

# XI. Ulusal Kil Sempozyumu

**3 - 6 EYLÜL 2003**  
**EGE ÜNİVERSİTESİ ATATÜRK KÜLTÜR MERKEZİ**  
**İZMİR**



*XI. Ulusal Kil Sempozyumu;  
Kil Bilimleri Türk Milli Komitesi işbirliğiyle,  
Ege Üniversitesi, Dokuz Eylül Üniversitesi ve İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü  
tarafından Ege Üniversitesi Atatürk Kültür Merkezi'nde düzenlenmiştir.*

# TERMAL ANALİZ YÖNTEMİ İLE KATI FAZ TEPKİME PARAMETRELERİNİN BELİRLENMESİ

## DETERMINE OF SOLID PHASE REACTION PARAMETERS BY THERMAL ANALYSIS

**G. KOYUNDERELİ, M. AK, H. ÇETİŞLİ**

Pamukkale Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, DENİZLİ  
e.posta: [gkoyundereli@pamukkale.edu.tr](mailto:gkoyundereli@pamukkale.edu.tr) , [hctisli@pamukkale.edu.tr](mailto:hctisli@pamukkale.edu.tr)

### ÖZET

Bu çalışmada kalsiyum karbonatın termal bozunma tepkimesi incelenmiştir. Ticari ürün kalsiyum karbonat termal bozunma tepkimesi, sırası ile 6°C/dk, 8°C/dk ve 10°C/dk ısıtma hızlarında ve oda sıcaklığı-1100°C sıcaklık aralığında Shimadzu DTG-60H termal analiz cihazı ile gerçekleştirildi. Her bir ısıtma hızı için termogram grafikleri hazırlandı.

Yayınlanmış çalışma bulguları esas alınarak termal bozunma tepkimesi Ozawa “Ozawa(1970)” Coats Redfern “Diefallah vd. (2001)” ve Freidman “Hu vd. (2002)” tarafından geliştirilen yöntemlere göre değerlendirildi. Bu amaç ile termal analiz cihazı mikroişlemci kayıtlarından bozunma kesri, bozunma sıcaklığı, ısıtma hızı, bozunma kesrinin zamanla değişimi gibi kinetik veriler alındı. Kinetik veriler kullanılarak farklı değişim grafikleri hazırlandı.

Çalışma sonucunda kalsiyum karbonatın termal bozunma tepkimesinin 785-1400K aralığında ve ortalama 1020K pik sıcaklığında gerçekleştiği ve ısıtma hızı ile kısmen değiştiği belirlenmiştir. Termal bozunma tepkime mertebesinin 0,3 , tepkime aktivasyon enerjisinin ise ortalama 181 kJ/mol olduğu belirlenmiştir. Tepkime mertebesi ve aktivasyon enerjisi ısıtma hızından etkilenmekte olup kullanılan yöntemle göre sınırlı bir değişme göstermektedir.

**Anahtar Sözcükler :** Aktivasyon enerjisi; kalsiyum karbonat; kinetik; termal analiz

### ABSTRACT

Thermal decomposition of calcium carbonate was carried out in this study. Thermal decomposition of commercial product calcium carbonate was realized at the heating rates

of 6°C/dk, 8°C/dk, 10°C/dk respectively and at the interval of room temperature-1100°C by using Shimadzu DTG-60H thermal analysis apparatus.

Thermal decomposition reaction was followed by methods which they evaluated by Ozawa “Ozawa(1970)” Coats Redfern “Diefallah vd. (2001)” and Freidman “Hu vd. (2002)” . So that kinetic datas as decomposition fraction and temperature, heating rate and change rate of decomposition fraction with time etc. were taken from termal analysis appratus PC. Different change graphs were prepared with kinetic data.

As a result of this study the temperature range for decomposition of calcium carbonate found as 785-1400K and the avarage peak temperaure as 1020K. Datas change with heating rates partially. The degree of thermal decomposition reaction was determined as 0,3 and activation energy was determined as 181 kJ/mol. Reaction degree and activation energy are effected by heating rate and they how limited transformation to these methods

**Key words :** Activation energy; calcium carbonate; chemical kinetics; thermal analysis

## GİRİŞ

Kontrol altında tutulan sıcaklık programı ile sistem veya sistem bileşeni maddenin seçilen bir fiziksel özelliğindeki değişimin sıcaklığın fonksiyonu olarak kaydedildiği analiz işlemleri **Termal Analiz** kavramı ile tanımlanmaktadır.“Wunderlich (1990), Wendland (1986)” Bir düzineden daha fazla olan termal analiz tekniklerinden yaygın kullanılan bazıları aşağıda tanımlanmaktadır.

