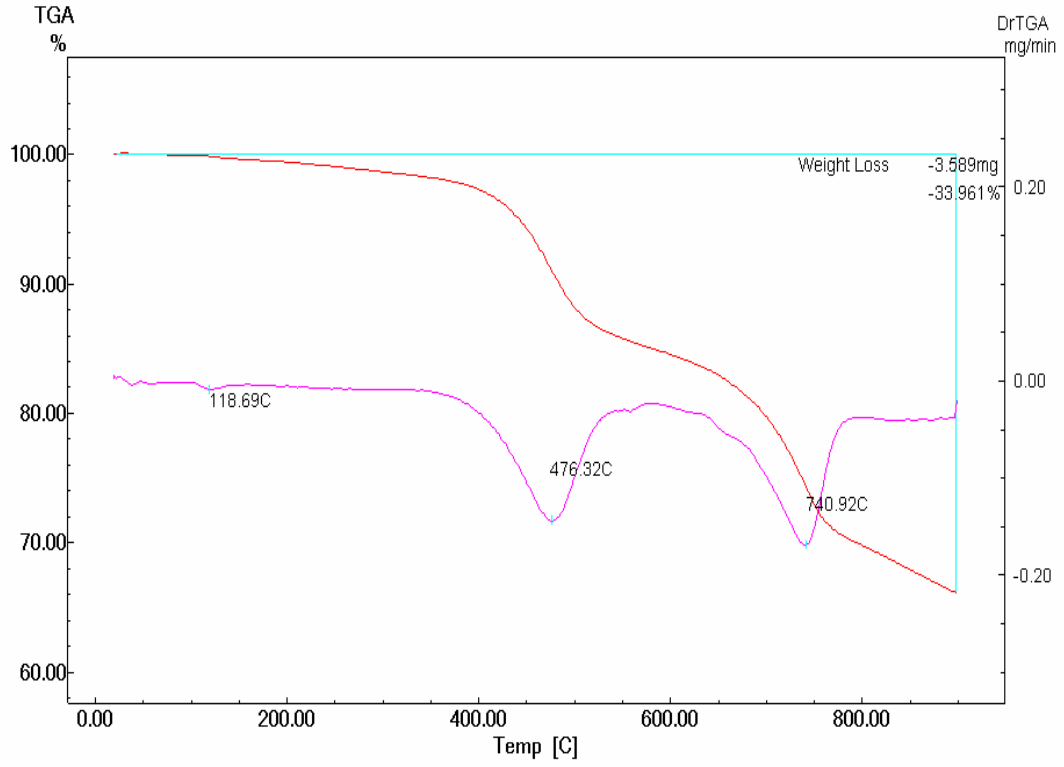
Avgamasya asfaltinin farklı tane boyutlarının, pik sıcaklıklarını ve ağırlık kayıpları üzerindeki etkisi Çizelge 8.1’de verilmiştir.

Çizelge 8.1. 10°C/dk ısıtma hızında farklı tane boyutlarına göre pik sıcaklıkları ve kütle kayıp miktarları

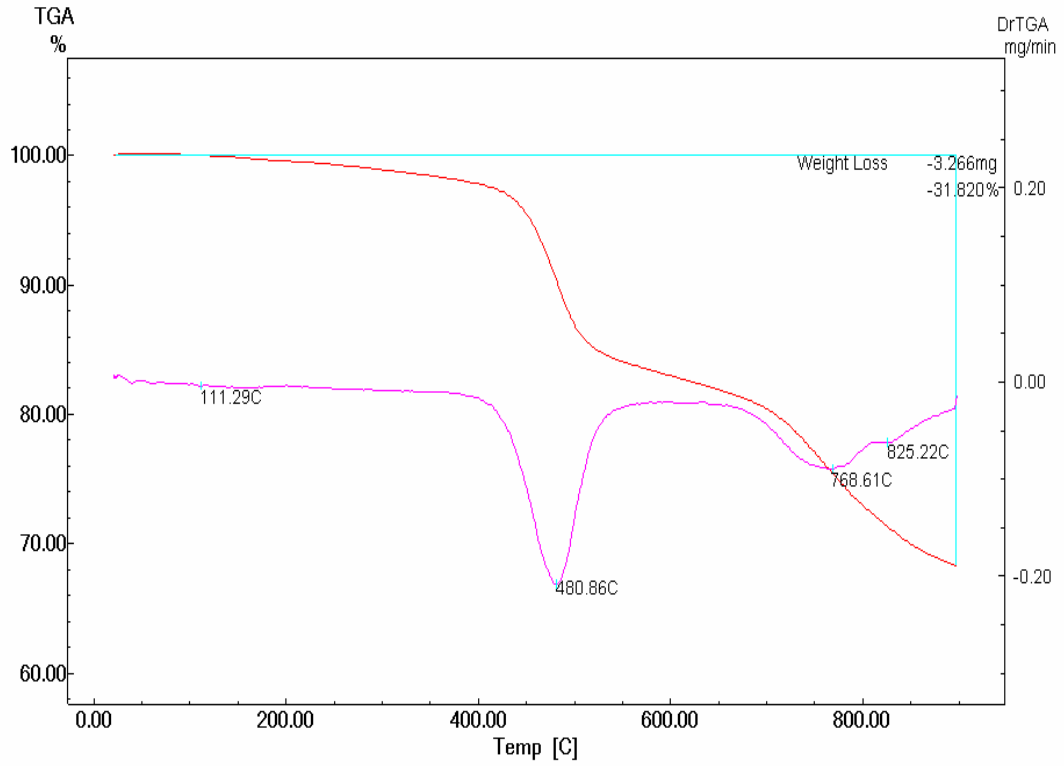
Isıtma Hızı	Pik Sıcaklıkları (°C)			Kütle Kaybı	
	1.Bölge	2.Bölge	3.Bölge	mg	%
10 (°C/dk)					
Avgamasya asf.	118.69	476.32	740.92	3.589	33.961
-1000+850 µm	111.29	480.86	768.61	3.266	31.820
-212+150 µm	127.79	462.06	746.33	3.649	33.721
-45+38 µm	107.21	468.34	752.70	3.290	33.266

Çizelge 8.1 incelendiğinde, 10°C/dk sabit ısıtma hızı için, 1. Bölge pik sıcaklıkları, -212+150 µm boyut fraksiyonu dışında, tane boyu küçüldükçe azalmıştır. 2. ve 3. Bölgelerdeki pik sıcaklıklarında ise, tane boyutuna bağlı olarak düzenli bir artış veya azalış görülememiştir.

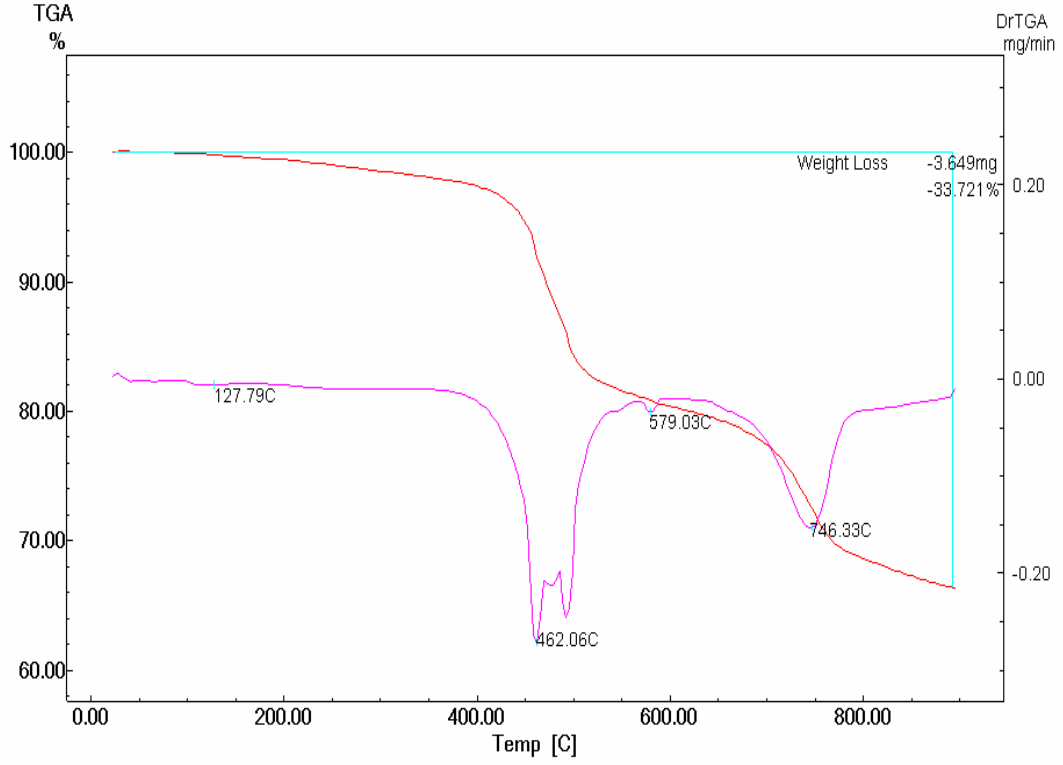
Kütle kayıp miktarlarında ise -1000+850 µm boyut fraksiyonu haricinde belirgin bir değişiklik ortaya çıkmamıştır.



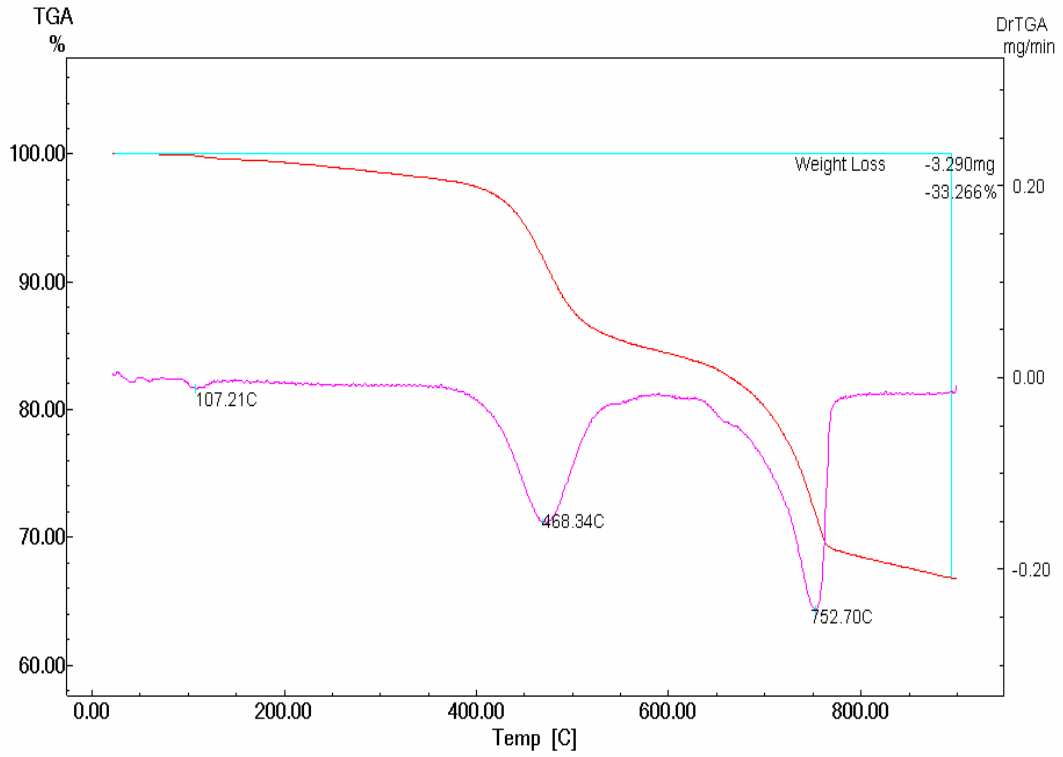
Şekil 8.5. 10°C/dk ısıtma hızında Avgamasya asfaltiti için TG/DTG eğrisi



Şekil 8.6. 10°C/dk ısıtma hızında -1000+850 µm fraksiyon için TG/DTG eğrisi



Şekil 8.7. 10°C/dk ısıtma hızında -212+150 μm fraksiyon için TG/DTG eğrisi



Şekil 8.8. 10°C/dk ısıtma hızında -45+38 μm fraksiyon için TG/DTG eğrisi

### 8.3. TGA Deneyleri ve Isıtma Hızının Etkisi

Isıtma hızının asfaltit örneklerinin piroliz özellikleri üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla beş farklı ısıtma hızı kullanılarak TGA deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Birinci reaksiyon bölgesinde -45+38 µm boyut fraksiyonunda pik sıcaklığı ısıtma hızının artışına bağlı olarak düzgün şekilde artmıştır. Diğer boyut fraksiyonlarında ise, birinci bölge pik sıcaklıklarında ısıtma hızına bağlı olarak düzenli bir artış veya azalış görülememiştir. Asfaltit besleme örneğinde pik sıcaklıkları 15°C/dk ısıtma hızına kadar artmış, daha yüksek ısıtma hızlarına çıkıldığında ise yaklaşık 2°C'lık bir azalma ile sabitlenmiştir.

İkinci ve üçüncü reaksiyon bölgesinde ise, hem asfaltit besleme örneği hem de farklı tane boyut fraksiyonları için, ısıtma hızı arttıkça pik sıcaklıkları da düzenli bir şekilde artmıştır. Kök (2003) bitümlü kömürlerin pirolizini çalışmış ve benzer sonuçlar elde etmiştir [51]. Bu bölgelerde -1000+850 µm fraksiyonu hariç bütün örnekler için maksimum pik sıcaklıkları, en yüksek ısıtma hızı olan 30°C/dk'da elde edilmiştir. -1000+850 µm fraksiyonu için ise, en yüksek pik sıcaklığı 20°C/dk ısıtma hızında ölçülmüştür.

Avgamasya asfaltitinin farklı ısıtma hızlarının, pik sıcaklıkları ve kütle kayıpları üzerindeki etkisi Çizelge 8.2'de verilmiştir.

Çizelge 8.2 incelendiğinde; kütle kayıplarının ısıtma hızından bağımsız olduğu görülmektedir. Elde edilen bu sonuçlar Yakar Elbeyli'nin (2006) [12] çalışmasının sonuçlarıyla uyumludur.

Avgamasya asfaltiti için, ısıtma hızı 5°C/dk'dan 30°C/dk'ya çıkarıldığında 1.Bölgedeki (99.75-129.75°C) pik sıcaklıklarında çok fazla değişiklik gözlenmezken, 2.Bölge (445.25-505.25°C) ve 3.Bölgede (710.75-808.25°C) ise pik sıcaklıklarında düzgün bir artış gözlenmiştir (Çizelge 8.2).

-1000+850 µm için, ısıtma hızı 5°C/dk'dan 30°C/dk'ya çıkarıldığında 1.Bölgedeki pik sıcaklıklarında çok fazla değişiklik gözlenmezken, 2.Bölgede bir artış ve 3.Bölgede ise 20°C/dk ısıtma hızına kadar bir artış gözlenirken, 30°C/dk'ya çıkıldığında ise bir miktar azalma gözlenmiştir.

-212+150 µm için, ısıtma hızı 5°C/dk'dan 10°C/dk'ya çıkarıldığında 1.Bölgedeki pik sıcaklıklarında bir artış, 10°C/dk'dan 15°C/dk'ya çıkarıldığında ise bir azalış, 15°C/dk'dan 20°C/dk'ya çıkarıldığında tekrar bir artış ve 20°C/dk'dan 30°C/dk'ya

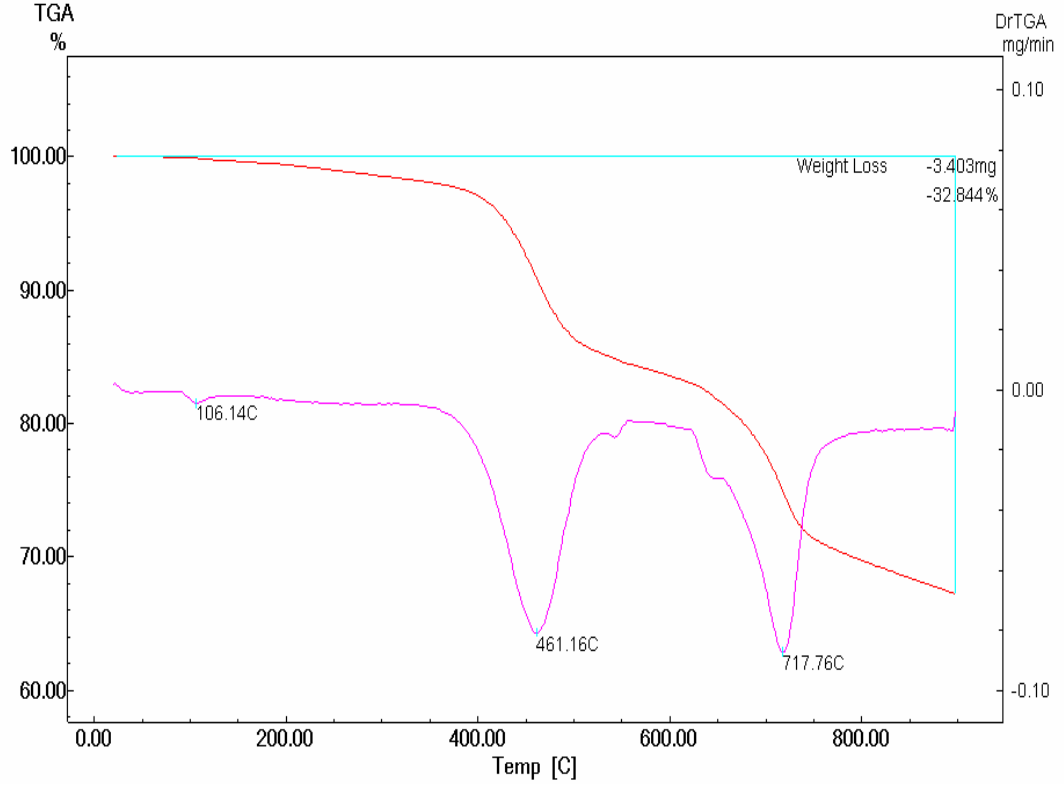
çıkarıldığında ise tekrar bir azalış gözlenmişken, 2. ve 3.Bölgedeki pik sıcaklıklarında düzgün bir artış gözlenmiştir.

-45+38  $\mu\text{m}$  için, ısıtma hızı 5°C/dk'dan 30°C/dk'ya çıkarıldığında 1., 2. ve 3.Bölgelerdeki pik sıcaklıklarında artış gözlenmiştir.

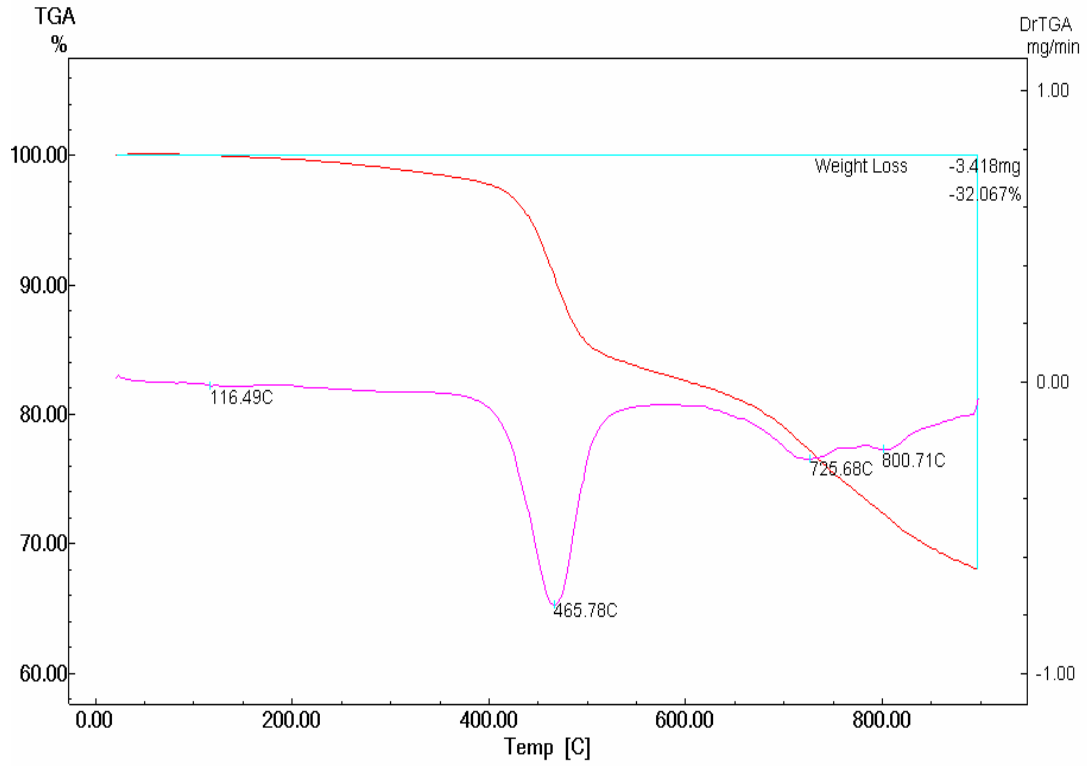
Çizelge 8.2. Farklı ısıtma hızlarında farklı tane boyutlarına göre pik sıcaklıkları ve kütle kayıp miktarları

Isıtma Hızı	Pik Sıcaklıkları (°C)			Kütle Kaybı	
	1.Bölge	2.Bölge	3.Bölge	mg	%
5 (°C/dk)					
Avgamasya asf.	106.14	461.16	717.76	3.403	32.844
-1000+850 $\mu\text{m}$	116.49	465.78	725.68	3.418	32.067
-212+150 $\mu\text{m}$	111.08	450.23	720.35	3.149	32.669
-45+38 $\mu\text{m}$	104.51	458.98	725.53	3.574	33.941
10 (°C/dk)					
Avgamasya asf.	118.69	476.32	740.92	3.589	33.961
-1000+850 $\mu\text{m}$	111.29	480.86	768.61	3.266	31.820
-212+150 $\mu\text{m}$	127.79	462.06	746.33	3.649	33.721
-45+38 $\mu\text{m}$	107.21	468.34	752.70	3.290	33.266
15 (°C/dk)					
Avgamasya asf.	121.85	490.71	753.06	3.664	34.905
-1000+850 $\mu\text{m}$	100.14	491.40	794.74	3.249	32.000
-212+150 $\mu\text{m}$	110.21	486.42	761.23	3.229	32.200
-45+38 $\mu\text{m}$	116.23	481.49	766.36	3.475	33.530
20 (°C/dk)					
Avgamasya asf.	119.75	490.19	763.45	3.118	31.246
-1000+850 $\mu\text{m}$	123.08	496.57	806.82	3.128	31.202
-212+150 $\mu\text{m}$	121.27	491.74	768.21	3.103	30.580
-45+38 $\mu\text{m}$	120.38	490.69	779.12	3.496	33.515
30 (°C/dk)					
Avgamasya asf.	119.53	501.03	787.22	3.000	32.321
-1000+850 $\mu\text{m}$	116.52	504.45	799.59	3.031	30.159
-212+150 $\mu\text{m}$	118.46	501.09	793.63	3.388	32.409
-45+38 $\mu\text{m}$	121.26	493.17	795.82	3.281	32.154

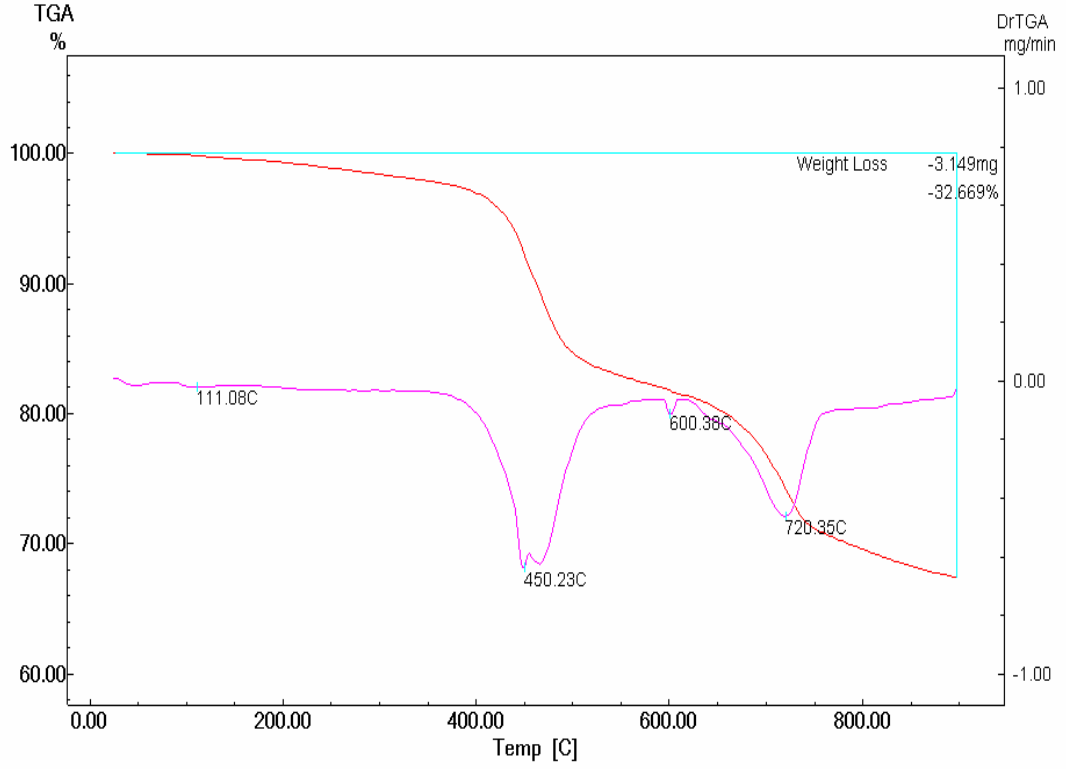
Şırnak asfaltiti ve boyut fraksiyonlarının farklı ısıtma hızlarındaki TG/DTG eğrilerinin (Şekil 8.9-8.24) çoklu gösterimi Şekil 8.25-8.32'de verilmiştir. Bütün örneklerin DTG eğrileri incelendiğinde, 2. ve 3. Bölgelere ait piklerin yükseklikleri, büyük çoğunlukla ısıtma hızının artışına bağlı olarak artmıştır. Güldoğan vd.'de (2000, 2001) iki farklı linyit örneğinin pirolizinde ısıtma hızının etkisini araştırmış ve benzer sonuçları elde etmişlerdir [56, 42].



