



**T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI**

**ENDÜSTRİYEL ATIKLARIN KOPİROLİZİNİN TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ
YÖNTEMİYLE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FATMA ERDOĞAN

DANIŞMAN: Doç. Dr. KORKUT AÇIKALIN

**YALOVA
OCAK 2024**



T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ BİLİM DALI

ENDÜSTRİYEL ATIKLARIN KOPİROLİZİNİN TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ
YÖNTEMİYLE İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FATMA ERDOĞAN
218107010

DANIŞMAN: Doç. Dr. KORKUT AÇIKALIN

YALOVA
OCAK 2024

ETİK BEYAN

Yalova Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kuralları'na uygun olarak hazırladığım “ENDÜSTRİYEL ATIKLARIN KOPİROLİZİNİN TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ YÖNTEMİYLE İNCELENMESİ” başlıklı bu tez çalışmada; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu bildirir, aksinin tespiti halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi taahhüt ve beyan ederim.

İmza

FATMA ERDOĞAN



ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca benden yardımlarını esirgemeyen, akademik anlamda bana her zaman destek olan ve doğru yolu gösteren sayın danışman hocam Doç. Dr. Korkut AÇIKALIN'a teşekkür ederim. Her zaman yanımda oldukları ve benden desteklerini hiçbir zaman esirgemedikleri için aileme teşekkür ederim.

Bu tez çalışması desteklenmesine olanak sağlayan Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinasyon Birimine (Proje No: 2022/YL/0012) teşekkür ederim.

Ocak – 2024

Fatma ERDOĞAN



İÇİNDEKİLER

<u>ETİK BEYAN</u>	i
<u>ÖNSÖZ</u>	ii
<u>İÇİNDEKİLER</u>	iii
<u>SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ</u>	vi
<u>TABLolar LİSTESİ</u>	vii
<u>SEKİLLER LİSTESİ</u>	xi
<u>ÖZET</u>	xv
<u>ABSTRACT</u>	xvi
<u>1. GİRİŞ</u>	1
<u>2. GENEL BİLGİLER</u>	3
<u>2.1. Enerji</u>	3
<u>2.1.1. Dünyada enerji durumu</u>	3
<u>2.1.2. Türkiye’de enerji durumu</u>	5
<u>2.2. Biyokütlenin Tanımı</u>	6
<u>2.2.1. Biyokütlenin yapısı</u>	7
<u>2.2.2. Biyokütle kaynakları</u>	8
<u>2.3. Biyokütlenin Enerji Kaynağı Olarak Kullanımı</u>	9
<u>2.3.1. Biyokütlenin enerji kaynağı olarak kullanımının avantajları</u>	10
<u>2.3.2. Biyokütlenin enerji kaynağı olarak kullanımının dezavantajları</u>	11
<u>2.3.3. Dünya’da biyokütle potansiyeli</u>	11
<u>2.3.4. Türkiye’de biyokütle potansiyeli</u>	13
<u>2.4. Bezelye Kabukları</u>	15
<u>2.5. Domates Atıkları</u>	17
<u>2.5.1. Dünya domates ekim alanı, üretim ve verimi</u>	17
<u>2.5.2. Türkiye domates ekim alanı, üretim ve verimi</u>	20
<u>2.6. Kopyroliz ve Piroлиз Tanım</u>	22
<u>2.6.1. Kopyrolizi etkileyen faktörler</u>	23
<u>2.6.2. TGA yöntemi</u>	23
<u>3. MALZEME ve METHOT</u>	25
<u>3.1. Kullanılan Atık Malzemeler</u>	25
<u>3.2. Numunelerin Hazırlanması</u>	25
<u>3.3. Fizikokimyasal Karakterizasyon</u>	25
<u>3.4. Isıl Değer</u>	25
<u>3.5. Elementel Analiz</u>	25

3.6. Kısa Analiz	25
3.7. Termogravimetrik Analiz (TGA)	26
3.8. Sinerjik Etki	26
3.9. Pirolizin Kinetiği	26
3.9.1. Flynn-Wall-Ozawa (FWO) yöntemi	28
3.9.2. Starink yöntemi	28
3.9.3. Friedman yöntemi	29
4. BULGULAR	30
4.1. Kısa, Elementel ve Isıl Değer Analizlerinin Değerlendirilmesi	30
4.2. Bezelye Kabuğunun (B100) TGA Bulguları	31
4.2.1. 5°C/dk ısıtma hızı için	31
4.2.2. 10°C/dk ısıtma hızı için	35
4.2.3. 20°C /dk ısıtma hızı için	38
4.3. Bezelye Kabuğu (B100) Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması	41
4.3.1. Friedman yöntemi	41
4.3.2. Starink yöntemi	44
4.3.3. FWO yöntemi	47
4.4. Domates Atığının (D100) TGA Bulguları	50
4.4.1. 5°C/dk ısıtma hızı için	50
4.4.2. 10°C/dk ısıtma hızı için	54
4.4.3. 20°C/dk ısıtma hızı için	57
4.5. Domates Atığının (D100) Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması	60
4.5.1. Friedman yöntemi	60
4.5.2. Starink yöntemi	63
4.5.3. FWO yöntemi	66
4.6. Bezelye Kabuğu-Domates Atığı (%25-%75 ağı.) (B25D75) Karışımının TGA Bulguları	69
4.6.1. 5°C/dk ısıtma hızı için	69
4.6.2. 10°C/dk ısıtma hızı için	73
4.6.3. 20°C/dk ısıtma hızı için	76
4.7. Bezelye Kabuğu-Domates atığı (%25-%75 ağı.) (B25D75) Karışımının Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması	79
4.7.1. Friedman yöntemi	79
4.7.2. Starink yöntemi	82
4.7.3. FWO yöntemi	85

<u>4.8. Bezelye Kabuğu-Domates atığı (%50-%50 ağı.) (B50D50) Karışımının TGA Bulguları</u>	88
<u>4.8.1. 5°C/dk Isıtma hızı için</u>	88
<u>4.8.2. 10°C/dk ısıtma hızı için</u>	92
<u>4.8.3. 20°C/dk ısıtma hızı için</u>	95
<u>4.9. Bezelye Kabuğu-Domates Atığı (%50-%50 ağı.) (B50D50) Karışımının Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması</u>	98
<u>4.9.1. Friedman yöntemi</u>	98
<u>4.9.2. Starink yöntemi</u>	101
<u>4.9.3. FWO yöntemi</u>	104
<u>4.10. Bezelye Kabuğu-Domates Atığı (%75-%25 ağı.) (B75D25) Karışımının TGA Bulguları</u>	107
<u>4.10.1. 5°C /dk ısıtma hızı için</u>	107
<u>4.10.2. 10°C/dk ısıtma hızı için</u>	111
<u>4.10.3. 20°C/dk ısıtma hızı için</u>	114
<u>4.11. Bezelye Kabuğu-Domates Atığı (%75-%25 ağı.) (B75D25) Karışımının Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması</u>	117
<u>4.11.1. Friedman yöntemi</u>	117
<u>4.11.2. Starink yöntemi</u>	120
<u>4.11.3. FWO yöntemi</u>	123
<u>4.12. Aktivasyon Enerjilerine Etki Eden Etmenler</u>	126
<u>4.13. Isıtma Hızının ve Karışım Oranlarının Etkileri</u>	127
<u>4.14. Kopyoliz Karışım Oranlarının Pirofiz Davranışı (Karakteristiğı) Üzerinde Etkisi..</u>	131
<u>4.15. Sinerjik Etkinin İncelenmesi</u>	132
<u>5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER</u>	133
<u>KAYNAKLAR</u>	135
<u>ÖZGEÇMİŞ</u>	141

SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ

SİMGELER

A	: Ön üssel faktör
α	: Biyokütle dönüşüm derecesi
β	: Isıtma hızı (°C/dk)
Ea	: Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
m	: Kütle (g)
ΔW	: Sinerjik etkinin derecesi
R	: Gaz sabiti (J/K.mol)
R^2	: Korelasyon katsayısı
T	: Sıcaklık (°C)

KISALTMALAR

B	: Bezelye Kabuğu (Kurutulmuş)
BEPA	: Biyokütle Enerjisi Potansiyel Atlası
°C	: Santigrat Derece (Isı Değeri)
(C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	: Lingoselülozik maddelerinin çoğunun ana maddesi
C ₉ H ₁₀ (OCH ₃) _{0,9-1,7}	: Lignin
C ₉ H ₁₀	: Alpha-Metil stiren
D	: Domates Kabuğu (Kurutulmuş)
DTG	: Diferansiyel Termogravimetrik
EC	: Avrupa Komisyonu (European Commision)
FAO	: Gıda ve Tarım Örgütü (Food and Agriculture Organization)
FWO	: Flynn-Wall-Ozawa
GW	: Gigawatt
GWh	: Gigawatt saat
G.T.İ.P	: Gümrük Tarife İstatistiki Pozisyon numarası
H	: Hidrojen
HEFA	: Hidro İşlem Görmüş Bitkisel Yağlar ve Yağ Asitleri (Hydroprocessed Esters and Fatty Acids)
HVO	: Hidro İşlem Görmüş Bitkisel Yağlar (Hydrotreated Vegetable Oil)
ITC	: Uluslararası Ticaret Merkezi (International Trade Centre)
KW	: Kilo Watt
MTEP	: Milyon Ton Eşdeğer Petrol
MW	: Mega Watt
N	: Azot
O	: Oksijen
OECD	: Ekonomik Kalkınma ve İş Birliği Örgütü (Organisation for Economic Co-operation and Development)
T	: Sıcaklık
TEP	: Ton Eşdeğer Petrol
TG	: Termogravimetrik
TGA	: Termogravimetrik Analiz
TÜİK	: Türkiye İstatistik Kurumu
TW	: Terawatt
TWh	: Terawatt saat

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2. 1. Dünyada Yenilenebilir Enerji Üretim Rakamları (Twh).	12
Tablo 2. 2. Dünya Bezelye Üretimi	16
Tablo 2. 3. Türkiye Cumhuriyeti'nde Bezelyenin Üretim, Ekim ve İthalat Miktarları .	16
Tablo 2. 4. Dünya Domates Ekim Alanı, Üretim Ve Verimi	17
Tablo 2. 5. Dünya Domates Ekim Alanlarında Önemli Ülkeler (Bin Ha)	18
Tablo 2. 6. Dünya Domates Üretiminde Önemli Üretici Ülkeler (Bin Ton)	19
Tablo 2. 7. Türkiye Cumhuriyeti Domates Üretim Verileri	20
Tablo 2. 8. Türkiye Domates Üretiminin İllere Göre Dağılımı (Bin Ton)	21
Tablo 2. 9. Türkiye Sofralık ve Salçalık Domates Ekim Alanları, Üretim Ve Verimi	22
Tablo 4. 1. Bezelye Kabuğu ve Domates Atıklarının Kısa Analiz, Elementel ve Isıl Değer Analiz Sonuçları	30
Tablo 4. 2. B100 Numunesi İçin 5°C/Dk Isıtma Hızında Belirlenen Piroliz Basamakları Ve Bunların Karakteristik Özellikleri	33
Tablo 4. 3. B100 Numunesi İçin 10°C/Dk Isıtma Hızında Belirlenen Piroliz Basamakları Ve Bunların Karakteristik Özellikleri.	37
Tablo 4. 4. B100 Numunesi İçin 20°C/Dk Isıtma Hızında Belirlenen Piroliz Basamakları Ve Bunların Karakteristik Özellikleri	40
Tablo 4. 5. Friedman Yöntemi Kullanılarak B100 Numunesinin 2. Bölge Aktif Piroliz Basamağında Her Bir Dönüşüm Oranı İçin Elde Edilen Doğrusal Regresyon Eşitlikleri, Korelasyon Katsayıları (R^2) ve Ea Değerleri	43
Tablo 4. 6. Friedman Yöntemi Kullanılarak B100 Numunesinin 2. Bölge Aktif Piroliz Basamağında Her Bir Dönüşüm Oranı İçin Elde Edilen Doğrusal Regresyon Eşitlikleri, Korelasyon Katsayıları (R^2) ve Ea Değerleri	44
Tablo 4. 7. Starink Yöntemi Kullanılarak B100 Numunesinin 2. Bölge Aktif Piroliz Basamağında Her Bir Dönüşüm Oranı İçin Elde Edilen Doğrusal Regresyon Eşitlikleri, Korelasyon Katsayıları (R^2) ve Ea Değerleri	46
Tablo 4. 8. Starink Yöntemi Kullanılarak B100 Numunesinin 3. Bölge Aktif Piroliz Basamağında Her Bir Dönüşüm Oranı İçin Elde Edilen Doğrusal Regresyon Eşitlikleri, Korelasyon Katsayıları (R^2) ve Ea Değerleri	47
Tablo 4. 9. FWO Yöntemi Kullanılarak B100 Numunesinin 2. Bölge Aktif Piroliz Basamağında Her Bir Dönüşüm Oranı İçin Elde Edilen Doğrusal Regresyon Eşitlikleri, Korelasyon Katsayıları (R^2) ve Ea Değerleri	49
Tablo 4. 10. FWO Yöntemi Kullanılarak B100 Numunesinin 3. Bölge Aktif Piroliz Basamağında Her Bir Dönüşüm Oranı İçin Elde Edilen Doğrusal Regresyon Eşitlikleri, Korelasyon Katsayıları (R^2) ve Ea Değerleri	50
Tablo 4. 11. D100 Numunesi İçin 5°C/Dk Isıtma Hızında Belirlenen Piroliz Basamakları Ve Bunların Karakteristik Özellikleri.	52

<u>Tablo 4. 12. D100 Numunesi İçin 10°C/Dk Isıtma Hızında Belirlenen Piroliz Basamakları Ve Bunların Karakteristik Özellikleri</u>	55
<u>Tablo 4. 13. D100 Numunesi İçin 20°C/Dk Isıtma Hızında Belirlenen Piroliz Basamakları Ve Bunların Karakteristik Özellikleri</u>	58
<u>Tablo 4. 14. Friedman Yöntemi Kullanılarak D100 Numunesinin 2. Bölge Aktif Piroliz Basamağında Her Bir Dönüşüm Oranı İçin Elde Edilen Doğrusal Regresyon Eşitlikleri, Korelasyon Katsayıları (R^2) ve Ea Değerleri</u>	62
<u>Tablo 4. 15. Friedman Yöntemi Kullanılarak D100 Numunesinin 2. Bölge Aktif Piroliz Basamağında Her Bir Dönüşüm Oranı İçin Elde Edilen Doğrusal Regresyon Eşitlikleri, Korelasyon Katsayıları (R^2) ve Ea Değerleri</u>	63
<u>Tablo 4. 16. Starink Yöntemi Kullanılarak D100 Numunesinin 2. Bölge Aktif Piroliz Basamağında Her Bir Dönüşüm Oranı İçin Elde Edilen Doğrusal Regresyon Eşitlikleri, Korelasyon Katsayıları (R^2) ve Ea Değerleri</u>	65
<u>Tablo 4. 17. Starink Yöntemi Kullanılarak D100 Numunesinin 3. Bölge Aktif Piroliz Basamağında Her Bir Dönüşüm Oranı İçin Elde Edilen Doğrusal Regresyon Eşitlikleri, Korelasyon Katsayıları (R^2) ve Ea Değerleri</u>	66
<u>Tablo 4. 18. FWO Yöntemi Kullanılarak D100 Numunesinin 2. Bölge Aktif Piroliz Basamağında Her Bir Dönüşüm Oranı İçin Elde Edilen Doğrusal Regresyon Eşitlikleri, Korelasyon Katsayıları (R^2) ve Ea Değerleri</u>	68
<u>Tablo 4. 19. FWO Yöntemi Kullanılarak D100 Numunesinin 3. Bölge Aktif Piroliz Basamağında Her Bir Dönüşüm Oranı İçin Elde Edilen Doğrusal Regresyon Eşitlikleri, Korelasyon Katsayıları (R^2) ve Ea Değerleri</u>	69
<u>Tablo 4. 20. B25D75 Numunesi İçin 5°C/Dk Isıtma Hızında Belirlenen Piroliz Basamakları Ve Bunların Karakteristik Özellikleri</u>	71
<u>Tablo 4. 21. B25D75 Numunesi İçin 10°C/Dk Isıtma Hızında Belirlenen Piroliz Basamakları Ve Bunların Karakteristik Özellikleri</u>	74
<u>Tablo 4. 22. B25D75 Numunesi İçin 20°C/Dk Isıtma Hızında Belirlenen Piroliz Basamakları Ve Bunların Karakteristik Özellikleri</u>	78
<u>Tablo 4. 23. Friedman Yöntemi Kullanılarak B25 D75 Numunesinin 2. Bölge Aktif Piroliz Basamağında Her Bir Dönüşüm Oranı İçin Elde Edilen Doğrusal Regresyon Eşitlikleri, Korelasyon Katsayıları (R^2) ve Ea Değerleri</u>	81
<u>Tablo 4. 24. Friedman Yöntemi Kullanılarak B25 D75 Numunesinin 3. Bölge Aktif Piroliz Basamağında Her Bir Dönüşüm Oranı İçin Elde Edilen Doğrusal Regresyon Eşitlikleri, Korelasyon Katsayıları (R^2) ve Ea Değerleri</u>	82
<u>Tablo 4. 25. Starink Yöntemi Kullanılarak B25 D75 Numunesinin 2. Bölge Aktif Piroliz Basamağında Her Bir Dönüşüm Oranı İçin Elde Edilen Doğrusal Regresyon Eşitlikleri, Korelasyon Katsayıları (R^2) ve Ea Değerleri</u>	84
<u>Tablo 4. 26. Starink Yöntemi Kullanılarak B25 D75 Numunesinin 3. Bölge Aktif Piroliz Basamağında Her Bir Dönüşüm Oranı İçin Elde Edilen Doğrusal Regresyon Eşitlikleri, Korelasyon Katsayıları (R^2) ve Ea Değerleri</u>	85
<u>Tablo 4. 27. FWO Yöntemi Kullanılarak B25 D75 Numunesinin 2. Bölge Aktif Piroliz Basamağında Her Bir Dönüşüm Oranı İçin Elde Edilen Doğrusal Regresyon Eşitlikleri, Korelasyon Katsayıları (R^2) ve Ea Değerleri</u>	87

<u>Tablo 4. 28. FWO Yöntemi Kullanılarak B25 D75 Numunesinin 3. Bölge Aktif Piroliz Basamağında Her Bir Dönüşüm Oranı İçin Elde Edilen Doğrusal Regresyon Eşitlikleri, Korelasyon Katsayıları (R^2) ve Ea Değerleri.</u>	88
<u>Tablo 4. 29. B50D50 Numunesi İçin 5°C/Dk Isıtma Hızında Belirlenen Piroliz Basamakları ve Bunların Karakteristik Özellikleri.</u>	90
<u>Tablo 4. 30. B50D50 Numunesi İçin 10°C/Dk Isıtma Hızında Belirlenen Piroliz Basamakları Ve Bunların Karakteristik Özellikleri</u>	93
<u>Tablo 4. 31. B50D50 Numunesi İçin 20°C/Dk Isıtma Hızında Belirlenen Piroliz Basamakları Ve Bunların Karakteristik Özellikleri</u>	96
<u>Tablo 4. 32. Friedman Yöntemi Kullanılarak B50 D50 Numunesinin 2. Bölge Aktif Piroliz Basamağında Her Bir Dönüşüm Oranı İçin Elde Edilen Doğrusal Regresyon Eşitlikleri, Korelasyon Katsayıları (R^2) ve Ea Değerleri</u>	100
<u>Tablo 4. 33. Friedman Yöntemi Kullanılarak B50 D50 Numunesinin 3. Bölge Aktif Piroliz Basamağında Her Bir Dönüşüm Oranı İçin Elde Edilen Doğrusal Regresyon Eşitlikleri, Korelasyon Katsayıları (R^2) ve Ea Değerleri</u>	101
<u>Tablo 4. 34. Starink Yöntemi Kullanılarak B50d50 Numunesinin 2. Bölge Aktif Piroliz Basamağında Her Bir Dönüşüm Oranı İçin Elde Edilen Doğrusal Regresyon Eşitlikleri, Korelasyon Katsayıları (R^2) ve Ea Değerleri</u>	103
<u>Tablo 4. 35. Starink Yöntemi Kullanılarak B50d50 Numunesinin 3. Bölge Aktif Piroliz Basamağında Her Bir Dönüşüm Oranı İçin Elde Edilen Doğrusal Regresyon Eşitlikleri, Korelasyon Katsayıları (R^2) ve Ea Değerleri</u>	104
<u>Tablo 4. 36. FWO Yöntemi Kullanılarak B50 D50 Numunesinin 2. Bölge Aktif Piroliz Basamağında Her Bir Dönüşüm Oranı İçin Elde Edilen Doğrusal Regresyon Eşitlikleri, Korelasyon Katsayıları (R^2) ve Ea Değerleri</u>	106
<u>Tablo 4. 37. FWO Yöntemi Kullanılarak B50 50 Numunesinin 3. Bölge Aktif Piroliz Basamağında Her Bir Dönüşüm Oranı İçin Elde Edilen Doğrusal Regresyon Eşitlikleri, Korelasyon Katsayıları (R^2) ve Ea Değerleri</u>	107
<u>Tablo 4. 38. B75D25 Numunesi İçin 5°C/Dk Isıtma Hızında Belirlenen Piroliz Basamakları Ve Bunların Karakteristik Özellikleri.</u>	109
<u>Tablo 4. 39. B75D25 Numunesi İçin 10°C/Dk Isıtma Hızında Belirlenen Piroliz Basamakları Ve Bunların Karakteristik Özellikleri</u>	112
<u>Tablo 4. 40. B75D25 Numunesi İçin 20°C/Dk Isıtma Hızında Belirlenen Piroliz Basamakları Ve Bunların Karakteristik Özellikleri</u>	115
<u>Tablo 4. 41. Friedman Yöntemi Kullanılarak B75D25 Numunesinin 2. Bölge Aktif Piroliz Basamağında Her Bir Dönüşüm Oranı İçin Elde Edilen Doğrusal Regresyon Eşitlikleri, Korelasyon Katsayıları (R^2) ve Ea Değerleri</u>	119
<u>Tablo 4. 42. Friedman Yöntemi Kullanılarak B75D25 Numunesinin 3. Bölge Aktif Piroliz Basamağında Her Bir Dönüşüm Oranı İçin Elde Edilen Doğrusal Regresyon Eşitlikleri, Korelasyon Katsayıları (R^2) ve Ea Değerleri</u>	120
<u>Tablo 4. 43. Starink Yöntemi Kullanılarak B75 D25 Numunesinin 2. Bölge Aktif Piroliz Basamağında Her Bir Dönüşüm Oranı İçin Elde Edilen Doğrusal Regresyon Eşitlikleri, Korelasyon Katsayıları (R^2) ve Ea Değerleri</u>	122

<u>Tablo 4. 44. Starink Yöntemi Kullanılarak B75 D25 Numunesinin 3. Bölge Aktif Piroliz Basamağında Her Bir Dönüşüm Oranı İçin Elde Edilen Doğrusal Regresyon Eşitlikleri, Korelasyon Katsayıları (R^2) ve Ea Değerleri</u>	123
<u>Tablo 4. 45. FWO Yöntemi Kullanılarak B75 D25 Numunesinin 2. Bölge Aktif Piroliz Basamağında Her Bir Dönüşüm Oranı İçin Elde Edilen Doğrusal Regresyon Eşitlikleri, Korelasyon Katsayıları (R^2) ve Ea Değerleri</u>	125
<u>Tablo 4. 46. FWO Yöntemi Kullanılarak B75 D25 Numunesinin 3. Bölge Aktif Piroliz Basamağında Her Bir Dönüşüm Oranı İçin Elde Edilen Doğrusal Regresyon Eşitlikleri, Korelasyon Katsayıları (R^2) ve Ea Değerleri</u>	126
<u>Tablo 4. 47. Karışım Numunesinin Aktif Piroliz Basamağında Üç Isıtma Hızı İçin Karakteristik Özellikleri</u>	128
<u>Tablo 4. 48. Karışımların Farklı Isıtma Hızlarındaki Sinerjik Etki Değerleri</u>	132



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2. 1. Türkiye Cumhuriyeti Kurulu Gücü MW Olarak.....	5
Şekil 2. 2. Türkiye Cumhuriyeti Yayımlanmış Sınıflarına ve Üretim Yöntemlerine Göre Enerji Üretim Tesislerinin Adedi	6
Şekil 2. 3. Biyokütlenin Temel Yapısı	7
Şekil 2. 4. Biyokütle Kaynaklarının Sınıflandırılması,	9
Şekil 2. 5. Biyokütle İşleme Yöntemleri	10
Şekil 2. 6. Türkiye Cumhuriyetindeki Kurulu Biyokütle Tesislerinin Üretim Rakamları	13
Şekil 2. 7. Türkiye Cumhuriyetindeki Kurulu Biyokütle Tesislerinin Üretimlerinin Toplam Üretime Oranı,	14
Şekil 2. 8. Türkiye Cumhuriyeti Yenilenebilir Enerji Üretiminin Yüzdesel Dağılımı,	15
Şekil 2. 9. Dünya Domates Ekim Alanı, Üretim Ve Verimi	18
Şekil 2. 10. Dünya Domates Üretiminin Ülkelere Göre Dağılımı (2020, % ağ.)	20
Şekil 2. 11. Türkiye Domates Üretiminin İllere Göre Dağılımı (2021, %).	21
Şekil 2. 12. TGA Analiz Yöntemi.....	24
Şekil 4. 1. B100 Numunesi İçin 5°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen TGA Eğrisi.....	32
Şekil 4. 2. B100 Numunesi İçin 5°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen DTG Eğrisi.....	32
Şekil 4. 3. B100 Numunesi İçin 5°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen TGA/DTG Eğrilerinden Piroliz Basamaklarının Tespiti	33
Şekil 4. 4. B100 Numunesi İçin 10°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen TGA Eğrisi.....	35
Şekil 4. 5. B100 Numunesi İçin 10°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen DTG Eğrisi.....	36
Şekil 4. 6. B100 Numunesi İçin 10°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen TGA/DTG Eğrilerinden Piroliz Basamaklarının Tespiti,	36
Şekil 4. 7. B100 Numunesi İçin 20°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen TGA Eğrisi.....	38
Şekil 4. 8. B100 Numunesi İçin 20°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen DTG Eğrisi.....	39
Şekil 4. 9. B100 Numunesi İçin 20°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen TGA/DTG Eğrilerinden Piroliz Basamaklarının Tespiti	39
Şekil 4. 10. Friedman Yöntemi Kullanılarak B100 İçin Aktif Piroliz Basamaklarında Elde Edilen 2. Bölge $\ln(\beta d\alpha/dT)-1/T$ Grafikleri.....	42
Şekil 4. 11. Friedman Yöntemi Kullanılarak B100 İçin Aktif Piroliz Basamaklarında Elde Edilen 3. Bölge $\ln(\beta d\alpha/dT)-1/T$ Grafikleri.....	42
Şekil 4. 12. Starink Yöntemi Kullanılarak B100 İçin Aktif Piroliz Basamaklarında Elde Edilen 2. Bölge $1/T-\ln(\beta/T^{1,92})$ Grafikleri	45
Şekil 4. 13. Starink Yöntemi Kullanılarak B100 İçin Aktif Piroliz Basamaklarında Elde Edilen 3. Bölge $1/T-\ln(\beta/T^{1,92})$ Grafikleri	45

Şekil 4. 14. FWO Yöntemi Kullanılarak B100 İçin Aktif Piroliz Basamaklarında Elde Edilen 2. Bölge $1/T-\ln\beta$ Grafikleri	48
Şekil 4. 15. FWO Yöntemi Kullanılarak B100 İçin Aktif Piroliz Basamaklarında Elde Edilen 3. Bölge $1/T-\ln\beta$ Grafikleri	48
Şekil 4. 16. D100 Numunesi İçin 5°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen TGA Eğrisi.....	51
Şekil 4. 17. D100 Numunesi İçin 5°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen DTG Eğrisi.....	51
Şekil 4. 18. D100 Numunesi İçin 5°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen TGA/DTG Eğrilerinden Piroliz Basamaklarının Tespiti	52
Şekil 4. 19. D100 Numunesi İçin 10°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen TGA Eğrisi	54
Şekil 4. 20. D100 Numunesi İçin 10°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen DTG Eğrisi	54
Şekil 4. 21. D100 Numunesi İçin 10°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen TGA/DTG Eğrilerinden Piroliz Basamaklarının Tespiti	55
Şekil 4. 22. D100 Numunesi İçin 20°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen TGA Eğrisi	57
Şekil 4. 23. D100 Numunesi İçin 20°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen DTG Eğrisi	57
Şekil 4. 24. D100 Numunesi İçin 20°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen TGA/DTG Eğrilerinden Piroliz Basamaklarının Tespiti	58
Şekil 4. 25. Friedman Yöntemi Kullanılarak D100 Karışım Oranı İçin Aktif Piroliz Basamaklarında Elde Edilen 2. Bölge $\ln(\beta d\alpha/dT)-1/T$ Grafikleri.....	60
Şekil 4. 26. Friedman Yöntemi Kullanılarak D100 Karışım Oranı İçin Aktif Piroliz Basamaklarında Elde Edilen 3. Bölge $\ln(\beta d\alpha/dT)-1/T$ Grafikleri.....	61
Şekil 4. 27. Starink Yöntemi Kullanılarak D100 Karışım Oranı İçin Aktif Piroliz Basamaklarında Elde Edilen 2. Bölge $1/T-\ln(\beta/T^{1,92})$ Grafikleri.....	64
Şekil 4. 28. Starink Yöntemi Kullanılarak D100 Karışım Oranı İçin Aktif Piroliz Basamaklarında Elde Edilen 3. Bölge $1/T-\ln(\beta/T^{1,92})$ Grafikleri.....	64
Şekil 4. 29. FWO Yöntemi Kullanılarak D100 Karışım Oranı İçin Aktif Piroliz Basamaklarında Elde Edilen 2. Bölge $1/T-\ln\beta$ Grafikleri.....	67
Şekil 4. 30. FWO Yöntemi Kullanılarak D100 Karışım Oranı İçin Aktif Piroliz Basamaklarında Elde Edilen 3. Bölge $1/T-\ln\beta$ Grafikleri.....	67
Şekil 4. 31. B25D75 Numunesi İçin 5°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen TGA Eğrisi.....	70
Şekil 4. 32. B25D75 Numunesi İçin 5°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen DTG Eğrisi.....	70
Şekil 4. 33. B25D75 Numunesi İçin 5°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen TGA/DTG Eğrilerinden Piroliz Basamaklarının Tespiti.....	71
Şekil 4. 34. B25D75 Numunesi İçin 10°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen TGA Eğrisi.....	73
Şekil 4. 35. B25D75 Numunesi İçin 10°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen DTG Eğrisi.....	73
Şekil 4. 36. B25D75 Numunesi İçin 10°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen TGA/DTG Eğrilerinden Piroliz Basamaklarının Tespiti	74
Şekil 4. 37. B25D75 Numunesi İçin 20°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen TGA Eğrisi.....	76

Şekil 4. 38. B25D75 Numunesi İçin 20°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen DTG Eğrisi.....	77
Şekil 4. 39. B25D75 Numunesi İçin 20°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen TGA/DTG Eğrilerinden Piroliz Basamaklarının Tespiti	77
Şekil 4. 40. Friedman Yöntemi Kullanılarak B25 D75 Karışım Oranı İçin Aktif Piroliz Basamaklarında Elde Edilen 2. Bölge $\ln(\beta da/dT)-1/T$ Grafikleri	80
Şekil 4. 41. Friedman Yöntemi Kullanılarak B25 D75 Karışım Oranı İçin Aktif Piroliz Basamaklarında Elde Edilen 3. Bölge $\ln(\beta da/dT)-1/T$ Grafikleri	80
Şekil 4. 42. Starink Yöntemi Kullanılarak B25 D75 Karışım Oranı İçin Aktif Piroliz Basamaklarında Elde Edilen 2. Bölge $1/T-\ln(\beta/T^{1,92})$ Grafikleri	83
Şekil 4. 43. Starink Yöntemi Kullanılarak B25 D75 Karışım Oranı İçin Aktif Piroliz Basamaklarında Elde Edilen 3. Bölge $1/T-\ln(\beta/T^{1,92})$ Grafikleri	83
Şekil 4. 44. FWO Yöntemi Kullanılarak B25 D75 Karışım Oranı İçin Aktif Piroliz Basamaklarında Elde Edilen 2. Bölge $1/T-\ln\beta$ Grafikleri	86
Şekil 4. 45. FWO Yöntemi Kullanılarak B25 D75 Karışım Oranı İçin Aktif Piroliz Basamaklarında Elde Edilen 3. Bölge $1/T-\ln\beta$ Grafikleri	86
Şekil 4. 46. B50D50 Numunesi İçin 5°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen TGA Eğrisi.....	89
Şekil 4. 47. B50D50 Numunesi İçin 5°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen DTG Eğrisi.....	89
Şekil 4. 48. B50d50 Numunesi İçin 5°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen Tga/Dtg Eğrilerinden Piroliz Basamaklarının Tespiti	90
Şekil 4. 49. B50D50 Numunesi İçin 10°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen TGA Eğrisi.....	92
Şekil 4. 50. B50D50 Numunesi İçin 10°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen DTG Eğrisi.....	92
Şekil 4. 51. B50D50 Numunesi İçin 10°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen TGA/DTG Eğrilerinden Piroliz Basamaklarının Tespiti	93
Şekil 4. 52. B50D50 Numunesi İçin 20°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen TGA Eğrisi.....	95
Şekil 4. 53. B50D50 Numunesi İçin 20°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen DTG Eğrisi.....	95
Şekil 4. 54. B50D50 Numunesi İçin 20°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen TGA/DTG Eğrilerinden Piroliz Basamaklarının Tespiti	96
Şekil 4. 55. Friedman Yöntemi Kullanılarak B50 D50 Karışım Oranı İçin Aktif Piroliz Basamaklarında Elde Edilen 2. Bölge $\ln(\beta da/dT)-1/T$ Grafikleri	98
Şekil 4. 56. Friedman Yöntemi Kullanılarak B50 D50 Karışım Oranı İçin Aktif Piroliz Basamaklarında Elde Edilen 3. Bölge $\ln(\beta da/dT)-1/T$ Grafikleri	99
Şekil 4. 57. Starink Yöntemi Kullanılarak B50d50 Karışım Oranı İçin Aktif Piroliz Basamaklarında Elde Edilen 2. Bölge $1/T-\ln(\beta/T^{1,92})$ Grafikleri	102
Şekil 4. 58. Starink Yöntemi Kullanılarak B50d50 Karışım Oranı İçin Aktif Piroliz Basamaklarında Elde Edilen 3. Bölge $1/T-\ln(\beta/T^{1,92})$ Grafikleri	102
Şekil 4. 59. Fwo Yöntemi Kullanılarak B50d50 Karışım Oranı İçin Aktif Piroliz Basamaklarında Elde Edilen 2. Bölge $1/T-\ln\beta$ Grafikleri	105
Şekil 4. 60. Fwo Yöntemi Kullanılarak B50d50 Karışım Oranı İçin Aktif Piroliz Basamaklarında Elde Edilen 3. Bölge $1/T-\ln\beta$ Grafikleri	105

Şekil 4. 61. B75D25 Numunesi İçin 5°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen TGA Eğrisi.....	108
Şekil 4. 62. B75D25 Numunesi İçin 5°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen DTG Eğrisi.....	108
Şekil 4. 63. B75D25 Numunesi İçin 5°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen TGA/DTG Eğrilerinden Piroliz Basamaklarının Tespiti.....	109
Şekil 4. 64. B75D25 Numunesi İçin 10°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen TGA Eğrisi.....	111
Şekil 4. 65. B75D25 Numunesi İçin 10°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen DTG Eğrisi.....	111
Şekil 4. 66. B75D25 Numunesi İçin 10°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen TGA/DTG Eğrilerinden Piroliz Basamaklarının Tespiti.....	112
Şekil 4. 67. B75D25 Numunesi İçin 20°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen TGA Eğrisi.....	114
Şekil 4. 68. B75D25 Numunesi İçin 20°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen DTG Eğrisi.....	114
Şekil 4. 69. B75D25 Numunesi İçin 20°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen TGA/DTG Eğrilerinden Piroliz Basamaklarının Tespiti.....	115
Şekil 4. 70. Friedman Yöntemi Kullanılarak B75D25 Karışım Oranı İçin Aktif Piroliz Basamaklarında Elde Edilen 2. Bölge $\ln(\beta d\alpha/dT) - 1/T$ Grafikleri.....	117
Şekil 4. 71. Friedman Yöntemi Kullanılarak B75D25 Karışım Oranı İçin Aktif Piroliz Basamaklarında Elde Edilen 3. Bölge $\ln(\beta d\alpha/dT) - 1/T$ Grafikleri.....	118
Şekil 4. 72. Starink Yöntemi Kullanılarak B75 D25 Karışım Oranı İçin Aktif Piroliz Basamaklarında Elde Edilen 2. Bölge $1/T - \ln(\beta/T^{1,92})$ Grafikleri.....	121
Şekil 4. 73. Starink Yöntemi Kullanılarak B75 D25 Karışım Oranı İçin Aktif Piroliz Basamaklarında Elde Edilen 3. Bölge $1/T - \ln(\beta/T^{1,92})$ Grafikleri.....	121
Şekil 4. 74. FWO Yöntemi Kullanılarak B75D25 Karışım Oranı İçin Aktif Piroliz Basamaklarında Elde Edilen 2. Bölge $1/T - \ln\beta$ Grafikleri.....	124
Şekil 4. 75. FWO Yöntemi Kullanılarak B75 D25 Karışım Oranı İçin Aktif Piroliz Basamaklarında Elde Edilen 3. Bölge $1/T - \ln\beta$ Grafikleri.....	124
Şekil 4. 76. Bezelye Ve Domates Numunelerinin Farklı Oranlardaki Karışım Numunelerinin 2.Bölge İçin Karakteristik Sıcaklıklarının Ve Kütle Kayıpları İle Kütle Kaybı Hızlarının Değişimi.....	129
Şekil 4. 77. Bezelye Ve Domates Numunelerinin Farklı Oranlardaki Karışım Numunelerinin 3.Bölge İçin Karakteristik Sıcaklıklarının Ve Kütle Kayıpları İle Kütle Kaybı Hızlarının Değişimi.....	129

ENDÜSTRİYEL ATIKLARIN KOPİROLİZİNİN TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ YÖNTEMİYLE İNCELENMESİ

ÖZET

Günümüzde enerji, insan yaşamının sürdürülebilirliği ve gelişimi için vazgeçilmez bir unsur haline gelmiştir. Dünya enerji üretiminin büyük bir kısmı fosil yakıtlar tarafından karşılanmaktadır. Fosil yakıtların sınırlı rezervlerinin olması, dünya nüfusundaki artış ve teknolojinin gelişim hızı alternatif enerji kaynaklarının bulunmasını zorunlu hale getirmiştir. Yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olan biyokütle alternatif enerji kaynakları arasında önemli bir yere sahiptir.

Bu çalışmada, endüstriyel proseslerden elde olan domates atığı ve bezelye kabuğu kullanılarak kopiroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmada termogravimetrik analiz yöntemiyle, atıkların ısı karakterizasyonu, aktivasyon enerjileri ve sinerjik etki varlığı incelenmiştir. Çalışmalar, azot gazı varlığında, üç farklı ısıtma hızında (5, 10 ve 20°C/ dk) ve beş farklı bezelye(B)-domates(D) karışım oranında (B%100-D%0; B%25-D%75; B%50-D%50; B%75-D%25 ve B%0-D%100) gerçekleştirilmiştir.

Kopiroliz sonucunda numunelerin piroliz basamakları belirlenmiştir. Karakteristik sıcaklıklar her bir numune için aktif piroliz basamaklarında belirlendikten sonra, bu sıcaklıklar üzerinden model içermeyen integral yöntemlerden Flynn-Wall-Ozawa, Starink ve Friedman yöntemleri ile aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Bezelye kabuğu ve domates atığı numunelerinin kopirolizi sonucunda, sinerjik etki varlığı incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kopiroliz, Endüstriyel Atık, Biyokütle, Domates, Bezelye

INVESTIGATION OF COPIROLYSIS OF INDUSTRIAL WASTES USING THE THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS METHOD

ABSTRACT

Today, energy has become an indispensable element for the sustainability and development of human life. Most of the world's energy production is covered by fossil fuels. The limited reserves of fossil fuels, the increase in the world population and the speed of development of technology have made it necessary to find alternative energy sources. Biomass, one of the renewable energy sources, has an important place among alternative energy sources.

In this study, copyrolysis was carried out using tomato waste and pea pods obtained from industrial processes. In the study, the thermal characterization, activation energies and presence of synergistic effects of wastes were examined using the thermogravimetric analysis method. The studies were carried out in the presence of nitrogen gas, at three different heating rates (5, 10 and 20°C/min) and at five different pea (B)-tomato (D) mixture ratios (B%100-D0%; B%25-D%75; B%50-D%50; B%75-D%25 and B%0-D%100) were carried out.

As a result of copyrolysis, the pyrolysis stages of the samples were determined. After the characteristic temperatures were determined for each sample in the active pyrolysis steps, activation energies were calculated over these temperatures using the model-free integral methods of Flynn-Wall-Ozawa, Starink and Friedman methods. As a result of the copyrolysis of pea pod and tomato waste samples, the presence of synergistic effects was examined.

Keywords: Copyrolysis, Industrial Waste, Biomass, Tomato, Pea

1. GİRİŞ

Enerji insanoğlunun hayatında sosyal ve ekonomik kalkınmanın temel girdisi olarak gün geçtikçe daha fazla ağırlığa sahip olmaktadır. Nüfus artış hızı ve buna bağlı olarak gelişen ekonomik yapı yaşam döngüsü için enerjiye olan ihtiyacı artırmaktadır [67]. Küresel enerji tüketimindeki artış, iklim değişikliği ve bunun çevre üzerindeki olumsuz etkileri konusunda artan kaygı, bilimsel çalışmalara da yansımaktadır. Küresel enerji talebi, 2040 yılına kadar mevcut seviyelerden tahmini olarak %37'lik bir artışla güçlü yıllık büyüme görmeye devam edecektir [68]. Günümüzde dünyanın karşı karşıya olduğu en kritik konu, yüksek karbon salınımına bağlı küresel ısınmadır [69]. Küresel ısınmadaki artış, enerji ile ilgili teknolojilerin kullanımının artması ve atmosfere daha fazla CO₂ salınımı ile doğrudan ilişkilendirilmiştir. Dünyaya karşı olan bu iklim baskının azalması için yenilikler düşük karbon teknolojilerine doğru yönelmelidir [70;71]. Biyokütle enerjisi, sürdürülebilir olması nedeniyle gelecekte gelişme potansiyeli en yüksek yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olarak kabul edilmektedir [72]. İrena istatistiklerine göre 2020 yılındaki biyoenerji üretimi 26.101 GWh olarak kayıtlara geçmiştir [73]. TÜİK verilerine bakıldığında 2022 yılında ülkemizde 1805 ton bezelye üretilmiştir [74]. Domates üretimi olarak 2021 Tük verilerine göre 13,095 milyon ton olarak kayda geçmiştir [75]. Aynı zamanda ülkemizdeki meyve ve sebze üretimi de 2021 yılında TÜİK verilerine göre artış göstermiştir. Dünyada konserve üretimi sırasında su tüketimi ve atık suyun yanı sıra, fazla miktarda katı atık oluşmaktadır. Katı atıklar; kabuk, posa, çekirdekler, sert bölümler ve saplardan oluşmaktadır. Bu kısımlar temizleme, soyma, pişirme, işleme ve ambalajlama esnasında ortaya çıkmaktadır. Kaliforniya'da ham domatesin %10 ila 30'unun israf edildiğini bildirilmiştir [76]. Avrupa'da 4 milyon ton domates posası üretildiğini belirtilmiştir [77]. Konserve meyve sektörü de yüksek miktarda katı atık oluşturmaktadır. Örneğin, elmaların %35'i, narenciye'nin %50'si ve üzümün %20'si işleme aşamasında israf edilmektedir [78].

Piroliz, oksijen yokluğunda biyokütlenin termal bozunmasıdır. Piroliz işlemi sonucu katı, sıvı ve uçucu gaz bileşenleri olmak üzere üç tür ürün oluşur [79] Piroliz sonucu elde edilen sıvı ürün, biyoyağ olarak adlandırılır. Biyoyağ organik yapıya sahip koyu kahverengi bir sıvıdır. Bu ürün yakıtlar, mevcut petrol rafinerileri ve gelecekteki biyo-rafinerilere hidrokarbon üretmek için hammadde olarak potansiyel oluşturmaktadır [80]. Piroliz sonucu oluşan ürünlerin (katı (çar), organik sıvı, gaz, su) verimleri biyokütlenin türüne, piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, reaksiyon süresi, parçacık boyutu, piroliz ortamı, sürükleyici gaz akış hızı vb. parametrelerle bağlı olarak değişiklikler gösterir. Bu yüzden piroliz yöntemi kendi içerisinde yavaş

(geleneksel) piroliz ve hızlı (flash) piroliz olarak gruplandırabilir [81,82,83,84]. Hızlı piroliz dakikada 500-1000 °C arasında bir ısıtma hızına sahip olan proste odun kömürü oluşumu gözlenmeksizin %60-70 oranlarından daha fazla değerlerde sıvı ürün verimi elde edilmesi işlemidir. Kullanılan biyokütle türü ve verime etki eden parametrelere bağlı olarak hızlı piroliz prosesinde %60-75 sıvı ürün, %25 odun kömürü ve %10-20 oranları arasında da gaz ürün oluşumu meydana gelmektedir. Hızlı pirolizde hızlı bir ısıtma hızı, yüksek piroliz sıcaklığı, kısa alıkonma süresi ve yoğunlaşması mümkün gazların hızlı şekilde soğutulması ile sıvı ürün verimi en iyi şekilde kontrol altında tutulur. Hızlı piroliz prosesinde ısıtma hızlı şekilde yapıldığından kömürleşme olmasına izin verilmez. Yavaş pirolizde düşük ısıtma hızı, yüksek olmayan sıcaklıklar ve uzun alıkonma süresi ile maksimum katı ürün verimi elde edilmektedir [82,83,84]. İki veya daha fazla biyokütle kaynağı olan hammaddelerin birlikte piroliz olması durumuna ise kopiroliz denir. Kopiroliz yöntemi herhangi bir çözücü veya katalizör gerektirmeyen normal piroliz işlemlerine benzer bir çalışmadır. Kopirolizden elde edilen verim kullanılan maddelere bağlı olarak normal pirolize oranla %1,42 ile %22 arasında değişiklik göstermektedir. Aynı zamanda kopiroliz, elde edilen biyoyağın kalitesi ve miktarı bakımından pirolize göre daha avantajlıdır. Kopirolizde kullanılan biyokütlelerin birbirleri ile olan sinerjik etkileri elde edilen yağ miktarı ve kalitede artışa sebep olan ana etkenlerdendir [85]. Ülkemizdeki biyo atıkların toplam enerji eşdeğeri 34.002.549 TEP/yıl olarak tespit edilmiştir [86]. Bu şartlar altında kopirolizin etkili bir alternatif enerji kaynağı olabileceğini söyleyebiliriz. Endüstriyel atıkların bertarafı aynı zamanda bize alternatif bir potansiyel enerji kaynağı sunmaktadır.

Bu çalışmada bezelye kabuğunun ve endüstriyel domates atığının, kopiroliz kinetiği ve ısıl bozunma davranışlarının TGA yöntemi ile incelenmesi, atıklar uygun ve verimli bir şekilde bertaraf edilirken kopiroliz yöntemi ile enerji üretim değerinin hesaplanması, aktivasyon enerjilerinin 5 farklı ağırlıkta ve 3 farklı ısıtma hızında çalışılarak hesaplanması ve bununla birlikte sinerjik etkinin incelenmesi amaçlanmaktadır. Çalışma sonucunda hesaplanan değerlerin bölge ve ülke ekonomisine katkı sağlayabileceği, karbon emisyonlarını aşağı çekebileceği ve atık depolama alanlarını azaltabileceği öngörülmektedir. Özellikle Merkezileşmemiş enerji kaynaklarının stratejik olarak teşvik edilmesi, ülkemizin de bağımlı olduğu dış kaynak olan fosil yakıtların, ülkemizdeki enerji arz ve güvenliğine olan baskının azaltılmasını sağlayacaktır. Yapılan geniş literatür çalışması sonucunda domates atığı ile bezelye kabuğunun kopirolizine rastlanmamıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Enerji

İnsanoğlu var oluşundan itibaren hayatını kolaylaştırmak için çeşitli enerji türlerini keşfetmiş ve geliştirmiştir. Özellikle 19. yy. sonlarında aydınlatma amacı ile kullanılmaya başlanan elektrik enerjisi 2023 yılına gelindiğinde 8.021 Milyar insan popülasyonu ile birlikte yeni sürdürülebilir alternatiflere yönelmeyi mecbur kılmıştır. Tarihte elektrik enerjisi kullanılmaya 1878 yılında başlanmıştır. Bu o günler için radikal olan enerji türünün ilk elektrik santrali sanayi devriminin öncü ülkelerinden İngiltere'nin başkenti olan Londra'da 1882 yılında devreye alınmıştır. Osmanlı İmparatorluğu'nun son dönemlerinde 1902 yılında Tarsus'ta (Mersin) 2 kW gücünde olan bir su türbini ile bugünkü coğrafyamızda ilk üretimi gerçekleştirmiştir. Osmanlı İmparatorluğu' nun ilk MW'lık santrali ise 1913 yılında İstanbul Silahtarağa'da kurulan 15 MW gücündeki termik santraldır. 1923 yılında Cumhuriyet 33 MW lık toplam güce sahipken 2023 yılı Eylül ayı sonu itibarıyla Türkiye'nin kurulu gücü 105.668 MW'a ulaşmıştır. 2023 yılı Eylül ayı sonu itibarıyla kurulu gücün kaynaklara göre dağılımı; %29,9'u hidrolik enerji, %24,0'ı doğal gaz, %20,6'sı kömür, %11'i rüzgâr, %10,3'ü güneş, %1,6'sı jeotermal ve %2,6'sı ise diğer kaynaklar şeklindedir [1].

Dünya nüfusu sürekli artmaktadır ve 1974 yılında 4 milyarı geçen nüfus 49 yılda 8.021 milyara (2023 yılı) ulaşmıştır. Nüfusun 2040'da ise 9,2 milyara yükselmesi beklenmektedir [2]. Dünyada yukarı yönlü ivmelenen nüfus artışı, gelişen teknolojiler sebebi ile yenilenebilir ve yenilenemez enerji kaynaklarına dayalı enerjiye olan bağımlılık ve ihtiyaç her geçen gün katlanarak artmaktadır. Modern toplumlar enerji verimliliği yatırımlarını artırarak yaşam standartlarını yukarı çekmeye katkıda bulunmaktadır. Artan nüfusun ihtiyaçlarını makul maliyetlerle karşılayabilecek kaynakları üretmek yönetimlerin öncelikleri haline gelmiştir. Küresel ekosistemin devamı için toplumlar sürdürülebilir enerji sistemlerine öncelik vererek Paris İklim Anlaşması, Kyoto Protokolü, Yeni Yeşil Mutabakat gibi ekosistemi önceleyen anlaşmaları gündeme getirip imzalamıştır. Artan ekosistem baskısı, maliyetler, arzı sınırlı fosil yakıtlara duyulan kaygılar nedeni ile alternatif enerji kaynaklarına olan ilgi artmaktadır.

2.1.1. Dünyada enerji durumu

Günümüzde tüm ülkelerin sosyal ve ekonomik olarak kalkınmasının temel girdisi enerjidir. Uluslararası Enerji Ajansının son verilerine göre OECD ülkelerinde 2022 Kasım ayında dünyada toplam 851 274.8 GWh enerji üretilmiştir. Bu rakam 2022 yılının Eylül 2022 ile karşılaştırıldığında 2.1% oranında artmıştır OECD'de, Kasım 2022'de toplam net elektrik

üretimi, Kasım 2021'e kıyasla yıllık %1,8 düşüşle 851,3 TWh oldu. Kasım 2022 toplam üretiminin 106 717,4 GWh'lık kısmı rüzgâr enerjisine aittir. Bu rakam Kasım ayı dikkate alındığında genel enerji üretiminin %12,5'ine denk gelmektedir. Yenilenebilir kaynaklardan elektrik üretimi, esas olarak güneş (yıllık +%41,3) ve rüzgârdan (yıllık +%15,6) kaynaklanan 295,3 TWh ile yıllık %9,7 artmış ve hidro sabit kalmıştır (yıllık +%0,3). Genel olarak, yenilenebilir enerji kaynaklarının OECD elektrik karışımındaki payı %34,7 olarak belirlenmiştir. Bu arada jeopolitik ve konjektürel olayların örneğin Rusya ile Ukrayna arasındaki savaşında hammadde açısından enerji üretim şeklini etkilediğini ortaya koymakta mümkündür.

Dünya tarihinde 1973 yılındaki enerji krizi ardından fosil yakıtların riskli ve sürdürülemez olduğu konusunda birçok çalışma yapıldı ve hükümetler bu konuda enerji arz yöntemlerini yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelttiler. 2023 yılında da bu yönelimin arttığını rakamlardan görebilmek mümkündür. Nükleer elektrik üretimi yıllık %9,0 düşerek 136,0 TWh ile önceki aylarda gözlemlenen düşüş eğilimini sürdürdü. Bu düşüşe temel olarak OECD Avrupa (yıllık -%19,5), ardından OECD Amerika (yıllık -%1,8) ve OECD Asya Okyanusya (yıllık -%1,4) neden oldu. Genel olarak, OECD elektrik üretimindeki nükleerin payı %16,0 idi. Fosil yakıtlardan elektrik üretimi %6,0 azalarak 417,5 TWh oldu. Bu düşüşün başlıca nedeni doğal gaz (yıllık -%6,1 veya 15,9 TWh), ardından kömürdür (yıllık -%5,9 veya 9,8 TWh). Doğalgazdan elektrik üretimi hem OECD Avrupa'da (yıllık bazda -%21,1) hem de OECD Asya Okyanusya'da (yıllık bazda -%9,8) gerilerken, OECD Amerika kıtasında küçük bir büyüme yaşandı (yıllık bazda +%2,5). Kömür enerjisi üretimi tüm OECD bölgelerinde azaldı ve en keskin düşüş OECD Avrupa'da gerçekleşti (yıllık bazda -10,2%). Genel olarak, yanıcı yakıtların OECD elektrik karışımındaki payı %52,1'dir [3]. OECD dışında kalan ekonomilerdeki bu bilgileri genel duruma bakacak olursak, Kasım 2022 itibari ile Arjantin'de nükleer enerjiden elektrik üretimi, bir önceki yılın aynı ayına göre %96,8 veya 1,1 TWh düşüşle Kasım 2022'de yalnızca 34,6 GWh olmuştur. Ülkenin en büyük nükleer santrali olan Atucha II'deki operasyonlar, onarım çalışmalarını gerektiren teknik bir olayın ardından Ekim 2022'den bu yana gerçekten durdurulmuştur. Ülkenin elektrik karışımında son iki yılda tipik olarak %6 ila %8 arasında olan nükleer enerjinin payı, Kasım 2022'de yalnızca %0,3'e düşmüştür. Çin'de, yenilenebilir kaynaklardan elde edilen toplam elektrik üretimi, Kasım 2022'de 193,2 TWh olarak gerçekleşmiştir ve Kasım 2021'e kıyasla neredeyse değişmemiştir (yıllık olarak-%0,1). Rüzgârdan (yıllık +%16,6) ve güneş enerjisinden (yıllık +%11,0) elde edilen artan üretim,

azalan hidroelektrik üretimini (yıllık-%13,5) telafi etti. Genel olarak, ülkenin elektrik karışımında yenilenebilir enerjinin payı %28,9 olarak belirlendi [3].

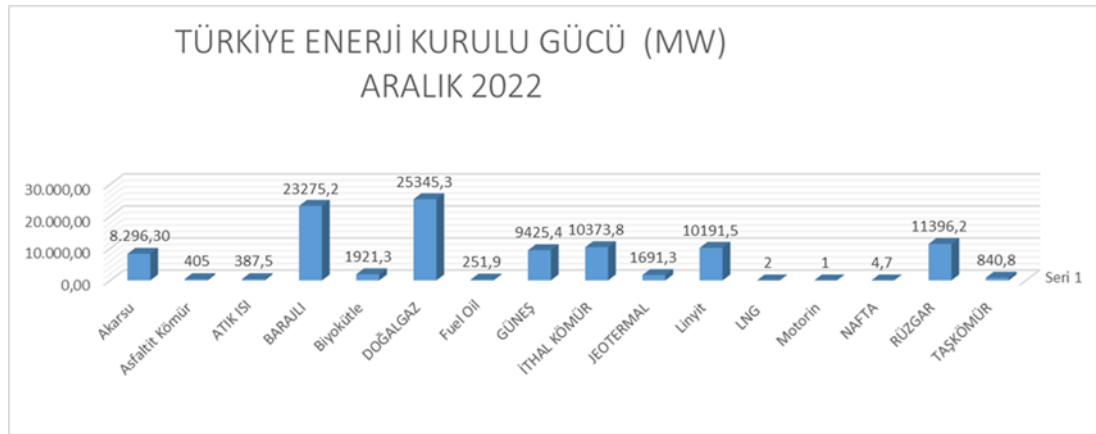
2.1.2. Türkiye’de enerji durumu

Türkiye’nin Enerji konusundaki bilgileri Türkiye Cumhuriyeti Enerji Bakanlığı’nın web sayfasından alınmıştır. 2022 yılında Türkiye yıllık brüt elektrik tüketimi bir önceki yıla göre %1,25 azalarak 328,7 TWh olarak gerçekleşti. Elektrik üretimi %2,60 azalarak 326 TWh’ye ulaştı. 2020-2040 yıllarını kapsayan Türkiye Elektrik Talebi Projeksiyon Raporu’na göre baz senaryoda elektrik tüketiminin 2025 yılında 370 TWh, 2040 yılında ise 591 TWh olması beklenmektedir.

2022 yılında elektrik üretiminde kaynakların payları şöyle oldu: Kömür: %34,6, Doğalgaz: %22,2, Hidroelektrik: %20,6, Rüzgâr: %10,8, Güneş: %4,7 Jeotermal: %3,3, Diğer Kaynaklar: %3,7.

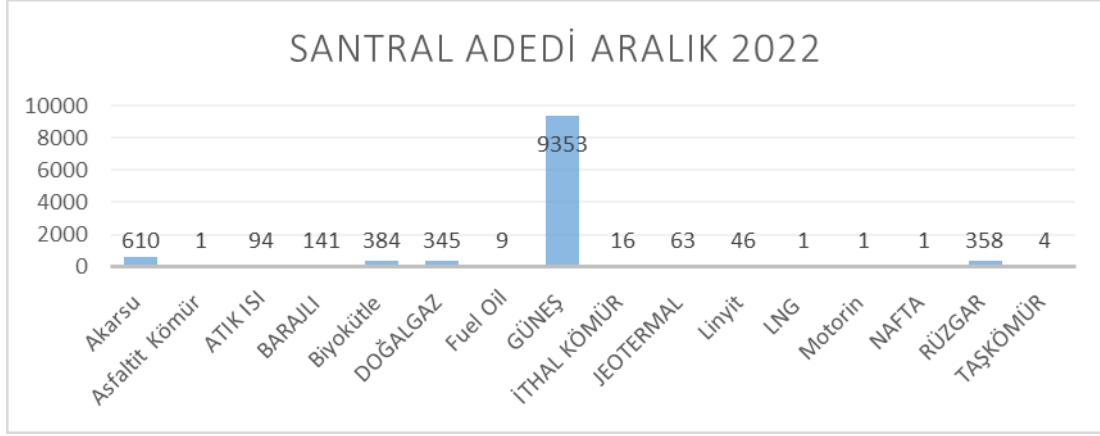
2022 Aralık sonu itibarıyla Türkiye'nin kurulu gücü 103.809 MW'a ulaştı.

2022 Aralık sonu itibarıyla kurulu gücün kaynaklara göre dağılımı Şekil 2.1’de grafikte ifade edildi buna göre yüzdesel olarak hesaplandı ve %30,4 hidrolik, %24,4 doğal gaz, %21 kömür, %11 rüzgâr, %9,1 güneş, %1,6 jeotermal ve %2,5 diğer kaynaklardan oluşmaktadır [4].



Şekil 2. 1. Türkiye Cumhuriyeti Kurulu Gücü MW Olarak [4]

Ayrıca, 2022 yılı aralık ayı sonu itibarıyla ülkemizdeki elektrik üretim santrali sayısı (lisanssız santraller dahil) 11427’ye ulaşmıştır Şekil 2.2’de santrallerin kaynaklara göre dağılımı şu şekildedir: 751 hidrolik, 67 kömür, 358 rüzgâr, 63 jeotermal, 345 doğal gaz, 9.353 güneş ve 490 diğer santral [4].