*Termogravimetri(TG).* Kontrol edilen atmosferdeki örnek madde kütleindeki değişimin zamanla doğrusal artan sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak kaydedilmesi işlemidir. Artan sıcaklığa bağlı olarak örnek madde kütleinin değişmesine neden olan fiziksel veya kimyasal değişimin meydana geldiği tüm olaylar bu yöntem ile incelenebilmektedir. Bu amaçla kullanılan cihaz; duyarlı analitik terazi, sıcaklık kontrol ünitesi fırın, inert veya reaktif gaz atmosferi temin eden sistem ve mikroişlemci ünitelerinden oluşmaktadır. Bazı cihazlar termogravimetri ile elde edilen kütle veya kütle kesrinin zamana veya sıcaklığa karşı değişim grafiği termogram eğrisi türev termogramını hazırlama imkanını da vermektedir ki bu işlem Diferansiyel Termogravimetri (DTG) olarak tanımlanmaktadır.

*Diferansiyel Termal Analiz(DTA).* Örnek ve referans maddede doğrusal sıcaklık artışı sağlamak üzere kontrollü sıcaklık programı uygulanmasında örnek ve referans madde arasındaki  $\Delta T$  sıcaklık farkının sıcaklığın fonksiyonu olarak kaydedilmesi işlemidir. Artan sıcaklığa bağlı olarak örnek madde yapısında değişmeye neden olan tüm fiziksel veya kimyasal olaylar bu yöntem ile incelenebilmektedir. Programlanan sıcaklık aralığında referans maddede hiçbir değişme meydana gelmemesi gerekmektedir.

*Diferansiyel Taramalı Kalorimetri(DSC).* Örnek ve referans maddede doğrusal sıcaklık artışı sağlamak üzere kontrollü sıcaklık programı uygulanmasında örnek ve referans maddede gerçekleşen ısı akışı farkından kaynaklanan enerji farkının sıcaklığın fonksiyonu olarak kaydedilmesi işlemidir. Diferansiyel termal analiz yönteminde sıcaklık farkı, diferansiyel taramalı kalorimetride ise enerji farkı kaydedilmektedir. Programlanan sıcaklık aralığında numune maddesinde enerji değişmesine neden olan tüm fiziksel ve kimyasal olaylar bu yöntem ile incelenebilmektedir.

## Uygulama Yöntemleri

Katıların termal değişimleri; ısı transferi, kütle transferi, adsorpsiyon-desorpsiyon, fiziksel veya kimyasal olay gibi biri diğerinden farklı birden fazla sayıda mekanizmayı içermeleri sebebi ile karmaşık olaylardır. Belirtilen olay ve mekanizmalar da; ısıtma hızı, fırın atmosferi, sistemdeki örnek ağırlığı, parçacık boyutu, ısı geçirgenliği gibi işlevsel parametrelerden etkilenmektedirler. Belirtilen nedenlerle olayı genel bir eşitlikle tanımlamak ve olay mekanizmasını aydınlatmak oldukça zordur. Termal olay kinetik parametrelerinin belirlenmesinde yukarıda tanımlanan termoanalitik yöntemler yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada termogravimetriyi esas alan Ozawa “Ozawa (1970), Andričić (2002)” ve Coats Redfern “Diefallah vd. (2001)” yöntemi ile diferansiyel termogravimetriyi esas alan Freidman “Hu vd. (2002)” yöntemi esas alınarak kalsiyum karbonatın termal bozunma tepkimesi incelenmiştir.

Katı maddelerin termal tepkime hızı  $\alpha$  dönüşüm kesri cinsinden aşağıdaki bağıntı tanımlanabilmektedir.

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = k \cdot f(\alpha) \quad 1$$

Bağıntıda yer alan dönüşüm kütle kesri  $\alpha$ ;  $w_0$  örneğin olay başlangıcındaki,  $w_t$  olayın  $t$  anındaki,  $w_f$  ise olay sonundaki kütlesi olmak üzere aşağıdaki bağıntı ile,

$$\alpha = \frac{w_0 - w_t}{w_0 - w_f} \quad 2$$

Sıcaklığın fonksiyonu olan termal tepkime hız sabiti  $k$  Arhenius eşitliği ile,

$$k = A \cdot e^{-E/RT} \quad 3$$

ve sıcaklıktan bağımsız olan  $f(\alpha)$  ise aşağıda verilen bağıntı ile tanımlanır.

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad 4$$

3 ve 4 denklemleri 1 nolu denklemde yerine konulması ile aşağıdaki denklem elde edilir.