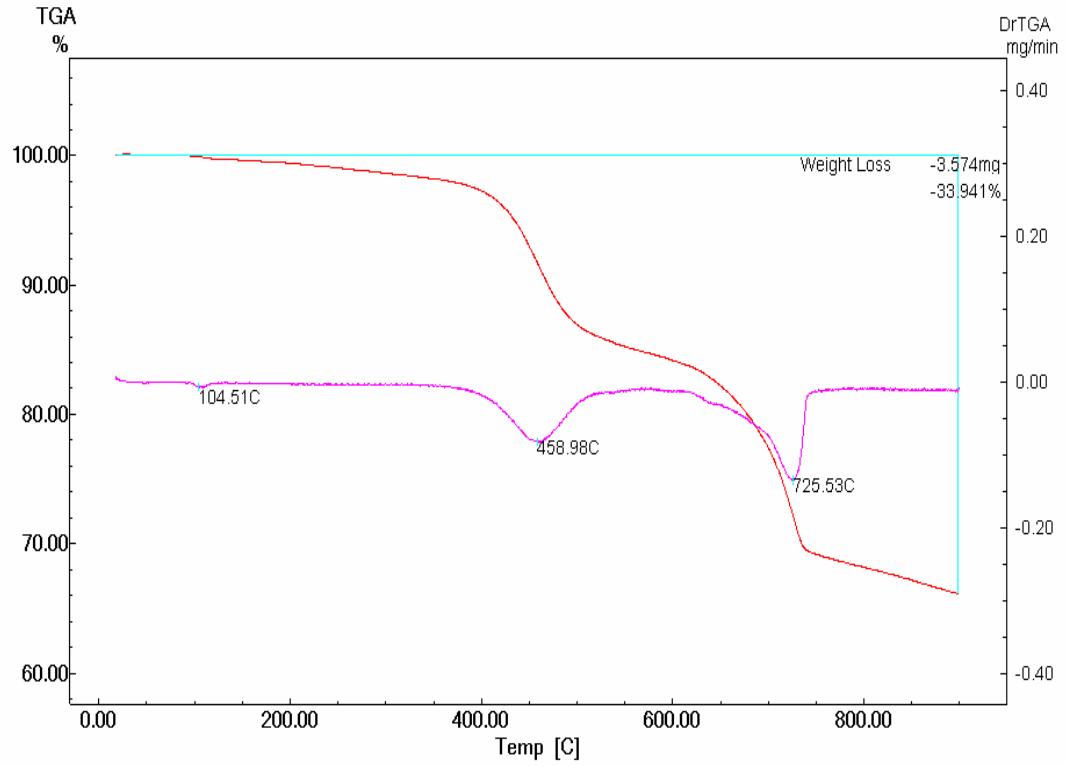
Şekil 8.9. 5°C/dk ısıtma hızında Avgamasya asfaltiti için TG/DTG eğrisi



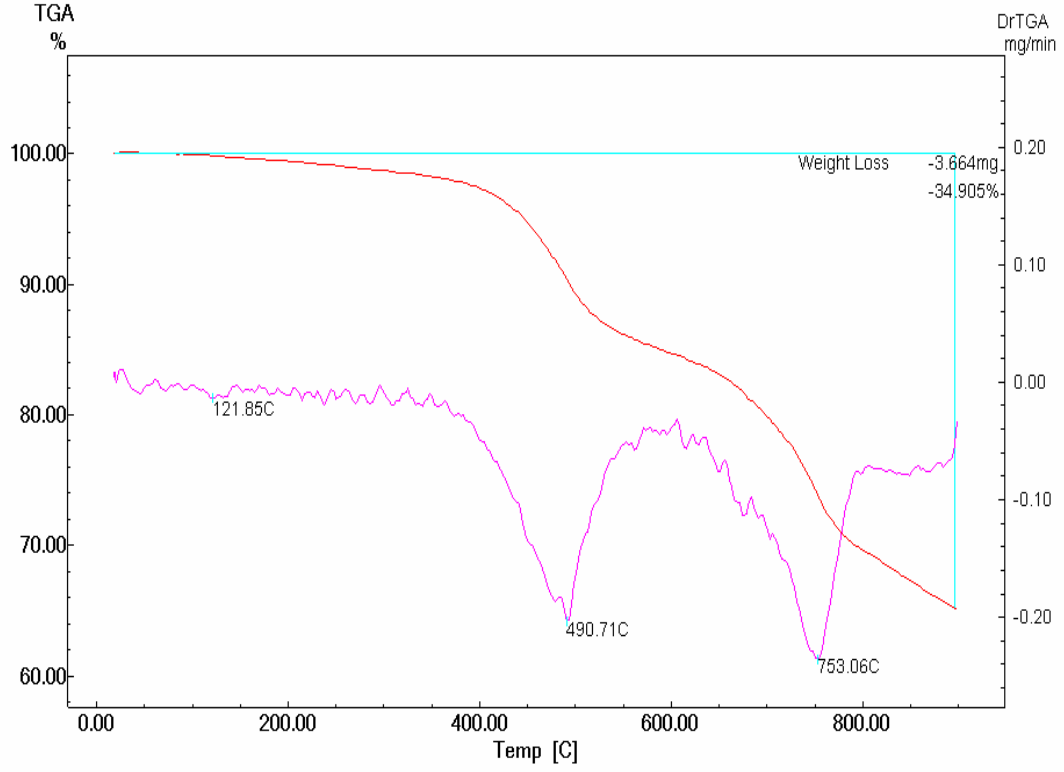
Şekil 8.10. 5°C/dk ısıtma hızında -1000+850 µm fraksiyon için TG/DTG eğrisi



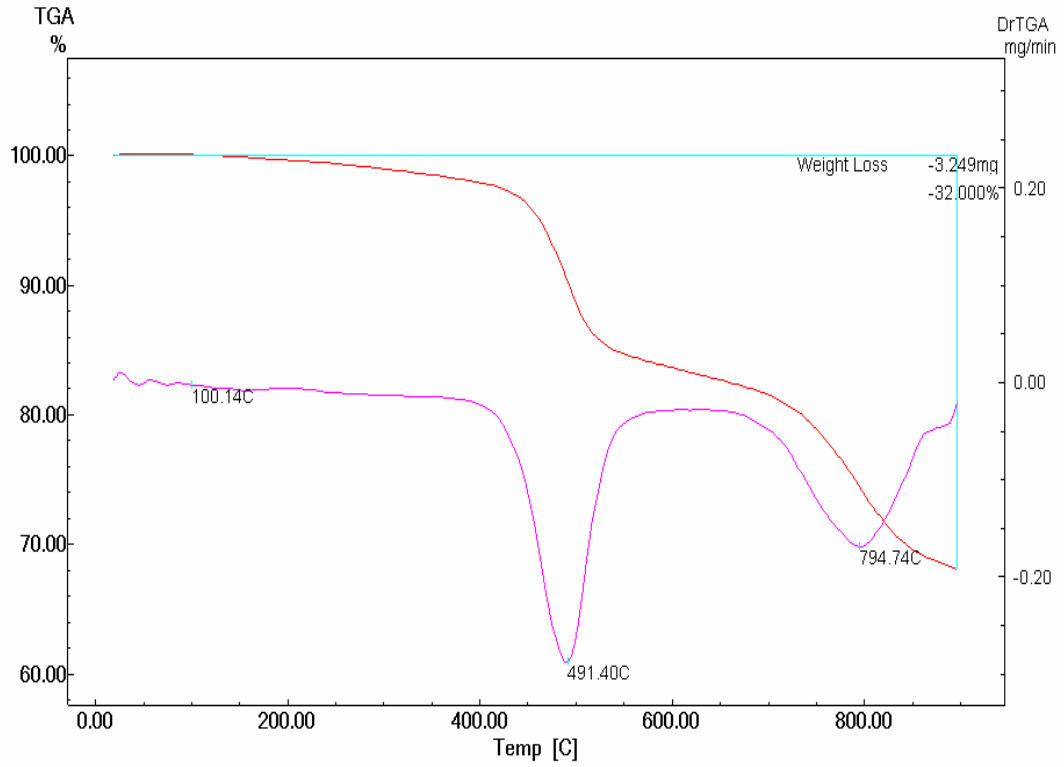
Şekil 8.11. 5°C/dk ısıtma hızında -212+150 μm fraksiyon için TG/DTG eğrisi



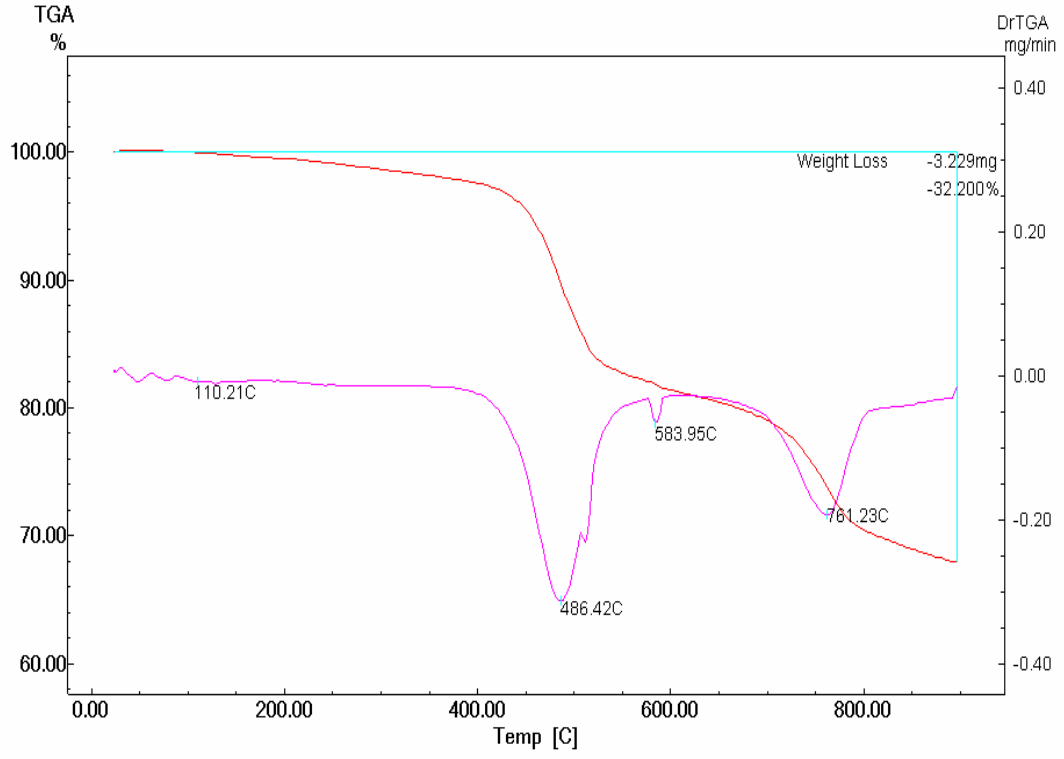
Şekil 8.12. 5°C/dk ısıtma hızında -45+38 μm fraksiyon için TG/DTG eğrisi



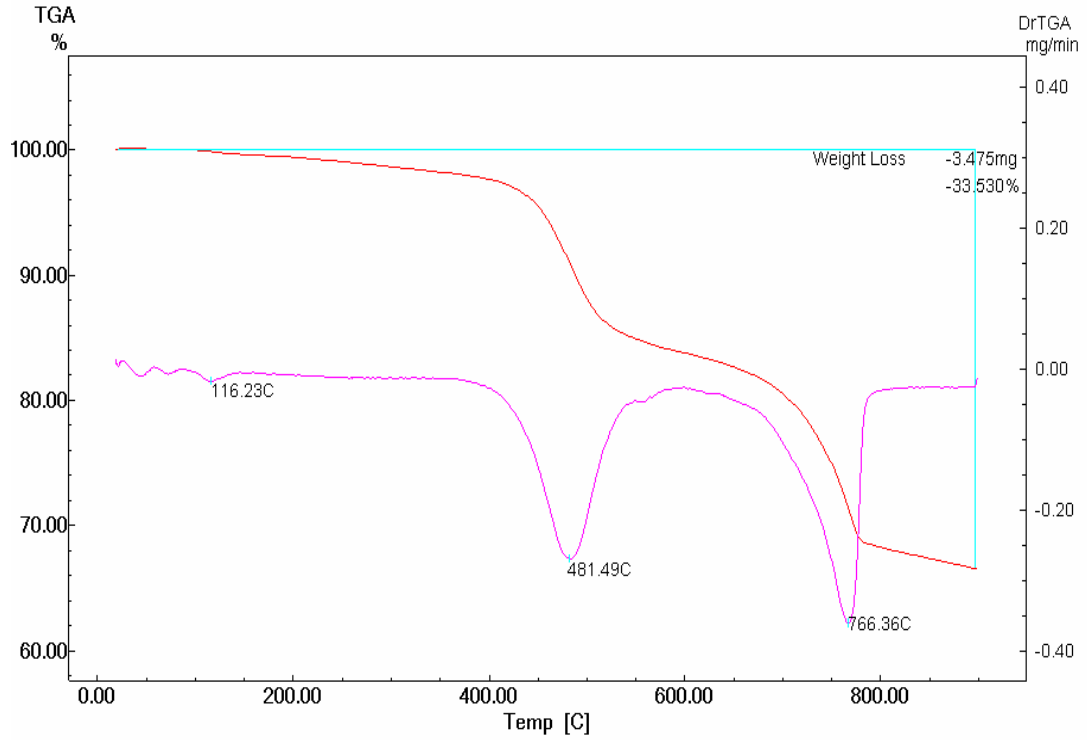
Şekil 8.13. 15°C/dk ısıtma hızında Avgamasya asfaltiti için TG/DTG eğrisi



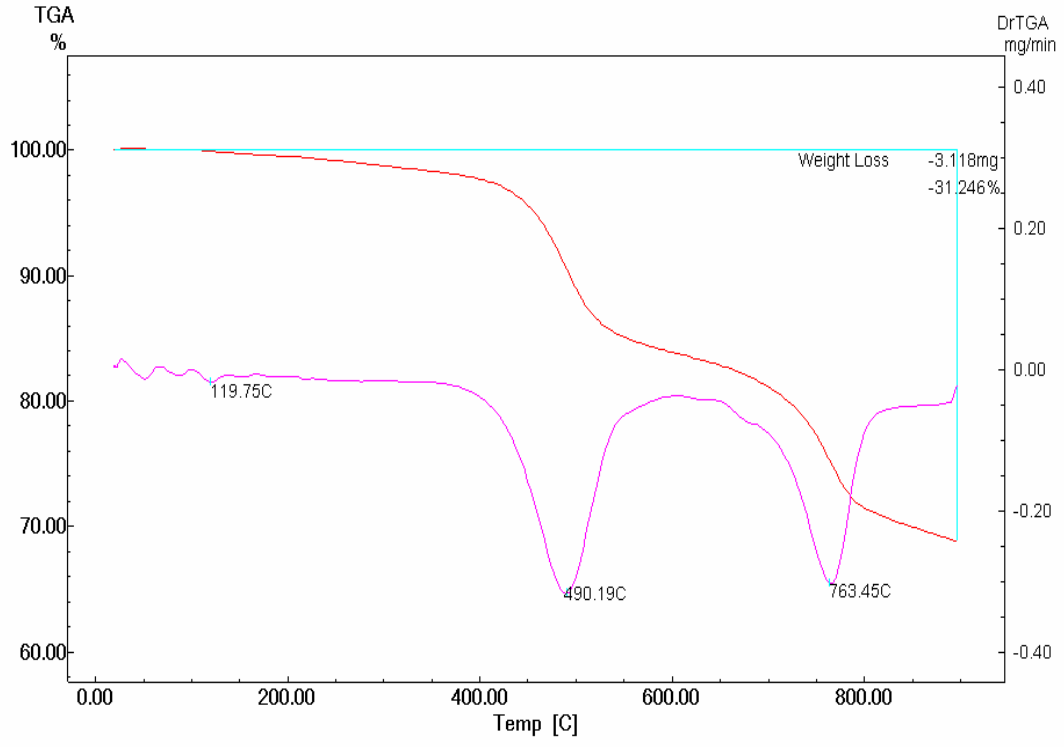
Şekil 8.14. 15°C/dk ısıtma hızında -1000+850 µm fraksiyon için TG/DTG eğrisi



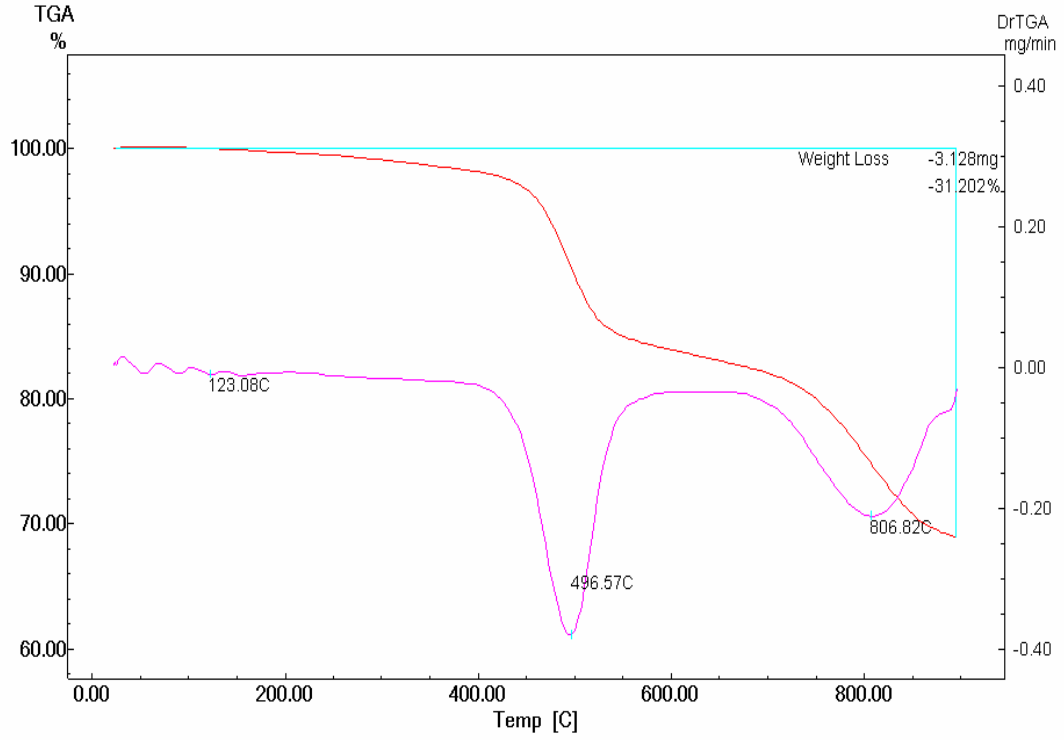
Şekil 8.15. 15°C/dk ısıtma hızında -122+150 μm fraksiyon için TG/DTG eğrisi



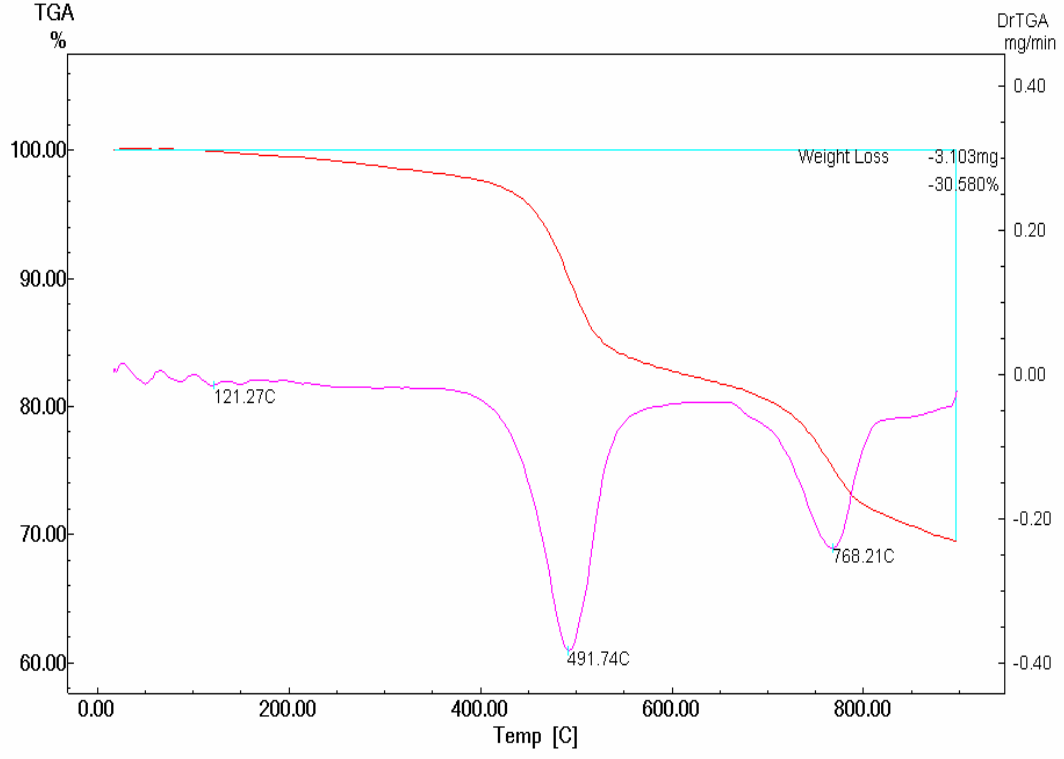
Şekil 8.16. 15°C/dk ısıtma hızında -45+38 μm fraksiyon için TG/DTG eğrisi



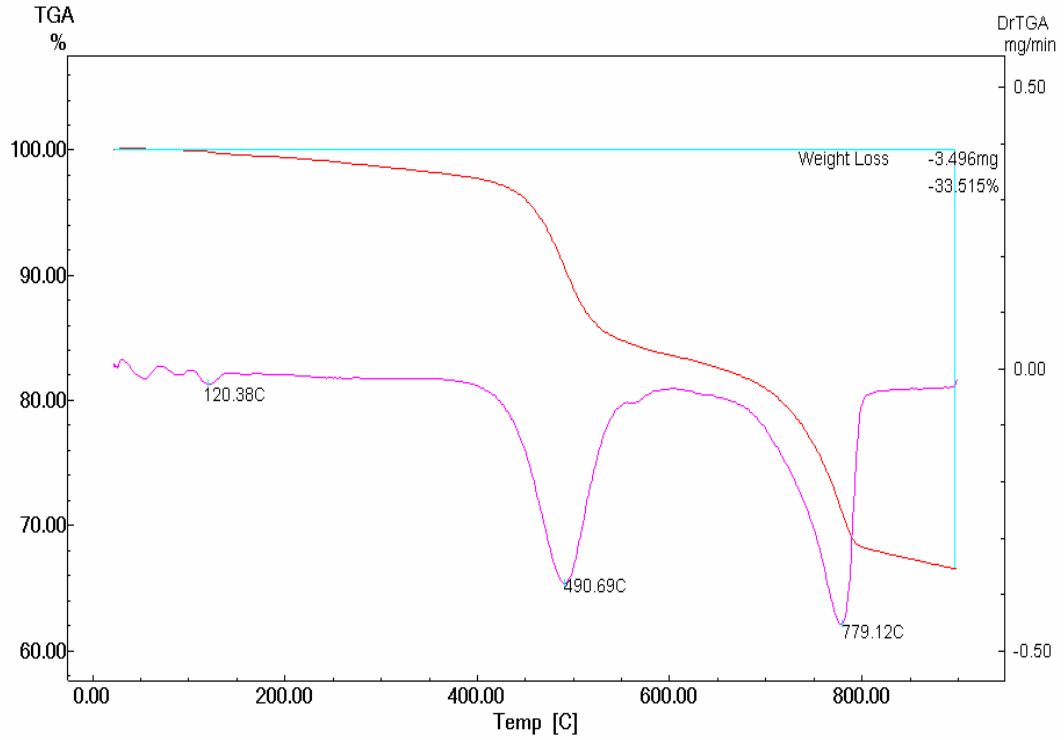
Şekil 8.17. 20°C/dk ısıtma hızında Avgamasya asfaltiti için TG/DTG eğrisi