Şekil 2. 2. Türkiye Cumhuriyeti Yayınlanmış Sınıflarına ve Üretim Yöntemlerine Göre Enerji Üretim Tesislerinin Adedi [4].

2.2. Biyokütlenin Tanımı

Biyokütle, 5346 sayılı Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Elektrik Enerjisi Üretimi Amaçlı Kullanımına İlişkin Kanun'da: 'organik atıkların yanı sıra bitkisel yağ atıkları, tarımsal hasat atıkları dahil olmak üzere, tarım ve orman ürünlerinden ve bu ürünlerin işlenmesi sonucu ortaya çıkan yan ürünlerden elde edilen kaynaklar' olarak tanımlanmaktadır [5]. Avrupa Birliği'nin 2009/28/EC sayılı Direktifinde biyokütle yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olarak değerlendirilmekte olup; "tarım, ormancılık ve ilgili endüstrilere (balıkçılık, su ürünleri gibi) ait biyolojik kökenli ve biyoçözünür olan ürün, atık ve artıklar ile sanayi ve belediye atıklarının biyoçözünür parçaları" olarak tanımlanmaktadır. Kısaca biyolojik kökenli fosil olmayan organik madde kütesidir.

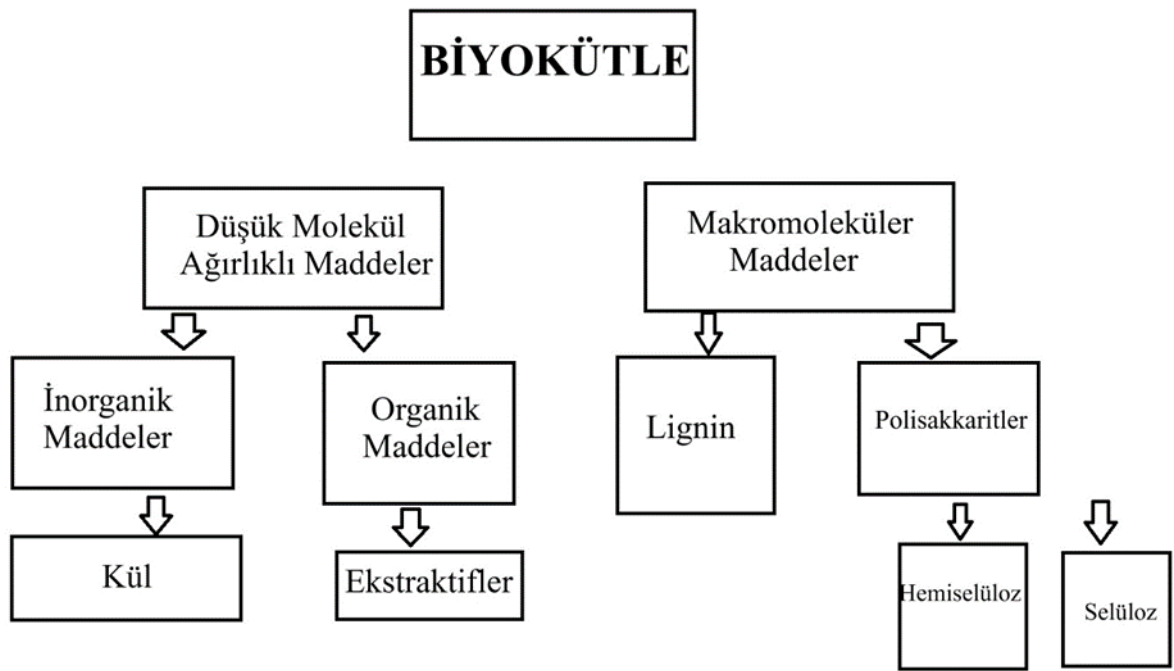
Belirli bir zaman diliminde toprak altı, toprak üstü ve sulara yaşayan, karbonhidrat bileşiklerini içeren tüm organik maddelerin ve canlı organizmaların kökeni olarak ortaya çıkan fosilleşmemiş canlı atık ve artıkları şeklinde tanımlanmaktadır [6].

Biyokütleye örnek verecek olursa domates ve benzeri endüstriyel olanaklı sebzeler, evsel yaşamdan kaynaklı yemek sebze meyve atıkları, hayvancılık endüstrisinin ürettiği organik atıklar ve organik sanayi atıkları, özellikle enerji elde etmek için üretilen bitkiler geniş kapsamda tanımın anlaşılmasını sağlamaktadır. Biyokütlenin en büyük avantajı tamamen sürdürülebilir olmasıdır. Toplumlar yaşamları için gerekli olan besinleri hazırlarken ortaya çıkacak atıkların yeniden değerlendirilmesi sosyo-ekonomik gerçekliğin gelişmesine ve ekosisteme verilen zararın azaltılmasına yardımcı olabileceği potansiyeli nedeni ile verimli ve temiz bir enerji kaynağıdır. Özellikle atıkların bertarafı ve yeniden kullanılabilmesi veya dönüştürülerek katkı sağlaması hem çevresel hemde ekonomik olarak ciddi katkılar

sağlayacaktır. Ülkemizin TÜİK verilerine göre oluşan atık miktarı 104,8 milyon ton olarak hesaplanmıştır [7]. Aynı zamanda ülkemizdeki meyve ve sebze üretimi de 2021 yılında TÜİK verilerine göre artış göstermiştir. İrena istatistiklerine göre 2020 yılındaki biyoenerji üretimi 26.101 GWh olarak kayıtlara geçmiştir [8].

2.2.1. Biyokütlenin yapısı

Biyokütlenin Temel yapısı Şekil 2.3'te verilmiştir.



Şekil 2. 3. Biyokütlenin Temel Yapısı [9].

Biyokütlenin yapısı anonim olarak fosil olmayan organik madde kütesidir. Kimyasal olarak içerdiği karbonla birlikte hidrojen (H), oksijen (O), azot (N) ve içeriğinde daha küçük oranlarda alkali, alkali toprak ve ağır metaller bulunan atomlar vardır. Biyokütle enerjisi, kaynağı temel içerikleri, karbonhidrat bileşikleri olan hayvan ya da bitki kökenli bütün maddelerden üretilen enerji olarak tanımlanmaktadır. Biyokütle madde kaynakları birçok şekilde açıklanabilir, genel olarak karasal, su kaynaklı ve atıklar olmak üzere Şekil 2.4'te belirtildiği gibi üç farklı kategoride sınıflandırılabilirler [10].

Biyokütle canlı veya yakın zaman diliminde yaşamış canlılardan elde edilen fosilleşme evresine geçmemiş biyolojik malzemenin genellenmiş adıdır. Biyokütle maddesini oluşturan üç ana

unsur bulunmaktadır, lignin, hemiselüloz, selüloz. Lignin latince kökenli olup odun anlamına gelmektedir. Yapı içerisindeki görevi bitkinin hücrelerindeki duvarı destekleyen güçlendiren duvarın yapısına mekanik kuvvet sağlamaktır. Kapalı formülü $C_9H_{10}(OCH_3)_{0,9-1,7}$ olarak ifade edilir. Selüloz, bitkilerde bulunan hücre duvarlarının temel maddesidir. Lingoselülozik maddelerinin çoğunun ana maddesi olup dünyadaki tüm organik maddelerin yapısalının ilk sıralarında bulunur. Birçok biyokütlenin iskelet yapısını oluşturmaktadır. Ortalama olarak ele alınırsa hücre duvarının %50'sidir. Kapalı formül olarak $(C_6H_{10}O_5)_n$ olarak ifade edilir. Hemiselüloz, genel anlamda hücre duvarında bulunan selüloz mikrofibrillerini birbirine bağlanmasını sağlayan bileşendir. Yapıca ve bileşimce farklılık gösterir, ksilanlar ve galaktoglukomannanlardan oluşmuş iki değişik yapıda olan, glikoz, mannoz, galaktoz, ksiloz, arabinoz ve 4-O-metil glukoronik asitten oluşan bir polisakkarit bileşendir.

2.2.2. Biyokütle kaynakları

5346 sayılı Kanun'a göre ise biyokütle; İthal edilmemek kaydıyla; belediye atıklarının (çöp gazı dâhil) yanı sıra bitkisel yağ atıkları, gıda ve yem değeri olmayan tarımsal atıkları, endüstriyel odun dışındaki orman ürünleri ile atık lastiklerin işlenmesi sonucu ortaya çıkan yan ürünlerden elde edilen kaynakları ve sanayi atık çamurları ile arıtma çamurları olarak tanımlanmaktadır [11].

Biyokütle enerjisini insanlar binlerce yıldır yemek pişirmek veya ısınmak için odun yakmaya başladığından bu yana kullanılmaktadır [88]. Daha genel bir ifade olarak biyokütle 100 yıllık periyottan daha kısa sürede yenilenebilen, karada ve suda yetişen bitkiler, hayvansal atıklar, gıda endüstrisi ve orman yan ürünleri ile kentsel atıkları içeren, biyolojik kökenli fosil olmayan tüm organik madde kitlesi olarak tanımlanmakta, bu kaynaklardan elde edilen enerjiye de biyokütle enerjisi adı verilmektedir [12].

Başlıca biyokütle kaynakları aşağıda listelenmiştir.

a). Tarımsal Biyokütle Kaynaklar

- Yağlı tohumlu bitkiler (kanola, ayçiçeği, soya vb.)
- Şeker ve nişasta bitkileri (patates, buğday, mısır, şeker pancarı vb.)
- Elyaf bitkileri (keten, kenevir, sorgum, miskantus, vb.)
- Bitkisel artıklar (dal, sap, saman, kök, kabuk, vb.)

b). Orman ve Orman Ürünlerinden Elde Edilen Biyokütle Kaynakları

- Orman ve ormancılık endüstrisi atık ve artıkları, enerji ormanları, enerji bitkileri.

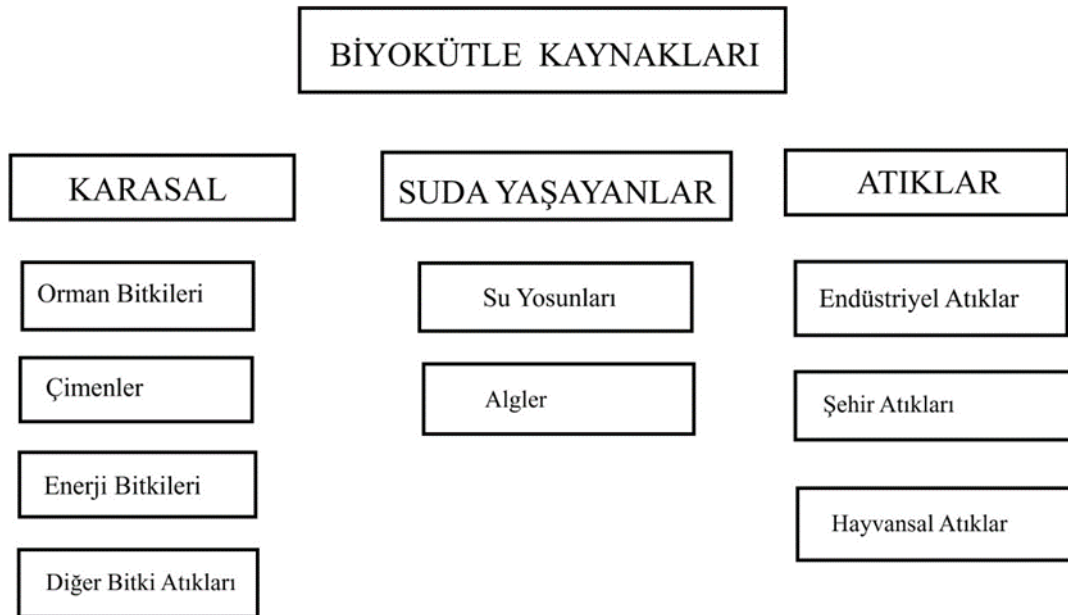
c). Hayvansal Biyokütle Kaynakları

- Büyükbaş, küçükbaş ve kümes hayvanlarının dışkıları, mezbaha atıkları ve hayvansal ürünlerin işlenmesi sırasında ortaya çıkan atıklar.

d). Kentsel ve Endüstriyel Atıklardan Elde Edilen Biyokütle Kaynakları

- Biyolojik kökenli endüstri atıkları, belediye atıkları, arıtma çamurları [10].

Biyokütle kaynakları üç temel kategoride incelenmiştir (Şekil 2.4.).

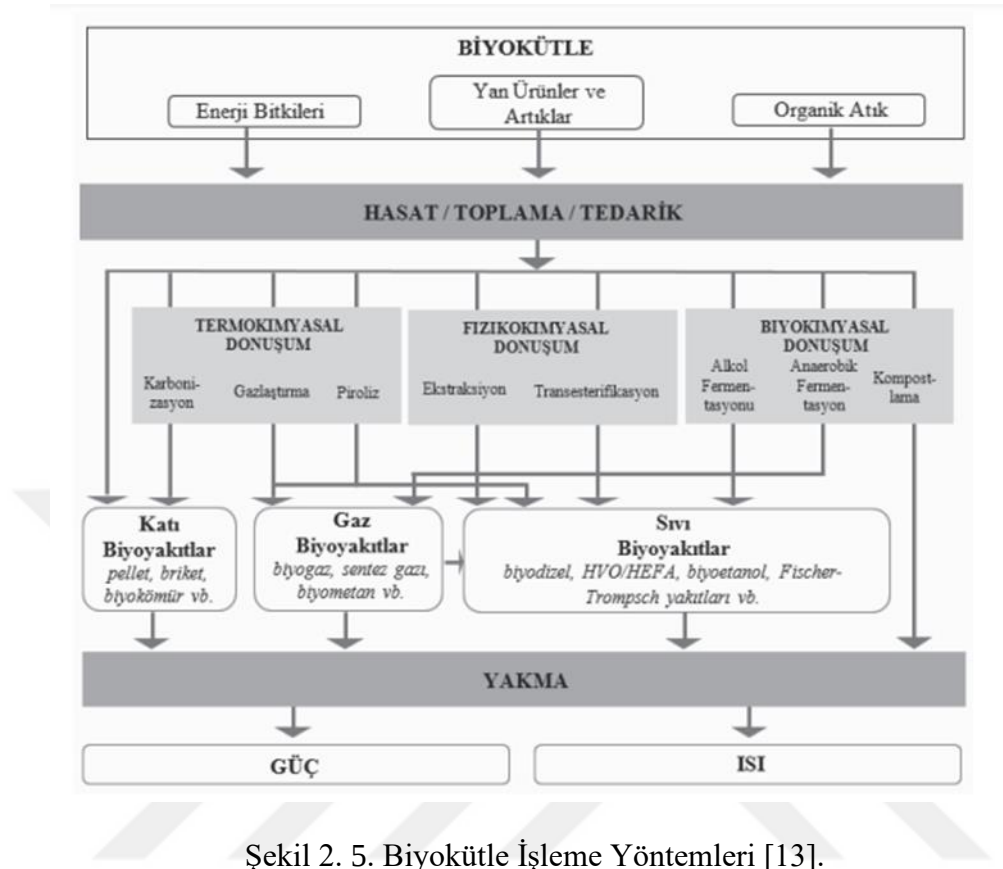


Şekil 2. 4. Biyokütle Kaynaklarının Sınıflandırılması [10].

2.3. Biyokütlenin Enerji Kaynağı Olarak Kullanımı

Dünyada ve Türkiye’de biyokütle üretimi insanoğlunun yaşam döngüsünün bir parçası olduğundan süreklilik arz etmektedir. Biyokütlenin 100 yıldan daha kısa sürede kendini yenileyen döngüsü sayesinde enerji üretimi için kesintisiz bir kaynak olarak görülmektedir. Biyokütleden enerji üretim yöntemleri modern ve klasik yöntemler olarak iki ana başlıkta toplanır. Klasik yöntem olarak özellikle kırsal bölgelerde kullanılan ısınma ve beslenme için doğrudan yakma yöntemi örnek gösterilebilir. Modern yöntemler ise daha fazla ve farklı türde

enerji elde edebilmek amacı ile birçok işlem adımı içeren, tesis kurulum maliyetleri olan işlemlerdir. Modern yöntemler Şekil 2.5’de açıklanmıştır.



Kimyasal malzemeler, sıvı yakıt, ısı ve elektrik enerjisi gibi çeşitli enerji ürünleri biyokütleden elde edilebilir [14]. Endüstriyel üretim olarak biyokütle kaynaklı çıktılar özellikle tekrar endüstriyel üretime geri kazandırılarak karbon azaltıcı etki sağlar. Biyokütlenin klasik ve modern yöntemi çoğu zaman kayıt altında olmadığından çıktılarının tam olarak hesaplanması beklenemez.

2.3.1. Biyokütlenin enerji kaynağı olarak kullanımının avantajları

Biyokütle süreklilik arz eden, yaşam döngüsünde bulunan fosil yakıtlar gibi sınırlı olmayan bir enerji kaynağıdır.

Biyokütle hidrolik enerji benzeri enerjiyi depolama yetisi olan bir yapıdır. Hidrolik enerji su rezervini biriktirip depolarken biyokütle fotosentez yolu ile karbondioksiti organik maddeye çevirir buda güneş enerjisinin kimyasal olarak biyoküttelede depolanmasını sağlar.

Fosil yakıtlara göre oluşma zamanları daha kısadır.

Biyokütle maddelerinin proseslerle geri kazanılması karbon emisyonlarını düşürerek olumlu yönde çevresel etki sağlar.

Biyokütle dünyanın her yerinde yetişir, buna karşın fosil yakıtların bulunduğu yerler özel coğrafi şartlar gerektirebilir bu nedenden dolayı ülkeler kendi sınırları içerisindeki hammaddeleri kullanarak enerji üretebilir ve enerji bağımlılıklarını azaltabilirler.

Biyokütle kullanım olarak sıvı, katı ve gaz formuna dönüştürülebilir bu özelliği biyokütlenin yenilenebilir enerji kaynakları arasında kullanım yelpazesini genişletebilen özgün bir yapı olmasını sağlar.

Biyokütlenin enerji hammaddesi olarak kullanımı atık depolama alanlarının azalmasını sağlayarak ekstra çevre ve yer avantajı sağlar.

Fosil yakıtlara göre kurulum ve işletme maliyetleri daha düşüktür.

Biyokütleden üretilen biyodizel çıktısını araçlarda hiçbir değişiklik gerekmeksizin kullanılma imkânı vardır.

2.3.2. Biyokütlenin enerji kaynağı olarak kullanımının dezavantajları

Biyokütlenin yapısında yüksek miktarlarda bulunan H_2O ve O_2 enerji için yakıt olarak kullanılabilir hidrojen ve karbonun daha az bulunması ve yanma değerlerinin azalarak enerji üretim çıktısının fosil yakıtlara göre az olması ciddi bir dezavantaj olarak görülür [15].

Biyokütle için özel olarak üretilen enerji bitkilerinin yetiştirilmesi için belli miktarda tarım arazisinden vazgeçilme zorunluluğu sektörel rekabete sebep olur buda yetiştirilme esnasında kullanılan kaynakların gıda yetiştiriciliğinde maliyet artımına sebep olur.

Fosil yakıtlara göre enerji verimliliği düşüktür.

Biyokütlenin çeşitli formlarda olması tesislerin üretim bantlarını stabil şekilde tasarlamasını engeller ve homojen dağılmadığı için ayırım işlemleri ekstra maliyet gerektirir.

Kentsel atıkların 1 düzgün separasyon ve arıtma yapılamadan yakılması zararlı kimyasalların açığa çıkarak ekosisteme zarar verebilir

2.3.3. Dünya’da biyokütle potansiyeli

Biyokütle potansiyelinin türü, veri gereksinimlerinin yanı sıra yaklaşımı ve metodolojiyi büyük ölçüde belirlediği için, biyokütle kaynak değerlendirmelerinde önemli bir parametredir.

Biyokütle potansiyeli genellikle dört sınıfta değerlendirilir: teorik potansiyel, teknik potansiyel, ekonomik potansiyel ve uygulama potansiyeli [16].

Teorik potansiyel, küresel olarak veya belirli bir sistemde mevcut olan maksimum biyokütle potansiyelidir. Teknik potansiyel, ilgili tekno-yapısal çerçeve koşulları altında mevcut teknolojik olanaklarla (hasat teknikleri, altyapı ve erişilebilirlik, işleme teknikleri gibi) mevcut olan teorik potansiyelin fraksiyonudur. Ayrıca, diğer arazi kullanımlarından (gıda, yem ve lif üretimi) kaynaklanan mekânsal kısıtlamaların yanı sıra ekolojik (örn. doğa rezervleri) ve muhtemelen diğer teknik olmayan kısıtlamaları da hesaba katar.

Biyokütle üretimi için verimli toprakların mevcudiyeti çok önemlidir. Su kütleleri (göller, nehirler) sayılmadan küresel kara kütesinin büyüklüğü 13 000 milyon hektardır. Rakamsal olarak bakarsak 2020'de yenilenebilir kaynaklardan üretilen toplam elektrik miktarı 7.468 TWh idi. Bunun yaklaşık %59'unu yenilenebilir hidroelektrik (4 356 TWh), ardından rüzgâr enerjisi (1 589 TWh), güneş enerjisi (844 TWh), biyoenerji (584 TWh), jeotermal enerji (95 TWh) ve deniz enerjisi (1 TWh). Biyoenerji üretimi şu şekilde bölünmüştür: 406 TWh (%70) katı biyoyakıtlardan; 97 TWh (%16) biyogazdan; 73 TWh (%13) yenilenebilir kentsel atıklardan ve sıvı biyoyakıtlardan 8 TWh (%1) [17].

Tablo 2. 1. Dünyada Yenilenebilir Enerji Üretim Rakamları (TWh).[17]

2020 Üretim Miktarı (TWh)	Hidro	Rüzgar	Biyoenerji	Güneş	Jeotermal	Deniz	Toplam
Afrika	136	11	3	17	5		172
Asya	1873	556	212	448	29	<1	3119
Orta Amerika+Karayipler	29	6	8	4	5		51
Avrasya	303	26	5	12	10	<1	358
Avrupa	572	488	207	168	13	<1	1448
Ortadoğu	29	2	<1	14			45
Kuzey Amerika	701	397	73	138	23	<1	1332
Okyanusya	41	23	4	22	9	<1	98
Güney Amerika	672	80	72	22	<1		846
Dünya toplam	4356	1589	584	844	95	1	7468

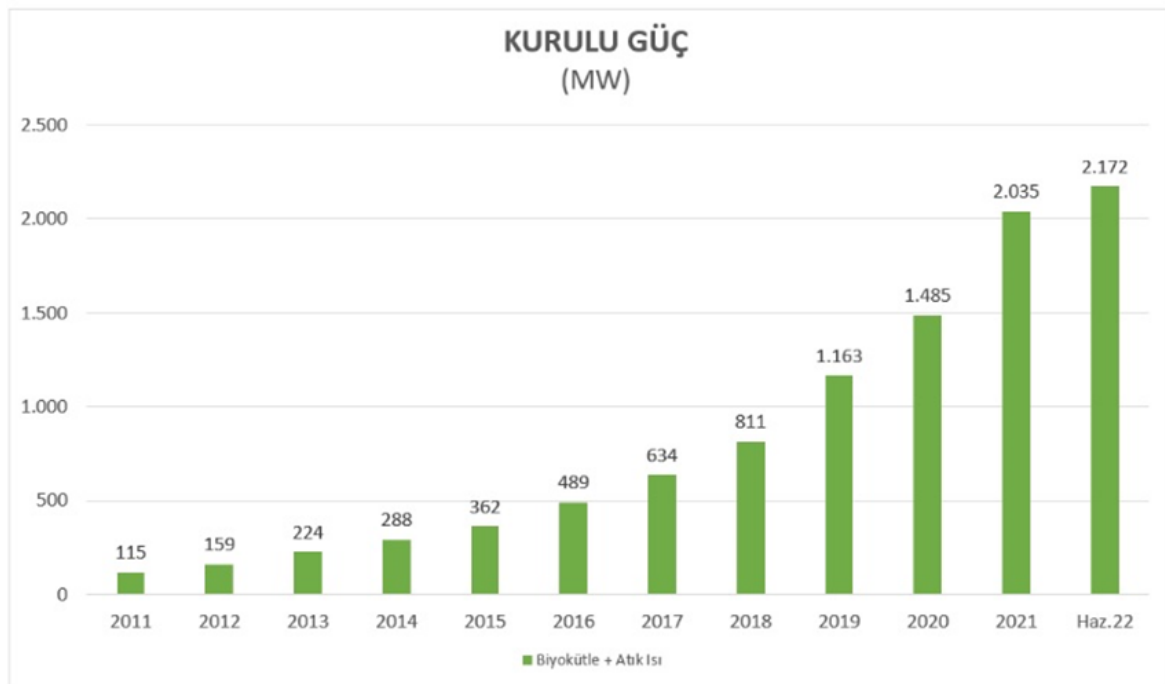
Son yıllarda olduğu gibi, 2020'de 236 TWh'lik bir artışla yenilenebilir elektrik üretiminde en fazla büyümeyi Asya sağladı. Asya'nın küresel yenilenebilir üretimdeki payı da artmaya devam ederek %42'ye ulaştı. Avrupa ve Kuzey Amerika sırasıyla %19 ve %18 paya sahiptir, bunu Güney Amerika (%11), Avrasya (%5), Afrika (%2), Okyanusya (%1) ve Orta Amerika ve Karayipler (<%1) izlemektedir. 2020'de yenilenebilir hidroelektrik üretimi çoğu bölgede arttı, ancak Orta Doğu'da 9 TWh ve Okyanusya'da 2 TWh azaldı. 75 TWh artışla Asya, küresel

Üretimdeki büyümenin çoğunu oluşturdu. Rüzgâr retimindeki büyümenin çoğu Asya ve Kuzey Amerika'da (sırasıyla +64 TWh ve +50 TWh) meydana geldi ve hemen ardından Avrupa (+47 TWh) geldi. Ayrıca güneş enerjisi üretimindeki artışın çoğu Asya'da gerçekleşti (+154 TWh'lik küresel artıştan +78 TWh) (Tablo 2.1) [17].

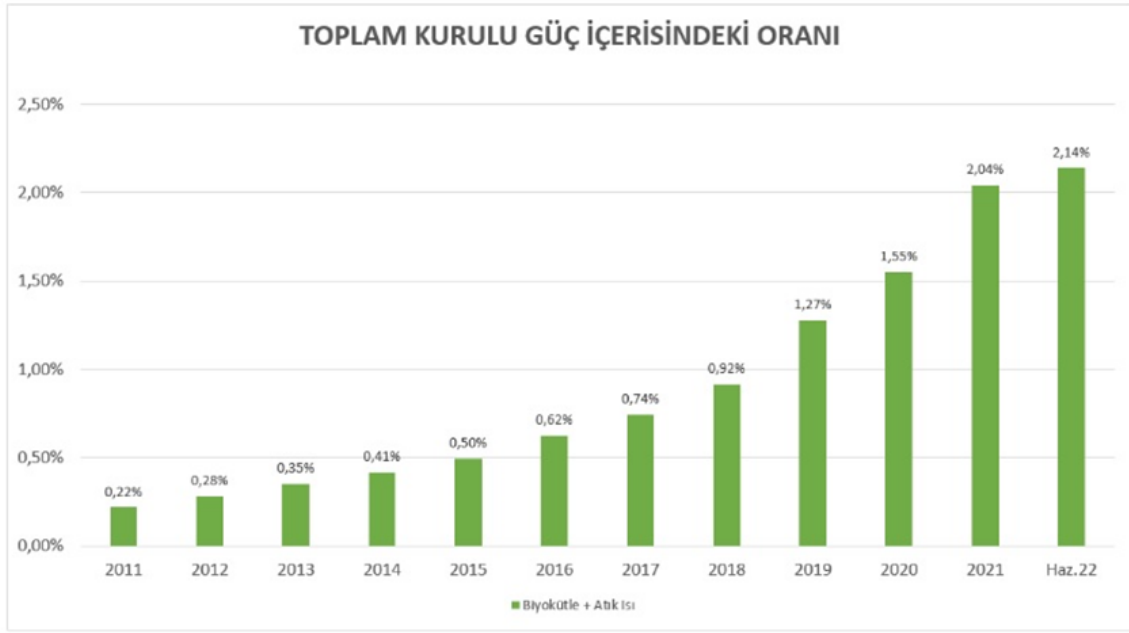
Bütün bu rakamlar biyokütle potansiyelinin yenilenebilir kaynaklarda dünya genelinde dördüncü sırada olduğunu gösteriyor. Biyokütle potansiyelini uygulamanın teknoloji ve yatırım gerektirmesi Avrupa gibi bölgelerde bu enerji kaynağını üçüncü sıraya taşımaktadır.

2.3.4. Türkiye'de biyokütle potansiyeli

Türkiye Cumhuriyeti Enerji Bakanlığı tarafından biyokütle enerji potansiyelin belirlenmesi amacıyla hazırlanan Biyokütle Enerjisi Potansiyel Atlası (BEPA) verilerine göre toplanabileceği değerlendirilen atıkların toplam ekonomik enerji eşdeğeri yaklaşık 3,9 MTEP/yıldır [18]. Biyokütle ve atık ısı enerjisine dayalı kurulu güç Haziran 2022 sonu itibariyle 2.172 MW (şekil 2.6.), toplam kurulu güç içerisindeki oranı %2,14'tür (şekil 2.7).

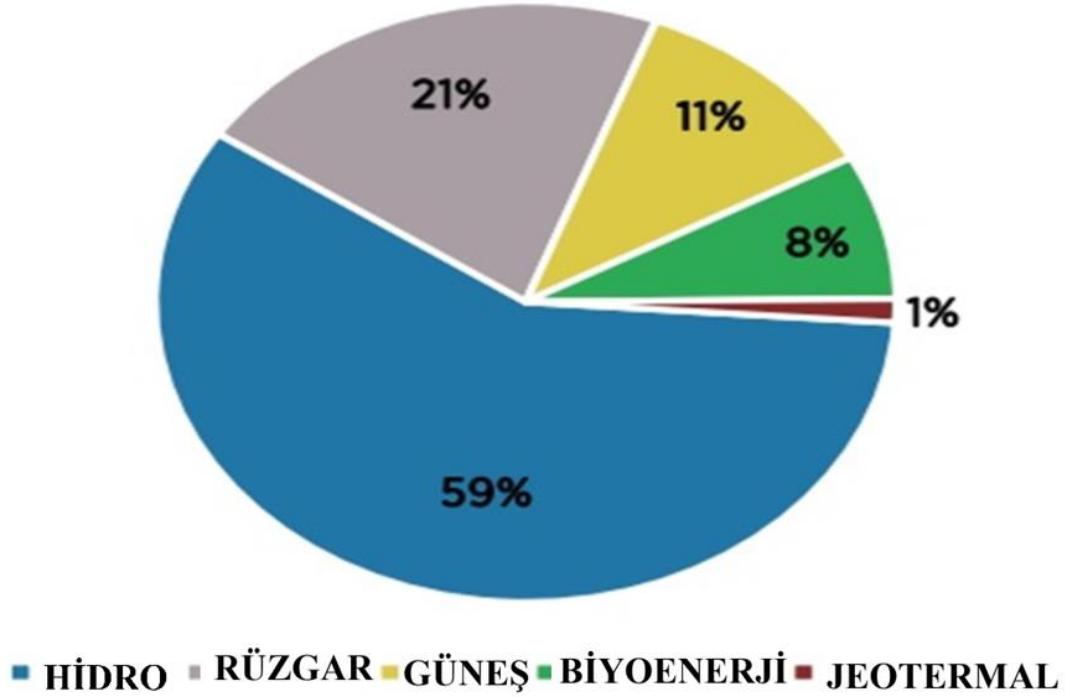


şekil 2. 6. Türkiye Cumhuriyetindeki Kurulu Biyokütle Tesislerinin retim Rakamları [19].



Şekil 2. 7. Türkiye Cumhuriyetindeki Kurulu Biyokütle Tesislerinin Üretimlerinin Toplam Üretime Oranı. [19].

Türkiye’de yenilenebilir enerji tüketiminin yarısı biyokütleden sağlanmaktadır. Özellikle sanayi (%38) ve binalar (%54) bu kullanımda ön sıralarda yer almaktadır. Yapılan yatırımlarla karayolu taşımacılığında biyoyakıt kullanımı genel biyokütle tüketiminin %8’ine denk gelmektedir (Şekil 2.8).



Şekil 2. 8. Türkiye Cumhuriyeti Yenilenebilir Enerji Üretiminin Yüzdesel Dağılımı. [19]

2020'de yenilenebilir elektrik üretimi, %7,4 artışla 2019'a göre 512 TWh daha yüksek olmuştur. Üretim artışı, çoğunlukla Avrupa ve Kuzey Amerika'daki keskin artış nedeniyle 2019'dan daha yüksektir. 2020'de güneş ve rüzgâr üretimi sırasıyla %22 ve %12 artmıştır. Bu iki enerji kaynağı birlikte yenilenebilir enerji üretimindeki büyümeyi domine etmeye devam etmiş ve 2016'dan bu yana büyümenin %73'ünü oluşturuyor. Yenilenebilir hidroelektrik üretimi büyümesi 2020'de üç katına çıkmıştır. (2019'daki +48 TWh' ye kıyasla +155 TWh).

2.4. Bezelye Kabukları

Bezelye bitkisi Latince; Pisum sativum, olarak tanımlanmıştır. Bitki maviye dönük yeşil renktedir, bir yıllık grubunda olup gövdesi 10 ila 200 cm arasında olur, tırmanıcı bitkiler grubunda sınıflandırılmıştır. Bitkinin çiçeklenme zamanı Nisan-Mayıs (-Haziran) olarak tanımlanmıştır. Bitkinin doğal yaşam alanları, kayalık veya çimenlik yamaçlar, harabeler, tarla kenarları olarak bildirilmiştir. Bitki 0–1700 metre arasında sağlıklı olarak yetişir.

Bezelye bitkisinin Türkiye'de, dünya ticaretinde kullanılan Gümrük Tarife İstatistik Pozisyon numarası (G.T.İ.P.) 071021000000 olarak numaralandırılmış ve açıklaması BEZELYE (PISUM SATIVUM) – DONDURULMUŞ Sebze, (pişirilmemiş veya buharda veya suda

kaynatılmış) (dondurulmuş)Bezelye (dondurulmuş) şeklinde yayımlanmıştır. (Gümrük bakanlığı gtıp listesi)

Dünya bezelye üretim miktarı FAO verileri kullanıldığında 2020 yılı için 14642 milyon ton olarak gerçekleşmiştir.

Tablo 2. 2. Dünya Bezelye Üretimi [20]

Dünyada Bezelye Üretimi	
Yıl	Bin ton
2017	16312
2018	13407
2019	13995
2020	14642

Bursa İl Tarım Müdürlüğü'nün verilerine göre Türkiye'nin toplam bezelye üretiminin %31'i Bursa ilinde gerçekleşmektedir [21]. Bitki hasat olgunluğuna ulaştığında en geç iki ila üç gün içerisinde toplanmalıdır. Özellikle kuru ve sıcak havalarda olgunlaşma süresi kısalmır. İlkbaharda ekilen bezelyeler 12 ila 16 hafta sonunda olgunlaşıp hasat edilebilir hale gelirler. Sonbaharda ekimi yapılırsa bu süreç 32 haftaya çıkmaktadır. Samsun İl Tarım Müdürlüğü'nün yayınına göre bir dekar alandan 1500 ila 2000 kg. ürün alınır ve iç bezelye verme oranı da 500 ila 800 kg. aralığındadır [22].

Tablo 2. 3. Türkiye Cumhuriyeti'nde Bezelyenin Üretim, Ekim ve İthalat Miktarları [23 -24].

Kuru baklagiller, 2010-2022		Bezelye	
Ekilen alan (Dekar)			
Yıl	Ekilen alan (Dekar)	Üretim (Ton)	ithalat
2010	11 815	3 200	6,273
2011	13 048	3 628	1,704
2012	12 193	2 686	562
2013	12 618	3 235	629
2014	11 490	2 987	824
2015	11 118	3 125	274
2016	10 882	2 919	23
2017	9 415	2 673	68
2018	9 065	2 603	58
2019	7 813	2 193	812
2020	5 517	1 538	276
2021	6 786	1 805	126
2022	8 873	2 392	Veri yayımlanmadı

Türkiye Tarım Bakanlığı'nın verilerine bakıldığında 2019 yılındaki ekili alanlarda dramatik olarak ekili alan düşüşünden sonra 2022 yılına kadar istikrarlı bir artış rakamsal olarak belirtilmiştir (Tablo 2.2). Bu dönemlerde yapılan üretimin ülke içindeki tüketime destek amaçlı olarak yapılan ithalat miktarları da yapılan G.T.İ.P. bazlı olarak ITC ve TÜİK referansları alındığında son üç yılda düşüş eğilim göstermektedir. Yukarıdaki veriler esas alınarak Tablo 2.3 oluşturulmuştur. Bu veriler ile Türkiye'de 2022 yılında yapılan üretimin 2392 ton olduğu hesaplanırsa yaklaşık olarak 1400 ton civarında Bezelye atığı (kabuk) ortaya çıktığı tahmin edilebilir.

2.5. Domates Atıkları

Domates bitkisinin Latince karşılığı *Solanum lycopersicum*'dur. Bitkinin Sınıfı *Dicotyledonae* alt sınıfı ise *bitişik taç yapraklılar* olarak da adlandırılan *Sympetale* olarak tanımlanmıştır. Domates bitkisinin anavatanı Güney Amerika'dır. İlk defa Meksikalılar tarafından kültüre alınıp Avrupa'ya oradan da dünyaya yayılmıştır. Günümüz Türkiye Cumhuriyeti topraklarında ise 1900'lü yılların başlarında bu günkü Adana ilinde yetiştirilmeye başlanmıştır [25].

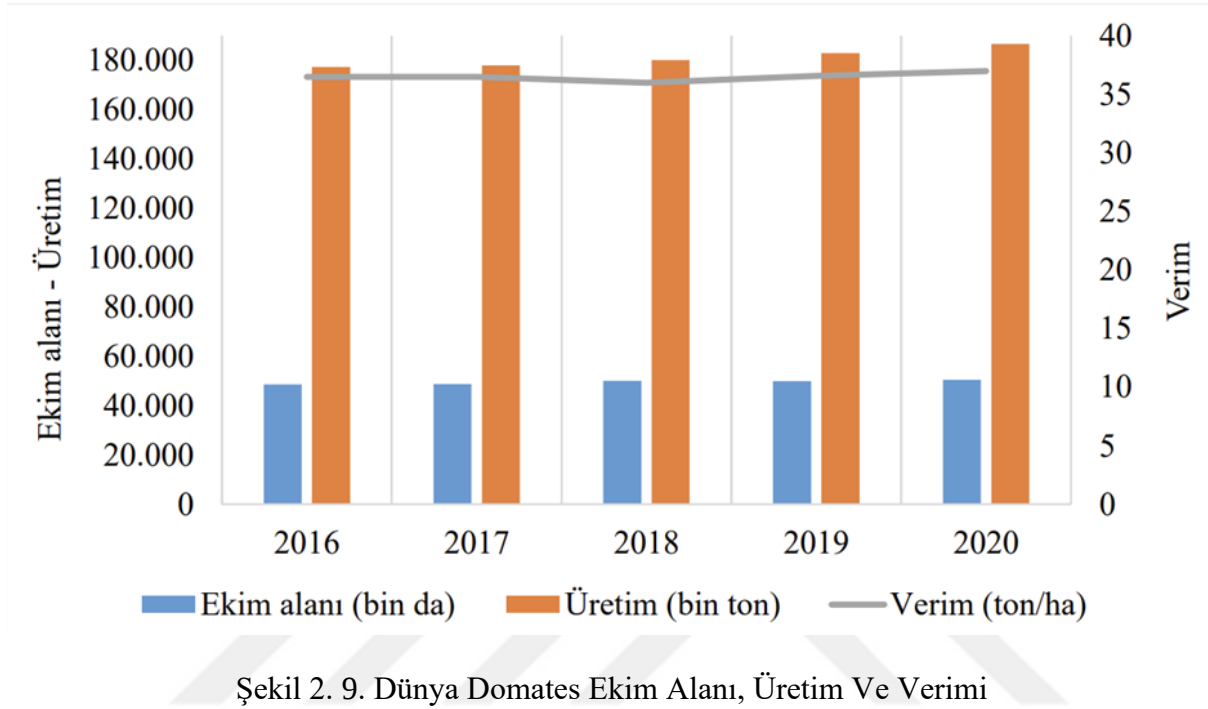
Domates bitkisinin uluslararası ticarete kullanılan tanımı G.T.İ.P. olarak 070200000000 Domates (taze/soğutulmuş) Domates (taze/soğutulmuş) yayımlanmıştır. Söz konusu bitkinin endüstriyel üretimde en çok atık çıkardığı yapılardan biri de salça ve türevlerinin üretiminin atığıdır. Salça ve türevlerinin G.T.İ.P. tanımı ise 210320000000 Soslar ve müstahzarları; çeşni/lezzet verici karışımlar; hardal unu, irmiği ve hazır hardal domates ketçabı ve diğer domates sosları olarak yayımlanmıştır [26]. Türkiye taze domates ihracatı konusunda ITC verilerine göre 070200 GTİP kodunda 616,569 tonluk ihracatı ile dünya sıralamasında 9. Sırada yer almaktadır. 175,750 tonluk 210320 GTİP kodunda ihracat yapmaktadır. Ülke içerisindeki yemek kültüründen dolayı kullanılan salça ve türevleri de hesaplanırsa bu endüstriyel proseslerden kaynaklı potansiyel atık miktarının azımsanmayacak kadar yüksek bir biyokütle kaynağı olduğu da düşünülebilir.

2.5.1. Dünya domates ekim alanı, üretim ve verimi

Tarım Orman Bakanlığının yayımladığı rapora göre dünyadaki domates ekim alanı 2020 yılında bir önceki yıla göre %1,1 artarak yaklaşık 51 milyon dekara ulaşmıştır. Dünya domates üretimi ise bir önceki yıla göre %2 artarak yaklaşık 187 milyon ton olarak gerçekleşmiştir (Tablo 2.4., Şekil 2.9.) [87].

Tablo 2. 4. Dünya Domates Ekim Alanı, Üretim Ve Verimi [87]

	Ekim alanı (bin da)	Üretim (bin ton)	Verim (ton/ha)
2016	48.545	177.383	36,5
2017	48.761	178.024	36,5
2018	50.046	180.231	36,0
2019	49.992	183.015	36,6
2020	50.520	186.821	37,0



Dünya domates ekim alanları dikkate alındığında 2020 yılı sonunda %21,9 ile 1. sıradaki Çin'den sonra sırasıyla %16,7 ile Nijerya, %16,1 ile Hindistan, %3,6 ile Türkiye ve %3,4 ile Mısır gelmiştir. Dünya domates ekim alanlarının yaklaşık %61,7'sini bu beş ülke oluşturmuştur. Çin, Hindistan ve Türkiye'de domates ekim alanlarının bir önceki yıla göre artması 2020'de dünya domates ekim alanının bir önceki yıla göre %1,1 artmasında etkin rol oynamıştır (Tablo 2.5) [87].

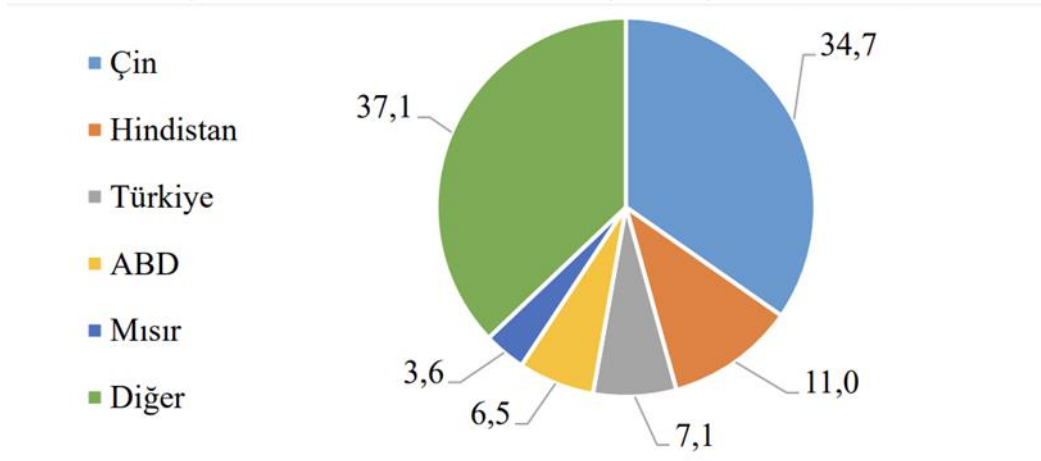
Tablo 2. 5. Dünya Domates Ekim Alanlarında Önemli Ülkeler (Bin Ha) [87]

Ülkeler	2016	2017	2018	2019	2020
Çin	1.042	1.059	1.071	1.087	1.107
Nijerya	635	701	871	845	844
Hindistan	774	797	789	781	812
Türkiye	190	187	174	180	182
Mısır	185	166	175	175	171
İran	149	106	107	122	129
ABD	141	126	130	111	110
Kamerun	93	101	93	98	101
İtalya	104	100	97	99	100
Diğer	1.541	1.533	1.498	1.501	1.496
Dünya	4.854	4.876	5.005	4.999	5.052

Dünya domates üretiminde ilk sıralardaki Nijerya, Mısır ve ABD'nin 2020 yılı itibarıyla domates üretimleri bir önceki yıla göre azalmıştır buna karşın, Çin, Hindistan, Türkiye, İtalya ve İran'ın 2020 yılı itibarıyla domates üretimleri bir önceki yıla göre artmıştır. Artış olan ülkelerdeki üretim sebebi ile dünya domates üretiminin 2020 yılında bir önceki sezona göre yaklaşık %2,1 artarak 187 milyon tona ulaşmasında etkili olmuştur (Tablo 2.6) [87].

Tablo 2. 6. Dünya Domates Üretiminde Önemli Üretici Ülkeler (Bin Ton) [87]

Ülkeler	2016	2017	2018	2019	2020
Çin	57.313	59.179	60.919	62.870	64.768
Hindistan	18.732	20.708	19.759	19.007	20.573
Türkiye	12.600	12.750	12.150	12.842	13.204
ABD	12.877	11.139	12.613	12.162	12.227
Mısır	7.321	6.729	6.778	6.814	6.731
İtalya	6.438	6.016	5.798	5.778	6.248
İran	5.829	4.895	4.930	5.458	5.787
İspanya	5.234	5.163	4.769	5.001	4.313
Meksika	4.047	4.243	4.559	4.272	4.137
Diğer	46.992	47.202	47.956	48.811	48.833
Dünya	177.383	178.024	180.231	183.015	186.821



Şekil 2. 10. Dünya Domates Üretiminin Ülkelere Göre Dağılımı (2020, % ağırlık)[87]

2.5.2. Türkiye domates ekim alanı, üretim ve verimi

Tablo 2. 7. Türkiye Cumhuriyeti Domates Üretim Verileri [27, 87]

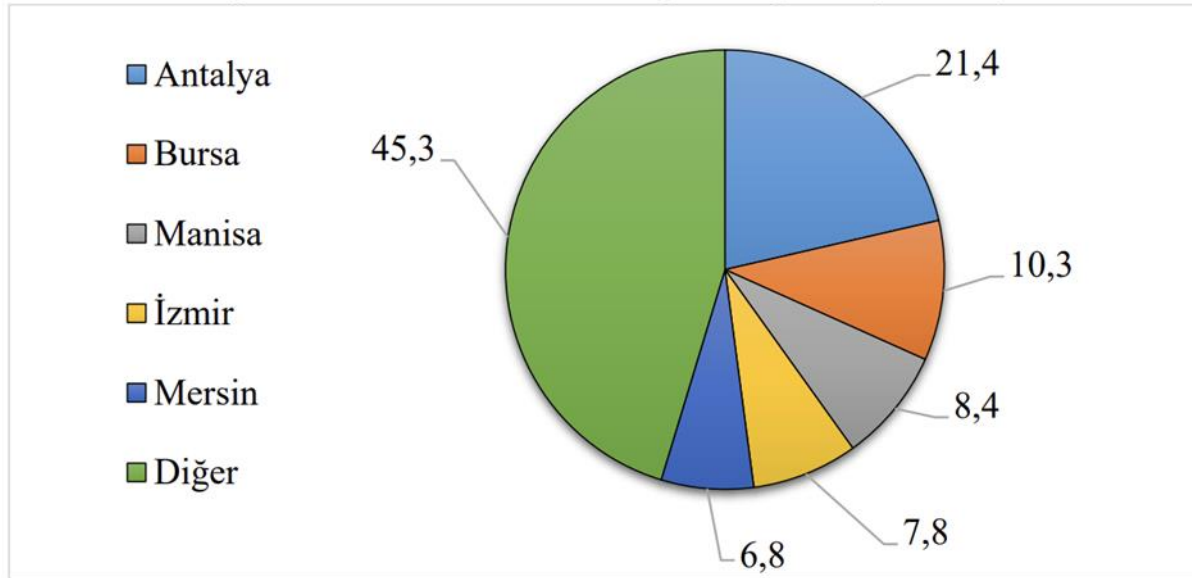
Yıllar	Ekim alanı (bin ha)	Üretim (bin ton)	Verim (ton/ha)
2017	177	12.750	72,0
2018	169	12.150	71,9
2019	173	12.842	74,2
2020	174	13.204	75,9
2021	165	13.095	79,4

Türkiye domates ekim alanlarına olarak 2021 yılında 2020 yılına göre ekim alanlarının yaklaşık %5,2 daraldığı görülmüştür. Türkiye'nin 2021 yılı toplam domates üretimi ise bir önceki yıla göre yaklaşık %0,8 azalarak 13,1 milyon ton olmuştur. Verim 2021'de bir önceki yıla göre %4,6 artarak 79,4 ton/hektar olmuştur (Tablo 2.7.). Tablo 2.7'de görüldüğü gibi domates bitkisi konusunda Türkiye'nin üretim miktarı oldukça yüksektir. 2022 yılında TÜİK verilerinden düzenlenen Tablo 2.7'ye göre %0,8'lik bir azalma söz konusudur [27]. Tarım Orman Bakanlığının Haziran 2021 yılında yayımladığı araştırmaya göre Türkiye'de 2019 yılında 12,84 milyon ton olan üretim, 2020 yılında %2,8 oranında artarak 13,2 milyon tona yükselmiştir. Tablo 2.8'de görüldüğü gibi Antalya 2020 yılında 2,6 milyon ton domates üretimi (%19,5) ile birinci sırada yer alırken, Bursa 1,3 milyon ton (%10,1) ile ikinci, Manisa (% 8,5) ise 1,1 milyon ton ile üçüncü sırada yer almaktadır [27, 87].

Tablo 2. 8. Türkiye Domates Üretiminin İllere Göre Dağılımı (Bin Ton) [87]

İller	2017	2018	2019	2020	2021
Antalya	2.530	2.509	2.529	2.571	2.800
Bursa	1.450	1.362	1.492	1.335	1.349
Manisa	975	856	922	1.124	1.099
İzmir	966	947	1.014	1.092	1.022
Mersin	1.042	924	1.039	930	886
Muğla	649	676	701	660	628
Çanakkale	608	583	605	627	581
Konya	249	249	303	552	542
Balıkesir	519	420	445	486	417
Tokat	456	375	386	371	279
Diğer	3.306	3.249	3.406	3.456	3.492
Türkiye	12.750	12.150	12.842	13.204	13.095

Türkiye'nin 2021 yılında il bazında domates üretimine bakıldığında Antalya %21,4 pay ile ilk sırada gelmektedir. Antalya'yı %10,3 pay ile Bursa, %8,4 pay ile Manisa takip etmiştir (Şekil 2.11).



Şekil 2. 11. Türkiye Domates Üretiminin İllere Göre Dağılımı (2021, %)

Türkiye 2021 yılı domates üretiminin %65,5'i sofralık, %34,5'i ise salçalık olarak gerçekleşmiştir. 2021 yılında bir önceki yıla göre sofralık domatesin üretimi yaklaşık %0,9, salçalık domatesin üretimi ise yaklaşık %0,7 azalmıştır (Tablo 2.9).

Tablo 2. 9. Türkiye Sofralık ve Salçalık Domates Ekim Alanları, Üretim Ve Verimi

Yıllar	Salçalık domates			Sofralık domates		
	Ekim alanı (bin da)	Üretim (bin ton)	Verim (kg/da)	Ekim alanı (bin da)	Üretim (bin ton)	Verim (kg/da)
2017	540	3.960	7.333	1.235	8.790	7.117
2018	520	3.735	7.183	1.175	8.415	7.162
2019	542	4.006	7.391	1.192	8.836	7.413
2020	628	4.548	7.242	1.117	8.656	7.749
2021	582	4.515	7.758	1.070	8.581	8.020

2.6. Kopyroliz ve Piroliz Tanım

Piroliz, oksijen yokluğunda biyokütlenin termal bozunmasıdır. Piroliz işlemi sonucu katı, sıvı ve uçucu gaz bileşenleri olmak üzere üç tür ürün oluşur [28]. Piroliz sonucu elde edilen sıvı ürün biyoyağ olarak adlandırılır. Biyoyağ organik yapıya sahip koyu kahverengi bir sıvıdır. Bu ürün yakıtlar, mevcut petrol rafinerileri ve gelecekteki biyo-rafinerilere hidrokarbon üretmek için hammadde olarak potansiyel oluşturmaktadır [29]. Piroliz sonucu oluşan ürünlerin (katı (çar), organik sıvı, gaz, su) verimleri biyokütlenin türüne, piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, reaksiyon süresi, parçacık boyutu, piroliz ortamı, sürükleyici gaz akış hızı vb. parametrelere bağlı olarak değişiklikler gösterir. Bu yüzden piroliz yöntemi kendi içerisinde yavaş (geleneksel) piroliz ve hızlı (flash) piroliz olarak gruplandırılabilir [30-33]. Hızlı piroliz dakikada 500-1000°C arasında bir ısıtma hızına sahip olan proste odun kömürü oluşumu gözlenmeksizin %60-70 oranlarından daha fazla değerlerde sıvı ürün verimi elde edilmesi işlemidir. Kullanılan biyokütle türü ve verime etki eden parametrelere bağlı olarak hızlı piroliz prosesinde %60-75 sıvı ürün, %25 odun kömürü ve %10-20 oranları arasında da gaz ürün oluşumu meydana gelmektedir. Hızlı pirolizde hızlı bir ısıtma hızı, yüksek piroliz sıcaklığı, kısa alıkonma süresi ve yoğunlaşması mümkün gazların hızlı şekilde soğutulması ile sıvı ürün verimi en iyi şekilde kontrol altında tutulur. Hızlı piroliz prosesinde ısıtma hızlı şekilde yapıldığından kömürleşme olmasına izin verilmez. Yavaş pirolizde düşük ısıtma hızı, yüksek olmayan sıcaklıklar ve uzun alıkonma süresi ile maksimum katı ürün verimi elde edilmektedir [31]. İki veya daha fazla biyokütle kaynağı olan hammaddelerin birlikte piroliz olması durumuna ise kopyroliz denir. Kopyroliz yöntemi herhangi bir çözücü veya katalizör gerektirmeyen normal piroliz işlemlerine benzer bir çalışmadır. Aynı zamanda kopyroliz, elde edilen biyoyağın kalitesi ve miktarı bakımından pirolize göre daha avantajlıdır. Kopyrolizde kullanılan biyokütlelerin birbirleri ile olan sinerjik etkileri elde edilen yağ miktarı ve kalitede artışa sebep olan ana etkenlerdendir [34].

2.6.1. Kopyolizi etkileyen faktörler

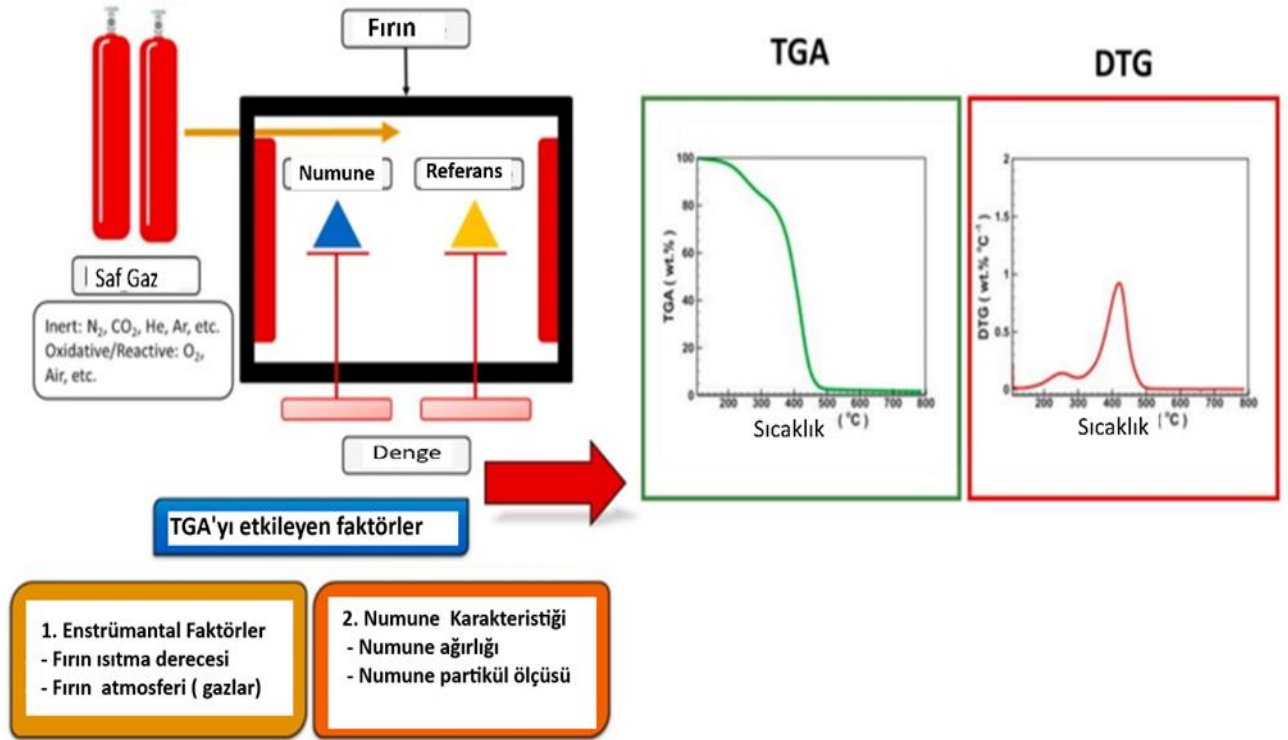
Çok sayıda araştırmacı, değerli piroliz sıvı yakıtının üretimi için gerekli olan operasyondaki basitlikleri ve verimlilikleri nedeniyle birlikte piroliz tekniklerine odaklanmıştır [35]. Bu teknikler herhangi bir çözücü veya katalizör gerektirmez ve hidrojen basıncı olmadan çalıştırılabilir. Kopyoliz, hammadde olarak iki veya daha fazla farklı malzeme kullanır ve işlemler, normal piroliz tekniklerine neredeyse benzerdir. Genel olarak, ortak piroliz, kapalı bir reaktör sisteminde, orta düzeyde çalışma basıncı ve oksijensiz koşullar altında gerçekleşir. Özellikle, ortak pirolizden elde edilen sıvı verimi, genel olarak ağırlıkça %1,42 ila %22 arasında, normal piroliz sırasındakinden daha yüksektir [35]. Ek olarak, sıvı ürünün yüksek ısı değeri tipik olarak 26,78 ile 34,79 MJ/kg arasında elde edilmiştir ve bu, daha yüksek termal verimliliklere ve güç çıkışlarına sahip olduğu için motor performansı için faydalıdır. Çok sayıda çalışma, biyokütlenin birlikte pirolizinden elde edilen biyoyağ kalitesinin ve miktarının, biyokütleden elde edilenlerden daha yüksek olduğunu göstermiştir.

Tek bir biyokütlenin pirolizi [35] Sinerjik etki veya kullanılan hammaddeler arasındaki etkileşimli etkiler, birlikte piroliz sırasında yağ miktarının ve kalitesinin iyileştirilmesine katkıda bulunan ana kilit faktörlerden biridir. Yazarlar, sinerjik etkileri etkileyen faktörlerin; besleme stoğunun tipini ve temasını, sıcaklık ve ısıtma hızlarını, katalizör veya çözücülerin eklenmesini, piroliz süresini, oluşan uçucuların uzaklaştırılmasını veya dengelenmesini ve hidrojen vericilerin işlevini şeklinde açıklamıştır [36].