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = A \cdot e^{-E/RT} \cdot (1 - \alpha)^n \quad 5$$

Termal analiz yapılan örnekte lineer sıcaklık artışı sağlamak için programlanan ısıtma hızı

$$\beta = \frac{\partial T}{\partial t} \quad 6$$

bağıntısının düzenlenmesi ile elde edilen  $\partial t = [\partial T / \beta]$  eşitliğinin 5 denkleminde yerine konulması sonucu

$$\frac{\partial \alpha}{\partial T} \cdot \beta = A \cdot e^{-E/RT} \cdot (1 - \alpha)^n \quad 7$$

bağıntısı elde edilir ve aşağıdaki gibi düzenlenir.

$$\frac{\partial \alpha}{(1 - \alpha)^n} = \frac{A}{\beta} \cdot e^{-E/RT} \cdot \partial T \quad 8$$

Termal tepkime başlangıç  $T_0$  ve herhangi bir andaki  $T$  sıcaklığı için kütle dönüşüm kesri değerleri sırası ile 0 ve  $\alpha$  integral sınır aralığı için 8 eşitliği integrasyonu için

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{\partial \alpha}{(1 - \alpha)^n} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-E/RT} \cdot dT = \phi \quad 9$$

bağıntısı yazılır. Son bağıntının sağ tarafındaki integrasyon Doyle tarafından  $p(E/RT)$  fonksiyonu ile aşağıda verildiği gibi tanımlanmıştır. “Yağan (1998)”

$$\frac{E}{R} \cdot p(E/RT) = \int_0^T e^{-E/RT} dT \quad 10$$

Bir termal tepkimede seçilen aynı  $\alpha$  dönüşüm kesri değeri farklı  $\beta$  ısıtma hızında farklı T tepkime sıcaklığında gerçekleşmektedir. 9 eşitliğindeki sol taraf  $g(\alpha)$  fonksiyonu ısıtma hızından, dolayısıyla sıcaklık değişiminden bağımsız olup aynı  $\alpha$  dönüşüm kesri için tek bir sayısal değere sahip olup integrasyonun sağ tarafı için aşağıdaki eşitlik yazılabilir.

$$\frac{AE}{\beta_1 \cdot R} \cdot p\left(\frac{E}{RT_1}\right) = \frac{AE}{\beta_2 \cdot R} \cdot p\left(\frac{E}{RT_2}\right) \dots \dots \dots = \frac{AE}{\beta_\infty \cdot R} \cdot p\left(\frac{E}{RT_\infty}\right) \quad 11$$

Denklemden yer alan A, E, R'nin sabit değerlere sahip olduğu dikkate alınarak aşağıdaki logaritmik bağıntı düzenlenir.

$$\ln \frac{AE}{R} - \ln \beta_1 + \ln p\left(\frac{E}{RT_1}\right) = \dots = \ln \frac{AE}{R} - \ln \beta_\infty + \ln p\left(\frac{E}{RT_\infty}\right) \quad 12$$

$E/RT > 20$  olması durumunda  $\ln[p(E/RT)]$  için aşağıdaki açılım yazılabilmektedir. “Yağan (1998)”

$$\ln[p(E/RT)] = -5,3305 - 1,05178(E/RT) \quad 13$$

13 denklemi 12 denklemine yerine konur ve gerekli düzenleme yapıldığında aşağıdaki bağıntı elde edilir.

$$-\ln \beta_1 - 1,05178 \frac{E}{RT_1} = \ln \beta_2 - 1,05178 \frac{E}{RT_2} = \dots = \ln \beta_\infty - 1,05178 \frac{E}{RT_\infty} \quad 14$$

Ozawa “Ozawa (1970), Andričić (2002)” tarafından geliştirilen ve birçok araştırmacı tarafından kullanılan son bağıntıya göre bir termal dönüşüm tepkimesi için farklı  $\beta$  ısıtma hızlarında termogram eğrileri alınır. Mikroişlemci yardımı ile farklı  $\beta$  ısıtma hızında aynı  $\alpha$  dönüşüm kesrinin gerçekleştiği tepkime sıcaklığı T belirlenir. Belirlenen veriler esas alınarak 14 denkleme göre  $1/T$  değişimine karşı  $\ln \beta$  değişim değerleri grafiği hazırlanır. Elde edilen doğrusal değişim grafiği eğimi  $-1,05178 E/RT$  olup tepkime aktivasyon enerjisi hesaplanmaktadır.