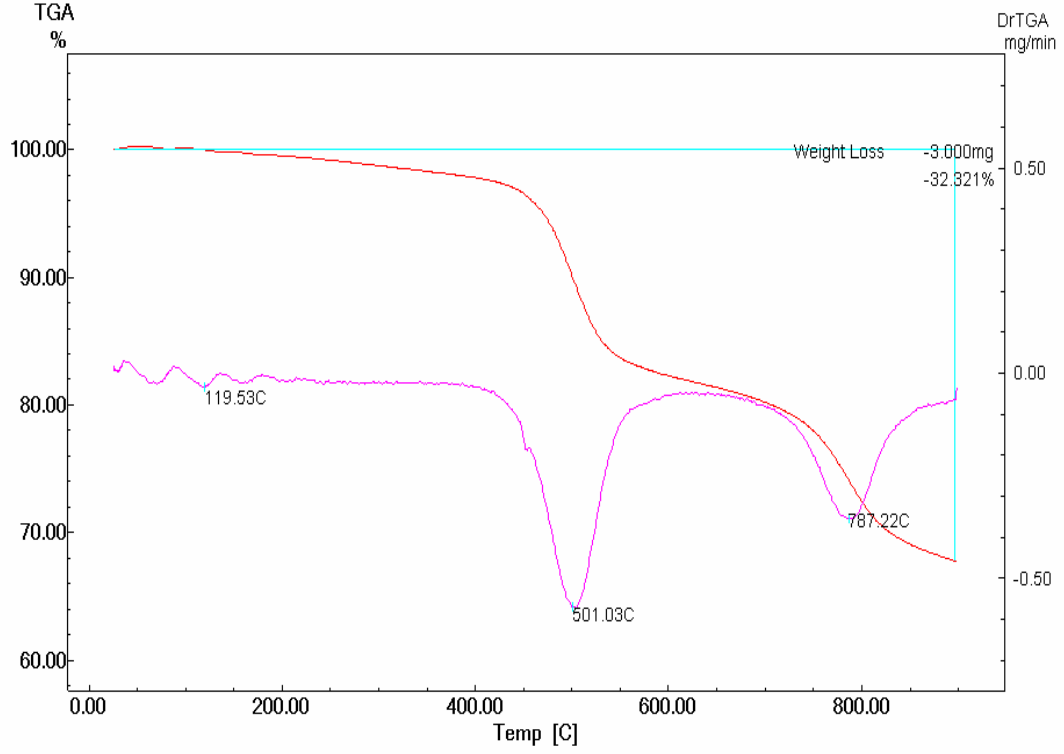
Şekil 8.18. 20°C/dk ısıtma hızında -1000+850 µm fraksiyon için TG/DTG eğrisi



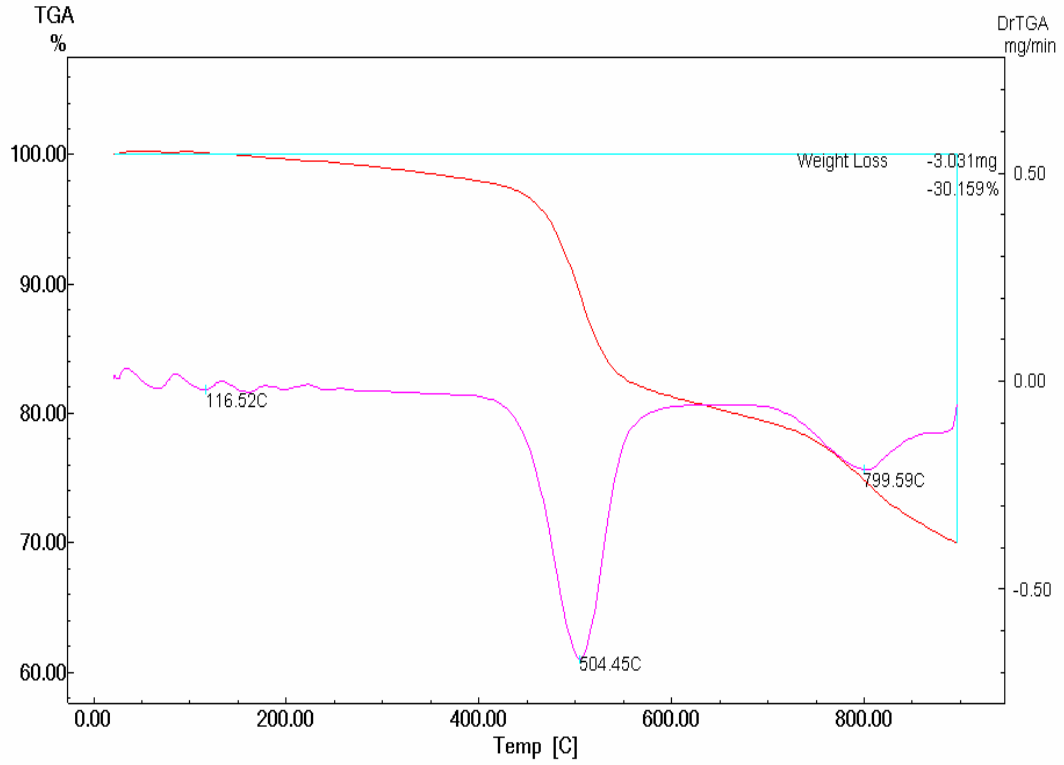
Şekil 8.19. 20°C/dk ısıtma hızında -212+150 μm fraksiyon için TG/DTG eğrisi



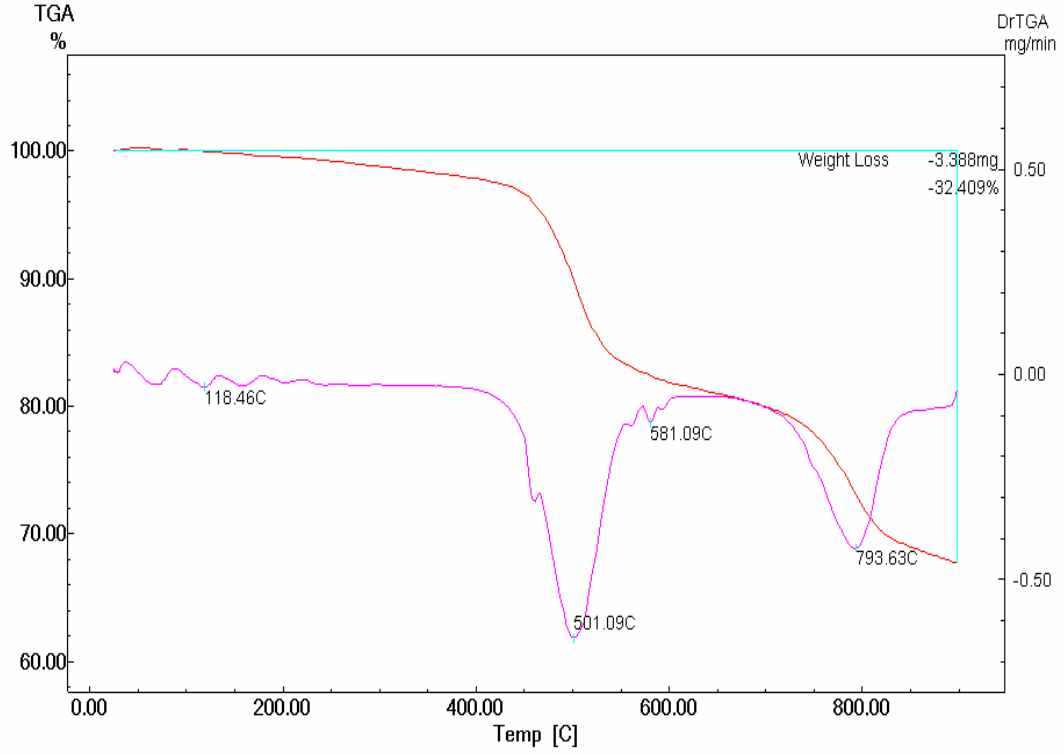
Şekil 8.20. 20°C/dk ısıtma hızında -45+38 μm fraksiyon için TG/DTG eğrisi



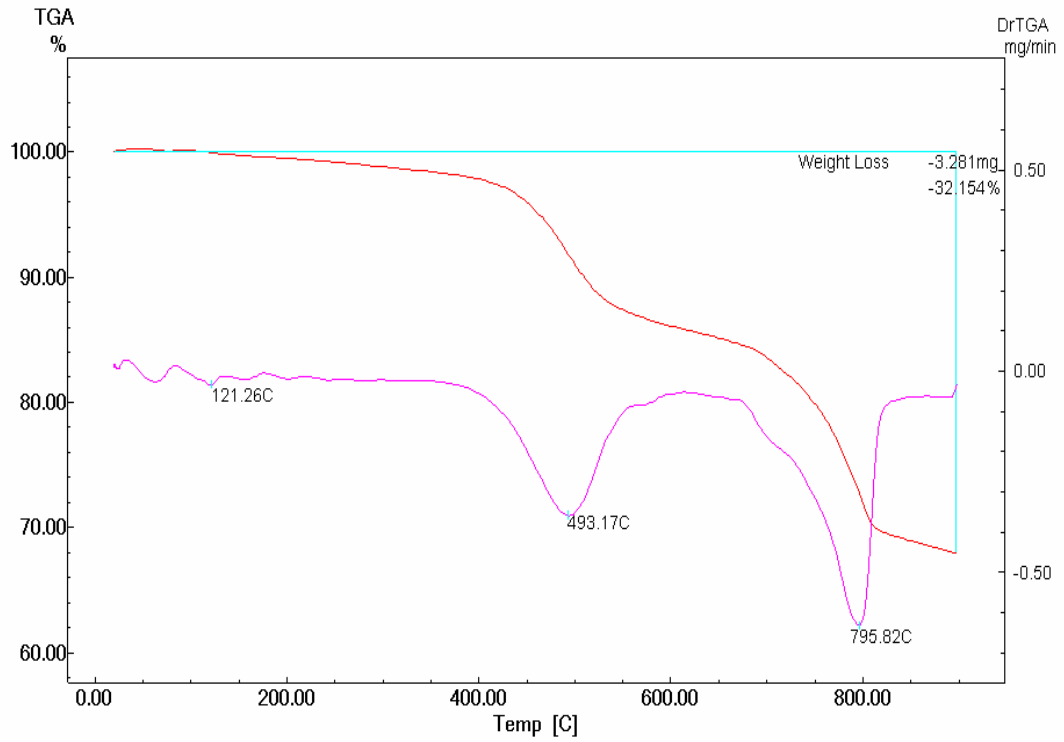
Şekil 8.21. 30°C/dk ısıtma hızında Avgamasya asfaltiti için TG/DTG eğrisi



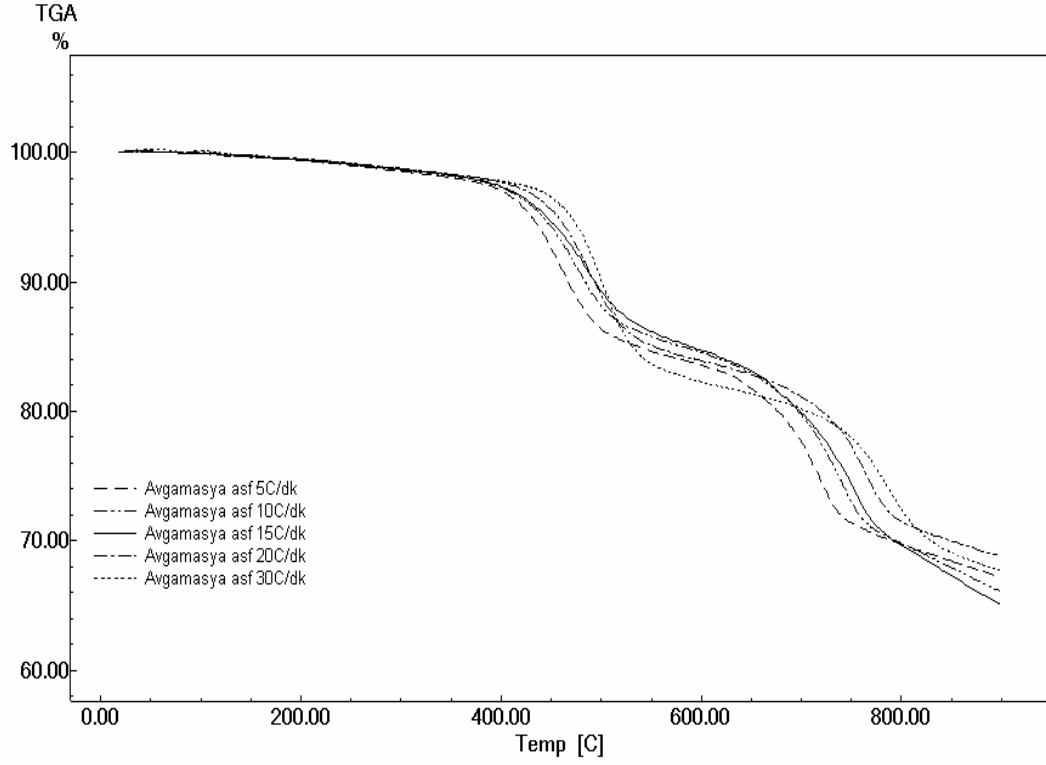
Şekil 8.22. 30°C/dk ısıtma hızında -1000+850 µm fraksiyon için TG/DTG eğrisi



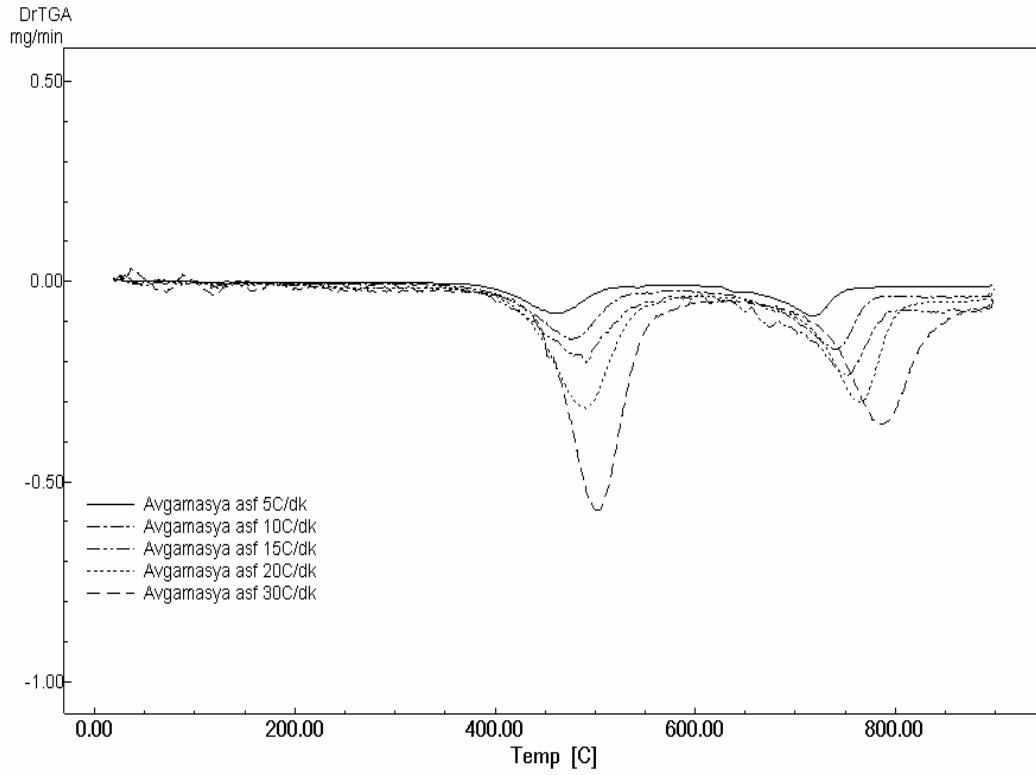
Şekil 8.23. 30°C/dk ısıtma hızında -212+150 μm fraksiyon için TG/DTG eğrisi



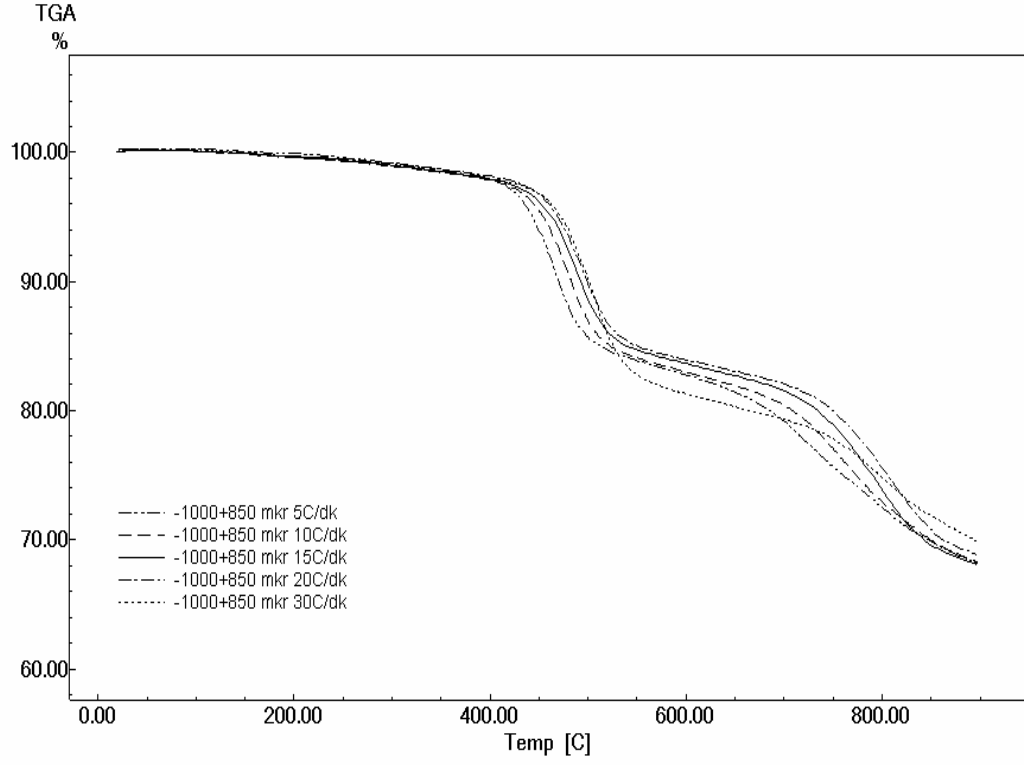
Şekil 8.24. 30°C/dk ısıtma hızında -45+38 μm fraksiyon için TG/DTG eğrisi



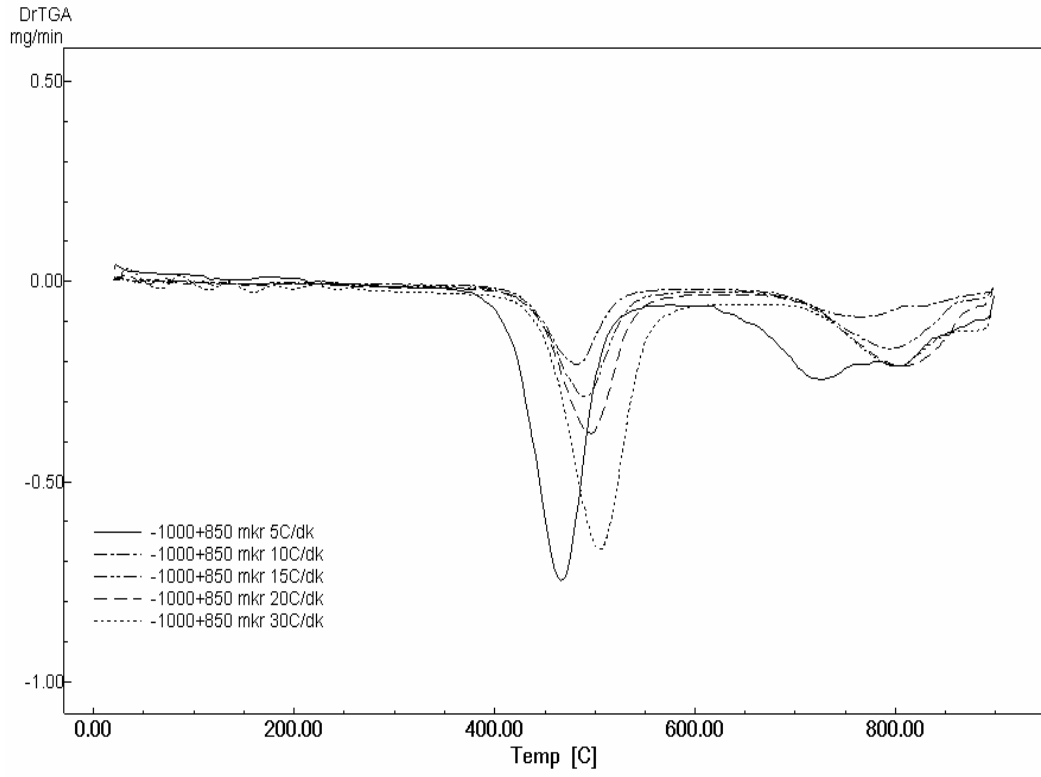
Şekil 8.25. Avgamasya asfaltiti için farklı ısıtma hızlarında TG eğrileri



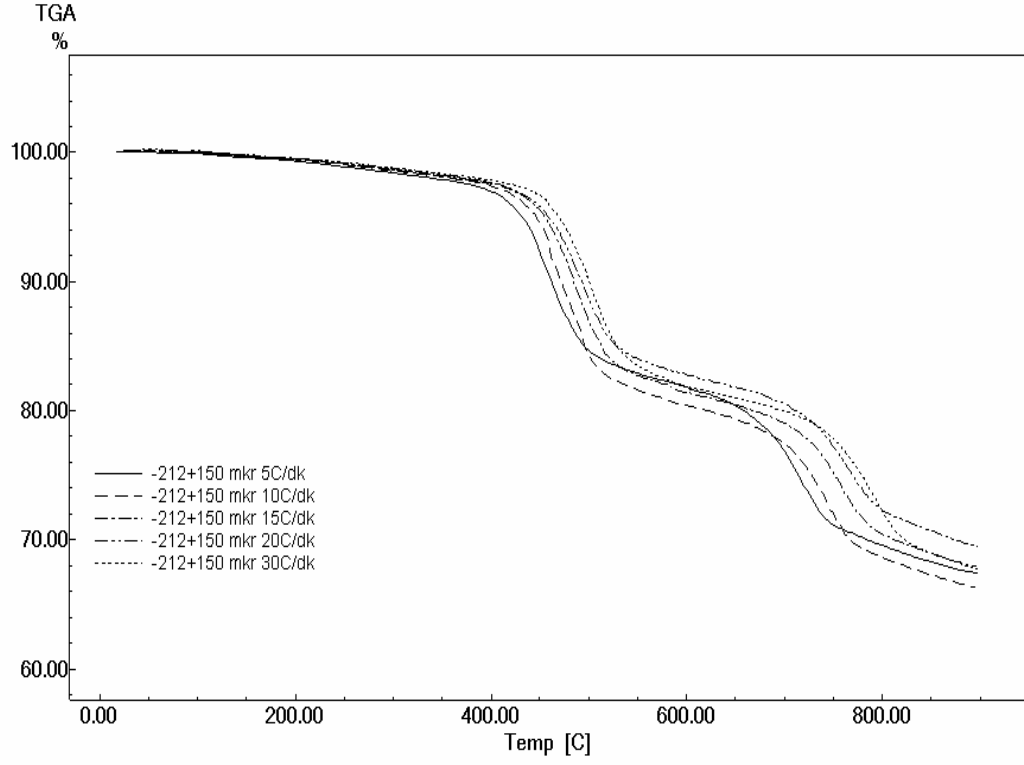
Şekil 8.26. Avgamasya asfaltiti için farklı ısıtma hızlarında DTG eğrileri



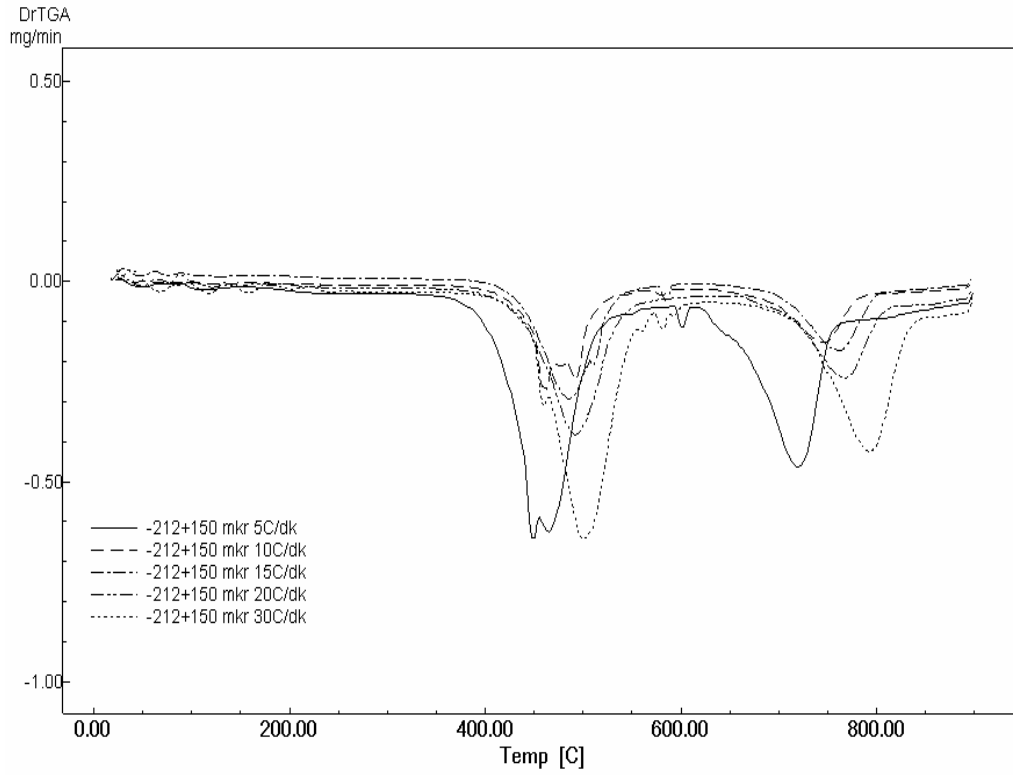
Şekil 8.27. -1000+850 µm için farklı ısıtma hızlarında TG eğrileri



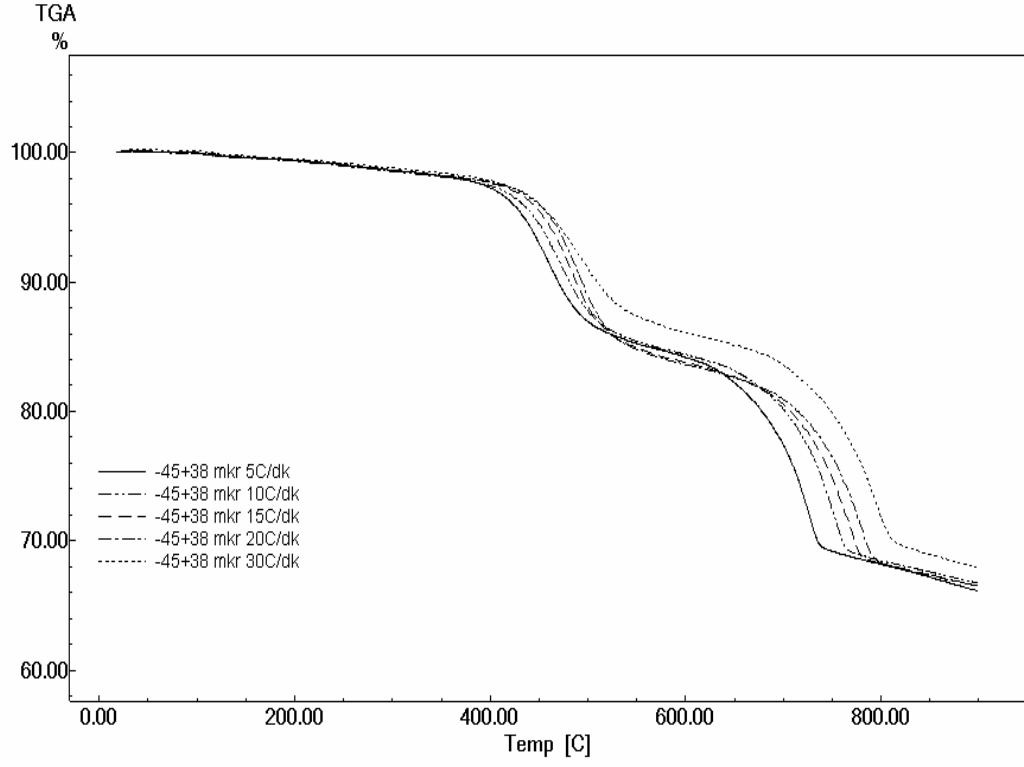
Şekil 8.28. -1000+850 µm için farklı ısıtma hızlarında DTG eğrileri



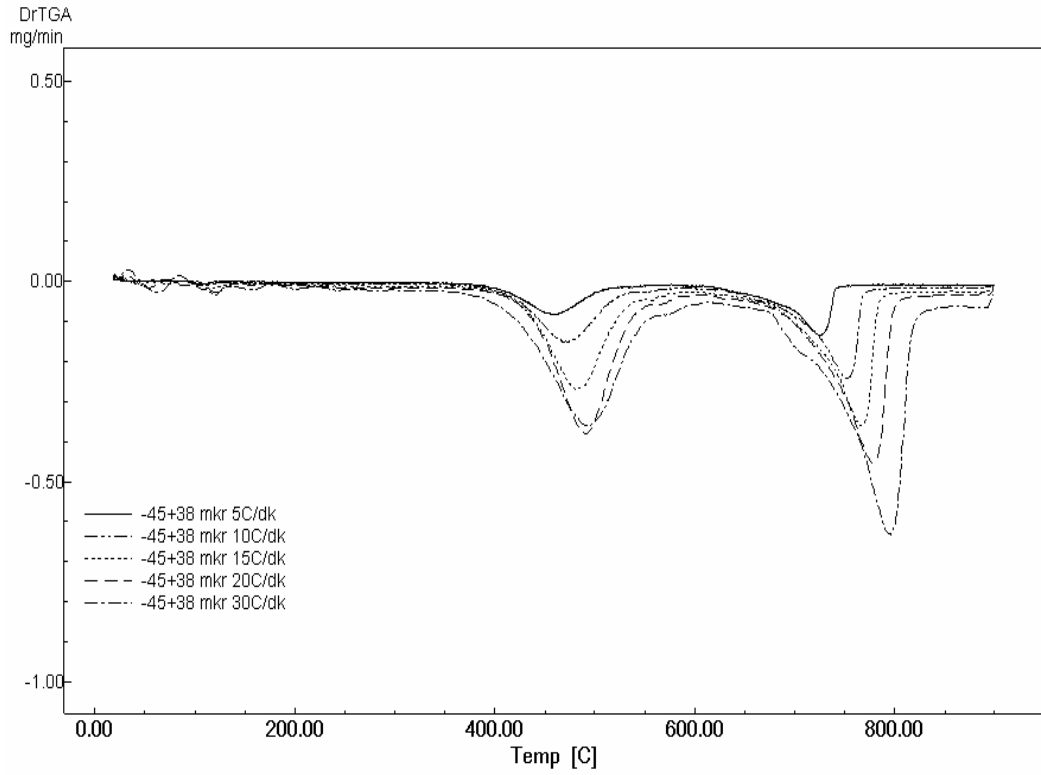
Şekil 8.29. -212+150 µm için farklı ısıtma hızlarında TG eğrileri



Şekil 8.30. -212+150 µm için farklı ısıtma hızlarında DTG eğrileri



Şekil 8.31. -45+38 μm için farklı ısıtma hızlarında TG eğrileri



Şekil 8.32. -45+38 μm için farklı ısıtma hızlarında DTG eğrileri

## 8.4. TG/DTG Verilerinin Kinetik Analizi

### 8.4.1. Aktivasyon enerjisi

İki molekül arasında bir reaksiyonun olabilmesi için bu moleküller temas geldiklerinde, bunların eşik enerji denilen bir minimum enerjiye sahip olmaları gerekir. Bu enerjiye aktivasyon enerjisi denir [57].

Aktivasyon enerjisi en basit anlamıyla, tepkimelerin gerçekleşebilmesi için tepkimeye girecek taneciklerin çarpışmaları sırasında sağlanması gerekli en küçük enerji miktarıdır [58].

Aktivasyon enerjisi, her farklı türde tepkime için değişkenlik gösterir. Bir tepkimenin aktivasyon enerjisi ne kadar düşükse tepkime o kadar hızlı ilerler çünkü tepkimeye giren maddelerin kinetik enerjisi, enerji engelini aşabilecek yeterlilikte olur. Aktivasyon enerjisi yüksek olduğunda ise, ek olarak enerji sağlanmadığı sürece tepkime yavaş ilerler [59].

Tepkimelerin aktivasyon enerjisi yalnız deneysel çalışmalarla bulunabilir. Aktivasyon enerjisinin bilinmesi, herhangi bir sıcaklıkta hız sabiti belli olan bir tepkimenin başka bir sıcaklıktaki hız sabitini, dolayısıyla hızını kestirmek açısından önemlidir [58].

Fosil yakıtların yanma veya piroliz reaksiyonlarının kinetik analizi, çok sayıda reaksiyonun değişik zamanlarda ve sıcaklıklarda ortaya çıkması sebebiyle oldukça karmaşıktır. Bu sebeple farklı yaklaşımlara dayanan çok sayıda kinetik model geliştirilmiştir. Tez çalışmasında gerçekleştirilen piroliz deneylerinden elde edilen TG/DTG verilerinin kinetik analizleri, Arrhenius kinetik modeli ve Coats-Redfern kinetik modeli olmak üzere iki farklı kinetik model kullanılarak gerçekleştirilmiş ve örneklerin aktivasyon enerjileri ile Arrhenius sabitleri ayrı ayrı hesaplanmıştır.

### 8.4.2. Arrhenius kinetik modeli

Bir reaksiyon için  $\ln k$  ile  $1/T$  arasında çizilen grafiğin bir doğru verdiği deneysel olarak bulunmuştur. Bu davranış, biri doğrunun başlangıç ordinatı, diğeri doğrunun eğimi olmak üzere, iki parametre verilme suretiyle matematiksel olarak ifade edilir [60]. Arrhenius eşitliği aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir [51];

$$\frac{dw}{dt} = kW^n \quad (8.1)$$

$$k = A_r \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (8.2)$$

$$\frac{dw}{dt} = A_r \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) W^n \quad (8.3)$$

Birinci derece reaksiyon kinetiği  $n=1$  varsayıldığında ve eşitlik (8.3) yeniden düzenlendiğinde;

$$\left[ \left( \frac{dw}{dt} \right) \frac{1}{W} \right] = A_r \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (8.4)$$

bulunur. Eşitliğin her iki tarafının da logaritması alındığında ise,

$$\log \left[ \left( \frac{dw}{dt} \right) \frac{1}{W} \right] = \log A_r - \frac{E}{2.303RT} \quad \text{bulunur.} \quad (8.5)$$

Burada;

$k$ = Spesifik hız sabiti

$dw/dt$  = Ağırlık kayıp oranı

$E$ = Görünür aktivasyon enerjisi (kJ/mol)

$T$  = Mutlak sıcaklık (K)

$R$  = Gaz sabiti

$A_r$  = Arrhenius sabiti

$W$ = Ağırlık

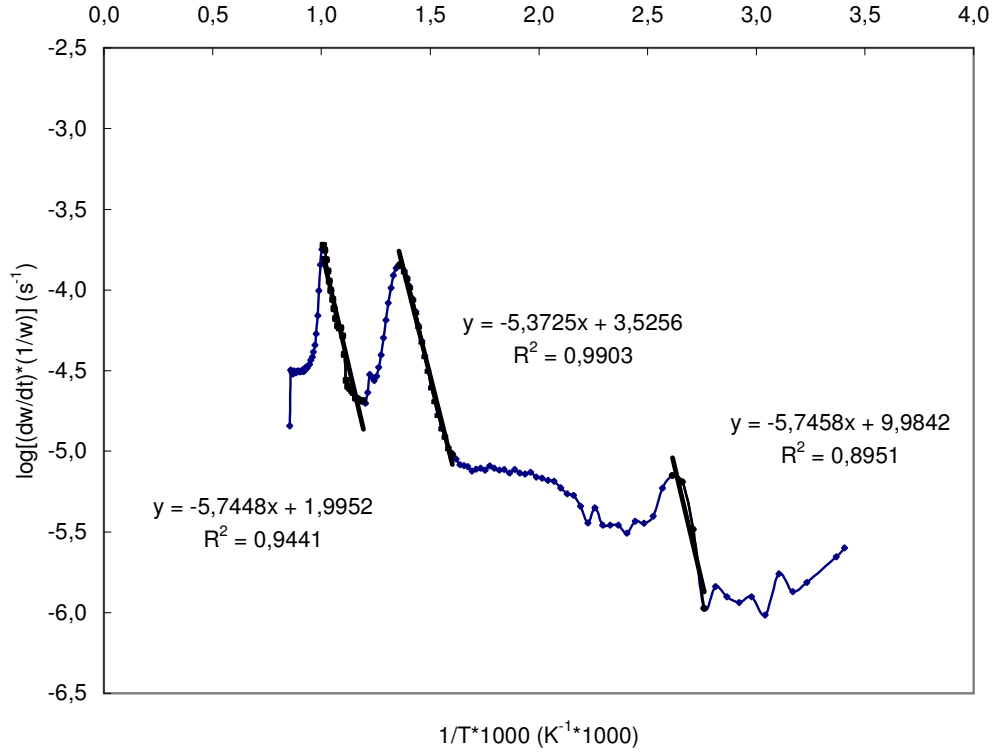
$n$ = Reaksiyon derecesi

Arrhenius tipi reaksiyon modeli, örneğin toplam ağırlık kaybı hızının sadece hız sabiti, kalan örneğin kütlesi ( $W$ ) ve sıcaklığa ( $T$ ) bağlı olduğunu kabul eder [61].

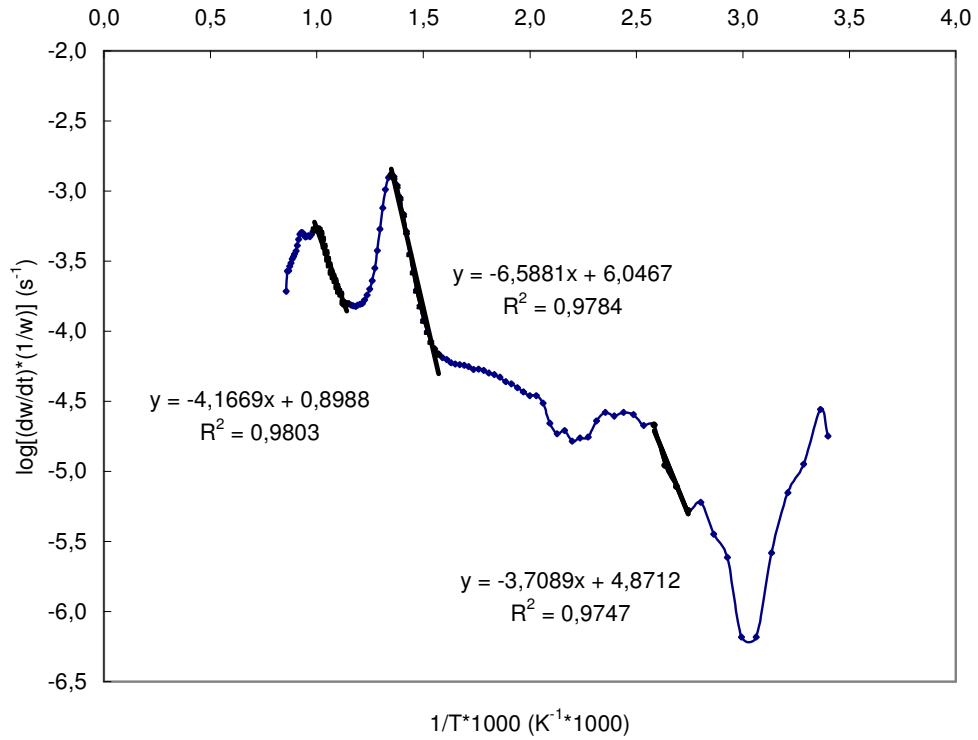
$\log[(dw/dt)/W]$ 'ye karşılık  $1/T$ 'ye göre çizilen grafiğin lineer kısmının eğimi  $[-E/2.303R]$ 'ye eşittir ve buradan görünür aktivasyon enerjisi ( $E$ ) hesaplanabilir [37, 57].

$1/T=0$ 'da doğrunun kesim noktası ile verilen  $A_r$  parametresi ön-üssel faktör veya frekans faktörü olarak adlandırılır ve buradan frekans faktörü  $A_r$  hesaplanabilir [57]. Frekans faktörü ve aktivasyon enerjisi, Arrhenius parametreleri olarak bilinir [60].

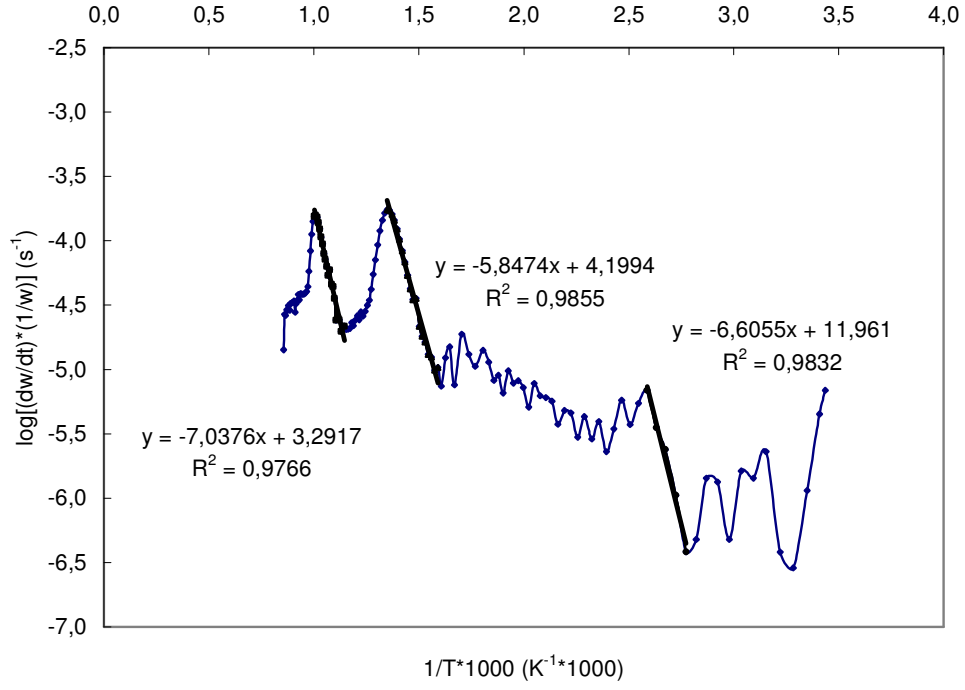
Avgamasya asfaltiti ve farklı tane boyutlarının farklı ısıtma hızlarında Arrhenius eğrileri Şekil 8.33-8.52' de verilmiştir.



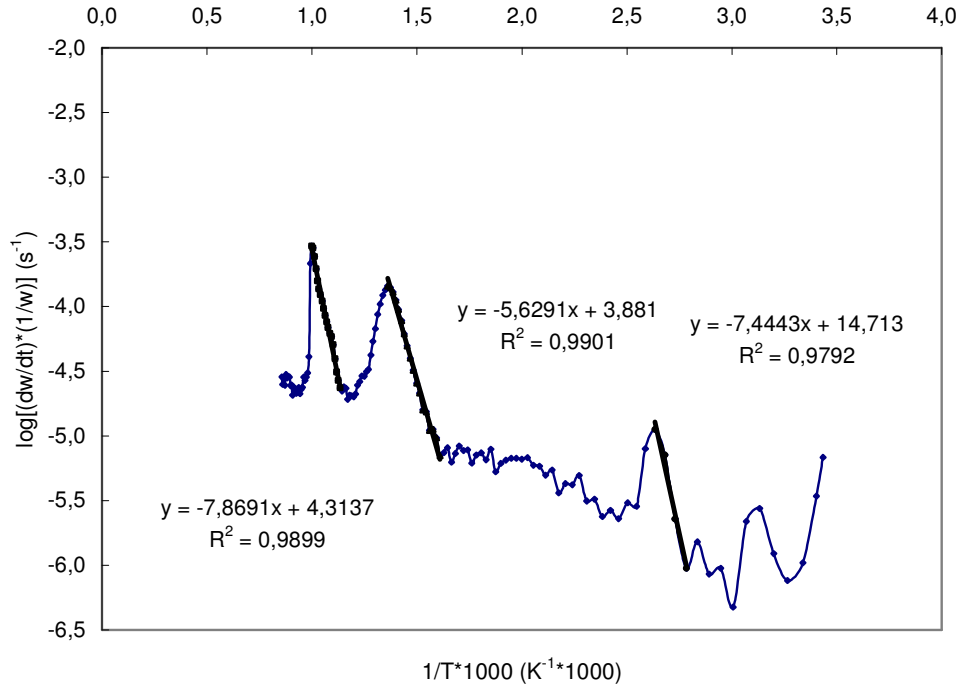
Şekil 8.33. Avgamasya asfaltininin 5°C/dk ısıtma hızında Arrhenius eğrisi



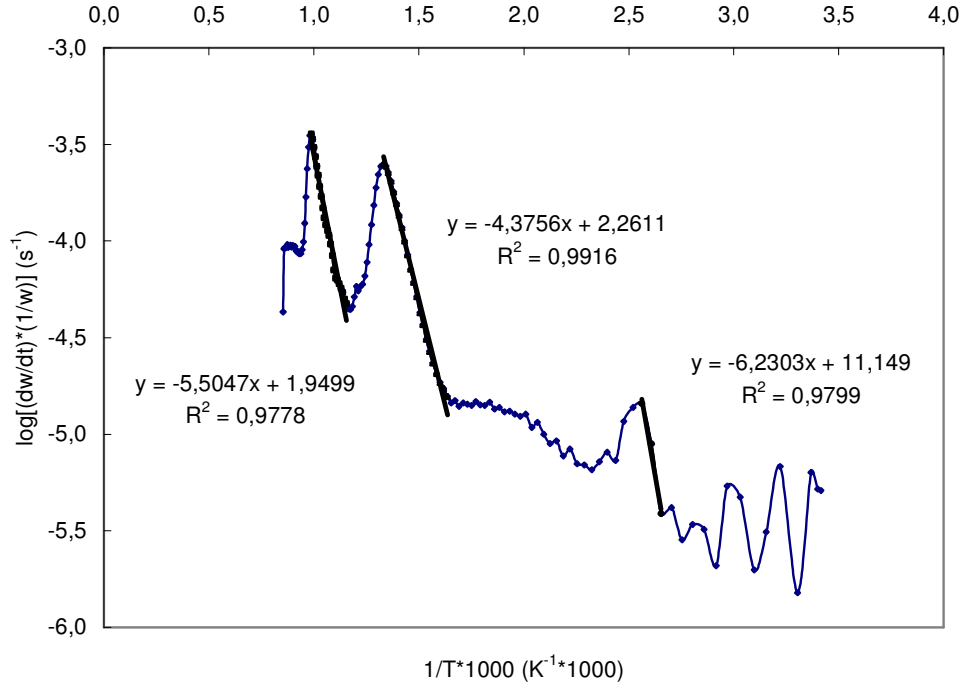
Şekil 8.34. -1000+850 µm boyutunun 5°C/dk ısıtma hızında Arrhenius eğrisi



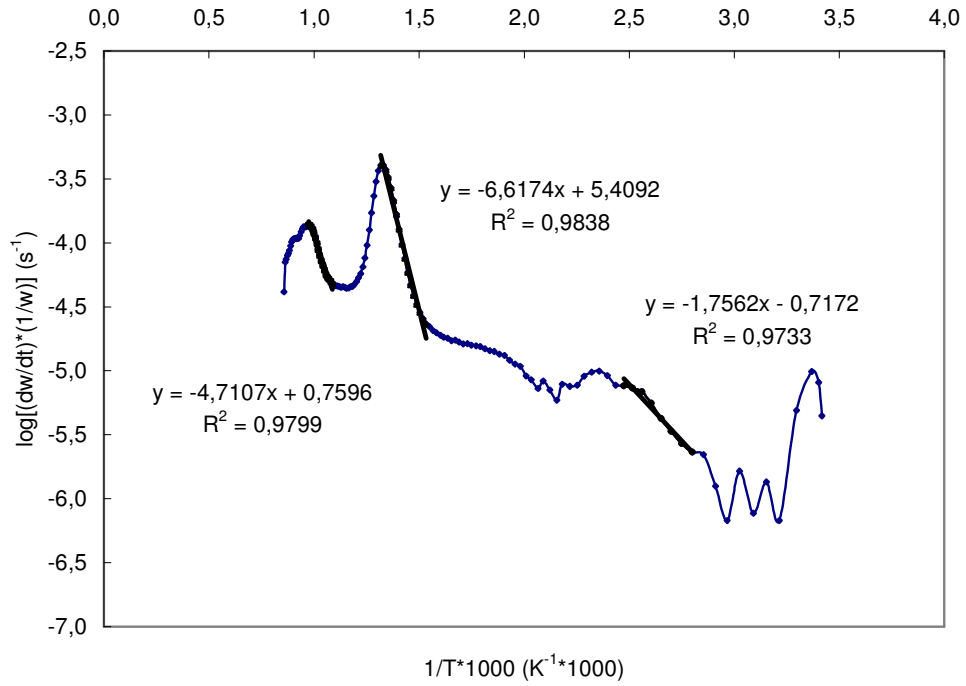
Şekil 8.35. -212+150 µm boyutunun 5°C/dk ısıtma hızında Arrhenius eğrisi



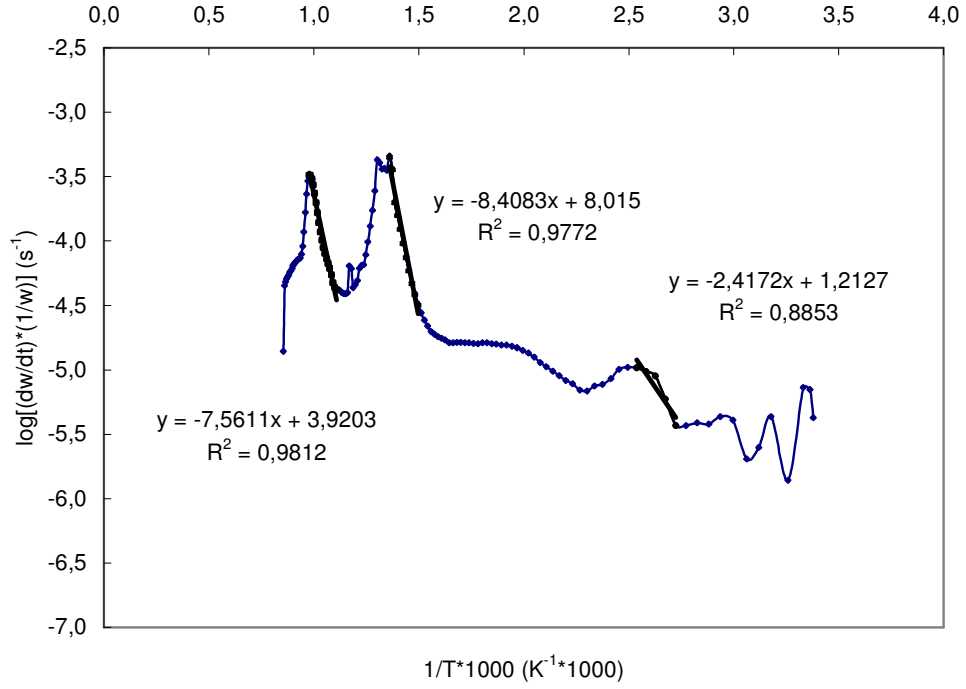
Şekil 8.36. -45+38 µm boyutunun 5°C/dk ısıtma hızında Arrhenius eğrisi