2.6.2. TGA yöntemi

TGA, numune kontrollü sıcaklık ve atmosferik ortamlara tabi tutulurken, bir maddenin kütlesinin sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak gözlemlendiği bir termal analiz tekniğidir [37]. Deney, numunenin bir fırın içinde hassas bir teraziye yerleştirildiği bir termogravimetrik (TG) analiz cihazı içinde gerçekleştirilir. Fırın, deney sırasında numunenin ısıtılmasından ve soğutulmasından sorumludur. Numunenin ısıtılması izotermal veya izotermal olmayan koşullarda olabilir. İnert veya reaktif olabilen bir tasfiye gazı (veya taşıyıcı gaz), çevreyi kontrol etmek için numunenin üzerinden akar. Geleneksel TGA deneylerinde, piroliz doğası gereği (oksijen yokluğunda ısı işlem) inert gazlar yaygın olarak kullanılır. Literatür taraması, kullanılan inert gaz tipinin neden olduğu herhangi bir etkiyi vurgulamamaktadır. En yaygın kullanılan inert gaz nitrojendir, ancak argon ve helyum da kullanılabilir. Deney sırasında, numune kütlesinin sıcaklığa değişimi gözlenir.

Şekil 2.12, bir TG analiz cihazı kurulumunun genel bileşenlerini göstermektedir. Analiz cihazı genellikle sonuçları kaydetmek için bir bilgisayara bağlanır. Elde edilen sonuçlar genellikle TG eğrileri şeklindedir. TGA eğrilerinin örnekleri de Şekil 2.12'dedir. Bu eğriler, numunenin artan sıcaklığa (T) karşı ağırlık kaybı yüzdesini (% ağırlık) gösterir. Sıcaklık arttıkça, numunenin termal bozunmasından kaynaklanan kütle kaybı nedeniyle ağırlık azalır. Sunulduğu gibi, ayrışmanın çoğu daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşir.



Şekil 2. 12. TGA Analiz Yöntemi [38-39]

TGA eğrilerini farklılaştırarak, diferansiyel termogravimetrik (DTG) eğrileri elde edilebilir. DTG eğrilerinin örnekleri de Şekil 2.12'de gösterilmektedir. Bir DTG eğrisi, sıcaklık (T) veya zamana (t) karşı ağırlık kaybı yüzdesinin (ağırlıkça %) birinci türevi olarak elde edilir. DTG eğrilerinden nicel ve nitel bilgiler elde edilebilir. Niteliksel analiz, materyalin tanımlanmasını veya reaksiyonlar arasında ayırım yapılmasını içerir. Kantitatif analiz, bir eğrinin maksimum ağırlık kaybı bölümleri için tepe yüksekliğini ve buna karşılık gelen sıcaklığı tanımlar [40].

3. MALZEME ve METHOD

3.1. Kullanılan Atık Malzemeler

Bu çalışmada, atık biyokütle malzemesi olarak bezelye kabukları ve domates atıkları kullanılmıştır. Kullanılan endüstriyel atıklar konserve üretimi yapan Türkiye pazarında önemli bir yere sahip firmanın Bursa fabrikasından sağlanmıştır.

3.2. Numunelerin Hazırlanması

Endüstriyel atıklar ilk olarak hava ortamında yaklaşık 4 hafta ön kurutmaya tabi tutulmuştur. İkinci aşamada, bir öğütücü kullanılarak öğütülmüştür. Üçüncü aşamada bezelye kabuğu ve domates atığı bir dizi elek kullanılarak ayrılmış ve 150–180 µm tanecik boyutuna getirilmiştir. Tanecik aralığının kısa seçilme sebebi, piroliz esnasında homojen karışım oluştururken tanecik boyutunun oluşturacağı negatif etkileri en aza indirmektir. Ayrılan endüstriyel atık numuneleri etüvde 4 saat boyunca 105⁰C'de son kurutma aşamasına tabi tutulmuştur. Domates ve bezelye numuneleri ile %100-0, %25-75, %50-50, %75- 25 ve %0-100 oranlarında karışımlar hazırlanmış numuneleri hava geçirmez koyu renkli cam şişelere yerleştirilmiştir. Numuneler kullanılmadan önce nem ve güneş ışığı almayan bir ortamda saklanmıştır.

3.3. Fizikokimyasal Karakterizasyon

Endüstriyel atık numunelerinin fizikokimyasal karakterizasyonu elementel, kısa ve ısı değer analizlerini içermektedir.

3.4. Isıl Değer

Bezelye kabukları ve domates atıklarının ısı değer analizi IKA C5000 model bomba kalorimetresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Isıl değer analizinin amacı açığa çıkan enerjiyi tespit etmektir.

3.5. Elementel Analiz

Element analizi bir element analizörü (LECO CHNS-932, ABD) kullanılarak gerçekleştirilmiş ve C, H, O, N ve S içerikleri belirlenmiştir. Oksijen (O) içeriği C, H, N ve S elementlerinin toplamının yüzden farkı alınarak hesaplanmıştır.

3.6. Kısa Analiz

Endüstriyel atıkların kısa analizi kapsamında nem, uçucu madde ve kül miktarı tayini için ASTM (American Society for Testing and Materials) standart yöntemleri kullanılmıştır. Sabit karbon yüzdesi ise nem, uçucu madde ve kül miktarlarının tümünden farkı alınarak hesaplanmıştır.

3.7. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Piroliz işlemi için ısıl bozunma karakterizasyonunu belirlemek ve bezelye kabukları ile domates atıklarının kopyolizinin kimyasal kinetiğini anlamak için TG/DTG analizleri çalışılmıştır. Bezelye ile domates atığı numunelerinin yalnız kullanılmalarının dışında farklı oranlarda karışımları kullanılarak termal bozunma davranışları incelenmiştir.

Endüstriyel atıkların ısıl bozunma karakteristiklerinin ve piroliz kinetiğinin incelenmesinde kullanılacak verilerin sağlanması amacıyla izotermal olmayan TGA ölçümleri Çankırı Karatekin Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'ndaki TA Instruments SDT Q600 Simultane Diferansiyel Taramalı Kalorimetre ve Termogravimetrik Analiz Cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Analizler numune örnekleri için 5, 10, 20°C/dk ısıtma hızlarında ve süpürme gazı olarak 200 ml/dk debideki azot gazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, sıcaklığa karşı zamana dayalı olarak kaydedilmiştir. Deneyler oda sıcaklığından 800 °C'ye kadar sürdürülmüştür.

3.8. Sinerjik Etki

Bezelye kabukları ile domates atıklarının kopyolizi sırasındaki sinerjik etki Termogravimetrik Analiz (TGA) sonucu elde edilen verilerin hesaplanan ve deneysel değerlerinden bulunmaktadır. ΔW , sinerjik etkinin derecesini göstermektedir;

$$\Delta W = W_{\text{deneysel}} - W_{\text{hesaplanan}} \quad (3.1)$$

ΔW ; kütle kaybı farkı

W_{deneysel} ; Termogravimetrik Analiz (TGA) sonucu deneysel olarak elde edilen kütle kaybı

$$W_{\text{hesaplanan}} = X_M W_M + X_B W_B \quad (3.2)$$

X_M ve X_B ; Karışım numunelerindeki kütle fraksiyonu

W_M ve W_B , karışımın TGA eğrilerinden ortaya çıkan kütle kayıplarıdır [59].

$\Delta W < 0$ ise sinerjik etki pozitifdir ve kopyoliz hızlı bir şekilde gerçekleşir.

$\Delta W > 0$ ise sinerjik etki pasiftir ve kopyoliz yavaş gerçekleşir [60].

3.9. Pirolizin Kinetiği

Piroliz sırasında biyokütlenin ısı bozunması, tek adımlı bir reaksiyon modeli (isoconversional yöntemleri) ve çok adımlı reaksiyon modelleri (bağımsız paralel reaksiyon şemaları) kullanılarak açıklanabilir [41].

Basitleştirilmiş tek adımlı global reaksiyon ifadesi (Denklem (1.1)) biyokütle pirolizinin kinetik parametrelerini hesaplamak için [41- 42] tarafından varsayılmıştır. İfade, biyokütle pirolizinin uçucu maddeler (gazlar) ve katı bir malzeme olan biyo-kömür ürettiğini göstermektedir. Diğer çalışmalar, biyokütle ayrışmasının aynı zamanda hızlı piroliz işlemi sırasında biyo-yag da verdiğini göstermiştir [43].



Biyokütlenin termal ayrışmasının tek adımlı reaksiyon modeli kinetiği genellikle Denklem (3.5.) ile tanımlanır ve hız sabiti Arrhenius Denklemi ile tanımlanır (Denklem (3.4)).

$$k(T) = A \cdot e^{(-E_a/R \cdot T)} \quad (3.4)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha) \quad (3.5)$$

Burada α dönüşümün kapsamını, $f(\alpha)$ diferansiyel reaksiyon modelini, da/dt reaksiyonun anlık hızını ve $k(T)$ Denklem(3.4.) ile ifade edilen hız sabitini gösterir.

$$\frac{d\alpha}{dT} = A \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] f(\alpha) \quad (3.6)$$

Burada A, pre-exponential faktördür (1/s), E_a aktivasyon enerjisidir (kJ/mol), R evrensel gaz sabitidir (8,314 J/K.mol) ve T mutlak sıcaklıktır (K).

Dönüşüm derecesi (α) örneğin belli bir zamandaki ağırlığı (m_t), ilk ağırlığı (m_o) ve son ağırlığı (m_f) kullanılarak şu şekilde hesaplanabilmektedir: [44]

$$\alpha = \frac{m_o - m_t}{m_o - m_f} \quad (3.7)$$

Dinamik olarak sabit ısıtma hızında (β ; °C/dak) gerçekleştirilen deneylerde sıcaklık zamanla doğrusal olarak değişir: [44]

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (3.8)$$

β ifadesi denklemle birleştirilip (Denklem 3.6) yerine konulduğunda (3.9) denklemi elde edilir.

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (3.9)$$

Denklemde $f(\alpha)$ dönüşüm fonksiyonu ifade etmektedir. Denklem (3.9)'nin integrasyonu yapıldığında;

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \equiv \frac{AE}{\beta R} p(u) \quad (3.10)$$

Formülü elde edilebilmektedir. Burada $g(\alpha)$; kısmi dönüşüm fonksiyonunun integral formu ve $p(u)$ sıcaklık integrali olarak isimlendirilmektedir. $p(u)$ teriminin analitik olarak çözümü olmadığı için, bu integralin sonucu bazı matematiksel yaklaşımlar kullanılarak çözümlenebilir[44].

3.9.1. Flynn-Wall-Ozawa (FWO) yöntemi

Flynn-Wall-Ozawa (FWO) yöntemi, eşdönüşümlü (modele bağlı olmayan) bir yöntemdir. Flynn- Wall [45] ve Ozawa [46] Eşitlik 3.10'e Doyle yaklaşımını uygulayarak Denklem 3.11 ifadesini ortaya çıkarmışlardır.

$$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{AEa}{Rg(\alpha)}\right) - 5.331 - 1.052\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (3.11)$$

$\ln(\beta)$ 'nin $(1/T)$ ' ye göre grafiği çizilerek lineer bir bağıntı oluşturulur. Ea regresyon çizgisinin eğiminden hesaplanır [47].

3.9.2. Starink yöntemi

Literatürde eşdönüşümlü yöntemler, ısıtma hızı ve sıcaklığa bağlı bir logaritmik fonksiyona karşı $1/T$ çizilmesiyle yapılan matematiksel hesaplamalar içermektedir. Starink yöntemi, eş dönüşüm yöntemlerinden farklı olarak $P(Y)$ fonksiyonunun sıcaklık integrali yaklaşımını ele almaktadır. Starink (1996), yapılan çalışmalarda $P(Y)$ sıcaklık integralindeki y değerinin 20 ile

60 arasında olduğu belirlenmiştir. Aksi durumu ele almak için Eşitlik 3.10'da işlemler devam ettirilmiştir [48].

$$y = \frac{Ea}{RT} \quad (3.12)$$

15>y>60 y>1k=1,95 kabullerine göre yaklaşımda bulunulduğunda,

$$p \left(\frac{E}{RT} \right) \cong \frac{\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)}{(E/RT)^2} \quad (3.13)$$

$$P \left(\frac{E}{RT} \right) \cong \frac{\exp\left(-1.008\left(\frac{E}{RT}\right)-0.312\right)}{\left(\frac{E}{RT}\right)^{1.92}} \quad (3.14)$$

Eşitlik 3.14'de yer değiştirme işlemi ve logaritma alınarak,

$$\ln \left(\frac{\beta}{T^{1.92}} \right) = -1.0008 \left(\frac{E}{RT} \right) + \text{sabit} \quad (3.15)$$

Elde edilmektedir [51, 52]. Eşitlik 3.15 kullanılarak (1/T)' ye karşılık $\ln(\beta/T^{1.92})$ grafiği çizildiğinde her bir dönüşüm derecesi için oluşturulan eğrilerin eğiminden aktivasyon enerjisi değerleri hesaplanır [50, 51].

3.9.3. Friedman yöntemi

Friedman yöntemi, diferansiyel yöntemlerden ilki olup Friedman (H.L. Friedman, 1964) tarafından ortaya konmuştur [52]. Eşitlik 3.15'in logaritmasının alınmasıyla

$$\ln \left[\frac{d\alpha}{dt} \right] = \ln(A)_a + \ln(f(\alpha)) - \frac{Ea}{RT} \quad (3.16)$$

Eşitlik 3.16, Eşitlik 3.17'de yerine konulduğunda,

$$\ln \left[\beta \frac{d\alpha}{dt} \right] = \ln[f(\alpha)] - \frac{Ea}{RT} \quad (3.17)$$

yaklaşımı elde edilmektedir. Biyokütlenin her bir dönüşüm derecesi için (1/T)' ye karşılık $\ln$ grafiği çizilerek eğimden aktivasyon enerji hesaplanabilmektedir [51, 53]

4. BULGULAR

4.1. Kısa, Elementel ve Isıl Değer Analizlerinin Değerlendirilmesi

Tablo 4.1’de bezelye kabukları, domates atıklarının kısa, elementel ve ısı değer analiz sonuçları verilmiştir.

Tablo 4. 1. Bezelye Kabuğu ve Domates Atıklarının Kısa Analiz, Elementel ve Isıl Değer Analiz Sonuçları

	B100	D100
Elementel Analiz		
C	43,89	52,2
H	5,91	7,29
O	47,13	35,99
N	2,87	4,33
S	0,2	0,19
Isıl Değer	17538,505kj/kg	23035,774 kj/kg
Kısa Aanaliz		
Kül İçeriği	5,62%	7,66%
Nem	1,49	1,345
Uçucu madde	68,202	72,555
Sabit karbon	24,688	18,44

Uçucu madde içeriğinin yüksek olması, piroliz sonucunda, sıvı ve gaz ürün veriminin yüksek olmasını sağlamaktadır [61]. Analiz sonuçları incelendiğinde, domates atığının uçucu madde içeriğinin bezelyeden yüksektir. Dolayısıyla, domates atıklarının pirolizinde bezelye kabuklarının pirolizine kıyasla az da olsa yüksek sıvı ve/veya gaz verimleri beklenebilir.

Nem içeriği yüksek olan biyokütlelerde üretim maaliyeti artarken yakıt kalitesi düşer. [62] Tablo 4.1’de verilen bezelye kabukları ve domates atıkları içi nem içeriğinin çok düşük olması fazladan kurutma işlemine gerek olmayacağını göstermektedir.

Analizler sonucu bezelye kabuğunun kül içeriğinin %5,621, domates atığının ise %7,663 olduğunu göstermiştir. Kül içeriği, piroliz prosesi sonucunda elde edilecek sıvı ürün verimini azaltıcı yönde etkiye sahiptir ve düşük değerlerde olması sıvı ürün verimini arttırmayı hedefleyen piroliz proseslerinde istenen bir özelliktir [54]. Sabit karbonun yüksek olması biyokömür üretiminde artışa neden olmaktadır [61]. Bezelye kabuklarındaki sabit karbon oranı domates atıklarından fazladır. Bu nedenle, biyokömür üretimi Bezelye ağırlığı yüksek olan hammadde ve karışımlarda daha yüksek olması beklenebilir.

Elementel analiz sonucuna göre, C, H, N, O, S içeriği sırasıyla bezelye için 43,89; 5,91; 47,13; 2,87 ve 0,20 olarak, domates içeriği ise sırasıyla 52,20; 7,29; 35,99; 4,33 ve 0,19 olarak

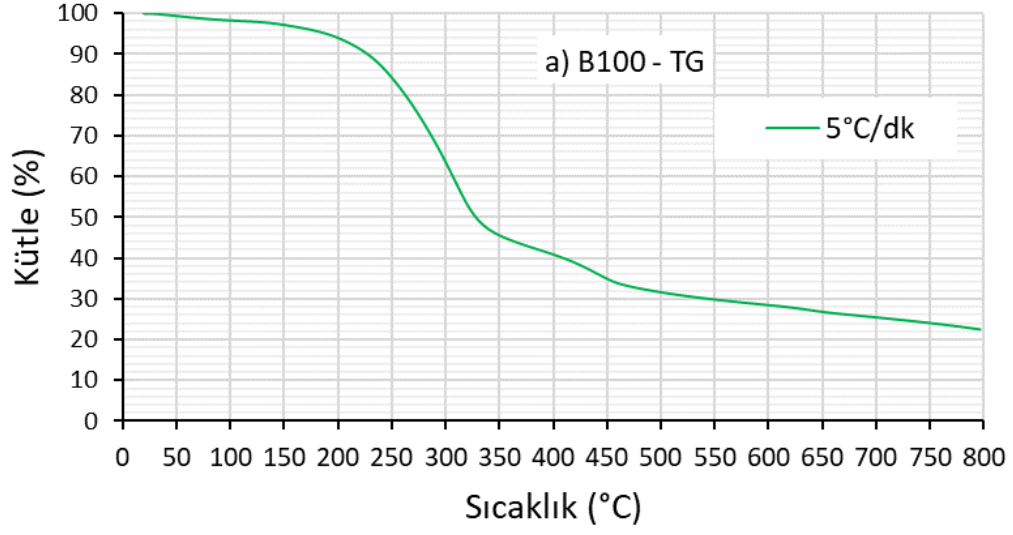
bulunmuştur. Farklı çalışmalarda, benzer olarak bezelye için C içeriği; 43,39; H içeriği 5,75; N içeriği; 4,19 S içeriği; 0,02 O içeriği; 42,85 [55]. Farklı çalışmalarda, benzer olarak domates için C içeriği; 49,52; H içeriği; 6,74, N içeriği; 2,41, S içeriği; 0,038 [56] ve C içeriği; 54,2, H içeriği;7, N içeriği; 1,5 olarak görülmektedir [57]. Elementel analiz sonuçları benzer çalışmalarla kıyaslandığında oluşan farklılıklar, çalışılan biyokütle aynı olsa bile yetiştiği bölgeye göre farklı yapısal ve bileşim özelliklerine sahip olması şeklinde açıklanabilir [54].

Isıl değer analizinde bezelye kabuklarının ısı değeri 17538,505 kJ/kg olarak ölçülmüştür. Isıl değer analizinde domates atıklarının ısı değeri 23035,774 kJ/kg olarak ölçülmüştür. Başka çalışmalarda, bezelye kabuklarının ısı değeri 21.4 MJ/kg aralığında [55] ve domates kabuklarının ısı değeri 22.24 MJ/kg aralığında bulunmuştur [56]. Isıl değer analiz sonuçları benzer çalışmalarla kıyaslandığında oluşan farklılıklar, çalışılan biyokütle aynı olsa bile yetiştiği bölgeye göre farklı yapısal ve bileşim özelliklerine sahip olması şeklinde açıklanabilir [54].

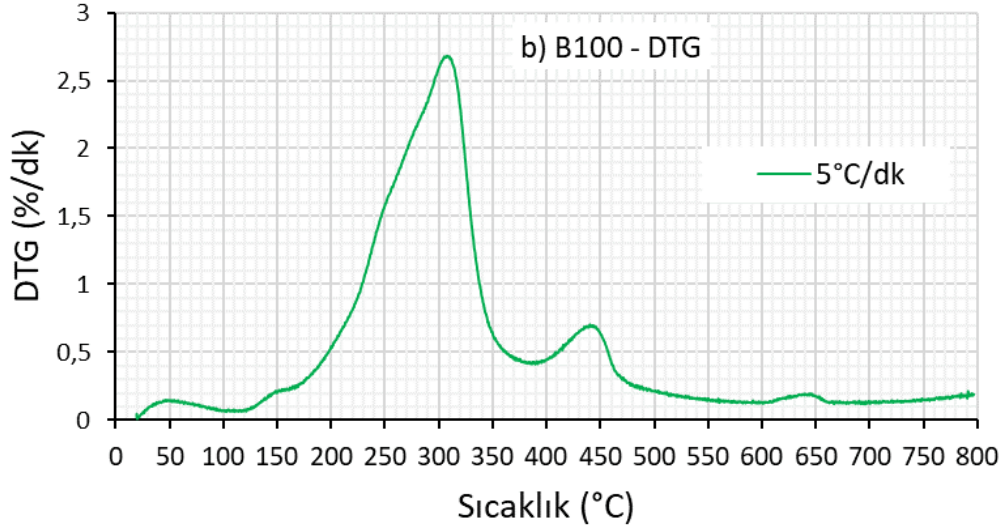
4.2. Bezelye Kabuğunun (B100) TGA Bulguları

4.2.1. 5°C/dk ısıtma hızı için

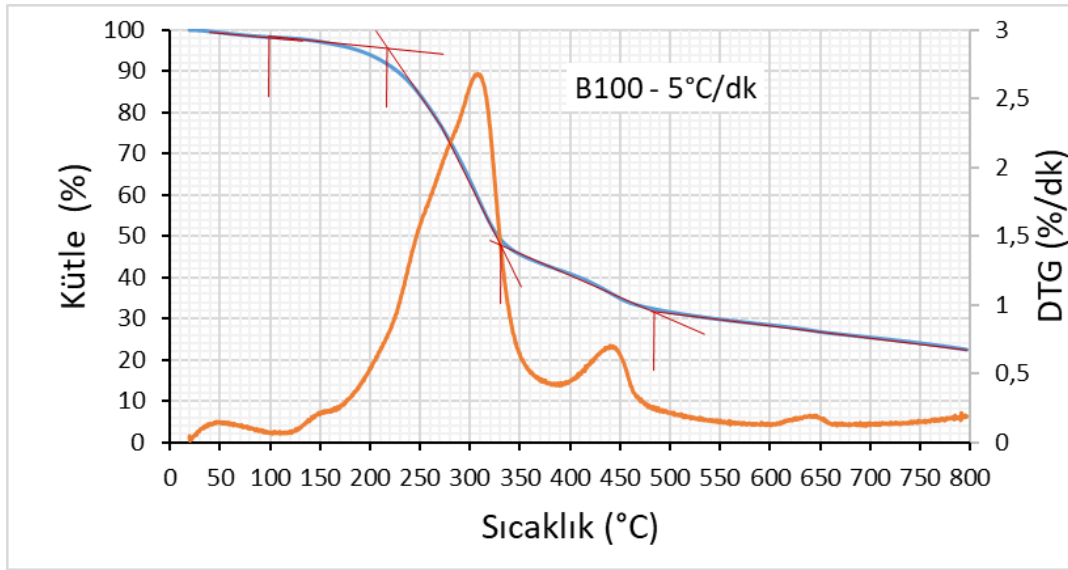
B100 (%100 ağ. Bezelye kabuğu) numunesi oda sıcaklığından 8000C'ye kadar 5°C/dk ısıtma hızında 200 ml/dk azot gazı varlığında pirolize tabi tutulmuş ve elde edilen TGA eğrisi, DTG eğrisi ve piroliz basamaklarının tespiti için kullanılan eğriler sırasıyla Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'de verilmiştir.



Şekil 4. 1. B100 Numunesi İçin 5°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen TGA Eğrisi



Şekil 4. 2. B100 Numunesi İçin 5°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen DTG Eğrisi



Şekil 4. 3. B100 Numunesi İçin 5°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen TGA/DTG Eğrilerinden Piroliz Basamaklarının Tespiti

Şekil 4.3'deki eğim değişimleri ve pik maksimumları incelendiğinde B100 numunesi için dört farklı bölge tespit edilmiş ve bu bölgelerden en yüksek kütle kaybı hızına sahip olan bölgeler temel piroliz basamakları olarak, yani, 2. ve 3. piroliz bölgeleri olarak tanımlanmıştır. Bu bölgelerin başlangıç (T_i), bitiş (T_f) sıcaklıkları, maksimum kütle kaybı hızının gerçekleştiği sıcaklık (T_{max}), maksimum kütle kaybı hızı (W_{max}) ve bölgelerde gerçekleşen kütle kaybı gibi karakteristik özellikler Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4. 2. B100 Numunesi İçin 5°C/Dk Isıtma Hızında Belirlenen Piroliz Basamakları Ve Bunların Karakteristik Özellikleri

Bölge	2	3
T_i	217	331
T_f	331	483
T_{max}	307,7	440,3
W_{max} (%/dak)	2,68	0,7
Kütle Kaybı %	42,68	16,72

Bezelye kabuklarının pirolizi, TG eğrisinde üç ana eğim değişikliği olduğu için dört farklı ana aşamada meydana gelmiştir. DTG eğrilerinde 300°C ve 470°C arasında iki devolatilizasyon zirvesi gözlenmiştir, bu da biyokütle malzemelerinin ana devolatilizasyon reaksiyonları için genel olarak gözlemlenen sıcaklık aralığına denk gelmektedir.

Bezelye kabuğu pirolizinin ilk aşaması 217°C sıcaklığa kadar gerçekleşmiştir. Bu aşamada kaydedilen kütle kaybı %8,213'tür. İlk aşamayı temsil eden DTG piki, DTG eğrisinin en solunda yer alan düşük piktir. İlk aşamadaki kütle kaybı esas olarak piroliz işlemi sırasında nemin uzaklaştırılmasına bağlanabilir. Bununla birlikte, kütle kaybı değeri proksimat analizi ile belirlenen nem içeriğinden (%2,49) önemli ölçüde daha büyük olduğundan, nem giderimine ek olarak bazı düşük molekül ağırlıklı uçucu bileşenlerin giderimi de ilk aşamanın kütle kaybına dahil edilmelidir.

İkinci aşama 217°C ile 331°C arasında gözlemlenmiştir ve burada kütle kaybı oranı ilk aşamaya kıyasla oldukça yüksektir. İkinci aşamadaki yüksek kütle kaybı oranı, uçucuların bezelye kabuklarından hızla uzaklaştırıldığı ana devolatilizasyon (uçusuzlaştırma) reaksiyonlarının başlamasından kaynaklanmıştır. Bu aşama bir devolatilizasyon aşamasıdır. İkinci aşamadaki kütle kaybının ~%42,682 olduğu gözlemlenmiştir. Bu aşama, 307°C'de maksimum olan DTG piki ile temsil edilmiş ve bu aşamadaki en yüksek kütle kaybı hızı %2,68/dk olarak belirlenmiştir. Bu aşamadaki kütle kaybı esas olarak bezelye kabuklarının en düşük termal kararlılığa sahip organik bileşeninin bozunmasından kaynaklanmıştır. Bu bileşen hemiselülozdur ve hemiselülozun 210°C ile 325°C arasında bozunduğu bilinmektedir [58]. İkinci aşamanın sıcaklık aralığı yukarıda belirtilen sıcaklık aralığı ile örtüştüğünden, ikinci aşamadaki kütle kaybı esas olarak hemiselülozun termal ayrışmasına bağlanabilir.

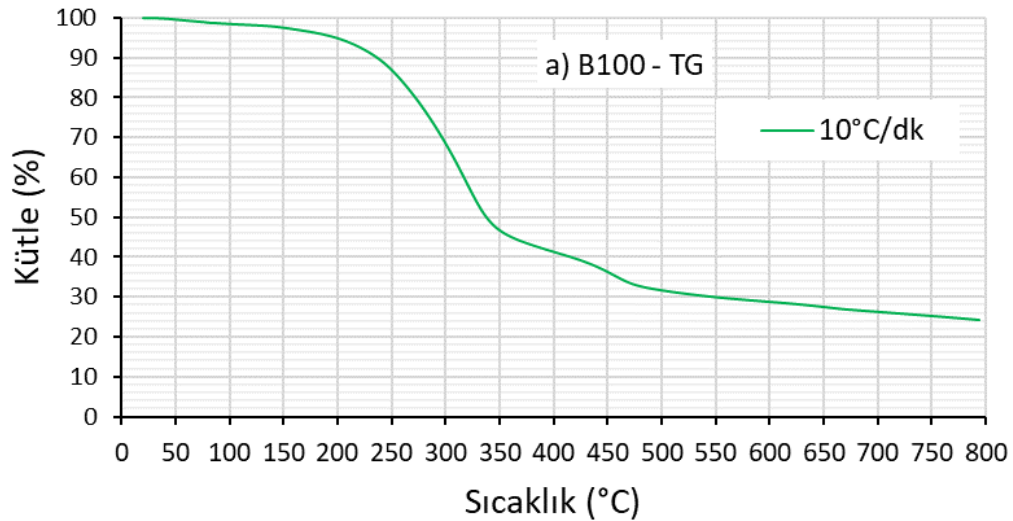
Üçüncü aşamanın sıcaklık aralığı termal eğrilerden 331-483°C olarak okunmuş ve burada ~%16,702'lik bir kütle kaybı gerçekleşmiştir. Bu aşama başka bir devolatilizasyon aşaması olarak tanımlanabilir. Bu aşama, 329°C'de maksimum olan DTG piki ile temsil edilmiş ve bu aşamadaki en yüksek kütle kaybı hızı %0,70/dk olarak belirlenmiştir.

Üçüncü aşamadaki kütle kaybı, ağırlıklı olarak termal kararlılığı hemiselülozdan daha yüksek olan bir bileşenin termal bozunmasına bağlanabilir. Selüloz bu özelliğe sahiptir ve 310°C ile 400°C arasında bozunur [58]. Üçüncü aşamadaki kütle kaybı, üçüncü aşamanın sıcaklık aralığı selülozun bilinen termal bozunma aralığı ile büyük ölçüde örtüştüğü için esas olarak selülozun termal bozunması ile ilişkilendirilmiştir. 483°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda önemli ölçüde düşük kütle kaybı hızları, devolatilizasyon reaksiyonlarının sona erdiğini ve yeni bir aşamanın, yani dördüncü aşamanın

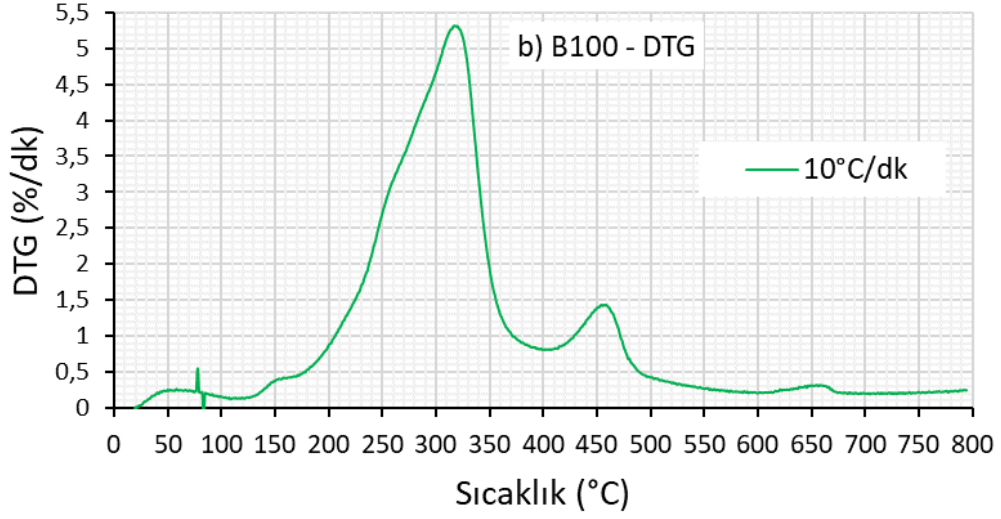
başladığını göstermiştir. Dördüncü aşama, ~%9,08'lik bir kütle kaybıyla 800°C'lik son sıcaklığa kadar devam etmiştir. Bu aşama yüksek ısıl kararlılığı olan ve bir kuyruğa benzer şekilde düşük hızlarda bozunan lignin içeriğine bağlanabilir [58]. Tüm piroliz sürecinin toplam kütle kaybı ve piroliz sürecinin sonundaki kalıntı miktarı sırasıyla %77,518 ve %22,482'dir.

4.2.2. 10°C/dk ısıtma hızı için

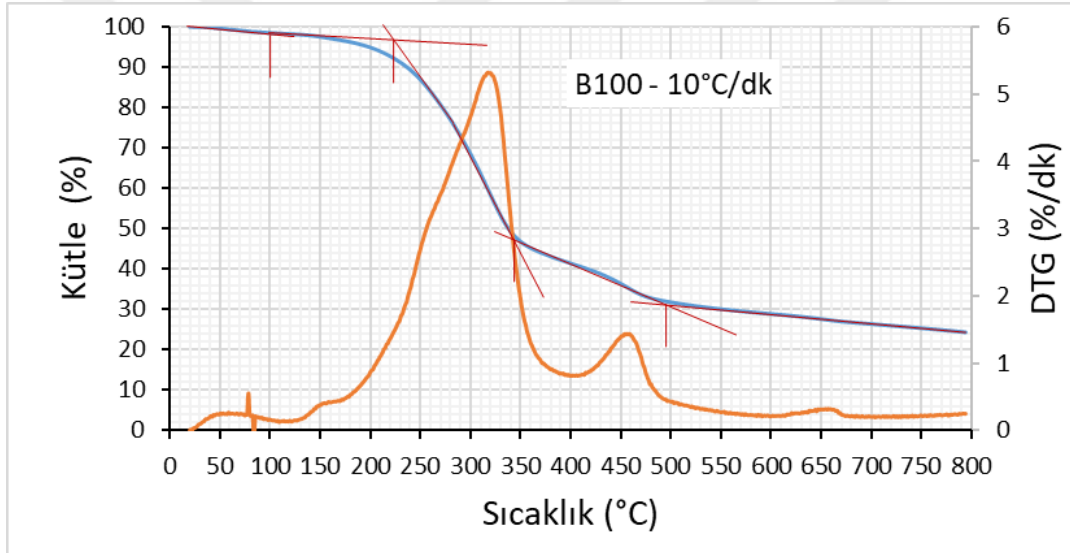
B100 (%100 ağ. Bezelye kabuğu) numunesi oda sıcaklığından 800°C'ye kadar 10°C/dk ısıtma hızında 200 ml/dk azot gazı varlığında pirolize tabi tutulmuş ve elde edilen TGA eğrisi, DTG eğrisi ve piroliz basamaklarının tespiti için kullanılan eğriler sırasıyla Şekil 4.4, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4. 4. B100 Numunesi İçin 10°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen TGA Eğrisi.



Şekil 4. 5. B100 Numunesi İçin 10°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen DTG Eğrisi.



Şekil 4. 6. B100 Numunesi İçin 10°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen TGA/DTG Eğrilerinden Piroliz Basamaklarının Tespiti.

Şekil 4.6'daki eğim değişimleri ve pik maksimumları incelendiğinde B100numunesi için dört farklı bölge tespit edilmiş ve bu bölgelerden en yüksek kütle kaybı hızına sahip olan bölgeler temel piroliz basamakları olarak, yani, 2. ve 3. piroliz bölgeleri olarak tanımlanmıştır. Bu bölgelerin başlangıç (T_i), bitiş (T_f) sıcaklıkları, maksimum kütle kaybı hızının gerçekleştiği sıcaklık (T_{max}), maksimum kütle kaybı hızı (W_{max}) ve bölgelerde gerçekleşen kütle kaybı gibi karakteristik özellikler Tablo 4.3'de verilmiştir.

Tablo 4. 3. B100 Numunesi İçin 10°C/Dk Isıtma Hızında Belirlenen Piroliz Basamakları Ve Bunların Karakteristik Özellikleri.

Bölge	2	3
Ti	223	342
Tf	342	495
Tmax	317,5	454,1
Wmax (%/dk)	5,32	1,44
Kütle Kaybı %	43,6	16,74

Bezelye kabuklarının pirolizi, TG eğrisinde üç ana eğim değişikliği olduğu için dört farklı ana aşamada meydana gelmiştir. DTG eğrilerinde 300 ve 470°C arasında iki devolatilizasyon zirvesi gözlenmiştir, bu da biyokütle malzemelerinin ana devolatilizasyon reaksiyonları için genel olarak gözlemlenen sıcaklık aralığına denk gelmektedir.

Bezelye kabuğu pirolizinin ilk aşaması 223°C sıcaklığa kadar gerçekleşmiştir. Bu aşamada kaydedilen kütle kaybı %7,704'tür. İlk aşamayı temsil eden DTG piki, DTG eğrisinin en solunda yer alan düşük piktir. İlk aşamadaki kütle kaybı esas olarak piroliz işlemi sırasında nemin uzaklaştırılmasına bağlanabilir. Bununla birlikte nem giderimine ek olarak bazı düşük molekül ağırlıklı uçucu bileşenlerin giderimi de ilk aşamanın kütle kaybına dahil edilmelidir.

İkinci aşama 223°C ile 342°C arasında gözlemlenmiştir ve burada kütle kaybı oranı ilk aşamaya kıyasla oldukça yüksektir. İkinci aşamadaki yüksek kütle kaybı oranı, uçucuların bezelye kabuklarından hızla uzaklaştırıldığı ana devolatilizasyon (uçusuzlaştırma) reaksiyonlarının başlamasından kaynaklanmıştır. Bu aşama bir devolatilizasyon aşamasıdır. İkinci aşamadaki kütle kaybının % 43,6 olduğu gözlemlenmiştir. Bu aşama, 317°C'de maksimum olan DTG piki ile temsil edilmiş ve bu aşamadaki en yüksek kütle kaybı hızı %5,32/dk olarak belirlenmiştir. Bu aşamadaki kütle kaybı esas olarak bezelye kabuklarının en düşük termal kararlılığa sahip organik bileşeninin bozunmasından kaynaklanmıştır. Bu bileşen hemiselülozdur ve hemiselülozun 210°C ile 325°C arasında bozunduğu bilinmektedir [58]. İkinci aşamanın sıcaklık aralığı yukarıda belirtilen sıcaklık aralığı ile örtüştüğünden, ikinci aşamadaki kütle kaybı esas olarak hemiselülozun termal ayrışmasına bağlanabilir.

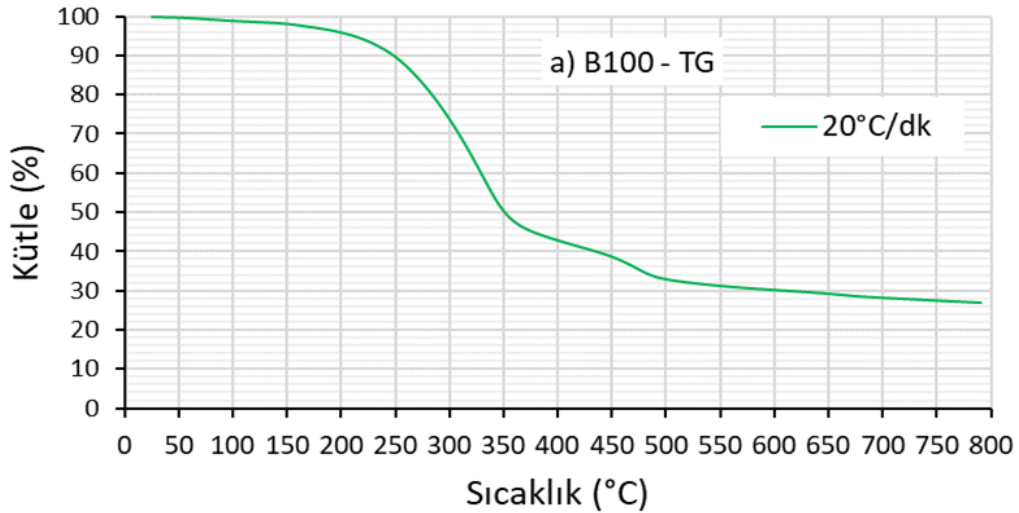
Üçüncü aşamanın sıcaklık aralığı termal eğrilerden 342-494°C olarak okunmuş ve burada ~%16,74'lük kütle kaybı gerçekleşmiştir. Bu aşama başka bir devolatilizasyon aşaması olarak tanımlanabilir. Bu aşama, 454°C'de maksimum olan DTG piki ile temsil edilmiş ve bu aşamadaki en yüksek kütle kaybı hızı %1,436/dk olarak belirlenmiştir.

Üçüncü aşamadaki kütle kaybı, ağırlıklı olarak termal kararlılığı hemiselülozdan daha yüksek olan bir bileşenin termal bozunmasına bağlanabilir. Selüloz bu özelliğe sahiptir ve 310°C ile 400°C arasında bozunur [58]. Üçüncü aşamadaki kütle kaybı, üçüncü aşamanın sıcaklık aralığı selülozun bilinen termal bozunma aralığı ile büyük ölçüde örtüştüğü için esas olarak selülozun termal bozunması ile ilişkilendirilmiştir.

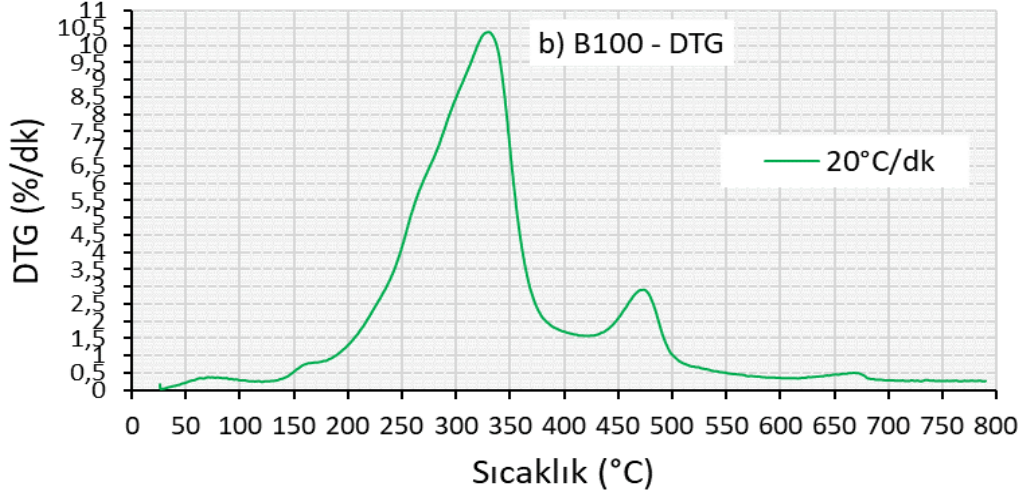
483°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda önemli ölçüde düşük kütle kaybı hızları, devolatilizasyon reaksiyonlarının sona erdiğini ve yeni bir aşamanın, yani dördüncü aşamanın başladığını göstermiştir. Dördüncü aşama, ~%7,656'lık kütle kaybıyla 800°C'lik son sıcaklığa kadar devam etmiştir. Bu aşama yüksek ısıl kararlılığı olan ve bir kuyruğa benzer şekilde düşük hızlarda bozunan lignin içeriğine bağlanabilir [58]. Tüm piroliz sürecinin toplam kütle kaybı ve piroliz sürecinin sonundaki kalıntı miktarı sırasıyla %75,698 ve %24,302'dir.

4.2.3. 20°C /dk ısıtma hızı için

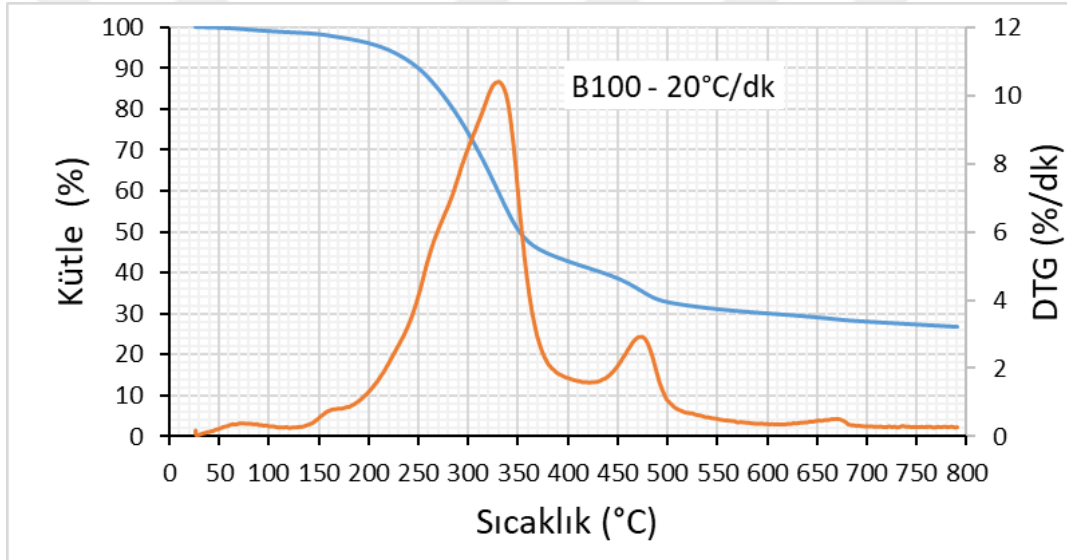
B100 (%100 ağ. Bezelye kabuğu) numunesi oda sıcaklığından 800°C'ye kadar 20°C/dk ısıtma hızında 200 ml/dk azot gazı varlığında pirolize tabi tutulmuş ve elde edilen TGA eğrisi, DTG eğrisi ve piroliz basamaklarının tespiti için kullanılan eğriler sırasıyla Şekil 4.7, Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4. 7. B100 Numunesi İçin 20°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen TGA Eğrisi



Şekil 4. 8. B100 Numunesi İçin 20°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen DTG Eğrisi



Şekil 4. 9. B100 Numunesi İçin 20°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen TGA/DTG Eğrilerinden
Piroliz Basamaklarının Tespiti

Şekil 4.9'daki eğim değişimleri ve pik maksimumları incelendiğinde B100numunesi için dört farklı bölge tespit edilmiş ve bu bölgelerden en yüksek kütle kaybı hızına sahip olan bölgeler temel piroliz basamakları olarak, yani, 2. ve 3. piroliz bölgeleri olarak tanımlanmıştır. Bu bölgelerin başlangıç (T_i), bitiş (T_f) sıcaklıkları, maksimum kütle kaybı hızının gerçekleştiği sıcaklık (T_{max}), maksimum kütle kaybı hızı (W_{max}) ve bölgelerde gerçekleşen kütle kaybı gibi karakteristik özellikler Tablo 4.4'te verilmiştir.

Tablo 4. 4. B100 Numunesi İçin 20°C/Dk Isıtma Hızında Belirlenen Piroliz Basamakları Ve Bunların Karakteristik Özellikleri

Bölge	2	3
Ti	237	355,2
Tf	355,1	513
Tmax	330,3	473,8
Wmax (%/dak)	10,4	2,92
Kütle Kaybı %	43,41	16,5

Bezelye kabuklarının pirolizi, TG eğrisinde üç ana eğim değişikliği olduğu için dört farklı ana aşamada meydana gelmiştir. DTG eğrilerinde 300 ve 470°C arasında iki devolatilizasyon zirvesi gözlenmiştir, bu da biyokütle malzemelerinin ana devolatilizasyon reaksiyonları için genel olarak gözlemlenen sıcaklık aralığına denk gelmektedir.

Bezelye kabuğu pirolizinin ilk aşaması 223°C sıcaklığa kadar gerçekleşmiştir. Bu aşamada kaydedilen kütle kaybı %7,782'dir. İlk aşamayı temsil eden DTG piki, DTG eğrisinin en solunda yer alan düşük piktir. İlk aşamadaki kütle kaybı esas olarak piroliz işlemi sırasında nemin uzaklaştırılmasına bağlanabilir. Bununla birlikte nem giderimine ek olarak bazı düşük molekül ağırlıklı uçucu bileşenlerin giderimi de ilk aşamanın kütle kaybına dahil edilmelidir.

İkinci aşama 236°C ile 355°C arasında gözlemlenmiştir ve burada kütle kaybı oranı ilk aşamaya kıyasla oldukça yüksektir. İkinci aşamadaki yüksek kütle kaybı oranı, uçucuların bezelye kabuklarından hızla uzaklaştırıldığı ana devolatilizasyon (uçusuzlaştırma) reaksiyonlarının başlamasından kaynaklanmıştır. Bu aşama bir devolatilizasyon aşamasıdır. İkinci aşamadaki kütle kaybının % 43,41 olduğu gözlemlenmiştir. Bu aşama, 330°C'de maksimum olan DTG piki ile temsil edilmiş ve bu aşamadaki en yüksek kütle kaybı hızı %10,402/dk olarak belirlenmiştir. Bu aşamadaki kütle kaybı esas olarak bezelye kabuklarının en düşük termal kararlılığa sahip organik bileşeninin bozunmasından kaynaklanmıştır. Bu bileşen hemiselülozdur ve hemiselülozun 210°C ile 325°C arasında bozunduğu bilinmektedir [58]. İkinci aşamanın sıcaklık aralığı yukarıda belirtilen sıcaklık aralığı ile örtüştüğünden, ikinci aşamadaki kütle kaybı esas olarak hemiselülozun termal ayrışmasına bağlanabilir.

Üçüncü aşamanın sıcaklık aralığı termal eğrilerden 355-473°C olarak okunmuş ve burada ~%16,5'lik kütle kaybı gerçekleşmiştir. Bu aşama başka bir devolatilizasyon aşaması olarak tanımlanabilir. Bu aşama, 473°C'de maksimum olan DTG piki ile temsil edilmiş ve bu aşamadaki en yüksek kütle kaybı hızı %2,923/dk olarak belirlenmiştir.

Üçüncü aşamadaki kütle kaybı, ağırlıklı olarak termal kararlılığı hemiselülozdan daha yüksek olan bir bileşenin termal bozunmasına bağlanabilir. Selüloz bu özelliğe sahiptir ve 310°C ile 400°C arasında bozunur [58]. Üçüncü aşamadaki kütle kaybı, üçüncü aşamanın sıcaklık aralığı selülozun bilinen termal bozunma aralığı ile büyük ölçüde örtüştüğü için esas olarak selülozun termal bozunması ile ilişkilendirilmiştir.

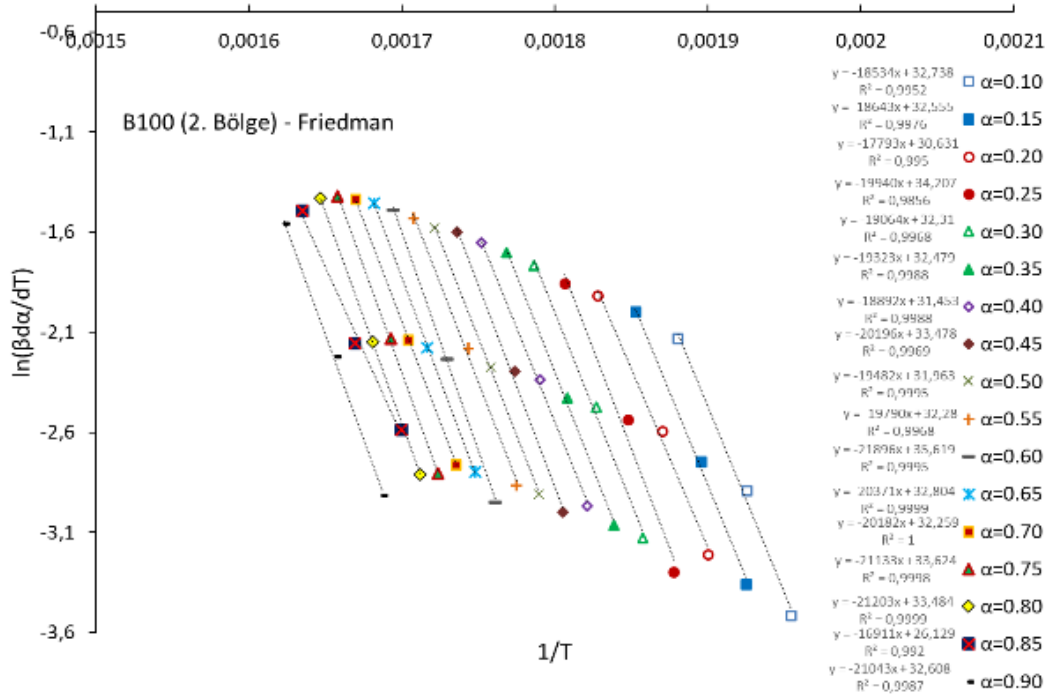
512°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda önemli ölçüde düşük kütle kaybı hızları, devolatilizasyon reaksiyonlarının sona erdiğini ve yeni bir aşamanın, yani dördüncü aşamanın başladığını göstermiştir. Dördüncü aşama ~%5,447 kütle kaybıyla 800°C'lik son sıcaklığa kadar devam etmiştir. Bu aşama yüksek ısı kararlılığı olan ve bir kuyruğa benzer şekilde düşük hızlarda bozunan lignin içeriğine bağlanabilir [58]. Tüm piroliz sürecinin toplam kütle kaybı ve piroliz sürecinin sonundaki kalıntı miktarı sırasıyla %73,239 ve %26,76'dır.

4.3. Bezelye Kabuğu (B100) Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması

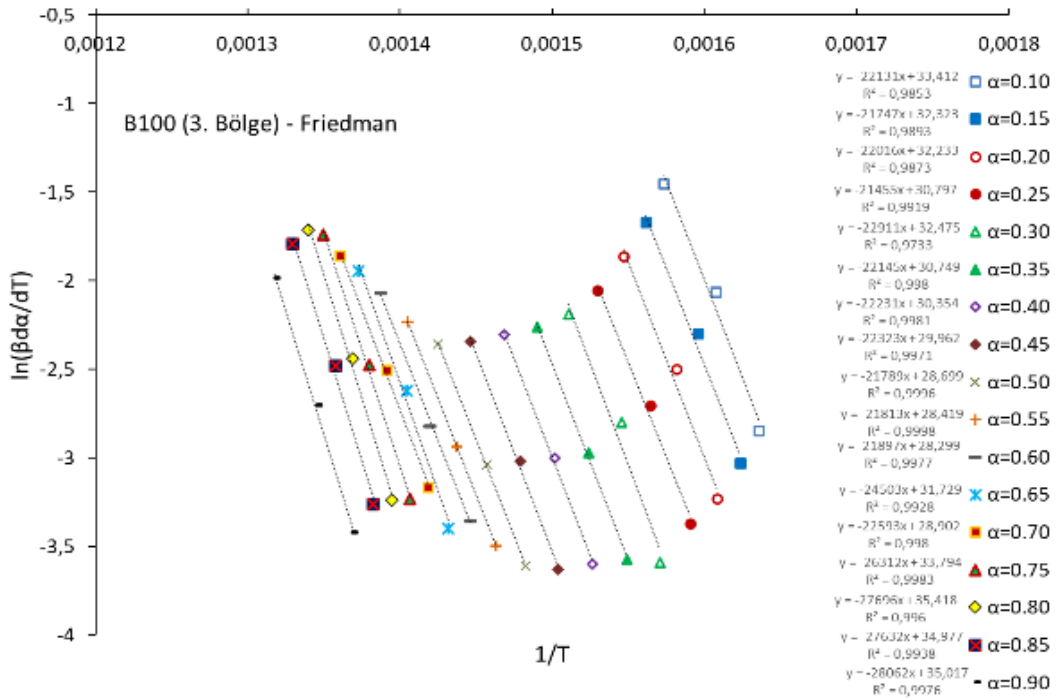
Aktivasyon enerjisinin hesaplanması için gerekli olan karakteristik özellikler Tablo 4.2., 4.3. ve Tablo 4.4'te verilmiştir. Model içermeyen kinetik yöntemlerden Friedman, Starink ve FWO yöntemleri kullanılmıştır.

4.3.1. Friedman yöntemi

Friedman yöntemi kullanarak aktivasyon enerjilerini tespit etmek için $\ln(\beta d\alpha/dT) - 1/T$ grafikleri Tablo 4.2, 4.3 ve Tablo 4.4'deki değerler yardımıyla çizilmiştir. Şekil 4.10, 4.11'de aktif piroliz basamaklarının Friedman yöntemi için $\ln(\beta d\alpha/dT) - 1/T$ grafikleri verilmiştir.



Şekil 4. 10. Friedman Yöntemi Kullanılarak B100 İçin Aktif Piroliz Basamaklarında Elde Edilen 2. Bölge $\ln(\beta d\alpha/dT)$ - $1/T$ Grafikleri



Şekil 4. 11. Friedman Yöntemi Kullanılarak B100 İçin Aktif Piroliz Basamaklarında Elde Edilen 3. Bölge $\ln(\beta d\alpha/dT)$ - $1/T$ Grafikleri

Şekil 4.10 ve Şekil 4.11'deki grafiklerden yola çıkarak dönüşüm değerlerine karşılık gelen doğrusal regresyon eşitlikleri, bu eşitliklerdeki korelasyon katsayıları (R^2) ve E_a değerleri 0,1 ile 0,9 arası 0,05'lik artışlarla değişen dönüşüm oranlarında Tablo 4.5 ve Tablo 4.6'da verilmiştir.

Tablo 4. 5. Friedman Yöntemi Kullanılarak B100 Numunesinin 2. Bölge Aktif Piroлиз Basamağında Her Bir Dönüşüm Oranı İçin Elde Edilen Doğrusal Regresyon Eşitlikleri, Korelasyon Katsayıları (R^2) ve E_a Değerleri

B100	FRIEDMAN	2. BÖLGE	
α	Doğru eşitliği	R^2	E_a (kJ/mol)
10	$y = -16478x + 29,393$	$R^2 = 0,9986$	137
15	$y = -17086x + 30,09$	$R^2 = 0,9968$	142
20	$y = -17558x + 30,495$	$R^2 = 0,9987$	146
25	$y = -17367x + 29,766$	$R^2 = 0,9993$	144
30	$y = -18216x + 30,947$	$R^2 = 0,9991$	151
35	$y = -19237x + 32,492$	$R^2 = 0,9995$	160
40	$y = -19841x + 33,296$	$R^2 = 0,9998$	165
45	$y = -19227x + 31,999$	$R^2 = 0,9991$	160
50	$y = -19334x + 31,965$	$R^2 = 0,9948$	161
55	$y = -21386x + 35,314$	$R^2 = 1$	178
60	$y = -20713x + 33,963$	$R^2 = 0,9996$	172
65	$y = -21360x + 34,911$	$R^2 = 0,9998$	178
70	$y = -20500x + 33,248$	$R^2 = 0,9928$	170
75	$y = -22771x + 36,939$	$R^2 = 1$	189
80	$y = -20628x + 33,065$	$R^2 = 0,9694$	172
85	$y = -21538x + 34,333$	$R^2 = 0,9731$	179
90	$y = -21916x + 34,567$	$R^2 = 0,9429$	182
ORTALAMA			164

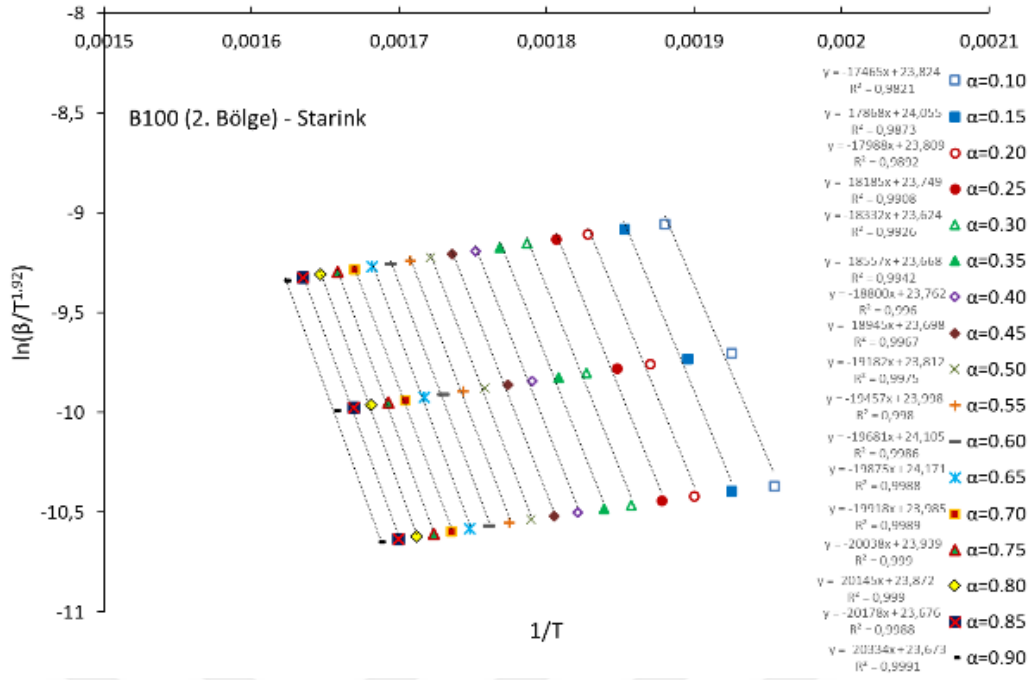
Tablo 4. 6. Friedman Yöntemi Kullanılarak B100 Numunesinin 2. Bölge Aktif Piroliz Basamağında Her Bir Dönüşüm Oranı İçin Elde Edilen Doğrusal Regresyon Eşitlikleri, Korelasyon Katsayıları (R^2) ve Ea Değerleri

B100	FRIEDMAN	3. BÖLGE	
α	Doğru eşitliği	R^2	Ea (kJ/mol)
10	$y = -22131x + 33,412$	$R^2 = 0,9853$	184
15	$y = -21747x + 32,323$	$R^2 = 0,9893$	181
20	$y = -22016x + 32,233$	$R^2 = 0,9873$	183
25	$y = -21455x + 30,797$	$R^2 = 0,9919$	178
30	$y = -22911x + 32,475$	$R^2 = 0,9733$	190
35	$y = -22145x + 30,749$	$R^2 = 0,998$	184
40	$y = -22231x + 30,354$	$R^2 = 0,9981$	185
45	$y = 22323x + 29,962$	$R^2 = 0,9971$	186
50	$y = -21789x + 28,699$	$R^2 = 0,9996$	181
55	$y = -21813x + 28,419$	$R^2 = 0,9998$	181
60	$y = -21897x + 28,299$	$R^2 = 0,9977$	182
65	$y = -24503x + 31,729$	$R^2 = 0,9928$	204
70	$y = -22593x + 28,902$	$R^2 = 0,998$	188
75	$y = -26312x + 33,794$	$R^2 = 0,9983$	219
80	$y = -27696x + 35,418$	$R^2 = 0,996$	230
85	$y = -27632x + 34,977$	$R^2 = 0,9938$	230
90	$y = -28062x + 35,017$	$R^2 = 0,9976$	233
ORTALAMA			195

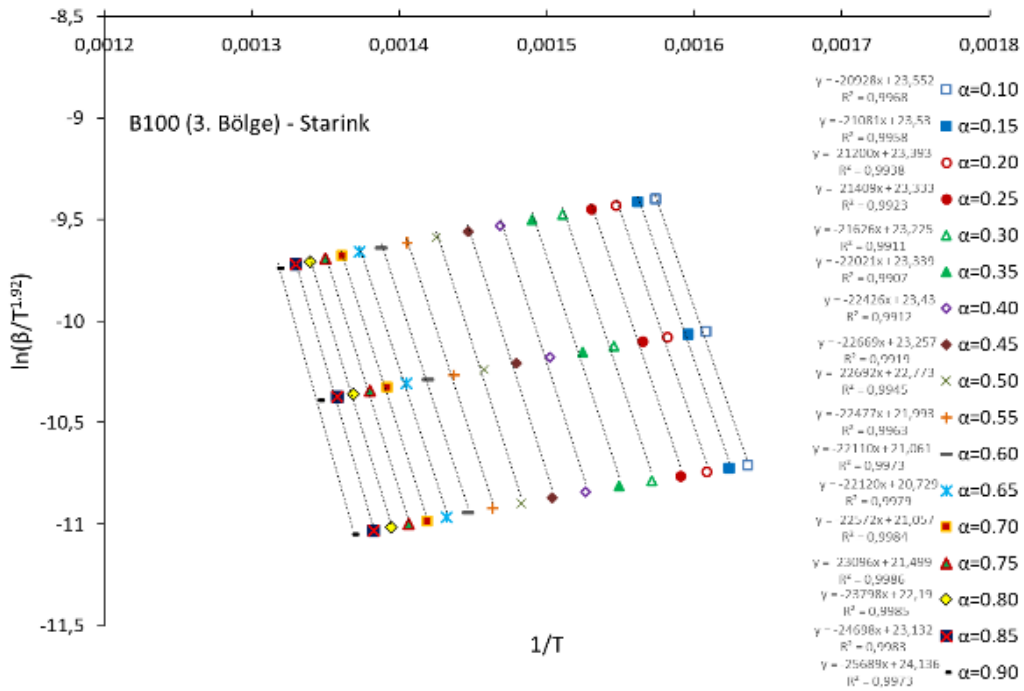
Bezelye kabuğu numunelerinin ortalama aktivasyon enerjilerinin, Tablo 4.5, 4.6 için sırasıyla, 164 ve 195 kJ/mol olduğu görülmektedir.