9. denklem sağ tarafı integrasyonu için  $u=(E/RT)$  değişken değiştirilerek ve integral sınır aralığını buna göre alarak aşağıdaki gibi düzenlenmektedir.

$$\int_u^\infty e^{-Uu-b} du \cong 1 - be^{-u} \sum_{n=0}^\infty \frac{(-1)^n b^n}{u^{n+1}} \quad 15$$

Bağıntının  $n \neq 1$  hali için integrasyon sonucu

$$\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{1 - n} = \frac{ART^2}{\beta E} \left[ 1 - 2 \frac{RT}{E} \right] e^{-E/RT} \quad 16$$

ve aşağıdaki gibi logaritmik olarak düzenlenmektedir.

$$\ln \frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{(1 - n)T^2} = \ln \frac{AR}{\beta E} \left[ 1 - 2 \frac{RT}{E} \right] - \frac{E}{RT} \quad 17$$

$n=1$  için son bağıntı aşağıdaki gibi düzenlenmektedir.

$$\ln \frac{[-\ln(1 - \alpha)]}{T^2} = \ln \frac{AR}{\beta E} \left[ 1 - 2 \frac{RT}{E} \right] - \frac{E}{RT} \quad 18$$

Coats Redfern “Diefallah vd. (2001)” yöntemine göre  $\beta$  ısıtma hızı için termal dönüşüm tepkimesi termogramı alınır, mikroişlemci yardımı ile  $\alpha$  dönüşüm kesirlerinin gerçekleştiği

T tepkime sıcaklıkları belirlenir. Termal dönüşüm tepkime mertebesi 1 (18.denklem) ve 1'den farklı değerleri (17.denklem) için 1/T değişimine karşı ilgili logaritmik bağıntı sol taraf terim değerleri hesaplanır ve değişim grafikleri hazırlanır. Regrasyon analiz sonuçları kullanılarak en uygun tepkime mertebesi ve bu mertebe için tepkime aktivasyon enerjisi hesaplanır.

Diferansiyel termogravimetriyi esas alan Freidman "Hu vd. (2002)" yöntemine göre  $(1-\alpha)^n = f(\alpha)$  fonksiyonu esas alınarak 5 denklemi aşağıdaki logaritmik bağıntı halinde düzenlenmektedir.

$$\ln \frac{\partial \alpha}{\partial t} = \ln Af(\alpha) - \frac{E}{RT} \quad 19$$

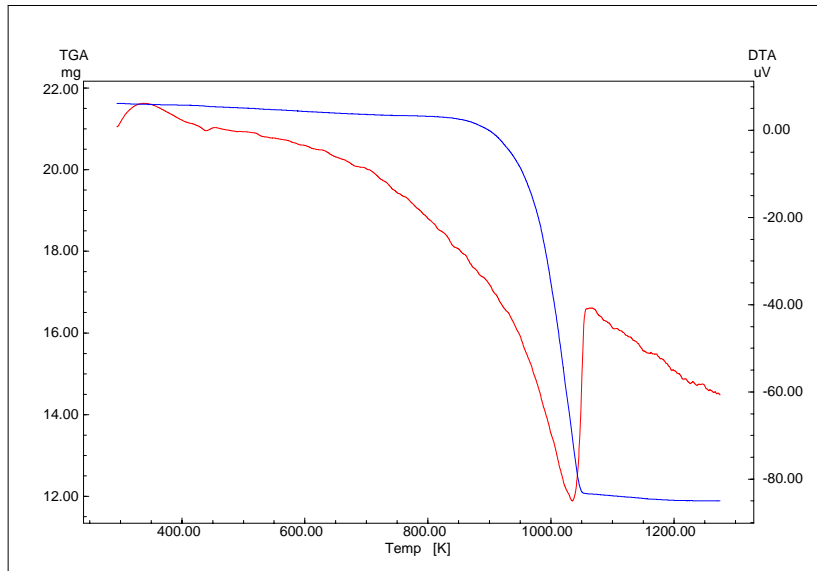
Bu bağıntıya göre termal dönüşüm tepkimesinin  $\beta$  ısıtma hızı için türev termogramı hazırlanır, mikroişlemci yardımı ile seçilen  $\alpha$  dönüşüm kesrinin gerçekleştiği T tepkime sıcaklığı,  $[\partial\alpha/\partial t]$  değişim değerleri hesaplanır ve 1/T değişim değerlerine karşı  $\ln[\partial\alpha/\partial t]$  değişim grafiği hazırlanır. Regrasyon analizi uygun olan değişim grafiği eğiminden E tepkime aktivasyon enerjisi ve ordinatı kesim değeri  $[\ln A.f(\alpha)]$  hesaplanır. Hesaplanan ortalama aktivasyon enerjisi, seçilen  $\alpha$  dönüşüm kesrinin gerçekleştiği T tepkime sıcaklığı ve  $[\partial\alpha/\partial t]$  değişim değeri kullanılarak 19 denklemden  $[\ln A.f(\alpha)]$  değeri hesaplanır.

$$\ln[A.f(\alpha)] = \ln A + n \cdot \ln(1-\alpha) \quad 20$$

açılımı gereği seçilen ve hesaplanan değerler kullanılarak  $\ln(1-\alpha)$  değişim değerlerine karşı  $\ln[A.f(\alpha)]$  değişim grafiği hazırlanır ve regrasyon analiz sonucu dikkate alınarak n tepkime mertebesi hesaplanır.