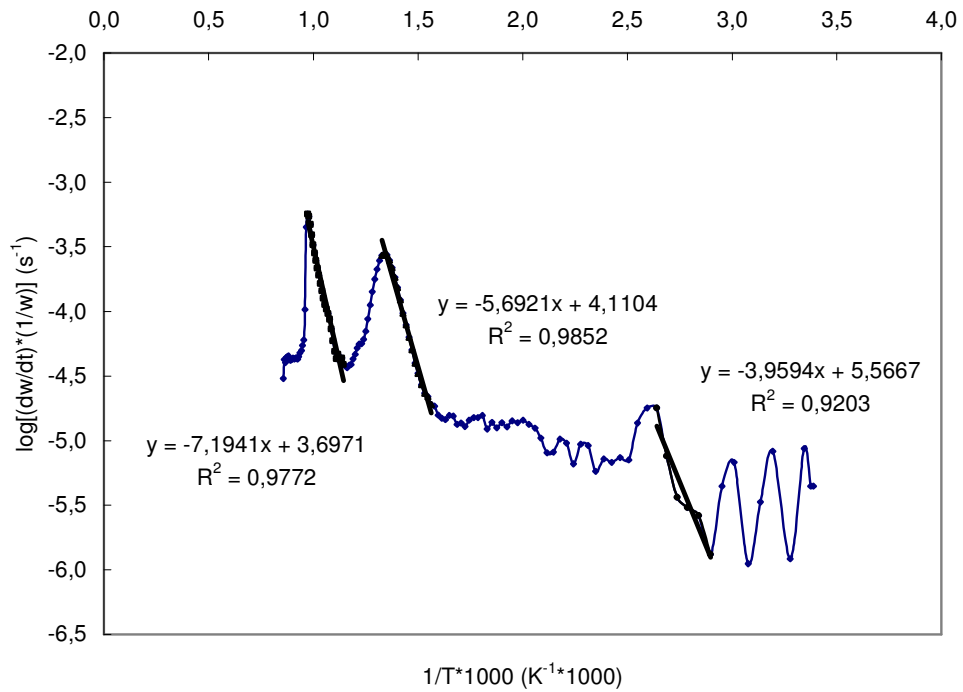
Şekil 8.37. Avgamasya asfaltinin 10°C/dk ısıtma hızında Arrhenius eğrisi



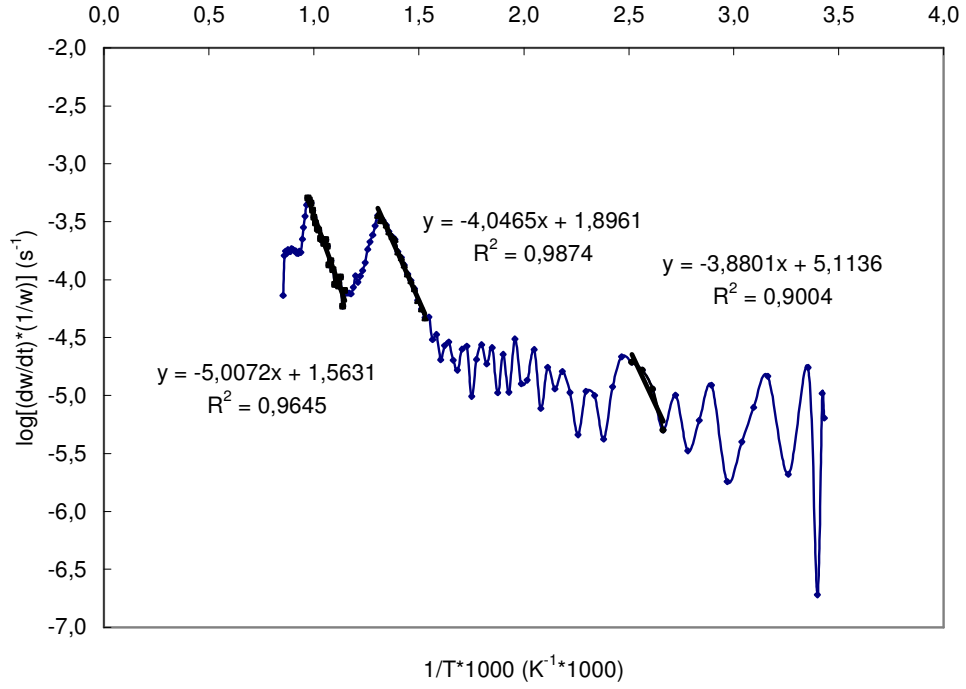
Şekil 8.38. -1000+850 µm boyutunun 10°C/dk ısıtma hızında Arrhenius eğrisi



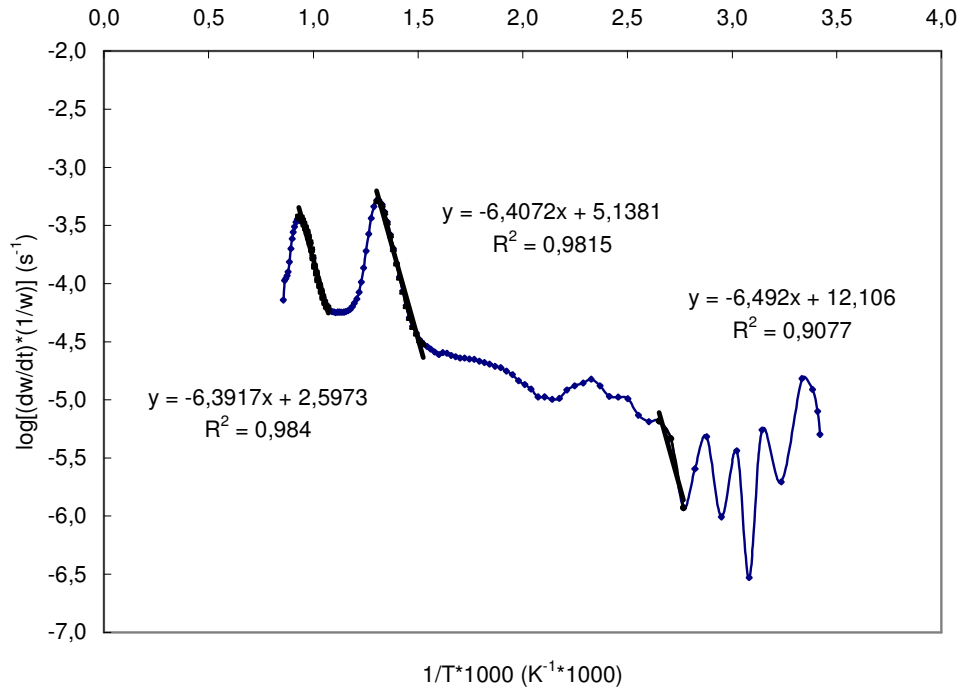
Şekil 8.39. -212+150 μm boyutunun 10°C/dk ısıtma hızında Arrhenius eğrisi



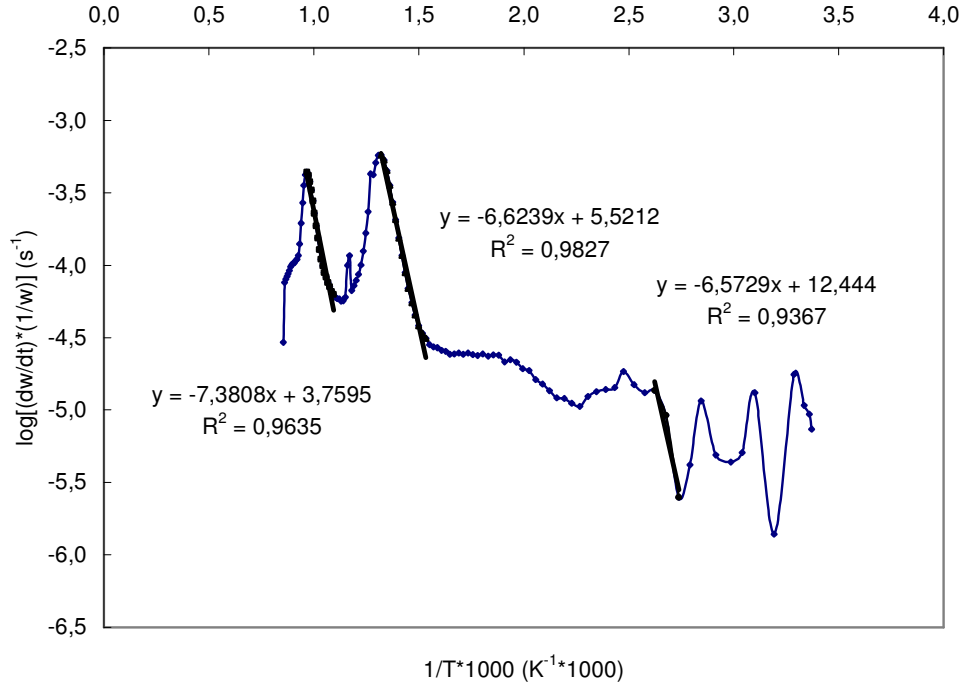
Şekil 8.40. -45+38 μm boyutunun 10°C/dk ısıtma hızında Arrhenius eğrisi



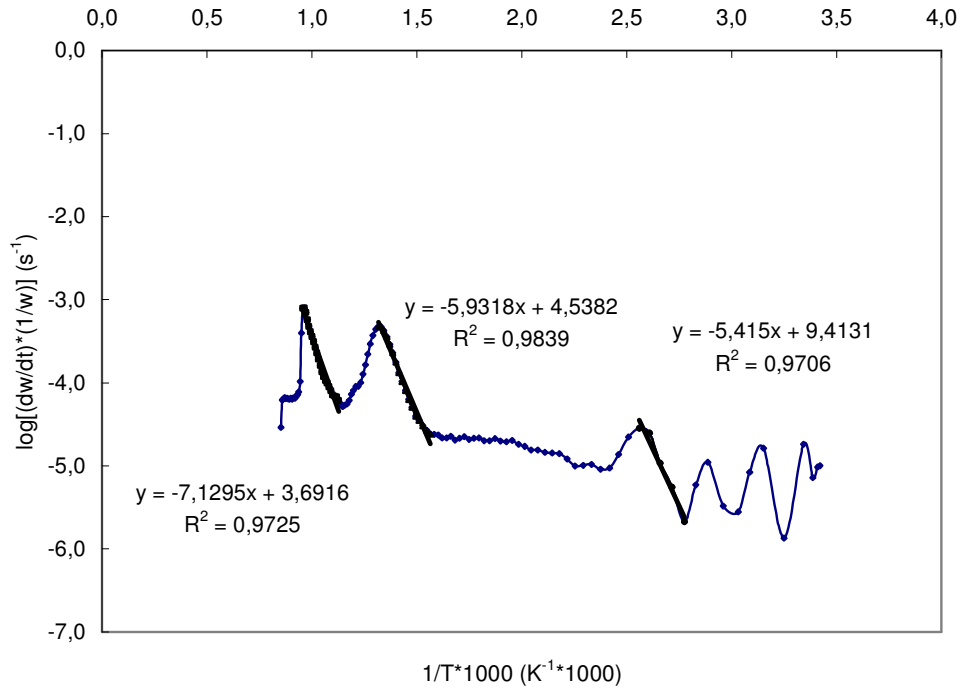
Şekil 8.41. Avgamasya asfaltinin 15°C/dk ısıtma hızında Arrhenius eğrisi



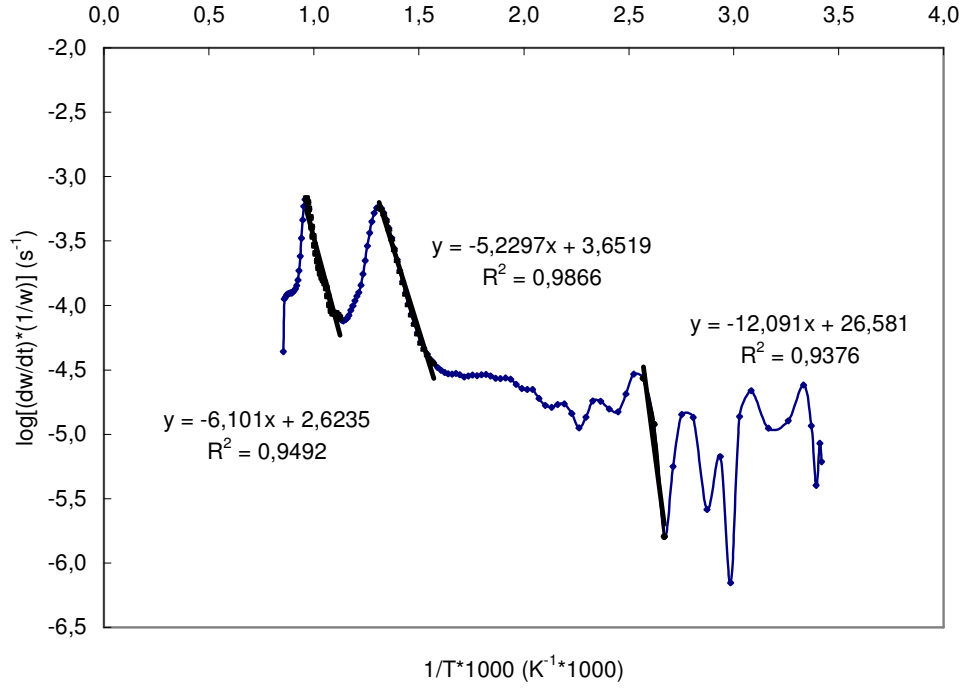
Şekil 8.42. -1000+850 µm boyutunun 15°C/dk ısıtma hızında Arrhenius eğrisi



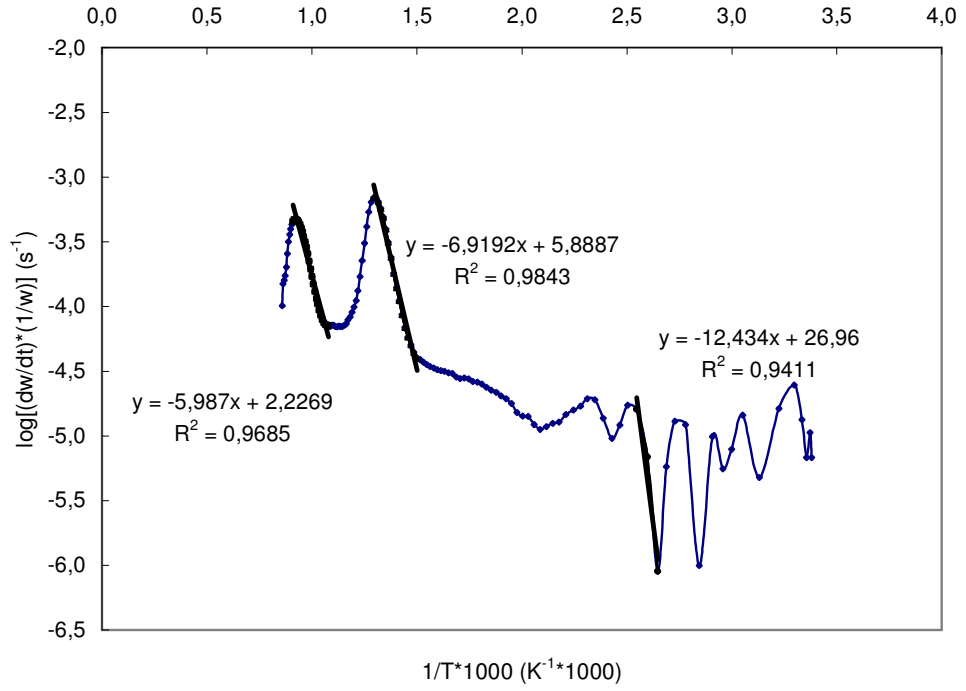
Şekil 8.43. -212+150  $\mu\text{m}$  boyutunun 15°C/dk ısıtma hızında Arrhenius eğrisi



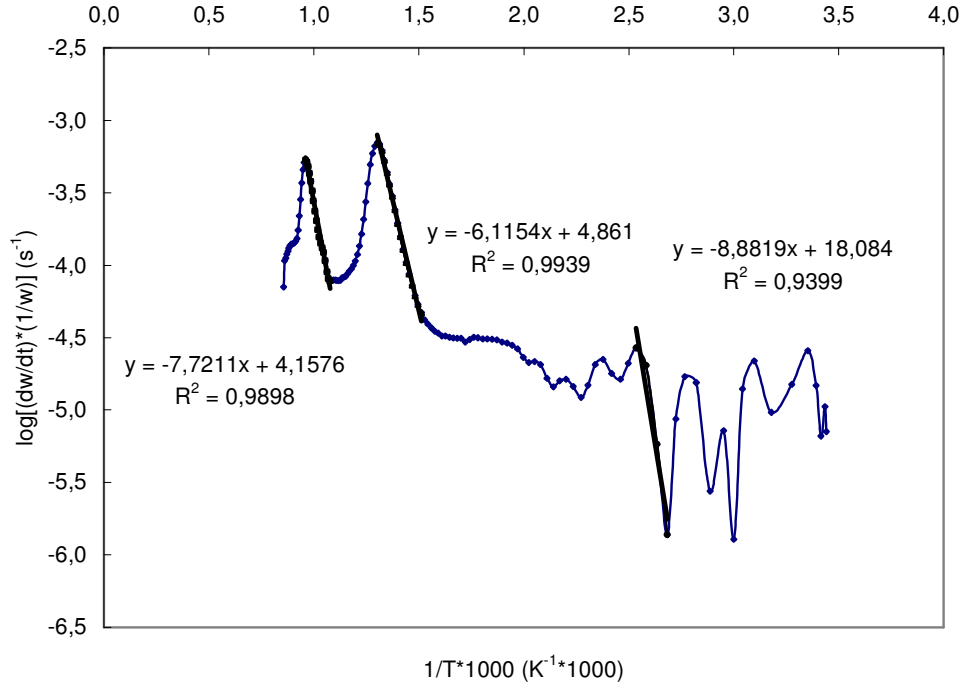
Şekil 8.44. -45+38  $\mu\text{m}$  boyutunun 15°C/dk ısıtma hızında Arrhenius eğrisi



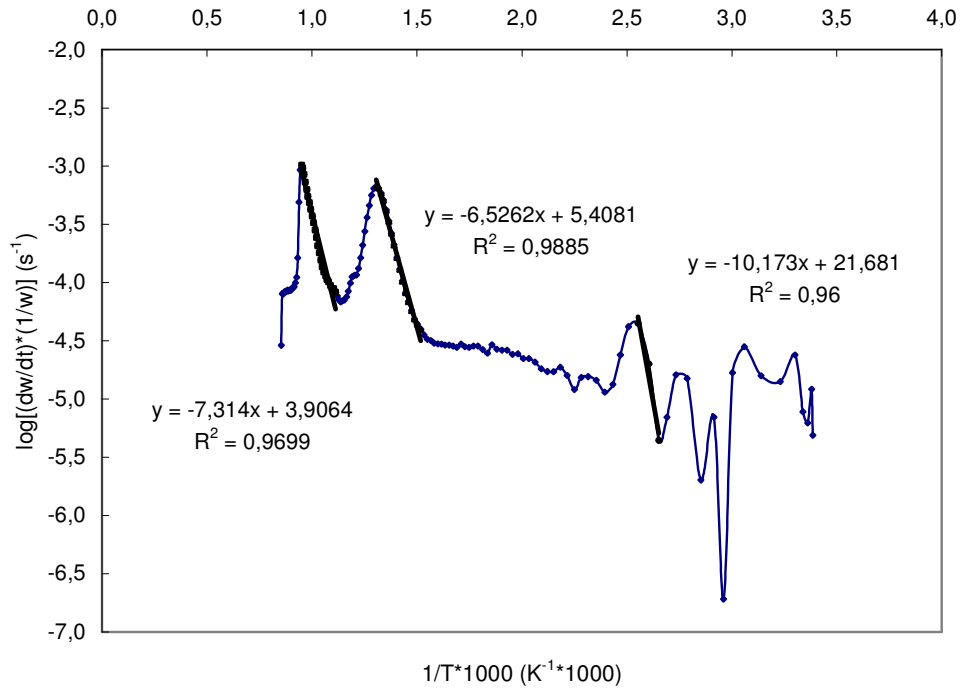
Şekil 8.45. Avgamasya asfaltinin 20°C/dk ısıtma hızında Arrhenius eğrisi



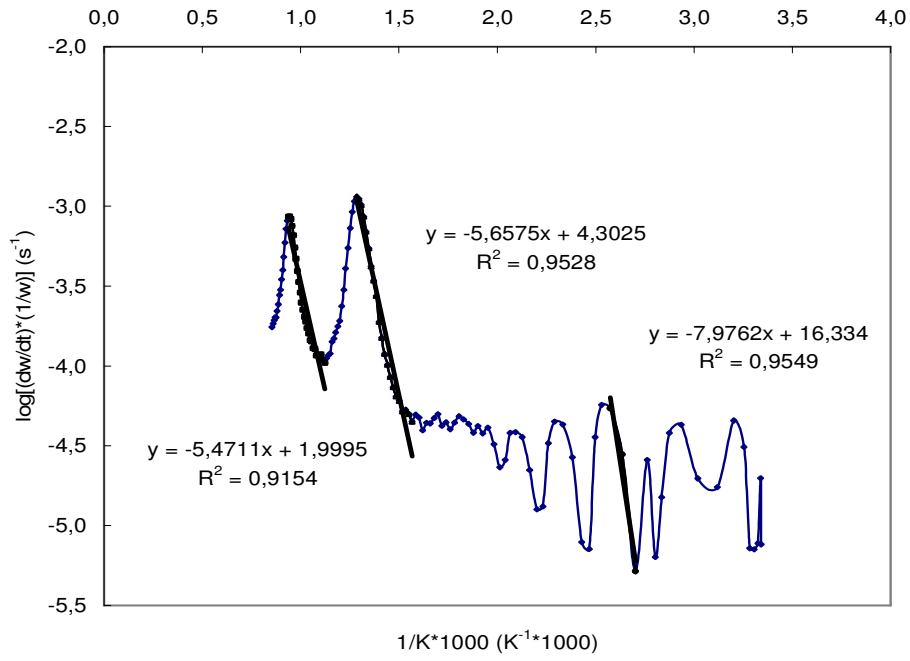
Şekil 8.46. -1000+850 µm boyutunun 20°C/dk ısıtma hızında Arrhenius eğrisi



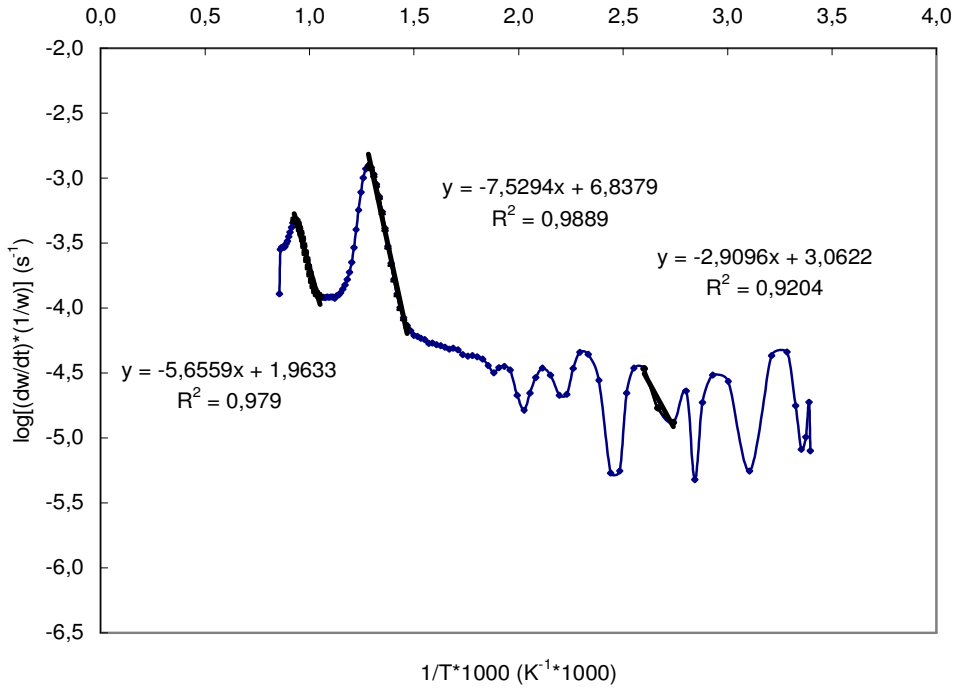
Şekil 8.47. -212+150 μm boyutunun 20°C/dk ısıtma hızında Arrhenius eğrisi



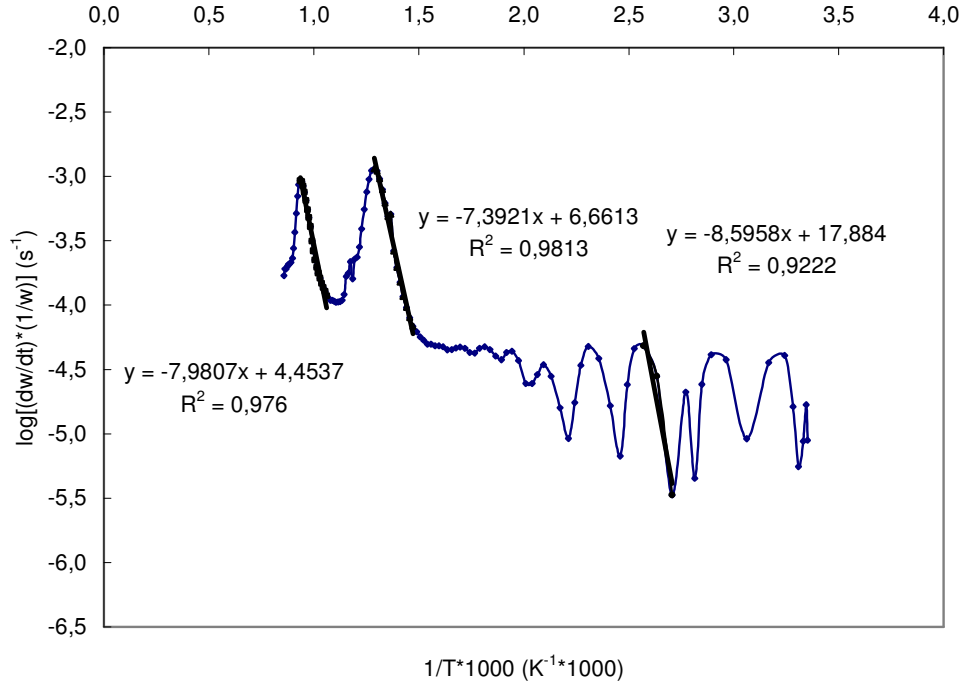
Şekil 8.48. -45+38 μm boyutunun 20°C/dk ısıtma hızında Arrhenius eğrisi



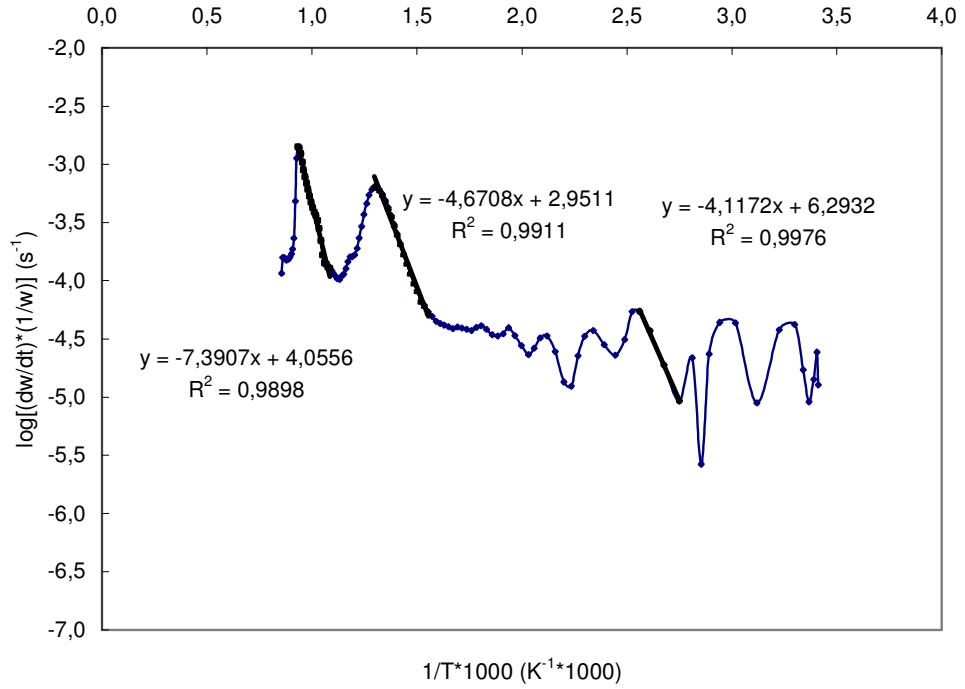
Şekil 8.49. Avgamasya asfaltinin 30°C/dk ısıtma hızında Arrhenius eğrisi



Şekil 8.50. -1000+850 µm boyutunun 30°C/dk ısıtma hızında Arrhenius eğrisi



Şekil 8.51. -212+150  $\mu\text{m}$  boyutunun 30°C/dk ısıtma hızında Arrhenius eğrisi



Şekil 8.52. -45+38  $\mu\text{m}$  boyutunun 30°C/dk ısıtma hızında Arrhenius eğrisi

Şekil 8.33-8.52' de verilen Arrhenius eğrilerinin lineer regresyon analizine göre, korelasyon katsayısı değerleri ( $R^2$ ), 1. reaksiyon bölgesi için 0.8853-0.9976 aralığında, 2. reaksiyon bölgesi için 0.9528-0.9939 aralığında ve 3. reaksiyon bölgesi için ise 0.9154-0.9899 aralığındadır.

Arrhenius kinetik modeline göre hesaplanmış olan aktivasyon enerjileri ve Arrhenius sabitleri Çizelge 8.3'de verilmiştir. Aktivasyon enerjisi değerleri 1. reaksiyon bölgesinde 33.63-238.08 kJ/mol, 2. reaksiyon bölgesinde 77.48-160.99 kJ/mol ve 3. reaksiyon bölgesinde ise 79.78-152.81 kJ/mol aralığında hesaplanmıştır.

Çizelge 8.3. Farklı ısıtma hızlarında farklı tane boyutlarının Arrhenius eğrilerine göre aktivasyon enerjileri ve Arrhenius sabitleri

Isıtma Hızı	Aktivasyon Enerjisi (E) (kJ/mol)			Arrhenius Sabiti ( $A_r$ ) ( $s^{-1}$ )		
	1.Bölge	2.Bölge	3.Bölge	1.Bölge	2.Bölge	3.Bölge
5 (°C/dk)						
Besleme	110.02	102.87	109.99	$9.64 \times 10^9$	$3.3 \times 10^3$	98.9
-1000+850 $\mu m$	71.01	126.14	79.78	$7.4 \times 10^4$	$1.1 \times 10^6$	7.92
-212+150 $\mu m$	126.48	111.96	134.75	$9.14 \times 10^{11}$	$1.58 \times 10^4$	$1.96 \times 10^3$
-45+38 $\mu m$	142.54	107.78	150.67	$5.16 \times 10^{14}$	$7.6 \times 10^3$	$2.06 \times 10^4$
10 (°C/dk)						
Besleme	119.29	83.78	105.40	$1.41 \times 10^{11}$	182.43	89.10
-1000+850 $\mu m$	33.63	126.70	90.20	5.21	$2.57 \times 10^5$	5.75
-212+150 $\mu m$	46.28	160.99	144.77	16.32	$1.04 \times 10^8$	$8.32 \times 10^3$
-45+38 $\mu m$	75.81	108.99	137.75	$3.69 \times 10^5$	$1.29 \times 10^4$	$4.98 \times 10^3$
15 (°C/dk)						
Besleme	74.29	77.48	95.87	$1.3 \times 10^5$	78.72	36.57
-1000+850 $\mu m$	124.30	122.68	122.38	$1.28 \times 10^{12}$	$1.37 \times 10^5$	$3.95 \times 10^2$
-212+150 $\mu m$	125.85	126.83	141.32	$2.78 \times 10^{12}$	$3.32 \times 10^5$	$5.75 \times 10^3$
-45+38 $\mu m$	103.68	113.58	136.51	$2.59 \times 10^9$	$3.45 \times 10^4$	$4.92 \times 10^3$
20 (°C/dk)						
Besleme	231.51	100.13	116.82	$3.81 \times 10^{26}$	$4.5 \times 10^3$	$4.2 \times 10^2$
-1000+850 $\mu m$	238.08	132.48	114.63	$9.12 \times 10^{26}$	$7.74 \times 10^5$	$1.69 \times 10^2$
-212+150 $\mu m$	170.06	117.09	147.84	$1.21 \times 10^{18}$	$7.26 \times 10^4$	$1.44 \times 10^4$
-45+38 $\mu m$	194.78	124.96	140.04	$4.8 \times 10^{21}$	$2.56 \times 10^5$	$8.06 \times 10^3$
30 (°C/dk)						
Besleme	152.72	108.32	104.76	$2.16 \times 10^{16}$	$2 \times 10^4$	99.88
-1000+850 $\mu m$	55.71	144.17	108.29	$1.15 \times 10^3$	$6.9 \times 10^6$	91.90
-212+150 $\mu m$	164.59	141.54	152.81	$7.66 \times 10^{17}$	$4.58 \times 10^6$	$2.84 \times 10^4$
-45+38 $\mu m$	78.83	89.43	141.51	$1.96 \times 10^6$	$8.9 \times 10^2$	$1.14 \times 10^4$

En yüksek aktivasyon enerjileri, 1. reaksiyon bölgesi için 20°C/dk ısıtma hızında, -1000+850  $\mu m$  boyut fraksiyonunda, 2. reaksiyon bölgesi için 10°C/dk ısıtma hızında, -212+150  $\mu m$  boyut fraksiyonunda ve 3. reaksiyon bölgesi için ise 30°C/dk ısıtma hızında, -212+150  $\mu m$  boyut fraksiyonunda hesaplanmıştır.

Temel uçucu çıkışının görüldüğü 2. reaksiyon bölgesinde 5°C/dk ve 30°C/dk ısıtma hızlarında, tane boyutu küçüldükçe aktivasyon enerjileri de azalmıştır. Diğer ısıtma hızlarında ise, tane boyutuna bağlı olarak aktivasyon enerjilerinde düzenli bir azalma görülememiştir. 3. reaksiyon bölgesinde ise, hesaplanan aktivasyon enerjileri hem farklı ısıtma hızlarında hem de farklı tane boyutlarında, 1. ve 2. reaksiyon bölgelerinde hesaplanan değerlerden genelde daha yüksektir.

#### 8.4.3. Coats-Redfern kinetik modeli

Aktivasyon enerjisini hesaplamak için yaygın olarak kullanılan metotlardan biri de Coats-Redfern kinetik modelidir. Coats-Redfern eşitliği  $n \neq 1$  için aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir [61];

$$\ln\left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right] = \ln\left[\left(\frac{A_r R}{\beta E}\right)\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \left[\frac{E}{RT}\right] \quad (8.6)$$

$$\alpha = \frac{(W_o - W_t)}{(W_o - W_f)} \text{ olmak üzere}$$

Burada;

E= Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)

T = Sıcaklık (K)

R = Gaz sabiti

$A_r$  = Arrhenius sabiti

$\beta$  = Isıtma hızı (°C/dk)

n= Reaksiyon derecesi

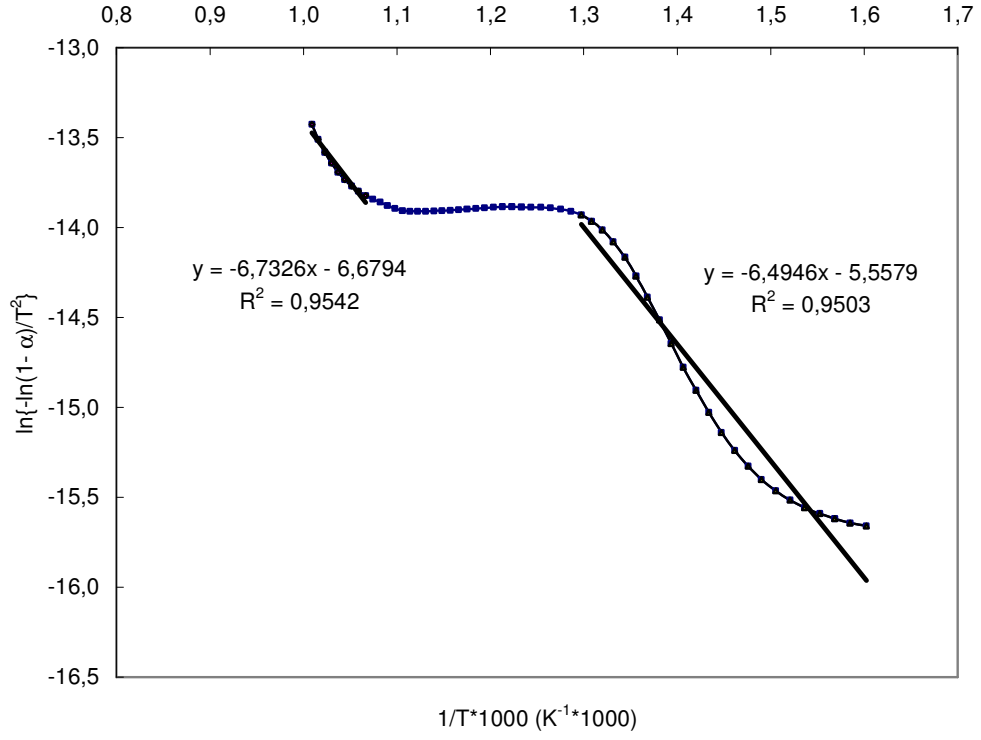
$\alpha$  = t zamanda reaksiyona giren ağırlık fraksiyonu

$W_o$  = Başlangıç ağırlığı,  $W_t$  = t zamandaki ağırlık,  $W_f$  = Son ağırlık

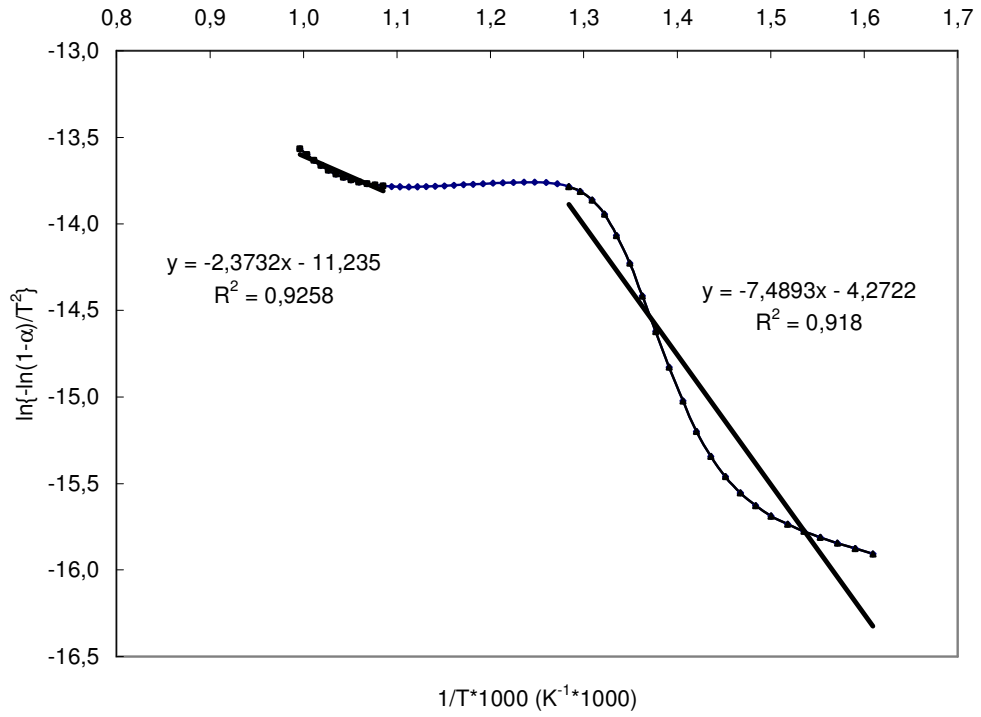
$\ln[(1-(1-\alpha)^{1-n})/T^2(1-n)]$ 'e karşılık  $1/T$ 'ye göre çizilen grafiğin lineer kısmının eğimi  $-E/R$ 'ye eşittir [61]. Buradan aktivasyon enerjisi hesaplanabilir. Coats-Redfern eşitliği  $n=1$  için ise aşağıdaki şekilde gösterilir [39];

$$\ln\left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{A_r R}{\beta E}\right] - \frac{E}{RT} \quad (8.7)$$

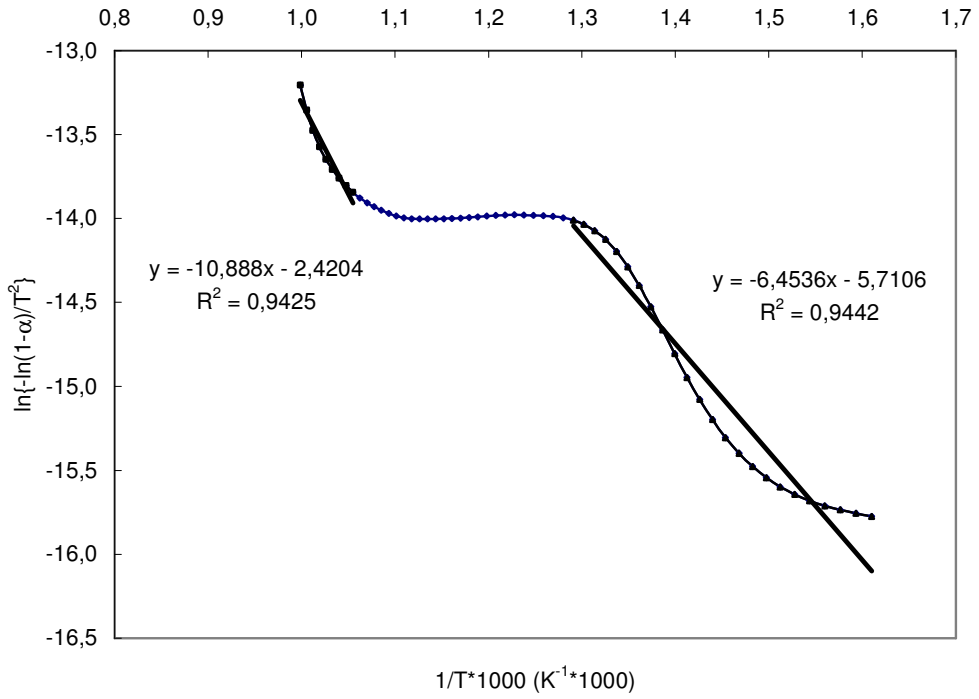
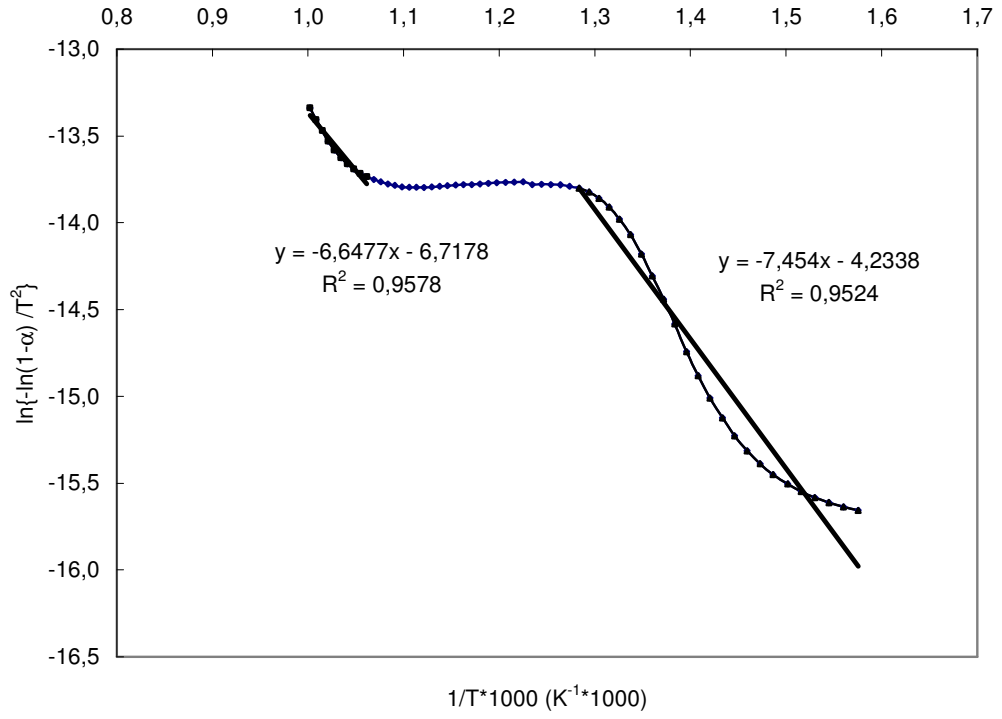
Avgamasya asfaltiti ve farklı tane boyutlarının farklı ısıtma hızlarında Coats-Redfern kinetik modeline göre elde edilen eğrileri şekil 8.53-8.72' de verilmiştir.

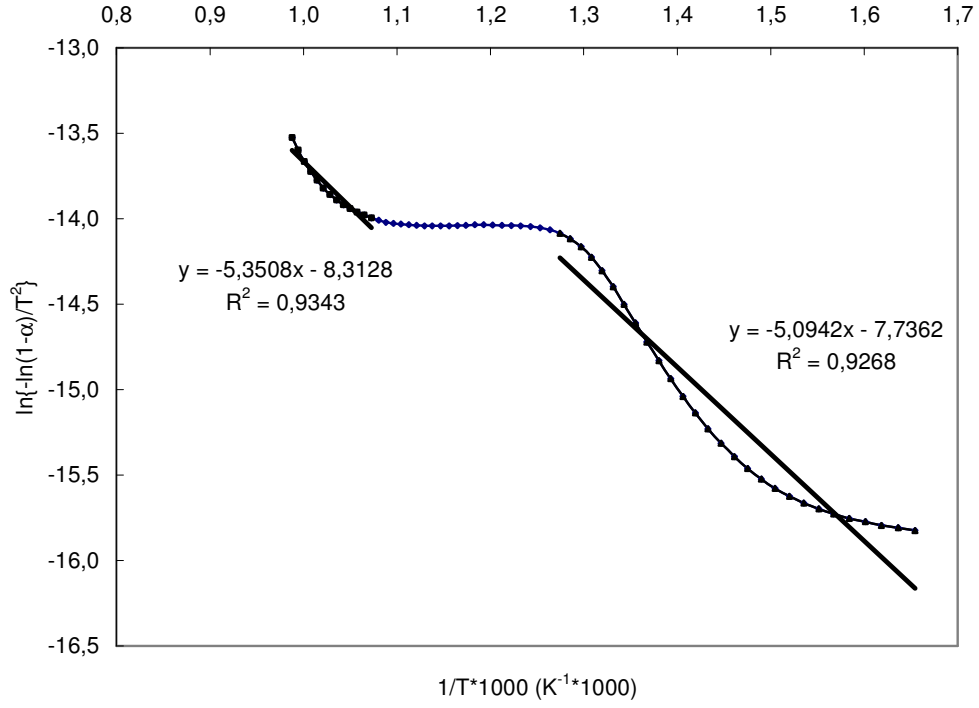


Şekil 8.53. Avgamasya asphaltinin 5°C/dk ısıtma hızında Coats-Redfern eğrisi

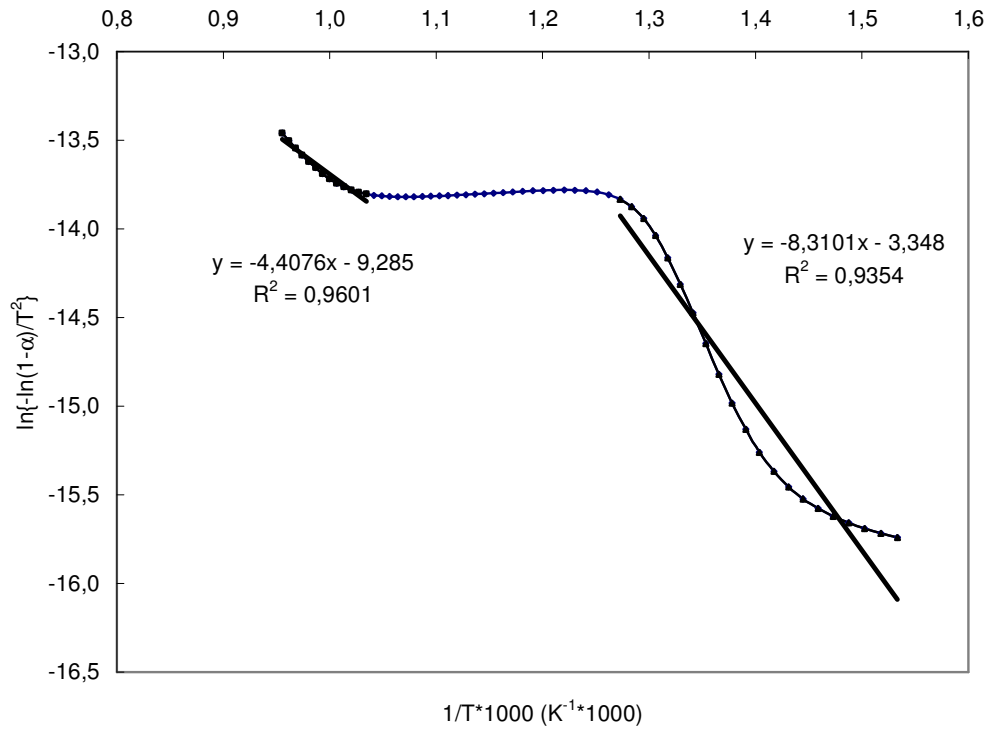


Şekil 8.54. -1000+850 µm boyutunun 5°C/dk ısıtma hızında Coats-Redfern eğrisi

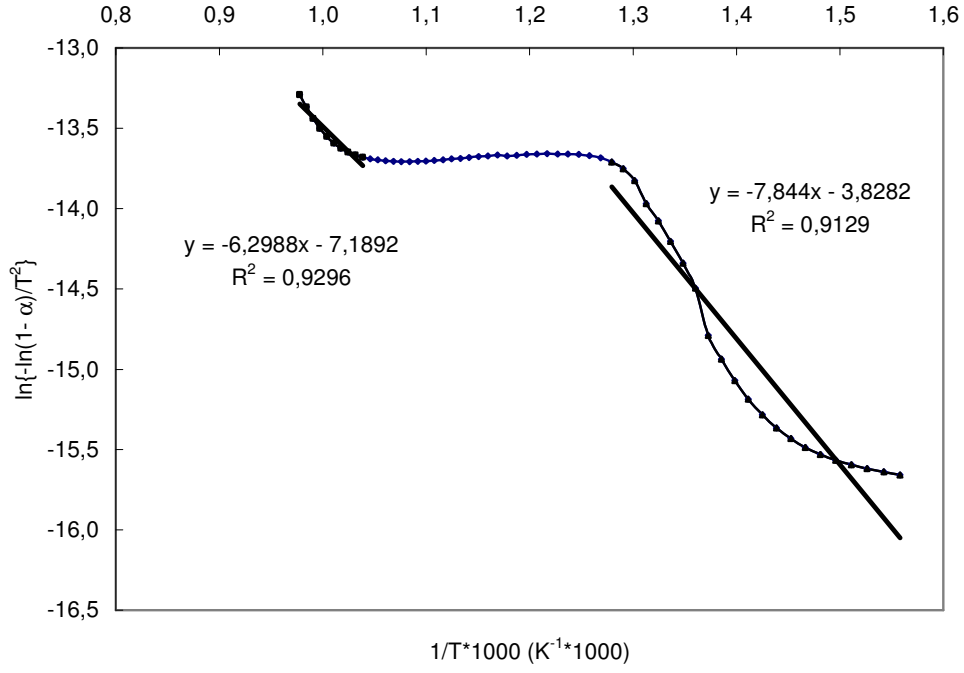




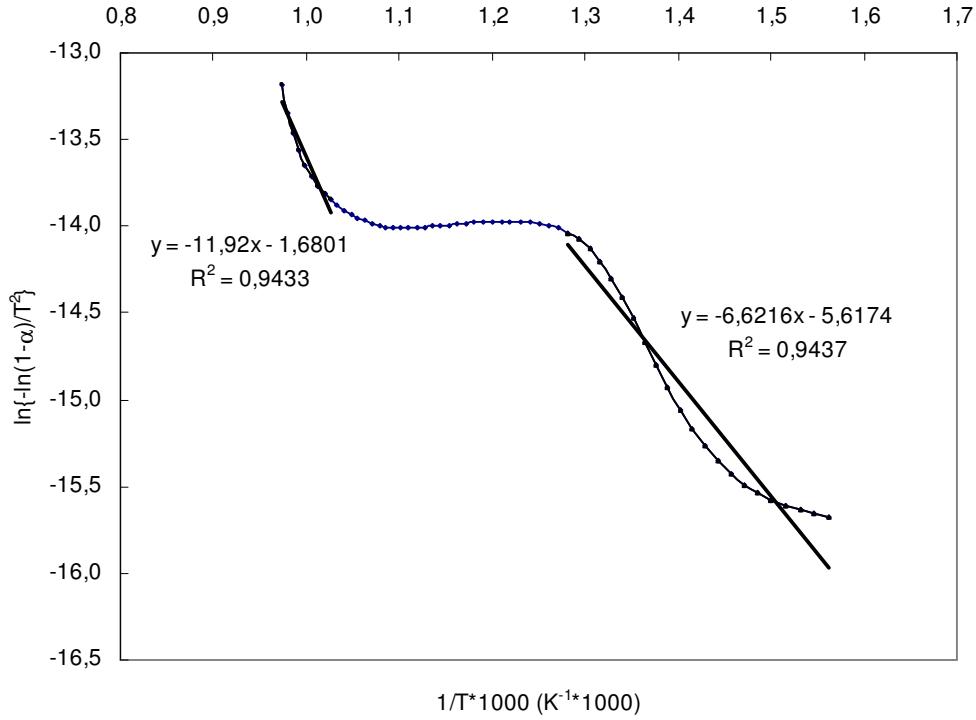
Şekil 8.57. Avgamasya asfaltinin 10°C/dk ısıtma hızında Coats-Redfern eğrisi



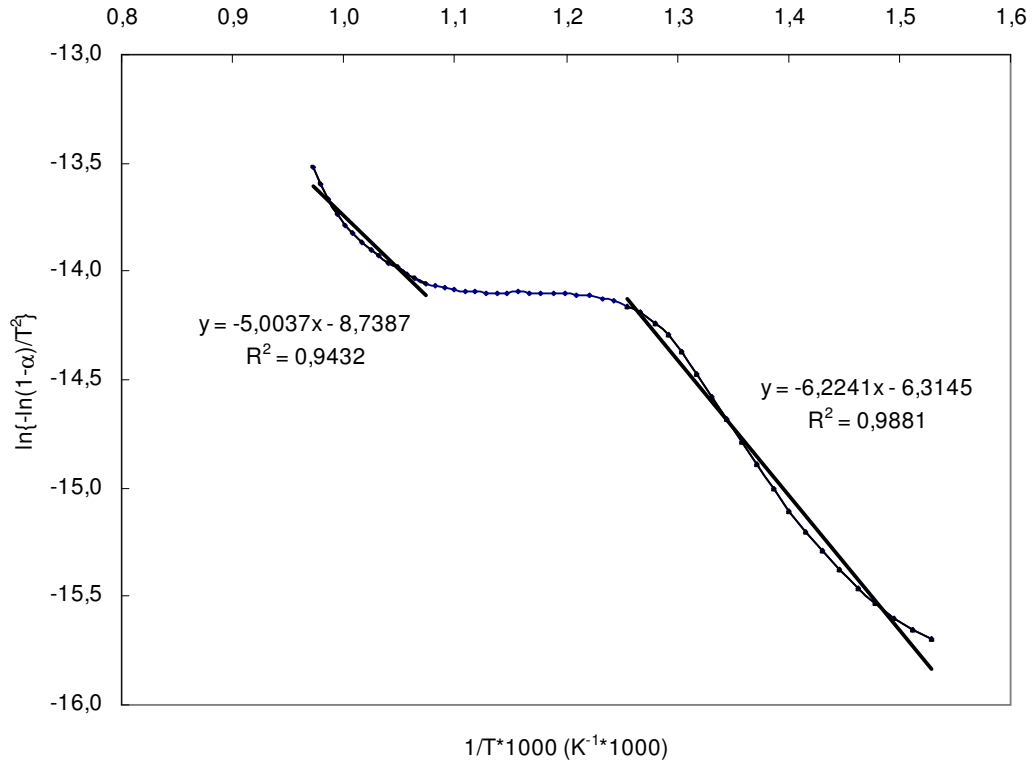
Şekil 8.58. -1000+850 µm boyutunun 10°C/dk ısıtma hızında Coats-Redfern eğrisi



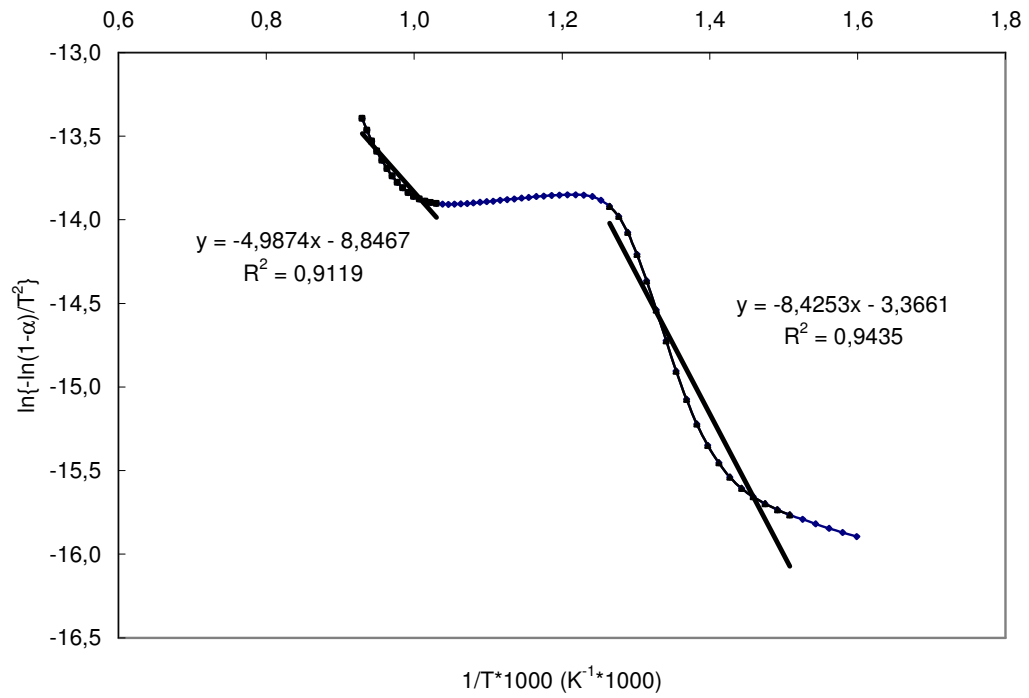
Şekil 8.59. -212+150  $\mu\text{m}$  boyutunun  $10^\circ\text{C}/\text{dk}$  ısıtma hızında Coats-Redfern eğrisi



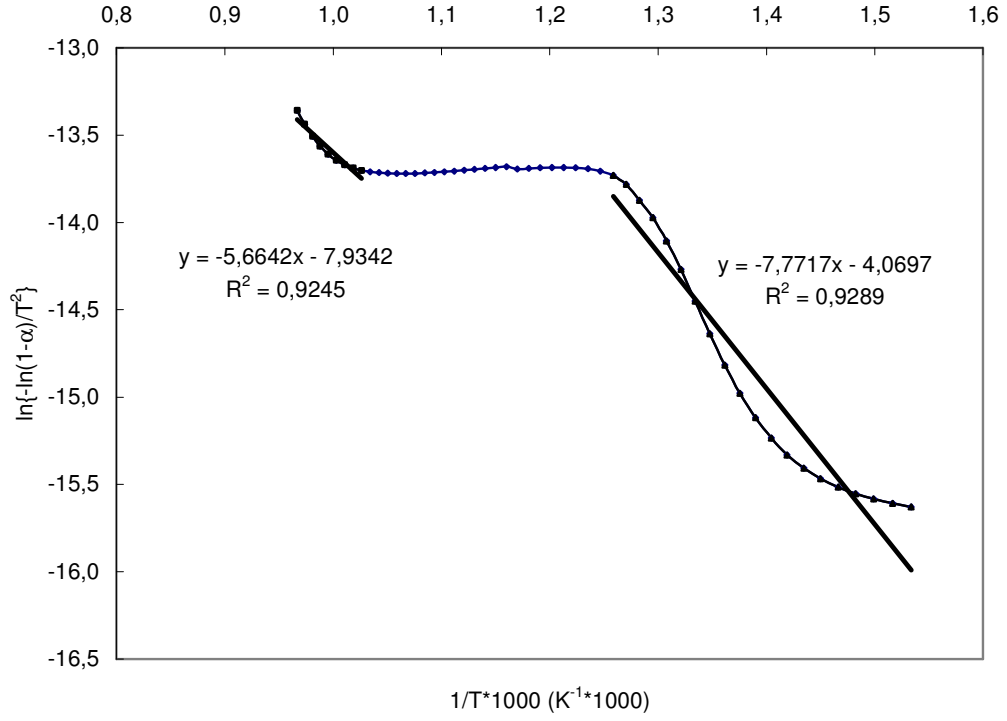
Şekil 8.60. -45+38  $\mu\text{m}$  boyutunun  $10^\circ\text{C}/\text{dk}$  ısıtma hızında Coats-Redfern eğrisi



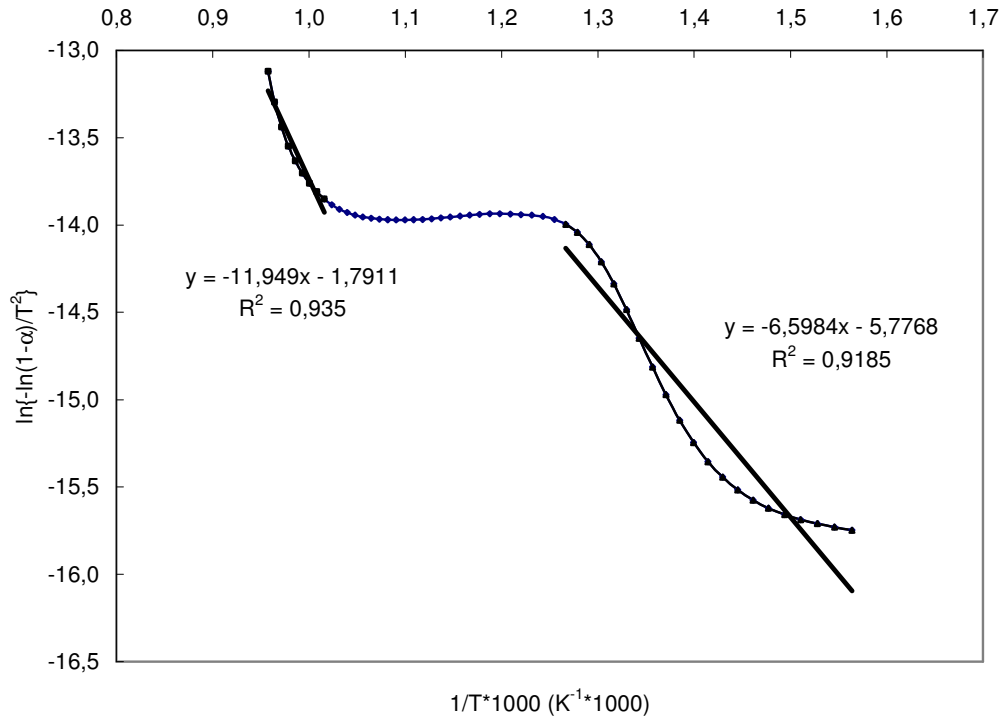
Şekil 8.61. Avgamasya asfaltinin 15°C/dk ısıtma hızında Coats-Redfern eğrisi



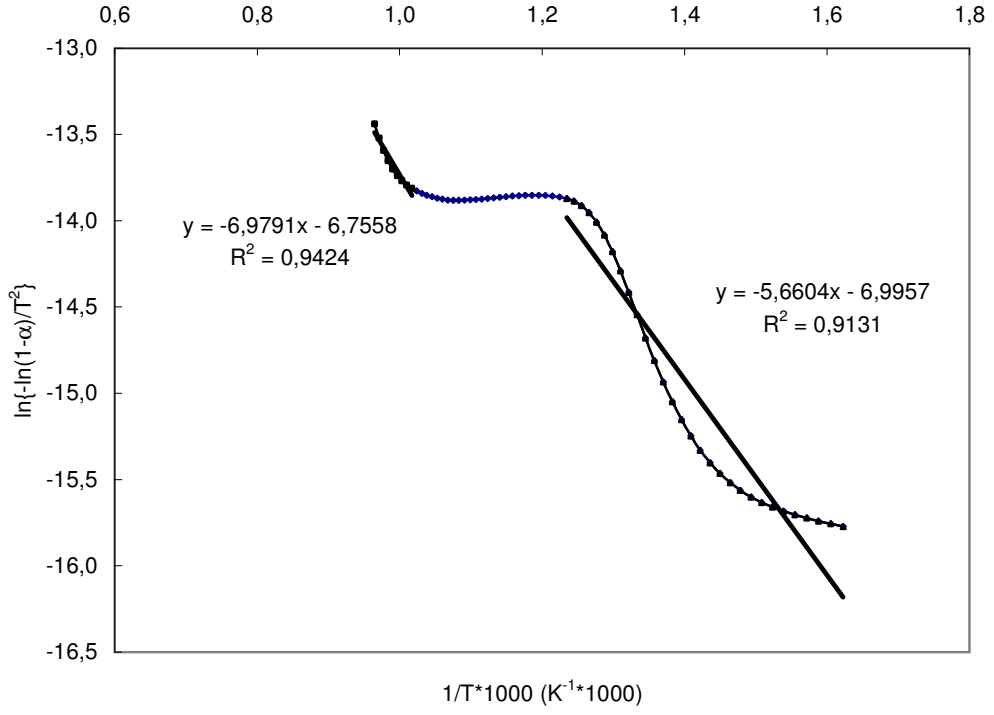
Şekil 8.62. -1000+850 µm boyutunun 15°C/dk ısıtma hızında Coats-Redfern eğrisi



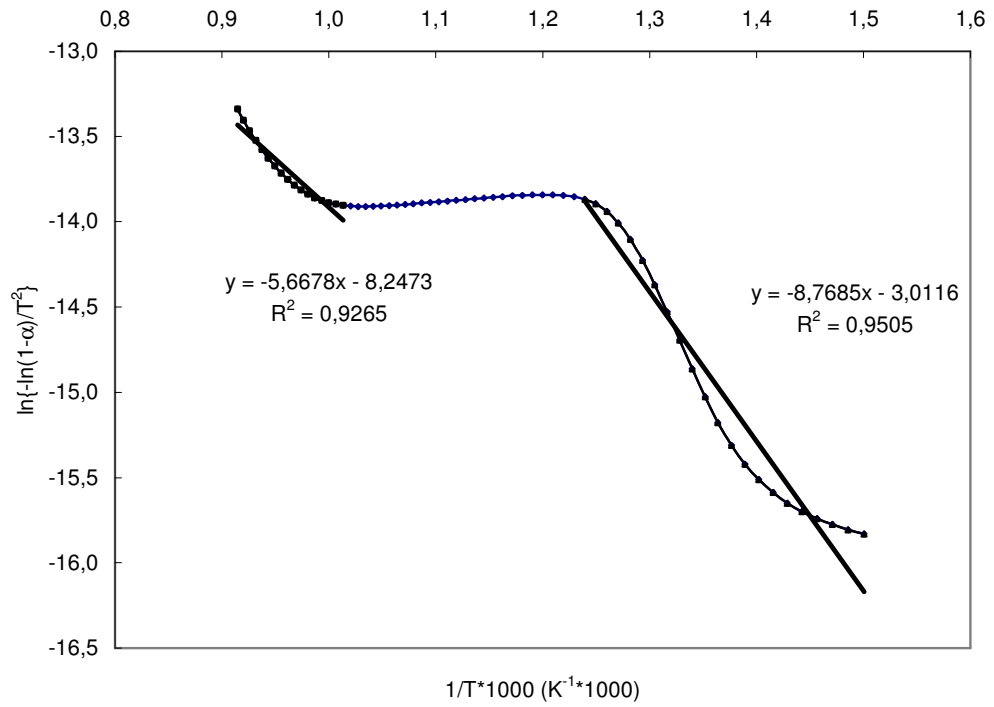
Şekil 8.63. -212+150  $\mu\text{m}$  boyutunun 15°C/dk ısıtma hızında Coats-Redfern eğrisi



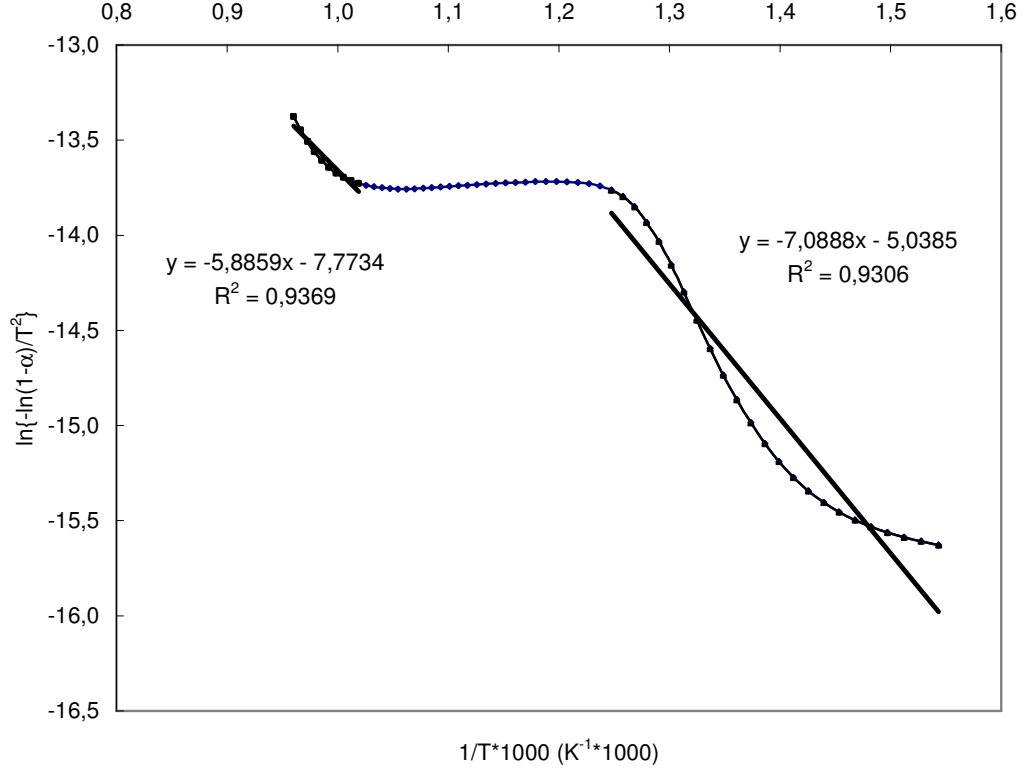
Şekil 8.64. -45+38  $\mu\text{m}$  boyutunun 15°C/dk ısıtma hızında Coats-Redfern eğrisi



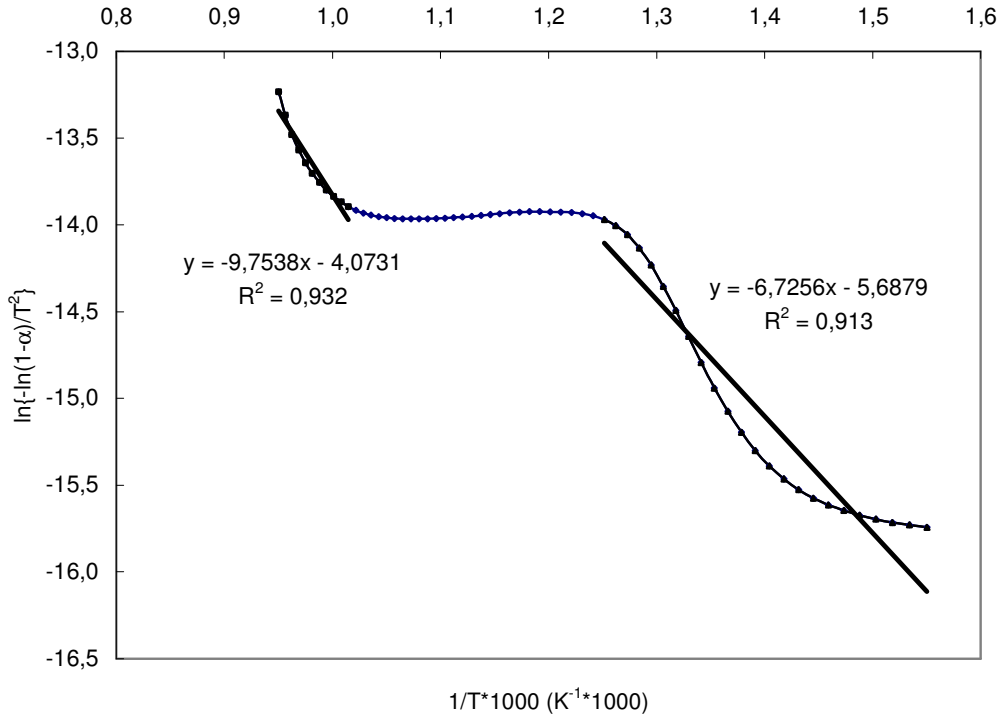
Şekil 8.65. Avgamasya asfaltinin 20°C/dk ısıtma hızında Coats-Redfern eğrisi



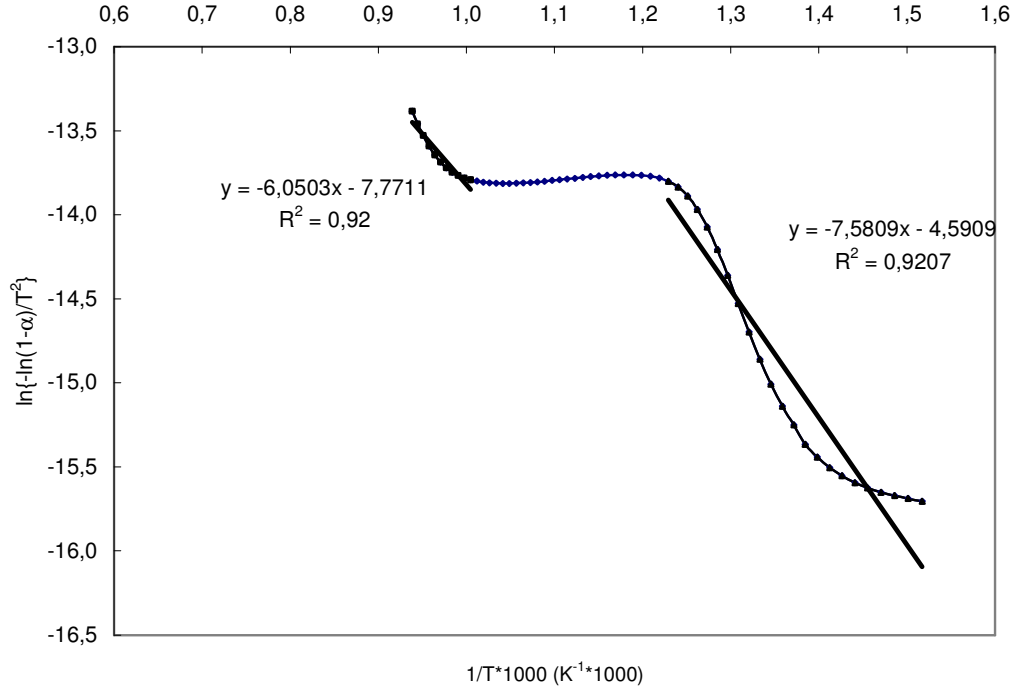
Şekil 8.66. -1000+850 µm boyutunun 20°C/dk ısıtma hızında Coats-Redfern eğrisi



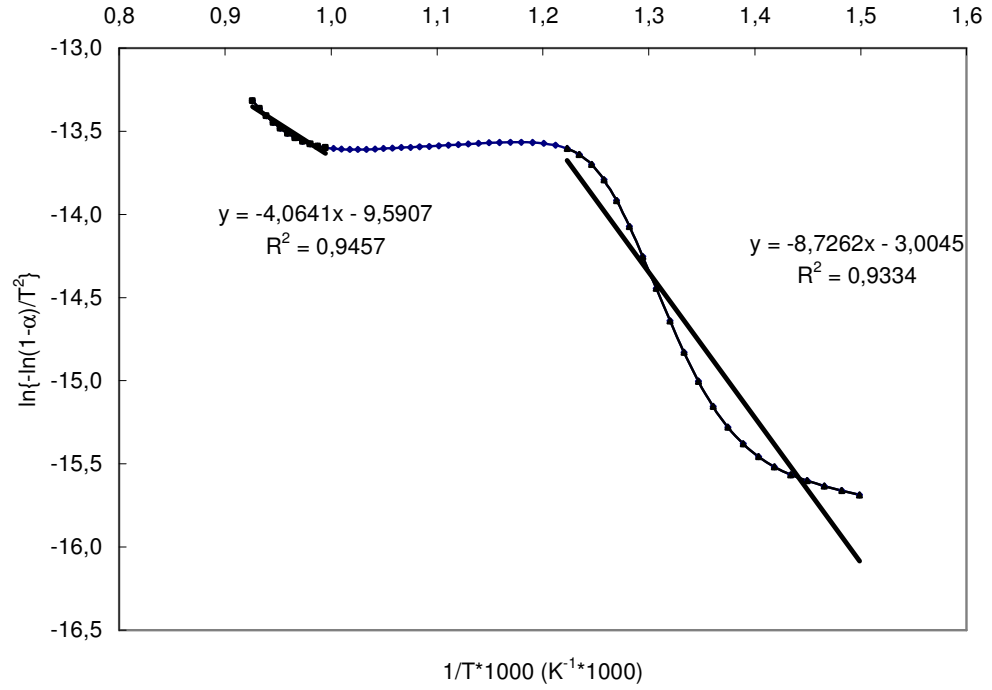
Şekil 8.67. -212+150  $\mu\text{m}$  boyutunun 20°C/dk ısıtma hızında Coats-Redfern eğrisi



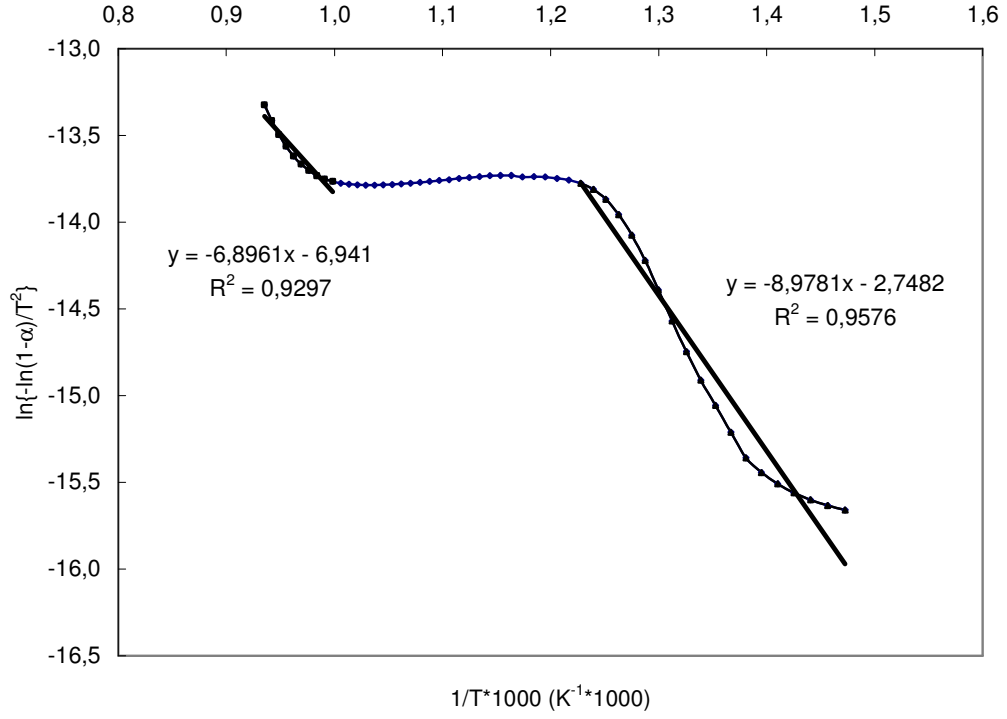
Şekil 8.68. -45+38  $\mu\text{m}$  boyutunun 20°C/dk ısıtma hızında Coats-Redfern eğrisi



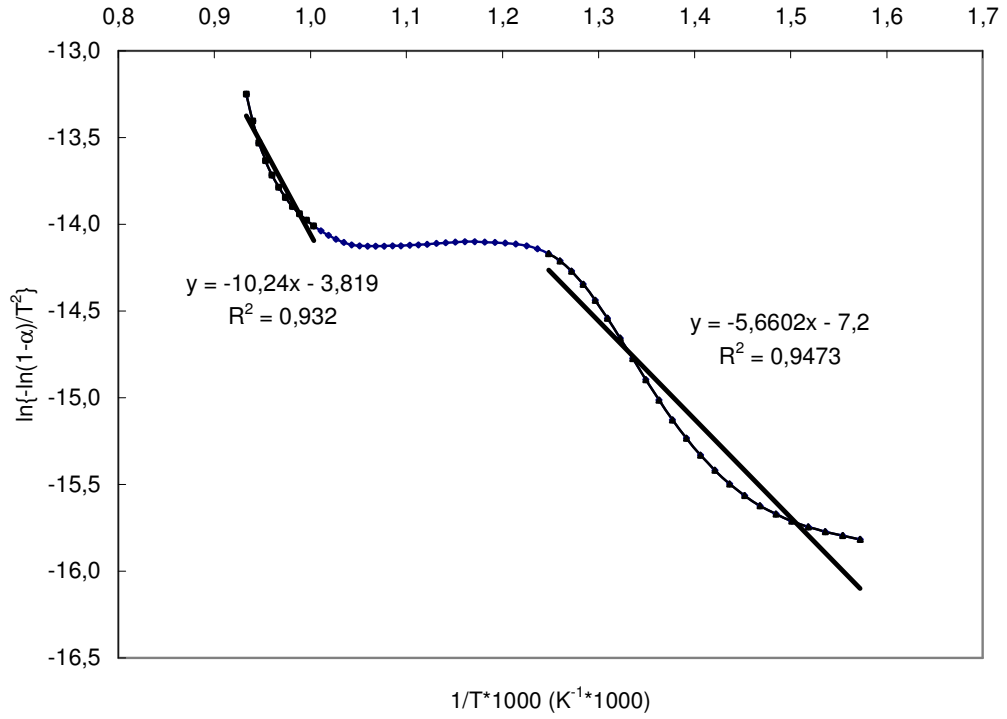
Şekil 8.69. Avgamasya asfaltinin 30°C/dk ısıtma hızında Coats-Redfern eğrisi



Şekil 8.70. -1000+850 µm boyutunun 30°C/dk ısıtma hızında Coats-Redfern eğrisi



Şekil 8.71. -212+150  $\mu\text{m}$  boyutunun 30°C/dk ısıtma hızında Coats-Redfern eğrisi



Şekil 8.72. -45+38  $\mu\text{m}$  boyutunun 30°C/dk ısıtma hızında Coats-Redfern eğrisi

Asfaltit örneklerinin Coats-Redfern kinetik modeline göre reaksiyon derecesi  $n=1$  kabul edilerek hesaplanmış olan aktivasyon enerjileri Çizelge 8.4’de verilmiştir.

Çizelge 8.4. Farklı ısıtma hızlarında farklı tane boyutlarının Coats-Redfern kinetik modeline göre aktivasyon enerjileri

Isıtma Hızı	Aktivasyon Enerjisi E (kJ/mol)	
5C°/dk	2.Bölge	3.Bölge
Besleme	54.00	55.97
-1000+850 $\mu\text{m}$	62.27	19.73
-212+150 $\mu\text{m}$	61.97	55.27
-45+38 $\mu\text{m}$	53.66	90.52
10C°/dk	2.Bölge	3.Bölge
Besleme	42.35	44.49
-1000+850 $\mu\text{m}$	60.09	36.64
-212+150 $\mu\text{m}$	65.22	52.37
-45+38 $\mu\text{m}$	55.05	99.10
15C°/dk	2.Bölge	3.Bölge
Besleme	51.75	41.60
-1000+850 $\mu\text{m}$	70.05	41.47
-212+150 $\mu\text{m}$	64.61	47.09
-45+38 $\mu\text{m}$	54.86	99.34
20C°/dk	2.Bölge	3.Bölge
Besleme	47,06	58.02
-1000+850 $\mu\text{m}$	72.90	47.12
-212+150 $\mu\text{m}$	58.94	48.94
-45+38 $\mu\text{m}$	55.92	81.09
30C°/dk	2.Bölge	3.Bölge
Besleme	63.03	50.30
-1000+850 $\mu\text{m}$	72.55	33.79
-212+150 $\mu\text{m}$	74.64	57.33
-45+38 $\mu\text{m}$	47.06	85.14

Şekil 8.53-8.72' de verilen Coats-Redfern eğrilerinin lineer regresyon analizine göre, korelasyon katsayısı değerleri ( $R^2$ ), 2. reaksiyon bölgesi için 0.9129-0.9881 aralığında ve 3. reaksiyon bölgesi için ise 0.9119-0.9601 aralığındadır.

Çizelge 8.4 incelendiğinde aktivasyon enerjisinin en düşük ve en yüksek değerlerinin, 2. reaksiyon bölgesinde 42.35-74.64 kJ/mol ve 3. reaksiyon bölgesinde ise 19.73-99.34 kJ/mol aralığında hesaplandığı görülmektedir.

2. ve 3. reaksiyon bölgeleri için Coats-Redfern kinetik modeli kullanılarak hesaplanmış olan aktivasyon enerjisi değerleri, Arrhenius kinetik modeline göre hesaplanan değerlerden daha düşük çıkmıştır.

En yüksek aktivasyon enerjileri, 2. reaksiyon bölgesi için 30°C/dk ısıtma hızında, -212+150 µm boyut fraksiyonunda ve 3. reaksiyon bölgesi için ise 15°C/dk ısıtma hızında, -45+38 µm boyut fraksiyonunda hesaplanmıştır.

2. reaksiyon bölgesinde 5°C/dk, 15°C/dk ve 20°C/dk ısıtma hızlarında, tane boyutu arttıkça aktivasyon enerjileri de artmıştır. Ahmad ve Williams'da (1998) [38] çalışmalarında benzer sonuçları bulmuşlardır.

3. reaksiyon bölgesinde ise tüm ısıtma hızlarında, tane boyutu küçüldükçe aktivasyon enerjileri artmıştır.

## 9. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında Şırnak asfaltitinin piroliz özellikleri ve bazı parametrelerin bu özellikler üzerindeki etkileri, termal analiz yöntemleri olan DTA ve TGA metotlarıyla araştırılmış, aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

Asfaltit besleme örneği ve bu örnekten elde edilen 1000+850 µm, -212+150 µm ve -45+38 µm boyut fraksiyonlarının DTA eğrilerinde benzer eğimler elde edilmiştir. Bütün örneklerde öncelikle nem kaybının ortaya çıktığı (100-110°C) bir bölge, daha sonra yaklaşık 720°C'ye kadar uçucu çıkışının gerçekleştiği ikinci bölge ve son olarak örneklerin içerdikleri mineral maddelerin bozunduğu (720-780°C) bölge görülmüştür. Bu son bölge, tane boyu küçüldükçe DTA eğrilerinde daha belirgin bir hale gelmiştir.

Aynı örneklerin TGA deneyleri de gerçekleştirilmiş olup, öncelikle tane boyunun etkisi araştırılmıştır. TGA deney sonuçlarına göre hem asfaltit besleme örneğinde hem de bu örneğin farklı boyut fraksiyonlarında, 90-130°C aralığında nem kaybına bağlı olarak ortaya çıkan birinci reaksiyon bölgesi, 350-550°C aralığında katran oluşumu ve uçucu çıkışına bağlı olarak ortaya çıkan ikinci reaksiyon bölgesi ve 650-800°C aralığında asfaltit içerisinde bulunan mineral maddelerin bozunmasına bağlı olarak ortaya çıkan üçüncü reaksiyon bölgesi tespit edilmiştir.

Örneklerin TG/DTG termogramlarında her üç reaksiyon bölgesinde de pik sıcaklıkları üzerinde tane boyunun düzenli bir etkisi olmadığı görülmüştür. En yüksek pik sıcaklıkları, birinci reaksiyon bölgesi için -212+150 µm boyut fraksiyonunda, ikinci ve üçüncü reaksiyon bölgeleri için ise -1000+850 µm boyut fraksiyonunda ölçülmüştür.

Örneklerin TG/DTG termogramlarına göre 2. ve 3. reaksiyon bölgelerinde, ısıtma hızının pik sıcaklıklarına etkisine bakıldığında, genel olarak hem asfaltit besleme örneği hem de tane boyut fraksiyonları için, ısıtma hızı arttıkça pik sıcaklıklarının da arttığı görülmüştür. Hemen hemen bütün örnekler için maksimum pik sıcaklıkları, 30°C/dk olan en yüksek ısıtma hızında elde edilmiştir.

Örneklerin kütle kayıp miktarlarının, genelde ısıtma hızından bağımsız olduğu görülmüştür.

Şırnak asfaltiti ve boyut fraksiyonlarının farklı ısıtma hızlarındaki DTG eğrilerinde, 2. ve 3. bölgelere ait piklerin yükseklikleri, büyük çoğunlukla ısıtma hızının artmasına bağlı olarak artmıştır.

Şırnak Avgamasya asfaltit örneklerinin kinetik analizleri, Arrhenius ve Coats-Redfern kinetik modellerine göre ayrı ayrı yapılmıştır. Arrhenius kinetik modeline göre

hesaplanmış olan aktivasyon enerjisi değerleri, 1. reaksiyon bölgesinde 33.63-238.08 kJ/mol, 2. reaksiyon bölgesinde 77.48-160.99 kJ/mol ve 3. reaksiyon bölgesinde ise 79.78-152.81 kJ/mol aralığında hesaplanmıştır.

Coats-Redfern kinetik modeline göre hesaplanmış olan aktivasyon enerjisi değerleri ise, 2. reaksiyon bölgesinde 42.35-74.64 kJ/mol ve 3. reaksiyon bölgesinde 19.73-99.34 kJ/mol aralığında bulunmuştur.

Arrhenius ve Coats-Redfern kinetik modellerine göre hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri karşılaştırıldığında, Arrhenius kinetik modeline göre hesaplanan değerlerin, Coats-Redfern modeline göre hesaplanan değerlerden daha yüksek olduğu görülmüştür.

## KAYNAKLAR

- [1] Karayiğit, A.İ. and Querol, X., Mineralogy and Elemental Contents of the Sırnak Asphaltite Southeast Turkey, *Energy Sources*, 24(2002), 703-713.
- [2] Köksoy, M., *Yakıtlar Jeolojisi*, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, 1985.
- [3] Kural, O. ve Pişkin, S., Asfaltitlerin Değerlendirilmesi ve Konya İlgın Kömürlerinde Katkı Maddesi Olarak Kullanılması, Türkiye 6. Kömür Kongresi, 1988, 261-272.
- [4] Kural, O., *Kömür*, İstanbul, 1991, 89-97.
- [5] Kök, M.V., Bağcı, A.S., Ceylan, E. and Özkılıç, Ö., Combustion Characteristics of Asphaltites, *Energy Sources*, 27(2005), 417-422.
- [6] DPT Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, 2001, 9-58.
- [7] [www.maden.org.tr](http://www.maden.org.tr)
- [8] Orhun, F., Güneydoğu Türkiye'deki Asfaltik Maddelerin Özellikleri, Metamorfoz Dereceleri ve Klasifikasyon Problemleri, Ankara, MTA, 1982.
- [9] Hiçyılmaz, C. and Altun, N.E., Cleaning Possibility of Şırnak Asphaltites Through Flotation, Proceeding of The XXIII International Mineral Processing Congress, Vol.2, İstanbul-Turkey, 3-8 September 2006.
- [10] Tüsiad 1.Enerji Şurası Alt Komisyon Raporu, 1998, s.62.
- [11] Hiçyılmaz, C. and Altun, N.E., Improvements on Combustion Properties of Asphaltite and Correlation of Activation Energies with Combustion Results, *Fuel Processing Technology*, 87(2006), 563-570.
- [12] Elbeyli Yakar, İ., Pyrolysis Kinetics of Asphaltite by Thermal Analysis, *Petroleum Science and Technology* 24(2006), 1233-1242.
- [13] Ünalın, G., Türkiye Enerji Kaynaklarının Genel Değerlendirmesi, *Jeoloji Mühendisliği Dergisi*, 27 (2003), 17-30.
- [14] Ballice, L., Classification of Volatile Products Evolved from Temperature Programmed Pyrolysis of Soma-Lignite and Şırnak-Asphaltite from Turkey, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 63(2002), 267-281.
- [15] T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı, Türkiye Çevre Atlası, ÇED Planlama Genel Müdürlüğü Çevre Envanteri Dairesi Başkanlığı, Madenler ve Mineral Kaynaklar, 2004, 40-43.
- [16] Akkoyunlu, A., Türkiye'de Enerji Kaynakları ve Çevreye Etkileri, Boğaziçi Üniversitesi Seminer Notları, 2005, 1-4.

- [17] Cumming, J.W. and Mclaughlin, J., The Thermogravimetric Behaviour of Coal, *Thermochimica Acta*, 57(1982), 253-272.
- [18] Sevinç, M., Madenler İçin Kimyasal Analiz Yöntemleri, Yurt Madenciliğini Geliştirme Vakfı Yayınları, 1997, 121-131.
- [19] Jenkins, R.G. and Walker,P.L., Analysis of Mineral Matter in Coal, *Analytical Methods for Coal and Coal Products*, Chapter 26, 1996.
- [20] Karatepe, N. and Küçükbayrak, S., Proximate Analysis of Some Turkish Lignites by Thermogravimetry, *Thermochimica Acta*, 213(1993), 147-150.
- [21] Podder, J., Hossain, T. and Manan, Kh.M., An Investigation into the Thermal Behaviour of Bangladeshi Coals, *Thermochimica Acta*, 255(1995), 221-226.
- [22] Warne, S.St.J., Introduction to Thermal Analysis, *Thermal Analysis-Techniques and Applications*, (1992), 1-15.
- [23] Keattch, C.J. and Dollimore, D., An Introduction to Thermogravimetry, 1975, 102-111.
- [24] Flynn, J.H., Thermogravimetric Analysis and Differential Thermal Analysis, Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers, Edt. H.H.G. Jellinek, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, Chapter 12, 1978.
- [25] Vuthaluru, H.B., Investigation into the Pyrolytic Behaviour of Coal Biomass Blends Using Thermogravimetric Analysis, *Bioresource Technology*, 92(2004), 187-195.
- [26] [www.inano.dk](http://www.inano.dk)
- [27] Altun, N.E., Hiçyılmaz, C. and Kök, M.V., Effect of Partical Size and Heating Rate on the Pyrolysis of Silopi Asphaltite, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 67(2003), 369-379.
- [28] [www.pirroliz.com.tr](http://www.pirroliz.com.tr)
- [29] Koyuncuoğlu, A., Kömürün Sıvılaştırılması, Proje Ödevi, YTÜ 2005, 37-39.
- [30] Küçükbayrak, S., Volatile Release Profiles of Some Turkish Lignites, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, (1993), 131-136.
- [31] Janikowski, S.K. and Stenberg, V.I., Thermal Analysis of Coals Using Differential Scanning Calorimetry and Thermogravimetry, *Fuel*, 68(1989), 95-99.
- [32] Haykırı Açma, H., Küçükbayrak, S. and Ökten, G., Thermal Analysis of Different Fossil Fuels, *Fuel Science Technology Intl.*, 11(1993), 1611-1627.
- [33] Morris, R.M., Effect of Particle Size and Temperature on Evolution Rate of Volatiles from Coal, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 27(1993), 97-107.

- [34] Kk, M.V., Use of Thermal Equipment to Evaluate Crude Oils, *Thermochimica Acta*, 214(1993), 315-324.
- [35] Gven, A., Erol, M., amli, A. and Sarıkaya, Y., Investigation of Surface Properties of Asphaltite , *Fuel Processing Technology*, 1994, 211-221.
- [36] Haykırı Açma, H., Ersoy Meriboyu, A. and Küçükbayrak, S., Bazı Trk Linyitlerinin ve Bunlardan Elde Edilen Yarıkokların Yanma Kinetiği, *Türkiye 7.Enerji Kongresi*, 1997, 165-172.
- [37] Kk, M.V., zbaş, E., Karacan, . and Hiçyılmaz, C., Effect of Particle Size on Coal Pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 45(1998), 103-110.
- [38] Ahmad, N. and Williams, P.T., Influence of Particle Grain Size on the Yield and Composition of Products from the Pyrolysis of Oil Shales, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 46(1998), 31-49.
- [39] Ceylan, K., Karaca, H. and nal, Y., Thermogravimetric Analysis of Pretreated Turkish Lignites, *Fuel*, 78(1999), 1109-1116.
- [40] Williams, P.T. and Ahmad, N., Investigation of Oil-Shale Pyrolysis Processing Conditions Using Thermogravimetric Analysis, *Applied Energy*, 66(2000), 369-379.
- [41] Kk, M.V. and Pamir, M.R., Comparative Pyrolysis and Combustion Kinetics of Oil Shales, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 55(2000), 185-194.
- [42] Gldoğan, Y., Evren, V., Durusoy, T. and Bozdemir, T., Effects of Heating Rate and Particle Size on Pyrolysis Kinetics of Mengen Lignite, *Energy Sources*, 23(2001), 337-344.
- [43] Yongkang, L., Liping, C. and Kechang, X., Effects of Coal Structure on Its Pyrolysis Characteristics Under N<sub>2</sub> and Ar Atmosphere, *Energy Sources*, 23(2001), 717-725.
- [44] Gldoğan, Y., Durusoy, T. and Bozdemir, T., Pyrolysis Kinetics of Blends of Mengen Lignite with Denizli Peat, *Energy Sources*, 23(2001), 657-663.
- [45] Gldoğan, Y., Durusoy, T. and Bozdemir, T., Effects of Heating Rate and Particle Size on Pyrolysis Kinetics of Gediz Lignite, *Energy Sources*, 24(2002), 753-760.
- [46] Değirmenci, L. and Durusoy, T., Effect of Heating Rate on Pyrolysis Kinetics of Gynk Oil Shale, *Energy Sources*, 24(2002), 931-936.
- [47] Kk, M.V., An Investigation into the Thermal Behaviour of Coals, *Energy Sources*, 24(2002), 899-905.
- [48] Nazal, J.M., Influence of Heating Rate on the Pyrolysis of Jordan Oil Shale, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 62(2002), 225-238.

- [49] Arenillas, A., Rubiera, F., Pis, J.J., Cuesta, M.J., Iglesias, M.J., Jimenez, A. and Suarez-Ruiz, I., Thermal Behaviour During the Pyrolysis of Low Rank Perhydrous Coals, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 68-69(2003), 371-385.
- [50] Vuthaluru, H.B., Thermal Behaviour of Coal/Biomass Blends During co-Pyrolysis, *Fuel Processing Technology*, 85(2003), 141-155.
- [51] Kk, M.V., Coal Pyrolysis: Thermogravimetric Study and Kinetic Analysis, *Energy Sources*, 25(2003), 1007-1014.
- [52] Sinağ, A., The Influence of Pyrolysis Conditions on the Reactivity of Soma-Işıklar Lignite (Turkey), *Energy Sources*, 26(2004), 127-134.
- [53] Değirmenci, L. and Durusoy, T., Effect of Heting Rate and Particle Size on the Pyrolysis of Gynk Oil Shale, *Energy Sources*, 27(2005), 787-795.
- [54] Vijayakumar, C.T., Vinayagamoorti, S., Fink, J.K. and Sivasamy, P., Characterization of Low Rank Alpine Coals: Thermogravimetric Studies, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 76(2006), 191-197.
- [55] ASTM-D 5142-04, Standard Test Methods for Proximate Analysis of the Analysis Sample of Coal and Coke by Instrumental Procedures.
- [56] Gldoğan, Y., Bozdemir, T. and Durusoy, T., Effect of Heating Rate on Pyrolysis Kinetics of Tunđbilek Lignite, *Energy Sources*, 22(2000), 305-312.
- [57] Berkem, A.R. ve Baykut, S., *Fizikokimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları*, 1980, 743-746.
- [58] Saçak, M., *Kimyasal Kinetik, Gazi Kitabevi*, 2002, 36-49.
- [59] [www.biltek.tubitak.gov.tr](http://www.biltek.tubitak.gov.tr)
- [60] Atkins, P.W., *Fizikokimya, Oxford Universty Press.,Çeviri Editörleri, Yıldız, S., Yılmaz, H. ve Kılıç, E., Fizikokimya, Oxford University Pres*, 1998, 775-777 .
- [61] Uraz, I., Akın, S. and Kök, M.V., On The Estimation of Kinetic Parameters of Organic Matters Using Linearization Methods, *Computers and Geosciences*, 30(2004), 761-766.

## **ÖZGEÇMİŞ**

Aydan AKSOĞAN KORKMAZ, 3 Aralık 1976 yılında Malatya ilinde doğdu. İlkokulu Gazi İlköğretim okulunda, Ortaokulu Atatürk Ortaokulunda ve lise tahsilini Atatürk Kız Lisesinde tamamladı. 1998 yılında İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümünden Maden Mühendisi olarak mezun oldu. Halen, İnönü Üniversitesi Malatya Meslek Yüksekokulu Teknik Programlar Bölümü Maden Programında Öğretim Görevlisi olarak çalışmaktadır.