4.3.2. Starink yöntemi

$1/T \cdot \ln(\beta/T^{1,92})$ grafiği Tablo 4.2, 4.3 ve Tablo 4.4'deki değerler yardımıyla çizilmiştir. Starink yöntemi için Şekil 4.12, 4.13'te aktif piroliz basamaklarının $1/T \cdot \ln(\beta/T^{1,92})$ grafikleri verilmiştir.



Şekil 4. 12. Starink Yöntemi Kullanılarak B100 İçin Aktif Piroliz Basamaklarında Elde Edilen 2. Bölge $1/T-\ln(\beta/T^{1.92})$ Grafikleri



Şekil 4. 13. Starink Yöntemi Kullanılarak B100 İçin Aktif Piroliz Basamaklarında Elde Edilen 3. Bölge $1/T-\ln(\beta/T^{1.92})$ Grafikleri

Şekil 4.12, 4.13'deki grafiklerden yola çıkarak dönüşüm değerlerine karşılık gelen doğrusal regresyon eşitlikleri, bu eşitliklerdeki korelasyon katsayıları (R^2) ve E_a değerleri 0,1 ile 0,9 arası 0,05'lik artışlarla değişen dönüşüm oranlarında Tablo 4.7, 4.8'de verilmiştir.

Tablo 4. 7. Starink Yöntemi Kullanılarak B100 Numunesinin 2. Bölge Aktif Piroliz Basamağında Her Bir Dönüşüm Oranı İçin Elde Edilen Doğrusal Regresyon Eşitlikleri, Korelasyon Katsayıları (R^2) ve E_a Değerleri

B100	STARINK	2. BÖLGE	
α	Doğru eşitliği	R^2	E_a (kJ/mol)
10	$y = -17465x + 23,824$	$R^2 = 0,9821$	145
15	$y = -17868x + 24,055$	$R^2 = 0,9873$	148
20	$y = -17988x + 23,809$	$R^2 = 0,9892$	149
25	$y = -18185x + 23,749$	$R^2 = 0,9908$	151
30	$y = -18332x + 23,624$	$R^2 = 0,9926$	152
35	$y = -18557x + 23,668$	$R^2 = 0,9942$	154
40	$y = -18800x + 23,762$	$R^2 = 0,996$	156
45	$y = -18945x + 23,698$	$R^2 = 0,9967$	157
50	$y = -19182x + 23,812$	$R^2 = 0,9975$	159
55	$y = -19457x + 23,998$	$R^2 = 0,998$	162
60	$y = -19681x + 24,105$	$R^2 = 0,9986$	163
65	$y = -19875x + 24,171$	$R^2 = 0,9988$	165
70	$y = -19918x + 23,985$	$R^2 = 0,9989$	165
75	$y = -20038x + 23,939$	$R^2 = 0,999$	166
80	$y = -20145x + 23,872$	$R^2 = 0,999$	167
85	$y = -20178x + 23,676$	$R^2 = 0,9988$	168
90	$y = -20334x + 23,673$	$R^2 = 0,9991$	169
ORTALAMA			159

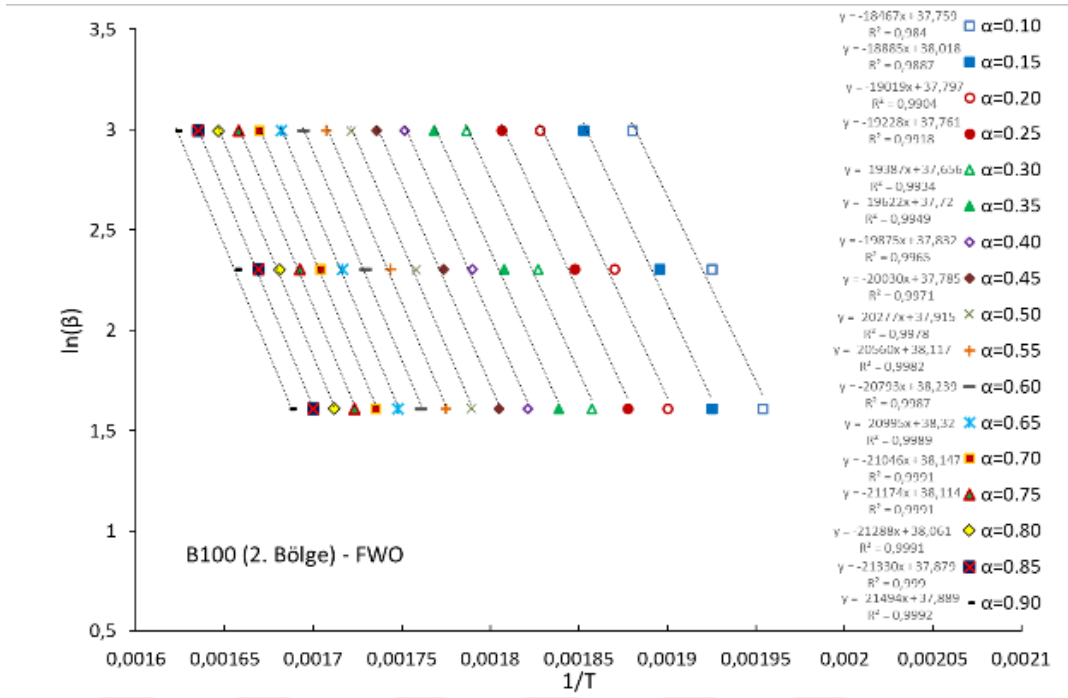
Tablo 4. 8. Starink Yöntemi Kullanılarak B100 Numunesinin 3. Bölge Aktif Piroliz Basamağında Her Bir Dönüşüm Oranı İçin Elde Edilen Doğrusal Regresyon Eşitlikleri, Korelasyon Katsayıları (R^2) ve Ea Değerleri

B100	STARINK	3. BÖLGE	
α	Doğru eşitliği	R^2	Ea (kJ/mol)
10	$y = -20928x + 23,552$	$R^2 = 0,9968$	174
15	$y = -21081x + 23,53$	$R^2 = 0,9958$	175
20	$y = -21200x + 23,393$	$R^2 = 0,9938$	176
25	$y = -21409x + 23,333$	$R^2 = 0,9923$	178
30	$y = -21626x + 23,225$	$R^2 = 0,9911$	180
35	$y = -22021x + 23,339$	$R^2 = 0,9907$	183
40	$y = -22426x + 23,43$	$R^2 = 0,9912$	186
45	$y = -22669x + 23,257$	$R^2 = 0,9919$	188
50	$y = -22692x + 22,773$	$R^2 = 0,9945$	189
55	$y = -22477x + 21,993$	$R^2 = 0,9963$	187
60	$y = -22110x + 21,061$	$R^2 = 0,9973$	184
65	$y = -22120x + 20,729$	$R^2 = 0,9979$	184
70	$y = -22572x + 21,057$	$R^2 = 0,9984$	188
75	$y = -23096x + 21,499$	$R^2 = 0,9986$	192
80	$y = -23798x + 22,19$	$R^2 = 0,9985$	198
85	$y = -24698x + 23,132$	$R^2 = 0,9983$	205
90	$y = -25689x + 24,136$	$R^2 = 0,9973$	213
ORTALAMA			187

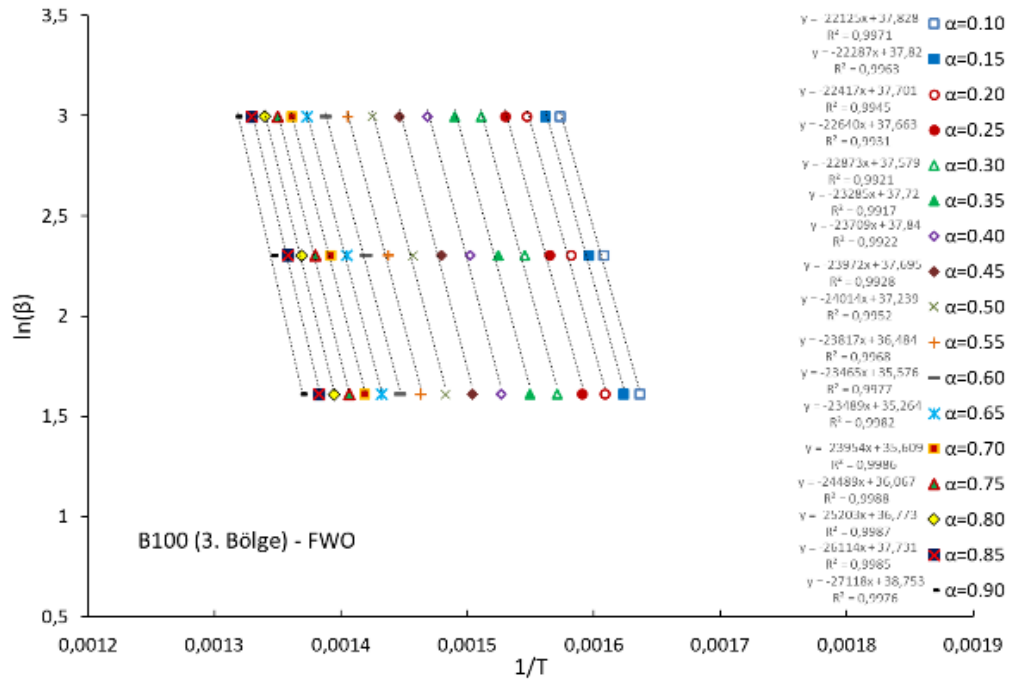
Bezelye kabuğu numunelerinin ortalama aktivasyon enerjilerinin, Tablo 4.7, 4.8 için sırasıyla, 159 ve 187 kJ/mol olduğu görülmektedir.

4.3.3. FWO yöntemi

FWO yöntemi kullanarak aktivasyon enerjilerini tespit etmek için $1/T - \ln\beta$ grafiği Tablo 4.2, 4.3 ve Tablo 4.4'deki değerler kullanılarak çizilmiştir. FWO yöntemi için'de aktif piroliz basamaklarının $1/T - \ln\beta$ grafikleri verilmiştir.



Şekil 4. 14. FWO Yöntemi Kullanılarak B100 İçin Aktif Piroliz Basamaklarında Elde Edilen
2. Bölge 1/T-In β Grafikleri



Şekil 4. 15. FWO Yöntemi Kullanılarak B100 İçin Aktif Piroliz Basamaklarında Elde Edilen
3. Bölge 1/T-In β Grafikleri

Şekil 4.14, 4.15'deki grafiklerden yola çıkarak dönüşüm değerlerine karşılık gelen doğrusal regresyon eşitlikleri, bu eşitliklerdeki korelasyon katsayıları (R^2) ve E_a değerleri 0,1 ile 0,9 arası 0,05'lik artışlarla değişen dönüşüm oranlarında Tablo 4.9, 4.10'da verilmiştir.

Tablo 4. 9. FWO Yöntemi Kullanılarak B100 Numunesinin 2. Bölge Aktif Piroliz Basamağında Her Bir Dönüşüm Oranı İçin Elde Edilen Doğrusal Regresyon Eşitlikleri, Korelasyon Katsayıları (R^2) ve E_a Değerleri

B100	FWO	2. BÖLGE	
α	Doğru eşitliği	R^2	E_a (kJ/mol)
10	$y = -18467x + 37,759$	$R^2 = 0,984$	146
15	$y = -18885x + 38,018$	$R^2 = 0,9887$	149
20	$y = -19019x + 37,797$	$R^2 = 0,9904$	150
25	$y = -19228x + 37,761$	$R^2 = 0,9918$	152
30	$y = -19387x + 37,656$	$R^2 = 0,9934$	153
35	$y = -19622x + 37,72$	$R^2 = 0,9949$	155
40	$y = -19875x + 37,832$	$R^2 = 0,9965$	157
45	$y = -20030x + 37,785$	$R^2 = 0,9971$	158
50	$y = -20277x + 37,915$	$R^2 = 0,9978$	160
55	$y = -20560x + 38,117$	$R^2 = 0,9982$	162
60	$y = -20793x + 38,239$	$R^2 = 0,9987$	164
65	$y = -20995x + 38,32$	$R^2 = 0,9989$	166
70	$y = -21046x + 38,147$	$R^2 = 0,9991$	166
75	$y = -21174x + 38,114$	$R^2 = 0,9991$	167
80	$y = -21288x + 38,061$	$R^2 = 0,9991$	168
85	$y = -21330x + 37,879$	$R^2 = 0,999$	169
90	$y = -21494x + 37,889$	$R^2 = 0,9992$	170
ORTALAMA			160

Tablo 4. 10. FWO Yöntemi Kullanılarak B100 Numunesinin 3. Bölge Aktif Piroliz Basamağında Her Bir Dönüşüm Oranı İçin Elde Edilen Doğrusal Regresyon Eşitlikleri, Korelasyon Katsayıları (R^2) ve Ea Değerleri

B100	FWO	3. BÖLGE	
α	Doğru eşitliği	R^2	Ea (kJ/mol)
10	$y = -22125x + 37,828$	$R^2 = 0,9971$	175
15	$y = -22287x + 37,82$	$R^2 = 0,9963$	176
20	$y = -22417x + 37,701$	$R^2 = 0,9945$	177
25	$y = -22640x + 37,663$	$R^2 = 0,9931$	179
30	$y = -22873x + 37,579$	$R^2 = 0,9921$	181
35	$y = -23285x + 37,72$	$R^2 = 0,9917$	184
40	$y = -23709x + 37,84$	$R^2 = 0,9922$	187
45	$y = -23972x + 37,695$	$R^2 = 0,9928$	189
50	$y = -24014x + 37,239$	$R^2 = 0,9952$	190
55	$y = -23817x + 36,484$	$R^2 = 0,9968$	188
60	$y = -23465x + 35,576$	$R^2 = 0,9977$	185
65	$y = -23489x + 35,264$	$R^2 = 0,9982$	186
70	$y = -23954x + 35,609$	$R^2 = 0,9986$	189
75	$y = -24489x + 36,067$	$R^2 = 0,9988$	194
80	$y = -25203x + 36,773$	$R^2 = 0,9987$	199
85	$y = -26114x + 37,731$	$R^2 = 0,9985$	206
90	$y = -27118x + 38,753$	$R^2 = 0,9976$	214
ORTALAMA			188

Bezelye kabuğu numunelerinin ortalama aktivasyon enerjilerinin, Tablo 4.9, 4.10 için sırasıyla, 160 ve 188 kJ/mol olduğu görülmektedir.

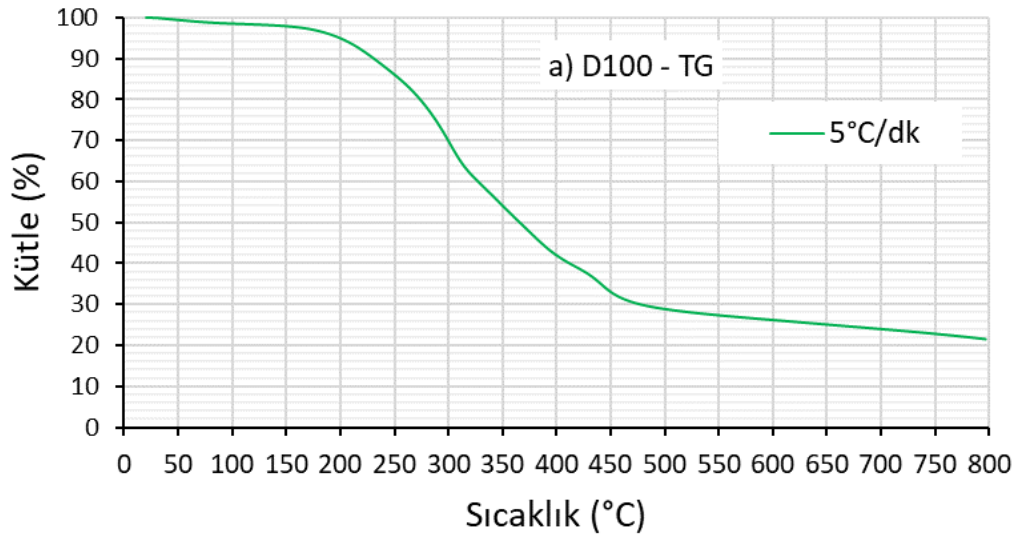
Friedman, Starink ve FWO kinetik modelleriyle elde edilen aktivasyon enerjilerinin birbirine yakın olması, üç yöntemin aktivasyon enerjilerinin birbiriyle uyumlu sonuçlar verdiğini göstermektedir.

4.4. Domates Atığının (D100) TGA Bulguları

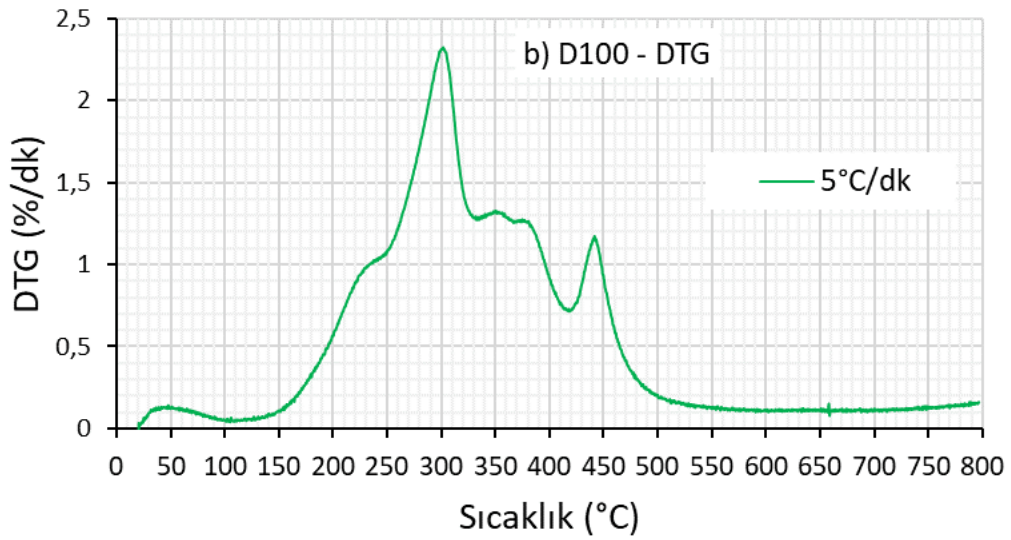
4.4.1. 5°C/dk ısıtma hızı için

D100 (%100 ağ. Domates atığı) numunesi oda sıcaklığından 800°C'ye kadar 5°C/dk ısıtma hızında 200 ml/dk azot gazı varlığında pirolize tabi tutulmuş ve elde edilen TGA eğrisi, DTG

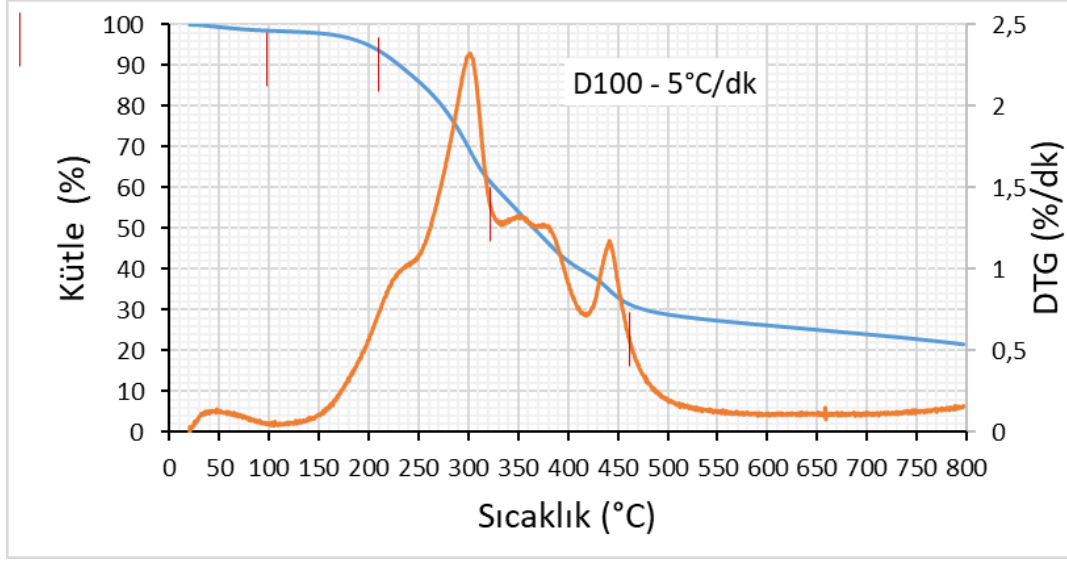
eğrisi ve piroliz basamaklarının tespiti için kullanılan eğriler sırasıyla Şekil 4.16, Şekil 4.17 ve Şekil 4.18’de verilmiştir.



Şekil 4. 16. D100 Numunesi İçin 5°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen TGA Eğrisi



Şekil 4. 17. D100 Numunesi İçin 5°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen DTG Eğrisi



Şekil 4. 18. D100 Numunesi İçin 5°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen TGA/DTG Eğrilerinden Piroliz Basamaklarının Tespiti

Şekil 4.18'deki eğim değişimleri ve pik maksimumları incelendiğinde D100 numunesi için dört farklı bölge tespit edilmiş ve bu bölgelerden en yüksek kütle kaybı hızına sahip olan bölgeler temel piroliz basamakları olarak, yani, 2. ve 3. piroliz bölgeleri olarak tanımlanmıştır. Bu bölgelerin başlangıç (T_i), bitiş (T_f) sıcaklıkları, maksimum kütle kaybı hızının gerçekleştiği sıcaklık (T_{max}), maksimum kütle kaybı hızı (W_{max}) ve bölgelerde gerçekleşen kütle kaybı gibi karakteristik özellikler Tablo 4.11'de verilmiştir.

Tablo 4. 11. D100 Numunesi İçin 5°C/Dk Isıtma Hızında Belirlenen Piroliz Basamakları Ve Bunların Karakteristik Özellikleri.

Bölge	2	3
T_i	209	322
T_f	322	462
T_{max}	301,72	441,6
W_{max} (%/dak)	2,32	1,17
Kütle Kaybı %	32,38	30,1

Domates atığı pirolizi, TG eğrisinde üç ana eğim değişikliği olduğu için dört farklı ana aşamada meydana gelmiştir. DTG eğrilerinde 300°C ve 470°C arasında iki devolatilizasyon zirvesi gözlenmiştir, bu da biyokütle malzemelerinin ana devolatilizasyon reaksiyonları için genel olarak gözlemlenen sıcaklık aralığına denk gelmektedir.

Domates atığı pirolizinin ilk aşaması 209°C sıcaklığa kadar gerçekleşmiştir. Bu aşamada kaydedilen kütle kaybı % 6,195'dir. İlk aşamayı temsil eden DTG piki, DTG eğrisinin en solunda yer alan düşük piktir. İlk aşamadaki kütle kaybı esas olarak piroliz işlemi sırasında nemin uzaklaştırılmasına bağlanabilir. Bununla birlikte, nem giderimine ek olarak bazı düşük molekül ağırlıklı uçucu bileşenlerin giderimi de ilk aşamanın kütle kaybına dahil edilmelidir.

İkinci aşama 209°C ile 322°C arasında gözlemlenmiştir ve burada kütle kaybı oranı ilk aşamaya kıyasla oldukça yüksektir. İkinci aşamadaki yüksek kütle kaybı oranı, uçucuların domates atığından hızla uzaklaştırıldığı ana devolatilizasyon (uçusuzlaştırma) reaksiyonlarının başlamasından kaynaklanmıştır. Bu aşama bir devolatilizasyon aşamasıdır. İkinci aşamadaki kütle kaybının ~%32,38 olduğu gözlemlenmiştir. Bu aşama, 301,724 °C'de maksimum olan DTG piki ile temsil edilmiş ve bu aşamadaki en yüksek kütle kaybı hızı %2,3245/dk olarak belirlenmiştir. Bu aşamadaki kütle kaybı esas olarak domates atığının en düşük termal kararlılığa sahip organik bileşeninin bozunmasından kaynaklanmıştır. Bu bileşen hemiselülozdur ve hemiselülozun 210°C ile 325°C arasında bozunduğu bilinmektedir [58]. İkinci aşamanın sıcaklık aralığı yukarıda belirtilen sıcaklık aralığı ile örtüştüğünden, ikinci aşamadaki kütle kaybı esas olarak hemiselülozun termal ayrışmasına bağlanabilir.

Üçüncü aşamanın sıcaklık aralığı termal eğrilerden 322-462°C olarak okunmuş ve burada ~%30,1'lik bir kütle kaybı gerçekleşmiştir. Bu aşama başka bir devolatilizasyon aşaması olarak tanımlanabilir. Bu aşama, 441,593°C'de maksimum olan DTG piki ile temsil edilmiş ve bu aşamadaki en yüksek kütle kaybı hızı %1,174/dk olarak belirlenmiştir.

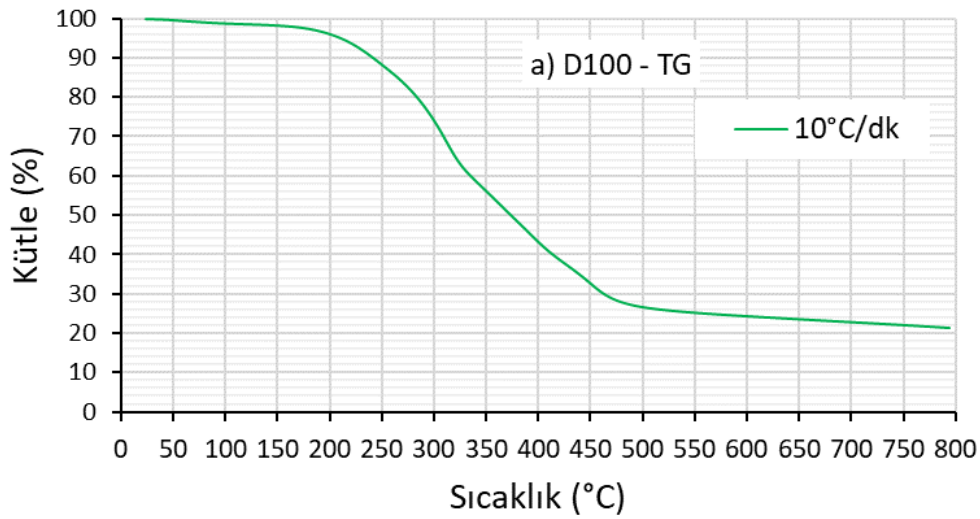
Üçüncü aşamadaki kütle kaybı, ağırlıklı olarak termal kararlılığı hemiselülozdan daha yüksek olan bir bileşenin termal bozunmasına bağlanabilir. Selüloz bu özelliğe sahiptir ve 310°C ile 400°C arasında bozunur [58]. Üçüncü aşamadaki kütle kaybı, üçüncü aşamanın sıcaklık aralığı selülozun bilinen termal bozunma aralığı ile büyük ölçüde örtüştüğü için esas olarak selülozun termal bozunması ile ilişkilendirilmiştir.

462°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda önemli ölçüde düşük kütle kaybı oranları, devolatilizasyon reaksiyonlarının sona erdiğini ve yeni bir aşamanın, yani dördüncü aşamanın başladığını

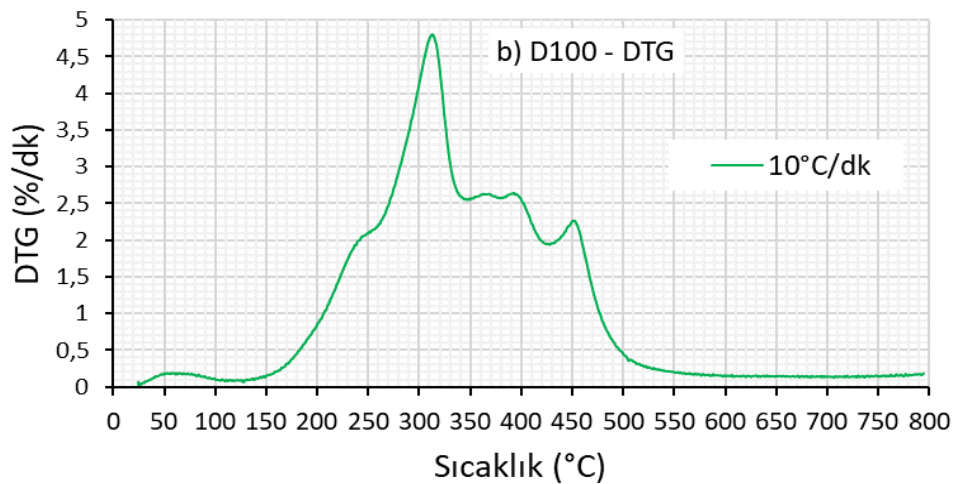
göstermiştir. Dördüncü aşama, ~%9,802'lik bir kütle kaybıyla 800°C'lik son sıcaklığa kadar devam etmiştir. Bu aşama yüksek ısıl kararlılığı olan ve bir kuyruğa benzer şekilde düşük hızlarda bozulan lignin içeriğine bağlanabilir [58]. Tüm piroliz sürecinin toplam kütle kaybı ve piroliz sürecinin sonundaki kalıntı miktarı sırasıyla %78,476 ve %21,523'tür.

4.4.2. 10°C/dk ısıtma hızı için

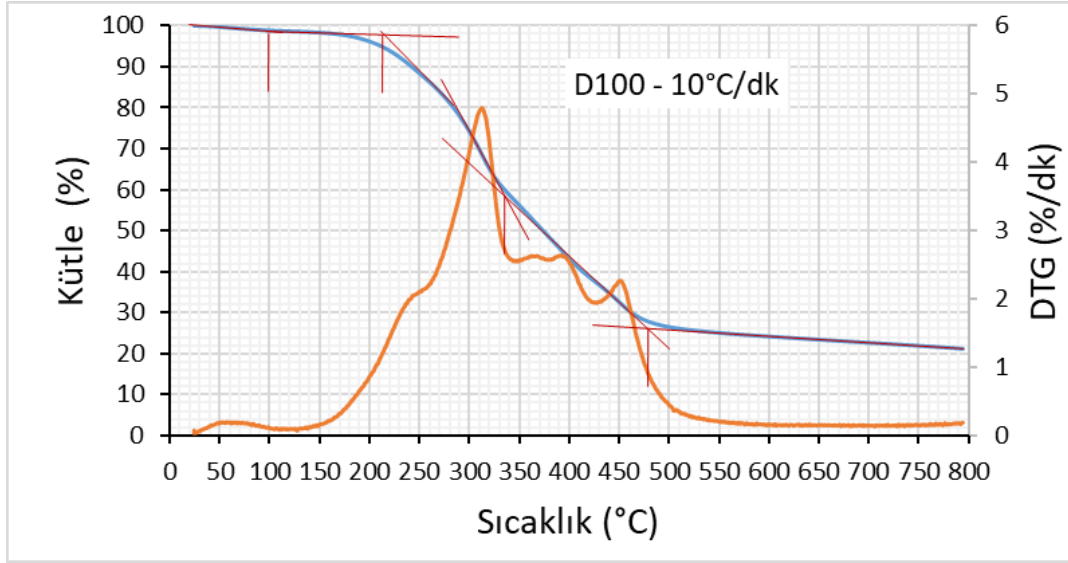
D100 (%100 ağ. Domates atığı) numunesi oda sıcaklığından 800°C'ye kadar 10°C/dk ısıtma hızında 200 ml/dk azot gazı varlığında pirolize tabi tutulmuş ve elde edilen TGA eğrisi, DTG eğrisi ve piroliz basamaklarının tespiti için kullanılan eğriler sırasıyla Şekil 4.19, Şekil 4.20 ve Şekil 4.21'de verilmiştir.



Şekil 4. 19. D100 Numunesi İçin 10°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen TGA Eğrisi



Şekil 4. 20. D100 Numunesi İçin 10°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen DTG Eğrisi



Şekil 4. 21. D100 Numunesi İçin 10°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen TGA/DTG Eğrilerinden Piroliz Basamaklarının Tespiti

Şekil 4.21'deki eğim değişimleri ve pik maksimumları incelendiğinde D100 numunesi için dört farklı bölge tespit edilmiş ve bu bölgelerden en yüksek kütle kaybı hızına sahip olan bölgeler temel piroliz basamakları olarak, yani, 2. ve 3. piroliz bölgeleri olarak tanımlanmıştır. Bu bölgelerin başlangıç (Ti), bitiş (Tf) sıcaklıkları, maksimum kütle kaybı hızının gerçekleştiği sıcaklık (Tmax), maksimum kütle kaybı hızı (Wmax) ve bölgelerde gerçekleşen kütle kaybı gibi karakteristik özellikler Tablo 4.12'de verilmiştir.

Tablo 4. 12. D100 Numunesi İçin 10°C/Dk Isıtma Hızında Belirlenen Piroliz Basamakları Ve Bunların Karakteristik Özellikleri

Bölge	2	3
Ti	214	336,1
Tf	336	478
Tmax	312,3	452,1
Wmax (%/dak)	4,8	2,26
Kütle Kaybı %	34,94	31,86

Domates atığı pirolizi, TG eğrisinde üç ana eğim değişikliği olduğu için dört farklı ana aşamada meydana gelmiştir. DTG eğrilerinde 300°C ve 470°C arasında iki devolatilizasyon zirvesi gözlenmiştir, bu da biyokütle malzemelerinin ana devolatilizasyon reaksiyonları için genel olarak gözlemlenen sıcaklık aralığına denk gelmektedir.

Domates atığı pirolizinin ilk aşaması 214°C sıcaklığa kadar gerçekleşmiştir. Bu aşamada kaydedilen kütle kaybı % 5,272'dir. İlk aşamayı temsil eden DTG piki, DTG eğrisinin en solunda yer alan düşük piktir. İlk aşamadaki kütle kaybı esas olarak piroliz işlemi sırasında nemin uzaklaştırılmasına bağlanabilir. Bununla birlikte, nem giderimine ek olarak bazı düşük molekül ağırlıklı uçucu bileşenlerin giderimi de ilk aşamanın kütle kaybına dahil edilmelidir.

İkinci aşama 214°C ile 336°C arasında gözlemlenmiştir ve burada kütle kaybı oranı ilk aşamaya kıyasla oldukça yüksektir. İkinci aşamadaki yüksek kütle kaybı oranı, uçucuların domates atığından hızla uzaklaştırıldığı ana devolatilizasyon (uçusuzlaştırma) reaksiyonlarının başlamasından kaynaklanmıştır. Bu aşama bir devolatilizasyon aşamasıdır. İkinci aşamadaki kütle kaybının ~%34,94 olduğu gözlemlenmiştir. Bu aşama, 312, 315°C'de maksimum olan DTG piki ile temsil edilmiş ve bu aşamadaki en yüksek kütle kaybı hızı %4,796/dk olarak belirlenmiştir. Bu aşamadaki kütle kaybı esas olarak domates atığının en düşük termal kararlılığa sahip organik bileşeninin bozunmasından kaynaklanmıştır. Bu bileşen hemiselülozdur ve hemiselülozun 210°C ile 325°C arasında bozunduğu bilinmektedir [58]. İkinci aşamanın sıcaklık aralığı yukarıda belirtilen sıcaklık aralığı ile örtüştüğünden, ikinci aşamadaki kütle kaybı esas olarak hemiselülozun termal ayrışmasına bağlanabilir.

Üçüncü aşamanın sıcaklık aralığı termal eğrilerden 336-478°C olarak okunmuş ve burada ~%31,86'lık bir kütle kaybı gerçekleşmiştir. Bu aşama başka bir devolatilizasyon aşaması olarak tanımlanabilir. Bu aşama, 452,089°C'de maksimum olan DTG piki ile temsil edilmiş ve bu aşamadaki en yüksek kütle kaybı hızı %2,265/dk olarak belirlenmiştir.

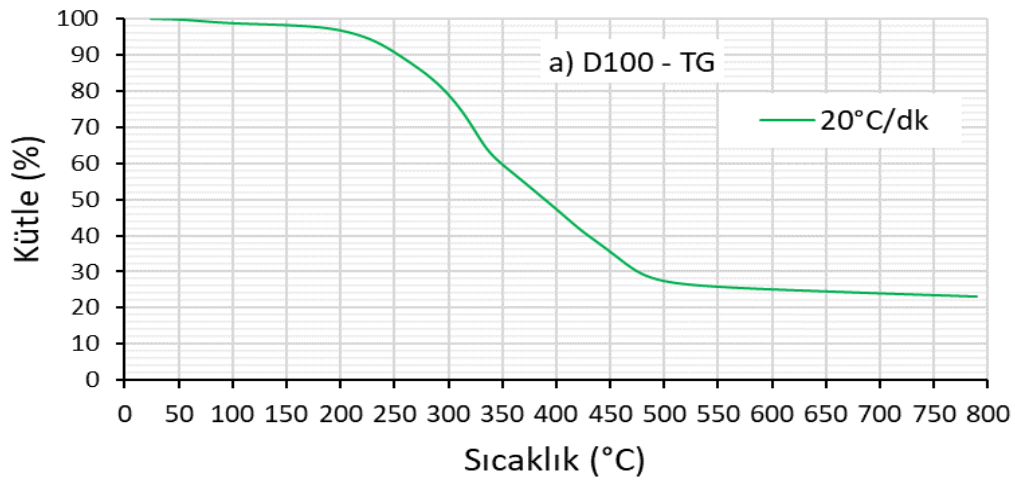
Üçüncü aşamadaki kütle kaybı, ağırlıklı olarak termal kararlılığı hemiselülozdan daha yüksek olan bir bileşenin termal bozunmasına bağlanabilir. Selüloz bu özelliğe sahiptir ve 310°C ile 40°C arasında bozunur [58]. Üçüncü aşamadaki kütle kaybı, üçüncü aşamanın sıcaklık aralığı selülozun bilinen termal bozunma aralığı ile büyük ölçüde örtüştüğü için esas olarak selülozun termal bozunması ile ilişkilendirilmiştir.

478°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda önemli ölçüde düşük kütle kaybı oranları, devolatilizasyon reaksiyonlarının sona erdiğini ve yeni bir aşamanın, yani dördüncü aşamanın başladığını göstermiştir. Dördüncü aşama, ~%6,763'lük bir kütle kaybıyla

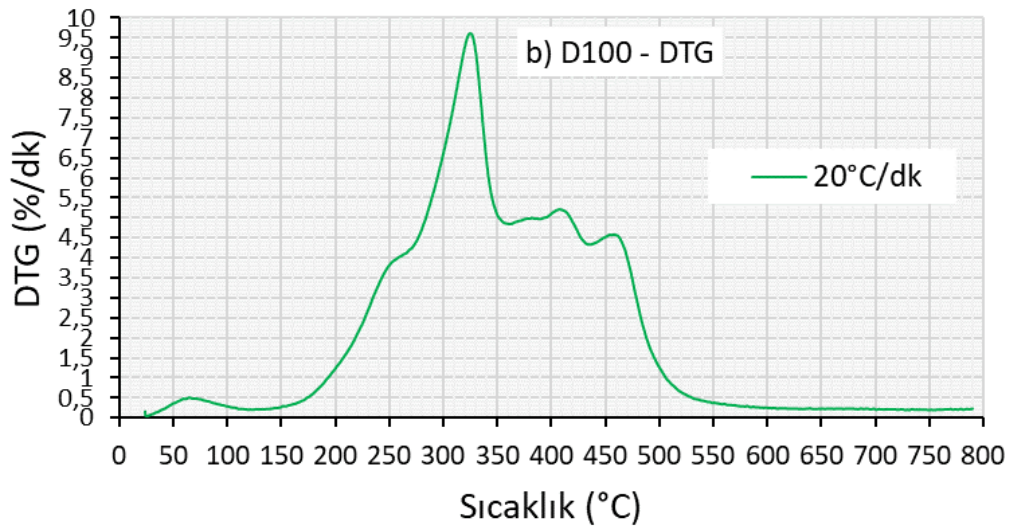
800°C'lik son sıcaklığa kadar devam etmiştir. Bu aşama yüksek ısıl kararlılığı olan ve bir kuyruğa benzer şekilde düşük hızlarda bozunan lignin içeriğine bağlanabilir [58]. Tüm piroliz sürecinin toplam kütle kaybı ve piroliz sürecinin sonundaki kalıntı miktarı sırasıyla %78,829ve %21,171'dir.

4.4.3. 20°C/dk ısıtma hızı için

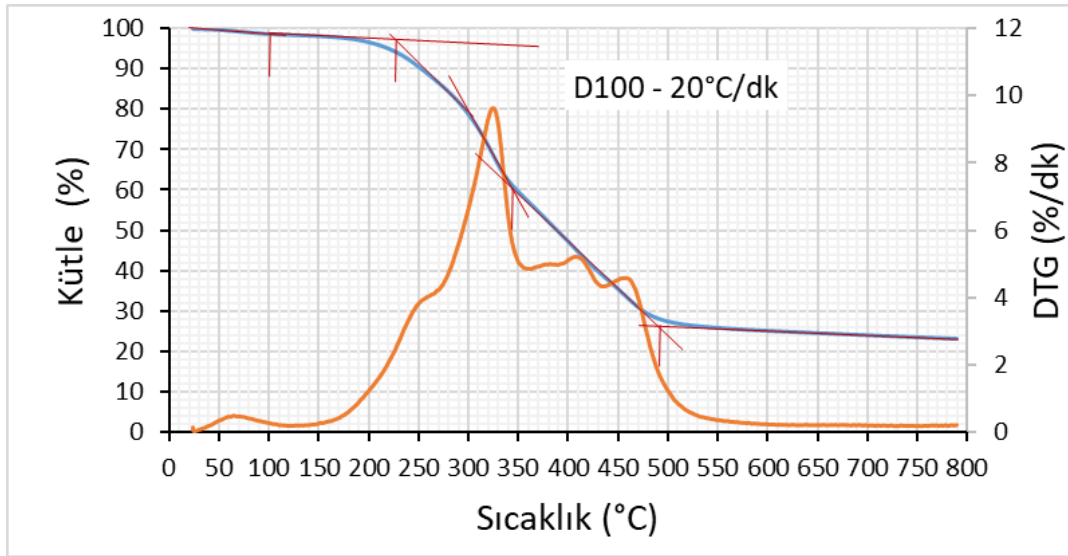
D100 (%100 ağ. Domates atığı) numunesi oda sıcaklığından 800°C'ye kadar 20°C/dk ısıtma hızında 200 ml/dk azot gazı varlığında pirolize tabi tutulmuş ve elde edilen TGA eğrisi, DTG eğrisi ve piroliz basamaklarının tespiti için kullanılan eğriler sırasıyla Şekil 4.22, Şekil 4.23 ve Şekil 4.24'te verilmiştir.



Şekil 4. 22. D100 Numunesi İçin 20°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen TGA Eğrisi



Şekil 4. 23. D100 Numunesi İçin 20°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen DTG Eğrisi



Şekil 4. 24. D100 Numunesi İçin 20°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen TGA/DTG Eğrilerinden Piroliz Basamaklarının Tespiti

Şekil 4.24'deki eğim değişimleri ve pik maksimumları incelendiğinde D100 numunesi için dört farklı bölge tespit edilmiş ve bu bölgelerden en yüksek kütle kaybı hızına sahip olan bölgeler temel piroliz basamakları olarak, yani, 2. ve 3. piroliz bölgeleri olarak tanımlanmıştır. Bu bölgelerin başlangıç (Ti), bitiş (Tf) sıcaklıkları, maksimum kütle kaybı hızının gerçekleştiği sıcaklık (Tmax), maksimum kütle kaybı hızı (Wmax) ve bölgelerde gerçekleşen kütle kaybı gibi karakteristik özellikler Tablo 4.13'de verilmiştir.

Tablo 4. 13. D100 Numunesi İçin 20°C/Dk Isıtma Hızında Belirlenen Piroliz Basamakları Ve Bunların Karakteristik Özellikleri

Bölge	2	3
Ti	228	344
Tf	344	491
Tmax	325,2	458,2
Wmax (%/dak)	9,62	4,58
Kütle Kaybı %	32,9	33,2

Domates atığı pirolizi, TG eğrisinde üç ana eğim değişikliği olduğu için dört farklı ana aşamada meydana gelmiştir. DTG eğrilerinde 300°C ve 470°C arasında iki devolatilizasyon zirvesi gözlenmiştir, bu da biyokütle malzemelerinin ana devolatilizasyon reaksiyonları için genel olarak gözlemlenen sıcaklık aralığına denk gelmektedir.

Domates atığı pirolizinin ilk aşaması 228°C sıcaklığa kadar gerçekleşmiştir. Bu aşamada kaydedilen kütle kaybı % 5,739'dur. İlk aşamayı temsil eden DTG piki, DTG eğrisinin en solunda yer alan düşük piktir. İlk aşamadaki kütle kaybı esas olarak piroliz işlemi sırasında nemin uzaklaştırılmasına bağlanabilir. Bununla birlikte, nem giderimine ek olarak bazı düşük molekül ağırlıklı uçucu bileşenlerin giderimi de ilk aşamanın kütle kaybına dahil edilmelidir.

İkinci aşama 228°C ile 344°C arasında gözlemlenmiştir ve burada kütle kaybı oranı ilk aşamaya kıyasla oldukça yüksektir. İkinci aşamadaki yüksek kütle kaybı oranı, uçucuların domates atığından hızla uzaklaştırıldığı ana devolatilizasyon (uçusuzlaştırma) reaksiyonlarının başlamasından kaynaklanmıştır. Bu aşama bir devolatilizasyon aşamasıdır. İkinci aşamadaki kütle kaybının ~%32,9 olduğu gözlemlenmiştir. Bu aşama, 325,246°C'de maksimum olan DTG piki ile temsil edilmiş ve bu aşamadaki en yüksek kütle kaybı hızı %9,62333/dk olarak belirlenmiştir. Bu aşamadaki kütle kaybı esas olarak domates atığının en düşük termal kararlılığa sahip organik bileşeninin bozunmasından kaynaklanmıştır. Bu bileşen hemiselülozdur ve hemiselülozun 210°C ile 325°C arasında bozunduğu bilinmektedir [58]. İkinci aşamanın sıcaklık aralığı yukarıda belirtilen sıcaklık aralığı ile örtüştüğünden, ikinci aşamadaki kütle kaybı esas olarak hemiselülozun termal ayrışmasına bağlanabilir.

Üçüncü aşamanın sıcaklık aralığı termal eğrilerden 344-491°C olarak okunmuş ve burada ~%33,18 bir kütle kaybı gerçekleşmiştir. Bu aşama başka bir devolatilizasyon aşaması olarak tanımlanabilir. Bu aşama, 458,188°C'de maksimum olan DTG piki ile temsil edilmiş ve bu aşamadaki en yüksek kütle kaybı hızı %4,5834/dk olarak belirlenmiştir.

Üçüncü aşamadaki kütle kaybı, ağırlıklı olarak termal kararlılığı hemiselülozdan daha yüksek olan bir bileşenin termal bozunmasına bağlanabilir. Selüloz bu özelliğe sahiptir ve 310°C ile 400°C arasında bozunur [58]. Üçüncü aşamadaki kütle kaybı, üçüncü aşamanın sıcaklık aralığı selülozun bilinen termal bozunma aralığı ile büyük ölçüde örtüştüğü için esas olarak selülozun termal bozunması ile ilişkilendirilmiştir.

491°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda önemli ölçüde düşük kütle kaybı oranları, devolatilizasyon reaksiyonlarının sona erdiğini ve yeni bir aşamanın, yani dördüncü aşamanın başladığını göstermiştir. Dördüncü aşama, ~%5,010'luk bir kütle kaybıyla

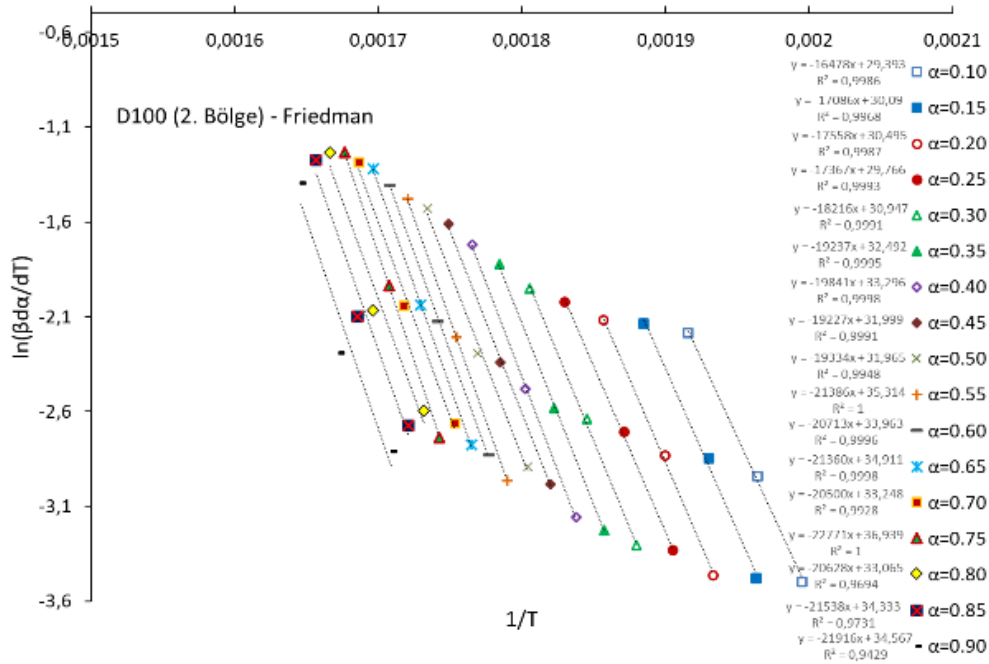
800°C'lik son sıcaklığa kadar devam etmiştir. Bu aşama yüksek ısı kararlılığı olan ve bir kuyruğa benzer şekilde düşük hızlarda bozulan lignin içeriğine bağlanabilir [58]. Tüm piroliz sürecinin toplam kütle kaybı ve piroliz sürecinin sonundaki kalıntı miktarı sırasıyla %76,828 ve %23,17151'dir.

4.5. Domates Atığının (D100) Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması

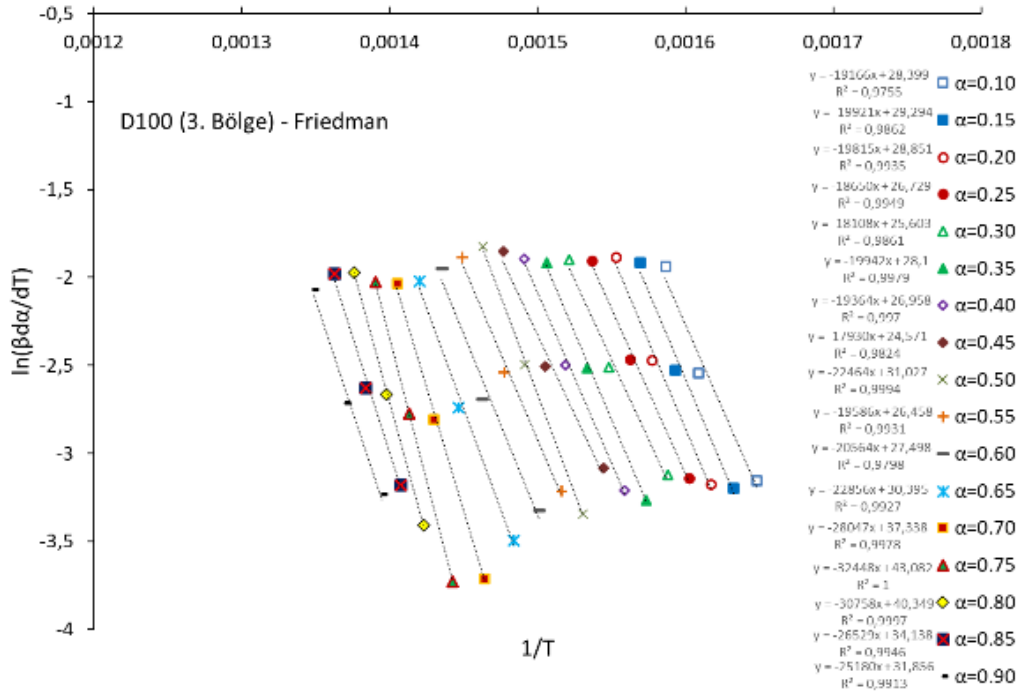
Aktivasyon enerjisinin hesaplanması için gerekli olan karakteristik özellikler Tablo 4.11, 4.12 ve Tablo 4.13'de verilmiştir. Model içermeyen kinetik yöntemlerden Friedman, Starink ve FWO yöntemleri kullanılmıştır.

4.5.1. Friedman yöntemi

Friedman yöntemi kullanarak aktivasyon enerjilerini tespit etmek için $\ln(\beta d\alpha/dT)-1/T$ grafikleri Tablo 4.11, 4.12 ve Tablo 4.13'deki değerler yardımıyla çizilmiştir. Şekil 4.25 ve şekil 4.26'da Aktif piroliz basamaklarının Friedman yöntemi için $\ln(\beta d\alpha/dT)-1/T$ grafikleri verilmiştir.



Şekil 4. 25. Friedman Yöntemi Kullanılarak D100 Karışım Oranı İçin Aktif Piroliz Basamaklarında Elde Edilen 2. Bölge $\ln(\beta d\alpha/dT)-1/T$ Grafikleri



Şekil 4. 26. Friedman Yöntemi Kullanılarak D100 Karışım Oranı İçin Aktif Piroлиз Basamaklarında Elde Edilen 3. Bölge $\ln(\beta d\alpha/dT)$ - $1/T$ Grafikleri

Şekil 4.25 ve şekil 4.26'daki grafiklerden yola çıkarak dönüşüm değerlerine karşılık gelen doğrusal regresyon eşitlikleri, bu eşitliklerdeki korelasyon katsayıları (R^2) ve E_a değerleri 0,1 ile 0,9 arası 0,05'lik artışlarla değişen dönüşüm oranlarında Tablo 4.14 ve Tablo 4.15'te verilmiştir.