## YÖNTEM

Termal dönüşüm tepkime kinetik parametrelerinin belirlenmesinde literatür uygulamalarını test etmek, yöntemler arasında korelasyon sağlamak, mevcut termal analiz cihazını kullanım uzmanlığını geliştirmek ve diğer termal dönüşüm tepkime çalışmalarına esas oluşturmak üzere bu çalışmada kalsiyum karbonatın termal bozunma tepkimesi model olarak seçilmiştir. Kullanılan termal analiz cihazı Shimadzu DTG-60H olup ticari ürün kalsiyum karbonatın termal bozunma tepkimesi sırası ile 6°C/dk, 8°C/dk ve 10°C/dk ısıtma hızlarında oda sıcaklığı-1100°C aralığında gerçekleştirilmiş ve Şekil-1. de örneği görülen termogram grafikleri alınmıştır.



Şekil 1. Kalsiyum karbonatın 10°C/dk ısıtma hızı için termal bozunma tepkime termogramı

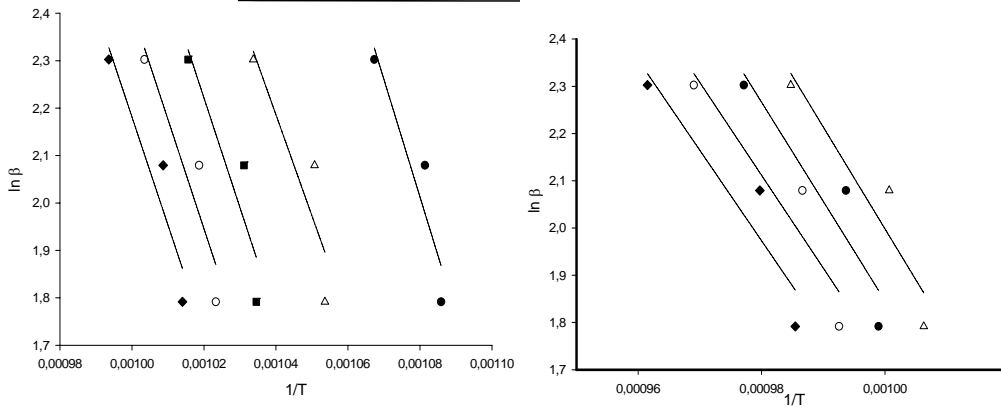
## BULGULAR VE TARTIŞMA

Kalsiyum karbonatın termal bozunma tepkimesi için teorik kütle kaybı %44 olup 6°C/dk, 8°C/dk ve 10°C/dk ısıtma hızları için deneysel kütle kayıpları sırası ile %44.43, %44.01 ve %43.60 olarak gerçekleşmiştir. İlgili ısıtma hızları için termal bozunmanın gerçekleştiği sıcaklıklar (DTA pik sıcaklığı) sırası ile 1009,4K, 1016,8K ve 1035,1K kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık aralıkları ise sırası ile 785-1130,8K, 785-1267,9K ve 785-1372,7K olarak belirlenmiştir.

Termal analiz cihazı mikroişlemcisi kayıtlarından her bir  $\beta$  ısıtma hızı için  $\alpha$  bozunma kesrinde 0,05 artış olacak şekilde farklı  $\alpha$  değerlerinin gerçekleştiği T tepkime sıcaklığı değerleri okutuldu. Okunan değerlerin bazıları Tablo 1. de verilmiştir. 14 denklemi esas alınarak ve Tablo 1. deki değerler kullanılarak Şekil 2. de verilen sabit bir  $\alpha$  bozunma kesri değeri için  $1/T$  değişim değerlerine karşılık  $\ln \beta$  değişim grafikleri hazırlanmış ve bu grafiklerden yararlanarak hesaplanan aktivasyon enerji değerleri Tablo 2. de verilmiştir.

