



Kahramanmaraş Sütçü İmam University

Journal of Engineering Sciences



Geliş Tarihi : 08.08.2022
Kabul Tarihi : 24.08.2022

Received Date : 08.08.2022
Accepted Date : 24.08.2022

TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ İLE FARKLI KÖMÜRLERİN YANMA PROSESİNİN İNCELENMESİ

INVESTIGATION OF COMBUSTION PROCESSES OF DIFFERENT COALS BY TGA ANALYSIS

Jale NAKTİYOK^{1*} (ORCID: 0000-0002-6316-4112)
A. Kadir ÖZER¹ (ORCID: 0000-0002-0487-3680)

^{1,2}Atatürk Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Erzurum, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Jale NAKTİYOK, jalenaktiyok@atauni.edu.tr

ÖZET

Bu çalışmada üç farklı kömürün hava atmosferinde yanma prosesleri termal analiz (TG-DTG/DSC) cihazı ile incelendi. Termogravimetrik analiz deneyleri için 25°C'den 1000°C'ye kadar hava atmosferinde 10°C/dak ısıtma hızında çalışıldı. TG-DTG/DSC verilerinden faydalanarak örneklerin hem ana yanma bölgesi için gerekli olan aktivasyon enerjileri hesaplandı, hem de kendiliğinden ısınma sıcaklıkları belirlendi. Yanma kinetiği için modele bağlı (model fitting) metotlardan olan Ortega metodu uygulandı. Buna göre Elbistan (EK) kömürünün ana yanma bölgesine ait olan aktivasyon enerjisi 69.49 kJ/mol, Tavşanlı (TK) kömürünün 86.77 kJ/mol ve Yusufeli (YK) kömürünün ise 77.34 kJ/mol'dür. TK ve EK linyitlerinin kendiliğinden ısınma sıcaklıklarının oldukça düşük, YK kömürünün ise oldukça yüksek olduğu belirlendi. EK kömürünün düşük karbon, yüksek kül içeriğinden dolayı diğer kömürlere göre daha düşük tutuşma ve yanma sıcaklıklarına sahip iken YK kömürünün yüksek karbon ve düşük kül içeriğinden dolayı yüksek tutuşma ve yanma sıcaklıklarına sahip olduğu anlaşıldı.

Anahtar Kelimeler: Kömür, TG-DTG/DSC, kinetik analiz, Ortega metot, kendiliğinden ısınma

ABSTRACT

In this study, the combustion processes of three different coals in the air atmosphere were examined with a thermal analysis (TG-DTG/DSC) apparatus. For thermogravimetric analysis experiments, it was studied at a heating rate of 10°C/min in an air atmosphere from 25°C to 1000°C. By using the TG-DTG/DSC data, the activation energies required for the main combustion region of the samples were calculated, as well as the self-heating temperatures were determined. Coats-Redfern method, which is one of the model fitting methods, was used for combustion kinetics. Accordingly, the activation energy of the main combustion zone of EK coal is 69.49 kJ/mol, that of TK coal is 86.77 kJ/mol and that of YK coal is 77.34 kJ/mol. It was determined that the self-heating temperatures of TK and EK coals were quite low, while YK coal was quite high. It was understood that EK coal had lower ignition and combustion temperatures than other coals due to its low carbon and high ash content, while YK coal had high ignition and combustion temperatures due to its high carbon and low ash content.

Keywords: Coal, TG-DTG/DSC, kinetics analysis, Ortega method, self-heating

GİRİŞ

Dünyada ve ülkemizde kömür birincil enerji kaynağıdır. Üretilen elektrik enerjisinin % 90'ından fazlası kömürle çalışan elektrik santrallerinde sağlanmaktadır. 826 milyar ton kanıtlanmış rezervli kömürün elli yıl boyunca enerji piyasasına sahip olması beklenmektedir. Petrol ve doğal gazın yüksek fiyatları ve düşük rezervlerinden dolayı kömür zengini ülkelerde bu kaynağa bağlı elektrik enerjisi üretimi ekonomik olarak daha cazip görülmektedir.

Ülkemiz, linyit kaynakları bakımından oldukça zengin bir potansiyele sahiptir. Dünya ölçeğinde Türkiye, linyit rezerv ve üretim miktarına göre orta düzeyde bulunmaktadır. Linyit kömür kaynaklarımızın yaklaşık 19 milyar ton olduğu belirtilmektedir. Genel olarak linyitlerimiz oldukça düşük karbon, yüksek kül ve nem içeriğine sahiptir. Ağırlıklı olarak enerji santrallerinde buhar/elektrik üretimi için kullanılmaktadır (Kömür sektör raporu, 2020).

Yerli linyitlerimizin elektrik üretimi, ısınma ve sanayide kullanımı sadece ekonomik açıdan değil enerji güvenliği açısından da son derece önemlidir. Bu yüzden yerli linyit kaynaklarımızın yanabilirlikleri yani reaktivitelerinin önceden belirlenmesi gerekir (Kök, 2007; Kizgut ve Yılmaz 2004). Termal analiz teknikleri (TG-DTG/DSC) kömürlerin yanma davranışlarının tanımlanmasında, karakteristik özelliklere göre sınıflandırılmasında bizlere önemli kolaylıklar sağlamaktadır.

Kömürlerin yanma davranışlarının anlaşılması için kendiliğinden ısınma, tutuşma, maksimum pik ve sönme sıcaklıklarının belirlenmesi ve kinetik analizinin yapılması gerekmektedir. Kendiliğinden ısınma (Tsh) sıcaklığı oldukça önemli karakteristik özelliklerinden birisidir. Kendiliğinden ısınma (Tsh) veya kendiliğinden yanma prosesi, kömür ya da yanabilen maddelerin sıcaklıklarındaki artıştır. Bu doğal olay, uygun ortamlarda) herhangi bir dış alev, tutuşturucu madde olmadan oksidan (oksijen) ile yakıt (kömür) arasındaki kimyasal reaksiyondan kaynaklanır. Ekzotermik iç reaksiyonlar nedeniyle kömürün sıcaklığı artmaya başlayınca kendi kendine ısınma devam eder ve sıcaklık artışıyla hızlanır. Açığa çıkan ısı, çevredeki ortam tarafından uzaklaştırılmazsa düşük sıcaklık oksidasyonu meydana gelir. Ancak, kendiliğinden ısınma sürecinden geçen kömürün durumunu değiştirmek için herhangi bir şey yapılmazsa biriken ısı açık ateşe neden olur.

Kömürün kendiliğinden yanması ile oluşan kazalara genellikle kömür madenlerinde, kapalı kömür depolarında, hatta kömür nakliye gibi süreçlerde karşılaşılabilmektedir. Bu durum, kömür kaynaklarına doğrudan zarar vererek enerji kayıplarına, çalışanların sağlığını tehdit eden zehirli gazların açığa çıkmasına ve en önemlisi can kaybına neden olmaktadır (Adamski, 2003).

Her kömür aynı oranda kendi kendine ısınmaya meyilli değildir. Çünkü oksidasyon sürecini büyük ölçüde etkileyen kömürlerin yapısal özellikleri buna sebep olmaktadır. Kömürün kendiliğinden ısınma prosesi, çevre koşulları ve kömürün kimyasal ve fiziksel özellikleri gibi pek çok faktöre bağlıdır. Özellikle kömürün olgunlaşma derecesi kendiliğinden ısınmayı etkiler. Düşük ranklı kömürler (liniyit ve alt bitümlü kömür) kendi kendine ısınmaya daha istekli iken, yüksek dereceli kömürler (taş kömürü, antrasit) daha da azdır (Uludag, 2007; Wang vd. 2003). Kömürlerin ranklarına göre belirlenmesi ve sınıflandırılması madencilikte büyük bir önem taşımaktadır (Lakra, 2011).

Literatürde kömürlerin kendiliğinden ısınması sürecini önceden belirlemek ve bunu önleyebilmek için çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Kömürlerin kendiliğinden ısınma ve yanma sıcaklıklarını belirlemek için diferansiyel termal analiz, adyabatik oksidasyon testi, ısıtma sepeti yöntemi, kesişim noktası sıcaklık yöntemi, Olpinski yöntemleri, oksijen tüketimi ölçümü ve gaz analizi gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Yani bu sıcaklığın belirlenmesinde standartlaşmış bir metot ve analiz bulunmamaktadır (Kucuk vd. 2003; Jones, 1999; Chen, 1999).

Fosil yakıtların yanma ve piroliz reaksiyonları ile ilgili termal davranışlarını termal analiz teknikleri (TG-DTG/DSC veya DTA) ile izlemek oldukça kullanışlıdır. Bu teknikte deneyler hızlı, ucuz ve kolay bir şekilde yapılabilmektedir (Kok vd., 2004). Kömür oksidasyonunun oldukça karmaşık doğası nedeniyle, tek bir reaksiyon seçmek ve belirli bir reaksiyonun başlama sıcaklığını doğru bir şekilde belirlemek zordur. DSC analizi, kömürün oksidasyonu sırasında meydana gelen çoklu reaksiyonları ayrıntılı olarak göstermektedir (Mohalik vd., 2009).

Kinetik Analiz

Kinetik analiz; proses hızını sıcaklık, dönüşüm derecesi ve bazen basınç gibi değişkenlere göre parametrelendirmektir. Kinetik analizde en önemli adım, dönüşüm derecesi (α), sıcaklık ve aktivasyon enerjisinin (E) birbirine bağlı olduğunu bilmektir. Kinetik parametreler, termal analiz tekniklerinden elde edilen veriler kullanılarak tanımlanabilmektedir. Böylece çok basamaklı prosesler tanımlanmakta ve reaksiyon mekanizması hakkında bilgi sağlanmaktadır. Termal analiz ile kinetik verilerin tayininde ICTAC (The International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry Kinetics Committee) protokolü gereğince oldukça kolay ve popüler olan metotlar kullanılmaktadır (Maciejewski, 2000; Brown, 2000; Vyazovkin, 2000; Burnham, 2000). Bunlar modele bağlı (model fitting) ve modele bağlı olmayan (model free) metotlardır. Ortega metodu ise modele bağlı metotlardandır (Ortega, 1996). Genellikle kömürlerin yanma ve piroliz sürecinin kinetik analizi için kullanılmaktadır.

Reaksiyon hızı genellikle aşağıdaki Eşitlik (1)'deki gibi ifade edilmektedir.

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (1)$$

α , herhangi bir t süresince reaksiyona giren madde miktarıdır. $f(\alpha)$ reaksiyon mekanizmasına bağlı bir fonksiyon, k reaksiyon hız sabitidir. Arrhenius eşitliğine Eşitlik (2)'ye göre:

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

A, üssel faktör (dak^{-1}), E aktivasyon enerjisi (kJ/mol), R ideal gaz sabiti (J/mol/K) ve T ise sıcaklıktır (K). Eşitlik (3)'de gösterilen β ise izotermal olmayan sistemeler için ısıtma hızıdır.

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (4)$$

Yukarıdaki eşitlikler yeniden düzenlenirse Eşitlik (5) elde edilir.

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (5)$$

Eşitlik (5)'te gösterilen $f(\alpha)$ reaksiyon modelleriyle ilgili bir fonksiyondur. Eşitlik (5)'in çözümü için farklı metotlar kullanılmaktadır. Ortega metodu integral bir metottur ve Eşitlik (6)'daki asimptotik yaklaşım şeklindedir.

$$\ln(g(\alpha)) = \ln\left(\frac{EA}{\beta R}\right) - 5.331 - 1.052\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (6)$$

$g(\alpha)$ ise sıcaklık integrali olarak isimlendirilir. Ortega metoduyla $g(\alpha)$ 'nın belirlenmesinde farklı bozunma reaksiyon modelleri için $\ln(g(\alpha))$ 'ye karşılık $1/T$ grafiğinin eğiminden aktivasyon enerjileri ile hesaplanabilmektedir.

Bu çalışmada amacımız farklı karbon ve kül içeriğine sahip kömürlerin yanma davranışlarını termal analiz tekniklerini kullanarak belirlemektir. Yanma grafiklerinden kömürlerin karakteristik sıcaklıklarının yanında ana yanma bölgesine ait olan aktivasyon enerjileri elde edilecektir. Böylelikle yerli kömür kaynaklarımızın yanma davranışları karşılaştırmalı bir şekilde incelenecektir.

MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada yüksek kül içerikli linyit kömürü Elbistan/Kahramanmaraş (EK), düşük kül içerikli linyit kömürü Tavşanlı/Kütahya (TK), ve bitümlü kömür Yusufeli/Artvin(YK) kullanılmıştır. Numuneler kullanımdan önce hava oksidasyonunu önlemek için havasız torbalarda ve vakumlu desikatörde saklanmaktadır. Örneklerin elementel ve kimyasal analizleri Tablo 1’de gösterilmektedir. Kömürlerin elementel analizleri için LECO CHNS 932 marka cihaz kullanılmıştır. Kimyasal analizler ASTM 5142-04 standartlarına göre yapılmıştır.

Tablo 1. Örneklerin Elementel ve Kimyasal Analizleri

	EK	TK	YK
C (%)	28,45	33,36	40,00
H (%)	3,06	4,48	2,35
N(%)	1,09	1,61	0,35
S (%)	1,36	1,24	3,96
Nem (%)	8,92	2,67	0,62
Kül	38,64	20,25	20,91
Uçucu Madde	38,44	34,44	16,90
Sabit Karbon	14,00	42,64	62,19

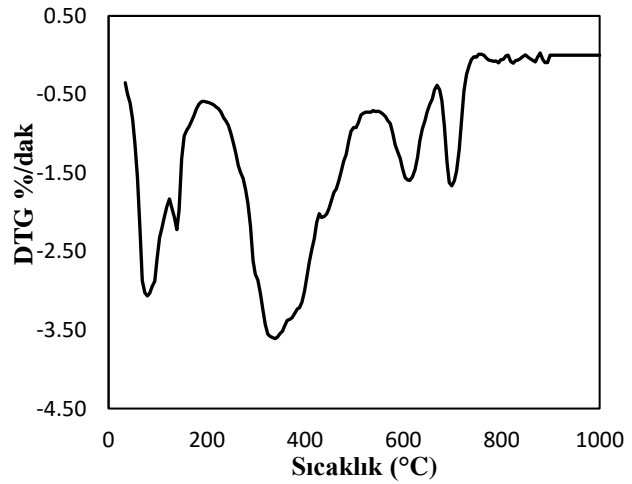
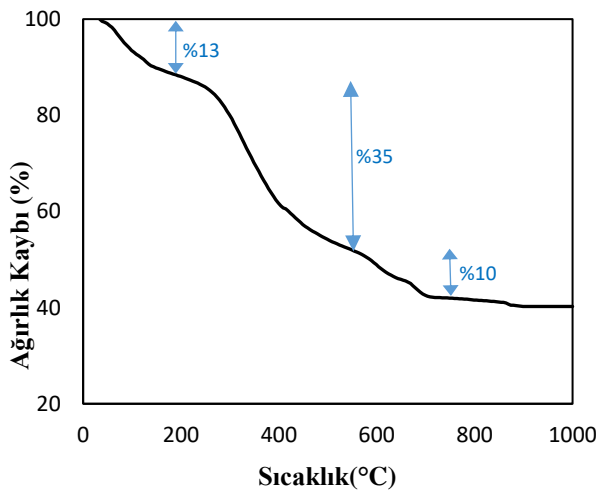
Termal Analiz

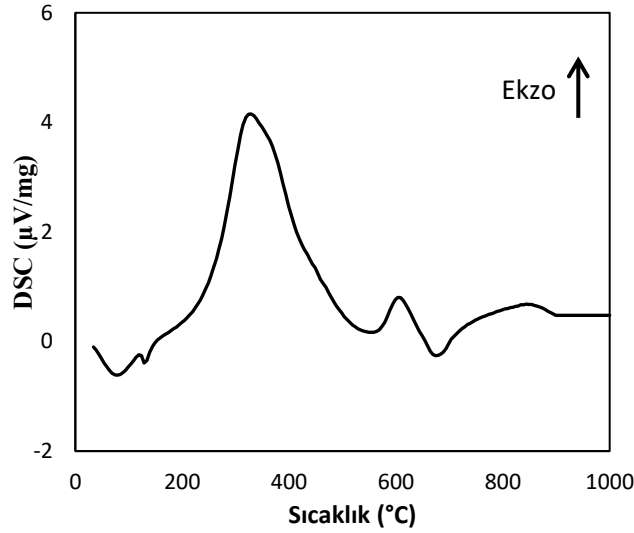
Kömür numunelerinin termogravimetrik analizi, yüksek çözünürlüklü balans sistemlerine sahip NETZSCH STA 409 PC Luxx cihazında gerçekleştirilmiştir. Bu cihaz denge ve sıcaklık kontrol sistemi, 0.001 mg'lık ağırlık kaybını ve 0.1 K'lık sıcaklığı doğru bir şekilde kaydedebilir özelliktedir. Termogravimetrik analiz için bu cihaz, hem TG-DTA hem de TG-DSC konfigürasyonlarının kullanımına izin verebilmektedir. Ayrıca eş zamanlı (simultane) olarak TG-DTA ve TG-DSC analizlerini yapılabilmektedir. Standart referans olarak kalsine α -Al₂O₃ tozu kullanılmaktadır. Deneylerden önce cihazın kalibrasyon ayarları, Netzsch firmasının sağladığı kalibrasyon setleri ile yapılmıştır.

Kendiliğinden ısınma deneyleri için tane boyutu 0,15 mm'nin altında ve yaklaşık olarak 20 mg ağırlığındaki kömür numuneleri TG cihazında platin krozeeye konulmuştur. Oksidasyon davranışlarını belirlemek ve izlemek için TG-DTG/DSC analizleri 10°C/dak ısıtma hızında 25°C'den 800°C'ye kadar hava atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Deneyler 90 mL/dk'lık gaz akış hızında gerçekleştirilmiştir.

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

TG-DTG Analizi

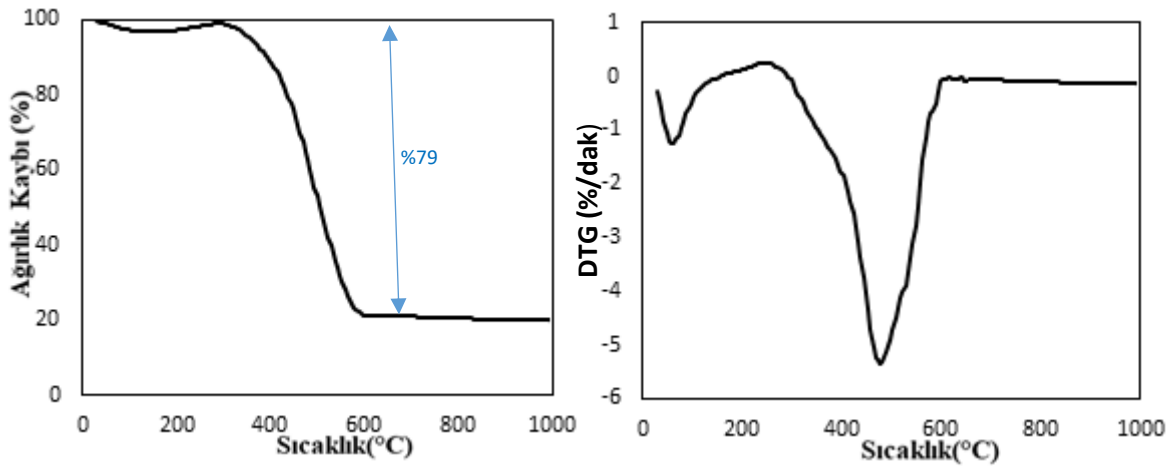


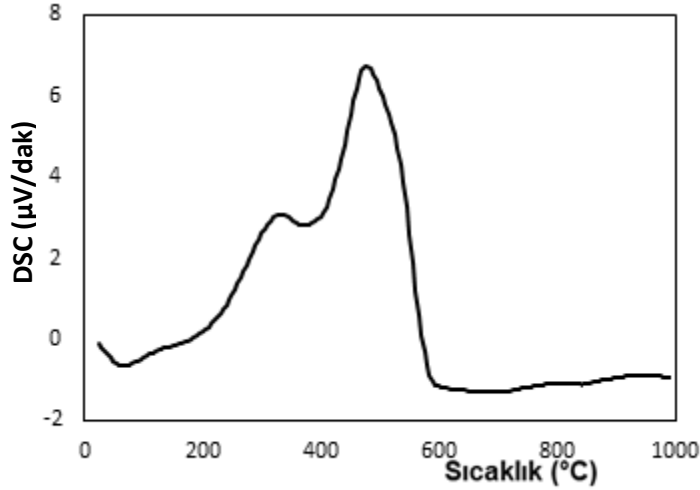


Şekil 1. EK Kömürünün Hava Ortamında TG-DTG/DSC Grafikleri

Şekil 1’de EK kömürünün TG-DTG/DSC profilleri görülmektedir. Grafikler incelendiği zaman belirli sıcaklık aralıklarına sahip üç ana reaksiyon bölgesi görülmektedir. Birinci bölge 200°C'nin altında, ikinci bölge (ana yanma bölgesi) 200°C ile ~520°C arasında, üçüncü bölge ise 520°C ile 750°C arasında değişmektedir. Kütle kaybı, birinci bölgede yaklaşık %13'tür ve kömürdeki kaba nemin salındığını gösterir. 2. bölgede kütle kaybı ~%35'dir ve bu bölgede yanma meydana gelmektedir. Üçüncü bölgede ise kömür içinde mevcut bulunan mineral maddelerin özellikle karbonatlı yapılar bozunmaktadır. Bu bölgede kütle kaybı ise ~%10'dur (Naktiyok, 2018a).

Şekil 2’de ise TK kömürünün TG-DTG/DSC profilleri görülmektedir. Grafikteki ağırlık artışındaki kömür tarafından oksijenin adsorpsiyonunu göstermektedir; yani oksijen ve karbon kömür yüzeyinde reaksiyona girmektedir. Bu durum, (oksijen adsorpsiyonu) kendi kendine ısınma reaksiyonunu gösteren özel bir belirteçtir. Sıcaklık arttıkça kömür ısınmaya devam edecek ve daha sonra tutuşarak yanma olayı başlayacaktır. Karbon-oksijen bileşikleri yüzeyden (kömür) koparak ağırlık azalmaya başlamaktadır.



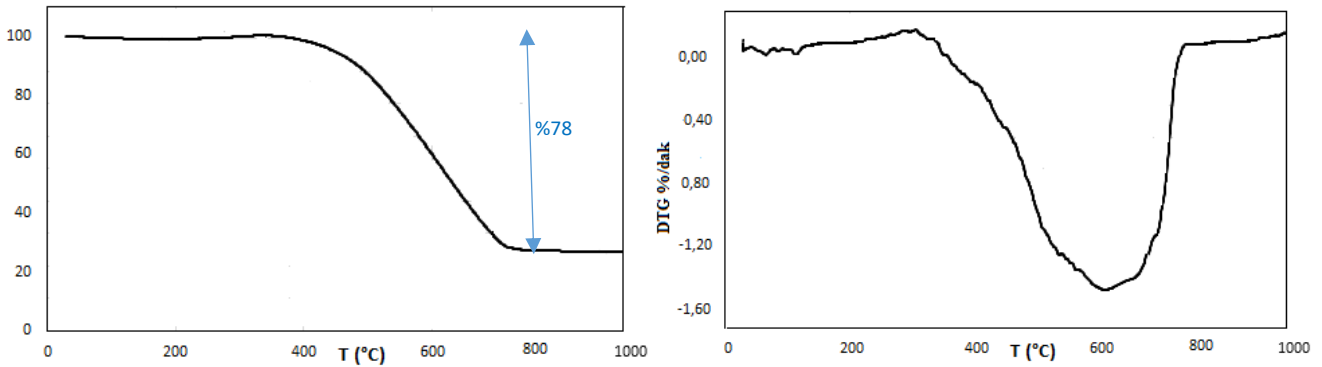


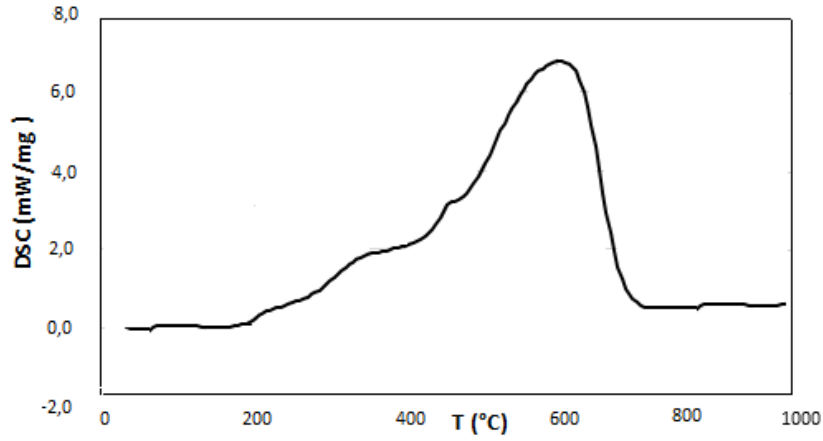
Şekil 2. TK Kömürünün Hava Ortamında TG-DTG/DSC Grafikleri

Bu nokta ise kömürün tutuşma sıcaklığının başladığını göstermektedir. Kritik noktadaki değişiklik DTG grafiğinden daha kolay okunabilir. DTG, sıcaklık veya zamanla ağırlık kaybı oranındaki değişim hızını göstermek için termogravimetrik çizimden (TG) türetilir. Tutuşma sıcaklığı (Tig), DTG eğrisi üzerindeki teğet eğrilerin kesişme noktasından elde edilebilir. DTG eğrisi ile kömürdeki ağırlık artışıyla başlayan kendiliğinden ısınmayı gösteren sıcaklık Tsh, kömürün yanmasının başladığı tutuşma sıcaklığı Tig, maksimum sıcaklık kaybının meydana geldiği tepe noktası Tmax ve yanma prosesinin bittiği ya da ağırlık kaybının sabitlendiği sıcaklık ise Tsönme okunabilmektedir. DTG grafiğinden görülebileceği gibi iki pik noktası mevcuttur. İlk küçük pik kömürdeki başlangıç nemin salındığını, ikinci pik ise ana yanma işlemine ait ağırlık kaybını göstermektedir (Naktiyok, 2018b).

Tmax ve Tig sıcaklıkları en önemli özelliklerdir. Kömürün reaktivite sıralaması, öncelikle maksimum- pik sıcaklığına (Tpeak-max) göre değerlendirilmektedir. Daha düşük pik sıcaklığa sahip kömürler kolayca tutuşabilir ve yanabilir (Marinova vd., 2009). Bu sıcaklığın yüksek değerleri kömürün daha az reaktiviteye sahip olduğunu göstermektedir. Yanma sıcaklığı, kalış süresini ve oksidasyonun tamamlandığını gösterir (Liu vd., 2012; Varol vd., 2010).

Şekil 3'de ise YK kömürünün TG-DTG/DSC grafikleri görülmektedir. Grafikler incelendiği zaman yanma prosesinin YK kömüründe diğer kömürlere göre sağa doğru kaydığı anlaşılmaktadır. YK kömürünün yanma grafiklerinden diğer kömürlere göre daha yüksek Tig, Tmax ve Tb-out değerlerine sahiptir. YK kömürü yüksek ranklı bitümlü bir kömürdür yani yanmaya karşı oldukça isteksizdir. Kömürün yanma süreci oldukça uzun ve yüksek sıcaklıklara doğru kaymaktadır. YK kömürünü ya da yüksek ranklı kömürleri tutuşturmak ve yakmak oldukça zor olacaktır. Fakat yanma süreci kararlı ve uzun sürecektir.





Şekil 3. YK Kömürünün Hava Ortamında TG-DTG/DSC Grafikleri

DTG grafiklerinden belirlenen önemli sıcaklıklar Tablo 2'de gösterilmektedir. Buna göre düşük ranklı olarak nitelendirdiğimiz EK kömürü en düşük yanma sıcaklıklarına sahipken bitümlü kömür olarak nitelendirdiğimiz YK kömürü ise en yüksek yanma sıcaklıklarına sahiptir. Kömürlerin rank dereceleri arttıkça yanmaya karşı dirençleri de artacaktır. Ayrıca kendiliğinden ısınma sıcaklığı da rank derecesi düştükçe değeri düşmektedir. Düşük ranklı kömürlerin kendiliğinden tutuşma riskleri diğer kömürlere göre oldukça fazladır. Uçucu madde içeriği en yüksek olan EK kömürü en kolay tutuşan kömürdür, fakat en çabuk sönen kömürde yine EK kömürüdür. YK kömürü yanmaya karşı ne kadar dirençli davranırsa da tutuşmaya başladıktan sonra en uzun yanma süresine sahip olmuştur. En yüksek sıcaklıkta sönmüştür. Uçucu madde içeriği arttıkça tutuşma sıcaklığının düştüğü ve kömürün oksidasyona karşı daha istekli olduğu görülmektedir (Varol vd., 2010).

Tablo 2. Tsh, Tig, Tmax, ve Tsönme Sıcaklıkları

Kömürler	Tsh (°C)	Tig (°C)	Tmax (°C)	Tsönme (°C)
EK	143	230	334	549
TK	157	377	481	607
YK	192	390	615	750

Düşük Tsh sıcaklığı, kömür stoklarında ve madenciliğinde kendiliğinden yanma için yüksek bir potansiyel riski göstermektedir. EK kömürü ve TK kömürü, düşük ranklı kömürler olması ve düşük Tsh sıcaklıklarına sahip olmaları nedeniyle risk faktörü taşınması beklenmektedir. YK yüksek dereceli bitümlü kömürdür. Yaklaşık 200°C'ye kadar oksidasyondan etkilenmemiştir. Oldukça pasif ve oksidasyona karşı inaktiftir ve TG analizinden kolaylıkla görülebilecek kendiliğinden ısınma eğilimi ile ilgili bir karakter yoktur.

Kinetik Analiz

Kömürlerin ana yanma bölgesine ait kinetik analizi için Ortega metodu kullanılmıştır. Bu metotla 14 farklı model için $g(\alpha)$ değerleri hesaplanmıştır. Analizde en yüksek korelasyon katsayısına (R^2) sahip olan model, yürütücü model olarak kabul edilmiştir. Her bir kömüre ait farklı modellerden elde edilen aktivasyon enerjileri Tablo 3, 4 ve 5'te gösterilmektedir.

Tablo 3. EK Kömürüne ait Bazı Katı Hal Modelleri için Hesaplanan Aktivasyon Enerjileri

Model	Sembol	$g(\alpha)$	E_a (kJ/mol)
<i>Kimyasal Reaksiyon</i>			
Birinci derece	F ₁	$-\ln(1-\alpha)$	48,98
İkinci derece	F ₂	$(1-\alpha)^{-1}-1$	69,49
Üçüncü derece	F ₃	$[(1-\alpha)^{-2}-1]/2$	95,09
<i>Difüzyon</i>			
Tek boyutlu difüzyon	D ₁	α^2	69,12
İki boyutlu difüzyon	D ₂	$\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$	76,93
Ginstling-Brounshtein eşitliği	D ₄	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$	80,24
<i>Fazlar arasındaki sınırlayıcı yüzey reaksiyonu</i>			
Tek boyut	R ₁	α	34,56
İki boyut	R ₂	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	41,03
Üç boyut	R ₃	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	43,51
<i>Çekirdeklenme ve büyüme</i>			
İki boyutlu	A ₂	$(-\ln(1-\alpha))^{1/2}$	24,49
Üç boyutlu	A ₃	$(-\ln(1-\alpha))^{1/3}$	16,33
<i>Üssel çekirdeklenme</i>			
n=2	P ₂	$\alpha^{1/2}$	17,28
n=3	P ₃	$\alpha^{1/3}$	11,52
n=4	P ₄	$\alpha^{1/4}$	8,64

Tablo 4. TK Kömürüne ait Bazı Katı Hal Modelleri için Hesaplanan Aktivasyon Enerjileri

Model	Sembol	$g(\alpha)$	E_a (kJ/mol)
<i>Kimyasal Reaksiyon</i>			
Birinci derece	F ₁	$-\ln(1-\alpha)$	86,77
İkinci derece	F ₂	$(1-\alpha)^{-1}-1$	119,39
Üçüncü derece	F ₃	$[(1-\alpha)^{-2}-1]/2$	159,77
<i>Difüzyon</i>			
Tek boyutlu difüzyon	D ₁	α^2	126,61
İki boyutlu difüzyon	D ₂	$\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$	139,53
Ginstling-Brounshtein eşitliği	D ₄	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$	152,44
<i>Fazlar arasındaki sınırlayıcı yüzey reaksiyonu</i>			
Tek boyut	R ₁	α	63,31
İki boyut	R ₂	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	73,92
Üç boyut	R ₃	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	77,94
<i>Çekirdeklenme ve büyüme</i>			
İki boyutlu	A ₂	$(-\ln(1-\alpha))^{1/2}$	43,38
Üç boyutlu	A ₃	$(-\ln(1-\alpha))^{1/3}$	28,92
<i>Üssel çekirdeklenme</i>			
n=2	P ₂	$\alpha^{1/2}$	31,65
n=3	P ₃	$\alpha^{1/3}$	21,10
n=4	P ₄	$\alpha^{1/4}$	15,83

Tablo 5. YK Kömürüne ait Bazı Katı Hal Modelleri için Hesaplanan Aktivasyon Enerjileri

Model	Sembol	$g(\alpha)$	E_a (kJ/mol)
Kimyasal Reaksiyon			
Birinci derece	F ₁	$-\ln(1-\alpha)$	87,34
İkinci derece	F ₂	$(1-\alpha)^{-1}-1$	107,93
Üçüncü derece	F ₃	$[(1-\alpha)^{-2}-1]/2$	145,86
Difüzyon			
Tek boyutlu difüzyon	D ₁	α^2	111,18
İki boyutlu difüzyon	D ₂	$\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$	123,11
Ginstling-Brounshtein eşitliği	D ₄	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$	128,10
Fazlar arasındaki sınırlayıcı yüzey reaksiyonu			
Tek boyut	R ₁	α	55,59
İki boyut	R ₂	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	65,41
Üç boyut	R ₃	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	69,15
Çekirdeklenme ve büyüme			
İki boyutlu	A ₂	$(-\ln(1-\alpha))^{1/2}$	38,69
Üç boyutlu	A ₃	$(-\ln(1-\alpha))^{1/3}$	25,79
Üssel çekirdeklenme			
n=2	P ₂	$\alpha^{1/2}$	27,79
n=3	P ₃	$\alpha^{1/3}$	18,53
n=4	P ₄	$\alpha^{1/4}$	13,89

Ortega metodunda $\ln(g(\alpha))$ 'ya karşılık $1/T$ 'nin grafiğinden (Eğim* $R/1.052$) değeri bize aktivasyon enerjisini verecektir. Yürütücü model belirlenirken her bir grafiğe ait olan korelasyon katsayılarından (R^2) en yüksek değere sahip olan model belirlenir. Buna göre EK kömürü için yanma prosesi ikinci mertebeden kimyasal reaksiyon kontrollüdür [$F_2:(1-\alpha)^{-1}-1$] ve aktivasyon enerjisi 69.49 kJ/mol' dür. TK kömürünün yanma prosesi birinci mertebeden kimyasal kontrollüdür [$F_1:-\ln(1-\alpha)$], aktivasyon enerjisi ise 86.77 kJ/mol ve YK kömürü için de yanma prosesi birinci mertebeden kimyasal kontrollüdür, aktivasyon enerjisi ise 87.34 kJ/mol' dür.

TARTIŞMA VE SONUÇ

Çalışmamızda üç farklı kömürün yanma prosesi termal analiz cihazları ile belirlenmiş ve kömürler karakterize edilmişlerdir. Her kömüre ait yanma sıcaklıkları, yanma için gerekli aktivasyon enerjileri ve yürütücü (baskın) modeller hesaplanmıştır. EK ve TK kömürleri düşük Tsh sıcaklıklarına sahip olmaları nedeniyle risk faktörü taşıması beklenmektedir. YK yüksek Tsh değerine sahiptir, diğer kömürlere göre oldukça düşük bir riske sahiptir. Yanma prosesine ait kinetik analiz için Ortega metot kullanılmıştır. EK kömürü diğer kömürlere göre yanmaya karşı oldukça aktif olduğu ve aktivasyon enerjisinin ise en düşük değere (69.49 kJ/mol) sahip olduğu görülmüştür. YK kömürünün yanma sıcaklıkları en yüksek değerlere sahiptir. Aktivasyon enerjisi ise 87.34 kJ/mol' dür. TK kömürü ise YK kömürü ile hemen hemen aynı aktivasyon enerjisine sahiptir, ancak yanma sıcaklıkları TK kömürüne göre düşüktür. Elde edilen sonuçlara göre YK kömürü ile çalışan sistemlerde yanma odalarının ve fırınlarının yüksek sıcaklığa dayanıklı malzemeden yapılmış olması gerekmektedir.

KAYNAKLAR

- Adamski SA. (2003). Prevention of spontaneous combustion of backfilled plant waste material. Report No. COL713, *Safety in Mines Research Advisory Committee*, 2003, 1-57. <http://researchspace.csir.co.za/dspace/bitstream/10204/1285/1/COL713.pdf>
- Burnham, A. K. (2000). Computational Aspects of Kinetic Analysis. Part D: The ICTAC Kinetics Project-Multi-Thermal-History Model-Fitting Methods and Their Relation to Isoconversional Methods. *Thermochimica Acta*, 355, 165-170. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00446-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00446-9)
- Chen X. (1999). On basket heating methods for obtaining exothermic reactivity of solid materials: The extent and impact of the departure of the crossing-point temperature from the oven temperature. *Trans IChemE*, 77, 187-192. <https://doi.org/10.1205/095758299530053>

- Jones J. (1999). Recent developments and improvements in test methods for propensity towards spontaneous heating. *Fire and Materials*, 23, 239-243. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1018\(199909/10\)23:5<239::AID-FAM692>3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1018(199909/10)23:5<239::AID-FAM692>3.0.CO;2-F)
- Kucuk A, Kadioglu Y, and Gülaboğlu M.Ş. (2003). Study of spontaneous combustion characteristics of a Turkish lignite: particle size, moisture of coal, humidity of air. *Combustion and Flame*, 133, 255-261. [https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(02\)00553-9](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(02)00553-9)
- Kok MV, Pokol G, Keskin C, Madarasz J and Bagci S. (2004). Combustion Characteristics of Lignite and Oil Shale Samples by Thermal Analysis Techniques. *J Therm Anal Calorim*, 76, 247-254. <https://link.springer.com/content/pdf/10.1023/B:JTAN.0000027823.17643.5b.pdf>
- Kizgut S, Yilmaz S. (2004). Characterization and non-isothermal decomposition kinetics of some Turkish bituminous coals by thermal analysis. *Fuel Process Technol.* 85(2-3), 15, 103-11. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(03\)00111-5](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(03)00111-5)
- Kök MV. (2007). Non-isothermal DSC and TG/DTG analysis of the combustion of Silopi asphaltites. *J Therm Anal Calorim*, 88(3), 663-8. <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/s10973-006-8028-x.pdf>
- Kömür (Linyit) Sektör Raporu, (2020). <https://webim.tki.gov.tr> > file
- Lakra R. (2011). Assesment of spontaneous heating of some Indian coking and non-coking coal. BTech Thesis, Department of Mining Engineering National Institute of Technology, Rourkela- 769008, 1-72. http://ethesis.nitrkl.ac.in/2606/1/RAJDEEP_LAKRA_FINAL_THESIS_PROJECT.pdf
- Liu Z, Quek A, Hoekman SK, Srinivasan MP, Balasubramanian R. (2012). Thermogravimetric investigation of hydrochar-lignite co-combustion. *Bioresource Technology*, 123, 646-652. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.06.063>
- Maciejewski, M. (2000). Computational Aspects of Kinetic Analysis. Part B: The ICTAC Kinetics Project-The Decomposition Kinetics of Calcium Carbonate Revisited, or Some Tips on Survival in the Kinetic Minefield, *Thermochimica Acta*, 355, 145-154. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00444-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00444-5)
- Marinova SP, Gonsalvesh L, Stefanova M, Yperman J, Carleer R, Reggers G, Yürüm Y, Groudeva V, Gadjanov P. (2009). Combustion behaviour of some biodesulphurized coals assessed by TGA/DTA. *Thermochimica Acta*, 497 (1-2), 46-51. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.08.012>
- Mohalik NK, Panigrahi DC, Singh VK. (2009). Application of Thermal Analysis Technique to Assess Proneness of Coal to Spontaneous Heating. *J Thermal Anal Calorim*, 98, 507-519. <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/s10973-009-0305-z.pdf>
- Naktiyok J. (2018a). TG-DSC and TG-FTIR Analysis for the Determination of the Lignite-Combustion Process, 1st International Eurasian Conference on Science, Engineering and Technology (EurasianSciEnTech Ankara, Türkiye, 22-23 Kasım pp.1855-1861.
- Naktiyok J. (2018b). Determination of the Self-Heating Temperature of Coal by Means of TGA Analysis, *Energy & Fuels*, 32 (2), 2299-2305. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02296>
- Ortega, A. (1996). Some successes and failures of the methods based on several experiments. *Thermochimica Acta* 284, 379-87. [http://doi:10.1016/0040-6031\(95\)02766-1](http://doi:10.1016/0040-6031(95)02766-1)
- Uludag S. (2007). A visit to the research on Wits-Ehac index and its relationship to inherent coal properties for Witbank Coalfield. The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 107, 671-679. <https://www.saimm.co.za/Journal/v107n10p671.pdf>
- Wang H, Dlugogorski BZ, Kennedy EM. (2003). Coal oxidation at low temperatures: oxygen consumption, oxidation products, reaction mechanism and kinetic modelling. *Progress in Energy and Combustion Science*, 29, 487-513. [https://doi.org/10.1016/S0360-1285\(03\)00042-X](https://doi.org/10.1016/S0360-1285(03)00042-X).
- Varol M, AT Atımtay, B Bay, Olgun H. (2010). Investigation of co-combustion characteristics of low quality lignite coals and biomass with thermogravimetric analysis. *Thermochimica Acta*, 510, 195-201. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2010.07.014>

Vyazovkin, S. (2000). Computational Aspects of Kinetic Analysis. Part C. The ICTAC Kinetics Project-The Light at the End of the Tunnel? *Thermochimica Acta*, 355, 155-163. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00445-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00445-7)