Tablo 4. 14. Friedman Yöntemi Kullanılarak D100 Numunesinin 2. Bölge Aktif Piroliz Basamağında Her Bir Dönüşüm Oranı İçin Elde Edilen Doğrusal Regresyon Eşitlikleri, Korelasyon Katsayıları (R^2) ve Ea Değerleri

D100	FRIEDMAN	2. BÖLGE	
α	Doğru eşitliği	R^2	Ea (kJ/mol)
10	$y = -16478x + 29,393$	$R^2 = 0,9986$	137
15	$y = -17086x + 30,09$	$R^2 = 0,9968$	142
20	$y = -17558x + 30,495$	$R^2 = 0,9987$	146
25	$y = -17367x + 29,766$	$R^2 = 0,9993$	144
30	$y = -18216x + 30,947$	$R^2 = 0,9991$	151
35	$y = -19237x + 32,492$	$R^2 = 0,9995$	160
40	$y = -19841x + 33,296$	$R^2 = 0,9998$	165
45	$y = -19227x + 31,999$	$R^2 = 0,9991$	160
50	$y = -19334x + 31,965$	$R^2 = 0,9948$	161
55	$y = -21386x + 35,314$	$R^2 = 1$	178
60	$y = -20713x + 33,963$	$R^2 = 0,9996$	172
65	$y = -21360x + 34,911$	$R^2 = 0,9998$	178
70	$y = -20500x + 33,248$	$R^2 = 0,9928$	170
75	$y = -22771x + 36,939$	$R^2 = 1$	189
80	$y = -20628x + 33,065$	$R^2 = 0,9694$	172
85	$y = -21538x + 34,333$	$R^2 = 0,9731$	179
90	$y = -21916x + 34,567$	$R^2 = 0,9429$	182
ORTALAMA			164

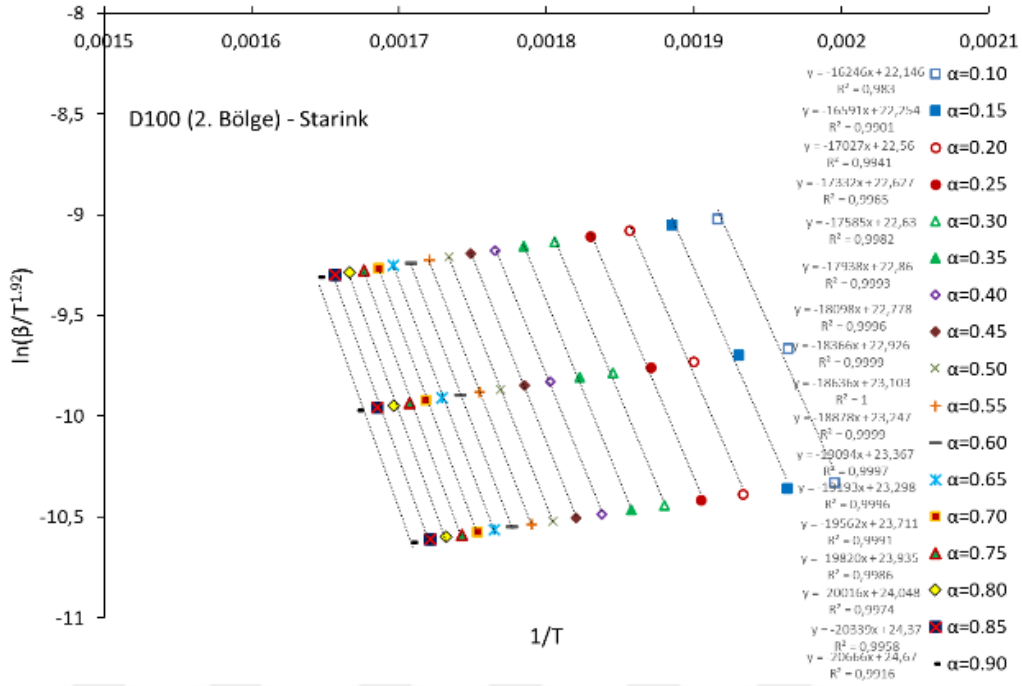
Tablo 4. 15. Friedman Yöntemi Kullanılarak D100 Numunesinin 2. Bölge Aktif Piroliz Basamağında Her Bir Dönüşüm Oranı İçin Elde Edilen Doğrusal Regresyon Eşitlikleri, Korelasyon Katsayıları (R^2) ve Ea Değerleri

D100	FRIEDMAN	3. BÖLGE	
α	Doğru eşitliği	R^2	Ea (kJ/mol)
10	$y = -19166x + 28,399$	$R^2 = 0,9755$	159
15	$y = -19921x + 29,294$	$R^2 = 0,9862$	166
20	$y = -19815x + 28,851$	$R^2 = 0,9935$	165
25	$y = -18650x + 26,729$	$R^2 = 0,9949$	163
30	$y = -18108x + 25,603$	$R^2 = 0,9861$	151
35	$y = -19942x + 28,1$	$R^2 = 0,9979$	166
40	$y = -19364x + 26,958$	$R^2 = 0,997$	161
45	$y = -17930x + 24,571$	$R^2 = 0,9824$	149
50	$y = -22464x + 31,027$	$R^2 = 0,9994$	187
55	$y = -19586x + 26,458$	$R^2 = 0,9931$	163
60	$y = -20564x + 27,498$	$R^2 = 0,9798$	171
65	$y = -22856x + 30,395$	$R^2 = 0,9927$	190
70	$y = -28047x + 37,338$	$R^2 = 0,9978$	233
75	$y = -32448x + 43,082$	$R^2 = 1$	270
80	$y = -30758x + 40,349$	$R^2 = 0,9997$	256
85	$y = -26529x + 34,138$	$R^2 = 0,9946$	221
90	$y = -25180x + 31,856$	$R^2 = 0,9913$	209
ORTALAMA			187

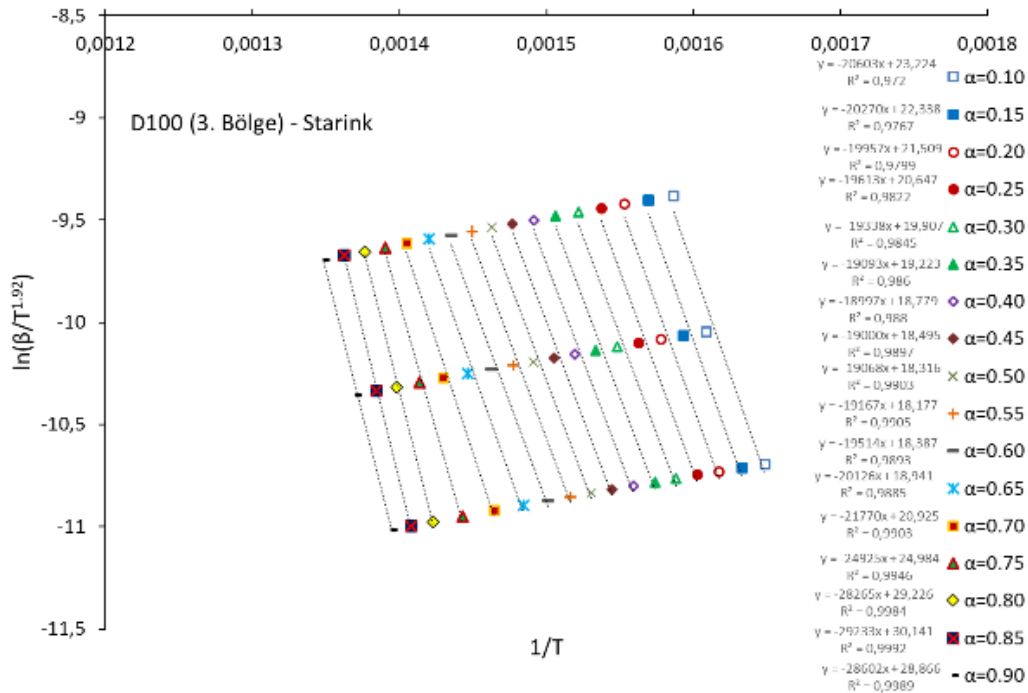
D100 numunelerinin ortalama aktivasyon enerjilerinin, Tablo 4.14 ve Tablo 4.15'te sırasıyla, 164 ve 187 kJ/mol olduğu görülmektedir.

4.5.2. Starink yöntemi

$1/T - \ln(\beta/T^{1,92})$ grafiği Tablo 4.11, 4.12 ve Tablo 4.13'deki değerler yardımıyla çizilmiştir. Starink yöntemi için Şekil 4.27, 4.28'de aktif piroliz basamaklarının $1/T - \ln(\beta/T^{1,92})$ grafikleri verilmiştir.



Şekil 4. 27. Starink Yöntemi Kullanılarak D100 Karışım Oranı İçin Aktif Piroliz Basamaklarında Elde Edilen 2. Bölge $1/T$ - $\ln(\beta/T^{1.92})$ Grafikleri



Şekil 4. 28. Starink Yöntemi Kullanılarak D100 Karışım Oranı İçin Aktif Piroliz Basamaklarında Elde Edilen 3. Bölge $1/T$ - $\ln(\beta/T^{1.92})$ Grafikleri

Şekil 4.16, 4.17'deki grafiklerden yola çıkarak dönüşüm değerlerine karşılık gelen doğrusal regresyon eşitlikleri, bu eşitliklerdeki korelasyon katsayıları (R^2) ve Ea değerleri 0,1 ile 0,9 arası 0,05'lik artışlarla değişen dönüşüm oranlarında Tablo 4.16, 4.17'de verilmiştir.

Tablo 4. 16. Starink Yöntemi Kullanılarak D100 Numunesinin 2. Bölge Aktif Piroliz Basamağında Her Bir Dönüşüm Oranı İçin Elde Edilen Doğrusal Regresyon Eşitlikleri, Korelasyon Katsayıları (R^2) ve Ea Değerleri

D100	STARINK	2. BÖLGE	
α	Doğru eşitliği	R^2	Ea (kJ/mol)
10	$y = -16246x + 22,146$	$R^2 = 0,983$	135
15	$y = -16591x + 22,254$	$R^2 = 0,9901$	138
20	$y = -17027x + 22,56$	$R^2 = 0,9941$	141
25	$y = -17332x + 22,627$	$R^2 = 0,9965$	144
30	$y = -17585x + 22,63$	$R^2 = 0,9982$	146
35	$y = -17938x + 22,86$	$R^2 = 0,9993$	149
40	$y = -18098x + 22,778$	$R^2 = 0,9996$	150
45	$y = -18366x + 22,926$	$R^2 = 0,9999$	153
50	$y = -18636x + 23,103$	$R^2 = 1$	155
55	$y = -18878x + 23,247$	$R^2 = 0,9999$	157
60	$y = -19094x + 23,367$	$R^2 = 0,9997$	159
65	$y = -19193x + 23,298$	$R^2 = 0,9996$	159
70	$y = -19562x + 23,711$	$R^2 = 0,9991$	163
75	$y = -19820x + 23,935$	$R^2 = 0,9986$	165
80	$y = -20016x + 24,048$	$R^2 = 0,9974$	166
85	$y = -20339x + 24,37$	$R^2 = 0,9958$	168
90	$y = -20666x + 24,67$	$R^2 = 0,9916$	172
ORTALAMA			154

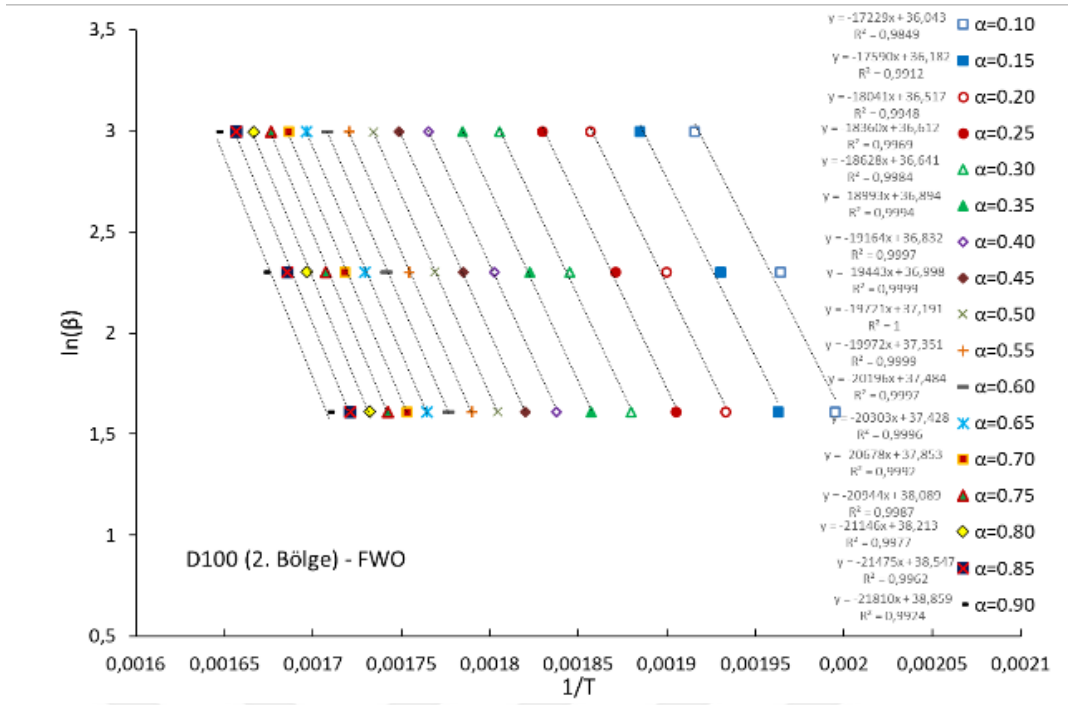
Tablo 4. 17. Starink Yöntemi Kullanılarak D100 Numunesinin 3. Bölge Aktif Piroliz Basamağında Her Bir Dönüşüm Oranı İçin Elde Edilen Doğrusal Regresyon Eşitlikleri, Korelasyon Katsayıları (R²) ve Ea Değerleri.

D100	STARINK	3. BÖLGE	
α	Doğru eşitliği	R ²	Ea (kJ/mol)
10	$y = -20603x + 23,224$	R ² = 0,972	171
15	$y = -20270x + 22,338$	R ² = 0,9767	168
20	$y = -19957x + 21,509$	R ² = 0,9799	166
25	$y = -19613x + 20,647$	R ² = 0,9822	163
30	$y = -19338x + 19,907$	R ² = 0,9845	161
35	$y = -19093x + 19,223$	R ² = 0,986	159
40	$y = -18997x + 18,779$	R ² = 0,988	158
45	$y = -19000x + 18,495$	R ² = 0,9897	158
50	$y = -19068x + 18,316$	R ² = 0,9903	158
55	$y = -19167x + 18,177$	R ² = 0,9905	159
60	$y = -19514x + 18,387$	R ² = 0,9893	162
65	$y = -20126x + 18,941$	R ² = 0,9885	167
70	$y = -21770x + 20,925$	R ² = 0,9903	181
75	$y = -24925x + 24,984$	R ² = 0,9946	207
80	$y = -28265x + 29,226$	R ² = 0,9984	235
85	$y = -29233x + 30,141$	R ² = 0,9992	243
90	$y = -28602x + 28,866$	R ² = 0,9989	238
ORTALAMA			180

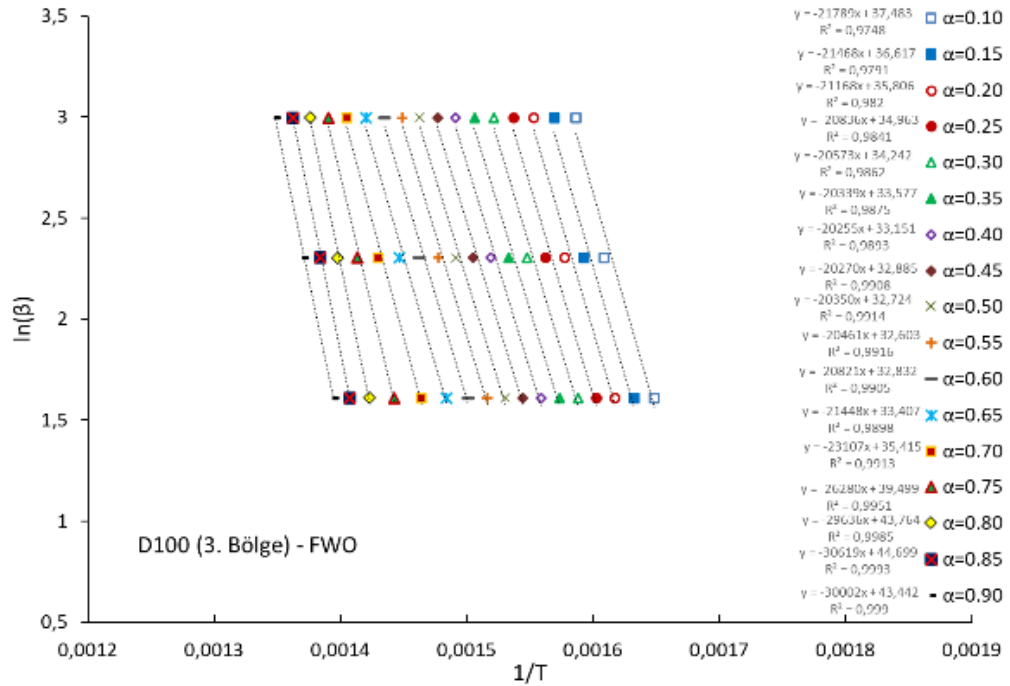
D100 numunelerinin ortalama aktivasyon enerjilerinin, Tablo.55 ve Tablo.56’ da sırasıyla, 154 ve 180 kJ/mol olduğu görülmektedir.

4.5.3. FWO yöntemi

FWO yöntemi kullanarak aktivasyon enerjilerini tespit etmek için $1/T - \ln\beta$ grafiği Tablo 4.11, 4.12 ve Tablo 4.13’deki değerler kullanılarak çizilmiştir. FWO yöntemi için Şekil 4.29, 4.30’da aktif piroliz basamaklarının $1/T - \ln\beta$ grafikleri verilmiştir.



Şekil 4. 29. FWO Yöntemi Kullanılarak D100 Karışım Oranı İçin Aktif Piroliz Basamaklarında Elde Edilen 2. Bölge 1/T-lnβ Grafikleri



Şekil 4. 30. FWO Yöntemi Kullanılarak D100 Karışım Oranı İçin Aktif Piroliz Basamaklarında Elde Edilen 3. Bölge 1/T-lnβ Grafikleri

Şekil 4.29 ve Şekil 4.30'daki grafiklerden yola çıkarak dönüşüm değerlerine karşılık gelen doğrusal regresyon eşitlikleri, bu eşitliklerdeki korelasyon katsayıları (R^2) ve E_a değerleri 0,1 ile 0,9 arası 0,05'lik artışlarla değişen dönüşüm oranlarında Tablo 4.18 ve Tablo 4.19'da verilmiştir.

Tablo 4. 18. FWO Yöntemi Kullanılarak D100 Numunesinin 2. Bölge Aktif Piroliz Basamağında Her Bir Dönüşüm Oranı İçin Elde Edilen Doğrusal Regresyon Eşitlikleri, Korelasyon Katsayıları (R^2) ve E_a Değerleri

D100	FWO	2. BÖLGE	
α	Doğru eşitliği	R^2	E_a (kJ/mol)
10	$y = -17229x + 36,043$	$R^2 = 0,9849$	136
15	$y = -17590x + 36,182$	$R^2 = 0,9912$	139
20	$y = -18041x + 36,517$	$R^2 = 0,9948$	143
25	$y = -18360x + 36,612$	$R^2 = 0,9969$	145
30	$y = -18628x + 36,641$	$R^2 = 0,9984$	147
35	$y = -18993x + 36,894$	$R^2 = 0,9994$	71
40	$y = -19164x + 36,832$	$R^2 = 0,9997$	151
45	$y = -19443x + 36,998$	$R^2 = 0,9999$	154
50	$y = -19721x + 37,191$	$R^2 = 1$	156
55	$y = -19972x + 37,351$	$R^2 = 0,9999$	158
60	$y = -20196x + 37,484$	$R^2 = 0,9997$	160
65	$y = -20303x + 37,428$	$R^2 = 0,9996$	160
70	$y = -20678x + 37,853$	$R^2 = 0,9992$	163
75	$y = -20944x + 38,089$	$R^2 = 0,9987$	166
80	$y = -21146x + 38,213$	$R^2 = 0,9977$	167
85	$y = -21475x + 38,547$	$R^2 = 0,9962$	170
90	$y = -21810x + 38,859$	$R^2 = 0,9924$	172
ORTALAMA			150

Tablo 4. 19. FWO Yöntemi Kullanılarak D100 Numunesinin 3. Bölge Aktif Piroliz Basamağında Her Bir Dönüşüm Oranı İçin Elde Edilen Doğrusal Regresyon Eşitlikleri, Korelasyon Katsayıları (R^2) ve Ea Değerleri

D100	FWO	3. BÖLGE	
α	Doğru eşitliği	R^2	Ea (kJ/mol)
10	$y = -21789x + 37,483$	$R^2 = 0,9748$	172
15	$y = -21468x + 36,617$	$R^2 = 0,9791$	170
20	$y = -21168x + 35,806$	$R^2 = 0,982$	167
25	$y = -20836x + 34,963$	$R^2 = 0,9841$	165
30	$y = -20573x + 34,242$	$R^2 = 0,9862$	163
35	$y = -20339x + 33,577$	$R^2 = 0,9875$	161
40	$y = -20255x + 33,151$	$R^2 = 0,9893$	160
45	$y = -20270x + 32,885$	$R^2 = 0,9908$	160
50	$y = -20350x + 32,724$	$R^2 = 0,9914$	161
55	$y = -20461x + 32,603$	$R^2 = 0,9916$	162
60	$y = -20821x + 32,832$	$R^2 = 0,9905$	165
65	$y = -21448x + 33,407$	$R^2 = 0,9898$	170
70	$y = -23107x + 35,415$	$R^2 = 0,9913$	183
75	$y = -26280x + 39,499$	$R^2 = 0,9951$	208
80	$y = -29636x + 43,764$	$R^2 = 0,9985$	234
85	$y = -30619x + 44,699$	$R^2 = 0,9993$	242
90	$y = -30002x + 43,442$	$R^2 = 0,999$	237
ORTALAMA			181

D100 numunelerinin ortalama aktivasyon enerjilerinin, Tablo 4.18 ve Tablo 4.19 sırasıyla, 150 ve 181 kJ/mol olduğu görülmektedir.

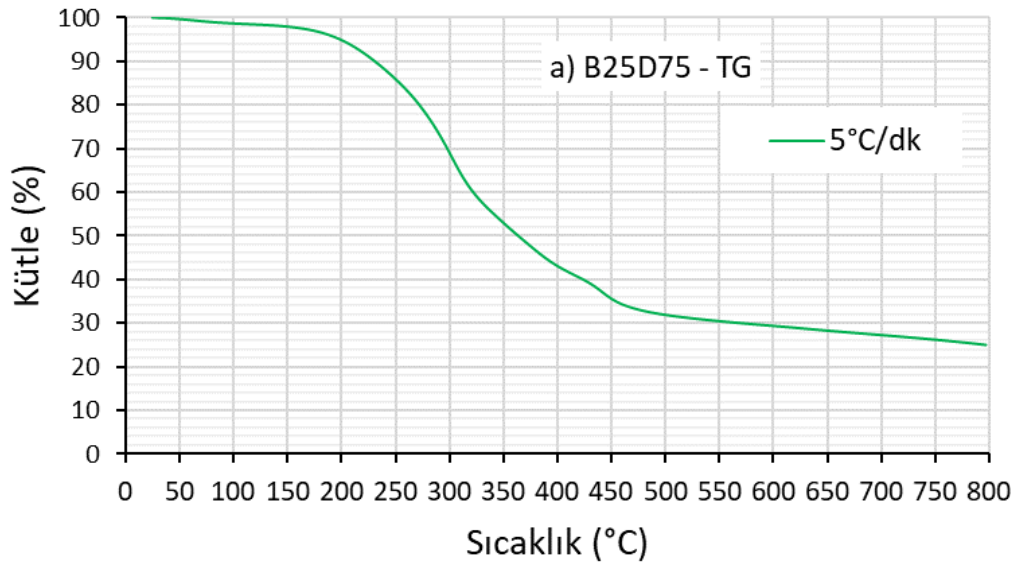
Friedman, Starink ve FWO kinetik modelleriyle elde edilen aktivasyon enerjilerinin birbirine yakın olması, üç yöntemin aktivasyon enerjilerinin birbiriyle uyumlu sonuçlar verdiğini göstermektedir.

4.6. Bezelye Kabuğu-Domates Atığı (%25-%75 ağı.) (B25D75) Karışımının TGA Bulguları

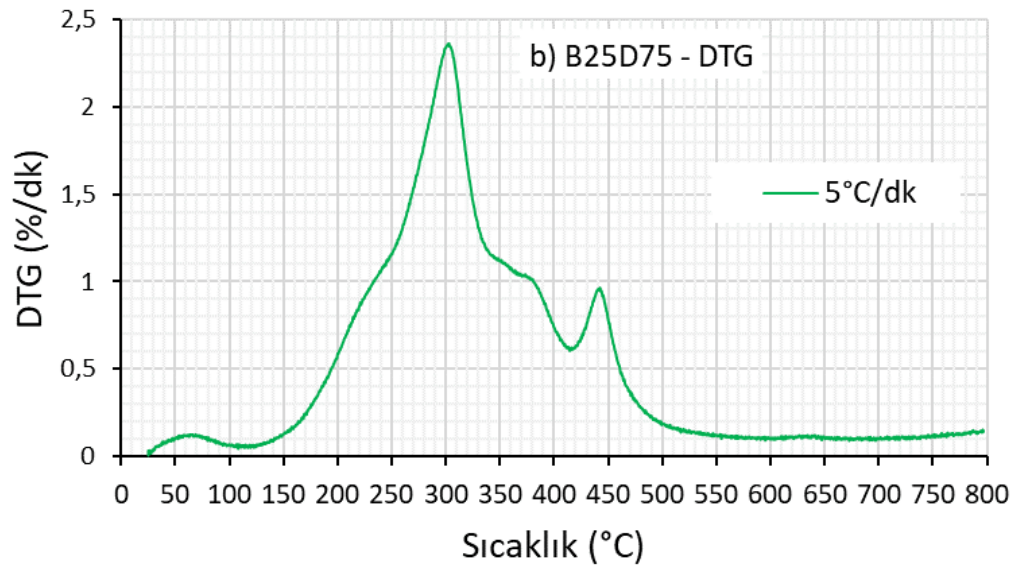
4.6.1. 5°C/dk ısıtma hızı için

B25D75 (%25 ağı. Bezelye kabuğu ve %75 ağı. Domates atığından oluşan karışım) numunesi oda sıcaklığından 800°C'ye kadar 5°C/dk ısıtma hızında 200 ml/dk azot gazı varlığında pirolize

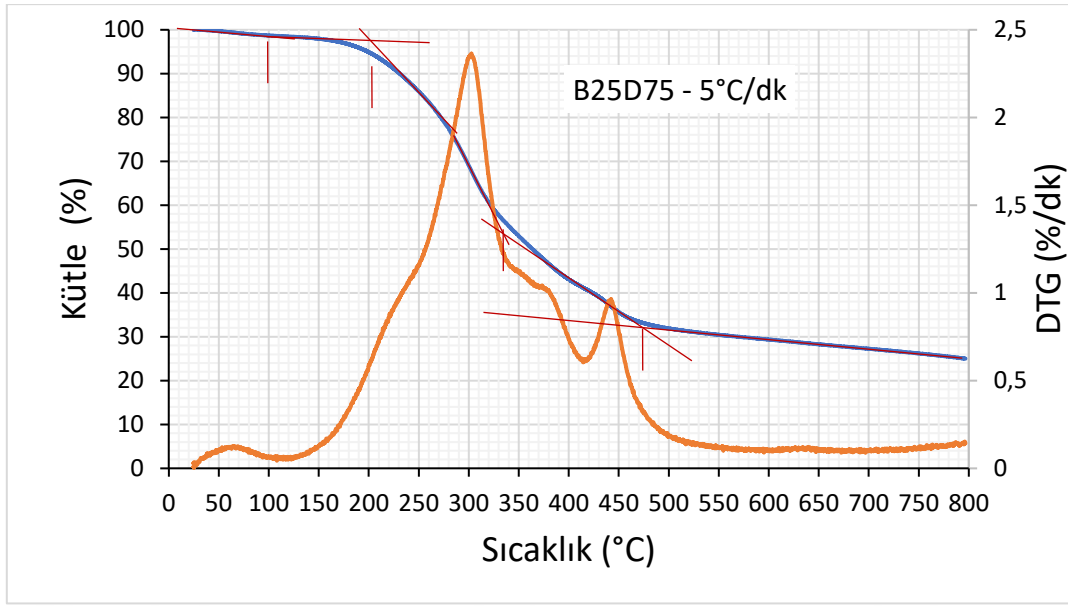
tabi tutulmuş ve elde edilen TGA eğrisi, DTG eğrisi ve piroliz basamaklarının tespiti için kullanılan eğriler sırasıyla Şekil 4.31, Şekil 4.32 ve Şekil 4.33’de verilmiştir.



Şekil 4. 31. B25D75 Numunesi İçin 5°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen TGA Eğrisi



Şekil 4. 32. B25D75 Numunesi İçin 5°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen DTG Eğrisi



Şekil 4. 33. B25D75 Numunesi İçin 5°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen TGA/DTG Eğrilerinden Piroliz Basamaklarının Tespiti.

Şekil 4.33'deki eğim değişimleri ve pik maksimumları incelendiğinde B25D75 numunesi için dört farklı bölge tespit edilmiş ve bu bölgelerden en yüksek kütle kaybı hızına sahip olan bölgeler temel piroliz basamakları olarak, yani, 2. ve 3. piroliz bölgeleri olarak tanımlanmıştır. Bu bölgelerin başlangıç (Ti), bitiş (Tf) sıcaklıkları, maksimum kütle kaybı hızının gerçekleştiği sıcaklık (Tmax), maksimum kütle kaybı hızı (Wmax) ve bölgelerde gerçekleşen kütle kaybı gibi karakteristik özellikler Tablo 4.20'de verilmiştir.

Tablo 4. 20. B25D75 Numunesi İçin 5°C/Dk Isıtma Hızında Belirlenen Piroliz Basamakları Ve Bunların Karakteristik Özellikleri.

Bölge	2	3
Ti	203	334
Tf	334	473
Tmax	302,7	442,4
Wmax (%/dak)	2,363	0,96
Kütle Kaybı %	37,82	23,46

B25D75 karışımının pirolizi, TG eğrisinde üç ana eğim değişikliği olduğu için dört farklı ana aşamada meydana gelmiştir. DTG eğrilerinde 300°C ve 470°C arasında iki devolatilizasyon zirvesi gözlenmiştir, bu da biyokütle malzemelerinin ana devolatilizasyon reaksiyonları için genel olarak gözlemlenen sıcaklık aralığına denk gelmektedir.

B25D75 karışımının pirolizinin ilk aşaması 203°C sıcaklığa kadar gerçekleşmiştir. Bu aşamada kaydedilen kütle kaybı %5,497'dir. İlk aşamayı temsil eden DTG piki, DTG eğrisinin en solunda yer alan düşük piktir. İlk aşamadaki kütle kaybı esas olarak piroliz işlemi sırasında nemin uzaklaştırılmasına bağlanabilir. Bununla birlikte, nem giderimine ek olarak bazı düşük molekül ağırlıklı uçucu bileşenlerin giderimi de ilk aşamanın kütle kaybına dahil edilmelidir.

İkinci aşama 203°C ile 334°C arasında gözlemlenmiştir ve burada kütle kaybı oranı ilk aşamaya kıyasla oldukça yüksektir. İkinci aşamadaki yüksek kütle kaybı oranı, uçucuların B25D75 karışımından hızla uzaklaştırıldığı ana devolatilizasyon (uçusuzlaştırma) reaksiyonlarının başlamasından kaynaklanmıştır. Bu aşama bir devolatilizasyon aşamasıdır. İkinci aşamadaki kütle kaybının ~%37,82 olduğu gözlemlenmiştir. Bu aşama, 302°C'de maksimum olan DTG piki ile temsil edilmiş ve bu aşamadaki en yüksek kütle kaybı hızı %2,364/dk olarak belirlenmiştir. Bu aşamadaki kütle kaybı esas olarak B25D75 karışımının en düşük termal kararlılığa sahip organik bileşeninin bozunmasından kaynaklanmıştır. Bu bileşen hemiselülozdur ve hemiselülozun 210°C ile 325°C arasında bozunduğu bilinmektedir [58]. İkinci aşamanın sıcaklık aralığı yukarıda belirtilen sıcaklık aralığı ile örtüştüğünden, ikinci aşamadaki kütle kaybı esas olarak hemiselülozun termal ayrışmasına bağlanabilir.

Üçüncü aşamanın sıcaklık aralığı termal eğrilerden 334-473°C olarak okunmuş ve burada ~%23,46 bir kütle kaybı gerçekleşmiştir. Bu aşama başka bir devolatilizasyon aşaması olarak tanımlanabilir. Bu aşama, 442°C'de maksimum olan DTG piki ile temsil edilmiş ve bu aşamadaki en yüksek kütle kaybı hızı %0,965/dk olarak belirlenmiştir.

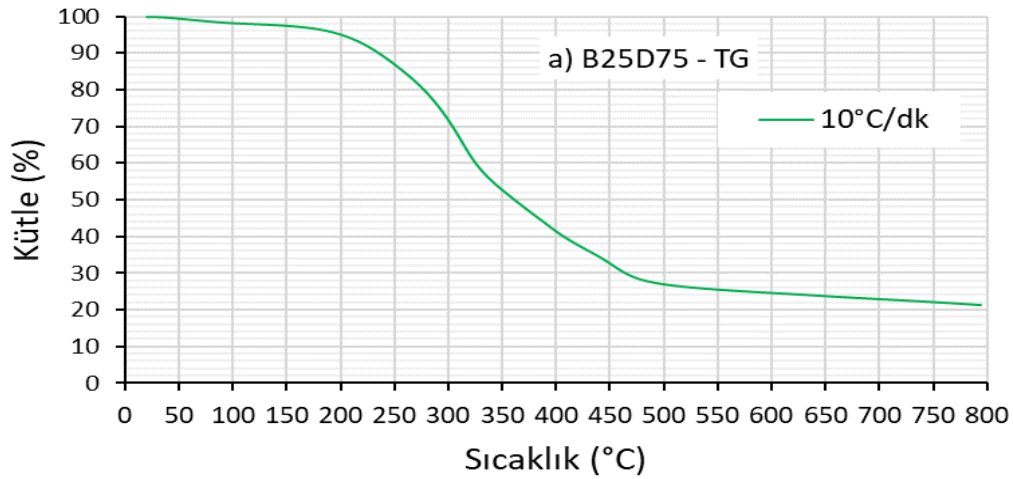
Üçüncü aşamadaki kütle kaybı, ağırlıklı olarak termal kararlılığı hemiselülozdan daha yüksek olan bir bileşenin termal bozunmasına bağlanabilir. Selüloz bu özelliğe sahiptir ve 310°C ile 400°C arasında bozunur [58]. Üçüncü aşamadaki kütle kaybı, üçüncü aşamanın sıcaklık aralığı selülozun bilinen termal bozunma aralığı ile büyük ölçüde örtüştüğü için esas olarak selülozun termal bozunması ile ilişkilendirilmiştir.

473°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda önemli ölçüde düşük kütle kaybı oranları, devolatilizasyon reaksiyonlarının sona erdiğini ve yeni bir aşamanın, yani dördüncü aşamanın başladığını göstermiştir. Dördüncü aşama, ~%9,08'lik bir kütle kaybıyla 800

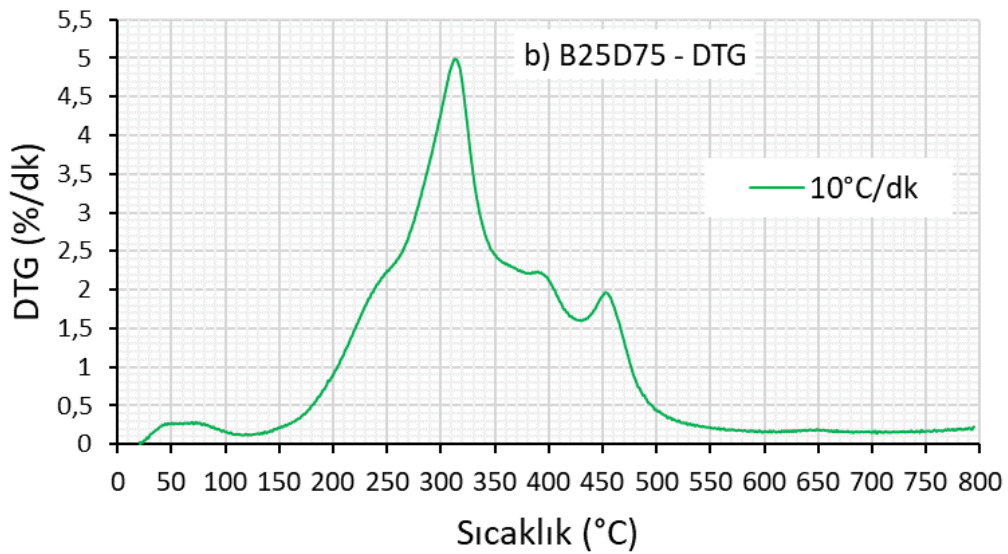
°C'lik son sıcaklığa kadar devam etmiştir. Bu aşama yüksek ısıl kararlılığı olan ve bir kuyruğa benzer şekilde düşük hızlarda bozulan lignin içeriğine bağlanabilir [58]. Tüm piroliz sürecinin toplam kütle kaybı ve piroliz sürecinin sonundaki kalıntı miktarı sırasıyla %75 ve %24,993'tür.

4.6.2. 10°C/dk ısıtma hızı için

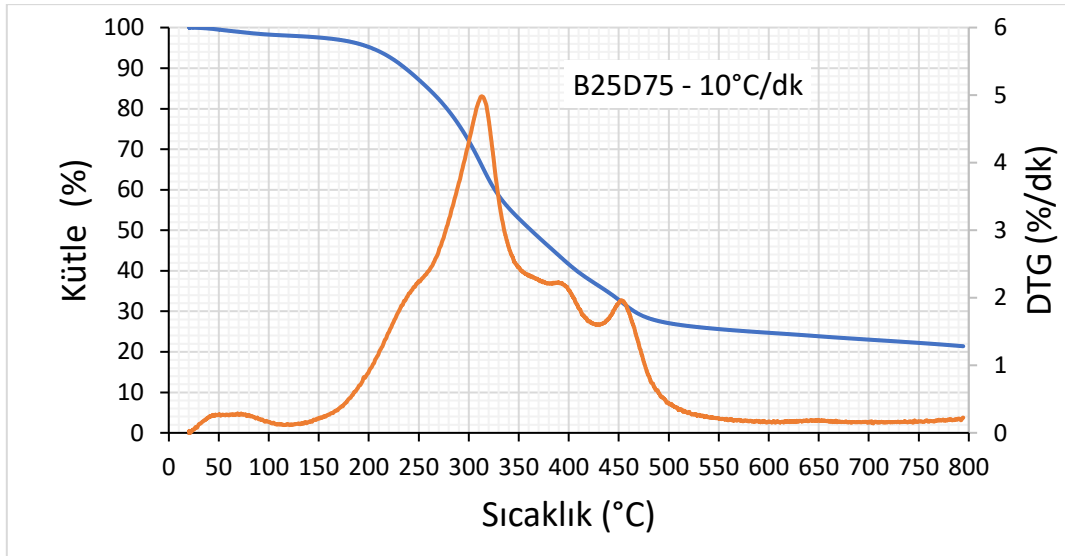
B25D75 (%25 ağ. bezelye kabuğu ve %75 ağ. domates atığından oluşan karışım) numunesi oda sıcaklığından 800°C'ye kadar 10°C/dk ısıtma hızında 200 ml/dk azot gazı varlığında pirolize tabi tutulmuş ve elde edilen TGA eğrisi, DTG eğrisi ve piroliz basamaklarının tespiti için kullanılan eğriler sırasıyla Şekil 4.34, Şekil 4.35 ve Şekil 4.36'da verilmiştir.



Şekil 4. 34. B25D75 Numunesi İçin 10°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen TGA Eğrisi



Şekil 4. 35. B25D75 Numunesi İçin 10°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen DTG Eğrisi



Şekil 4. 36. B25D75 Numunesi İçin 10°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen TGA/DTG Eğrilerinden Piroliz Basamaklarının Tespiti

Şekil 4.36'daki eğim değişimleri ve pik maksimumları incelendiğinde B25D75 numunesi için dört farklı bölge tespit edilmiş ve bu bölgelerden en yüksek kütle kaybı hızına sahip olan bölgeler temel piroliz basamakları olarak, yani, 2. ve 3. piroliz bölgeleri olarak tanımlanmıştır. Bu bölgelerin başlangıç (Ti), bitiş (Tf) sıcaklıkları, maksimum kütle kaybı hızının gerçekleştiği sıcaklık (Tmax), maksimum kütle kaybı hızı (Wmax) ve bölgelerde gerçekleşen kütle kaybı gibi karakteristik özellikler Tablo 4.21'de verilmiştir.

Tablo 4. 21. B25D75 Numunesi İçin 10°C/Dk Isıtma Hızında Belirlenen Piroliz Basamakları Ve Bunların Karakteristik Özellikleri

Bölge	2	3
Ti	216	339
Tf	339	481
Tmax	312,8	452,2
Wmax (%/dak)	4,98	1,96
Kütle Kaybı %	37,67	27,56

B25D75 karışımının pirolizi, TG eğrisinde üç ana eğim değişikliği olduğu için dört farklı ana aşamada meydana gelmiştir. DTG eğrilerinde 300°C ve 470°C arasında iki devolatilizasyon zirvesi gözlenmiştir, bu da biyokütle malzemelerinin ana devolatilizasyon reaksiyonları için genel olarak gözlemlenen sıcaklık aralığına denk gelmektedir.

B25D75 karışımının pirolizinin ilk aşaması 216°C sıcaklığa kadar gerçekleşmiştir. Bu aşamada kaydedilen kütle kaybı % 6,556'dır. İlk aşamayı temsil eden DTG piki, DTG eğrisinin en solunda yer alan düşük piktir. İlk aşamadaki kütle kaybı esas olarak piroliz işlemi sırasında nemin uzaklaştırılmasına bağlanabilir. Bununla birlikte, nem giderimine ek olarak bazı düşük molekül ağırlıklı uçucu bileşenlerin giderimi de ilk aşamanın kütle kaybına dahil edilmelidir.

İkinci aşama 216°C ile 339°C arasında gözlemlenmiştir ve burada kütle kaybı oranı ilk aşamaya kıyasla oldukça yüksektir. İkinci aşamadaki yüksek kütle kaybı oranı, uçucuların B25D75 karışımından hızla uzaklaştırıldığı ana devolatilizasyon (uçusuzlaştırma) reaksiyonlarının başlamasından kaynaklanmıştır. Bu aşama bir devolatilizasyon aşamasıdır. İkinci aşamadaki kütle kaybının ~%37,67 olduğu gözlemlenmiştir. Bu aşama, 312,813°C'de maksimum olan DTG piki ile temsil edilmiş ve bu aşamadaki en yüksek kütle kaybı hızı %4,984/dk olarak belirlenmiştir. Bu aşamadaki kütle kaybı esas olarak B25D75 karışımının en düşük termal kararlılığa sahip organik bileşeninin bozunmasından kaynaklanmıştır. Bu bileşen hemiselülozdur ve hemiselülozun 210°C ile 325°C arasında bozunduğu bilinmektedir [58]. İkinci aşamanın sıcaklık aralığı yukarıda belirtilen sıcaklık aralığı ile örtüştüğünden, ikinci aşamadaki kütle kaybı, esas olarak hemiselülozun termal ayrışmasına bağlanabilir.

Üçüncü aşamanın sıcaklık aralığı termal eğrilerden 339-481°C olarak okunmuş ve burada ~%27,56'lık bir kütle kaybı gerçekleşmiştir. Bu aşama başka bir devolatilizasyon aşaması olarak tanımlanabilir. Bu aşama, 452°C'de maksimum olan DTG piki ile temsil edilmiş ve bu aşamadaki en yüksek kütle kaybı hızı %1,963/dk olarak belirlenmiştir.

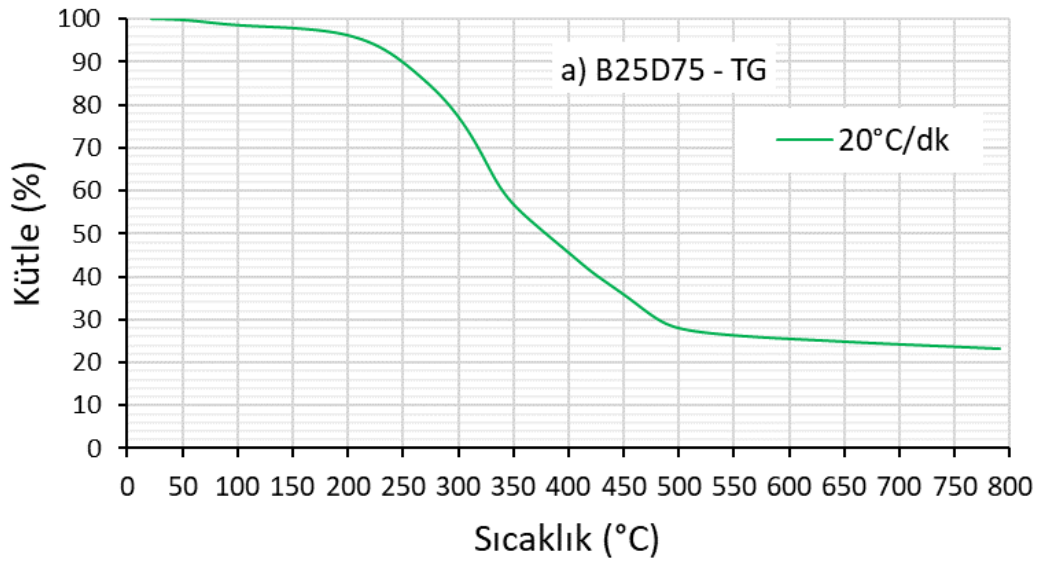
Üçüncü aşamadaki kütle kaybı, ağırlıklı olarak termal kararlılığı hemiselülozdan daha yüksek olan bir bileşenin termal bozunmasına bağlanabilir. Selüloz bu özelliğe sahiptir ve 310°C ile 400°C arasında bozunur [58]. Üçüncü aşamadaki kütle kaybı, üçüncü aşamanın sıcaklık aralığı selülozun bilinen termal bozunma aralığı ile büyük ölçüde örtüştüğü için esas olarak selülozun termal bozunması ile ilişkilendirilmiştir.

481°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda önemli ölçüde düşük kütle kaybı oranları, devolatilizasyon reaksiyonlarının sona erdiğini ve yeni bir aşamanın, yani dördüncü aşamanın başladığını göstermiştir. Dördüncü aşama, ~%6,827'lik bir kütle kaybıyla

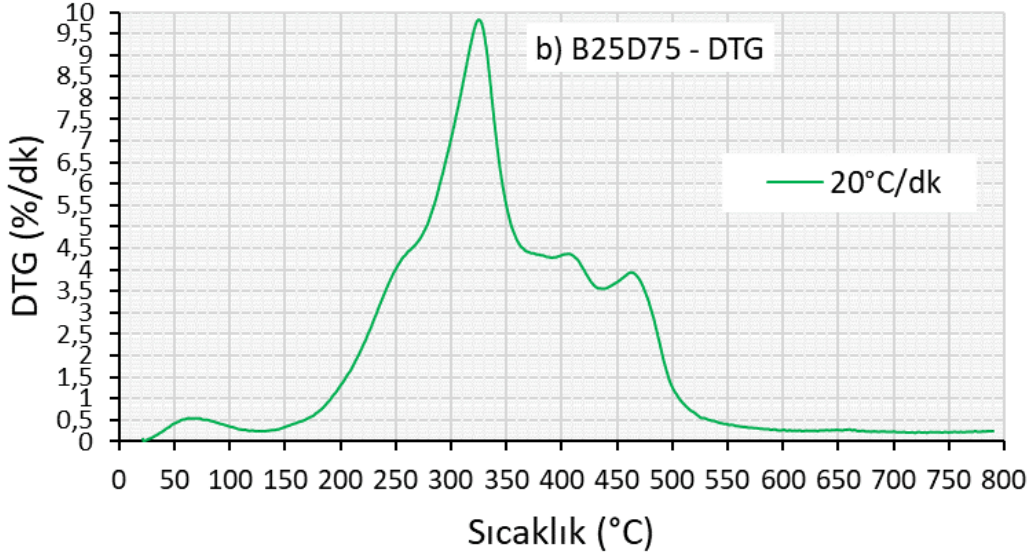
800°C'lik son sıcaklığa kadar devam etmiştir. Bu aşama yüksek ısıl kararlılığı olan ve bir kuyruğa benzer şekilde düşük hızlarda bozunan lignin içeriğine bağlanabilir [58]. Tüm piroliz sürecinin toplam kütle kaybı ve piroliz sürecinin sonundaki kalıntı miktarı sırasıyla %78,618 ve %21,381'dir.

4.6.3. 20°C/dk ısıtma hızı için

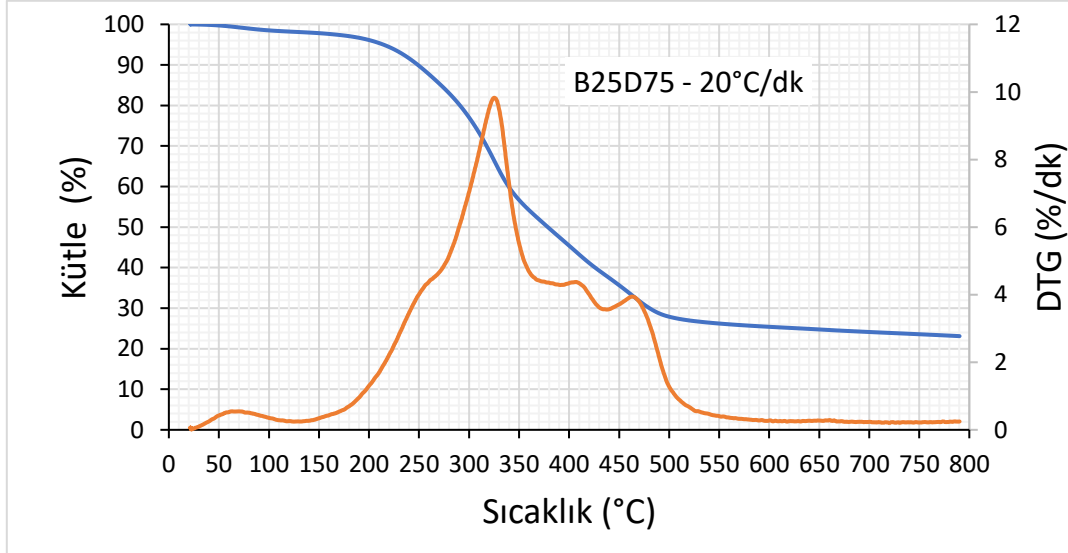
B25D75 (%25 ağ. bezelye kabuğu ve %75 ağ. domates atığından oluşan karışım) numunesi oda sıcaklığından 800°C'ye kadar 20°C/dk ısıtma hızında 200 ml/dk azot gazı varlığında pirolize tabi tutulmuş ve elde edilen TGA eğrisi, DTG eğrisi ve piroliz basamaklarının tespiti için kullanılan eğriler sırasıyla Şekil 4.37, Şekil 4.38 ve Şekil 4.39'da verilmiştir.



Şekil 4. 37. B25D75 Numunesi İçin 20°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen TGA Eğrisi



Şekil 4. 38. B25D75 Numunesi İçin 20°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen DTG Eğrisi



Şekil 4. 39. B25D75 Numunesi İçin 20°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen TGA/DTG Eğrilerinden Piroliz Basamaklarının Tespiti

Şekil 4.39'daki eğim değişimleri ve pik maksimumları incelendiğinde B25D75 numunesi için dört farklı bölge tespit edilmiş ve bu bölgelerden en yüksek kütle kaybı hızına sahip olan bölgeler temel piroliz basamakları olarak, yani, 2. ve 3. piroliz bölgeleri olarak tanımlanmıştır. Bu bölgelerin başlangıç (Ti), bitiş (Tf) sıcaklıkları, maksimum kütle kaybı hızının gerçekleştiği sıcaklık (Tmax), maksimum kütle kaybı hızı (Wmax) ve bölgelerde gerçekleşen kütle kaybı gibi karakteristik özellikler Tablo 4.22'de verilmiştir.

Tablo 4. 22. B25D75 Numunesi İçin 20°C/Dk Isıtma Hızında Belirlenen Piroliz Basamakları Ve Bunların Karakteristik Özellikleri

Bölge	2	3
Ti	222	352
Tf	352	494
Tmax	325,3	462,9
Wmax (%/dk)	9,82	3,94
Kütle Kaybı %	38,05	27,8

B25D75 karışımının pirolizi, TG eğrisinde üç ana eğim değişikliği olduğu için dört farklı ana aşamada meydana gelmiştir. DTG eğrilerinde 300°C ve 470°C arasında iki devolatilizasyon zirvesi gözlenmiştir, bu da biyokütle malzemelerinin ana devolatilizasyon reaksiyonları için genel olarak gözlemlenen sıcaklık aralığına denk gelmektedir.

B25D75 karışımının pirolizinin ilk aşaması 222°C sıcaklığa kadar gerçekleşmiştir. Bu aşamada kaydedilen kütle kaybı % 5,787'dir. İlk aşamayı temsil eden DTG piki, DTG eğrisinin en solunda yer alan düşük piktir. İlk aşamadaki kütle kaybı esas olarak piroliz işlemi sırasında nemin uzaklaştırılmasına bağlanabilir. Bununla birlikte, nem giderimine ek olarak bazı düşük molekül ağırlıklı uçucu bileşenlerin giderimi de ilk aşamanın kütle kaybına dahil edilmelidir.

İkinci aşama 222°C ile 352°C arasında gözlemlenmiştir ve burada kütle kaybı oranı ilk aşamaya kıyasla oldukça yüksektir. İkinci aşamadaki yüksek kütle kaybı oranı, uçucuların B25D75 karışımından hızla uzaklaştırıldığı ana devolatilizasyon (uçusuzlaştırma) reaksiyonlarının başlamasından kaynaklanmıştır. Bu aşama bir devolatilizasyon aşamasıdır. İkinci aşamadaki kütle kaybının ~%38,05 olduğu gözlemlenmiştir. Bu aşama, 325,262°C'de maksimum olan DTG piki ile temsil edilmiş ve bu aşamadaki en yüksek kütle kaybı hızı %9,827/dk olarak belirlenmiştir. Bu aşamadaki kütle kaybı esas olarak B25D75 karışımının en düşük termal kararlılığa sahip organik bileşeninin bozunmasından kaynaklanmıştır. Bu bileşen hemiselülozdur ve hemiselülozun 210°C ile 325°C arasında bozunduğu bilinmektedir [58]. İkinci aşamanın sıcaklık aralığı yukarıda belirtilen sıcaklık aralığı ile örtüştüğünden, ikinci aşamadaki kütle kaybı esas olarak hemiselülozun termal ayrışmasına bağlanabilir.

Üçüncü aşamanın sıcaklık aralığı termal eğrilerden 352-494°C olarak okunmuş ve burada ~%27,8'lik bir kütle kaybı gerçekleşmiştir. Bu aşama başka bir devolatilizasyon aşaması olarak tanımlanabilir. Bu aşama, 463°C'de maksimum olan DTG piki ile temsil edilmiş ve bu aşamadaki en yüksek kütle kaybı hızı %3,943/dk olarak belirlenmiştir.

Üçüncü aşamadaki kütle kaybı, ağırlıklı olarak termal kararlılığı hemiselülozdan daha yüksek olan bir bileşenin termal bozunmasına bağlanabilir. Selüloz bu özelliğe sahiptir ve 310°C ile 400°C arasında bozunur [58]. Üçüncü aşamadaki kütle kaybı, üçüncü aşamanın sıcaklık aralığı selülozun bilinen termal bozunma aralığı ile büyük ölçüde örtüştüğü için esas olarak selülozun termal bozunması ile ilişkilendirilmiştir.

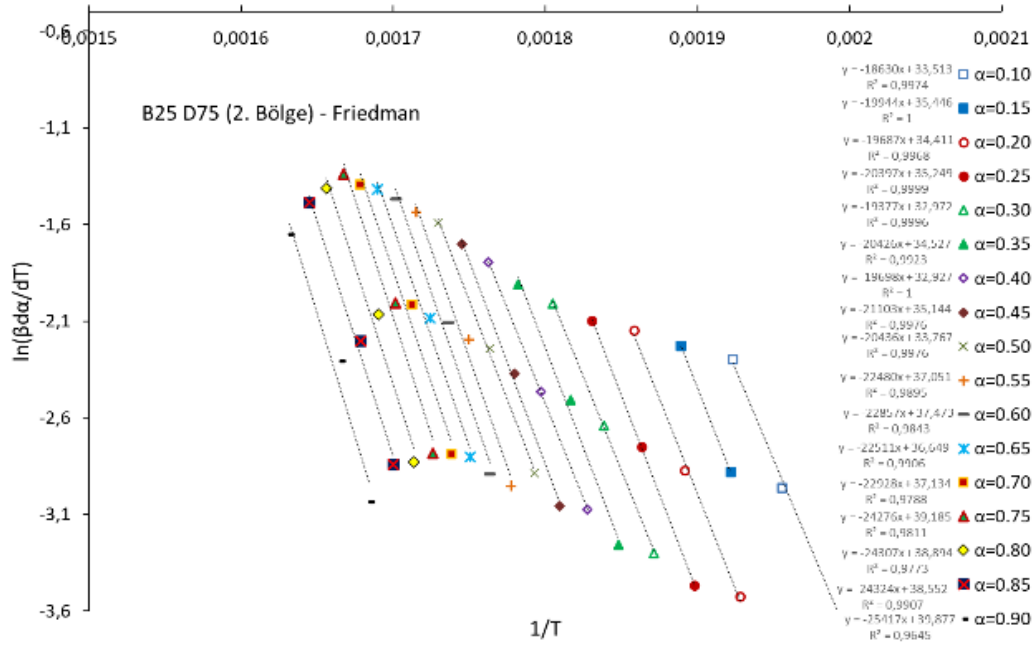
494°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda önemli ölçüde düşük kütle kaybı oranları, devolatilizasyon reaksiyonlarının sona erdiğini ve yeni bir aşamanın, yani dördüncü aşamanın başladığını göstermiştir. Dördüncü aşama, ~%5,247'lik bir kütle kaybıyla 800°C'lik son sıcaklığa kadar devam etmiştir. Bu aşama yüksek ısı kararlılığı olan ve bir kuyruğa benzer şekilde düşük hızlarda bozunan lignin içeriğine bağlanabilir [58]. Tüm piroliz sürecinin toplam kütle kaybı ve piroliz sürecinin sonundaki kalıntı miktarı sırasıyla %76,893 ve %23,106'dır.

4.7. Bezelye Kabuğu-Domates atığı (%25-%75 ağ.) (B25D75) Karışımının Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması

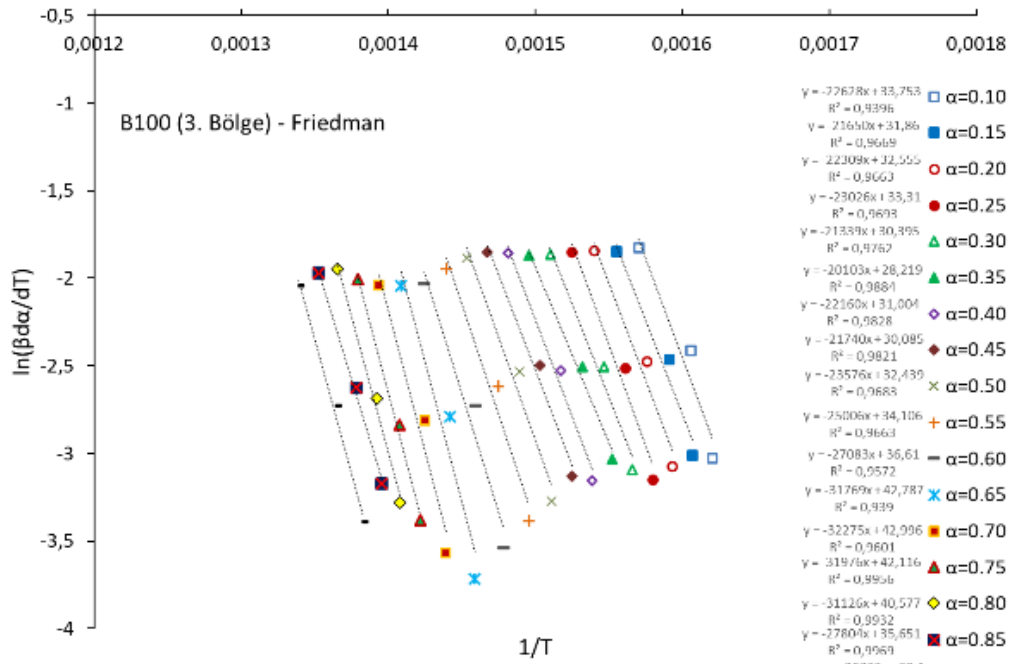
Aktivasyon enerjisinin hesaplanması için gerekli olan karakteristik özellikler Tablo 4.20, 4.21, 4.22'de verilmiştir. Model içermeyen kinetik yöntemlerden Friedman, Starink ve FWO yöntemleri kullanılmıştır.

4.7.1. Friedman yöntemi

Friedman yöntemi kullanarak aktivasyon enerjilerini tespit etmek için $\ln(\beta d\alpha/dT)-1/T$ grafikleri, Tablo 4.20, 4.21, 4.22'deki değerler yardımıyla çizilmiştir.



Şekil 4. 40. Friedman Yöntemi Kullanılarak B25 D75 Karışım Oranı İçin Aktif Piroliz Basamaklarında Elde Edilen 2. Bölge $\ln(\beta d\alpha/dT)$ -1/T Grafikleri



Şekil 4. 41. Friedman Yöntemi Kullanılarak B25 D75 Karışım Oranı İçin Aktif Piroliz Basamaklarında Elde Edilen 3. Bölge $\ln(\beta d\alpha/dT)$ -1/T Grafikleri

Şekil 4.40 ve şekil 4.41’de Aktif piroliz basamaklarının Friedman yöntemi için $\ln(\beta d\alpha/dT)$ -1/T grafikleri verilmiştir.

Şekil 4.40 ve şekil 4.41’teki grafiklerden yola çıkarak dönüşüm değerlerine karşılık gelen doğrusal regresyon eşitlikleri, bu eşitliklerdeki korelasyon katsayıları (R^2) ve E_a değerleri 0,1 ile 0,9 arası 0,05’lik artışlarla değişen dönüşüm oranlarında Tablo 4.23 ve Tablo 4.24’te verilmiştir.

Tablo 4. 23. Friedman Yöntemi Kullanılarak B25 D75 Numunesinin 2. Bölge Aktif Piroliz Basamağında Her Bir Dönüşüm Oranı İçin Elde Edilen Doğrusal Regresyon Eşitlikleri, Korelasyon Katsayıları (R^2) ve E_a Değerleri

B25 D75	FRIEDMAN	2. BÖLGE	
α	Sütun1	Sütun2	Sütun3
10	$y = -18630x + 33,513$	$R^2 = 0,9974$	155
15	$y = -19944x + 35,446$	$R^2 = 1$	166
20	$y = -19687x + 34,411$	$R^2 = 0,9968$	164
25	$y = -20397x + 35,249$	$R^2 = 0,9999$	170
30	$y = -19377x + 32,972$	$R^2 = 0,9996$	161
35	$y = -20426x + 34,527$	$R^2 = 0,9923$	170
40	$y = -19698x + 32,927$	$R^2 = 1$	164
45	$y = -21103x + 35,144$	$R^2 = 0,9976$	175
50	$y = -20436x + 33,767$	$R^2 = 0,9976$	170
55	$y = -22480x + 37,051$	$R^2 = 0,9895$	187
60	$y = -22857x + 37,473$	$R^2 = 0,9843$	190
65	$y = -22511x + 36,649$	$R^2 = 0,9906$	187
70	$y = -22928x + 37,134$	$R^2 = 0,9788$	191
75	$y = -24276x + 39,185$	$R^2 = 0,9811$	202
80	$y = -24307x + 38,894$	$R^2 = 0,9773$	202
85	$y = -24324x + 38,552$	$R^2 = 0,9907$	202
90	$y = -25417x + 39,877$	$R^2 = 0,9645$	211
ORTALAMA			180

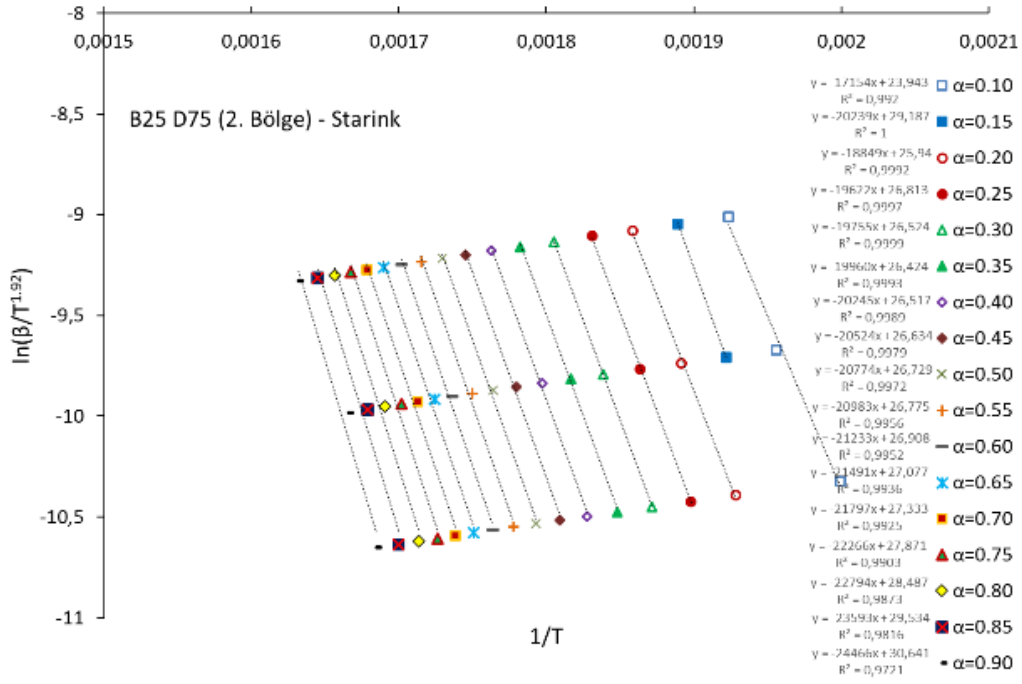
Tablo 4. 24. Friedman Yöntemi Kullanılarak B25 D75 Numunesinin 3. Bölge Aktif Piroliz Basamağında Her Bir Dönüşüm Oranı İçin Elde Edilen Doğrusal Regresyon Eşitlikleri, Korelasyon Katsayıları (R^2) ve Ea Değerleri

B25 D75	FRIEDMAN	3. BÖLGE	
α	Sütun1	Sütun2	Sütun3
10	$y = -22628x + 33,753$	$R^2 = 0,9396$	188
15	$y = -21650x + 31,86$	$R^2 = 0,9669$	180
20	$y = -22309x + 32,555$	$R^2 = 0,9663$	185
25	$y = -23026x + 33,31$	$R^2 = 0,9693$	191
30	$y = -21339x + 30,395$	$R^2 = 0,9762$	177
35	$y = -20103x + 28,219$	$R^2 = 0,9884$	167
40	$y = -22160x + 31,004$	$R^2 = 0,9828$	184
45	$y = -21740x + 30,085$	$R^2 = 0,9821$	181
50	$y = -23576x + 32,439$	$R^2 = 0,9683$	196
55	$y = -25006x + 34,106$	$R^2 = 0,9663$	208
60	$y = -27083x + 36,61$	$R^2 = 0,9572$	225
65	$y = -31769x + 42,787$	$R^2 = 0,939$	264
70	$y = -32275x + 42,996$	$R^2 = 0,9601$	268
75	$y = -31976x + 42,116$	$R^2 = 0,9956$	266
80	$y = -31126x + 40,577$	$R^2 = 0,9932$	259
85	$y = -27804x + 35,651$	$R^2 = 0,9969$	231
90	$y = -30703x + 39,1$	$R^2 = 0,9929$	255
ORTALAMA			213

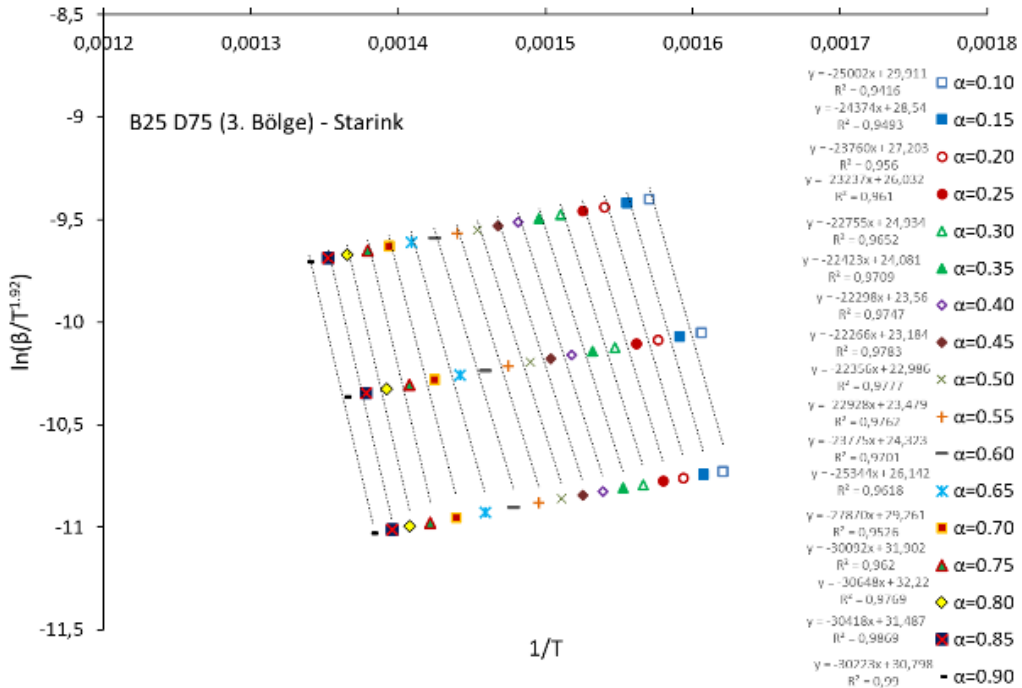
B25D75 karışım numunelerinin ortalama aktivasyon enerjilerinin, Tablo 4.23 ve tablo 4.24'te sırasıyla, 180 ve 213 kJ/mol olduğu görülmektedir.

4.7.2. Starink yöntemi

$1/T \cdot \ln(\beta/T^{1,92})$ grafiği Tablo 4.20, 4.21, 4.22'deki değerler yardımıyla çizilmiştir. Starink yöntemi için Şekil 4.42, 4.43'de aktif piroliz basamaklarının $1/T \cdot \ln(\beta/T^{1,92})$ grafikleri verilmiştir.



Şekil 4. 42. Starink Yöntemi Kullanılarak B25 D75 Karışım Oranı İçin Aktif Piroliz Basamaklarında Elde Edilen 2. Bölge $1/T-\ln(\beta/T^{1.92})$ Grafikleri



Şekil 4. 43. Starink Yöntemi Kullanılarak B25 D75 Karışım Oranı İçin Aktif Piroliz Basamaklarında Elde Edilen 3. Bölge $1/T-\ln(\beta/T^{1.92})$ Grafikleri

Şekil 4.42, 4.43'deki grafiklerden yola çıkarak dönüşüm değerlerine karşılık gelen doğrusal regresyon eşitlikleri, bu eşitliklerdeki korelasyon katsayıları (R^2) ve E_a değerleri 0,1 ile 0,9 arası 0,05'lik artışlarla değişen dönüşüm oranlarında Tablo 4.25, 4.26'da verilmiştir.

Tablo 4. 25. Starink Yöntemi Kullanılarak B25 D75 Numunesinin 2. Bölge Aktif Piroliz Basamağında Her Bir Dönüşüm Oranı İçin Elde Edilen Doğrusal Regresyon Eşitlikleri, Korelasyon Katsayıları (R^2) ve E_a Değerleri

B25 D75	STARINK	2. BÖLGE	
α	Sütun1	Sütun2	Sütun3
10	$y = -17154x + 23,943$	$R^2 = 0,992$	143
15	$y = -20239x + 29,187$	$R^2 = 1$	168
20	$y = -18849x + 25,94$	$R^2 = 0,9992$	157
25	$y = -19622x + 26,813$	$R^2 = 0,9997$	163
30	$y = -19755x + 26,524$	$R^2 = 0,9999$	164
35	$y = -19960x + 26,424$	$R^2 = 0,9993$	166
40	$y = -20245x + 26,517$	$R^2 = 0,9989$	168
45	$y = -20524x + 26,634$	$R^2 = 0,9979$	171
50	$y = -20774x + 26,729$	$R^2 = 0,9972$	173
55	$y = -20983x + 26,775$	$R^2 = 0,9956$	174
60	$y = -21233x + 26,908$	$R^2 = 0,9952$	176
65	$y = -21491x + 27,077$	$R^2 = 0,9936$	179
70	$y = -21797x + 27,333$	$R^2 = 0,9925$	181
75	$y = -22266x + 27,871$	$R^2 = 0,9903$	185
80	$y = -22794x + 28,487$	$R^2 = 0,9873$	189
85	$y = -23593x + 29,534$	$R^2 = 0,9816$	196
90	$y = -24466x + 30,641$	$R^2 = 0,9721$	203
ORTALAMA			174

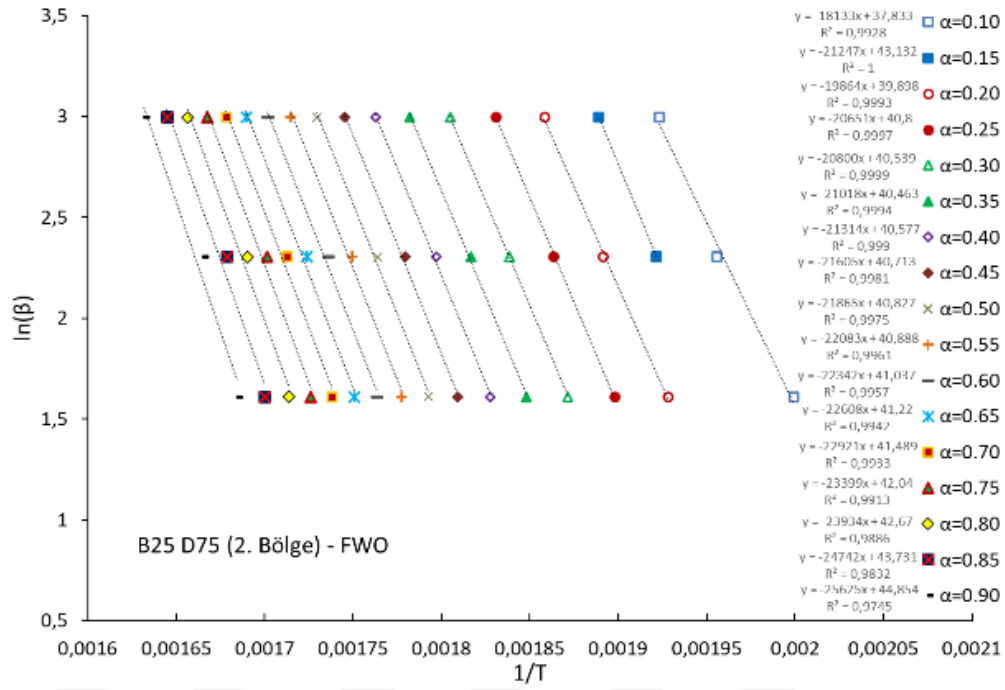
Tablo 4. 26. Starink Yöntemi Kullanılarak B25 D75 Numunesinin 3. Bölge Aktif Piroliz Basamağında Her Bir Dönüşüm Oranı İçin Elde Edilen Doğrusal Regresyon Eşitlikleri, Korelasyon Katsayıları (R^2) ve Ea Değerleri

B25 D75	STARINK	3. BÖLGE	
α	Sütun1	Sütun2	Sütun3
10	$y = -25002x + 29,911$	$R^2 = 0,9416$	208
15	$y = -24374x + 28,54$	$R^2 = 0,9493$	202
20	$y = -23760x + 27,203$	$R^2 = 0,956$	197
25	$y = -23237x + 26,032$	$R^2 = 0,961$	193
30	$y = -22755x + 24,934$	$R^2 = 0,9652$	189
35	$y = -22423x + 24,081$	$R^2 = 0,9709$	186
40	$y = -22298x + 23,56$	$R^2 = 0,9747$	185
45	$y = -22266x + 23,184$	$R^2 = 0,9783$	185
50	$y = -22356x + 22,986$	$R^2 = 0,9777$	186
55	$y = -22928x + 23,479$	$R^2 = 0,9762$	190
60	$y = -23775x + 24,323$	$R^2 = 0,9701$	198
65	$y = -25344x + 26,142$	$R^2 = 0,9618$	211
70	$y = -27870x + 29,261$	$R^2 = 0,9526$	232
75	$y = -30092x + 31,902$	$R^2 = 0,962$	250
80	$y = -30648x + 32,22$	$R^2 = 0,9769$	255
85	$y = -30418x + 31,487$	$R^2 = 0,9869$	253
90	$y = -30223x + 30,798$	$R^2 = 0,99$	251
ORTALAMA			210

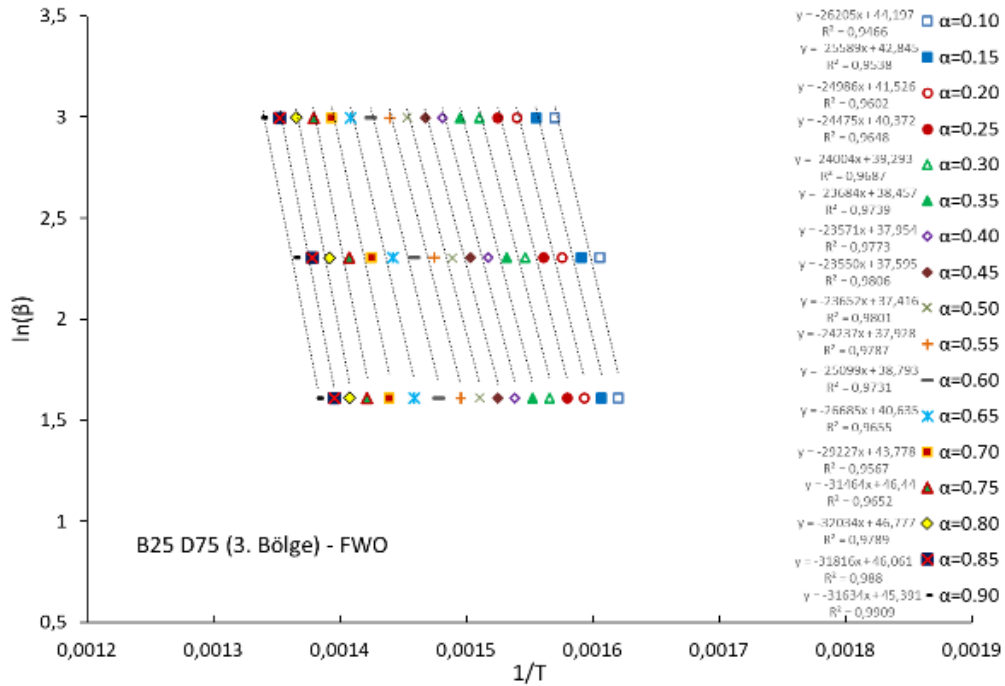
B25D75 karışım numunelerinin ortalama aktivasyon enerjilerinin, Tablo 4.25 ve Tablo 4.26'da sırasıyla, 174 ve 210 kJ/mol olduğu görülmektedir.

4.7.3. FWO yöntemi

FWO yöntemi kullanarak aktivasyon enerjilerini tespit etmek için $1/T - \ln\beta$ grafiği Tablo 4.20, 4.21, 4.22'deki değerler kullanılarak çizilmiştir. FWO yöntemi için Şekil 4.44, 4.45'de aktif piroliz basamaklarının $1/T - \ln\beta$ grafikleri verilmiştir.



Şekil 4. 44. FWO Yöntemi Kullanılarak B25 D75 Karışım Oranı İçin Aktif Piroliz Basamaklarında Elde Edilen 2. Bölge 1/T-In β Grafikleri



Şekil 4. 45. FWO Yöntemi Kullanılarak B25 D75 Karışım Oranı İçin Aktif Piroliz Basamaklarında Elde Edilen 3. Bölge 1/T-In β Grafikleri

Şekil 4.44 ve 4.45’deki grafiklerden yola çıkarak dönüşüm değerlerine karşılık gelen doğrusal regresyon eşitlikleri, bu eşitliklerdeki korelasyon katsayıları (R^2) ve E_a değerleri 0,1 ile 0,9 arası 0,05’lik artışlarla değişen dönüşüm oranlarında Tablo 4.27 ve Tablo 4.28’de verilmiştir.

Tablo 4. 27. FWO Yöntemi Kullanılarak B25 D75 Numunesinin 2. Bölge Aktif Piroliz Basamağında Her Bir Dönüşüm Oranı İçin Elde Edilen Doğrusal Regresyon Eşitlikleri, Korelasyon Katsayıları (R^2) ve E_a Değerleri

B25 D75	FWO	2. BÖLGE	
α	Sütun1	Sütun2	Sütun3
10	$y = -18133x + 37,833$	$R^2 = 0,9928$	143
15	$y = -21247x + 43,132$	$R^2 = 1$	168
20	$y = -19864x + 39,898$	$R^2 = 0,9993$	157
25	$y = -20651x + 40,8$	$R^2 = 0,9997$	163
30	$y = -20800x + 40,539$	$R^2 = 0,9999$	164
35	$y = -21018x + 40,463$	$R^2 = 0,9994$	166
40	$y = -21314x + 40,577$	$R^2 = 0,999$	168
45	$y = -21605x + 40,713$	$R^2 = 0,9981$	171
50	$y = -21865x + 40,827$	$R^2 = 0,9975$	173
55	$y = -22083x + 40,888$	$R^2 = 0,9961$	175
60	$y = -22342x + 41,037$	$R^2 = 0,9957$	177
65	$y = -22608x + 41,22$	$R^2 = 0,9942$	179
70	$y = -22921x + 41,489$	$R^2 = 0,9933$	181
75	$y = -23399x + 42,04$	$R^2 = 0,9913$	185
80	$y = -23934x + 42,67$	$R^2 = 0,9886$	189
85	$y = -24742x + 43,731$	$R^2 = 0,9832$	196
90	$y = -25625x + 44,854$	$R^2 = 0,9745$	203
ORTALAMA			172

Tablo 4. 28. FWO Yöntemi Kullanılarak B25 D75 Numunesinin 3. Bölge Aktif Piroliz Basamağında Her Bir Dönüşüm Oranı İçin Elde Edilen Doğrusal Regresyon Eşitlikleri, Korelasyon Katsayıları (R^2) ve Ea Değerleri.

B25 D75	FWO	3. BÖLGE	
α	Sütun1	Sütun2	Sütun3
10	$y = -26205x + 44,197$	$R^2 = 0,9466$	207
15	$y = -25589x + 42,845$	$R^2 = 0,9538$	202
20	$y = -24986x + 41,526$	$R^2 = 0,9602$	197
25	$y = -24475x + 40,372$	$R^2 = 0,9648$	193
30	$y = -24004x + 39,293$	$R^2 = 0,9687$	228
35	$y = -23684x + 38,457$	$R^2 = 0,9739$	187
40	$y = -23571x + 37,954$	$R^2 = 0,9773$	186
45	$y = -23550x + 37,595$	$R^2 = 0,9806$	186
50	$y = -23652x + 37,416$	$R^2 = 0,9801$	187
55	$y = -24237x + 37,928$	$R^2 = 0,9787$	192
60	$y = -25099x + 38,793$	$R^2 = 0,9731$	198
65	$y = -26685x + 40,635$	$R^2 = 0,9655$	211
70	$y = -29227x + 43,778$	$R^2 = 0,9567$	231
75	$y = -31464x + 46,44$	$R^2 = 0,9652$	249
80	$y = -32034x + 46,777$	$R^2 = 0,9789$	253
85	$y = -31816x + 46,061$	$R^2 = 0,988$	251
90	$y = -31634x + 45,391$	$R^2 = 0,9909$	250
ORTALAMA			212

B25D75 karışım numunelerinin ortalama aktivasyon enerjilerinin, Tablo 4.27 ve Tablo 4.28’de sırasıyla, 172 ve 212 kJ/mol olduğu görülmektedir.

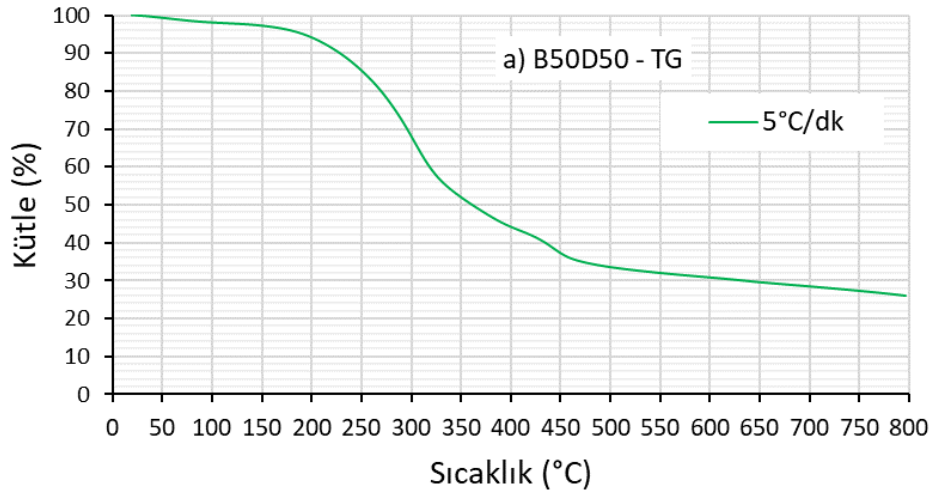
Friedman, Starink ve FWO kinetik modelleriyle elde edilen aktivasyon enerjilerinin birbirine yakın olması, üç yöntemin aktivasyon enerjilerinin birbiriyle uyumlu sonuçlar verdiğini göstermektedir.

4.8. Bezelye Kabuğu-Domates atığı (%50-%50 ağı.) (B50D50) Karışımının TGA Bulguları

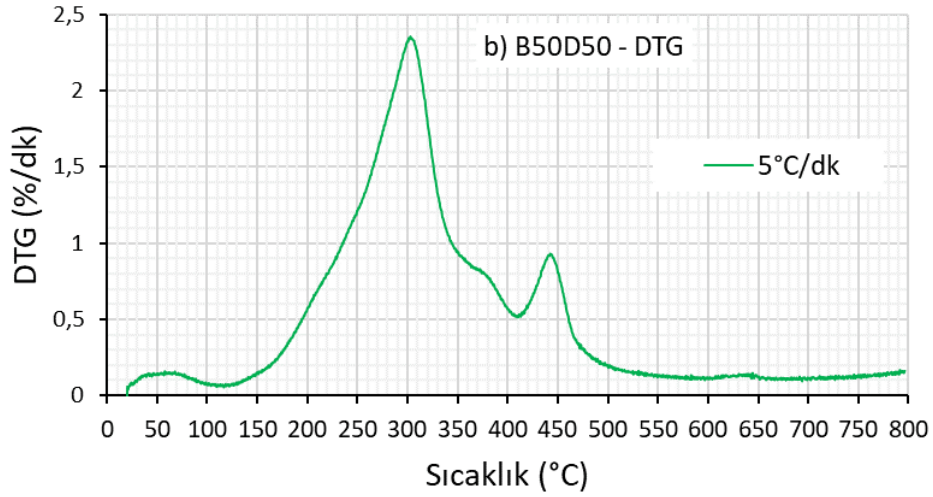
4.8.1. 5°C/dk Isıtma hızı için

B50D50 (%50 ağı. Bezelye kabuğu ve %50 ağı. Domates atığından oluşan karışım.) numunesi oda sıcaklığından 800°C’ye kadar 5°C/dk ısıtma hızında 200 ml/dk azot gazı varlığında pirolize

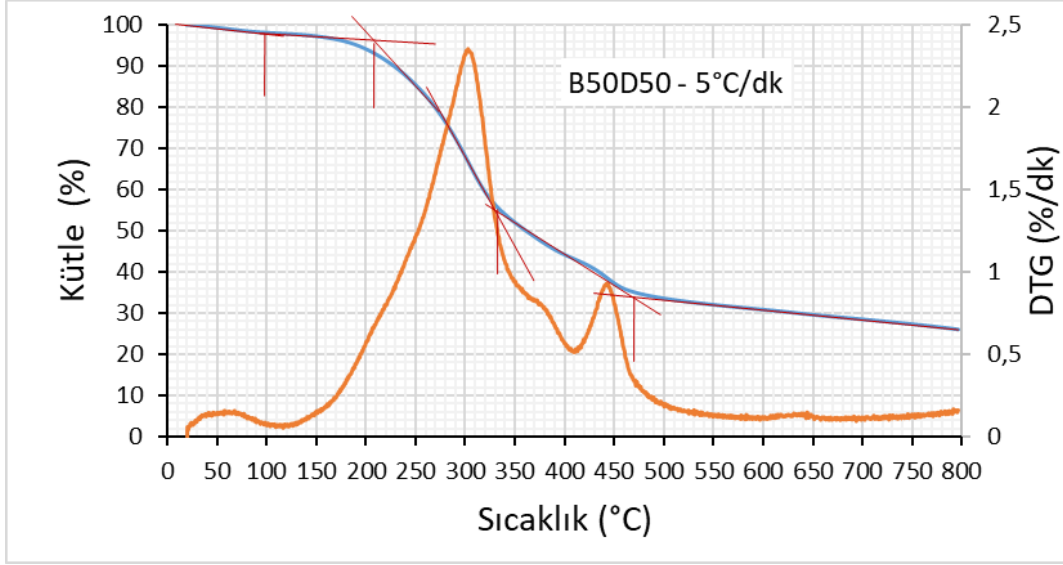
tabi tutulmuş ve elde edilen TGA eğrisi, DTG eğrisi ve piroliz basamaklarının tespiti için kullanılan eğriler sırasıyla Şekil 4.46, Şekil 4.47 ve Şekil 4.48’de verilmiştir.



Şekil 4. 46. B50D50 Numunesi İçin 5°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen TGA Eğrisi



Şekil 4. 47. B50D50 Numunesi İçin 5°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen DTG Eğrisi



Şekil 4. 48. B50d50 Numunesi İçin 5°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen Tga/Dtg Eğrilerinden Piroliz Basamaklarının Tespiti

Şekil 4.48'deki eğim değişimleri ve pik maksimumları incelendiğinde B25D75 numunesi için dört farklı bölge tespit edilmiş ve bu bölgelerden en yüksek kütle kaybı hızına sahip olan bölgeler temel piroliz basamakları olarak, yani, 2. ve 3. piroliz bölgeleri olarak tanımlanmıştır. Bu bölgelerin başlangıç (Ti), bitiş (Tf) sıcaklıkları, maksimum kütle kaybı hızının gerçekleştiği sıcaklık (Tmax), maksimum kütle kaybı hızı (Wmax) ve bölgelerde gerçekleşen kütle kaybı gibi karakteristik özellikler Tablo 4.29'da verilmiştir.

Tablo 4. 29. B50D50 Numunesi İçin 5°C/Dk Isıtma Hızında Belirlenen Piroliz Basamakları ve Bunların Karakteristik Özellikleri.

Bölge	2	3
Ti	209	331
Tf	331	469
Tmax	302,8	442,3
Wmax (%/dak)	2,35	0,93
Kütle Kaybı %	36,95	20,92

B50D50 karışımının pirolizi, TG eğrisinde üç ana eğim değişikliği olduğu için dört farklı ana aşamada meydana gelmiştir. DTG eğrilerinde 300°C ve 470°C arasında iki devolatilizasyon zirvesi gözlenmiştir, bu da biyokütle malzemelerinin ana devolatilizasyon reaksiyonları için genel olarak gözlemlenen sıcaklık aralığına denk gelmektedir.

B50D50 karışımının pirolizinin ilk aşaması 209°C sıcaklığa kadar gerçekleşmiştir. Bu aşamada kaydedilen kütle kaybı % 6,969'dur. İlk aşamayı temsil eden DTG piki, DTG eğrisinin en solunda yer alan düşük piktir. İlk aşamadaki kütle kaybı esas olarak piroliz işlemi sırasında nemin uzaklaştırılmasına bağlanabilir. Bununla birlikte, nem giderimine ek olarak bazı düşük molekül ağırlıklı uçucu bileşenlerin giderimi de ilk aşamanın kütle kaybına dahil edilmelidir.

İkinci aşama 209°C ile 331°C arasında gözlemlenmiştir ve burada kütle kaybı oranı ilk aşamaya kıyasla oldukça yüksektir. İkinci aşamadaki yüksek kütle kaybı oranı, uçucuların B50D50 karışımından hızla uzaklaştırıldığı ana devolatilizasyon (uçusuzlaştırma) reaksiyonlarının başlamasından kaynaklanmıştır. Bu aşama bir devolatilizasyon aşamasıdır. İkinci aşamadaki kütle kaybının ~%36,95 olduğu gözlemlenmiştir. Bu aşama, 302,788°C'de maksimum olan DTG piki ile temsil edilmiş ve bu aşamadaki en yüksek kütle kaybı hızı %2,355/dk olarak belirlenmiştir. Bu aşamadaki kütle kaybı esas olarak B50D50 karışımının en düşük termal kararlılığa sahip organik bileşeninin bozunmasından kaynaklanmıştır. Bu bileşen hemiselülozdur ve hemiselülozun 210°C ile 325°C arasında bozunduğu bilinmektedir [58]. İkinci aşamanın sıcaklık aralığı yukarıda belirtilen sıcaklık aralığı ile örtüştüğünden, ikinci aşamadaki kütle kaybı esas olarak hemiselülozun termal ayrışmasına bağlanabilir.

Üçüncü aşamanın sıcaklık aralığı termal eğrilerden 331-469°C olarak okunmuş ve burada ~%20,92 bir kütle kaybı gerçekleşmiştir. Bu aşama başka bir devolatilizasyon aşaması olarak tanımlanabilir. Bu aşama, 442, 345°C'de maksimum olan DTG piki ile temsil edilmiş ve bu aşamadaki en yüksek kütle kaybı hızı %0,931/dk olarak belirlenmiştir.

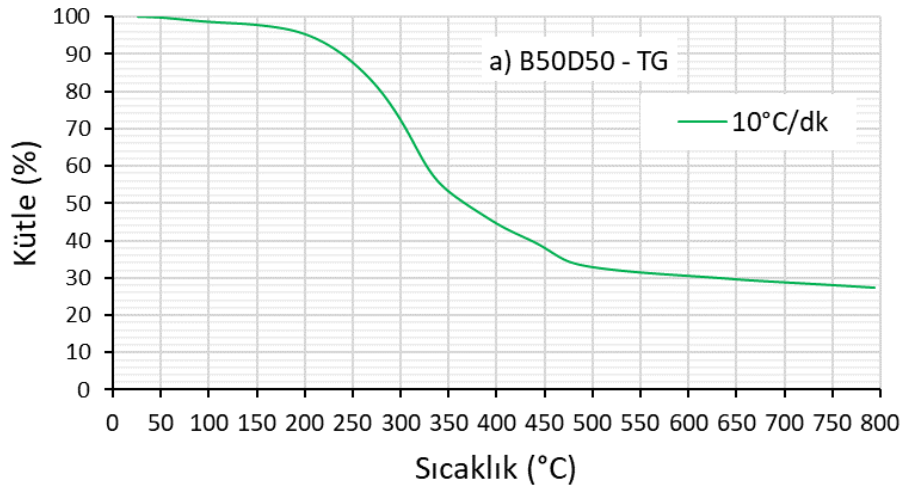
Üçüncü aşamadaki kütle kaybı, ağırlıklı olarak termal kararlılığı hemiselülozdan daha yüksek olan bir bileşenin termal bozunmasına bağlanabilir. Selüloz bu özelliğe sahiptir ve 310°C ile 400°C arasında bozunur [58]. Üçüncü aşamadaki kütle kaybı, üçüncü aşamanın sıcaklık aralığı selülozun bilinen termal bozunma aralığı ile büyük ölçüde örtüştüğü için esas olarak selülozun termal bozunması ile ilişkilendirilmiştir.

469°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda önemli ölçüde düşük kütle kaybı oranları, devolatilizasyon reaksiyonlarının sona erdiğini ve yeni bir aşamanın, yani dördüncü aşamanın başladığını göstermiştir. Dördüncü aşama, ~%9,129'luk bir kütle kaybıyla

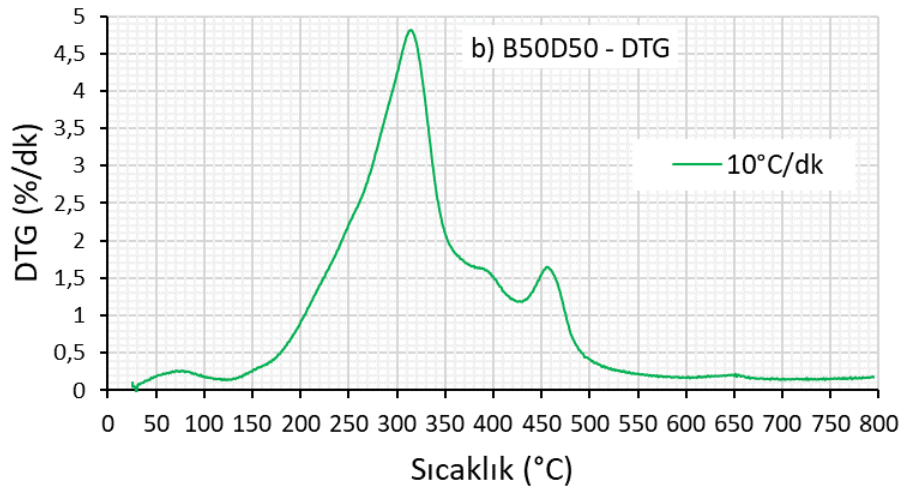
800°C'lik son sıcaklığa kadar devam etmiştir. Bu aşama yüksek ısıl kararlılığı olan ve bir kuyruğa benzer şekilde düşük hızlarda bozunan lignin içeriğine bağlanabilir [58]. Tüm piroliz sürecinin toplam kütle kaybı ve piroliz sürecinin sonundaki kalıntı miktarı sırasıyla %73,970 ve %26,0299'dur.

4.8.2. 10°C/dk ısıtma hızı için

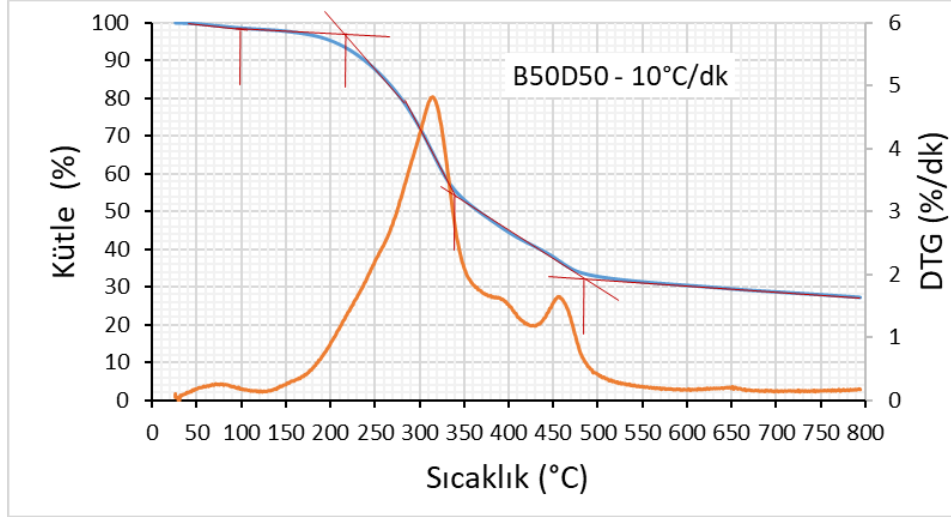
B50D50 (%50 ağ. Bezelye kabuğu ve %50 ağ. Domates atığından oluşan karışım.) numunesi oda sıcaklığından 800°C'ye kadar 10°C/dk ısıtma hızında 200 ml/dk azot gazı varlığında pirolize tabi tutulmuş ve elde edilen TGA eğrisi, DTG eğrisi ve piroliz basamaklarının tespiti için kullanılan eğriler sırasıyla Şekil 4.49, Şekil 4.50 ve Şekil 4.51'de verilmiştir.



Şekil 4. 49. B50D50 Numunesi İçin 10°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen TGA Eğrisi



Şekil 4. 50. B50D50 Numunesi İçin 10°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen DTG Eğrisi



Şekil 4. 51. B50D50 Numunesi İçin 10°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen TGA/DTG Eğrilerinden Piroliz Basamaklarının Tespiti

Şekil 4.51'deki eğim değişimleri ve pik maksimumları incelendiğinde B25D75 numunesi için dört farklı bölge tespit edilmiş ve bu bölgelerden en yüksek kütle kaybı hızına sahip olan bölgeler temel piroliz basamakları olarak, yani, 2. ve 3. piroliz bölgeleri olarak tanımlanmıştır. Bu bölgelerin başlangıç (Ti), bitiş (Tf) sıcaklıkları, maksimum kütle kaybı hızının gerçekleştiği sıcaklık (Tmax), maksimum kütle kaybı hızı (Wmax) ve bölgelerde gerçekleşen kütle kaybı gibi karakteristik özellikler Tablo 4.30'da verilmiştir.

Tablo 4. 30. B50D50 Numunesi İçin 10°C/Dk Isıtma Hızında Belirlenen Piroliz Basamakları Ve Bunların Karakteristik Özellikleri

Bölge	2	3
Ti	217	339
Tf	339	483
Tmax	314,74	456,81
Wmax (%/dak)	4,82	1,65
Kütle Kaybı %	37,67	22,11

B50D50 karışımının pirolizi, TG eğrisinde üç ana eğim değişikliği olduğu için dört farklı ana aşamada meydana gelmiştir. DTG eğrilerinde 300°C ve 470°C arasında iki devolatilizasyon zirvesi gözlenmiştir, bu da biyokütle malzemelerinin ana devolatilizasyon reaksiyonları için genel olarak gözlemlenen sıcaklık aralığına denk gelmektedir.

B50D50 karışımının pirolizinin ilk aşaması 217°C sıcaklığa kadar gerçekleşmiştir. Bu aşamada kaydedilen kütle kaybı % 6,574 'dür. İlk aşamayı temsil eden DTG piki, DTG

eğrisinin en solunda yer alan düşük piktir. İlk aşamadaki kütle kaybı esas olarak piroliz işlemi sırasında nemin uzaklaştırılmasına bağlanabilir. Bununla birlikte, nem giderimine ek olarak bazı düşük molekül ağırlıklı uçucu bileşenlerin giderimi de ilk aşamanın kütle kaybına dahil edilmelidir.

İkinci aşama 217°C ile 339°C arasında gözlemlenmiştir ve burada kütle kaybı oranı ilk aşamaya kıyasla oldukça yüksektir. İkinci aşamadaki yüksek kütle kaybı oranı, uçucuların B50D50 karışımından hızla uzaklaştırıldığı ana devolatilizasyon (uçusuzlaştırma) reaksiyonlarının başlamasından kaynaklanmıştır. Bu aşama bir devolatilizasyon aşamasıdır. İkinci aşamadaki kütle kaybının ~%37,67 olduğu gözlemlenmiştir. Bu aşama, 314, 743°C'de maksimum olan DTG piki ile temsil edilmiş ve bu aşamadaki en yüksek kütle kaybı hızı %4,822/dk olarak belirlenmiştir. Bu aşamadaki kütle kaybı esas olarak B50D50 karışımının en düşük termal kararlılığa sahip organik bileşeninin bozunmasından kaynaklanmıştır. Bu bileşen hemiselülozdur ve hemiselülozun 210°C ile 325°C arasında bozunduğu bilinmektedir [58]. İkinci aşamanın sıcaklık aralığı yukarıda belirtilen sıcaklık aralığı ile örtüştüğünden, ikinci aşamadaki kütle kaybı esas olarak hemiselülozun termal ayrışmasına bağlanabilir.

Üçüncü aşamanın sıcaklık aralığı termal eğrilerden 339-483°C olarak okunmuş ve burada ~%22,11'lik bir kütle kaybı gerçekleşmiştir. Bu aşama başka bir devolatilizasyon aşaması olarak tanımlanabilir. Bu aşama, 456, 818°C'de maksimum olan DTG piki ile temsil edilmiş ve bu aşamadaki en yüksek kütle kaybı oranı %1,646/dk olarak belirlenmiştir.

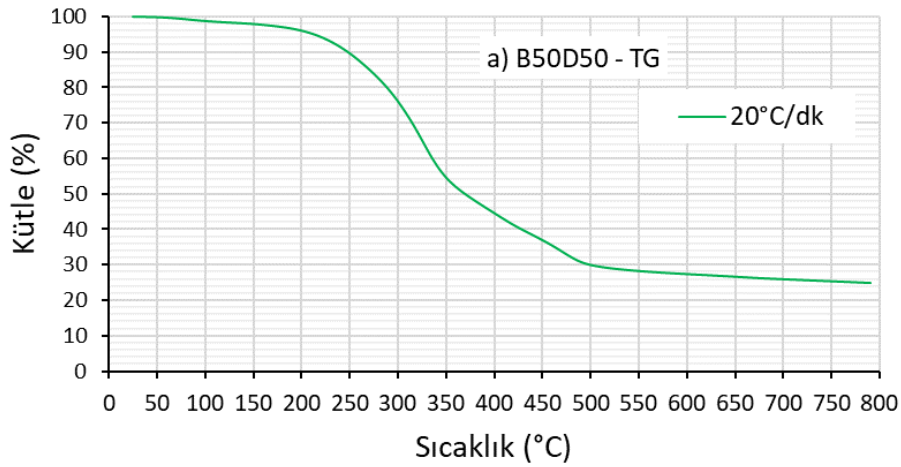
Üçüncü aşamadaki kütle kaybı, ağırlıklı olarak termal kararlılığı hemiselülozdan daha yüksek olan bir bileşenin termal bozunmasına bağlanabilir. Selüloz bu özelliğe sahiptir ve 310°C ile 400°C arasında bozunur [58]. Üçüncü aşamadaki kütle kaybı, üçüncü aşamanın sıcaklık aralığı selülozun bilinen termal bozunma aralığı ile büyük ölçüde örtüştüğü için esas olarak selülozun termal bozunması ile ilişkilendirilmiştir.

483°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda önemli ölçüde düşük kütle kaybı oranları, devolatilizasyon reaksiyonlarının sona erdiğini ve yeni bir aşamanın, yani dördüncü aşamanın başladığını göstermiştir. Dördüncü aşama, ~%6,403 bir kütle kaybıyla 800°C'lik son sıcaklığa kadar devam etmiştir. Bu aşama yüksek ısı kararlılığı olan ve bir kuyruğa benzer şekilde düşük hızlarda bozunan lignin içeriğine bağlanabilir [58].

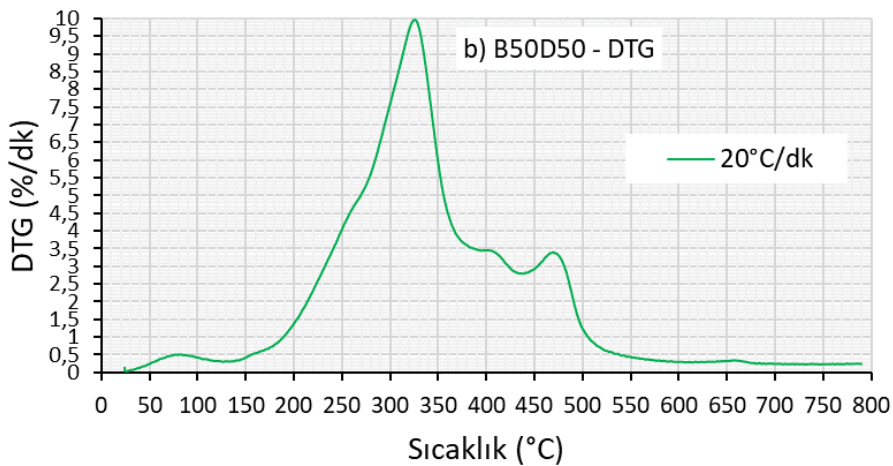
Tüm piroliz sürecinin toplam kütle kaybı ve piroliz sürecinin sonundaki kalıntı miktarı sırasıyla %72,748 ve %27,252'dir.

4.8.3. 20°C/dk ısıtma hızı için

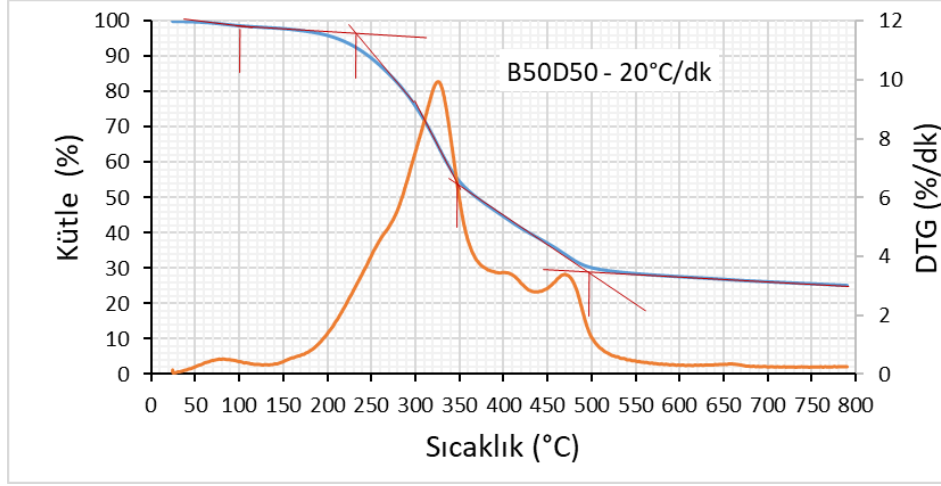
B50D50 (%50 ağ. Bezelye kabuğu ve %50 ağ. Domates atığından oluşan karışım.) numunesi oda sıcaklığından 800°C'ye kadar 20°C/dk ısıtma hızında 200 ml/dk azot gazı varlığında pirolize tabi tutulmuş ve elde edilen TGA eğrisi, DTG eğrisi ve piroliz basamaklarının tespiti için kullanılan eğriler sırasıyla Şekil 4.52, Şekil 4.53 ve Şekil 4.54'te verilmiştir.



Şekil 4. 52. B50D50 Numunesi İçin 20°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen TGA Eğrisi



Şekil 4. 53. B50D50 Numunesi İçin 20°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen DTG Eğrisi



Şekil 4. 54. B50D50 Numunesi İçin 20°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen TGA/DTG Eğrilerinden Piroliz Basamaklarının Tespiti

Şekil 4.54'deki eğim değişimleri ve pik maksimumları incelendiğinde B25D75 numunesi için dört farklı bölge tespit edilmiş ve bu bölgelerden en yüksek kütle kaybı hızına sahip olan bölgeler temel piroliz basamakları olarak, yani, 2. ve 3. piroliz bölgeleri olarak tanımlanmıştır. Bu bölgelerin başlangıç (Ti), bitiş (Tf) sıcaklıkları, maksimum kütle kaybı hızının gerçekleştiği sıcaklık (Tmax), maksimum kütle kaybı hızı (Wmax) ve bölgelerde gerçekleşen kütle kaybı gibi karakteristik özellikler Tablo 4.31'de verilmiştir.

Tablo 4. 31. B50D50 Numunesi İçin 20°C/Dk Isıtma Hızında Belirlenen Piroliz Basamakları Ve Bunların Karakteristik Özellikleri

Bölge	2	3
Ti	232	348
Tf	348	497
Tmax	325,7	469,6
Wmax (%/dak)	9,96	3,39
Kütle Kaybı %	37,5	24,9

B50D50 karışımının pirolizi, TG eğrisinde üç ana eğim değişikliği olduğu için dört farklı ana aşamada meydana gelmiştir. DTG eğrilerinde 300°C ve 470°C arasında iki devolatilizasyon zirvesi gözlenmiştir, bu da biyokütle malzemelerinin ana devolatilizasyon reaksiyonları için genel olarak gözlemlenen sıcaklık aralığına denk gelmektedir.

B50D50 karışımının pirolizinin ilk aşaması 232°C sıcaklığa kadar gerçekleşmiştir. Bu aşamada kaydedilen kütle kaybı % 7,325'dir. İlk aşamayı temsil eden DTG piki, DTG

eğrisinin en solunda yer alan düşük piktir. İlk aşamadaki kütle kaybı esas olarak piroliz işlemi sırasında nemin uzaklaştırılmasına bağlanabilir. Bununla birlikte, nem giderimine ek olarak bazı düşük molekül ağırlıklı uçucu bileşenlerin giderimi de ilk aşamanın kütle kaybına dahil edilmelidir.

İkinci aşama 232°C ile 348°C arasında gözlemlenmiştir ve burada kütle kaybı oranı ilk aşamaya kıyasla oldukça yüksektir. İkinci aşamadaki yüksek kütle kaybı oranı, uçucuların B50D50 karışımından hızla uzaklaştırıldığı ana devolatilizasyon (uçusuzlaştırma) reaksiyonlarının başlamasından kaynaklanmıştır. Bu aşama bir devolatilizasyon aşamasıdır. İkinci aşamadaki kütle kaybının ~%37,49 olduğu gözlemlenmiştir. Bu aşama, 325,723°C'de maksimum olan DTG piki ile temsil edilmiş ve bu aşamadaki en yüksek kütle kaybı hızı %9,957/dk olarak belirlenmiştir. Bu aşamadaki kütle kaybı esas olarak B50D50 karışımının en düşük termal kararlılığa sahip organik bileşeninin bozunmasından kaynaklanmıştır. Bu bileşen hemiselülozdur ve hemiselülozun 210°C ile 325°C arasında bozunduğu bilinmektedir [58]. İkinci aşamanın sıcaklık aralığı yukarıda belirtilen sıcaklık aralığı ile örtüştüğünden, ikinci aşamadaki kütle kaybı esas olarak hemiselülozun termal ayrışmasına bağlanabilir.

Üçüncü aşamanın sıcaklık aralığı termal eğrilerden 348-497°C olarak okunmuş ve burada ~%24,9'luk bir kütle kaybı gerçekleşmiştir. Bu aşama başka bir devolatilizasyon aşaması olarak tanımlanabilir. Bu aşama, 469, 582°C'de maksimum olan DTG piki ile temsil edilmiş ve bu aşamadaki en yüksek kütle kaybı hızı %3,389/dk olarak belirlenmiştir.

Üçüncü aşamadaki kütle kaybı, ağırlıklı olarak termal kararlılığı hemiselülozdan daha yüksek olan bir bileşenin termal bozunmasına bağlanabilir. Selüloz bu özelliğe sahiptir ve 310°C ile 400°C arasında bozunur [58]. Üçüncü aşamadaki kütle kaybı, üçüncü aşamanın sıcaklık aralığı selülozun bilinen termal bozunma aralığı ile büyük ölçüde örtüştüğü için esas olarak selülozun termal bozunması ile ilişkilendirilmiştir.

497°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda önemli ölçüde düşük kütle kaybı oranları, devolatilizasyon reaksiyonlarının sona erdiğini ve yeni bir aşamanın, yani dördüncü aşamanın başladığını göstermiştir. Dördüncü aşama, ~%5,255'lik bir kütle kaybıyla 800°C'lik son sıcaklığa kadar devam etmiştir. Bu aşama yüksek ısı kararlılığı olan ve bir kuyruğa benzer şekilde düşük hızlarda bozunan lignin içeriğine bağlanabilir [58].

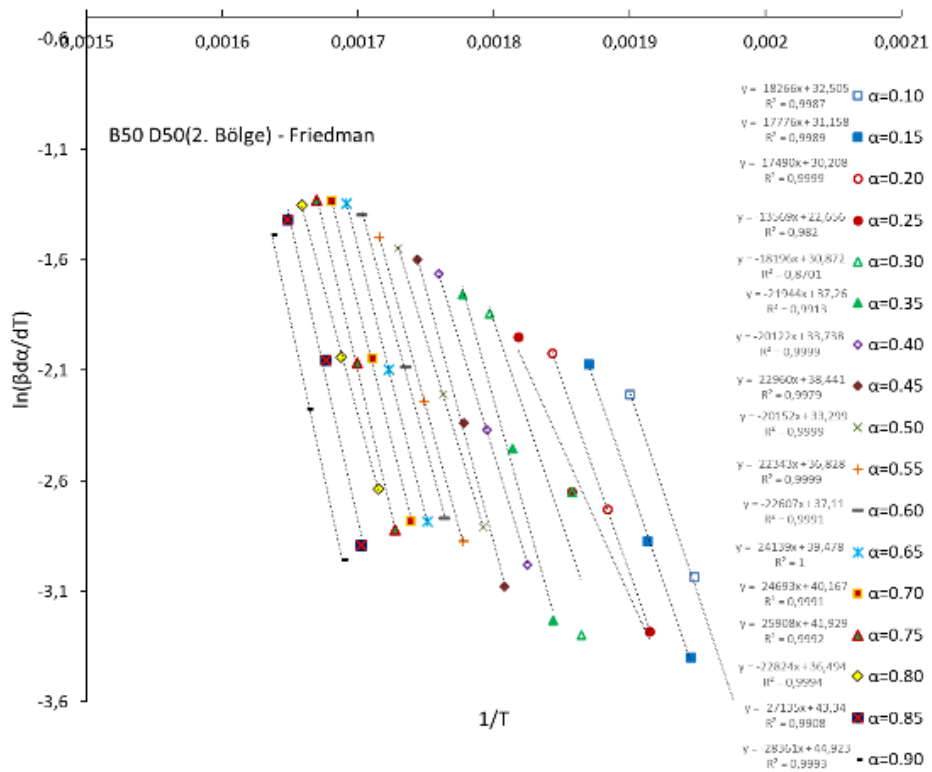
Tüm piroliz sürecinin toplam kütle kaybı ve piroliz sürecinin sonundaki kalıntı miktarı sırasıyla %74,972 ve %25,028'dir.

4.9. Bezelye Kabuğu-Domates Atığı (%50-%50 ağı.) (B50D50) Karışımının Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması

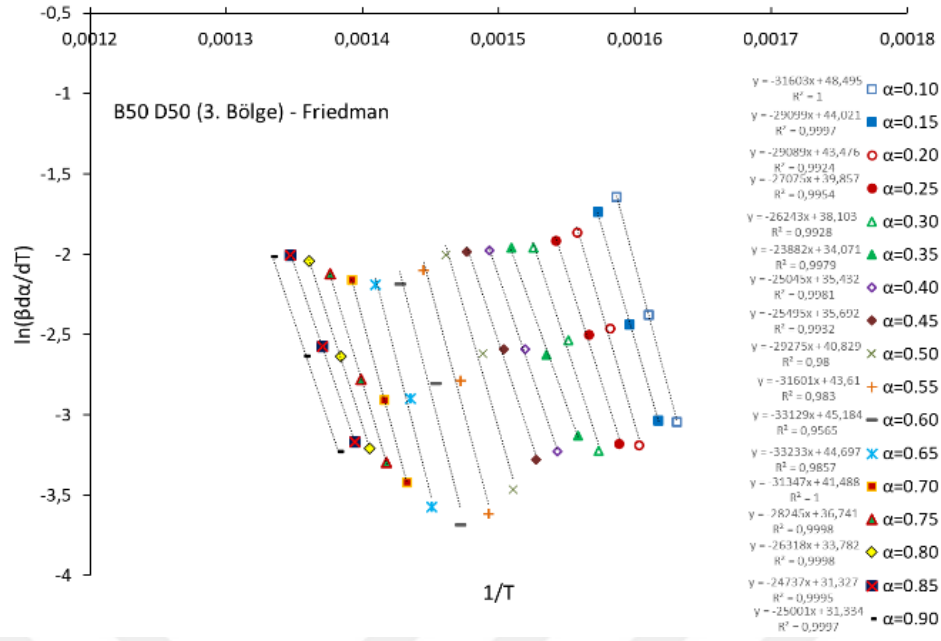
Aktivasyon enerjisinin hesaplanması için gerekli olan karakteristik özellikler Tablo 4.29, 4.30 ve Tablo 4.31'de verilmiştir. Model içermeyen kinetik yöntemlerden Friedman, Starink ve FWO yöntemleri kullanılmıştır.

4.9.1. Friedman yöntemi

Friedman yöntemi kullanarak aktivasyon enerjilerini tespit etmek için $\ln(\beta d\alpha/dT)-1/T$ grafikleri Tablo 4.29, 4.30 ve Tablo 4.31'deki değerler yardımıyla çizilmiştir. Şekil 4.55 ve Şekil 4.56'da Aktif piroliz basamaklarının Friedman yöntemi için $\ln(\beta d\alpha/dT)-1/T$ grafikleri verilmiştir.



Şekil 4. 55. Friedman Yöntemi Kullanılarak B50 D50 Karışım Oranı İçin Aktif Piroliz Basamaklarında Elde Edilen 2. Bölge $\ln(\beta d\alpha/dT)-1/T$ Grafikleri



Şekil 4. 56. Friedman Yöntemi Kullanılarak B50 D50 Karışım Oranı İçin Aktif Piroliz Basamaklarında Elde Edilen 3. Bölge $\ln(\beta d\alpha/dT)$ - $1/T$ Grafikleri

Şekil 4.55 ve Şekil 4.56'daki grafiklerden yola çıkarak dönüşüm değerlerine karşılık gelen doğrusal regresyon eşitlikleri, bu eşitliklerdeki korelasyon katsayıları (R^2) ve E_a değerleri 0,1 ile 0,9 arası 0,05'lik artışlarla değişen dönüşüm oranlarında Tablo 4.32 ve Tablo 4.33'de verilmiştir.

Tablo 4. 32. Friedman Yöntemi Kullanılarak B50 D50 Numunesinin 2. Bölge Aktif Piroliz Basamağında Her Bir Dönüşüm Oranı İçin Elde Edilen Doğrusal Regresyon Eşitlikleri, Korelasyon Katsayıları (R^2) ve Ea Değerleri

D50B50	FRIEDMAN	2. BÖLGE	
α	Doğru eşitliği	R^2	Ea (kJ/mol)
10	$y = -18266x + 32,505$	$R^2 = 0,9987$	152
15	$y = -17776x + 31,158$	$R^2 = 0,9989$	148
20	$y = -17490x + 30,208$	$R^2 = 0,9999$	145
25	$y = -13569x + 22,656$	$R^2 = 0,982$	113
30	$y = -18196x + 30,872$	$R^2 = 0,8701$	151
35	$y = -21944x + 37,26$	$R^2 = 0,9913$	182
40	$y = -20122x + 33,738$	$R^2 = 0,9999$	167
45	$y = -22960x + 38,441$	$R^2 = 0,9979$	191
50	$y = -20152x + 33,299$	$R^2 = 0,9999$	168
55	$y = -22343x + 36,828$	$R^2 = 0,9999$	186
60	$y = -22607x + 37,11$	$R^2 = 0,9991$	188
65	$y = -24139x + 39,478$	$R^2 = 1$	201
70	$y = -24693x + 40,167$	$R^2 = 0,9991$	205
75	$y = -25908x + 41,929$	$R^2 = 0,9992$	215
80	$y = -22824x + 36,494$	$R^2 = 0,9994$	190
85	$y = -27135x + 43,34$	$R^2 = 0,9908$	226
90	$y = -28361x + 44,923$	$R^2 = 0,9993$	236
ORTALAMA			180

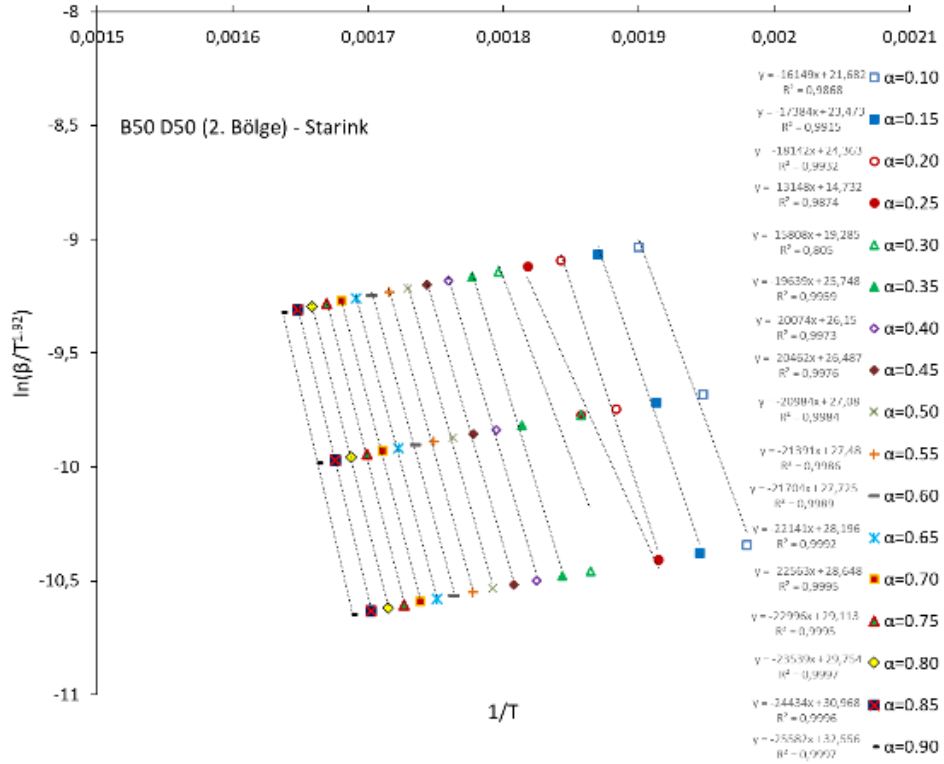
Tablo 4. 33. Friedman Yöntemi Kullanılarak B50 D50 Numunesinin 3. Bölge Aktif Piroliz Basamağında Her Bir Dönüşüm Oranı İçin Elde Edilen Doğrusal Regresyon Eşitlikleri, Korelasyon Katsayıları (R²) ve Ea Değerleri

D50B50	FRIEDMAN	3. BÖLGE	
α	Doğru eşitliği	R ²	Ea (kJ/mol)
10	$y = -31603x + 48,495$	R ² = 1	263
15	$y = -29099x + 44,021$	R ² = 0,9997	242
20	$y = -29089x + 43,476$	R ² = 0,9924	242
25	$y = -27075x + 39,857$	R ² = 0,9954	225
30	$y = -26243x + 38,103$	R ² = 0,9928	218
35	$y = -23882x + 34,071$	R ² = 0,9979	199
40	$y = -25045x + 35,432$	R ² = 0,9981	208
45	$y = -25495x + 35,692$	R ² = 0,9932	212
50	$y = -29275x + 40,829$	R ² = 0,98	243
55	$y = -31601x + 43,61$	R ² = 0,983	263
60	$y = -33129x + 45,184$	R ² = 0,9565	275
65	$y = -33233x + 44,697$	R ² = 0,9857	276
70	$y = -31347x + 41,488$	R ² = 1	261
75	$y = -28245x + 36,741$	R ² = 0,9998	235
80	$y = -26318x + 33,782$	R ² = 0,9998	219
85	$y = -24737x + 31,327$	R ² = 0,9995	206
90	$y = -25001x + 31,334$	R ² = 0,9997	208
ORTALAMA			235

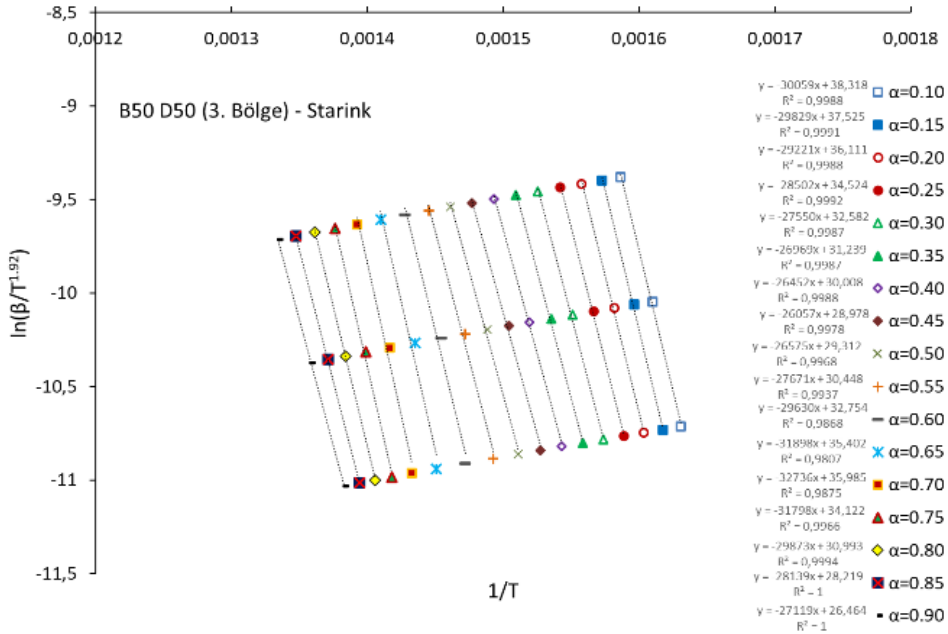
B50D50 karışım numunelerinin ortalama aktivasyon enerjilerinin, Tablo 4.32 ve Tablo 4.33’de sırasıyla, 180 ve 235 kJ/mol olduğu görülmektedir.

4.9.2. Starink yöntemi

$1/T - \ln(\beta/T^{1,92})$ grafiği Tablo 4.29, 4.30 ve Tablo 4.31’deki değerler yardımıyla çizilmiştir. Starink yöntemi için Şekil 4.57, 4.58’de aktif piroliz basamaklarının $1/T - \ln(\beta/T^{1,92})$ grafikleri verilmiştir.



Şekil 4. 57. Starink Yöntemi Kullanılarak B50d50 Karışım Oranı İçin Aktif Piroлиз Basamaklarında Elde Edilen 2. Bölge $1/T-\ln(\beta/T^{1.92})$ Grafikleri



Şekil 4. 58. Starink Yöntemi Kullanılarak B50d50 Karışım Oranı İçin Aktif Piroлиз Basamaklarında Elde Edilen 3. Bölge $1/T-\ln(\beta/T^{1.92})$ Grafikleri

Şekil. 4.57, 4.58'deki grafiklerden yola çıkarak dönüşüm değerlerine karşılık gelen doğrusal regresyon eşitlikleri, bu eşitliklerdeki korelasyon katsayıları (R^2) ve E_a değerleri 0,1 ile 0,9 arası 0,05'lik artışlarla değişen dönüşüm oranlarında Tablo 4.34, 4.35'de verilmiştir.

Tablo 4. 34. Starink Yöntemi Kullanılarak B50d50 Numunesinin 2. Bölge Aktif Piroliz Basamağında Her Bir Dönüşüm Oranı İçin Elde Edilen Doğrusal Regresyon Eşitlikleri, Korelasyon Katsayıları (R^2) ve E_a Değerleri

D50B50	STARINK	2. BÖLGE	
α	Doğru eşitliği	R^2	E_a (kJ/mol)
10	$y = -16149x + 21,682$	$R^2 = 0,9868$	134
15	$y = -17384x + 23,473$	$R^2 = 0,9915$	144
20	$y = -18142x + 24,363$	$R^2 = 0,9932$	151
25	$y = -13148x + 14,732$	$R^2 = 0,9874$	109
30	$y = -15808x + 19,285$	$R^2 = 0,805$	131
35	$y = -19639x + 25,748$	$R^2 = 0,9959$	163
40	$y = -20074x + 26,15$	$R^2 = 0,9973$	167
45	$y = -20462x + 26,487$	$R^2 = 0,9976$	170
50	$y = -20984x + 27,08$	$R^2 = 0,9984$	174
55	$y = -21391x + 27,48$	$R^2 = 0,9986$	178
60	$y = -21704x + 27,725$	$R^2 = 0,9989$	180
65	$y = -22141x + 28,196$	$R^2 = 0,9992$	184
70	$y = -22563x + 28,648$	$R^2 = 0,9995$	187
75	$y = -22996x + 29,113$	$R^2 = 0,9995$	191
80	$y = -23539x + 29,754$	$R^2 = 0,9997$	196
85	$y = -24434x + 30,968$	$R^2 = 0,9996$	203
90	$y = -25582x + 32,556$	$R^2 = 0,9997$	213
ORTALAMA			169

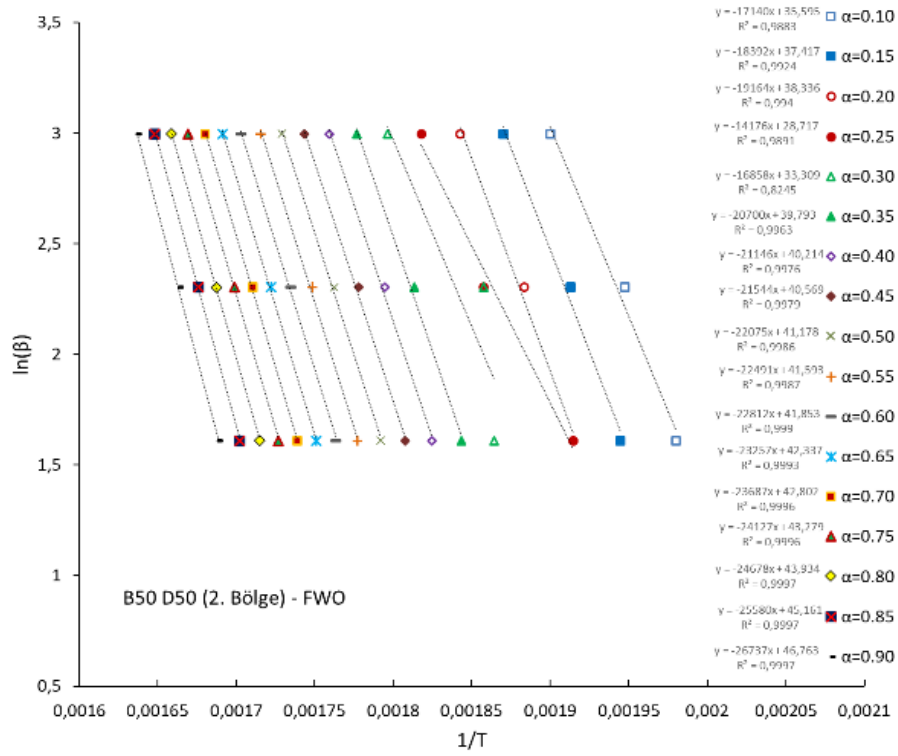
Tablo 4. 35. Starink Yöntemi Kullanılarak B50d50 Numunesinin 3. Bölge Aktif Piroliz Basamağında Her Bir Dönüşüm Oranı İçin Elde Edilen Doğrusal Regresyon Eşitlikleri, Korelasyon Katsayıları (R^2) ve Ea Değerleri

D50B50	STARINK	3. BÖLGE	
α	Doğru eşitliği	R^2	Ea (kJ/mol)
10	$y = -30059x + 38,318$	$R^2 = 0,9988$	250
15	$y = -29829x + 37,525$	$R^2 = 0,9991$	248
20	$y = -29221x + 36,111$	$R^2 = 0,9988$	243
25	$y = -28502x + 34,524$	$R^2 = 0,9992$	237
30	$y = -27550x + 32,582$	$R^2 = 0,9987$	229
35	$y = -26969x + 31,239$	$R^2 = 0,9987$	224
40	$y = -26452x + 30,008$	$R^2 = 0,9988$	220
45	$y = -26057x + 28,978$	$R^2 = 0,9978$	216
50	$y = -26575x + 29,312$	$R^2 = 0,9968$	221
55	$y = -27671x + 30,448$	$R^2 = 0,9937$	230
60	$y = -29630x + 32,754$	$R^2 = 0,9868$	246
65	$y = -31898x + 35,402$	$R^2 = 0,9807$	265
70	$y = -32736x + 35,985$	$R^2 = 0,9875$	272
75	$y = -31798x + 34,122$	$R^2 = 0,9966$	264
80	$y = -29873x + 30,993$	$R^2 = 0,9994$	248
85	$y = -28139x + 28,219$	$R^2 = 1$	234
90	$y = -27119x + 26,464$	$R^2 = 1$	225
ORTALAMA			239

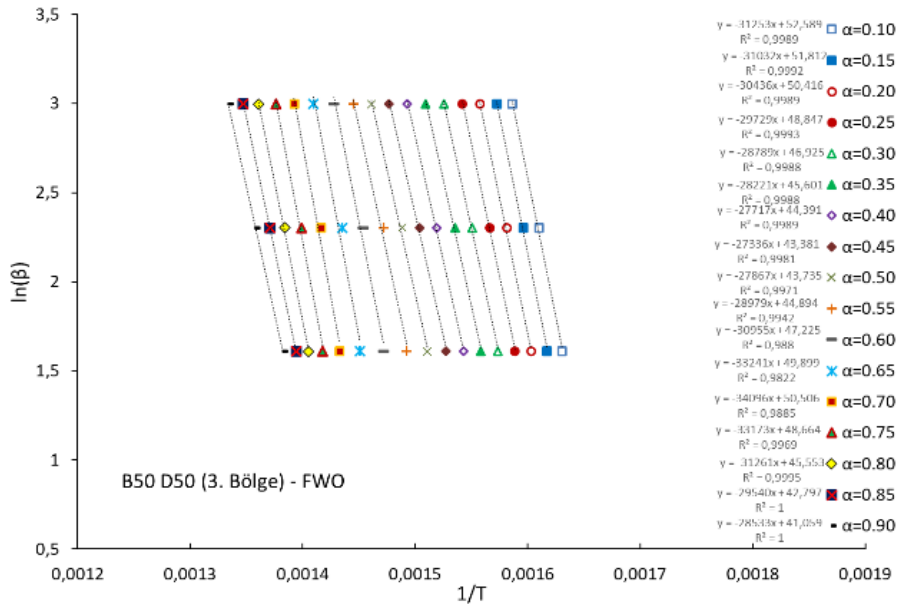
B50 D50 karışım numunelerinin ortalama aktivasyon enerjilerinin, Tablo 4.34, ve Tablo 4.35’de sırasıyla, 169 ve 239 kJ/mol olduğu görülmektedir.

4.9.3. FWO yöntemi

FWO yöntemi kullanarak aktivasyon enerjilerini tespit etmek için $1/T-\ln\beta$ grafiği Tablo 4.29, 4.30 ve Tablo 4.31’deki değerler kullanılarak çizilmiştir. FWO yöntemi için Şekil 4.59, 4.60’da aktif piroliz basamaklarının $1/T-\ln\beta$ grafikleri verilmiştir.



Şekil 4. 59. Fwo Yöntemi Kullanılarak B50d50 Karışım Oranı İçin Aktif Piroliz Basamaklarında Elde Edilen 2. Bölge 1/T-lnβ Grafikleri



Şekil 4. 60. Fwo Yöntemi Kullanılarak B50d50 Karışım Oranı İçin Aktif Piroliz Basamaklarında Elde Edilen 3. Bölge 1/T-lnβ Grafikleri

Şekil 4.59, 4.60'daki grafiklerden yola çıkarak dönüşüm değerlerine karşılık gelen doğrusal regresyon eşitlikleri, bu eşitliklerdeki korelasyon katsayıları (R^2) ve E_a değerleri 0,1 ile 0,9 arası 0,05'lik artışlarla değişen dönüşüm oranlarında Tablo 4.36 ve Tablo 4.37'de verilmiştir.

Tablo 4. 36. FWO Yöntemi Kullanılarak B50 D50 Numunesinin 2. Bölge Aktif Piroliz Basamağında Her Bir Dönüşüm Oranı İçin Elde Edilen Doğrusal Regresyon Eşitlikleri, Korelasyon Katsayıları (R^2) ve E_a Değerleri

D50B50	FWO	2. BÖLGE	
α	Doğru eşitliği	R^2	E_a (kJ/mol)
10	$y = -17140x + 35,595$	$R^2 = 0,9883$	135
15	$y = -18392x + 37,417$	$R^2 = 0,9924$	145
20	$y = -19164x + 38,336$	$R^2 = 0,994$	151
25	$y = -14176x + 28,717$	$R^2 = 0,9891$	112
30	$y = -16858x + 33,309$	$R^2 = 0,8245$	133
35	$y = -20700x + 39,793$	$R^2 = 0,9963$	164
40	$y = -21146x + 40,214$	$R^2 = 0,9976$	167
45	$y = -21544x + 40,569$	$R^2 = 0,9979$	170
50	$y = -22075x + 41,178$	$R^2 = 0,9986$	174
55	$y = -22491x + 41,593$	$R^2 = 0,9987$	178
60	$y = -22812x + 41,853$	$R^2 = 0,999$	180
65	$y = -23257x + 42,337$	$R^2 = 0,9993$	184
70	$y = -23687x + 42,802$	$R^2 = 0,9996$	187
75	$y = -24127x + 43,279$	$R^2 = 0,9996$	191
80	$y = -24678x + 43,934$	$R^2 = 0,9997$	195
85	$y = -25580x + 45,161$	$R^2 = 0,9997$	202
90	$y = -26737x + 46,763$	$R^2 = 0,9997$	211
ORTALAMA			169

Tablo 4. 37. FWO Yöntemi Kullanılarak B50 50 Numunesinin 3. Bölge Aktif Piroliz Basamağında Her Bir Dönüşüm Oranı İçin Elde Edilen Doğrusal Regresyon Eşitlikleri, Korelasyon Katsayıları (R^2) ve Ea Değerleri

D50B50	FWO	3. BÖLGE	
α	Doğru eşitliği	R^2	Ea (kJ/mol)
10	$y = -31253x + 52,589$	$R^2 = 0,9989$	247
15	$y = -31032x + 51,812$	$R^2 = 0,9992$	245
20	$y = -30436x + 50,416$	$R^2 = 0,9989$	241
25	$y = -29729x + 48,847$	$R^2 = 0,9993$	235
30	$y = -28789x + 46,925$	$R^2 = 0,9988$	228
35	$y = -28221x + 45,601$	$R^2 = 0,9988$	223
40	$y = -27717x + 44,391$	$R^2 = 0,9989$	219
45	$y = -27336x + 43,381$	$R^2 = 0,9981$	216
50	$y = -27867x + 43,735$	$R^2 = 0,9971$	220
55	$y = -28979x + 44,894$	$R^2 = 0,9942$	229
60	$y = -30955x + 47,225$	$R^2 = 0,988$	245
65	$y = -33241x + 49,899$	$R^2 = 0,9822$	263
70	$y = -34096x + 50,506$	$R^2 = 0,9885$	269
75	$y = -33173x + 48,664$	$R^2 = 0,9969$	262
80	$y = -31261x + 45,553$	$R^2 = 0,9995$	247
85	$y = -29540x + 42,797$	$R^2 = 1$	233
90	$y = -28533x + 41,059$	$R^2 = 1$	225
ORTALAMA			238

B50 D50 karışım numunelerinin ortalama aktivasyon enerjilerinin, Tablo 4.36 ve Tablo 4.37’de sırasıyla, 169 ve 238 kJ/mol olduğu görülmektedir.

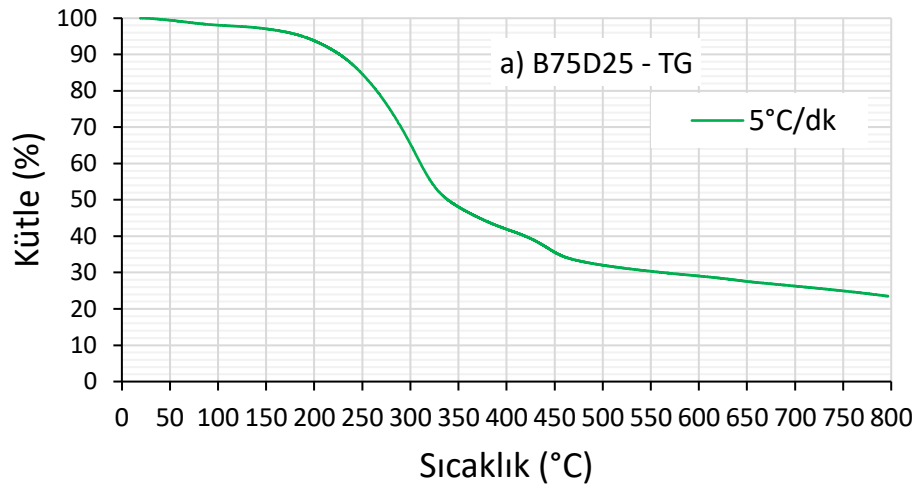
Friedman, Starink ve FWO kinetik modelleriyle elde edilen aktivasyon enerjilerinin birbirine yakın olması, üç yöntemin aktivasyon enerjilerinin birbiriyle uyumlu sonuçlar verdiğini göstermektedir.

4.10. Bezelye Kabuğu-Domates Atığı (%75-%25 ağı.) (B75D25) Karışımının TGA Bulguları

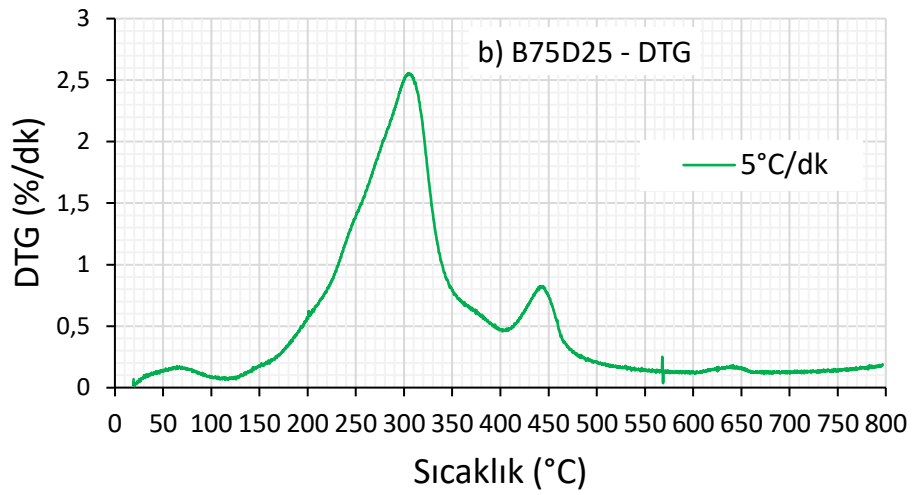
4.10.1. 5°C /dk ısıtma hızı için

B75D25 (%75 ağı. Bezelye kabuğu ve %25 ağı. Domates atığından oluşan karışım.) numunesi oda sıcaklığından 800°C’ye kadar 5°C/dk ısıtma hızında 200 ml/dk azot gazı varlığında pirolize

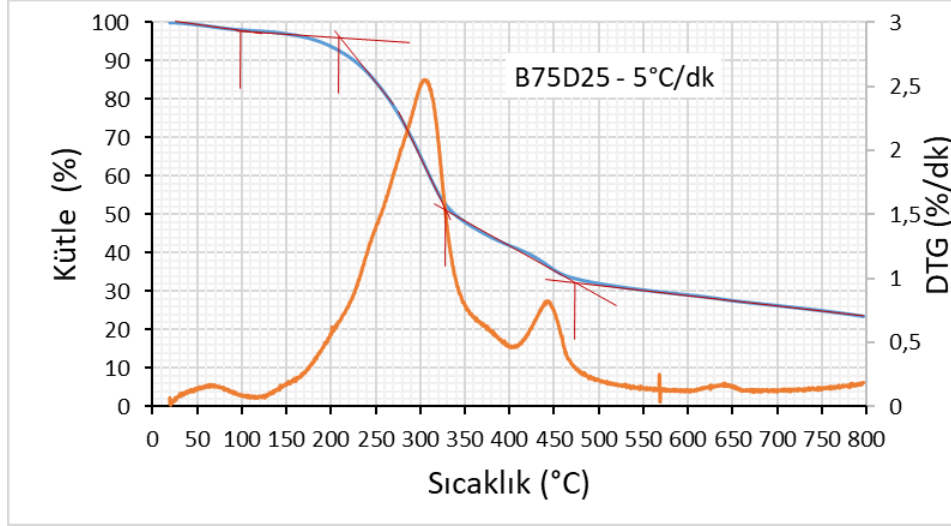
tabi tutulmuş ve elde edilen TGA eğrisi, DTG eğrisi ve piroliz basamaklarının tespiti için kullanılan eğriler sırasıyla Şekil 4.61, Şekil 4.62 ve Şekil 4.63’de verilmiştir.



Şekil 4. 61. B75D25 Numunesi İçin 5°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen TGA Eğrisi.



Şekil 4. 62. B75D25 Numunesi İçin 5°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen DTG Eğrisi.



Şekil 4. 63. B75D25 Numunesi İçin 5°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen TGA/DTG Eğrilerinden Piroliz Basamaklarının Tespiti.

Şekil 4.63’deki eğim değişimleri ve pik maksimumları incelendiğinde B25D75 numunesi için dört farklı bölge tespit edilmiş ve bu bölgelerden en yüksek kütle kaybı hızına sahip olan bölgeler temel piroliz basamakları olarak, yani, 2. ve 3. piroliz bölgeleri olarak tanımlanmıştır. Bu bölgelerin başlangıç (Ti), bitiş (Tf) sıcaklıkları, maksimum kütle kaybı hızının gerçekleştiği sıcaklık (Tmax), maksimum kütle kaybı hızı (Wmax) ve bölgelerde gerçekleşen kütle kaybı gibi karakteristik özellikler Tablo 4.38’de verilmiştir.

Tablo 4. 38. B75D25 Numunesi İçin 5°C/Dk Isıtma Hızında Belirlenen Piroliz Basamakları Ve Bunların Karakteristik Özellikleri.

Bölge	2	3
Ti	210	329
Tf	329	473
Tmax	304,9	443,1
Wmax (%/dak)	2,6	0,82
Kütle Kaybı %	40,12	19,07

B75D25 karışımının pirolizi, TG eğrisinde üç ana eğim değişikliği olduğu için dört farklı ana aşamada meydana gelmiştir. DTG eğrilerinde 300°C ve 470°C arasında iki devolatilizasyon zirvesi gözlenmiştir, bu da biyokütle malzemelerinin ana devolatilizasyon reaksiyonları için genel olarak gözlemlenen sıcaklık aralığına denk gelmektedir.

B75D25karışımının pirolizinin ilk aşaması 210°C sıcaklığa kadar gerçekleşmiştir. Bu aşamada kaydedilen kütle kaybı % 7,462’dir. İlk aşamayı temsil eden DTG piki, DTG eğrisinin en solunda yer alan düşük piktir. İlk aşamadaki kütle kaybı esas olarak piroliz

işlemi sırasında nemin uzaklaştırılmasına bağlanabilir. Bununla birlikte, nem giderimine ek olarak bazı düşük molekül ağırlıklı uçucu bileşenlerin giderimi de ilk aşamanın kütle kaybına dahil edilmelidir.

İkinci aşama 210°C ile 329°C arasında gözlemlenmiştir ve burada kütle kaybı oranı ilk aşamaya kıyasla oldukça yüksektir. İkinci aşamadaki yüksek kütle kaybı oranı, uçucuların B75D25 karışımından hızla uzaklaştırıldığı ana devolatilizasyon (uçusuzlaştırma) reaksiyonlarının başlamasından kaynaklanmıştır. Bu aşama bir devolatilizasyon aşamasıdır. İkinci aşamadaki kütle kaybının ~%40,12 olduğu gözlemlenmiştir. Bu aşama, 304,8509°C'de maksimum olan DTG piki ile temsil edilmiş ve bu aşamadaki en yüksek kütle kaybı hızı %2,553/dk olarak belirlenmiştir. Bu aşamadaki kütle kaybı esas olarak B75D25 karışımının en düşük termal kararlılığa sahip organik bileşeninin bozunmasından kaynaklanmıştır. Bu bileşen hemiselülozdur ve hemiselülozun 210°C ile 325°C arasında bozunduğu bilinmektedir [58]. İkinci aşamanın sıcaklık aralığı yukarıda belirtilen sıcaklık aralığı ile örtüştüğünden, ikinci aşamadaki kütle kaybı esas olarak hemiselülozun termal ayrışmasına bağlanabilir.

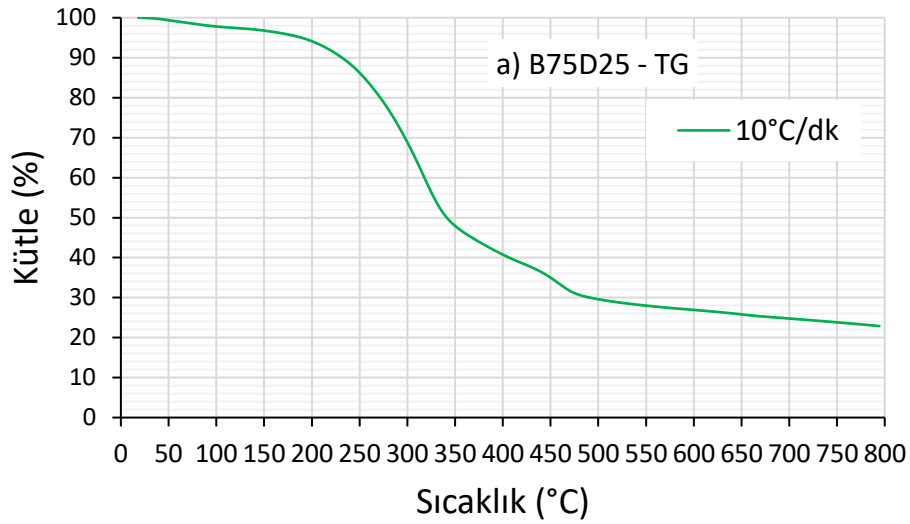
Üçüncü aşamanın sıcaklık aralığı termal eğrilerden 329-473°C olarak okunmuş ve burada ~%19,07 bir kütle kaybı gerçekleşmiştir. Bu aşama başka bir devolatilizasyon aşaması olarak tanımlanabilir. Bu aşama, 443,064°C'de maksimum olan DTG piki ile temsil edilmiş ve bu aşamadaki en yüksek kütle kaybı hızı %0,824/dk olarak belirlenmiştir.

Üçüncü aşamadaki kütle kaybı, ağırlıklı olarak termal kararlılığı hemiselülozdan daha yüksek olan bir bileşenin termal bozunmasına bağlanabilir. Selüloz bu özelliğe sahiptir ve 310°C ile 400°C arasında bozunur [58]. Üçüncü aşamadaki kütle kaybı, üçüncü aşamanın sıcaklık aralığı selülozun bilinen termal bozunma aralığı ile büyük ölçüde örtüştüğü için esas olarak selülozun termal bozunması ile ilişkilendirilmiştir.

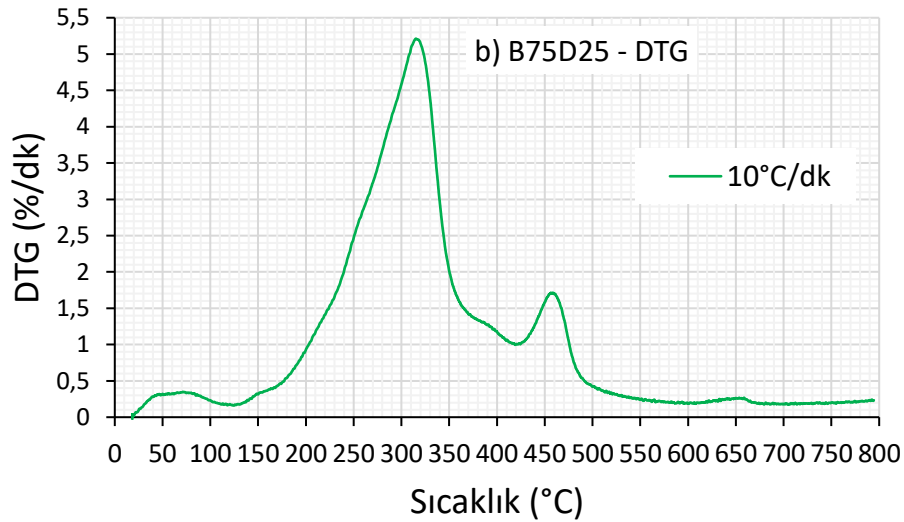
473°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda önemli ölçüde düşük kütle kaybı oranları, devolatilizasyon reaksiyonlarının sona erdiğini ve yeni bir aşamanın, yani dördüncü aşamanın başladığını göstermiştir. Dördüncü aşama, ~%9,875'lik bir kütle kaybıyla 800°C'lik son sıcaklığa kadar devam etmiştir. Bu aşama yüksek ısı kararlılığı olan ve bir kuyruğa benzer şekilde düşük hızlarda bozunan lignin içeriğine bağlanabilir [58]. Tüm piroliz sürecinin toplam kütle kaybı ve piroliz sürecinin sonundaki kalıntı miktarı sırasıyla %76,528 ve %23,472'dir.

4.10.2. 10°C/dk ısıtma hızı için

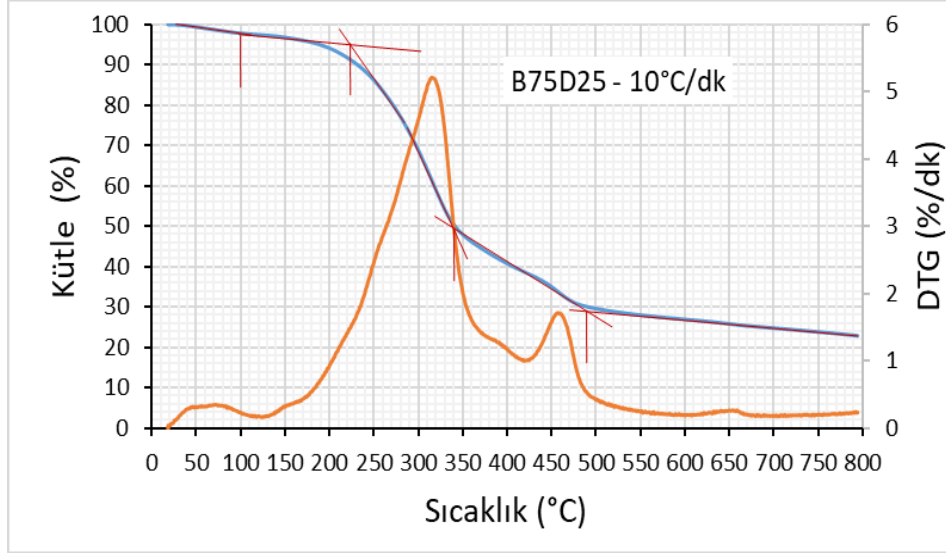
B75D25 (%75 ağ. Bezelye kabuğu ve %25 ağ. Domates atığından oluşan karışım.) numunesi oda sıcaklığından 800°C'ye kadar 10°C/dk ısıtma hızında 200 ml/dk azot gazı varlığında pirolize tabi tutulmuş ve elde edilen TGA eğrisi, DTG eğrisi ve piroliz basamaklarının tespiti için kullanılan eğriler sırasıyla Şekil 4.64, Şekil 4.65 ve Şekil 4.66'da verilmiştir.



Şekil 4. 64. B75D25 Numunesi İçin 10°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen TGA Eğrisi



Şekil 4. 65. B75D25 Numunesi İçin 10°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen DTG Eğrisi



Şekil 4. 66. B75D25 Numunesi İçin 10°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen TGA/DTG Eğrilerinden Piroliz Basamaklarının Tespiti

Şekil 4.66'daki eğim değişimleri ve pik maksimumları incelendiğinde B25D75 numunesi için dört farklı bölge tespit edilmiş ve bu bölgelerden en yüksek kütle kaybı hızına sahip olan bölgeler temel piroliz basamakları olarak, yani, 2. ve 3. piroliz bölgeleri olarak tanımlanmıştır. Bu bölgelerin başlangıç (Ti), bitiş (Tf) sıcaklıkları, maksimum kütle kaybı hızının gerçekleştiği sıcaklık (Tmax), maksimum kütle kaybı hızı (Wmax) ve bölgelerde gerçekleşen kütle kaybı gibi karakteristik özellikler Tablo 4.39'da verilmiştir.

Tablo 4. 39. B75D25 Numunesi İçin 10°C/Dk Isıtma Hızında Belirlenen Piroliz Basamakları Ve Bunların Karakteristik Özellikleri

Bölge	2	3
Ti	223	340
Tf	340	489
Tmax	315,2	456,9
Wmax (%/dak)	5,21	1,71
Kütle Kaybı %	40,98	20,27

B75D25 karışımının pirolizi, TG eğrisinde üç ana eğim değişikliği olduğu için dört farklı ana aşamada meydana gelmiştir. DTG eğrilerinde 300°C ve 470°C arasında iki devolatilizasyon zirvesi gözlenmiştir, bu da biyokütle malzemelerinin ana devolatilizasyon reaksiyonları için genel olarak gözlemlenen sıcaklık aralığına denk gelmektedir.

B75D25 karışımının pirolizinin ilk aşaması 223°C sıcaklığa kadar gerçekleşmiştir. Bu aşamada kaydedilen kütle kaybı % 8,640'dır. İlk aşamayı temsil eden DTG piki, DTG eğrisinin en solunda yer alan düşük piktir. İlk aşamadaki kütle kaybı esas olarak piroliz işlemi sırasında nemin uzaklaştırılmasına bağlanabilir. Bununla birlikte, nem giderimine ek olarak bazı düşük molekül ağırlıklı uçucu bileşenlerin giderimi de ilk aşamanın kütle kaybına dahil edilmelidir.

İkinci aşama 223°C ile 340°C arasında gözlemlenmiştir ve burada kütle kaybı oranı ilk aşamaya kıyasla oldukça yüksektir. İkinci aşamadaki yüksek kütle kaybı oranı, uçucuların B75D25 karışımından hızla uzaklaştırıldığı ana devolatilizasyon (uçusuzlaştırma) reaksiyonlarının başlamasından kaynaklanmıştır. Bu aşama bir devolatilizasyon aşamasıdır. İkinci aşamadaki kütle kaybının ~%40,98 olduğu gözlemlenmiştir. Bu aşama, 315, 244°C'de maksimum olan DTG piki ile temsil edilmiş ve bu aşamadaki en yüksek kütle kaybı hızı %5,211/dk olarak belirlenmiştir. Bu aşamadaki kütle kaybı esas olarak B75D25 karışımının en düşük termal kararlılığa sahip organik bileşeninin bozunmasından kaynaklanmıştır. Bu bileşen hemiselülozdur ve hemiselülozun 210°C ile 325°C arasında bozunduğu bilinmektedir [58]. İkinci aşamanın sıcaklık aralığı yukarıda belirtilen sıcaklık aralığı ile örtüştüğünden, ikinci aşamadaki kütle kaybı esas olarak hemiselülozun termal ayrışmasına bağlanabilir.

Üçüncü aşamanın sıcaklık aralığı termal eğrilerden 340-489°C olarak okunmuş ve burada ~%20,27'lik bir kütle kaybı gerçekleşmiştir. Bu aşama başka bir devolatilizasyon aşaması olarak tanımlanabilir. Bu aşama, 456,877 °C'de maksimum olan DTG piki ile temsil edilmiş ve bu aşamadaki en yüksek kütle kaybı hızı %1,711/dk olarak belirlenmiştir.

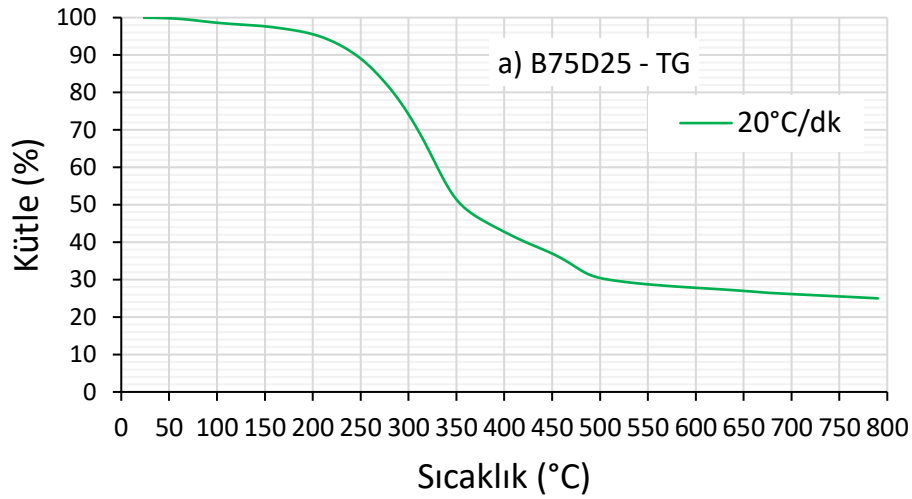
Üçüncü aşamadaki kütle kaybı, ağırlıklı olarak termal kararlılığı hemiselülozdan daha yüksek olan bir bileşenin termal bozunmasına bağlanabilir. Selüloz bu özelliğe sahiptir ve 310°C ile 400°C arasında bozunur [58]. Üçüncü aşamadaki kütle kaybı, üçüncü aşamanın sıcaklık aralığı selülozun bilinen termal bozunma aralığı ile büyük ölçüde örtüştüğü için esas olarak selülozun termal bozunması ile ilişkilendirilmiştir.

489°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda önemli ölçüde düşük kütle kaybı oranları, devolatilizasyon reaksiyonlarının sona erdiğini ve yeni bir aşamanın, yani dördüncü aşamanın başladığını göstermiştir. Dördüncü aşama, ~%7,238'lik bir kütle kaybıyla 800°C'lik son sıcaklığa kadar

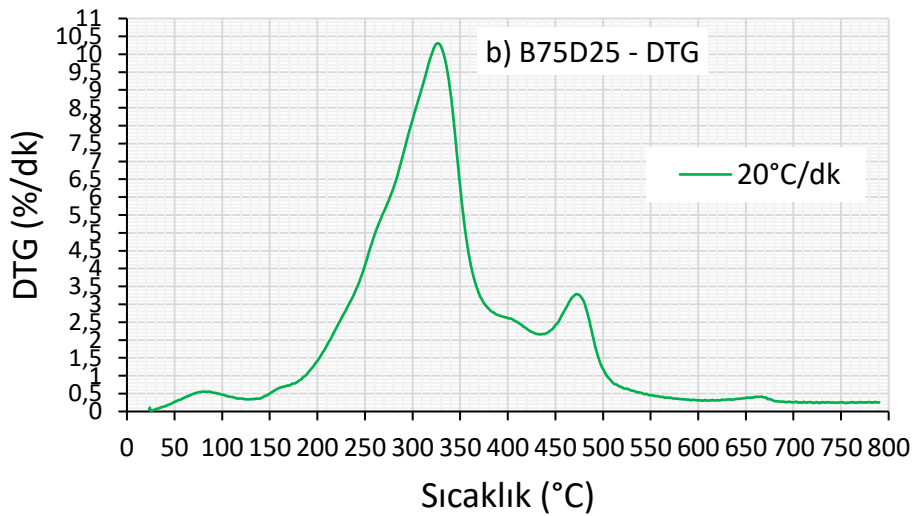
devam etmiştir. Bu aşama yüksek ısı kararlılığı olan ve bir kuyruğa benzer şekilde düşük hızlarda bozulan lignin içeriğine bağlanabilir [58]. Tüm piroliz sürecinin toplam kütle kaybı ve piroliz sürecinin sonundaki kalıntı miktarı sırasıyla %77,127 ve %22,873'dir.

4.10.3. 20°C/dk ısıtma hızı için

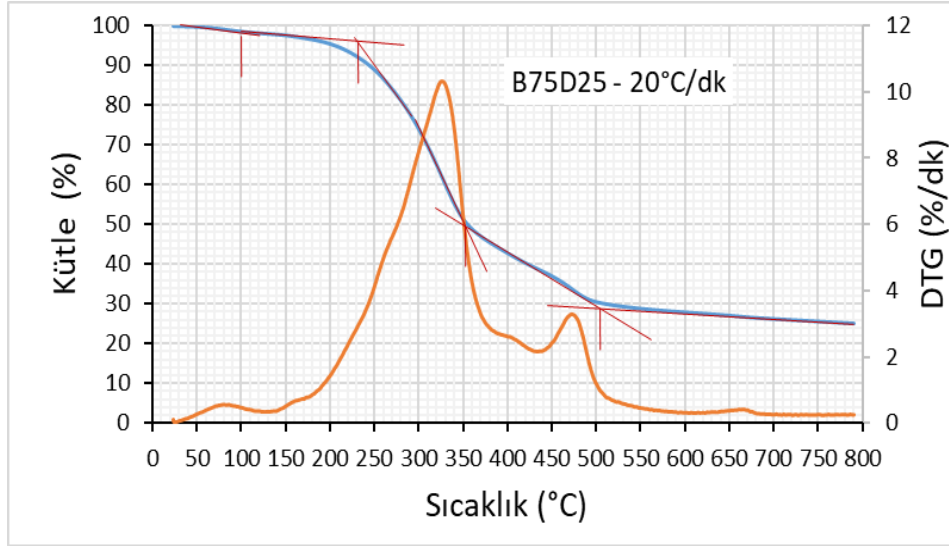
B75D25 (%75 ağ. Bezelye kabuğu ve %25 ağ. Domates atığından oluşan karışım.) numunesi oda sıcaklığından 800°C'ye kadar 20°C/dk ısıtma hızında 200 ml/dk azot gazı varlığında pirolize tabi tutulmuş ve elde edilen TGA eğrisi, DTG eğrisi ve piroliz basamaklarının tespiti için kullanılan eğriler sırasıyla Şekil 4.67, Şekil 4.68 ve Şekil 4.69'da verilmiştir.



Şekil 4. 67. B75D25 Numunesi İçin 20°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen TGA Eğrisi



Şekil 4. 68. B75D25 Numunesi İçin 20°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen DTG Eğrisi



Şekil 4. 69. B75D25 Numunesi İçin 20°C/Dk Isıtma Hızında Elde Edilen TGA/DTG Eğrilerinden Piroliz Basamaklarının Tespiti

Şekil 4.69'daki eğim değişimleri ve pik maksimumları incelendiğinde B25D75 numunesi için dört farklı bölge tespit edilmiş ve bu bölgelerden en yüksek kütle kaybı hızına sahip olan bölgeler temel piroliz basamakları olarak, yani, 2. ve 3. piroliz bölgeleri olarak tanımlanmıştır. Bu bölgelerin başlangıç (Ti), bitiş (Tf) sıcaklıkları, maksimum kütle kaybı hızının gerçekleştiği sıcaklık (Tmax), maksimum kütle kaybı hızı (Wmax) ve bölgelerde gerçekleşen kütle kaybı gibi karakteristik özellikler Tablo 4.40'da verilmiştir.

Tablo 4. 40. B75D25 Numunesi İçin 20°C/Dk Isıtma Hızında Belirlenen Piroliz Basamakları Ve Bunların Karakteristik Özellikleri

Bölge	2	3
Ti	231	351,1
Tf	351	504
Tmax	326	472,4
Wmax (%/dak)	10,3	3,29
Kütle Kaybı %	41,16	20,91

B75D25 karışımının pirolizi, TG eğrisinde üç ana eğim değişikliği olduğu için dört farklı ana aşamada meydana gelmiştir. DTG eğrilerinde 300 ve 470°C arasında iki devolatilizasyon zirvesi gözlenmiştir, bu da biyokütle malzemelerinin ana devolatilizasyon reaksiyonları için genel olarak gözlemlenen sıcaklık aralığına denk gelmektedir.

B75D25karışımının pirolizinin ilk aşaması 231°C sıcaklığa kadar gerçekleşmiştir. Bu aşamada kaydedilen kütle kaybı % 7,713'dür. İlk aşamayı temsil eden DTG piki, DTG eğrisinin en solunda yer alan düşük piktir. İlk aşamadaki kütle kaybı esas olarak piroliz işlemi sırasında nemin uzaklaştırılmasına bağlanabilir. Bununla birlikte, nem giderimine ek olarak bazı düşük molekül ağırlıklı uçucu bileşenlerin giderimi de ilk aşamanın kütle kaybına dahil edilmelidir.

İkinci aşama 231°C ile 351°C arasında gözlemlenmiştir ve burada kütle kaybı oranı ilk aşamaya kıyasla oldukça yüksektir. İkinci aşamadaki yüksek kütle kaybı oranı, uçucuların B75D25 karışımından hızla uzaklaştırıldığı ana devolatilizasyon (uçusuzlaştırma) reaksiyonlarının başlamasından kaynaklanmıştır. Bu aşama bir devolatilizasyon aşamasıdır. İkinci aşamadaki kütle kaybının ~%41,16 olduğu gözlemlenmiştir. Bu aşama, 326,025°C'de maksimum olan DTG piki ile temsil edilmiş ve bu aşamadaki en yüksek kütle kaybı hızı %10,3049/dk olarak belirlenmiştir. Bu aşamadaki kütle kaybı esas olarak B75D25 karışımının en düşük termal kararlılığa sahip organik bileşeninin bozunmasından kaynaklanmıştır. Bu bileşen hemiselülozdur ve hemiselülozun 210°C ile 325°C arasında bozunduğu bilinmektedir [58]. İkinci aşamanın sıcaklık aralığı yukarıda belirtilen sıcaklık aralığı ile örtüştüğünden, ikinci aşamadaki kütle kaybı esas olarak hemiselülozun termal ayrışmasına bağlanabilir.

Üçüncü aşamanın sıcaklık aralığı termal eğrilerde 351-504°C olarak okunmuş ve burada ~%20,91 bir kütle kaybı gerçekleşmiştir. Bu aşama başka bir devolatilizasyon aşaması olarak tanımlanabilir. Bu aşama, 472,369°C'de maksimum olan DTG piki ile temsil edilmiş ve bu aşamadaki en yüksek kütle kaybı hızı %3,286/dk olarak belirlenmiştir.

Üçüncü aşamadaki kütle kaybı, ağırlıklı olarak termal kararlılığı hemiselülozdan daha yüksek olan bir bileşenin termal bozunmasına bağlanabilir. Selüloz bu özelliğe sahiptir ve 310°C ile 400°C arasında bozunur [58]. Üçüncü aşamadaki kütle kaybı, üçüncü aşamanın sıcaklık aralığı selülozun bilinen termal bozunma aralığı ile büyük ölçüde örtüştüğü için esas olarak selülozun termal bozunması ile ilişkilendirilmiştir.

504°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda önemli ölçüde düşük kütle kaybı oranları, devolatilizasyon reaksiyonlarının sona erdiğini ve yeni bir aşamanın, yani dördüncü aşamanın başladığını göstermiştir. Dördüncü aşama, ~%5,215'lik bir kütle kaybıyla

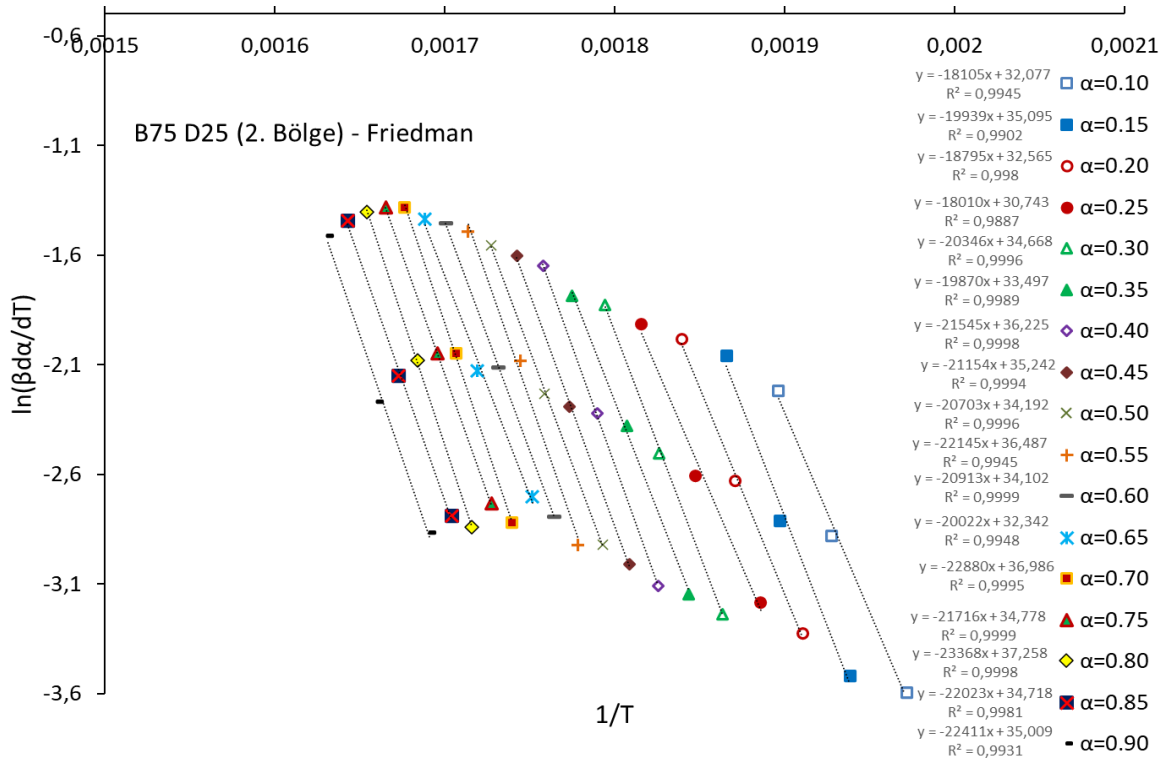
800°C'lik son sıcaklığa kadar devam etmiştir. Bu aşama yüksek ısı kararlılığı olan ve bir kuyruğa benzer şekilde düşük hızlarda bozulan lignin içeriğine bağlanabilir [58]. Tüm piroliz sürecinin toplam kütle kaybı ve piroliz sürecinin sonundaki kalıntı miktarı sırasıyla %74,998 ve %25,002'dir.

4.11. Bezelye Kabuğu-Domates Atığı (%75-%25 ağ.) (B75D25) Karışımının Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması

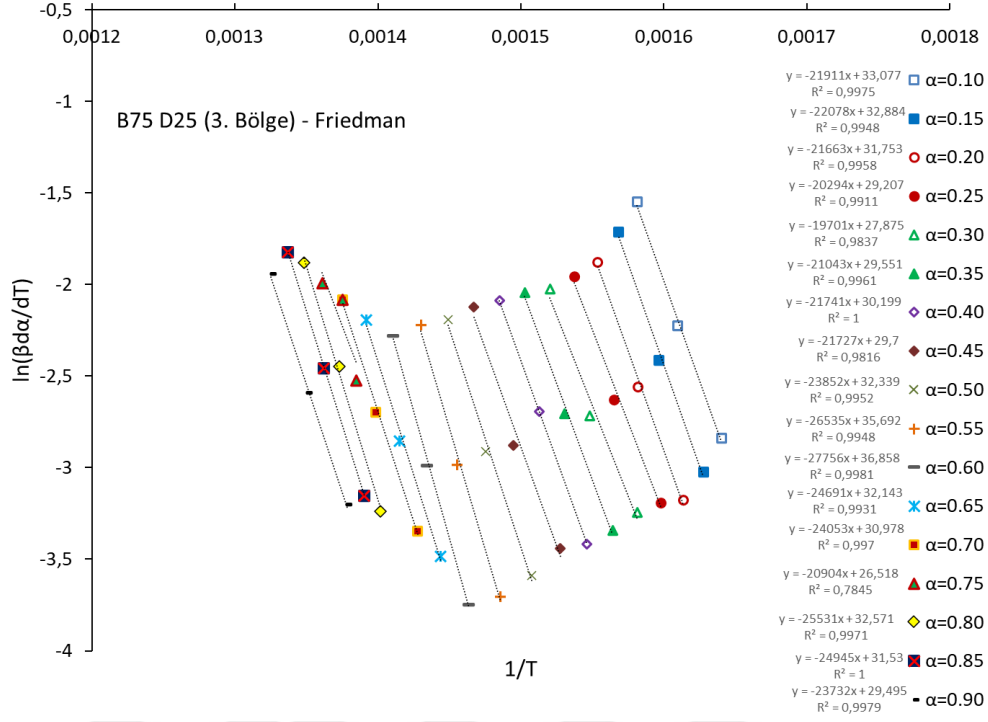
Aktivasyon enerjisinin hesaplanması için gerekli olan karakteristik özellikler Tablo 4.38, 4.39 ve Tablo 4.40'da verilmiştir. Model içermeyen kinetik yöntemlerden Friedman, Starink ve FWO yöntemleri kullanılmıştır.

4.11.1. Friedman yöntemi

Friedman yöntemi kullanarak aktivasyon enerjilerini tespit etmek için $\ln(\beta d\alpha/dT)$ - $1/T$ grafikleri Tablo 4.38, 4.39 ve Tablo 4.40'daki değerler yardımıyla çizilmiştir. Şekil 4.70 ve Şekil 4.71'de aktif piroliz basamaklarının Friedman yöntemi için $\ln(\beta d\alpha/dT)$ - $1/T$ grafikleri verilmiştir.



Şekil 4. 70. Friedman Yöntemi Kullanılarak B75D25 Karışım Oranı İçin Aktif Piroliz Basamaklarında Elde Edilen 2. Bölge $\ln(\beta d\alpha/dT)$ - $1/T$ Grafikleri



Şekil 4. 71. Friedman Yöntemi Kullanılarak B75D25 Karışım Oranı İçin Aktif Piroliz Basamaklarında Elde Edilen 3. Bölge $\ln(\beta d\alpha/dT)$ - $1/T$ Grafikleri

Şekil 4.70 ve Şekil 4.71 'deki grafiklerden yola çıkarak dönüşüm değerlerine karşılık gelen doğrusal regresyon eşitlikleri, bu eşitliklerdeki korelasyon katsayıları (R^2) ve E_a değerleri 0,1 ile 0,9 arası 0,05'lik artışlarla değişen dönüşüm oranlarında Tablo 4.41 ve Tablo 4.42'de verilmiştir.

Tablo 4. 41. Friedman Yöntemi Kullanılarak B75D25 Numunesinin 2. Bölge Aktif Piroliz Basamağında Her Bir Dönüşüm Oranı İçin Elde Edilen Doğrusal Regresyon Eşitlikleri, Korelasyon Katsayıları (R²) ve Ea Değerleri

B75 D25	FRIEDMAN	2. BÖLGE	
α	Sütun1	Sütun2	Sütun3
10	$y = -18105x + 32,077$	$R^2 = 0,9945$	151
15	$y = -19939x + 35,095$	$R^2 = 0,9902$	166
20	$y = -18795x + 32,565$	$R^2 = 0,998$	156
25	$y = -18010x + 30,743$	$R^2 = 0,9887$	150
30	$y = -20346x + 34,668$	$R^2 = 0,9996$	169
35	$y = -19870x + 33,497$	$R^2 = 0,9989$	165
40	$y = -21545x + 36,225$	$R^2 = 0,9998$	179
45	$y = -21154x + 35,242$	$R^2 = 0,9994$	176
50	$y = -20703x + 34,192$	$R^2 = 0,9996$	172
55	$y = -22145x + 36,487$	$R^2 = 0,9945$	184
60	$y = -20913x + 34,102$	$R^2 = 0,9999$	174
65	$y = -20022x + 32,342$	$R^2 = 0,9948$	166
70	$y = -22880x + 36,986$	$R^2 = 0,9995$	190
75	$y = -21716x + 34,778$	$R^2 = 0,9999$	181
80	$y = -23368x + 37,258$	$R^2 = 0,9998$	194
85	$y = -22023x + 34,718$	$R^2 = 0,9981$	183
90	$y = -22411x + 35,009$	$R^2 = 0,9931$	186
ORTALAMA			173

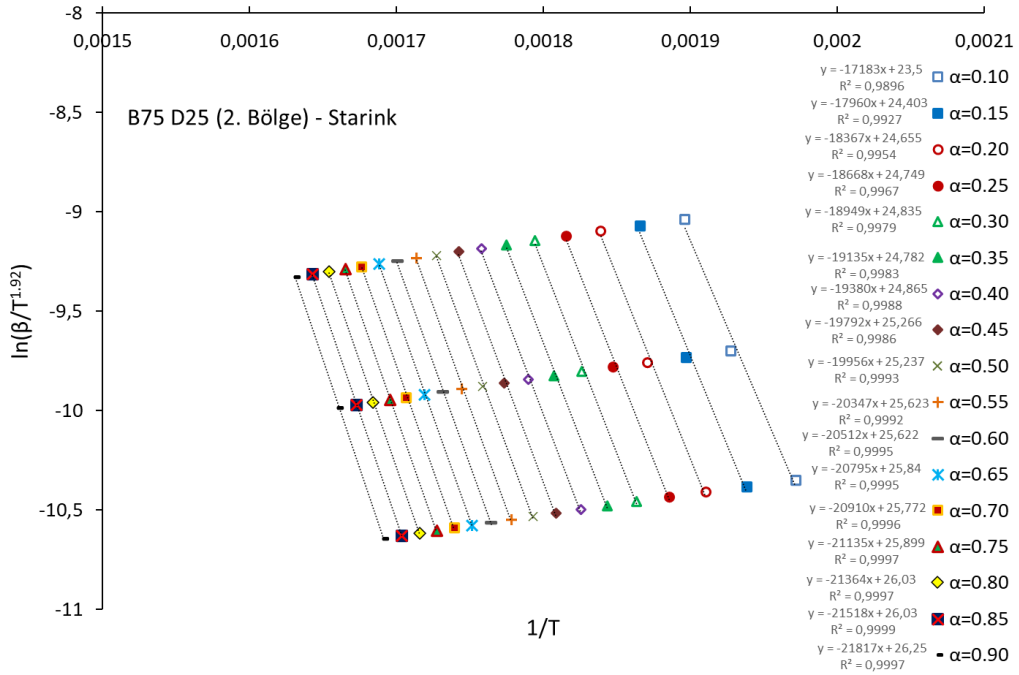
Tablo 4. 42. Friedman Yöntemi Kullanılarak B75D25 Numunesinin 3. Bölge Aktif Piroliz Basamağında Her Bir Dönüşüm Oranı İçin Elde Edilen Doğrusal Regresyon Eşitlikleri, Korelasyon Katsayıları (R²) ve Ea Değerleri

B75 D25	FRIEDMAN	3. BÖLGE	
α	Sütun1	Sütun2	Sütun3
10	$y = -21911x + 33,077$	$R^2 = 0,9975$	182
15	$y = -22078x + 32,884$	$R^2 = 0,9948$	184
20	$y = -21663x + 31,753$	$R^2 = 0,9958$	180
25	$y = -20294x + 29,207$	$R^2 = 0,9911$	169
30	$y = -19701x + 27,875$	$R^2 = 0,9837$	164
35	$y = -21043x + 29,551$	$R^2 = 0,9961$	175
40	$y = -21741x + 30,199$	$R^2 = 1$	181
45	$y = -21727x + 29,7$	$R^2 = 0,9816$	181
50	$y = -23852x + 32,339$	$R^2 = 0,9952$	198
55	$y = -26535x + 35,692$	$R^2 = 0,9948$	221
60	$y = -27756x + 36,858$	$R^2 = 0,9981$	231
65	$y = -24691x + 32,143$	$R^2 = 0,9931$	205
70	$y = -24053x + 30,978$	$R^2 = 0,997$	200
75	$y = -20904x + 26,518$	$R^2 = 0,7845$	174
80	$y = -25531x + 32,571$	$R^2 = 0,9971$	212
85	$y = -24945x + 31,53$	$R^2 = 1$	207
90	$y = -23732x + 29,495$	$R^2 = 0,9979$	197
ORTALAMA			192

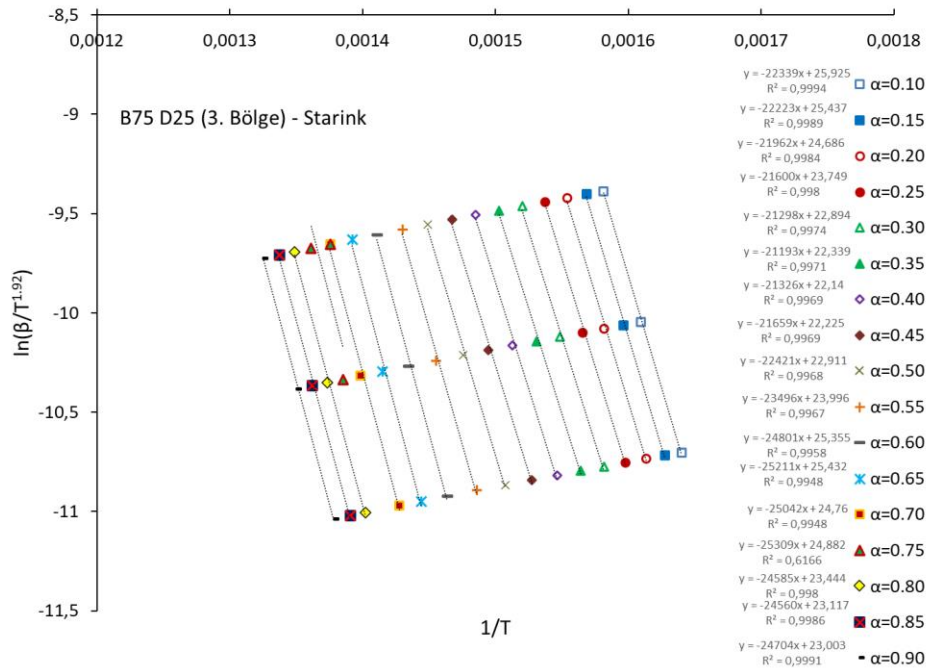
B75D25 karışım numunelerinin ortalama aktivasyon enerjilerinin, Tablo 4.41 ve Tablo 4.42’de sırasıyla, 173 ve 192 kJ/mol olduğu görülmektedir.

4.11.2. Starink yöntemi

$1/T-\ln(\beta/T^{1,92})$ grafiği Tablo 4.38, 4.39 ve Tablo 4.40’daki değerler yardımıyla çizilmiştir. Starink yöntemi için Şekil 4.72, 4.73’de aktif piroliz basamaklarının $1/T-\ln(\beta/T^{1,92})$ grafikleri verilmiştir.



Şekil 4. 72. Starink Yöntemi Kullanılarak B75 D25 Karışım Oranı İçin Aktif Piroliz Basamaklarında Elde Edilen 2. Bölge $1/T-\ln(\beta/T^{1.92})$ Grafikleri



Şekil 4. 73. Starink Yöntemi Kullanılarak B75 D25 Karışım Oranı İçin Aktif Piroliz Basamaklarında Elde Edilen 3. Bölge $1/T-\ln(\beta/T^{1.92})$ Grafikleri

Şekil 4.72, 4.73'deki grafiklerden yola çıkarak dönüşüm değerlerine karşılık gelen doğrusal regresyon eşitlikleri, bu eşitliklerdeki korelasyon katsayıları (R^2) ve E_a değerleri 0,1 ile 0,9 arası 0,05'lik artışlarla değişen dönüşüm oranlarında Tablo 4.43, 4.44'de verilmiştir.

Tablo 4. 43. Starink Yöntemi Kullanılarak B75 D25 Numunesinin 2. Bölge Aktif Piroliz Basamağında Her Bir Dönüşüm Oranı İçin Elde Edilen Doğrusal Regresyon Eşitlikleri, Korelasyon Katsayıları (R^2) ve Ea Değerleri

B75 D25	STARINK	2. BÖLGE	
α	Sütun1	Sütun2	Sütun3
10	$y = -17183x + 23,5$	$R^2 = 0,9896$	143
15	$y = -17960x + 24,403$	$R^2 = 0,9927$	149
20	$y = -18367x + 24,655$	$R^2 = 0,9954$	153
25	$y = -18668x + 24,749$	$R^2 = 0,9967$	155
30	$y = -18949x + 24,835$	$R^2 = 0,9979$	157
35	$y = -19135x + 24,782$	$R^2 = 0,9983$	159
40	$y = -19380x + 24,865$	$R^2 = 0,9988$	161
45	$y = -19792x + 25,266$	$R^2 = 0,9986$	164
50	$y = -19956x + 25,237$	$R^2 = 0,9993$	166
55	$y = -20347x + 25,623$	$R^2 = 0,9992$	169
60	$y = -20512x + 25,622$	$R^2 = 0,9995$	170
65	$y = -20795x + 25,84$	$R^2 = 0,9995$	173
70	$y = -20910x + 25,772$	$R^2 = 0,9996$	174
75	$y = -21135x + 25,899$	$R^2 = 0,9997$	176
80	$y = -21364x + 26,03$	$R^2 = 0,9997$	177
85	$y = -21518x + 26,03$	$R^2 = 0,9999$	179
90	$y = -21817x + 26,25$	$R^2 = 0,9997$	181
ORTALAMA			165

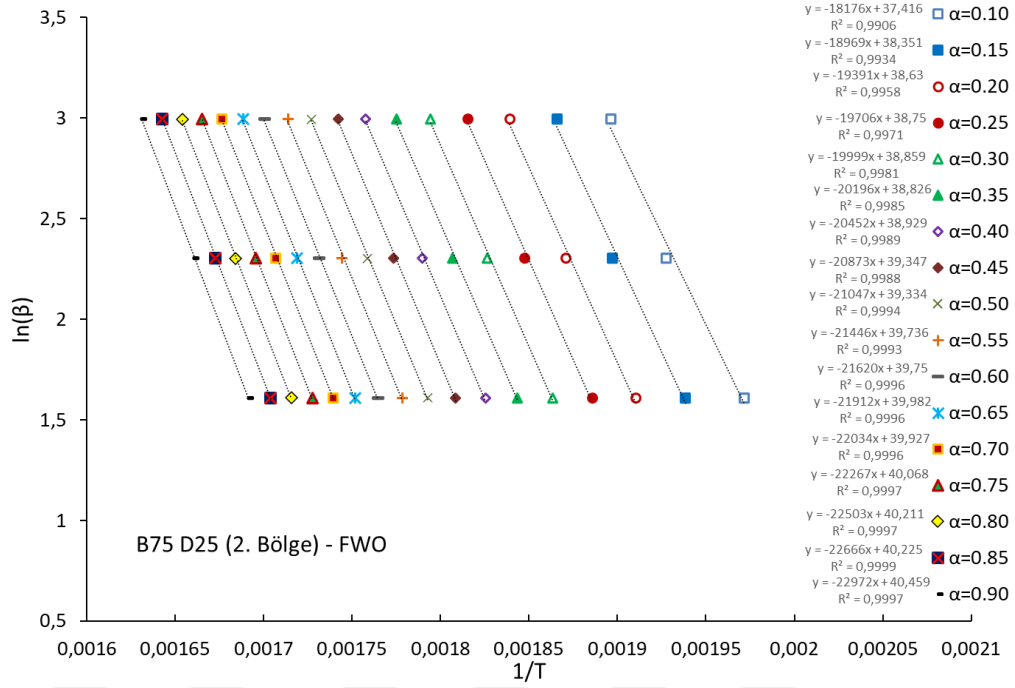
Tablo 4. 44. Starink Yöntemi Kullanılarak B75 D25 Numunesinin 3. Bölge Aktif Piroliz Basamağında Her Bir Dönüşüm Oranı İçin Elde Edilen Doğrusal Regresyon Eşitlikleri, Korelasyon Katsayıları (R^2) ve Ea Değerleri

B75 D25	STARINK	3. BÖLGE	
α	Sütun1	Sütun2	Sütun3
10	$y = -22339x + 25,925$	$R^2 = 0,9994$	186
15	$y = -22223x + 25,437$	$R^2 = 0,9989$	185
20	$y = -21962x + 24,686$	$R^2 = 0,9984$	182
25	$y = -21600x + 23,749$	$R^2 = 0,998$	179
30	$y = -21298x + 22,894$	$R^2 = 0,9974$	177
35	$y = -21193x + 22,339$	$R^2 = 0,9971$	176
40	$y = -21326x + 22,14$	$R^2 = 0,9969$	177
45	$y = -21659x + 22,225$	$R^2 = 0,9969$	180
50	$y = -22421x + 22,911$	$R^2 = 0,9968$	186
55	$y = -23496x + 23,996$	$R^2 = 0,9967$	195
60	$y = -24801x + 25,355$	$R^2 = 0,9958$	206
65	$y = -25211x + 25,432$	$R^2 = 0,9948$	209
70	$y = -25042x + 24,76$	$R^2 = 0,9948$	208
75	$y = -25309x + 24,882$	$R^2 = 0,6166$	210
80	$y = -24585x + 23,444$	$R^2 = 0,998$	204
85	$y = -24560x + 23,117$	$R^2 = 0,9986$	204
90	$y = -24704x + 23,003$	$R^2 = 0,9991$	205
ORTALAMA			192

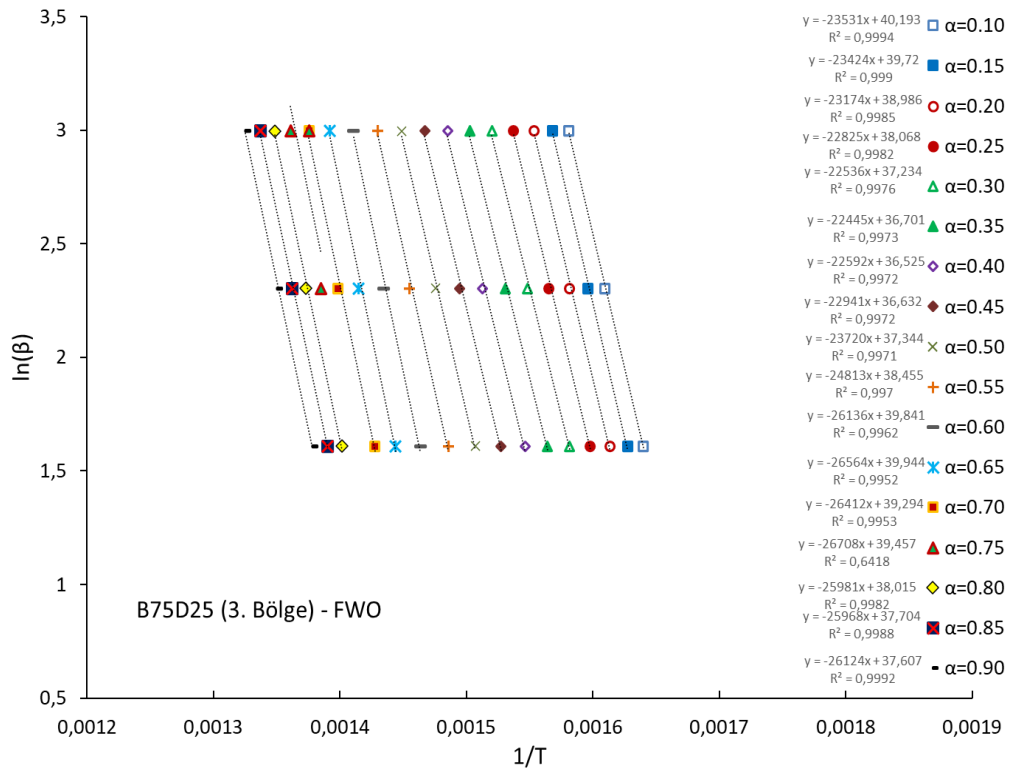
B75D25 karışım numunelerinin ortalama aktivasyon enerjilerinin, Tablo 4.43 ve Tablo 4.44’de sırasıyla, 165 ve 192 kJ/mol olduğu görülmektedir.

4.11.3. FWO yöntemi

FWO yöntemi kullanarak aktivasyon enerjilerini tespit etmek için $1/T - \ln\beta$ grafiği Tablo 4.38, 4.39 ve Tablo 4.40’daki değerler kullanılarak çizilmiştir. FWO yöntemi için Şekil 4.74, 4.75’de aktif piroliz basamaklarının $1/T - \ln\beta$ grafikleri verilmiştir.



Şekil 4. 74. FWO Yöntemi Kullanılarak B75D25 Karışım Oranı İçin Aktif Piroлиз Basamaklarında Elde Edilen 2. Bölge 1/T-Inβ Grafikleri



Şekil 4. 75. FWO Yöntemi Kullanılarak B75 D25 Karışım Oranı İçin Aktif Piroлиз Basamaklarında Elde Edilen 3. Bölge 1/T-Inβ Grafikleri

Şekil 4.74 ve Şekil 4.75’deki grafiklerden yola çıkarak dönüşüm değerlerine karşılık gelen doğrusal regresyon eşitlikleri, bu eşitliklerdeki korelasyon katsayıları (R^2) ve E_a değerleri 0,1 ile 0,9 arası 0,05’lik artışlarla değişen dönüşüm oranlarında Tablo 4.45 ve Tablo 4.46’da verilmiştir.

Tablo 4. 45. FWO Yöntemi Kullanılarak B75 D25 Numunesinin 2. Bölge Aktif Piroliz Basamağında Her Bir Dönüşüm Oranı İçin Elde Edilen Doğrusal Regresyon Eşitlikleri, Korelasyon Katsayıları (R^2) ve E_a Değerleri

B75 D25	FWO	2. BÖLGE	
α	Sütun1	Sütun2	Sütun3
10	$y = -18176x + 37,416$	$R^2 = 0,9906$	144
15	$y = -18969x + 38,351$	$R^2 = 0,9934$	150
20	$y = -19391x + 38,63$	$R^2 = 0,9958$	153
25	$y = -19706x + 38,75$	$R^2 = 0,9971$	156
30	$y = -19999x + 38,859$	$R^2 = 0,9981$	158
35	$y = -20196x + 38,826$	$R^2 = 0,9985$	160
40	$y = -20452x + 38,929$	$R^2 = 0,9989$	162
45	$y = -20873x + 39,347$	$R^2 = 0,9988$	165
50	$y = -21047x + 39,334$	$R^2 = 0,9994$	166
55	$y = -21446x + 39,736$	$R^2 = 0,9993$	169
60	$y = -21620x + 39,75$	$R^2 = 0,9996$	171
65	$y = -21912x + 39,982$	$R^2 = 0,9996$	173
70	$y = -22034x + 39,927$	$R^2 = 0,9996$	174
75	$y = -22267x + 40,068$	$R^2 = 0,9997$	176
80	$y = -22503x + 40,211$	$R^2 = 0,9997$	178
85	$y = -22666x + 40,225$	$R^2 = 0,9999$	179
90	$y = -22972x + 40,459$	$R^2 = 0,9997$	182
ORTALAMA			166

Tablo 4. 46. FWO Yöntemi Kullanılarak B75 D25 Numunesinin 3. Bölge Aktif Piroliz Basamağında Her Bir Dönüşüm Oranı İçin Elde Edilen Doğrusal Regresyon Eşitlikleri, Korelasyon Katsayıları (R^2) ve Ea Değerleri

B75 D25	FWO	3. BÖLGE	
α	Sütun1	Sütun2	Sütun3
10	$y = -23531x + 40,193$	$R^2 = 0,9994$	186
15	$y = -23424x + 39,72$	$R^2 = 0,999$	185
20	$y = -23174x + 38,986$	$R^2 = 0,9985$	183
25	$y = -22825x + 38,068$	$R^2 = 0,9982$	180
30	$y = -22536x + 37,234$	$R^2 = 0,9976$	178
35	$y = -22445x + 36,701$	$R^2 = 0,9973$	177
40	$y = -22592x + 36,525$	$R^2 = 0,9972$	179
45	$y = -22941x + 36,632$	$R^2 = 0,9972$	181
50	$y = -23720x + 37,344$	$R^2 = 0,9971$	187
55	$y = -24813x + 38,455$	$R^2 = 0,997$	196
60	$y = -26136x + 39,841$	$R^2 = 0,9962$	207
65	$y = -26564x + 39,944$	$R^2 = 0,9952$	210
70	$y = -26412x + 39,294$	$R^2 = 0,9953$	209
75	$y = -26708x + 39,457$	$R^2 = 0,6418$	211
80	$y = -25981x + 38,015$	$R^2 = 0,9982$	205
85	$y = -25968x + 37,704$	$R^2 = 0,9988$	205
90	$y = -26124x + 37,607$	$R^2 = 0,9992$	206
ORTALAMA			193

B75D25 numunelerinin ortalama aktivasyon enerjilerinin, Tablo 4.45 ve Tablo 4.46'da sırasıyla, 166 ve 193 kJ/mol olduğu görülmektedir.

Friedman, Starink ve FWO kinetik modelleriyle elde edilen aktivasyon enerjilerinin birbirine yakın olması, üç yöntemin aktivasyon enerjilerinin birbiriyle uyumlu sonuçlar verdiğini göstermektedir.

4.12. Aktivasyon Enerjilerine Etki Eden Etmenler

Friedman, Starink ve FWO kinetik modelleriyle elde edilen aktivasyon enerjilerinin birbirine yakın olması, üç yöntemin aktivasyon enerjilerinin birbiriyle uyumlu sonuçlar verdiğini göstermektedir.

Starink yöntemi ikinci bölge için aktivasyon enerjileri B100, B75D25, B50D50, B75D25 ve D100 için sırasıyla; 159; 174; 169; 165; 154 kJ/mol olduğu görülmüştür. Starink yöntemi üçüncü bölge için aktivasyon enerjileri B100, B75D25, B50D50, B75D25 ve D100 için sırasıyla ;187; 210; 239; 192; 180 kJ/mol olduğu görülmüştür.

FWO yöntemi ikinci bölge için aktivasyon enerjileri B100, B75D25, B50D50, B75D25 ve D100 için sırasıyla; 160, 172; 169; 166; 150 kJ/mol olduğu görülmüştür. FWO yöntemi üçüncü bölge için aktivasyon enerjileri B100, B75D25, B50D50, B75D25 ve D100 için sırasıyla; 188; 212; 238; 193; 181 kJ/mol olduğu görülmüştür.

Friedman yöntemi ikinci bölge için aktivasyon enerjileri B100, B75D25, B50D50, B75D25 ve D100 için sırasıyla; 164; 180; 180; 173; 164 kJ/mol olduğu görülmüştür. Friedman yöntemi üçüncü bölge için aktivasyon enerjileri B100, B75D25, B50D50, B75D25 ve D100 için sırasıyla; 195; 213; 235; 192; 187 kJ/mol olduğu görülmüştür

Starink ve FWO yöntemi Friedman yöntemine kıyasla birbirine daha yakın sonuçlar vermiştir. Friedman, FWO ve Starink yöntemlerinde kopyoliz için en düşük aktivasyon enerjisi ikinci bölgede, B75D25 karışımı ve 165-173 kJ/mol aralığıdır. Friedman, FWO ve Starink yöntemlerinde en düşük aktivasyon enerjisi üçüncü bölgede, B75D25 karışımı ve 192-193 kJ/mol aralığıdır.

Friedman, FWO ve Starink yöntemlerinde en düşük aktivasyon enerjisi üçüncü bölgede, B75D25 karışımı ve 192-193 kJ/mol aralığıdır.

Üçüncü bölgede aktivasyon enerji değerleri kinci bölge aktivasyon enerji değerlerine göre her bir karışımındaki üç yöntem için de yüksektir.

4.13. Isıtma Hızının ve Karışım Oranlarının Etkileri

Bezelye kabukları ve domates atıklarının ayrı ayrı ve B75D25-B50D50-B25D75 oranlarında karıştırılmasıyla elde edilen numuneler kullanılarak, aktif piroliz bölgelerinde, piroliz başlangıç ve bitiş sıcaklıkları, maksimum kütle kayıpları, maksimum kütle kaybı hızları ve bu hızlarda bulunan maksimum sıcaklıklar belirlenerek ısıtma hızının piroliz karakteristiklerine etkisi incelenmiştir.

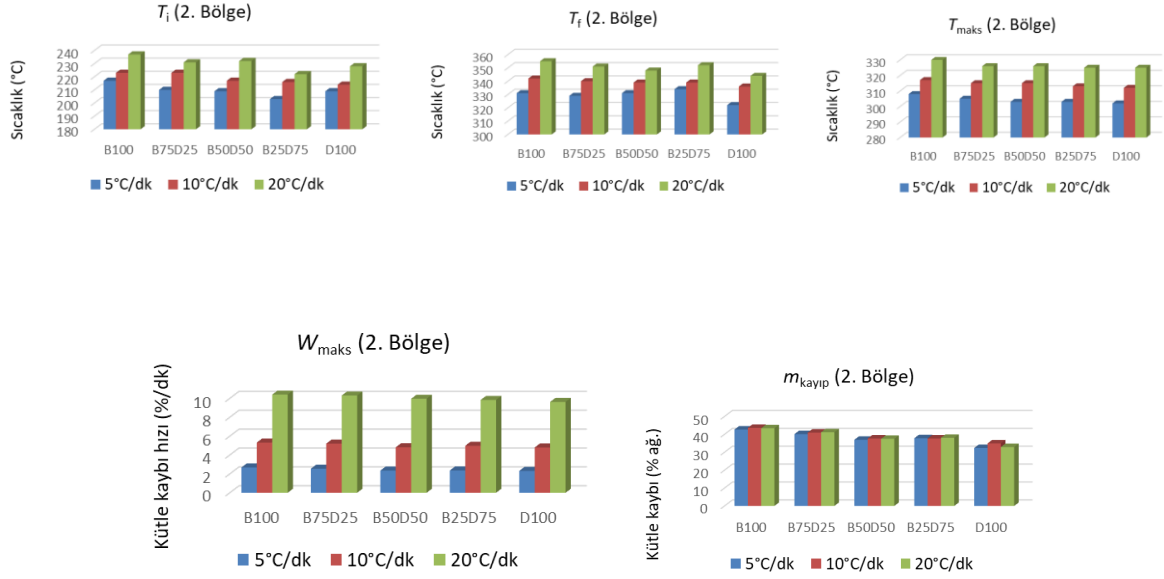
Kinetik parametrelerin hesabı aktif piroliz basamaklarında (2. ve 3. basamaklar) gerçekleştirileceğinden, bu bölgelerin karakteristik özellikleri olan başlangıç sıcaklığı (T_i), bitiş sıcaklığı (T_f), maksimum kütle kaybı hızı (W_{max}) ve maksimum kütle kaybı hızının

gerçekleştiği sıcaklık (Tmax) değerleri çalışılan tüm ısıtma hızlarında (5, 10, 20°C/dk) ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.47’de verilmiştir.

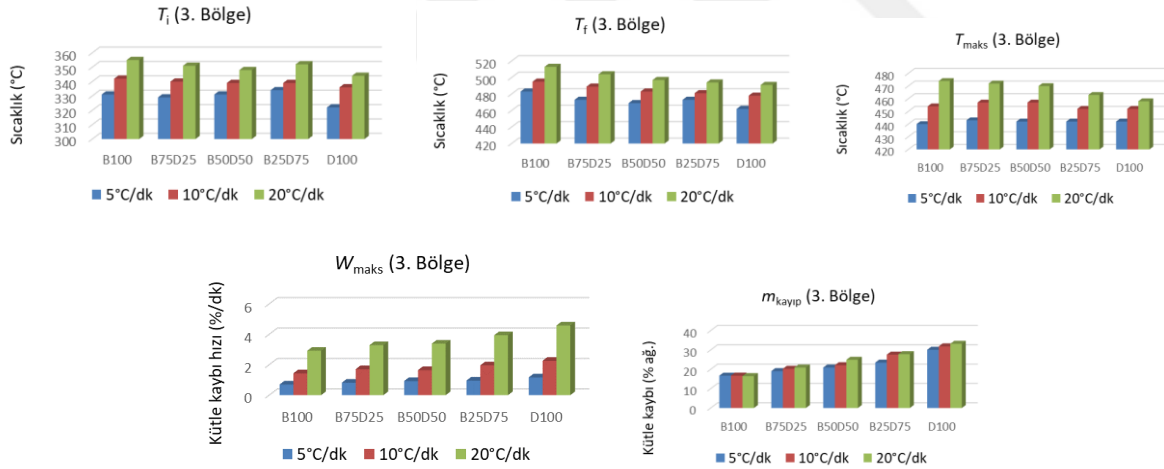
Tablo 4. 47. Karışım Numunesinin Aktif Piroliz Basamağında Üç Isıtma Hızı İçin Karakteristik Özellikleri

	Isıtma Hızı (°C/dk)	5		10		20	
	Bölge	2	3	2	3	2	3
B25D75	Ti	203	334	216	339	222	352
	Tf	334	473	339	481	352	494
	Tmax	302,7	442,4	312,8	452,2	325,3	462,9
	Wmax (%/dak)	2,363	0,96	4,98	1,96	9,82	3,94
	Kütle Kaybı %	37,82	23,46	37,67	27,56	38,05	27,8
B50D50	Ti	209	331	217	339	232	348
	Tf	331	469	339	483	348	497
	Tmax	302,8	442,3	314,74	456,81	325,7	469,6
	Wmax (%/dak)	2,35	0,93	4,82	1,65	9,96	3,39
	Kütle Kaybı %	36,95	20,92	37,67	22,11	37,5	24,9
B75D25	Ti	210	329	223	340	231	351,1
	Tf	329	473	340	489	351	504
	Tmax	304,9	443,1	315,2	456,9	326	472,4
	Wmax (%/dak)	2,6	0,82	5,21	1,71	10,3	3,29
	Kütle Kaybı %	40,12	19,07	40,98	20,27	41,16	20,91

Isıtma hızının artırılması, her iki devolatilizasyon aşamasında da Ti (başlangıç sıcaklığı), Tf (son sıcaklık) ve Tmax (maksimum kütle kaybı oranının gerçekleştiği sıcaklık) değerlerinde artışa neden olmuştur.



Şekil 4. 76. Bezelye Ve Domates Numunelerinin Farklı Oranlardaki Karışım Numunelerinin 2.Bölge İçin Karakteristik Sıcaklıklarının Ve Kütle Kayıpları İle Kütle Kaybı Hızlarının Değişimi



Şekil 4. 77. Bezelye Ve Domates Numunelerinin Farklı Oranlardaki Karışım Numunelerinin 3.Bölge İçin Karakteristik Sıcaklıklarının Ve Kütle Kayıpları İle Kütle Kaybı Hızlarının Değişimi

Şekil 4.76 ve 4.77 incelendiğinde ikinci ve üçüncü aktif piroliz basamaklarında çalışılan tüm karışım oranlarında ısıtma hızının artması ile piroliz bölgesinin başlangıç sıcaklığı (T_i), piroliz bölgesinin bitiş sıcaklığı (T_f), maksimum bozunma hızının gözlemlendiği sıcaklık (T_{maks}) belirgin bir biçimde artış göstermiştir. Isıtma hızı artırıldığında, karışım partiküllerinin yüzeyi daha hızlı ısınır. Ancak, ısıl iletkenlik yüksek olmadığından, karışım parçacıklarının içindeki sıcaklık,

parçacığın yüzey sıcaklığı kadar hızlı artmaz. Bu nedenle, parçacıkların içinde meydana gelen piroliz reaksiyonları daha yüksek sıcaklıklarda tamamlanır [89].

Şekil 4.76 ve 4.77 incelendiğinde çalışılan tüm karışım oranlarında ısıtma hızının artması ile birlikte maksimum ısıl bozunma hızının (W_{maks}) iki piroliz basamağında da artış gösterdiği belirlenmiştir. W_{maks} değerleri artan ısıtma hızının bir sonucu olarak her iki devolatilizasyon aşamasında da artmıştır. Piroliz sistemine birim zamanda giren enerji, ısıtma hızında bir artış sağlamak için arttıkça, biyokütlenin ayrışması için birim zamanda sağlanan enerji de artar. Bu nedenle, W_{maks} değerleri artan ısıtma hızıyla birlikte artış göstermiştir [89].

Kütle kaybı değerlerinin ($m_{kayıp}$) ısıtma hızının artışıyla birlikte her iki piroliz bölgesinde ve çalışılan tüm karışım oranlarında çok küçük değişim değerleri gösterdiğinden hemen hemen sabit kaldığı söylenebilir. Aktif piroliz basamaklarındaki kütle kaybı, biyokütlenin belirli fraksiyonlarının kaybını temsil eder. Çalışılan biyokütller değişiklik göstermediği için yapısındaki fraksiyonlar (selüloz vb.) değişmeyip sabit kalmıştır. Böylece farklı ısıtma hızlarında kütle kaybı değerleri değişmemiştir. Bu durum en düşük ısıtma hızlarında bile piroliz basamaklarında, bileşenlerin tamamen bozunması için yeterli enerji sağlandığının da göstergesi sayılabilir [54].

Şekil 4.76, 4.77 ve tablo 4.75 incelendiğinde çalışılan tüm ısıtma hızlarında ve piroliz basamaklarında karışım içindeki bezelye kabuğu miktarı azaldıkça, B100-B75D25-B50D50-B25D75-D100 numune sırasında, birkaç düzensizlik olmakla birlikte, piroliz bölgesinin başlangıç sıcaklığı (T_i), piroliz bölgesinin bitiş sıcaklığı (T_f), maksimum bozunma hızının gözlemlendiği sıcaklık (T_{maks}) değerlerinin bazı bölgelerde düşük gözlemlense de genel olarak belirgin bir azalış eğiliminde olduğu gözlenmiştir. Bu durum bezelye kabuklarının yapısal olarak domates atıklarından daha yüksek ısıl kararlılığa sahip olmasından kaynaklanıyor olabilir. Sadece bezelye kabuğu ve sadece domates atıklarının bu değerleri kıyaslandığında, bezelye kabuğunun değerlerinin daha yüksek olması bu yaklaşımı desteklemektedir. Bu nedenle, karışımlardaki bezelye kabuğu oranı azaldıkça karakteristik sıcaklıklar düşmektedir, bir başka deyişle bozunma aralığı daha düşük sıcaklık aralığına kaymaktadır.

Şekil 4.76, 4.77 incelendiğinde çalışılan tüm ısıtma hızlarında karışım içerisindeki bezelye kabuğu miktarı azaldıkça, yani B100-B75D25-B50D50-B25D75-D100 numune sırasında, maksimum ısıl bozunma hızının (W_{maks}) ikinci piroliz basamağında hemen hemen sabit kaldığı, üçüncü piroliz basamağında ise ısıtma hızının yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Piroliz basamaklarında ikinci bölge daha çok hemiselülozla ilişkilendirildiğinden bezelye kabukları ve

domates atıkları için benzer hemiselülozik yapıdan bahsedilebilir. Bu durum maksimum bozunma hızlarının karışım oranlarından hemen hemen hiç etkilenmemiş olduğunu göstermektedir. B100 ve D100 pirolizi incelendiğinde maksimum bozunma hızlarının hemen hemen aynı değerlerde olduğu görülmektedir. Piroliz basamaklarında üçüncü bölge daha çok daha çok selülozla ilişkilendirildiğinden karışım içindeki domates atığı arttıkça bozunma hızının arttığı görülmektedir. Bu durum domates kabuğundaki selülozun yapısal olarak ısı bozunmaya daha elverişli olduğunu göstermektedir.

4.14. Kopyoliz Karışım Oranlarının Piroliz Davranışı (Karakteristiği) Üzerinde Etkisi

Şekil 4.76, 4.77 ve Tablo 4.75 incelendiğinde çalışılan tüm ısıtma hızlarında ve piroliz basamaklarında karışım içindeki bezelye kabuğu miktarı azaldıkça, B100-B75D25-B50D50-B25D75-D100 numune sırasında, birkaç düzensizlik olmakla birlikte, piroliz bölgesinin başlangıç sıcaklığı (T_i), piroliz bölgesinin bitiş sıcaklığı (T_f), maksimum bozunma hızının gözlemlendiği sıcaklık (T_{max}) değerlerinin bazı bölgelerde düşük gözlemlense de genel olarak belirgin bir azalış eğiliminde olduğu gözlenmiştir. Bu durum bezelye kabuklarının yapısal olarak domates atıklarından daha yüksek ısı kararlılığına sahip olmasından kaynaklanıyor olabilir. Sadece bezelye kabuğu ve sadece domates atıklarının bu değerleri kıyaslandığında, bezelye kabuğunun değerlerinin daha yüksek olması bu yaklaşımı desteklemektedir. Bu nedenle, karışımlardaki bezelye kabuğu oranı azaldıkça karakteristik sıcaklıklar düşmektedir, bir başka deyişle bozunma aralığı daha düşük sıcaklık aralığına kaymaktadır.

Şekil 4.76, 4.77 incelendiğinde çalışılan tüm ısıtma hızlarında karışım içerisindeki bezelye kabuğu miktarı azaldıkça, yani B100-B75D25-B50D50-B25D75-D100 numune sırasında, maksimum ısı bozunma hızının (W_{max}) ikinci piroliz basamağında hemen hemen sabit kaldığı, üçüncü piroliz basamağında ise artış gösterdiği belirlenmiştir. Piroliz basamaklarında ikinci bölge daha çok hemiselülozla ilişkilendirildiğinden bezelye kabukları ve domates atıkları için benzer hemiselülozik yapıdan bahsedilebilir. Bu durum maksimum bozunma hızlarının karışım oranlarından hemen hemen hiç etkilenmemiş olduğunu göstermektedir. B100 ve D100 numunelerinin pirolizi incelendiğinde maksimum bozunma hızlarının hemen hemen aynı değerlerde olduğu görülmektedir. Piroliz basamaklarında üçüncü bölge daha çok daha çok selülozla ilişkilendirildiğinden karışım içindeki domates atığı arttıkça bozunma hızının arttığı görülmektedir. Bu durum domates kabuğundaki selülozun yapısal olarak ısı bozunmaya daha elverişli olduğunu göstermektedir.

Şekil 4.76, 4.77 incelendiğinde çalışılan tüm ısıtma hızlarında karışım içerisindeki bezelye kabuğu miktarı azaldıkça, yani B100-B75D25-B50D50-B25D75-D100 numune sırasında, kütle kaybının (m kayıp) ikinci piroliz basamağında düşüş gösterdiği, üçüncü piroliz basamağında ise ısıtma hızından bağımsız olarak artış gösterdiği belirlenmiştir. İkinci bölgedeki kütle kaybı bezelye kabuğu için domates atığına kıyasla daha yüksektir. Piroliz basamaklarında ikinci bölge daha çok hemiselülozla ilişkilendirildiğinden bezelye kabuğunun daha yüksek oranda hemiselüloza sahip olduğu düşünülebilir. Üçüncü bölgedeki kütle kaybı domates kabuğu için bezelye kabuğuna kıyasla daha yüksektir. Piroliz basamaklarında üçüncü bölge ise selülozla ilişkilendirildiğinden domates atığının daha yüksek oranda selüloza sahip olduğu söylenebilir.

4.15. Sinerjik Etkinin İncelenmesi

Kopiroliz işleminde 5, 10 ve 20°C/dk ısıtma hızlarında bezelye-domates karışımları arasındaki sinerjik etkiler incelenmiştir. ΔW Denklem (3.1)'den bulunmuştur ve tablo 4.48'de verilmiştir. B25D75 karışım oranı 50C/dk ısıtma hızı; B50D50 karışım oranı 5-10-200C/dk ısıtma hızı; B75D25 karışım oranı 50C/dk ısıtma hızı için deneysel değer, teorik değerden daha yüksek olduğundan kopiroliz esnasında bir sinerjik etkiden bahsedilebilir [63].

Tablo 4.48 görüldüğü üzere maksimum ΔW değeri B50D50 karışım oranı için 100C/dk ısıtma hızında görülmektedir. ΔW negatif yönde B50D50 karışımında daha yüksektir.

Tablo 4. 48. Karışımların Farklı Isıtma Hızlarındaki Sinerjik Etki Değerleri

Isıtma Hızı (°C/dk)	5	10	20
B25D75	-2,99	0,572	0,962
B50D50	-4,027	-4,516	-0,062
B75D25	-1,23	0,646	0,862

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, endüstriyel atık olarak Türkiye ve dünyada geniş bir kullanım alanı olan domates ve bezelyenin kopirolizin termogravimetrik analiz yöntemiyle incelenmiştir

Ayrı ayrı bezelye (B100) ve domates (D100) numunelerinin pirolizi ile birlikte üç farklı oranda karışımların (B25D75, B50D50, B75D25) kopirolizi, üç farklı ısıtma hızında (5, 10 ve 20 °C/dk) inert gaz varlığında yapılmıştır.

TG/DTG eğrileri kullanılarak gerçekleştirilen ısı karakterizasyon sonucunda, bezelye kabuğu ve domates atığı numunelerinin pirolizinin, 2 tanesi aktif olmak üzere 4 piroliz basamağından oluştuğu görülmüştür. Farklı oranlardaki bezelye ve domates karışımlarının (B25D75, B50D50, B75D25) kopirolizinde benzer şekilde ikisi aktif olmak üzere dört piroliz basamağından gerçekleştiği görülmüştür. Aktif piroliz basamaklardaki karakteristik sıcaklıkların (T_i , T_f ve T_{max}) artan ısıtma hızıyla birlikte belirgin bir biçimde artış gösterdiği gözlemlenmiştir. Çalışılan tüm karışım oranlarında ısıtma hızının artması ile birlikte maksimum ısıl bozunma hızının (W_{max}) iki piroliz basamağında da artış gösterdiği belirlenmiştir. Kütle kaybı değerlerinin ($m_{kayıp}$) ısıtma hızının artışıyla birlikte her iki piroliz bölgesinde ve çalışılan tüm karışım oranlarında çok küçük değişim değerleri gösterdiğinden hemen hemen sabit kaldığı gözlemlenmiştir. Çalışılan tüm ısıtma hızlarında ve piroliz basamaklarında karışım içindeki bezelye kabuğu miktarı azaldıkça, B100-B75D25-B50D50-B25D75-D100 numune sırasında, piroliz bölgesinin başlangıç sıcaklığı (T_i), piroliz bölgesinin bitiş sıcaklığı (T_f), maksimum bozunma hızının gözlemlendiği sıcaklık (T_{max}) değerlerinin genel olarak belirgin bir azalış eğiliminde olduğu gözlenmiştir. Çalışılan tüm ısıtma hızlarında karışım içerisindeki bezelye kabuğu miktarı azaldıkça B100-B75D25-B50D50-B25D75-D100 numune sırasında, maksimum ısıl bozunma hızının (W_{max}) ikinci piroliz basamağında hemen hemen sabit kaldığı, üçüncü piroliz basamağında ise ısıtma hızının yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum domates kabuğundaki selülozun yapısal olarak ısıl bozunmaya daha elverişli olduğunu göstermektedir. Karışım içerisindeki bezelye kabuğu miktarı azaldıkça, yani B100-B75D25-B50D50-B25D75-D100 numune sırasında, kütle kaybının ($m_{kayıp}$) ikinci piroliz basamağında düşüş gösterdiği, üçüncü piroliz basamağında ise ısıtma hızından bağımsız olarak artış gösterdiği belirlenmiştir. İkinci bölgedeki kütle kaybı bezelye kabuğu için domates atığına kıyasla daha yüksektir. Üçüncü bölgedeki kütle kaybı domates kabuğu için bezelye kabuğuna kıyasla daha yüksektir.

Domates atıkları ve bezelye kabuklarının kopirolizinin sinerjik etkisi incelenmiştir. B25D75 karışım oranı 5⁰C/dk ısıtma hızı; B50D50 karışım oranı 5-10-20⁰C/dk ısıtma hızı; B75D25 karışım oranı 5⁰C/dk ısıtma hızı için deneysel değer, teorik değerden daha yüksek olduğundan kopiroliz esnasında sinerjik etki olduğu gözlemlenmiştir.

Aktivasyon enerjisi, model içermeyen integral yöntemlerden Friedman, Starink ve FWO yöntemleri kullanılarak hesaplanmıştır. Üç farklı yöntemle bulunan aktivasyon enerjisi değerleri birbiriyle yakın sonuçlar vermiştir. Aktivasyon enerji değerleri, üçüncü bölgede ikinci bölge değerlerinden daha yüksek bulunmuştur.

Sonuçlar bezelye kabuğu ve domates atığı kopirolizinin sinerjik etkisinin olduğunu göstermektedir. Dünyada yaygın kullanıma sahip domates atığı ile bezelye kabuklarının literatürde bilinen bir kopiroliz çalışması mevcut değildir. Gerçekleştirilen bu çalışma domates atıkları ile bezelye kabuklarının kopiroliz ile değerlendirilmesine katkı sağlamaktadır. Bu çalışma ticari boyutta piroliz proseslerinin gelişmesine katkıda bulunacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] <https://enerji.gov.tr/bilgi-merkezi-enerji-elektrik#:~:text=2023%20y%C4%B1l%C4%B1%20Eyl%C3%BCl%20ay%C4%B1%20sonu%20itibar%C4%B1yla%20kurulu%20g%C3%BCc%C3%BCm%C3%BCz%C3%BCn%20kaynaklara%20g%C3%B6re,s%C4%B1%20ise%20di%C4%9Fer%20kaynaklar%20%C5%9Feklindedir> , (Erişim Tarihi 16.11.2023)
- [2] Birleşmiş Milletler Ekonomik ve Sosyal İşler Bölümü, “World Population Prospects 2019”, <https://population.un.org/wpp/> ,(Erişim Tarihi: 16 Mayıs 2022)
- [3] <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-tools/monthly-electricity-statistics> , (Erişim Tarihi: 08.02.2023)
- [4] <https://enerji.gov.tr/infobank-energy-electricity> , (Erişim Tarihi: 08.02.2023)
- [5] <https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2005/05/20050518-1.htm>
- [6] <https://www.ilbank.gov.tr/sayfa/biyokutle/52> ,(Erişim Tarihi: 23.03.2023)
- [7] <https://data.tuik.gov.tr> ,(Erişim Tarihi: 23.10.2022)
- [8] <https://www.irena.org/Statistics/View-Data-by-Topic/Capacity-and-Generation/Statistics-Time-Series> , (Erişim Tarihi: 25.10.2022. 00:41)
- [9] Oasmaa, A., Kuoppala, E., & Solantausta, Y. (2003). Fast pyrolysis of forestry residue. 2. Physicochemical composition of product liquid. *Energy & fuels*, 17(2), 433-443.
- [10] Sözen, E., Gündüz, G., Aydemir, D., & Güngör, E. (2017). Biyokütle kullanımının enerji, çevre, sağlık ve ekonomi açısından değerlendirilmesi. *Bartın Orman Fakóltesi Dergisi*, 19(1), 148-160.
- [11] <https://enerji.gov.tr/eigm-yenilenebilir-enerji-kaynaklar-biyokutle> , (Erişim Tarihi:10.03.2023)
- [12] Koar, G., Eryaşar, A. Ersöz, Ö., Arıcı, ř., Durmuş, A. (2010). Biyogaz Teknolojileri, Ege Üniversitesi Basımevi, ISBN: 978-605-61108-0-1
- [13] Thrän, D., Dotzauer, M., Lenz, V., Liebetrau, J., & Ortwein, A. (2015). Flexible bioenergy supply for balancing fluctuating renewables in the heat and power sector—a review of technologies and concepts. *Energy, Sustainability and Society*, 5, 1-15. den uyarlanmıştır.
- [14] Cetin, E., Moghtaderi, B., Gupta, R., & Wall, T. F. (2004). Influence of pyrolysis conditions on the structure and gasification reactivity of biomass chars. *Fuel*, 83(16), 2139-2150.
- [15] White, L. P., & Plaskett, L. G. (1981). *Biomass as fuel*. Academic Press Ltd.
- [16] Change, C. (2007). IPCC fourth assessment report. *The physical science basis*, 2, 580-595.

- [17] https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2022/Jul/IRENA_Renewable_energy_highlights_July_2022.pdf?la=en&hash=F3180CE10D7EEB3409165D168ED6E4F494D58AB5 , (Erişim Tarihi:10.01.2023)
- [18] <https://enerji.gov.tr> , (Erişim Tarihi:10.03.2023)
- [19] <https://enerji.gov.tr/bilgi-merkezi-enerji-biyokutle#:~:text=Biyok%C3%BCtle%20Enerjisi%20Potansiyelimiz&text=Biyok%C3%BCtle%20ve%20at%C4%B1k%20%C4%B1s%C4%B1%20enerjisine,oran%C4%B1%20a%C5%9Fa%C4%9F%C4%B1daki%20grafiklerde%20yer%20almaktad%C4%B1r> (Erişim Tarihi:10.03.2023)
- [20] Food and Agriculture Organization (FAO), (2022). Ticaret verileri. Erişim adresi <http://www.fao.org/faostat/en/#data>
- [21] <https://bursa.tarimorman.gov.tr/Haber/919/Bezelyenin-Markasi-Yenisehirde-Hasat-Devam-Ediyor> , (Erişim Tarihi:10.03.2023)
- [22] <https://samsun.tarimorman.gov.tr/Belgeler/Yayinlar/Lifletlerimiz/s-18.pdf> , (Erişim Tarihi:10.03.2023)
- [23] <https://www.tarimorman.gov.tr/> , (Erişim Tarihi:10.03.2023)
- [24] <https://www.trademap.org/> , (Erişim Tarihi:10.03.2023)
- [25] https://www.tarimorman.gov.tr/GKGM/Belgeler/Uretici_Bilgi_Kosesi/Dokumanlar/domates_hastalik_ve_zararlilari_ile_mucadele.pdf , (Erişim Tarihi:10.03.2023)
- [26] <https://ticaret.gov.tr/> , (Erişim Tarihi:12.10.2023)
- [27] <https://arastirma.tarimorman.gov.tr> , (Erişim Tarihi:12.11.2023)
- [28] Aysu, T., Durak, H., Güner, S., Bengü, A.S. and Esim, N. (2016). Bio-Oil Production Via Catalytic Pyrolysis of Anchusa Azurea: Effects of Operating Conditions on Product Yields and Chromatographic Characterization. *Bioresour Technology*, 205: 7–14.
- [29] Aysu, T. and Sanna, A. (2015). Nannochloropsis Algae Pyrolysis with Ceria-Based Catalysts for Production of High-Quality Bio-Oils. *Bioresour Technology*, 194: 108–116.
- [30] Uzun B.B. (2005). Pirinanın İki Kademeli Pirolyzi ve Ürünlerinin Karakterizasyonu. Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir.
- [31] Keçeci A. (2006). Haşaş Yağ Endüstrisi Yan Ürününden Sıvı Yakıt Üretiminin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir.
- [32] Keleş S. (2009). Hızlı Pirolyz Yöntemi İle Fındık Kupulasının Katalitik Pirolyzi ve Sıvı Ürünlerin Karakterizasyonu. Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Trabzon.;

- [33] Üçgül, İ. ve Akgül, G. (2010). Biyokütle Teknolojisi, *Yekarum Dergi*, 1: 3-11.
- [34] Hassan, H., Lim, J.K. and Hameed, B.H. (2016). Recent Progress On Biomass Co-Pyrolysis Conversion Into Highquality Bio-Oil. *Bioresource Technology*, 221: 645–655.)
- [35] Abnisa, Faisal, and Wan Mohd Ashri Wan Daud. "Optimization of fuel recovery through the stepwise co-pyrolysis of palm shell and scrap tire." *Energy Conversion and Management* 99 (2015): 334-345.
- [36] Chen, Weimin, et al. "Co-pyrolysis of waste newspaper with high-density polyethylene: Synergistic effect and oil characterization." *Energy Conversion and Management* 112 (2016): 41-48. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.01.005>
- [37] Carrier M, Loppinet-Serani A, Denux D, Lasnier J-M, Ham-Pichavant F, Cansell F, et al. Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass. *Biomass Bioenergy* 2011; 35:298–307.
- [38] Aniza R, Chen W-H, Lin Y-Y, Tran K-Q, Chang J-S, Lam SS, et al. Independent parallel pyrolysis kinetics of extracted proteins and lipids as well as model carbohydrates in microalgae. *Appl Energy* 2021; 300:117372.
- [39] De Blasio C. Thermogravimetric analysis (TGA). In: De Blasio C, editor. Fundamentals of biofuels engineering and technology. Cham: *Springer International Publishing*; 2019. p. 91–102.
- [40] Weibing Xu SL, Nathan Whitely, Pan Wei-Ping. Fundamentals of TGA and SDT in thermal analysis: funamentals and applications to material characterization. Repositorio da Universidade da Coruna; ~ 2005. p. 1–7.
- [41] Lopes, Fernanda Cristina Rezende, and Katia Tannous. "Coconut fiber pyrolysis decomposition kinetics applying single-and multi-step reaction models." *Thermochimica Acta* 691 (2020): 178714.
- [42] Ali, Imtiaz, Haitham Bahaitham, and Raed Naebulharam. "A comprehensive kinetics study of coconut shell waste pyrolysis." *Bioresource technology* 235 (2017): 1-11.
- [43] Xiujuan, Guo, et al. "Properties of bio-oil from fast pyrolysis of rice husk." *Chinese Journal of Chemical Engineering* 19.1 (2011): 116-121.
- [44] G. Özsin, Termal analiz ile birleştirilmiş spektral yöntemlerin kullanımı ile biyokütle pirolizinin incelenmesi, *BAUN Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 20 (2018) 315-329
- [45] J. H. Flynn, L. A. Wall, A quick, direct method for determination of activation energy from thermogravimetric data, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, 4 (1996) 323-328
- [46] T. Ozawa, A new method of analyzing thermogravimetrik analiz, *Bulletin of the chemical society of Japon* 38 (1965) 1881-1886
- [47] Y. Rahib, B. Sarth, S. Bostyn, S. Bonnamy, T. Boushaki, J. Chaoufi, Non isothermal kinetic analysis of the combustion of argan shell biomass, *Materials Today: Proceedings* 24 (2020) 11-16

- [48] M. J. Starink, A new method for the derivation of activation energies from experiments performed at constant heating rate, *Thermochimica Acta* 288 (1996) 97-104
- [49] M. J. Starink, A new method for the derivation of activation energies from experiments performed at constant heating rate, *Thermochimica Acta* 288 (1996) 97-104
- [50] M. J. Starink, The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods, *Thermochimica Acta*, 404 (2003) 163-176
- [51] V. Mortezaeikia, O. Tavakoli, M.S. Khodaparasti, A review on kinetic study approach for pyrolysis of plastic wastes using thermogravimetric analysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 160 (2021) 105340
- [52] H. L. Friedman, Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry, application to a phenolic plastic, *Journal of Polymer Science: Part C* 6 (1964) 183-195
- [53] M. Li, L. Jiang, J. He, J. Sun, Kinetic triplet determination and modified mechanism function construction for thermo-oxidative degradation of waste polyurethane foam using conventional methods and distributed activation energy model method, *Energy* 17 (2019) 1-13
- [54] GÖZKE, Gözde, and Korkut AÇIKALIN. "Kiraz çekirdeği piroliz kinetiğinin model içermeyen ve model bazlı integral kinetik yöntemler kullanılarak izotermal olmayan termogravimetrik analiz verileri üzerinden incelenmesi." *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi* 9.2 (2020): 1001-1016.
- [55] KANTARLI, İsmail Cem. "Investigation of Use of Hydrochars Obtained From Legume Wastes as Fuel and Their Conversion into Activated Carbon for Amoxicillin Removal." *Black Sea Journal of Engineering and Science*: 486-501. <https://doi.org/10.34248/bsengineering.1347169>
- [56] Mangut, V., et al. "Thermogravimetric study of the pyrolysis of biomass residues from tomato processing industry." *Fuel Processing Technology* 87.2 (2006): 109-115. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2005.08.006>
- [57] Kraiem, Nesrine, et al. "Energy recovery from Tunisian agri-food wastes: Evaluation of combustion performance and emissions characteristics of green pellets prepared from tomato residues and grape marc." *Energy* 107 (2016): 409-418.
- [58] Açıkalın, K., 2012. Pyrolytic characteristics and kinetics of pistachio shell by thermogravimetric analysis. *J. Therm. Anal. Calorim.* 109 (1), 227–235. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1714-3>
- [59] Wu, Zhiqiang, et al. "Synergistic effect on thermal behavior during co-pyrolysis of lignocellulosic biomass model components blend with bituminous coal." *Bioresour. technology* 169 (2014): 220-228.
- [60] Alam, Mahboob, et al. "Co-pyrolysis of bamboo sawdust and plastic: synergistic effects and kinetics." *Renewable Energy* 149 (2020): 1133-1145.

- [61] Singh, Sanjay, et al. "Studies on individual pyrolysis and co-pyrolysis of corn cob and polyethylene: Thermal degradation behavior, possible synergism, kinetics, and thermodynamic analysis." *Science of the Total Environment* 783 (2021): 147004.
- [62] Gözke, Gözde. "Kinetic and thermodynamic analyses based on thermogravimetric pyrolysis of watermelon seed by isoconversional and master plots methods." *Renewable Energy* 201 (2022): 916-927.
- [63] Chen, Dengyu, et al. "Torrefaction of biomass stalk and its effect on the yield and quality of pyrolysis products." *Fuel* 159 (2015): 27-32.
- [64] Cai, Haiming, et al. "Pyrolytic kinetics, reaction mechanisms and products of waste tea via TG-FTIR and Py-GC/MS." *Energy Conversion and Management* 184 (2019): 436-447.
- [65] Chin, Bridgid Lai Fui, et al. "Kinetic studies of co-pyrolysis of rubber seed shell with high density polyethylene." *Energy conversion and management* 87 (2014): 746-753.
- [66] Wang, Zhiwei, et al. "Co-pyrolysis of waste plastic and solid biomass for synergistic production of biofuels and chemicals-A review." *Progress in Energy and Combustion Science* 84 (2021): 100899.
- [67] Guedes, R. E., Luna, A. S., & Torres, A. R. (2017). "Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: A review." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 129, 134-149.
- [68] International Energy Agency, 2014,. World Energy Outlook 2014. Corlet, 75739 Paris Cedex 15,France.
- [69] Yang, J., W. Cai, M. Ma, L. Li, C. Liu, X. Ma, L. Li, and X. Chen. 2020. "Driving Forces of China's CO2 Emissions From Energy Consumption Based on Kaya-LMDI Methods." *Science of The Total Environment* 711 (April): 1–15. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.134569.
- [70] Lyu, X., A. Shi, and X. Wang. 2020. "Research on the Impact of Carbon Emission Trading System on Low-Carbon Technology Innovation." *Carbon Management* 11 (2): 183–193.
- [71] Saeidi, R., Y. Noorollahi, and V. Esfahanian. 2018. "Numerical Simulation of a Novel Spiral Type Ground Heat Exchanger for Enhancing Heat Transfer Performance of Geothermal Heat Pump." *Energy Conversion and Management* 168: 296–307
- [72] Sobek, S., ve Werle, S. (2020). Solar pyrolysis of waste biomass: Part 2 kinetic modeling and methodology of the determination of the kinetic parameters for solar pyrolysis of sewage sludge. *Renewable Energy*, 153, 962-974.
- [73] <https://www.irena.org/Statistics/View-Data-by-Topic/Capacity-and-Generation/Statistics-Time-Series> , (Erişim Tarihi:25.10.2022)
- [74] <https://data.tuik.gov.tr> ,(Erişim Tarihi: 23.10.2022)
- [75] TÜİK, 2022 ,(Erişim Tarihi: 10.08.2022)

- [76] King, A.J., Zeidler, G. (2004). Tomato pomace may be a good source of vitamin E in broiler diets. *California Agriculture*, 58(1), 59-62
- [77] Pfaltzgraff, L. A., et al. (2013). "Food waste biomass: a resource for high-value chemicals." *Green Chemistry* 15(2): 307-314.
- [78] Khan N, le Roes-Hill M, Welz PJ, Grandin KA, Kudanga T, Van Dyk JS. (2015). Fruit waste streams in South Africa and their potential role in developing a bio-economy. *S African J Sci.* 2015;111(5/6).
- [79] Aysu, T., Durak, H., Güner, S., Bengü, A.S. and Esim, N. (2016). "Bio-Oil Production Via Catalytic Pyrolysis of *Anchusa Azurea*: Effects of Operating Conditions on Product Yields and Chromatographic Characterization." *Bioresource Technology*, 205: 7–14.
- [80] Aysu, T. and Sanna, A. (2015). "Nannochloropsis Algae Pyrolysis with Ceria-Based Catalysts for Production of High-Quality Bio-Oils." *Bioresource Technology*, 194: 108–116.
- [81] Uzun B.B. (2005). Pirinanın İki Kademeli Pirolyzi ve Ürünlerinin Karakterizasyonu. Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir.
- [82] Keçeci A. (2006). Haşhaş Yağ Endüstrisi Yan Ürününden Sıvı Yakıt Üretiminin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir.
- [83] Keleş S. (2009). Hızlı Pirolyz Yöntemi ile Fındık Kupulasının Katalitik Pirolyzi ve Sıvı Ürünlerin Karakterizasyonu. Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Trabzon.
- [84] Üçgül, İ. ve Akgül, G. (2010). "Biyokütle Teknolojisi," *Yekarum Dergi*, 1: 3-11.
- [85] Hassan, H., Lim, J.K. and Hameed, B.H. (2016). "Recent Progress On Biomass Co-Pyrolysis Conversion Into Highquality Bio-Oil." *Bioresource Technology*, 221: 645–655.
- [86] <https://bepa.enerji.gov.tr/> (Erişim Tarihi:10.05.2022)
- [87] <https://arastirma.tarimorman.gov.tr/tepge/Belgeler/PDF%20%C3%9Cr%C3%BCn%20Raporlar%C4%B1/2022%20%C3%9Cr%C3%BCn%20Raporlar%C4%B1/Domates%20%C3%9Cr%C3%BCn%20Raporu%202022-364%20TEPGE.pdf> ,(Erişim Tarihi: 14.01.2024)
- [88] Janiszewska, D., & Ossowska, L. (2018). "Diversification of European Union Member States due to the production of renewable energy from agriculture and forestry." *Problems of World Agriculture/Problemy Rolnictwa Światowego*, 18(1827-2018-3512), 95-104.
- [89] Açıklan, Korkut, and Gözde Gözke. "Thermogravimetric pyrolysis of onion skins: Determination of kinetic and thermodynamic parameters for devolatilization stages using the combinations of isoconversional and master plot methods." *Bioresource Technology* 342 (2021): 125936.

ÖZGEÇMİŞ

Orta öğrenimini Bursa’da tamamladı. 2001 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü’nden mezun oldu. 2005 yılından beri Elektrik Üretim Anonim Şirketinde çalışmaktadır.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYIN VE ESERLER

Erdoğan, F., Açıkalın, K. Investigation of thr Pyrolysis Behaviour of some Industrial Wastes by Thermogravimetric Analysis, 3rd International Congress of Engineering and Natural Sciences Studies, 24-25 Mayıs 2023, Ankara, Türkiye