**Tablo 1.** Termal bozunma kesri değerinin  $\beta$  ısıtma hızı ve TK tepkime sıcaklığına bağlı değişimi

$\alpha$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
$\beta=6^\circ\text{C/dk}$	920,9	949,1	966,6	977,2	986,2	993,8	1001,0	1007,5	1015,8
$\beta=8^\circ\text{C/dk}$	924,8	951,7	969,8	981,9	991,4	997,3	1006,4	1013,6	1020,7
$\beta=10^\circ\text{C/dk}$	939,9	967,3	984,7	996,5	1006,5	1016,5	1023,4	1032,0	1040,0



- $\alpha = 0,10$        $\Delta \alpha = 0,20$        $\alpha = 0,30$        $\Delta \alpha = 0,60$       •  $\alpha = 0,70$
- o  $\alpha = 0,40$        $\blacklozenge \alpha = 0,50$       o  $\alpha = 0,80$        $\blacklozenge \alpha = 0,90$

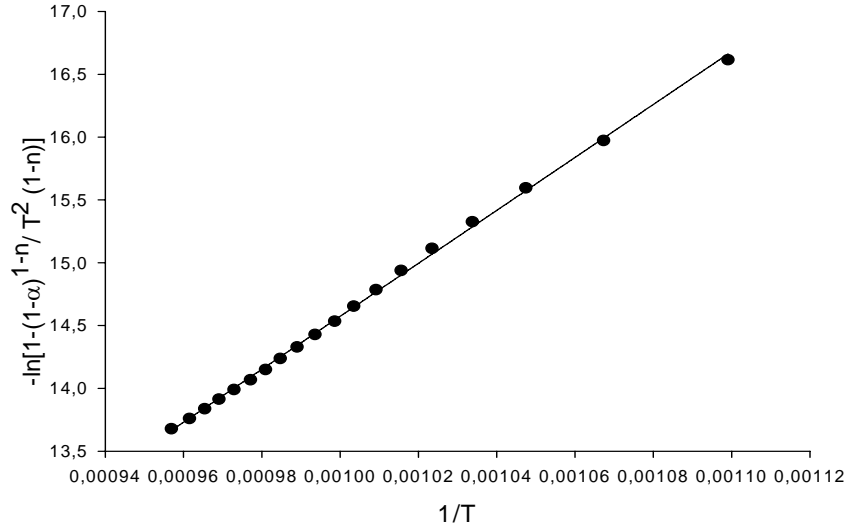
**Şekil 2.** Denklem 14 esas alınarak hazırlanan değişim grafikleri

**Tablo 2.** Ozawa yöntemine göre kalsiyum karbonatın termal bozunma tepkimesi aktivasyon enerjisi değerleri (\* ortalama değer hesaplanmasında dikkate alınmamıştır)

$\alpha$	0,1*	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8*	0,9*	Orta.
E kJ/mol	195,6	168,4	182,7	182	180,1	170,4	166,2	155,2	151,3	174,8
$R^2$	0,874	0,801	0,830	0,869	0,885	0,887	0,847	0,881	0,873	

Önceki paragrafta açıklandığı gibi mevcut termal analiz cihazı mikroişlemcisi kayıtlarından elde edilen veriler Coats Redfern "Diefallah vd. (2001)" tarafından geliştirilen yaklaşıma göre de değerlendirildi. Bu amaç ile  $\beta$  ısıtma hızı için termal dönüşüm tepkimesi termogram grafiğinden  $\alpha$  dönüşüm kesirlerinin gerçekleştiği T tepkime sıcaklıkları belirlendi. Termal dönüşüm tepkime mertebesi 1 (18.denklem) ve 1'den farklı

değerleri (17.denkleme) için, bilgisayar paket programı kullanılarak  $1/T$  değişimine karşı ilgili logaritmik bağıntı sol taraf terim değerleri hesaplandı ve örneği Şekil 3. de verilen değişim grafikleri çizildi. Farklı ısıtma hızlarında seçilen bazı tepkime mertebeleri için bulunan regresyon analiz ve tepkime aktivasyon enerjisi büyüklükleri Tablo 3. de verilmiştir.



Şekil 3. 10°C/dk ısıtma hızında tepkime mertebesi 0,3 için 17. denkleme göre çizilen değişim grafiği

Tablo 3. Kalsiyum karbonatın termal bozunma tepkimesi için Coats Redfen yöntemi göre belirlenen kinetik büyüklükler

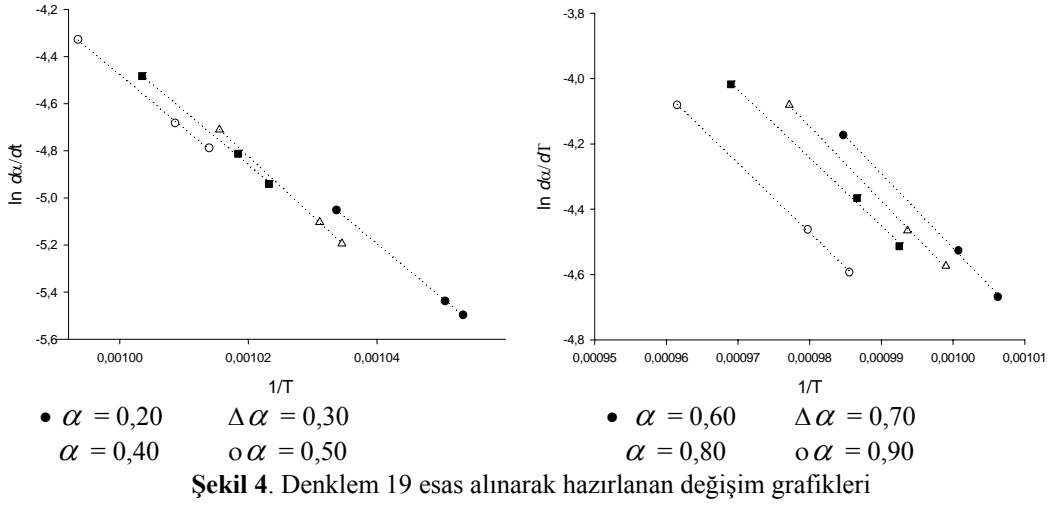
Isıtma hızı	6°C/dk				8°C/dk				10°C/dk			
Mertebe, n	0,3	0,5	0,7	1	0,3	0,5	0,7	1	0,3	0,5	0,7	1
R <sup>2</sup>	<b>0,997</b>	0,993	0,987	0,973	<b>0,999</b>	0,996	0,924	0,976	<b>0,999</b>	0,997	0,991	0,982
E kJ/mol	<b>184,3</b>	195,9	208,5	229,3	<b>181,3</b>	192,7	209,4	225,8	<b>175,3</b>	186,5	199,4	218,2

Farklı ısıtma hızlarında kalsiyum karbonatın termal bozunma termogramları kullanılarak termal analiz cihazı mikroişlemcisi yardımı ile diferansiyel termogravimetri türev termogramları hazırlandı. Freidman “Hu vd. (2002)” tarafından geliştirilen 19 denklemini test etmek üzere  $\beta$  ısıtma hızında seçilen  $\alpha$  bozunma kesri için tepkime sıcaklığı ve  $\ln[\partial\alpha/\partial t]$  değerleri hesaplandı (Tablo 4.), Şekil 4. de örneği verilen  $1/T$  değişim değerlerine karşı  $\ln[\partial\alpha/\partial t]$  değişim grafikleri hazırlandı. Değişim grafiği eğiminden hesaplanan tepkime aktivasyon enerjisi değerleri Tablo 5. de verilmiştir.

Tablo 4. Termal bozunma değişkenleri ve türev termogramından belirlenen büyüklükler

$\beta$	$\alpha$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
6°C/dk	TK	920,9	949,2	966,6	977,2	986,2	993,7	1001,0	1007,5	1014,7
	$\ln[\partial\alpha/\partial t]$	-5,4967	-5,1939	-4,9406	-4,7879	-4,6681	-4,5735	-4,5135	-4,593	-4,756
8°C/dk	TK	924,8	951,8	969,8	981,9	991,5	999,3	1006,4	1013,6	1020,7
	$\ln[\partial\alpha/\partial t]$	-5,4375	-5,1027	-4,8129	-4,6821	-4,5263	-4,465	-4,3662	-4,5931	-4,6274
10°C/dk	TK	937,0	967,3	984,7	996,6	1006,5	1015,6	1023,4	1031,9	1040,0
	$\ln[\partial\alpha/\partial t]$	-5,0154	-4,7105	-4,4829	-4,3275	-4,173	-4,0841	-4,0174	-4,0804	-4,2831

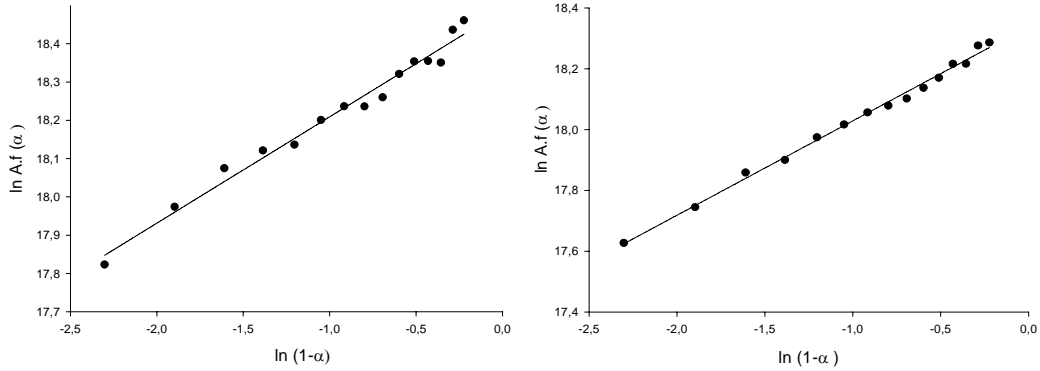




**Tablo 5.** Freidman yöntemine göre kalsiyum karbonatın termal bozunma tepkimesi aktivasyon enerjileri

$\alpha$	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	Ortalama
E kJ/mol	188,6	209,8	190,5	189,2	189,1	189,1	173	176,5	187,7
$R^2$	0,999	0,999	0,999	0,999	0,998	0,999	0,997	0,999	

Hesaplanan ortalama aktivasyon enerjisi, seçilen  $\alpha$  dönüşüm kesrinin gerçekleştiği T tepkime sıcaklığı ve  $[\partial\alpha/\partial t]$  değişim değeri kullanılarak 19 denklemden  $[\ln A.f(\alpha)]$  değeri hesaplandı. 20 denklemler ile daha önce de ifade edilen;  $\ln[A.f(\alpha)] = \ln A + n.\ln(1-\alpha)$  açılımı için seçilen ve hesaplanan değerler kullanılarak Şekil 5. de örneği verilen  $\ln(1-\alpha)$  değişim değerlerine karşı  $\ln[A.f(\alpha)]$  değişim grafikleri hazırlandı. Değişim grafiğinin eğiminden hesaplanan tepkime mertebesi, regresyon analizi değerleri de dikkate alınarak Tablo 6. da verilmiştir.



**Şekil 5.** 8°C/dk ve 10°C/dk ısıtma hızları için 20. denkleme göre çizilen değişim grafikleri

**Tablo 6.** Freidman Yöntemi'ne göre farklı ısıtma hızları için bulunan tepkime mertebesi değerleri

$\beta$	6	8	10
$n$	0,29	0,28	0,31
$R^2$	0,978	0,98	0,994

## SONUÇ

Kalsiyum karbonatın termal bozunma tepkimesi Ozawa, Coats Redfern ve Freidman yöntemleri ile incelenmiş, Coats Redfern ve Freidman yöntemi ile belirlenen tepkime mertebesi aynı olup 0,3 dür. Üç yöntem ile belirlenen ortalama tepkime aktivasyon enerjisi değerleri sırası ile 174,8 kJ/mol, 180,3 kJ/mol ve 187,7 kJ/mol olup biri diğeri ile oldukça uyumlu değerlerdir. Kinetik büyüklükler sınırlı da olsa programlanan ısıtma hızı büyüklüğünden etkilenmektedir. Bulunan değerler diğere çalışmacı sonuçları “Sharp and Wendworth (1969)” ile uyumlu olup termal dönüşüm tepkime kinetik incelemesinde her üç yönteminde kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

## KAYNAKLAR

- Andričić,B., Kovačić,T., Ivka, K., 2002. “Kinetic analysis of poly(vinyl-chloride) in poly (vinyl-chloride) /methyl methacrylate-butadiene-styrene blends.2. Nonisothermal degradation.”, Polymer Degradation and Stability., 79, 265-270
- Diefallah, El-H.M., Mousa, M.A., El-Bellihi, A., El-MossalamyE, -H., El-Sayed, G.A., Gabal, M.A., 2001. “Thermal decomposition of iron(II)oxalate-magnesium oxalate mixtures.”, Journal of Analytical and applied Pyrolysis., 62, 205-214
- Hu, H., Chen, Q., Yin Z., Zhang, P., Zou ,J., Che, H., 2002. “Study on the kinetics of thermal decomposition of mechanically activated pyrites.”, Thermochia Acta., 6910, 1-5
- Ozawa, T., 1970. “Kinetic analysis of derivative curves in termal analysis.”, J. Thermal Analysis., 2, 301-324
- Sharp,J.H. and Wentworth, A., 1969. “Kinetic analysis of thermogravimetric data.”, Analytical Chem., 41, 14, 2060-2062
- Wendland W. WM., 1986. Thermal Analysis, 3. Baskı, JohnWiley&Sons, New York.
- Wunderlich, B. 1990. Thermal Analysis, Academic pres, Inc., 1. Baskı, New York
- Yağan İ.A., 1998. Poli (akrilik asit-stiren oksit) polimerinin termal bozunma kinetiği parametrelerinin termogravimetri tekniği ile incelenmesi (Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi)