



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

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
TEZLİ YÜKSEK LİSANS PROGRAMI**

**POLİETİLEN VE ORTA YOĞUNLUKLU SUNTA KARIŞIMININ
KOPİROLİZ KİNETİĞİNİN VE TERMAL DAVRANIŞININ
TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ YÖNTEMİYLE
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**EBRU PIÇAKÇI ÇELİK
205107006**

DANIŞMAN: Dr. Öğr. Üyesi Gözde GÖZKE AÇIKALIN

**YALOVA
OCAK 2023**



T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
TEZLİ YÜKSEK LİSANS PROGRAMI

POLİETİLEN VE ORTA YOĞUNLUKLU SUNTA KARIŞIMININ KOPİROLİZ
KİNETİĞİNİN VE TERMAL DAVRANIŞININ TERMOGRAVİMETRİK
ANALİZ YÖNTEMİYLE İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

EBRU PIÇAKÇI ÇELİK
205107006

DANIŞMAN: Dr. Öğr. Üyesi Gözde GÖZKE AÇIKALIN

YALOVA
OCAK 2023

ETİK BEYAN

Yalova Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kuralları'na uygun olarak hazırladığım “POLİETİLEN VE ORTA YOĞUNLUKLU SUNTA KARIŞIMININ KOPİROLİZ KİNETİĞİNİN VE TERMAL DAVRANIŞININ 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

Ebru PIÇAKÇI ÇELİK

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca benden yardımlarını esirgemeyen, akademik anlamda bana her zaman destek olan ve doğru yolu gösteren sayın danışman hocam Gözde GÖZKE 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: 2021/BAP/0017) teşekkür ederim.

Ocak – 2023

Ebru PIÇAKÇI ÇELİK





İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN.....	i
ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER	v
SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ.....	vii
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xiii
ABSTRACT	xv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Biyokütle Enerjisi	3
2.1.1. Dünya’da biyokütle enerjisi.....	4
2.1.2. Türkiye’de biyokütle enerjisi.....	5
2.2. Biyokütlenin Kimyasal Yapısı ve Bileşenleri	5
2.2.1. Selüloz	6
2.2.2. Hemiselüloz	6
2.2.3. Lignin.....	7
2.2.4. İnorganik maddeler	7
2.3. Biyokütlenin Sınıflandırılması	8
2.4. Biyokütlenin Dönüşüm Prosesleri.....	10
2.4.1. Fizikokimyasal dönüşüm prosesleri	10
2.4.2. Biyokimyasal dönüşüm prosesleri.....	11
2.4.3. Termokimyasal dönüşüm prosesleri	12
2.5. Kopyoliz	16
2.5.1. HDPE	17
2.5.2. MDF.....	18
2.6. Literatür Çalışmaları	20
3. MALZEME ve YÖNTEM.....	25
3.1. Numunelerin Hazırlanması	25
3.2. Deneylerin Yapılışı	25
3.3. Fizikokimyasal Karakterizasyon	26
3.3.1. Isıl değer	26
3.3.2. Elementel analiz.....	26

3.3.3. Kısa analiz.....	26
3.4. Termogravimetrik Analiz (TGA)	27
3.5. Sinerjik Etki.....	27
3.6. Piroliz Kinetiği	27
3.6.1. Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) yöntemi	29
3.6.2. Starink yöntemi.....	29
3.6.3. Flynn-Wall-Ozawa (FWO) yöntemi	29
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	31
4.1. Kısa, Elementel ve Isıl Değer Analizlerinin Değerlendirilmesi.....	31
4.2. Termogravimetrik Eğrilerin İncelenmesi	32
4.2.1. Isıtma hızının etkisi.....	32
4.2.2. Karışım oranının etkisi.....	45
4.3. Sinerjik Etkinin İncelenmesi	51
4.4. Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması	53
4.4.1. KAS yöntemi	53
4.4.2. Starink yöntemi.....	62
4.4.3. FWO yöntemi	71
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	83
KAYNAKLAR.....	85
ÖZGEÇMİŞ.....	95
TEZDEN TÜRETİLEN YAYIN VE ESERLER.....	95

SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ

SİMGELER

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

KISALTMALAR

DTG:	Türevsel Termogravimetri
DAEM:	Dağıtılmış Aktivasyon Enerjisi Modeli
FWO:	Flynn-Wall-Ozawa
HDPE:	Yüksek Yoğunluklu Polietilen
KAS:	Kissinger-Akahira-Sunose
LDPE:	Düşük Yoğunluklu Polietilen
LLDPE:	Lineer Düşük Yoğunluklu Polietilen
MDF:	Orta Yoğunluklu Sunta
PE:	Polietilen
PET:	Polietilen Tereftalat
PP:	Polipropilen
PS:	Polistiren
PVC:	Polivinilklorür
TG:	Termogravimetri
TGA:	Termogravimetrik Analiz



TABLÖLER LİSTESİ

Tablo 2.1. Biyokütle enerjisinin modernleştirilmiş taşıyıcılara dönüştürülebilmesi için teknolojiler ve enerji hizmetleri [Larson ve Kartha, 2000]	3
Tablo 2.2. 2020 Yılı Enerji Bütçesinde Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Durumu [Karayılmazlar ve diğ., 2011]	5
Tablo 2.3. Biyokütlenin faz bileşimi [Vassilev ve diğ., 2012]	8
Tablo 2.4. Enerji amaçlı kullanılan biyokütle hammadde türleri [Tumuluru ve diğ., 2011]	8
Tablo 2.5. Biyokütleye uygulanan proses tipleri ve dönüşüm teknolojileri [Kar, 2008; Bay, 2005]	10
Tablo 2.6. Piroliz yöntemleri ve özellikleri [Özay ve diğ., 2014]	14
Tablo 2.7. Dünya'daki ülkelere göre MDF üretim kapasitesi [FAO, 2020].....	18
Tablo 2.8. Türkiye'de MDF üretimi yapan firmalar ve kapasiteleri [AIMSAD, 2017]	19
Tablo 4.1. MDF talaşı, HDPE ve diğer bazı biyokütle maddelerinin kısa, elementel ve ısı değeri analiz sonuçları.....	31
Tablo 4.2. Ayrı ayrı HDPE ve MDF hammaddelerinin aktif piroliz basamağında üç ısıtma hızı için karakteristik özellikleri	34
Tablo 4.3. Farklı oranlardaki HDPE-MDF karışımlarının üç ısıtma hızı için aktif piroliz basamaklarının karakteristik özellikleri	39
Tablo 4.4. KAS yöntemi kullanılarak MDF numunesinin aktif piroliz basamağında her bir dönüşüm oranı için elde edilen doğrusal regresyon eşitlikleri, korelasyon katsayıları (R^2) ve E_a değerleri	56
Tablo 4.5. KAS yöntemi kullanılarak farklı karışım oranlarında HDPE-MDF karışımlarının aktif piroliz basamaklarında her bir dönüşüm oranı için elde edilen doğrusal regresyon eşitlikleri, korelasyon katsayıları (R^2) ve E_a değerleri.....	57
Tablo 4.6. KAS yöntemi kullanılarak HDPE numunesinin aktif piroliz basamağında her bir dönüşüm oranı için elde edilen doğrusal regresyon eşitlikleri, korelasyon katsayıları (R^2) ve E_a değerleri	62
Tablo 4.7. Starink yöntemi kullanılarak MDF numunesinin aktif piroliz basamağında her bir dönüşüm oranı için elde edilen doğrusal regresyon eşitlikleri, korelasyon katsayıları (R^2) ve E_a değerleri	65
Tablo 4.8. Starink yöntemi kullanılarak farklı karışım oranlarında HDPE-MDF karışımlarının aktif piroliz basamaklarında her	

bir dönüşüm oranı için elde edilen doğrusal regresyon eşitlikleri, korelasyon katsayıları (R^2) ve E_a değerleri.....	66
Tablo 4.9. Starink yöntemi kullanılarak HDPE numunesinin aktif piroliz basamağında her bir dönüşüm oranı için elde edilen doğrusal regresyon eşitlikleri, korelasyon katsayıları (R^2) ve E_a değerleri	71
Tablo 4.10. FWO yöntemi kullanılarak MDF numunesinin aktif piroliz basamağında her bir dönüşüm oranı için elde edilen doğrusal regresyon eşitlikleri, korelasyon katsayıları (R^2) ve E_a değerleri	74
Tablo 4.11. FWO yöntemi kullanılarak farklı karışım oranlarında HDPE-MDF karışımlarının aktif piroliz basamaklarında her bir dönüşüm oranı için elde edilen doğrusal regresyon eşitlikleri, korelasyon katsayıları (R^2) ve E_a değerleri.....	75
Tablo 4.12. FWO yöntemi kullanılarak HDPE numunesinin aktif piroliz basamağında her bir dönüşüm oranı için elde edilen doğrusal regresyon eşitlikleri, korelasyon katsayıları (R^2) ve E_a değerleri	80

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Biyokütlenin enerjiye dönüşümünün yenilenebilir doğası [Pande ve Bhaskarwar, 2012].....	4
Şekil 2.2. Dünya çapında biyoenerji gücü kapasitesi [Statista, 2021]	4
Şekil 2.3. Biyokütlenin temel bileşenleri [Mohan ve diğ., 2006]	6
Şekil 2.4. Selülozun yapısal formülü [Tursi, 2019]	6
Şekil 2.5. Hemiselüloz yapısı [Kurtuluş, 2010]	7
Şekil 2.6. Lignin yapısı [Wool ve Sun, 2005].....	7
Şekil 2.7. Termokimyasal prosesler [Salan ve Alma, 2014].....	12
Şekil 2.8. Biyokütlenin ve plastik atığın kopyolizi [Abnisa ve Daud, 2014].....	17
Şekil 2.9. Türkiye’de 2020 yılı polietilenin atık ithalatının ülkelere göre dağılımı [TÜİK, 2021].....	18
Şekil 3.1. HDPE (sol) ve MDF (sağ) numuneleri	25
Şekil 3.2. Homojenleştirilmiş karışımlar	26
Şekil 4.1. HDPE ve MDF numunelerinin 10, 20 ve 40 °C/dk ısıtma hızlarında elde edilen TG ve DTG eğrileri.....	33
Şekil 4.2. MDF ve HDPE numunelerinin ayrı ayrı bozunmaları sonucu karakteristik sıcaklıklarının değişimi.....	35
Şekil 4.3. MDF ve HDPE numunelerinin ayrı ayrı bozunmaları sonucu kütle kaybı değişimleri	35
Şekil 4.4. MDF ve HDPE numunelerinin ayrı ayrı bozunmaları sonucu kütle kaybı hızları değişimleri	36
Şekil 4.5. 10, 20 ve 40 °C/dk ısıtma hızlarında elde edilen farklı oranlardaki HDPE-MDF karışımlarının TG ve DTG eğrileri	37
Şekil 4.6. Her bir karışım oranı için, 10, 20 ve 40 °C/dk ısıtma hızlarında birinci ve ikinci aktif piroliz basamaklarındaki karakteristik sıcaklıkların değişimleri.....	41
Şekil 4.7. Her bir karışım oranı için, 10, 20 ve 40 °C/dk ısıtma hızlarında birinci ve ikinci aktif piroliz basamaklarındaki kütle kaybı değişimleri	42
Şekil 4.8. Her bir karışım oranı için, 10, 20 ve 40 °C/dk ısıtma hızlarında birinci ve ikinci aktif piroliz basamaklarındaki kütle kaybı hızları değişimleri.....	43
Şekil 4.9. Ayrı ayrı MDF ve HDPE numuneleri ile farklı karışım oranlarındaki MDF-HDPE numunelerinin 10, 20 ve 40 °C/dk ısıtma hızlarında sıcaklığa karşı TG ve DTG eğrileri	45
Şekil 4.10. Farklı oranlardaki HDPE-MDF karışımlarının, farklı ısıtma hızları için aktif piroliz basamaklarındaki karakteristik sıcaklıklarının değişimi	48

Şekil 4.11. Farklı oranlardaki HDPE–MDF karışımlarının, aktif piroliz basamaklarının farklı ısıtma hızları için kütle kayıpları.....	49
Şekil 4.12. Farklı oranlardaki HDPE–MDF karışımlarının, aktif piroliz basamaklarındaki farklı ısıtma hızları için maksimum kütle kayıp hızları.....	50
Şekil 4.13. Farklı karışım oranlarındaki HDPE-MDF karışımlarının, 10, 20 ve 40 °C/dk ısıtma hızlarında pirolizi sırasındaki ΔW değerleri.....	51
Şekil 4.14. KAS yöntemi kullanılarak her bir karışım oranı için aktif piroliz basamaklarında elde edilen $1/T-\ln(\beta/T^2)$ grafikleri	54
Şekil 4.15. Starink yöntemi kullanılarak her bir karışım oranı için aktif piroliz basamaklarında elde edilen $1/T-\ln(\beta/T^{1,92})$ grafikleri	63
Şekil 4.16. FWO yöntemi kullanılarak her bir karışım oranı için aktif piroliz basamaklarında elde edilen $1/T-\ln\beta$ grafikleri	72
Şekil 4.17. Birinci ve ikinci aktif basamakta, kullanılan yönteme göre karışım oranlarının değişimine bağlı olarak ortalama aktivasyon enerjisi değerleri.....	81
Şekil 4.18. Birinci ve ikinci aktif basamakta, karışım oranlarına göre, kullanılan üç farklı kinetik yöntemle ortalama aktivasyon enerjisi değerleri	81

POLİETİLEN VE ORTA YOĞUNLUKLU SUNTA KARIŞIMININ KOPİROLİZ KİNETİĞİNİN VE TERMAL DAVRANIŞININ TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ YÖNTEMİYLE İNCELENMESİ

ÖZET

Enerji üretmek için kullanılan teknolojiler arasında yer alan termokimyasal dönüşüm proseslerinden piroliz, birçok açıdan etkileyici bir yöntemdir. Kopiroliz ise, iki veya daha fazla maddenin birleşimiyle gerçekleştirilen piroliz prosesidir. Biyokütle atıklarının, bu proses kullanılarak, çevreye zarar verme potansiyeli olan plastiklerle birlikte değerlendirilmesi önemli bir avantaj sunmaktadır.

Bu çalışmada, endüstriyel proseslerden elde edilen ve büyük miktarda atığı olan iki önemli üründen, plastik olarak yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), ve biyokütle olarak orta yoğunluklu sunta (MDF) kullanılmıştır. Bu atıklar kullanılarak termogravimetrik analiz yöntemiyle, ısıl karakterizasyon, sinerjik etki varlığı ve aktivasyon enerjileri incelenmiştir. Çalışmalar, azot gazı varlığında, üç farklı ısıtma hızında (10, 20 ve 40 °C/ dk) ve beş farklı HDPE-MDF karışım oranında (%20-%80; %40-%60; %50-%50; %60-%40 ve %80-%20) gerçekleştirilmiştir. Isıl karakterizasyon sonucunda, MDF numunesinin 235-420 °C sıcaklık aralığında, HDPE numunesinin ise, 453-535 °C sıcaklık aralığında bozunduğu belirlenmiştir. Bunun yanı sıra, MDF örneğinin pirolizinin biri aktif olmak üzere üç piroliz basamağından, HDPE örneğinin pirolizinin ise, biri aktif olmak üzere iki piroliz basamağından oluştuğu görülmüştür. Farklı oranlardaki HDPE-MDF karışımlarının kopirolizini ise, ikisi aktif olmak üzere dört piroliz basamağından oluşmaktadır. HDPE ve MDF numunesinin kopirolizini sonucunda, sinerjik etki varlığı tespit edilmiştir. En yüksek sinerji, 20 °C/dk ve 40 °C/dk ısıtma hızında, 484-502 °C sıcaklık aralığında, %10 ile %80HDPE-%20MDF karışımında gözlenmiştir. Piroliz sonunda kalan kütle miktarları, karışımlardaki HDPE oranının artmasıyla azalmıştır ve en yüksek sinerjik etkinin görüldüğü karışım oranında, 40 °C/dk ısıtma hızında %95 düşüş göstermiştir. Model içermeyen integral yöntemlerden KAS, Starink ve FWO yöntemleri kullanılarak, aktivasyon enerjisi değerleri hesaplanmıştır. Farklı oranlardaki karışımların aktivasyon enerjileri ortalamalarının, KAS yöntemi için 133,2-241,2 kJ/mol, Starink yöntemi için 133,5-241,5 kJ/mol, FWO yöntemi için 136,4-241,3 kJ/mol aralığında olduğu belirlenmiştir. KAS, Starink ve FWO yöntemleriyle hesaplanan ortalama aktivasyon enerjisi değerleri ise, MDF ve HDPE için sırasıyla, 137,3 ve 243,9; 137,6 ve 244,2; 140,2 ve 243,9 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Kopiroliz kinetiği, Orta yoğunluklu sunta, Yüksek yoğunluklu polietilen, Sinerjik etki



CO-PYROLYSIS KINETICS AND THERMAL BEHAVIOUR OF POLYETHYLENE AND MEDIUM DENSITY FIBER BOARD MIXTURE USING THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS

ABSTRACT

Pyrolysis, one of the thermochemical conversion processes, which is among the technologies used to produce energy, is an impressive method in many respects. Copyrolysis, on the other hand, is a pyrolysis process carried out by combining two or more substances. Evaluation of biomass wastes together with plastics that have the potential to harm the environment using this process offers a significant advantage.

In this study, high-density polyethylene (HDPE) as plastic and medium-density fiberboard (MDF) as biomass, two important products obtained from industrial processes and containing large amounts of waste, were used. By using these wastes, thermal characterization, synergistic effect and activation energies were investigated by thermogravimetric analysis method. The studies were performed in the presence of nitrogen gas, at three different heating rates (10, 20 and 40 °C/min) and at five different HDPE-MDF mixture ratios (20%-80%; 40%-60%; 50%-50%; 60%-40% and 80%-20%). As a result of thermal characterization, it was determined that the MDF sample decomposed in the temperature range of 235-420 °C, and the HDPE sample decomposed in the temperature range of 453-535 °C. In addition, it was observed that the pyrolysis of the MDF sample consisted of three pyrolysis stages, one of which was active, and the pyrolysis of the HDPE sample consisted of two pyrolysis stages, one of which was active. The copyrolysis of HDPE-MDF mixtures in different ratios consists of four pyrolysis stages, two of which were active. As a result of the copyrolysis of HDPE and MDF samples, the presence of synergistic effect was detected. The highest synergy was determined as 10%, at heating rates of 20 °C/min and 40 °C/min, in the temperature range of 484-502 °C, in 80%HDPE-20%MDF mixture. The amount of mass remaining at the end of the pyrolysis decreased with the increase in the HDPE ratio in the mixtures and showed a 95% decrease at the heating rate of 40 °C/min, at the mixing ratio with the highest synergistic effect. Activation energy values were calculated by using KAS, Starink and FWO methods from model-free integral methods. The average activation energies of the mixtures at different ratios were determined between 133.2-241.2 kJ/mol for the KAS method, 133.5-241.5 kJ/mol for the Starink method, and 136.4-241.3 kJ/mol for the FWO method. The average activation energy values calculated by KAS, Starink and FWO methods were calculated respectively for MDF and HDPE, 137.3 and 243.9; 137.6 and 244.2; 140.2 and 243.9 kJ/mol.

Keywords: Copyrolysis kinetics, Medium density fiberboard, High density polyethylene, Synergistic effect



1. GİRİŞ

Nüfusun hızla artması ve ekonomik gelişmeler ile birlikte enerjiye olan ihtiyaç her geçen gün artmaktadır (Guedes ve diğ., 2017). Fosil yakıtların hızla tükeniyor olması ve karbon emisyonuna neden olmaları sebebiyle yenilenebilir olmayan enerji kaynaklarından biyoenerjiye bir geçiş söz konusudur (Sharma ve diğ., 2015). Biyokütleden elde edilen enerji, yakın gelecekte sürdürülebilir kalkınma sağlama potansiyeline sahip en umut verici yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olarak kabul edilmektedir (Sobek ve Werle, 2020). Biyokütle kaynaklarının bol olması, biyokütlenin yenilenebilir ve karbondioksit (CO_2) nötral yapısı ve oluşan kükürt dioksit ve azot oksitlerin düşük emisyonları, biyokütlenin enerji olarak değerlendirilmesinde itici güçler olmuştur (Zhang ve diğ., 2010; Kan ve diğ., 2016).

Biyokütle, birçok fizikokimyasal, termokimyasal ve biyokimyasal süreçler kullanılarak biyoyakıtlara dönüştürülebilmektedir (Sharma ve diğ., 2015). Termokimyasal süreçler arasında piroliz, biyokütleyi yüksek katma değerli gaz, sıvı ve katı ürünlere verimli ve temiz bir şekilde dönüştürmek için umut verici bir yöntem olarak kabul edilmektedir (Dong ve diğ., 2015). Piroliz, oksijen içermeyen inert bir atmosferde gerçekleşmektedir (Al-Salem ve diğ., 2017). Hammadde olarak iki veya daha fazla malzemenin karışımlarını içeren kopiroliz yöntemi, biyoyakıtların kalitesini ve miktarını iyileştiren çok amaçlı bir tekniktir (Rasam ve diğ., 2020). Bileşenlerin türü ve etkileşimi, piroliz süresi, sıcaklık ve ısıtma hızı, oluşan uçucuların uzaklaştırılması veya dengesi, çözücülerin, katalizörlerin ve hidrojen vericilerinin eklenmesi gibi kopiroliz sürecini etkileyen çeşitli faktörler vardır (Johannes ve diğ., 2013). Karışımın bileşenleri arasındaki etkileşimlerin değerlendirilmesi için, tek tek polimerlerin bozunması hakkındaki bilgiler dikkate alınmalıdır (Straka ve diğ., 2017). Biyokütlenin ısıl bozunma kinetiği, biyokütlenin enerjiye ve ürünlere dönüştürülmesi için termokimyasal süreçlerin tasarımında önem taşımaktadır (Damartzis ve diğ., 2011). Termogravimetrik analiz (TGA), biyokütlenin ısıl davranışını incelemek, bozunma profillerini karakterize etmek ve ısıl işlemler yoluyla kinetik parametreleri belirlemek için kullanılmaktadır (Azizi ve diğ., 2019). Biyokütlenin termogravimetrik analizinden elde edilen verilerin kinetik değerlendirmesi, termokimyasal dönüşüm sisteminin tasarımı için gereklidir (Tran ve diğ., 2014).

Plastik atıkların geri dönüşüm değerinin düşük olması, düşük ekonomik değere yol açan heterojenliğe sahip oluşları ve diğer atıklardan ayrılma zorlukları oluşturmaları, çevre sorununun en önemli nedenlerinden bazıları olmuştur (Burra ve Gupta, 2018). Piroliz ve gazlaştırma gibi termokimyasal teknikler, biyokimyasal işlemlere kıyasla plastik atıklardan yakıtlar ve katma değerli kimyasallar eldesi için daha verimli ve çok yönlü geri kazanım sağlayabilmektedir (Wang ve diğ., 2021). Yapılan çalışmalarda, biyokütle atıklarıyla plastik atıkların kopyoliz işlemlerinin saf biyokütle ve plastik ile yapılan piroliz işlemlerine göre verimi arttırdığı yönde sonuç elde edilmiştir (Wang ve diğ., 2020). Kopyoliz çalışmalarında, daha düşük oksijen içeriği, daha yüksek ısıtma değeri, düşük asitlik, düşük su içeriği ve aromatik hidrokarbon bileşiminde artış gözlemlenmiştir (Sanahuja-Parejo ve diğ., 2018).

Diğer taraftan, orta yoğunluklu sunta (MDF), bazı taze ağaçlardan yapılmış lignoselülozik bir malzemedir. Lignoselülozik malzemeler, selüloz, hemiselüloz, lignin, özütleyiciler, küçük inorganik maddelerden oluşan biyokütle malzemelerdir. MDF malzemesinin yıllık üretimi arttığı için atık miktarı da artmaktadır (Han ve diğ., 2015). MDF atığı tam yanmaya maruz bırakıldığında havaya tehlikeli maddeler salabilmektedir. Bu yüzden, direkt yakma yerine çeşitli fiziksel ve kimyasal yöntemlerle değerli ürünler elde edilmek üzere piroliz işlemine tabi tutulmaktadır (Ankheila, 2019).

Polietilen (PE), etilen kullanılarak üretilen bir termoplastiktir. Gıda ürünlerinin paketlenmesi, oyuncak, çöp torbası gibi birçok kullanım alanı mevcuttur. Polietilen, sağlam ve çevre şartlarına dayanıklıdır. Alçak yoğunluklu, yüksek yoğunluklu, lineer alçak yoğunluklu ve orta yoğunluklu polietilen olmak üzere çeşitleri vardır (Eren, 2014). Polietilen veya polietilen içeren karışımlar ve çeşitli biyokütle malzemelerin kopyolizi ile ilgili pek çok çalışma olmasına karşın (Aboulkas ve diğ., 2009; Uğuz ve diğ., 2017; Zheng ve diğ., 2018; Xie ve diğ., 2021) yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) ve orta yoğunluklu suntanın kopyoliz kinetiğiyle ilgili çalışmalar mevcut değildir.

Bu çalışmada, MDF ile HDPE'nin kopyoliz kinetiği ve ısıl bozunma davranışlarının TGA ile incelenmesi amaçlanmıştır. Bununla birlikte sinerjik etkinin incelenmesi, MDF ve HDPE ile ilgili yapılan kopyoliz çalışmalarına katkı sunarak atıkların değerlendirilmesinin önünü açmaktadır.

2. GENEL BİLGİLER

Biyokütle, dünyadaki canlı organizma kütesidir. Bitkiler, hayvanlar ve mikroorganizmalar gibi canlılarla birlikte, bu canlıların biyokimyasında görülen selüloz, lignin, şekerler, yağlar ve proteinler biyokütleyi oluşturmaktadır (Saxena ve diğ., 2009).

Biyokütle, çeşitli prosesler yardımıyla birçok alanda kullanılabilecek enerji çeşitlerine dönüştürülmektedir. Dönüşüm için gerekli olan süreçte, biyokütlenin miktarı, türü, istenilen enerji şekli, çevreye uygun şartlar, ekonomik koşullar ve uygulanacak olan proje özellikleri gibi birçok konu etkilidir. Biyokütle, belirli işlemlerle üç ana ürüne dönüştürülebilir. Bunlar, güç/ısı, yakıtlar ve faydalı kimyasallardır (Encinar ve diğ., 1998).

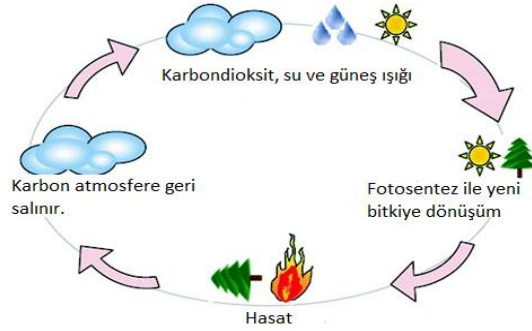
2.1. Biyokütle Enerjisi

Biyokütle enerji kaynakları, en çok faaliyete geçirilen yenilenebilir enerji kaynakları arasındadır. Biyokütleden elde edilen enerji, dünya genelinde yaygın olarak ısıtmada kullanılmaktadır (Farla ve diğ., 1997). Modern olarak ise, biyokütle enerjisi, gaz, sıvı veya katı ürünlere dönüştürülerek kullanılmaktadır. Katı biyokütle, kullanılabilir enerji taşıyıcılarına dönüştürülebilmektedir. Bunların uygulamasına yönelik birçok teknoloji mevcuttur (Tablo 2.1.). Günümüzde bu teknolojilerin çoğu ticari olarak uygulanmaktadır (Larson ve Kartha, 2000). Tablo 2.1.'de biyokütle enerjisinin modernleştirilmiş taşıyıcılara dönüştürülebilmesi için teknolojiler ve enerji hizmetleri yer almaktadır.

Tablo 2.1. Biyokütle enerjisinin modernleştirilmiş taşıyıcılara dönüştürülebilmesi için teknolojiler ve enerji hizmetleri [Larson ve Kartha, 2000]

Teknoloji	Ölçek	Sağlanan Enerji
Biyogaz	Küçük	Elektrik (yerel kullanım)
Üretici Gaz	Küçükten ortaya	Piştirme Isıtma
Etanol	Ortadan büyüğe	Araç Nakliyesi Piştirme
Buhar Türbünü	Ortadan büyüğe	Elektrik (Endüstriyel kullanım)
Gaz Türbünü	Ortadan büyüğe	

Şekil 2.1.'de biyokütlenin enerjiye dönüşümünün yenilenebilir doğası yer almaktadır.

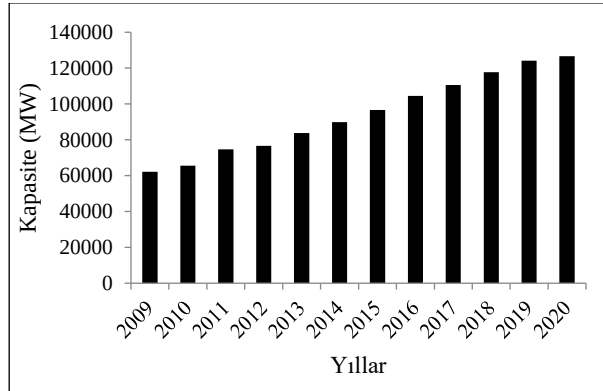


Şekil 2.1. Biyokütlenin enerjiye dönüşümünün yenilenebilir doğası [Pande ve Bhaskarwar, 2012]

2.1.1. Dünya’da biyokütle enerjisi

Yaşamın devam edebilir olması, sürdürülebilir enerjinin üretimine bağlıdır. Dünya hızla gelişmeye devam ederken enerjinin azalması sorunu ortaya çıkmaktadır. Biyoenerjinin üretimi ve potansiyeli için yenilenebilir enerjinin artırılması gerekmektedir (Aslantaş, 2018).

Dünya’da enerjinin sağlandığı yerler, yakıt ve kimyasal kaynak olarak kullanılan kömür, petrol, ham petrol ve doğal gazdır. Fosil yakıtların oluşumu için uzun yıllar geçmesi gerekmektedir. Doğal yoldan oluşan biyokütle, karbon kaynağı olarak kullanılabilir ve fosil olmayan tüm organik malzemeleri içermektedir (Balat ve Ayar, 2006). Şekil 2.2.’de 2009’dan 2020’ye kadar olan Dünya’daki biyoenerjinin kapasitesi gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Dünya çapında biyoenerji gücü kapasitesi [Statista, 2021]

2.1.2. Türkiye’de biyokütle enerjisi

Türkiye, coğrafi konumundan dolayı önemli bir enerji transfer ülkesi olmuştur. Tarımsal potansiyeli yüksek bir ülke olan Türkiye’de, her bölgede çeşitli biyokütller yetişmektedir (Kapluhan, 2014). Bu nedenle, yenilenebilir enerji potansiyeli oldukça fazladır. Odun, fındık kabuğu, tarımsal atık artıkları, atık kağıt ve buğday samanı ve çay atığı gibi biyokütller yüksek enerji verimi potansiyeline sahiptir (Toklu, 2017).

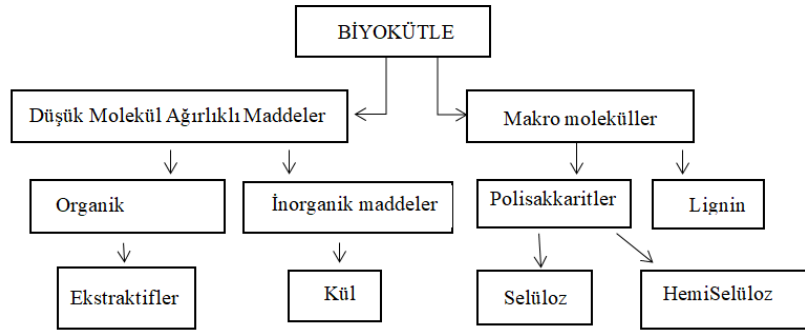
Biyokütleden enerji üretiminde diğer enerji kaynaklarına göre avantajlar vardır. Biyokütle, sera gazı emisyonlarını azaltıp iklim değişikliklerinde yavaşlatıcı rol oynayan tek enerji kaynağı olmuştur. Peyzaj değeri ve sürekli iş olanakları oluşturmuştur. Devlete ekonomik ve siyasal avantajlar sağlamıştır. Tablo 2.2.’de modern biyokütle (enerji ormanları ve enerji bitkileri) payını 2020 yılı içerisinde bazı kaynaklara dayalı olarak göstermek için bir öngörüm yer almaktadır

Tablo 2.2. 2020 Yılı Enerji Bütçesinde Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Durumu
[Karayılmazlar ve diğ., 2011]

	2020 yılında minimum		2020 yılında maksimum	
	Milyon Ton Eşdeğer Petrol		Milyon Ton Eşdeğer Petrol	
	Toplamın %’si		Toplamın %’si	
Modern biyokütle	234	45	561	42
Güneş	109	20	355	26
Rüzgar	85	15	215	16
Jeotermal	40	7	91	7
Küçük hidrolik	48	9	69	5
Deniz enerjileri	14	4	54	4
Toplam	539	100	1345	100
Genel enerji talebinin %’si	3-4		8-12	

2.2. Biyokütlenin Kimyasal Yapısı ve Bileşenleri

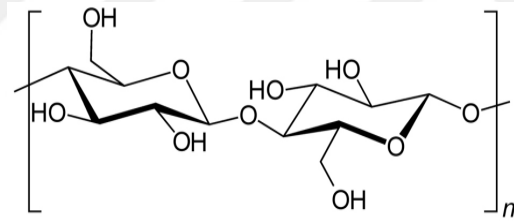
Biyokütle, bitki içindeki karbonhidrat polimerleri nedeniyle diğer fosil yakıtlardan oldukça farklı bir yapıya sahiptir. Biyokütleyi esas oluşturan bileşenler; selüloz, hemiselüloz, lignin, organik ekstraktifler ve inorganik maddelerdir (Mohan ve diğ., 2006). Şekil 2.3.’de biyokütlenin temel bileşenleri yer almaktadır.



Şekil 2.3. Biyokütlenin temel bileşenleri [Mohan ve diğ., 2006]

2.2.1. Selüloz

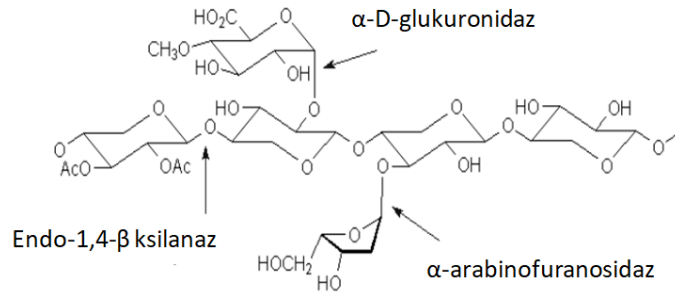
Selüloz, lineer bir polimerdir. Molekül ağırlığı yüksek olup β -1,4-glikosidik bağlara sahiptir. Fazla miktarda monomerik D-glikoz yapısına sahip kompleks bir karbonhidrattır. Selülozun moleküler formülü $(C_6H_{12}O_6)_n$ olan selüloz, doğada miktarı en fazla olan organik bileşik olup bitkilerin hücre duvarlarında bulunmaktadır (Tursi, 2019). Şekil 2.4.'de selülozun yapısal formülü yer almaktadır.



Şekil 2.4. Selülozun yapısal formülü [Tursi, 2019]

2.2.2. Hemiselüloz

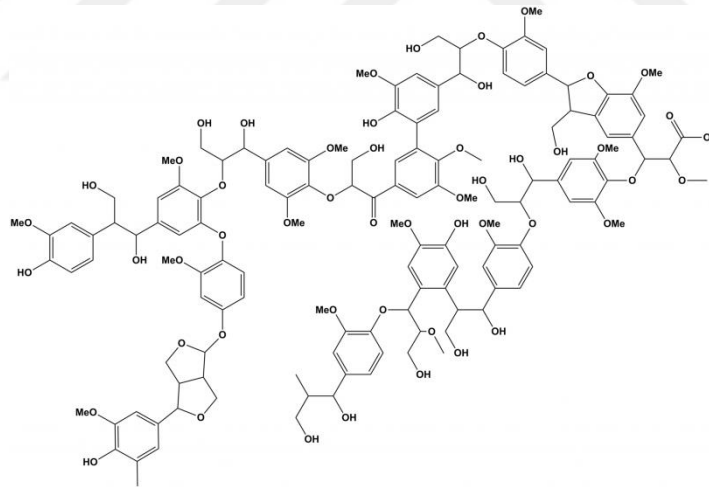
Hemiselüloz, lignoselülozik maddeler içerisinde selülozdan sonra gelen en önemli bileşen olup odunun içerisindeki polisakkaritlerden biridir. Isıya duyarlılığı iyi ve selülozdan daha heterojendir. Hemiselüloz, amorf ve düzensiz dallanmalara sahip, selüloza göre daha duyarlı reaksiyon gösteren bir polimerdir. İçerisindeki şeker birimlerine göre; ksilanlar, mannanlar, arabinoksanlar, glikomannanlar ve glikoksilanlar olarak ayrılmaktadır. Bunların içinden ksilanlar, polisakkaritlerin hemiselüloz grubunun temel bileşenini oluşturmaktadır. Bitkilerden alkali çözeltilerle ayrılabilirler (Kurtuluş, 2010). Şekil 2.5.'de hemiselülozun yapısı yer almaktadır.



Şekil 2.5. Hemiselüloz yapısı [Kurtuluş, 2010]

2.2.3. Lignin

Lignin, alkil-alkil, alkil-aril ve aril-aril gruplarının kimyasal bağlarıyla fenilpropan birimlerinden oluşmaktadır. Farklı hücre duvarları veya dokularda lignin içeriğinde önemli farklılıklar vardır. Doğal bir lignin yapısında monomerlerin düzensiz bağlanması ve eklenmesi sonucu p-kumaril alkol, koniferil alkol ve sinapil alkol oluşmaktadır (Huang ve diğ., 2019). Şekil 2.6.'da ligninin yapısı yer almaktadır.



Şekil 2.6. Lignin yapısı [Wool ve Sun, 2005]

2.2.4. İnorganik maddeler

İnorganik madde biyokütle bileşenlerinin önemli bir maddesidir. Çoğunlukla mineral türlerini, farklı mineral sınıflarından zayıf kristalleşmiş mineraloidleri ve ayrıca amorf inorganik fazları içermektedir (Tablo 2.3.) (Vassilev ve diğ., 2012). Tablo 2.3.'de biyokütlenin faz bileşimi yer almaktadır.

Tablo 2.3. Biyokütlenin faz bileşimi [Vassilev ve diğ., 2012]

Madde	Durum ve Bileşen Tipleri	Aşamalar ve Bileşenler
Organik Madde	Katı ve kristal olmayan	Yapısal bileşenler (selüloz, hemiselüloz, lignin), Oksalatlar gibi organik mineraller ve diğerleri
	Katı ve kristal	
İnorganik Madde	Katı ve kristal	Farklı mineral sınıflarından mineral türleri (silikatlar, oksihidroksitler, sülfatlar, fosfatlar, karbonatlar, Bazı silikatların, fosfatların, hidroksitlerin, klorürlerin ve diğerlerinin zayıf kristalize
	Katı ve semi kristali	
	Katı amorf	Çeşitli camlar, silikatlar, diğerleri gibi amorf fazlar
Akışkan Madde	Akışkan sıvı ve gaz	Hem organik hem de inorganik maddelerle ilişkili nem, gaz ve gaz-sıvı

2.3. Biyokütlenin Sınıflandırılması

Biyokütlenin besleme stok türlerini, tarımsal kalıntılar, özel enerji bitkileri, ormancılık, sanayi, parklar ve bahçelerden gelen atıklar ve diğerleri oluşturmaktadır (Tumuluru ve diğ., 2011). Tablo 2.4.'de enerjinin üretimi için gerekli olan biyokütle beslemesinin kaynağa göre listesi yer almaktadır.

Tablo 2.4. Enerji amaçlı kullanılan biyokütle hammadde türleri [Tumuluru ve diğ., 2011]

Tedarik Sektörü	Tip	Örnek
Tarımsal kalıntılar	Kuru lignoselülozik tarımsal kalıntılar	Saman (mısır, tahıl, pirinç) Şeker pancarı yaprakları Ampul sektöründen artık akışlar
	Hayvancılık atıkları	Katı gübre (tavuk gübresi) Sıvı gübre (sığır, domuz, koyun gübresi)
Özel enerji bitkileri	Kuru lignoselülozik odunsu enerji bitkileri	Söğüt Kavak ağacı Okaliptüs
	Kuru lignoselülozik otsu enerji bitkileri	Alacalı Çin Kılıçotu Kamış Kanarya otu Dev kamış

Tablo 2.4. (Devam) Enerji amaçlı kullanılan biyokütle hammadde türleri [Tumuluru ve diğ., 2011]

Tedarik Sektörü	Tip	Örnek
Özel enerji bitkileri	Petrol enerjisi bitkileri	Şekerpancarı Tatlı sorgum Yerelması
	Nişasta enerji bitkileri	Buğday; Patates; Mısır; Arpa; Mısır koçanı); solmayan çiçek
	Diğerleri	Keten (Linum); Kenevir (Esrar); Tütün kökleri; Su bitkileri (yosunlardan elde edilen lipidler); Pamuk sapları; Kenaf
Ormancılık	Orman yan ürünleri	Havlamak; Tahta blokları; Tepelerden ve dallardan talaş; İnceltmeden kaynaklanan talaşlar; İnceltmeden kaynaklanan
Sanayi	Ahşap endüstrisi artıkları	Hızır fabrikalarından çıkan endüstriyel atık odun ve kereste fabrikalarından çıkan endüstriyel atık odun (kabuk, talaş, ağaç yongaları, levhalar,
		Saf kağıt hamuru üretiminden ve siyah likör dahil kağıt hamurundan kağıt üretiminden kaynaklanan lifli bitkisel atıklar
	Gıda endüstrisi artıkları	Islak selülozik malzeme (pancar kökü kuyrukları); Yağlar (kullanılmış yemeklik yağlar); Don yağı, sarı yağ; Proteinler (mezbaha atıkları)
	Endüstriyel Ürünler	Talaş ve talaştan peletler; Talaş ve talaştan briketler; Biyo-yag (piroliz yağı); etanol; Biyodizel
Parklar ve bahçeler	Otsu	Çimen
	Odunsu	Budama

Tablo 2.4. (Devam) Enerji amaçlı kullanılan biyokütle hammadde türleri [Tumuluru ve diğ., 2011]

Atık	kontamine atık	ahşap; biyolojik olarak parçalanabilir; belediye atıkları; Lağım pisliği; Çöp gazı; Kanalizasyon gazı
	yol kenarı samanı	çim/saman
Diğerleri	Kabuklar/Kabuklar	Badem; Zeytin; Ceviz; Palmiye çukuru; Kakao

2.4. Biyokütlenin Dönüşüm Prosesleri

Biyokütle dönüşüm prosesleri, biyokütleden ve biyokütlenin ortaya çıkardığı atıklarla üretimi gerçekleştirilip sonucunda yakıt ve kimyasal madde elde etmek için gerekli olan proseslerdir (Açıkalın, 2010). Biyokütleyle uygulanan dönüşüm prosesleri üç ana başlık altında toplanmıştır (Tablo 2.5.) (Bay, 2005). Tablo 2.5’de biyokütleyle uygulanan proses tipleri ve dönüşüm teknolojileri yer almaktadır.

Tablo 2.5. Biyokütleyle uygulanan proses tipleri ve dönüşüm teknolojileri [Kar, 2008; Bay, 2005]

Proses Tipi	Dönüşüm Teknolojisi
Termokimyasal	Doğrudan yakma Gazlaştırma Sıvılaştırma Piroliz
Fizikokimyasal	Ekstraksiyon Su giderme ve kurutma Boyut küçültme Yoğunluk artırma
Biyokimyasal	Anaerobik sindirim Alkolik fermantasyon

2.4.1. Fizikokimyasal dönüşüm prosesleri

Ekstraksiyon işlemi

Ekstraksiyon işlemi, yağ oranı yüksek biyokütle tohumlarından yağ elde etme yöntemidir. Genel olarak yağ elde edilen tohumlar arasında; ayçiçeği, soya fasulyesi, haşhaş, mısır, kolza, zeytin, hurma, tütün, jojoba, jatropha, hindistan cevizi, susam ve fındık gibi yağlı ürünler yer almaktadır. Yağ eldesi yapılacak olan tohumlar tohumların yapısına ve uygulanacak olan işleme göre temizleme, kırma, kesme, kavurma gibi ön işlemlerden geçmektedir. Ön işlemlerden geçirilen yağlı

tohumlardan ham yağ üretiminde hammaddenin yağ içeriğine bağlı olarak, mekanik presleme, solvent ekstraksiyonu, ön presleme solvent ekstraksiyonu ya da iki kademeli solvent ekstraksiyonu ve süperkritik sıvı ekstraksiyon yöntemleri kullanılmaktadır (Kar, 2008).

Su giderme ve kurutma

Biyokütlenin içindeki nemin biyokütleden sıvı halde uzaklaştırılmasına su giderme, buhar halinde uzaklaştırılmasına ise kurutma denir. Su giderilmesi işlemi için yöntemler; çeşitli tipteki filtreler ve eleme cihazları, santrifüjler, hidroksiklonlar, presler, su ekstraktörler, koyulaştırıcılar, berraklaştırıcılar ve flotasyondur. Kurutma için en yaygın yöntem, biyokütlenin sıcak ve düşük nemli havada dolaşımının sağlanmasıdır (Bay, 2005).

Boyut küçültme

Biyokütle, proseslerde direkt olarak kullanılmayıp bir boyut küçültme ön işleminden geçmektedir. Depolama hacminin azalması, biyokütlenin taşınmasını kolaylaştırıp ayırmada kolaylık sağlamaktadır. Boyut küçültme işlemi enerjiyi fazla tüketmektedir ve maliyeti yüksek bir işlemdir (Bay, 2005). Kurutulan biyokütlenin parçalarının büyüklüğüne göre çeşitli işlemlerden geçmektedir. Miller, bıçaklar, bilyeler gibi öğütme teknikleri kullanılmaktadır ve proses için hazır hale getirilmektedir (Üçgül ve Akgül, 2010).

Yoğunluk artırma

Yoğunluk artırma taşıma masraflarını azaltmak ve tarımsal ürünlerin araziden kaldırılmasını kolaylaştırmak için kullanılan yöntemdir. Fabrikadaki üretim sonucunda elde edilen yoğunluğu yüksek olan hammaddeler, depolamada kolaylık sağlayarak reaktöre girişi kolaylaştırmaktadır. Ancak, bu yöntemdeki temel problem üretimdeki maliyettir (Bay, 2005).

2.4.2. Biyokimyasal dönüşüm prosesleri

Biyolojik dönüşüm prosesleri, alkolik fermentasyon ve anerobik sindirim olarak sınıflandırılabilir (Koyunoğlu, 2010).

Anerobik sindirim

Organik kökenli atık ve artıklar oksijen olmayan ortamda fermentasyona uğrayarak biyogazı oluşturmaktadır. Bileşiminde %40-70 arası metan, %30–60 arası CO₂, %0–3 arası hidrojen sülfür bulunmaktadır.

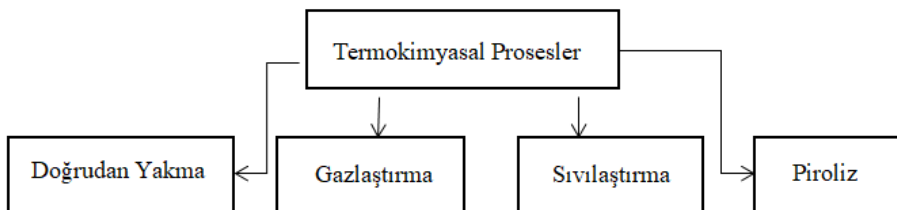
Biyogaz eldesinin temelini organik maddelerin ayrıştırılması oluşturmaktadır. Örneğin tavuk gübrelerinden verimli bir biyogaz eldesi meydana gelmektedir. Biyogaz üretimi bir evi ısıtmasından jenaratörlerde elektrik üretimine kadar birçok alanda kullanılmaktadır (Çankakılıç, 2011).

Alkolik fermentasyon

Sulu bir ortamda maya ve diğer organizmalarla meydana gelen ve sonucunda biyokütlenin etanole dönüşmesiyle gerçekleşen sürece fermentasyon denir. Selülozu yüksek olan biyokütlelere de uygulanabilmekte olup biraz işlem gerektiren bir süreç gerekmektedir. Bu süreçte polisakkarit asidik ya da enzimatik hidroliz ile monosakkarite dönüştürülmektedir (Dandik, 1996). Biyokütleden üretilen etil alkole biyoetanol denilmektedir. Renksiz, yanabilen, oksijenlenmiş ve saf hidrokarbondur. Tahıllar, tohumlar, şeker mahsulleri, diğer nişasta kaynakları, ağaçlar, çeşitli otlar, evsel atıkların içerisindeki selülozik malzemeler, etilenin hidrasyonu ve asetaldehitin indirgenmesi gibi birçok biyokütle kaynaklarından ya da endüstriyel olarak üretilmektedir (Koyunoğlu, 2010).

2.4.3. Termokimyasal dönüşüm prosesleri

Termokimyasal prosesler içinde doğrudan yakma, gazlaştırma, sıvılaştırma ve piroliz yer almaktadır (Alayont, 2019). Şekil 2.7.'de termokimyasal proseslere yer verilmektedir.



Şekil 2.7. Termokimyasal prosesler [Salan ve Alma, 2014]

Doğrudan yakma

Doğrudan yakma, dünyadaki işletme tesislerinde yer alan uzun yıllardır kullanılan bir teknolojidir. Atık, ısı üretmek için yakılmaktadır. Baca gazları, kirleticilerin emisyonunu azaltmak için kimyasal işlemler yoluyla temizlenmektedir. Yanma ısısı kazana gönderilir ve oradaki buharı yükseltmede kullanılır. Buhar, motor veya türbin içinde genişletilerek elektrik üretmektedir (Schuck, 2011).

Gazlaştırma

Kömürün pirolizi gerçekleştirilirken gazlaştırma işlemi keşfedilmiştir. Maliyeti açısından uygun ve en hızlı teknolojiler arasında olup kullanımı giderek yaygınlaşmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda karbon içeren katı yakıtlar ile oksijen, su buharı, hava veya karışımlarının gazlaştırıcı reaktöründe bir tepkimeye girmesine gazlaştırma prosesi denir. Gazlaştırıcılar, kullanılan yakıtın özelliği ve sistemin kapasitesine göre sabit yataklı, akışkan yataklı, plazma ve sürüklemeli tip olarak sınıflandırılmaktadır (Er, 2017).

Sıvılaştırma

Biyokütlenin düşük sıcaklıkta, yüksek basınçta ve katalizör varlığında, ısı değerli, düşük oksijen içerikli ve daha kararlı olan sıvı ana ürüne ve yan ürünler olan katı ve gaza dönüştürüldüğü bir termokimyasal dönüşüm sürecidir. Değişimlere uğrayarak sıvı hale dönüştürülmektedir. Çözücüyle bozunma, hidrokarbon ve aminoasit gibi basit moleküllerine ayrıştırılması, aminoasitten CO₂'nin uzaklaştırılması, hidrojenle parçalama ve hidrojenasyon gibi değişimlere uğramaktadırlar (Altunbaş, 2015).

Piroliz

Oksijensiz ortamda organik maddelerin ısı işlem yoluyla bozunması işlemine piroliz denir (Ayyıldız, 2014). Biyokütlerde organik bileşiklerin termal ayrışmasında piroliz yönteminin birçok çeşidi vardır (Özay ve diğ., 2014). Tablo 2.6.'da piroliz yöntemleri ve özellikleri yer almaktadır.

Tablo 2.6. Piroliz yöntemleri ve özellikleri [Özay ve diğ., 2014]

Piroliz Yöntemi	Kalma Süresi	Isıtma Hızı	Sıcaklık	Ürünler
Karbonizasyon	Günler	Çok düşük	400	Odun kömürü
Yavaş Piroliz	5–30 dk	Düşük	600	Yağ, gaz, katı ürün
Hızlı Piroliz	0,5–5 sn	Çok yüksek	650	Biyoyağ
Flaş – sıvı	<1 sn	Yüksek	<650	Biyoyağ
Flaş – gaz	<1 sn	Yüksek	<650	Kimyasallar, gaz
Ultra Piroliz	<0,5 sn	Çok yüksek	1000	Kimyasallar, gaz
Vakum Piroliz	2-30 sn	Orta	400	Biyoyağ
Hidropiroliz	<10 sn	Yüksek	<500	Biyoyağ
Metnopiroliz	<10 sn	Yüksek	>700	Kimyasallar

Tablo 2.6.'da verilen piroliz yöntemlerinden en sık kullanılanları, yavaş piroliz, hızlı piroliz ve flaş pirolizdir. Yavaş piroliz, biyokütlenin çok düşük ısıtma hızlarında bozunmasıyla gerçekleşmektedir (Sümer ve diğ., 2016). Daha modern süreçler ve geleneksel odun kömürü yapımı olarak ikiye ayrılmaktadır. Hızlı pirolizden daha düşük bir sıcaklıkta yavaş ısıtma hızları için kullanılmaktadır (Yang ve diğ., 2014). Hızlı piroliz, biyokütlenin hızla ısıtıldığı (10-200 °C/s) yüksek sıcaklıklı (400-550 °C) bir süreçtir. Bu süreçte üretilen ürünler, buharlar, aerosoller, gazlar ve çardır. Hızlı piroliz, %50-85 arasında sıvı biyoyağı, %15–25 arasında katı çar ve %10–20 arasında yoğunlaşmayan gazları, hammaddenin özelliğine ve çalışılan ortamın koşullarına bağlı olarak üretmektedir (Marshall ve diğ., 2014). Flaş piroliz, ısıtma hızı yüksek olan termal parçalamanın sürecini karakterize etmek için kullanılmaktadır. Buharın kalma süresi çok kısa olduğundan dolayı verimi yüksektir. Biyokütleden katı, sıvı ve gaz yakıtlar elde etmek için önemli bir prodestir. Biyoyağ ürününün verimini %75'e kadar ulaştırabilmektedir. Akışkan yataklı prosesler için kullanılabilir (Kumar ve Nanda, 2016).

Piroliz sonucunda oluşan ürünler, pirolitik gaz, pirolitik yağ ve pirolitik kömürdür (Jouhara ve diğ., 2017). Pirolitik gazın bileşimi, pirolizin gerçekleştiği sıcaklığa ve beslemenin deposuna bağlıdır. Plastiklerin pirolizi sonucu metan, etan, eten, propan, propen ve bütan pirolitik gazı oluşmaktadır (Jung ve diğ., 2010). Piroliz sonucu elde edilen sıvı ürün bileşimi beslemenin içeriğinden farklı olabilmektedir. Pirolitik yağların yapısında asitler, şekerler, alkoller, ketonlar, aldehitler, fenoller ve bunların türevleri, furanlar ve diğer karışık oksijenatlar yer almaktadır (Mohan ve diğ., 2006).

Pirolizde amaç, sıvı ve gaz ürünleri oldukça fazla üretmektir. Ancak, biyokömür (çar) de meydana gelmektedir. Biyokömür, atıklarda yer alan tüm inorganik bileşikleri içeren bir matristen oluşmaktadır. Bazı ağır metaller ve tehlikeli elementler kömürün yapısında olabilmektedir. Katı ürün genellikle piroliz sırasında ya da başka işlemlerde enerji ihtiyacını karşılamak için kullanılmaktadır (Czajczynska ve diğ., 2017).

Piroliz işleminin sonucundaki üründe etkili olan faktörler, sıcaklık, ısıtma hızı, parçacık boyutu, piroliz ortamı, reaksiyon süresi, basınç ve katalizördür. Piroliz yönteminde sıcaklık, uçucu maddenin miktarında ve bileşiminde etkili olmaktadır. Artan sıcaklıkla katı ürünün miktarı azalıp sıvı ve gaz ürün miktarıysa belli sıcaklığa kadar artmaktadır. Ancak belli sıcaklıktan sonra gaz ürün sıcaklığı artarken sıvı ürün sıcaklığı azalma göstermektedir. Ürün bileşimlerinden karbonoksitler, hidrokarbonlar ve hidrojen miktarları farklı sıcaklıklarda değişiklik gösterebilmektedir. Artan sıcaklıkla karbonoksitler artmaktadır. Ancak, hidrojenin artması hidrojen oluşumunun yoğun olduğu yere kadar artış göstermektedir. Belli sıcaklık artışından sonra karbonoksitler ve hidrokarbonlar azalma gösterebilmektedir. Isıtma hızı, biyokütlenin türüne ve ortam koşullarına bağlı olarak bozunma verimini etkilemektedir (Ağaçkesen, 2018). Parçacık boyutunun artmasıyla ısı ve kütle transferine olan direnç artarak meydana gelen ürünlerin verimini ve bileşimini etkilemektedir. Piroliz, normal, sürükleyici gaz, hidrojen ve su buharı gibi ortamlarda meydana geldiğinden dolayı, piroliz ortamı ürün dağılımını ve yapısını etkileyen bir faktördür. Piroliz ortamında genelde ortamın inertliğini sağlayan azot, helyum, argon gibi sürükleyici gazlar kullanılmaktadır. Bunlar ortamda meydana gelen uçucuların uzaklaştırılmasında yardımcı olmaktadır (Sinoplugil, 2017). Piroliz işlemlerinde gerçekleşen reaksiyonun verimi, reaksiyon süresi ve sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. Reaksiyon gerçekleşirken sürenin uzun tutulması sırasında uçucuların parçalanma reaksiyonları gerçekleştiği için uçucu ürünlerin bozunması ve meydana gelen karbon atığının tekrar gazlaşması gözlemlenmektedir. Bunun sonucunda ise, gaz ürün veriminde artış meydana gelmektedir (Karaaslan, 2019). Piroliz ortamında basınç, uçucu maddenin veriminde rol oynayarak ürün verimlerini değiştirmektedir. Basıncı yüksek olan ortamlarda parçalanma reaksiyonları hızlanmakta ve hafif hidrokarbon gaz miktarında artış görülmektedir. Düşük basınç olan ortamlarda ise, katran ve hafif yağların verimleri daha yüksek olmuştur (Arabacı, 2018). Artan

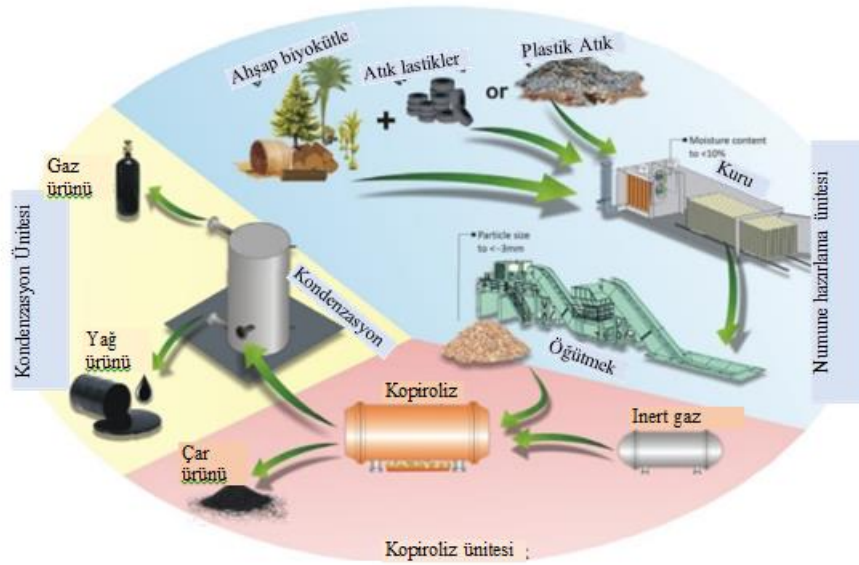
basınçla kömür verimi artmaktadır (Basile ve diğ., 2014). Piroliz işlemlerinde, katalizör çeşidi, katalizörün yüzey alanı, genişliği ve asitliğine göre, oluşan ürün verimleri değişmektedir (Büyük, 2018).

2.5. Kopiroliz

Kopiroliz, iki veya daha fazla hammaddenin birleşmesiyle oluşan bir piroliz işlemidir. Kopiroliz, herhangi bir çözücü ya da katalizör kullanılmadan normal piroliz yöntemine benzer bir yöntemle gerçekleştirilmektedir. Proses, oksijen olmayan ortamda, orta düzey çalışma basıncı ve sıcaklığı altında kapalı bir reaktörün içerisinde uygulanmaktadır. Normal pirolizden elde edilen verimden ağırlıkça %1,42 ile %22 arasında daha fazla verim elde edilmektedir (Abnisa ve Daud, 2015). Yapılan çalışmaların çoğunda kopiroliz yöntemiyle oluşan biyoyağ miktarının, piroliz yöntemiyle elde edilen biyoyağ miktarından fazla olduğu sonucuna varılmıştır (Hassan ve diğ., 2016).

Kopiroliz işlemi, endüstride gelecekteki uygulamalar için umut vaat etmektedir. Kopirolizde, farklı malzemelerin reaksiyonu sonucu sinerjik etki meydana gelmektedir. Saf hammaddelerle gerçekleşen pirolizlerde, karışımlarla gerçekleşen kopirolize göre maliyet daha yüksektir. Kopirolizin, homojen yağ üretimi için maliyet açısından daha hesaplı bir yöntem olduğu bulunmuştur (Abnisa ve Daud, 2014).

Kopirolizde hammadde olarak daha fazla atık kullanıldığı için atık hacmi azaltılmaktadır. Piroliz yağı üretmek için biyokütlenin dönüştürülmesinde kopiroliz yönteminin kullanılması, ekonomik olarak da önem taşımaktadır. Kopiroliz tekniklerinin kullanılması saf biyokütlenin pirolizinden daha avantajlı olup ticaretin geliştirilmesi potansiyeline sahiptir (Kuppens ve diğ., 2010). Kopiroliz için, numunelerin hazırlanması, kopirolizin gerçekleştirilmesi ve kondenzasyon aşamaları olarak üç gerekli adım mevcuttur (Abnisa ve Daud, 2014). Şekil 2.8.'de bir biyokütle ve plastik atığın kopiroliz aşamaları görülmektedir.



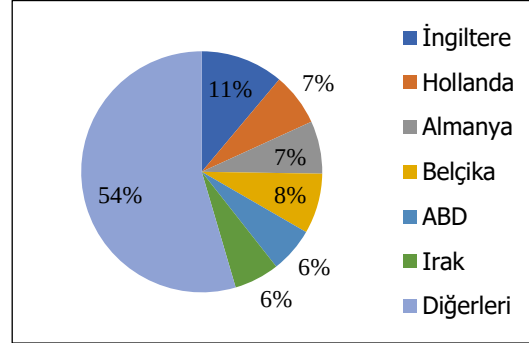
Şekil 2.8. Biyokütlenin ve plastik atığın kopirolizi [Abnisa ve Daud, 2014]

2.5.1. HDPE

Polietilen, yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) ve lineer düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE) olmak üzere üç sınıfa ayrılmaktadır. Polietilenin sınıflarından biri olan HDPE'nin düzenli bir yapısı vardır. HDPE, LDPE'ye göre yapı bakımından daha sert, opak ve kimyasal direnci daha yüksektir (Ceylan, 2003).

Polietilen çok çeşitli alanlarda, dayanıklı ve kolay işlenebilir özelliğinden dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır (Engin, 2020). Sıklıkla, oyuncaklarda, ev eşyalarında, süt, yağ, şampuan ve sabun şişelerinde ve su borularının üretiminde kullanılmaktadır (Al-Qaisy, 2019). HDPE genel olarak, geri dönüşüm işlemleri sırasında çok az bozunmaya uğrar. Termomekanik bozunmanın boyutu ve geri dönüştürülmüş malzemenin özellikleri, HDPE'nin yapısına ve işleme koşullarına çoğunlukla bağlı olmaktadır (Loulcheva, 1997). Geniş bir uygulama alanına sahip olan HDPE, doğada zor bozunmasından dolayı çevre kirliliğine sebep olduğu için, şişeler, kaplar gibi birçok uygulama alanları içerisinde tüketimden sonra geri dönüştürülmektedir (Sanchez-Soto ve diğ., 2008). HDPE atığının geri dönüşümü için piroliz yöntemi uygulanabilmektedir. Diğer yöntemlere göre piroliz, daha az enerji gerektirerek az miktarda CO₂ ürettiğinden dolayı HDPE atığının geri dönüşümünde etkili bir yöntem olmuştur (Guo ve diğ., 2019).

Türkiye’de plastik endüstrisinde ortalama 485000 ton PE geri dönüştürülmüştür (TÜİK, 2021). Şekil 2.9.’da Türkiye’de 2020 yılı polietilenin atık ithalatının ülkelere göre dağılımına yer verilmiştir.



Şekil 2.9. Türkiye’de 2020 yılı polietilenin atık ithalatının ülkelere göre dağılımı [TÜİK, 2021]

2.5.2. MDF

MDF, taze çam ağacından yapılan bir lignoselülozik malzemedir (Haeldermans, 2019). MDF, ağaç tozu, mum ve reçine bağlayıcılar gibi katkı maddelerini içermektedir. MDF kullanım alanlarında, ayakkabı rafları, tuvalet masaları ve dolaplar gibi çeşitli mobilya ürünleri yer almaktadır. İyi malzeme özelliklerinden dolayı MDF yıllık üretimi artmaktadır ve bu yüzden atık üretiminde de artış görülmektedir. MDF atığının bileşenlerinden dolayı çevre dostu bir şekilde işlenmesi zordur. Piroliz, biyoyağ üretimindeki avantajlarıyla birlikte MDF atığının işlenmesinde önemli bir yöntemdir (Han ve diğ., 2015). Tablo 2.7.’de Dünya’daki MDF üretimi kapasitesi, Tablo 2.8.’de ise, Türkiye’de MDF üretimi yapan firmalar ve kapasiteleri yer almaktadır.

Tablo 2.7. Dünya’daki ülkelere göre MDF üretim kapasitesi [FAO, 2020]

Ülkeler	Üretim (m ³)	Ülkeler	Üretim (m ³)	Ülkeler	Üretim (m ³)
Arjantin	517139	Bulgaristan	5000	Mısır	18000
Avustralya	593333	Kanada	1100000	Fransa	751000
Avusturya	510000	Şili	947827	Almanya	4599693
Rusya	1850160	Çin	55152000	Yunanistan	75000
Belçika	290880	Kolombiya	100000	Macaristan	430312
Bosna	5000	Çekya	42800	Hindistan	1000000
Brezilya	4996000	Ekvador	28000	Endonezya	500000

Tablo 2.7. (Devam) Dünya'daki ülkelere göre MDF üretim kapasitesi [FAO, 2020]

İran	2100000	Pakistan	67000	İsviçre	192018
İrlanda	438450	Polonya	3550000	Tayland	3672000
İsrail	14000	Portekiz	423000	Tunus	75000
İtalya	810000	Kore	1529000	Türkiye	4775000
Japonya	350000	Romanya	1021580	Ukrayna	57000
Lüksemburg	147000	Rusya	3199000	Brit. ve İrl.	656000
Malawi	19000	Slovenya	118000	Amerika	2667145
Malezya	1460000	Afrika	280400	Özbekistan	40201
Meksika	29000	İspanya	1432200	Venezuela	212000
Zellanda	683000	Sri Lanka	150000	Vietnam	160000

Türkiye, MDF üretim kapasitesinde Çin ve Brezilya'dan sonra Dünya'da üçüncü sırada yer almaktadır.

Tablo 2.8. Türkiye'de MDF üretimi yapan firmalar ve kapasiteleri [AİMSAD, 2017]

Firma	Kapasite (m ³ /gün)
Yıldız Entegre Ağaç San. ve Tic. A.Ş.	5100
Kastamonu Ağaç San. ve Tic. A.Ş.	3875
Çamsan Entegre (Bodurlar) Ağaç San. ve Tic.	2000
Starwood Orman Ürünleri A.Ş.	1925
Yıldız Sunta MDF A.Ş.	1800
AGT Ağaç San. ve Tic. A.Ş.	1325
Teverpan Ağaç San. A.Ş.	1335
Divapan Entegre Ağaç Panel San. Tic. A.Ş.	1070
Çamsan Poyraz A.Ş.	820
Vezirağaç Vezirköprü Orman. Ür. Ve Gıda Tic.	600
SFC(Kronospan) Entegre Orman Ürünleri San. ve	475
Beypan A.Ş.	300
SBS A.Ş.	300
Balkanlar MDF A.Ş.	200
Selolit A.Ş.	60

2.6. Literatür Çalışmaları

Plastikler ve biyokütelerin kopirolizi üzerine birçok çalışma mevcuttur (Önal ve diğ., 2014; Jin ve diğ., 2017; Veses ve diğ., 2021; Burra ve Gupta, 2018; Ghorbannezhad ve diğ., 2020). Farklı plastikler içerisinde HDPE veya HDPE içeren karışımlar ve çeşitli biyokütle malzemelerin kopirolizi ile ilgili çalışmalarda, Aboulkas ve arkadaşları zeytin artığı ve plastik karışımlarının (HDPE, LDPE, PP ve PS) kopirolizini, dört ısıtma hızında (2, 10, 20 ve 50 °C/dk), TGA ile gerçekleştirmişlerdir. Kopirolizin üç ısıl bozunma bölgesinden oluştuğu görülmüştür. Bunlardan ilk ikisinde zeytin artığı pirolizi ve üçüncüsünde ise, daha yüksek sıcaklıklarda bozunan plastik pirolizi meydana gelmiştir. Karışımındaki her bir bileşenin maksimum bozunma sıcaklıklarının, ayrı ayrı oldukları hallerine göre daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır. Zeytin artığı ile plastik karışımı arasında sinerjik etki gözlenmiştir (2009). Parekh ve arkadaşları jatropha ve karanjanın yağı alınmış parçaları ve HDPE plastik kopirolizini, iki ısıtma hızında (5 ve 20 °C/dk), ortam sıcaklığından 900 °C'ye kadar olan sıcaklıklarda, TGA ile incelemişlerdir. HDPE bozunmasında aktivasyon enerjisi değerinin, 5 °C/dk ısıtma hızında, 258 kJ/mol ve 20 °C/dk ısıtma hızında 258 kJ/mol olduğunu ve karışımlarda değişim gösterdiğini bulmuşlardır. Karışımlardaki aktivasyon enerjisindeki azalma sinerjik etkinin olduğunu göstermektedir (2009). Erşen ve Pehlivan, HDPE ve çam odununun kopirolizinin araştırmışlardır. En yüksek katı ürün verimi, 1 °C/dk ısıtma hızında, 500 °C piroliz sıcaklığında, en yüksek sıvı ürün verimi ise, 5 °C/dk ısıtma hızında, 700 °C piroliz sıcaklığında elde edilmiştir (2011). Rotliwala ve Parikh pirinç kepeği ve HDPE'nin kopirolizini, ortam sıcaklığı ile 900 °C arası sıcaklıkta, iki farklı ısıtma hızında (5 ve 20 °C/dk), TGA ile araştırmışlardır. Kütle kaybı farkı değeri, 5 ve 10 °C/dk ısıtma hızlarında sırasıyla 475 °C'de %26 ve 489 °C'de %34 olmuştur. Bu değerler numuneler arasındaki etkileşimin güçlü olduğunu göstermektedir. Aktivasyon enerjisinde azalma gerçekleşmiş olup, pirinç kepeği ve HDPE arasında sinerjik etkinin varlığından söz edilmektedir (2011). Han ve arkadaşları plastikler (Polivinilklorür (PVC), LDPE, HDPE, Polipropilen (PP)) ve biyokütlenin (çam ağacı talaşı), inert bir atmosferde, oda sıcaklığından 600 °C'ye kadar, iki ısıtma hızında (5 ve 40 °C/dk), TG analizi kullanılarak kopirolizini gerçekleştirmişlerdir. Kütle kaybı farkı, önemli bir sinerjik etki olduğunu göstermiştir. İki ısıl bozunma bölgesi oluşmuştur. Aktivasyon enerjisi, Friedman yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır.

Numunelerin aktivasyon enerjisi, 92,8-359,5 kJ/mol aralığında elde edilmiştir. PVC-çam ağacı karışımlarının aktivasyon enerjisi, ikinci aşamalarda 180.2–254.5 kJ/mol aralığında bulunmuştur. LDPE-çam ağacı, HDPE-çam ağacı ve PP-çam ağacı karışımlarının aktivasyon enerjileri aralığı sırasıyla 164,5–229,6; 213,2-234,3 ve 198,4–263,6 kJ/mol olmuştur (2013). Önal ve arkadaşları badem kabuğu ve HDPE'nin kopyolizini, azot ortamında, oda sıcaklığından 1100 °C'ye kadar ve 10 °C/dk ısıtma hızında, TGA ile gerçekleştirmişlerdir. HDPE-biyokütle karışımları 1:0, 1:1, 1:2 ve 0:1 oranlarında piroliz edilmiştir. Analiz sonuçlarına göre, kopyolizle üretilen sıvıların, biyokütleye göre %26 oranında daha yüksek C, %78 oranında daha yüksek H, %86 oranında daha az O ve %38 oranında daha yüksek bir ısıtma değerine sahip olduğu görülmüştür (2014). Oyedun ve arkadaşları plastikler (polistiren (PS) ve HDPE) ve biyokütlenin (bambu, boş meyve demeti, talaş) kopyolizini, azot ortamında, oda sıcaklığından 800 °C'ye kadar ve 10 °C /dk ısıtma hızında, TGA ile incelemişlerdir. Ayrı ayrı olan numunelerde tek bir reaksiyon aşaması ve karışımlarda ise, iki reaksiyon aşaması karakterize edilmiştir. Karışımların kopyoliz özellikleri ayrı ayrı olan numunelerinkinden farklı olduğu için sinerjik etkinin varlığı tespit edilmiştir. Karışımlarda birinci reaksiyon aşamasında aktivasyon enerjisi azalmış olup, ikinci reaksiyon aşamasında ise, aktivasyon enerjisi artmıştır (2014). Chin ve arkadaşları kauçuk çekirdeği kabuğu ve HDPE'nin kopyolizini, argon atmosferinde, 50-900 °C arası sıcaklıkta ve dört farklı ısıtma hızında (10, 20, 30 ve 50 °C/dk), TGA ile incelemişlerdir. Bozunmanın HDPE'de bir, kauçuk çekirdeği kabuğunda iki ve karışımlarda üç aşamada olduğu bulunmuştur. Aktivasyon enerjileri, kauçuk tohum kabuğu, HDPE ve karışım için sırasıyla 46,94–63,21; 242,13–278,14 ve 49,14–83,11 kJ/mol olarak bulunmuştur (2014). Xue ve arkadaşları, kırmızı meşe ve HDPE'nin kopyolizini, 525-675 °C sıcaklık aralığında, sürekli akışkan yataklı bir reaktörde, TGA ile gerçekleştirmişlerdir. 625 °C'ye kadar, piroliz yağı veriminin, %57,6'ya ulaştığı bulunmuştur. Daha sonra artan sıcaklık sonucuna göre, piroliz yağı parçalanıp hafif gazlara dönüşmüştür. Önemli bir sinerjik etki gözlemlenmiştir (2015). Xiong ve arkadaşları, patates ve HDPE'nin kopyolizini, argon atmosferinde, oda sıcaklığından 900 °C'ye kadar ve üç ısıtma hızında (10, 20 ve 30 °C/dk), TGA ile incelemişlerdir. Patatesin pirolizi üç aşamada gerçekleşmiştir ve 178-378 °C sıcaklıkta bozunmuştur. HDPE ise, tek aşamada ve 380-517 °C sıcaklık aralığında bozunmuştur. Karışımların kopyolizi iki aşamadan oluşmaktadır.

Analiz sonuçlarına göre biyoyağ kalitesinde iyileşme gözlemlenmiştir. Karışımların sinerjik etkilerinin ikinci aşamada daha iyi olduğu sonucuna varılmıştır (2015). Ng ve arkadaşları, kauçuk çekirdeği kabuğu ve HDPE'nin kopolizini, argon atmosferinde, 10-200 °C/dk arasında değişen ısıtma hızlarında ve 50-900 °C arasındaki sıcaklıkta, TGA ile gerçekleştirmişlerdir. Kinetik analiz, dağıtılmış aktivasyon enerjisi modeli (DAEM) kullanılarak yapılmıştır. Aktivasyon enerjisi, kauçuk çekirdeği kabuğu için 54,888 kJ/mol, HDPE için 75,396 kJ/mol ve karışım için 64,010 kJ/mol'dür. Karışımın kopolizindeki değerlerinin, tek tek bileşenlere göre daha düşük olduğu bulunmuştur (2018). Navarro ve arkadaşları, çam talaşı ve altı atığın (atık lastik, polilaktik asit, PS, polietilen tereftalat (PET), PP ve HDPE) kopolizini, iki ısıtma hızında (5 ve 10 °C/dk), TGA ile incelemişlerdir. Kinetik model olarak DAEM kullanılmıştır. Karışımlarda artan ısıtma hızıyla daha yüksek sıcaklıklara kayma görülmüştür. Atık lastik ve çam talaşı arasında hiçbir etkileşim gözlemlenmemiş olup, PET, PP ve HDPE ile ihmal edilebilir etkileşimler ve PLA ile hafif etkileşim görülmüştür (2018). Kai ve arkadaşları pirinç samanı ve HDPE'nin kopolizini, argon atmosferinde, oda sıcaklığından 850 °C'ye kadar ve 10 °C/dk ısıtma hızında, TGA ile incelemişlerdir. İlk olarak pirinç samanı, ikinci olarak HDPE ayrılmıştır. HDPE ve pirinç samanı arasındaki etkileşim 435-520 °C olmuştur. HDPE'nin varlığı, birinci adımda pirinç samanının ayrışmasını geciktirirken, ikinci adımda pirinç samanının varlığı, HDPE'nin bozunmasını geciktirmiştir (2017). Fan ve arkadaşları, okaliptüs ağacı, pirinç samanı ve HDPE'nin kopolizini, TGA ile incelemişlerdir. İki ısıl bozunma aşaması gerçekleşmiştir. İlk aşamada okaliptüs ağacı ve pirinç samanı, ikinci aşamada ise, HDPE ayrışması gerçekleşmiştir. Numuneler arasında sinerjik etki oluşmuştur (2018). Kai ve arkadaşları mısır sapı ve HDPE'nin kopolizini, argon atmosferinde, 35-850 °C sıcaklık aralığında ve dört ısıtma hızında (5, 10, 20 ve 30 °C/dk), TGA ile incelemişlerdir. Karışımların kopolizinde iki ısıl bozunma ayrışma aşaması gözlemlenmiştir. İlk aşamada mısır sapı (150-400 °C) ve ikinci aşamada HDPE (400-515 °C) ayrılmıştır. Aktivasyon enerjisinin düşük olmasından dolayı sinerjik etki olduğu görülmüştür (2019). Lin ve arkadaşları, selüloz ve HDPE'nin kopolizini, azot ortamında, oda sıcaklığından 800°C arası sıcaklıkta ve 10 °C/dk ısıtma hızında, TGA kullanarak incelemişlerdir. İki ısıl bozunma gözlemlenmiştir. İlk bozunma bölgesinde, selülozun (300-400 °C) ve ikinci bozunma bölgesinde HDPE'nin (420-520 °C) ayrıştığı görülmektedir

(2019). Uzoejinwa ve arkadaşları, yeşil deniz yosunları ve HDPE'nin kopyolizini, oda sıcaklığından 800°C'ye kadar, azot ortamında ve 20 °C/dk ısıtma hızında TGA ile incelemişlerdir. Sinerjik etkinin varlığından söz edilmiştir. Analiz sonuçları, numunelerin karışım oranlarının, piroliz sıcaklığının ve ısıtma hızının biyoyağ ve çar verimini önemli ölçüde etkilediğini ortaya çıkarmıştır (2019). Gökay, çekirdek kabağı ve HDPE'nin kopyolizini, sabit yataklı reaktörde ve azot ortamında TGA ile gerçekleştirmişlerdir. Analiz sonuçlarına göre, çekirdek kabağı-HDPE numunelerinin, sıvı yakıt katkısı olarak kullanılabileceği görülmüştür (2019). Majid ve arkadaşları, mikroalg ve HDPE'nin kopyolizinin, azot atmosferi altında, 50-900 °C sıcak aralığında ve dört ısıtma hızında (10, 20, 30 ve 40 °C/dk), TGA ile incelemişlerdir. Kissinger-Kai yöntemi kullanılmıştır (2021). Liew ve arkadaşları, mısır koçanı ve HDPE'nin kopyolizini, 50-900 °C sıcaklık aralığında ve çeşitli ısıtma hızlarında (10-200 °C/dk), TGA ile gerçekleştirmişlerdir. İki ısıl bozunma aşamasında kopyoliz olmuştur. Sinerjik etkinin varlığı tespit edilmiştir. Mısır koçanı, HDPE ve karışımlar için aktivasyon enerjisi değerleri 43,61-83,03; 412,32-510,72 ve 28,98-93,18 kJ/mol olarak sonuçlanmıştır (2021). Wang ve arkadaşları, plastik karışımı (PET, HDPE, PVC, LDPE, PP, PS ve diğ.) ve katı biyokütle karışımının kopyolizini, TGA ile incelemişlerdir. Farklı plastiklerin biyokütlelerle birlikte kullanımında sinerjik etkisi araştırılmıştır (2021). Lin ve arkadaşları, kavrulmuş kavak ağacı talaşı ve HDPE'nin kopyolizini, azot atmosferinde, oda sıcaklığından 800 °C arası sıcaklıkta ve 10 °C/dk ısıtma hızında, TGA ile incelemişlerdir. Kopyoliz sonucu biyoyağ verimi kademeli olarak azalmış ve biyoyağ kalitesi yükselmiştir (2021). Singh ve arkadaşları mısır koçanı ve HDPE'nin kopyolizini, inert atmosfer altında ve farklı ısıtma hızlarında (10, 20 ve 30 °C/dk), TGA ile incelemişlerdir. Karışım 3:1 oranında gerçekleşmiştir. KAS, FWO, Friedman, Starink ve Vyazovkin yöntemleri uygulanmıştır. Mısır koçanı için ortalama aktivasyon enerjisi, KAS, Starink, FWO ve Vyazovkin modelinde sırasıyla, 240±51,25; 240±51,51; 237±49,67 ve 245±52,10 kJ/mol olarak bulunmuştur. Karışımın aktivasyon enerjisinin, tek başına mısır koçanınıninkinden %10 daha az aktivasyon enerjisi olduğu sonucuna varılmıştır. Mısır koçanı ve HDPE kopyolizinin, tek başına mısır koçanı pirolizinden %50 daha az kalan kütle vermesiyle sinerjik etkinin olduğu sonucuna varılmıştır (2021). Xu ve arkadaşları, yeşil deniz yosunları ve HDPE'nin kopyolizini TGA ile incelemişlerdir. Sinerjik

etkinin olduğu bulunmuştur. Aktivasyon enerjisinde azalma Friedman, FWO, Vyazovkin, KAS ve DAEM yöntemleriyle görölmüştür (2020).

MDF ve çeşitli plastik malzemelerin kopirolizi ile ilgili yapılan çalışmalarda, Jin ve arkadaşları, biyoyağ üretimi için yonga levha ve MDF ile PP kopirolizi için sabit yataklı reaktörde çalışma yapmışlardır. Numunelerin termal bozunması 600 °C'ye kadar olan sıcaklıklarda ve 10 °C/dk ısıtma hızında TGA ile incelenmiştir. Karışımın ısıl bozunmasıyla PP'nin bozunması için gerekli sıcaklık aralığında bir artış gözlemlenmiş olup numuneler arasında etkileşim gerçekleşmiştir (2014). Ankheila, PVC ve odun atıklarının (odun talaşı, sunta talaşı, MDF talaşı) farklı oranlarda biyokütle: plastik (1-1; 0,6-1,4; 1,4-0,6) ve farklı sıcaklıklarda (400 °C, 450 °C, 500 °C, 550 °C ve 650 °C) kopirolizini gerçekleştirmiştir. Biyokütle ile plastik arasında sinerjik etkinin olduğu görölmüştür (2019).

Literatürde, HDPE ve MDF'nin kopirolizi ve kinetiği ile ilgili çalışma bulunmamaktadır.

3. MALZEME ve YÖNTEM

3.1. Numunelerin Hazırlanması

HDPE plastiği, Bursa Renkplast Su Depoları Fabrikası'ndan ve MDF biyokütlesi Yalova Taşköprü Sanayi Sitesi'ndeki Hakan Mobilya'dan temin edilmiştir. MDF'nin üretildiği yer Çamsan Entegre Ordu Ağaç San. ve Tic. A.Ş.'dir. MDF içeriğinde kayın ve gürgen ağaçlarının odunları, parafin, tutkal ve amonyum sülfat çözeltisi yer almaktadır. Şekil 3.1.'de HDPE ve MDF numuneleri görülmektedir.



Şekil 3.1. HDPE (sol) ve MDF (sağ) numuneleri

3.2. Deneylerin Yapılışı

HDPE ve MDF ilk olarak eleklerden geçirilmiştir. MDF biyokütlesi ve HDPE plastiği eleklerle 150–180 µm tanecik boyutuna getirilmiştir. Homojen karışım oluştururken ve piroliz esnasında, tanecik boyutunun yaratacağı etkileri minimuma indirmek için dar tanecik aralığı seçilmiştir. Elenen biyokütle ve plastik numuneleri 12 saat süreyle 105 °C'de etüvde kurutulmuştur ve daha sonra desikatörde bekletilmiştir. Saf MDF ve HDPE numuneleri ile %20-80, %40-60, %50-50, %60-40 ve %80-20 oranlarında HDPE-MDF karışımları analitik terazide toplamda 2 gram tartılarak numune şişelerine konulmuştur. Manuel olarak 20 dakika karıştırma ile homojenleştirilmiştir. Şekil 3.2.'de homojenleştirilen karışımlar yer almaktadır.



Şekil 3.2. Homojenleştirilmiş karışımlar

3.3. Fizikokimyasal Karakterizasyon

Biyokütle numunelerinin fizikokimyasal karakterizasyonu elementel, kısa ve ısıl değer analizlerini içermektedir.

3.3.1. Isıl değer

MDF ve HDPE'nin ısıl değer analizi IKA C5000 model bomba kalorimetresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numuneler, $0,15 \pm 0,01$ gram tartılarak hazneye yerleştirilmiştir. Isıl değer analizindeki amaç ne kadar enerji açığa çıktığını öğrenmektir.

3.3.2. Elementel analiz

Elementel analizde LECO marka CHNS-932 cihazı kullanılmıştır. 2 mg örnek alınarak karbon (C), hidrojen (H), azot (N) ve kükürt (S) elementleri eş zamanlı olarak analiz edilmiştir. Oksijen (O) içeriği C, H, N ve S elementlerinin toplamının yüzden farkı alınarak hesaplanmıştır. Bu şekilde, ürün içeriğindeki C, H, N, S ve O elementlerinin bileşim yüzdelerinin verilmesi amaçlanmıştır.

3.3.3. Kısa analiz

HDPE ve MDF'nin kısa analizinde nem, uçucu madde ve kül miktarları için ASTM (American Society for Testing and Materials) standart yöntemleri kullanılarak ölçüm gerçekleştirilmiştir. Fırına konulan numune ön stabilize edilmiştir. Daha sonra fırından çıkarılıp desikatörde soğumaya bırakılmıştır. Isıtma öncesi ve sonrası ağırlık farkı numunedeki uçucu madde miktarını vermiştir. Kısa analizde sabit karbon yüzdesi nem, uçucu madde ve kül yüzdelerinin toplamının yüzden farkı alınarak hesaplanmıştır.

3.4. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Piroliz işlemi için ısıl bozunma karakterizasyonunu belirlemek ve MDF biyokütlesi ile HDPE plastiğinin kopirolizinin kimyasal kinetiğini anlamak için TG/DTG analizleri yapılmıştır.

HDPE ve MDF numunelerinin yalnız kullanılmalarının dışında farklı oranlarda HDPE-MDF karışımları kullanılarak termal bozunma davranışları incelenmiştir. EXSTAR S II TG/DTA 6300 (Seiko Instruments, Japonya) cihazı kullanılarak TGA yapılmıştır. Deneyler, 10, 20 ve 40 °C/ dk ısıtma hızlarında, oda sıcaklığından 800 °C'ye kadar sürmüştür. Süpürme gazı olarak 200 mL/dk akış hızında azot kullanılmıştır. Sonuçlar, sıcaklığa karşı zamana dayalı olarak kaydedilmiştir.

3.5. Sinerjik Etki

HDPE ve MDF'nin kopirolizi sırasındaki sinerjik etki termogravimetrik analiz sonucu elde edilen verilerin hesaplanan ve deneysel değerlerinden bulunmaktadır. ΔW , sinerjik etkinin derecesini göstermektedir;

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

ΔW kütle kaybı farkını ve $W_{deneysel}$ termogravimetrik analiz sonucu deneysel olarak elde edilen kütle kaybını göstermektedir. $W_{hesaplanan}$ ise fraksiyonel olarak aşağıdaki şekilde hesaplanmaktadır;

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

X_M ve X_B , karışım numunelerindeki kütle fraksiyonudur. W_M ve W_B , karışımın TGA eğrilerinden ortaya çıkan kütle kayıplarıdır (Wu ve diğ., 2014).

$\Delta W < 0$ olması sinerjik etkinin pozitif olmasını ve kopirolizin hızlı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. $\Delta W > 0$ olması ise sinerjik etkinin pasif olmasının yanında kopirolizin çok yavaş gerçekleştiğini göstermektedir (Alam ve diğ., 2020).

3.6. Piroliz Kinetiği

Tek adımlı piroliz sürecinin birinci dereceden denklemi;

$$\text{Katı} \Rightarrow \text{Uçucular} + \text{Çar} \quad (3.3)$$

Reaksiyonun hız sabitinin sıcaklığa bağıllığı Arrhenius denklemi ile açıklanmaktadır;

$$k = Ae^{(-E_a / RT)} \quad (3.4)$$

denklemdaki E_a aktivasyon enerjisi (kJ.mol^{-1}), T mutlak sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$), R gaz sabiti ($8,314 \text{ J.}^{\circ}\text{C}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) ve A ön üssel faktördür (dk^{-1}) (Chin ve diğ., 2014).

Biyokütlenin dönüşüm hızını gösteren kinetik denklem;

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

$\frac{d\alpha}{dt}$ biyokütlenin dönüşüm oranı, T mutlak sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$) ve α biyokütle dönüşüm derecesidir. α aşağıdaki denklemle hesaplanmaktadır;

$$\alpha = \frac{m_i - m_t}{m_i - m_f} \quad (3.6)$$

m_i numunenin ilk kütlesi, m_t numunenin t zamanındaki kütlesi ve m_f numunenin reaksiyondaki son kütlesidir. Isıtma hızı β ($^{\circ}\text{C/dk}$) aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir;

$$\beta = \frac{d(T)}{dt} \quad (3.7)$$

Denklem (3.4) ve Denklem (3.7), Denklem (3.5)'de yerine konulursa izotermal koşullar için denklem;

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = A \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] f(\alpha) \quad (3.8)$$

olmaktadır. $f(\alpha)$ reaksiyon modelini temsil etmektedir (Özsin, 2018). Denklemi integral halinde yazarsak;

$$\frac{d\alpha}{dT} = g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] dT \quad (3.9)$$

denklemi elde edilmektedir (Alam ve diğ., 2020). Bu denklemden;

$$g(\alpha) = \frac{AE_a}{\beta R} p(x) \quad (3.10)$$

$$x = \frac{E_a}{RT} \quad (3.11)$$

$p(x)$ sıcaklık integrali diye adlandırılır ve analitik olarak çözümlenememiştir (Kai, 2019).

3.6.1. Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) yöntemi

KAS metodu aşağıdaki denklemle ifade edilmektedir;

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a g(\alpha)}\right) - \frac{E_a}{RT} \quad (3.12)$$

$g(\alpha)$ integral reaksiyon modelidir. $\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)$ 'ye karşı $\frac{1}{T}$ çizilmektedir. Grafiğin eğiminden E_a bulunmaktadır (Singh ve diğ., 2021).

3.6.2. Starink yöntemi

Starink metodu aşağıdaki denklem ile ifade edilmektedir;

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^{1,92}}\right) = \ln\left(\frac{AR^{0,92}}{g(\alpha)E_a^{0,92}}\right) - 1,008\left(\frac{E_a}{RT}\right) - 0,312 \quad (3.13)$$

Her α değerinde $\ln\left(\frac{\beta}{T^{1,92}}\right)$ 'ye karşı $\frac{1,008}{T}$ grafiğinin eğiminden E_a bulunmaktadır (Hu ve diğ., 2018).

3.6.3. Flynn-Wall-Ozawa (FWO) yöntemi

FWO metodu aşağıdaki denklem ile ifade edilmektedir;

$$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{AE_a}{Rg(\alpha)}\right) - 5,331 - 1,052\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3.14)$$

$\ln(\beta)$ 'ye karşı $\frac{1,052}{T}$ çizilmektedir. Grafiğin eğiminden E_a bulunmaktadır (Criado ve diğ., 2008).



4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Kısa, Elementel ve Isıl Değer Analizlerinin Değerlendirilmesi

Tablo 4.1.'de MDF talaşı, HDPE ve diğer bazı biyokütle maddelerinin kısa, elementel ve ısı değer analiz sonuçları verilmiştir.

Tablo 4.1. MDF talaşı, HDPE ve diğer bazı biyokütle maddelerinin kısa, elementel ve ısı değer analiz sonuçları

	MDF talaşı	HDPE	Mısır Koçan	Bambu Talaşı	Kağıt	Çam Ağacı	Fındık Kabuğu	Şeftali Çekirdekl
Kısa Analiz								
Nem	1,87	0	7,2	10,13	0	0	10,94	6,88
Kül	1,12	0,33	10,3	5,8	1,5	0,2	0,711	0,86
Uçucu Madde	77,08	99,72	72,9	74,9	81,1	85,6	68,98	72,42
Sabit Karbon	19,93	0	9,6	9,2	17,4	14,2	19,36	19,84
Elementel Analiz								
C	47,1	79,5	43,2	46,73	50,7	48,72	56,37	49,28
H	5,88	15,2	6,92	5,91	6,3	6,52	5,62	6,65
O	42,59	4,7	49,55	47,36	42,6	44,41	32,05	43,73
N	3,72	0	0,14	0	0,3	0,23	5,96	0,34
S	0,71	0,6	0,19	0	0,1	0,12	0	0
Üst Isıl Değer (MJ/kg)	17,97	45,60	22,50	20,43	20,4 5	17,65	21,4	18,38
Kayna k	[Bu çalışm a]	[Bu çalışm a]	[Sing ve diğ., 2021]	[Alam ve diğ., 2020]	[Cha ttopa dhya y ve	[Liu ve diğ., 2020]	[Çepeli oğulları ve Pütün, 2017]	[Özsın ve Pütün, 2017]

Uçucu madde içeriğinin yüksek olması, piroliz süreci sonucunda, sıvı ve gaz ürünlere dönüşümünde yüksek verim elde edilmesini sağlamaktadır (Singh ve diğ., 2021). Tablo 4.1.'de verilen analiz sonuçları incelendiğinde, MDF uçucu madde içeriğinin birçok biyokütleye göre nispeten yüksek olması, avantaj sağlamaktadır. HDPE'nin kısa analiz sonuçları incelendiğinde ise, uçucu madde miktarının diğer kısa analiz bileşenlerine göre çok daha yüksek oranda (%99,72) olduğu görülmektedir. Başka bir çalışmada, HDPE'nin uçucu madde oranı %99,5 bulunmuştur (Chattopadhyay ve diğ., 2008).

Nem içeriği yüksek olan maddelerde üretim maliyeti artış göstererek yakıt kalitesinde düşüş meydana getirmektedir. Pirolizden önce, nem içeriğinin %10'un

altında olup kurutulması gerekmektedir (Gözke, 2022). Tablo 4.1’de verilen MDF nem içeriğinin çok düşük olması ve HDPE’nin nem içeriğinin olmaması fazladan kurutma işlemine gerek olmayacağı anlamına gelmektedir.

Kül içeriği, piroliz sonucu oluşan sıvı ürün veriminde azalmaya yol açmaktadır ve kül içeriğinin düşük olması istenen bir özelliktir (Gözke ve Açıkalın, 2020). Hem HDPE hem de MDF’nin kül içeriğinin düşük sayılabilecek oranlarda olması kopolyoliz için olumludur. HDPE’nin kısa analiz sonucunda elde edilen kül miktarı literatürde, 0,34-0,6 aralığında bulunmuştur (Zhou ve diğ.,2006; Chin ve diğ., 2014 ve Chattopadhyay ve diğ., 2008).

Sabit karbonun yüksek olması ise biyokömür üretiminde yükselmeye neden olmaktadır (Singh ve diğ., 2021). HDPE’nin kısa analizinde sabit karbon miktarı sıfır olarak bulunmuştur ve bu durum literatürle de örtüşmektedir (Zhou ve diğ., 2006). Sabit karbon miktarı, farklı biyokütle örnekleri için değişkenlik göstermektedir.

Elementel analiz sonucuna göre, C, H, N, O, S içeriği HDPE’nin 79,5; 15,2; 0; 4,7 ve 0,6 olarak, MDF’nin ise 47,1; 5,88; 42,59; 3,72 ve 0,71 olarak bulunmuştur. Farklı çalışmalarda, benzer olarak, HDPE’nin C içeriği 81,45-84,95; H içeriği 12,06-14,30; N içeriği 0,34-0,55; O içeriği 0,2-5,36 ve S içeriği 0,3-0,79 aralığında bulunmuştur (Parekh ve diğ., 2009; Rotliwala ve Parikh, 2011; Zhou ve diğ., 2006 ve Chin ve diğ., 2014). HDPE gibi poliolefinler biyokütleyle birlikte kopolyoliz sırasında C, H ve O elementlerinin içeriklerini dengeleyerek piroliz yağın yükseltmektedirler (Xiong ve diğ., 2015).

Isıl değer analizinde MDF talaşının ısı değeri 17,97 MJ/kg olarak ölçülmüştür. Isıl değer analizinde amaç ısı değerin yüksek olmasıdır. Isıl değer analizinde HDPE’nin ısı değeri 45,60 MJ/kg olarak ölçülmüştür. Başka çalışmalarda, HDPE’nin ısı değeri 38,66-46,88 MJ/kg aralığında bulunmuştur (Chattopadhyay ve diğ., 2008 ve Wang ve diğ., 2021).

4.2. Termogravimetrik Eğrilerin İncelenmesi

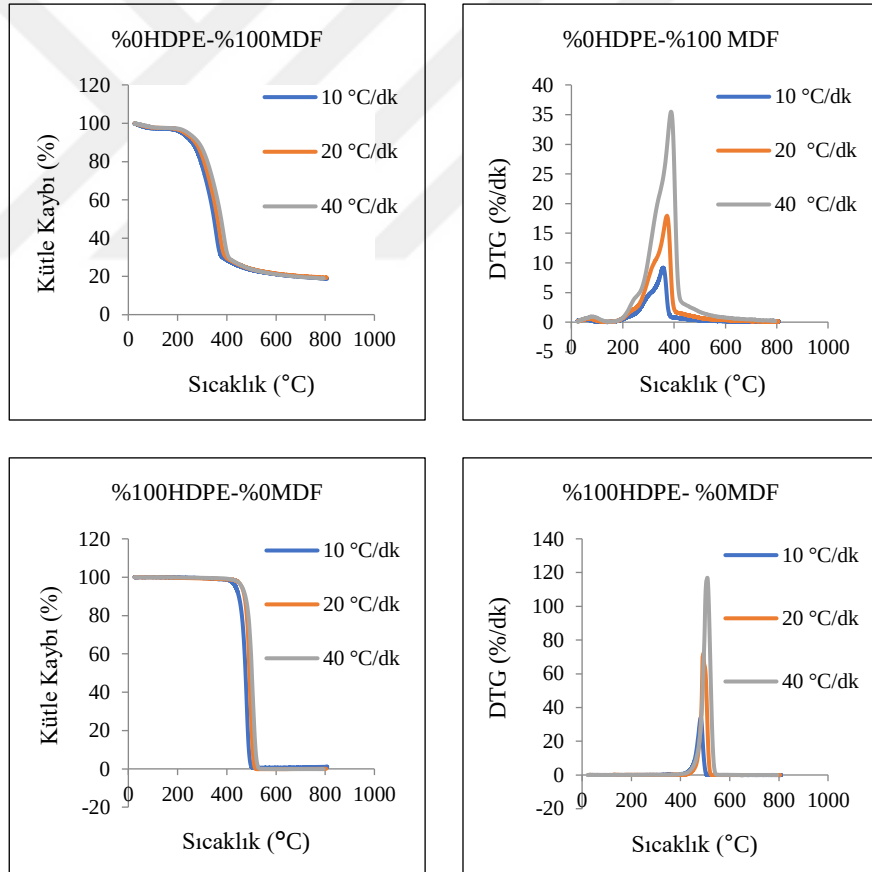
4.2.1. Isıtma hızının etkisi

HDPE ve MDF’nin ayrı ayrı ve %20, %40, %50, %60, %80 oranlarında karıştırılmasıyla elde edilen homojen karışımlar kullanılarak, aktif piroliz

bölgelerinde, piroliz başlangıç ve bitiş sıcaklıkları, maksimum kütle kayıpları, maksimum kütle kaybı hızları ve bu hızlarda gözlenen maksimum sıcaklıklar belirlenerek ısıtma hızının piroliz karakteristiklerine etkisi incelenmiştir.

HDPE ve MDF numunelerinin ayrı ayrı ısıl bozunması

Karıştırılmamış numunelerin ısıl bozunmaları termogravimetrik analiz yöntemiyle incelenmiştir. Termogravimetri (TG) ve türevsel termogravimetri (DTG) eğrileri analizin sonuçlanmasında rol almıştır. Sıcaklık değişimiyle gerçekleşen kütle kaybı sonucunda TG eğrileri, sıcaklığa bağlı olarak değişen kütle kaybı hızı sonucunda DTG eğrileri ortaya çıkmıştır. Şekil 4.1.'de MDF ve HDPE numunelerinin ayrı olarak, 10, 20 ve 40 °C/dk ısıtma hızlarında elde edilen termogravimetrik eğrileri verilmiştir.



Şekil 4.1. HDPE ve MDF numunelerinin 10, 20 ve 40 °C/dk ısıtma hızlarında elde edilen TG ve DTG eğrileri

Buna göre, MDF numunesinin ısıl bozunmasının biri aktif olmak üzere üç piroliz basamağından; HDPE numunesinin ısıl bozunmasının ise, biri aktif olmak üzere iki

piroliz basamağından oluştuğu TG ve DTG eğrilerinden görülmektedir. Aktif bozunma basamaklarında, kütle kayıpları en yüksek değerdedir. Şekil 4.1.'deki grafiklerden, MDF'nin 235-420 °C sıcaklık aralığında, HDPE'nin ise 453-535 °C sıcaklık aralığında bozunduğu görülmektedir.

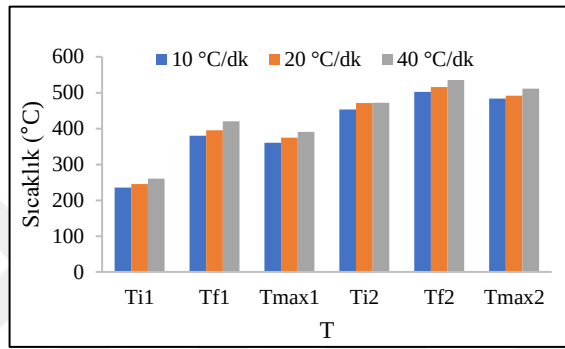
Tablo 4.2.'de HDPE ve MDF numunelerinin aktif piroliz basamağındaki farklı ısıtma hızları için karakteristik özellikleri verilmiştir. T_i aktif basamakta bozunmanın başladığı sıcaklık, T_f aktif basamakta bozunmanın bittiği sıcaklık, T_{max} maksimum bozunmanın gerçekleştiği sıcaklık ve W_{max} ise maksimum kütle kaybı hızını göstermektedir.

Tablo 4.2. Ayrı ayrı HDPE ve MDF hammaddelerinin aktif piroliz basamağında üç ısıtma hızı için karakteristik özellikleri

Isıtma Hızı		10 °C/dk	20 °C/dk	40 °C/dk
%0HDPE- %100MDF	T_i (°C)	235	245	260
	T_f (°C)	380	395	420
	T_{max} (°C)	360	375	391
	W_{max} (%/dk)	9,03	17,59	35
	Kütle Kaybı	63,06	63,44	64,8
%100HDPE- %0MDF	T_i (°C)	453	471	472
	T_f (°C)	502	516	535
	T_{max} (°C)	484	492	511
	W_{max} (%/dk)	33,33	70,75	114,55
	Kütle Kaybı	86,67	90,27	91,57

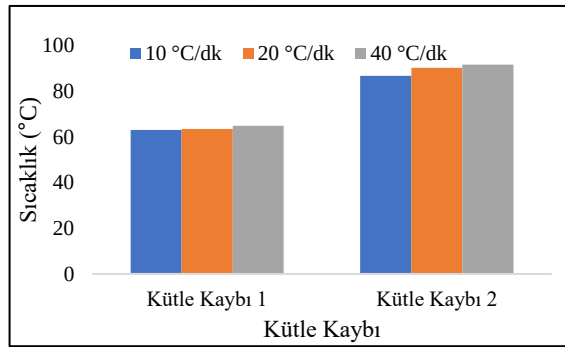
Tablo 4.2. incelendiğinde, MDF'nin aktif piroliz basamakları, 10, 20 ve 40 °C/dk ısıtma hızları için sırasıyla, 235-380 °C, 245-395 °C ve 260-420 °C sıcaklık aralıklarındadır ve bu sıcaklık aralıklarında sırasıyla %63,06; %63,44 ve %64,8'lik kütle kayıpları meydana gelmiştir. MDF'nin ısıl bozunması ile ilgili diğer bazı çalışmalarda, MDF'nin bozunma sıcaklığı aralığını, Aslan ve arkadaşları 20 °C/dk ısıtma hızında 190-400 °C (2018), Ferreira ve arkadaşları 10 °C/dk ısıtma hızında MDF'nin bozunma sıcaklığını 225-380°C (2015) ve Pan ve arkadaşları 10 °C/dk ısıtma hızında MDF'nin bozunma sıcaklığını 214-363 °C (2018) sıcaklık aralığında bulmuşlardır. HDPE'nin aktif piroliz basamakları ise, 10, 20 ve 40 °C/dk ısıtma hızları için sırasıyla 453-502 °C, 471-516 °C ve 472-535 °C sıcaklık aralıklarındadır ve bu sıcaklık aralıklarında %86,67; %90,27 ve %91,57'lik kütle kayıplarının oluştuğu görülmektedir. Isıtma hızı arttıkça, bozunma aralıklarının daha yüksek sıcaklıklara doğru kaydığı görülmektedir. Rotliwala ve Parikh, HDPE'nin bozunma sıcaklığı aralıklarını 5 ve 20 °C/dk ısıtma hızlarında sırasıyla 400-500 °C ve 418-520

°C (2011) olarak; Chin ve arkadaşları 10, 20, 30 ve 40 °C/dk ısıtma hızlarında HDPE'nin bozunma sıcaklığı aralıklarını sırasıyla 378-519, 386-517, 397-526 ve 404-539 °C (2014) olarak bulmuşlardır. HDPE'de MDF'ye göre daha çok kütle kaybı gerçekleşmiştir. Ancak, artan ısıtma hızına bağlı olarak HDPE ve MDF numunelerinde kütle kayıpları hemen hemen aynı kalmıştır. MDF ve HDPE numunelerinin ayrı ayrı bozunmaları sonucunda karakteristik sıcaklıklarının değişimi Şekil 4.2.'de, kütle kaybı değişimleri Şekil 4.3'de ve kütle kaybı hızları değişimleri Şekil 4.4.'de verilmiştir.



Şekil 4.2. MDF ve HDPE numunelerinin ayrı ayrı bozunmaları sonucu karakteristik sıcaklıklarının değişimi

*1 indisi MDF'yi, 2 indisi HDPE'yi temsil etmektedir.

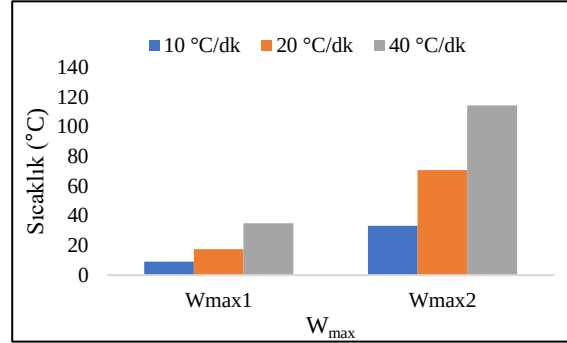


Şekil 4.3. MDF ve HDPE numunelerinin ayrı ayrı bozunmaları sonucu kütle kaybı değişimleri

*1 indisi MDF'yi, 2 indisi HDPE'yi temsil etmektedir.

DTG eğrilerinde maksimum sıcaklığı gösteren pikler, MDF için 10, 20 ve 40 °C/dk ısıtma hızlarında sırasıyla 360; 375 ve 391 °C, HDPE için ise 484; 492 ve 511 °C'dir. Bu sıcaklıkta gerçekleşen maksimum kütle kaybı hızları, MDF için, 10, 20 ve 40 °C/dk ısıtma hızlarında sırasıyla 9,03; 17,59 ve 35 %/dk, HDPE için ise, 33,33; 70,75 ve 114,55 %/dk olarak bulunmuştur. Kütle kayıp hızlarının oranlarından da anlaşılacağı üzere, HDPE'de kütle kaybı daha hızlı gerçekleşmiştir. Isıtma hızı arttıkça, daha yüksek ısıtma hızına ulaşmak için daha fazla enerji sağlanması

gerekliliği nedeniyle bağlar daha hızlı kopmuş ve bu da dönüşüm hızının artmasıyla sonuçlanmıştır.



Şekil 4.4. MDF ve HDPE numunelerinin ayrı ayrı bozunmaları sonucu kütle kaybı hızları değişimleri

*1 indisi MDF'yi, 2 indisi HDPE'yi temsil etmektedir.

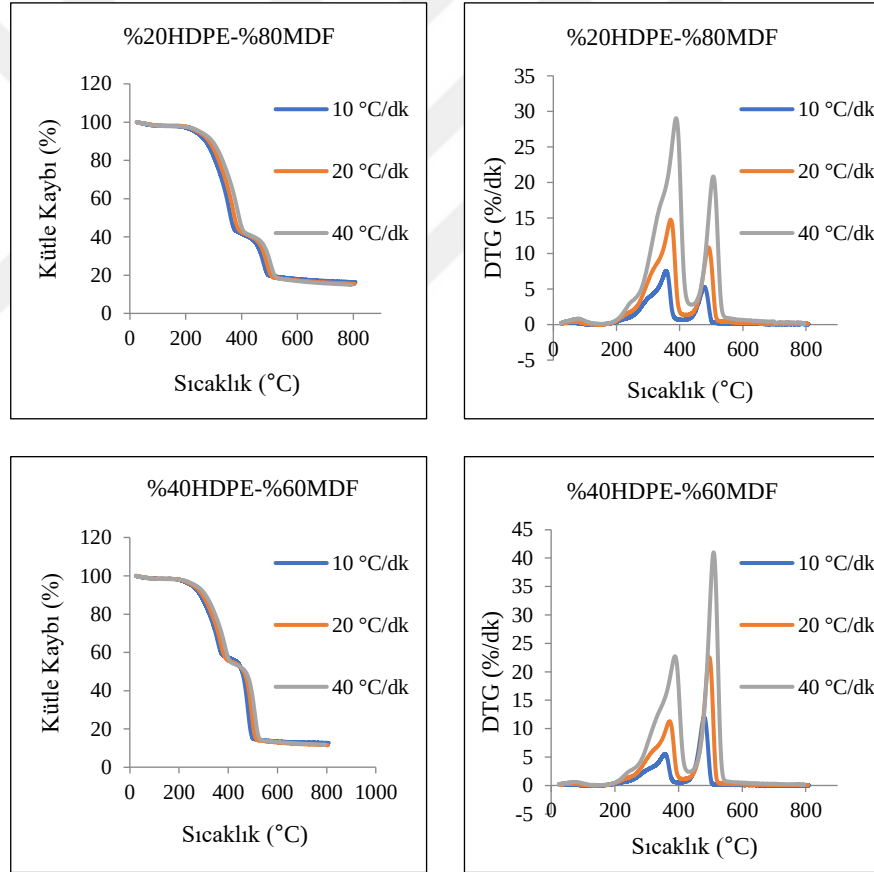
Biyokütlerde ilk basamaktaki kütle kayıpları, nemin ve hafif uçucu maddelerin uzaklaştırılmasından kaynaklanmaktadır. Biyokütlenin temel organik bileşeni vardır. Bunlar, hemiselüloz, selüloz ve lignindir. Hemiselülozun 220-315 °C, selülozun 315-400 °C ve ligninin 160-900 °C sıcaklık aralıklarında ısıl bozunmaları gerçekleşmektedir (Wang, 2021). Tüm ısıtma hızlarında, MDF'de ikinci basamakta meydana gelen kütle kaybı kısmen hemiselüloz ve selülozun, üçüncü basamakta ise ligninin ısıl bozunmasından kaynaklanmaktadır. MDF'nin 10, 20 ve 40 °C/dk ısıtma hızında tüm piroliz sonucunda kalan kütle miktarı sırasıyla %18,69; %19,36 ve %18,86'dır. Aslan ve arkadaşları 20 °C/dk ısıtma hızında MDF'nin piroliz işlemi sonucundaki kalan kütle miktarını %24,4 olarak bulmuşlardır [Aslan ve diğ., 2018]. HDPE'nin 10, 20 ve 40 °C/dk ısıtma hızlarında tüm piroliz sonucunda kalan kütle miktarları sırasıyla %1,11; %0,19 ve %0,04'tür. Parekh ve arkadaşları HDPE'de kül bulunmaması nedeniyle 5 ve 20 °C/dk ısıtma hızlarında kalıntı oluşturmada tamamen ayrışıp kalan kütle miktarının %0 olduğu sonucuna varmışlardır (2009). Kalan kütle kayıplarından da görüldüğü gibi, HDPE'nin neredeyse tamamı ve MDF'nin büyük bir çoğunluğu bozunmuştur.

MDF ve HDPE'nin, moleküler yapıları nedeniyle, farklı bozunma eğrilerine sahip olduğu görülmektedir. Çünkü, MDF biyokütlesi temel olarak hemiselüloz, selüloz ve ligninden oluşmaktadır. Hemiselüloz, dallı, düzensiz ve amorf bir yapıdayken, selüloz dalsız yapıda ve uzun bir glukoz polimerinden oluşmakta ve bu da onun ısıl açıdan daha stabil olmasını sağlamaktadır. Lignin ise, üç boyutlu yapılanması

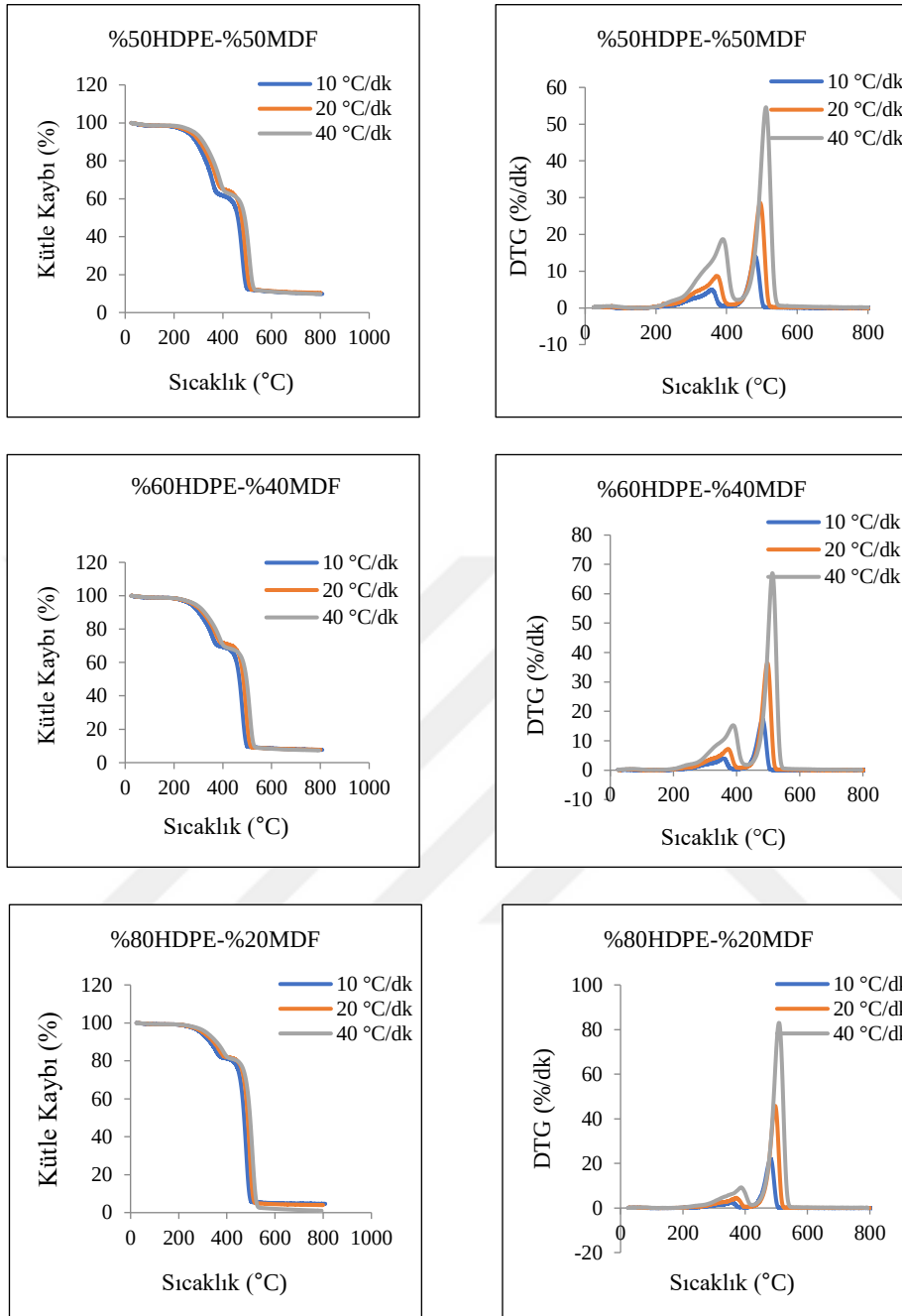
yüzünden yüksek oranda çapraz bağlara sahip olması ve oksijen fonksiyonel gruplarının varlığı nedeniyle geniş bir sıcaklık aralığında bozunmaktadır (Chin ve diğ., 2014). Diğer taraftan, HDPE yüksek kristalinite ve düşük dallanmaya sahip uzun lineer bir polimerdir (Kai ve diğ., 2019). Bu nedenle, MDF, HDPE'den daha düşük bir sıcaklıkta ve daha geniş sıcaklık aralığında bozunmuştur.

Farklı oranlardaki HDPE-MDF karışımlarının bozunması

Karışım oranları olarak, %20HDPE-%80MDF, %40HDPE-%60MDF, %50HDPE-%50MDF, %60HDPE-%40MDF ve %80HDPE-%20MDF kullanılmıştır. Şekil 4.5.'de bu karışım oranlarındaki numunelerin üç farklı ısıtma hızındaki TG ve DTG eğrileri verilmiştir.



Şekil 4.5. 10, 20 ve 40 °C/dk ısıtma hızlarında elde edilen farklı oranlardaki HDPE-MDF karışımlarının TG ve DTG eğrileri



Şekil 4.5. (Devam) 10, 20 ve 40 °C/dk ısıtma hızlarında elde edilen farklı oranlardaki HDPE-MDF karışımlarının TG ve DTG eğrileri

Şekil 4.5. incelendiğinde, farklı oranlardaki HDPE-MDF karışımlarının ısıl bozunmasının ikisi aktif olmak üzere dört piroliz basamağından meydana geldiği görülmektedir.

Tablo 4.3.'de %20, %40, %50, %60 ve %80 HDPE içeren karışımların üç ısıtma hızı için aktif piroliz basamaklarındaki karakteristik özellikleri verilmiştir.

Tablo 4.3. Farklı oranlardaki HDPE-MDF karışımlarının üç ısıtma hızı için aktif piroliz basamaklarının karakteristik özellikleri

Isıtma Hızı		10 °C/dk		20 °C/dk		40 °C/dk	
Aktif Basamak		I.	II.	I.	II.	I.	II.
%20HDPE- %80MDF	T _i (°C)	235	445	248	452	263	467
	T _f (°C)	377	500	390	515	415	535
	T _{max} (°C)	360	480	370	494	392	510
	W _{max}	7,38	5,17	14,69	10,59	28,53	20,22
	Kütle	51,31	18,22	51,05	19,83	52,09	19,71
%40HDPE- %60MDF	T _i (°C)	238	447	250	457	260	470
	T _f (°C)	380	500	395	516	415	535
	T _{max} (°C)	361	483	376	499	393	512
	W _{max}	5,37	11,77	10,88	22,09	21,96	40,03
	Kütle	37,63	37,94	39,49	36,99	41,08	35,76
%50HDPE- %50MDF	T _i (°C)	236	445	243	458	260	472
	T _f (°C)	380	505	395	516	415	535
	T _{max} (°C)	362	483	368	497	383	508
	W _{max}	4,66	13,64	8,45	28,09	18,06	53,86
	Kütle	33,71	45,12	31,12	47,61	33,39	46,2
%60HDPE- %40MDF	T _i (°C)	235	445	245	460	260	472
	T _f (°C)	380	505	395	516	416	535
	T _{max} (°C)	363	484	367	498	383	510
	W _{max}	3,63	16,92	6,87	36,7	14,08	65,75
	Kütle	27,02	55,61	25,22	57,21	27,66	55,26
%80HDPE- %20MDF	T _i (°C)	235	447	243	462	258	470
	T _f (°C)	380	502	395	516	415	535
	T _{max} (°C)	365	483	365	498	382	511
	W _{max}	1,93	21,5	4,12	44,77	8,86	80,98
	Kütle	16,49	69,33	16,07	70,31	16,76	72,18

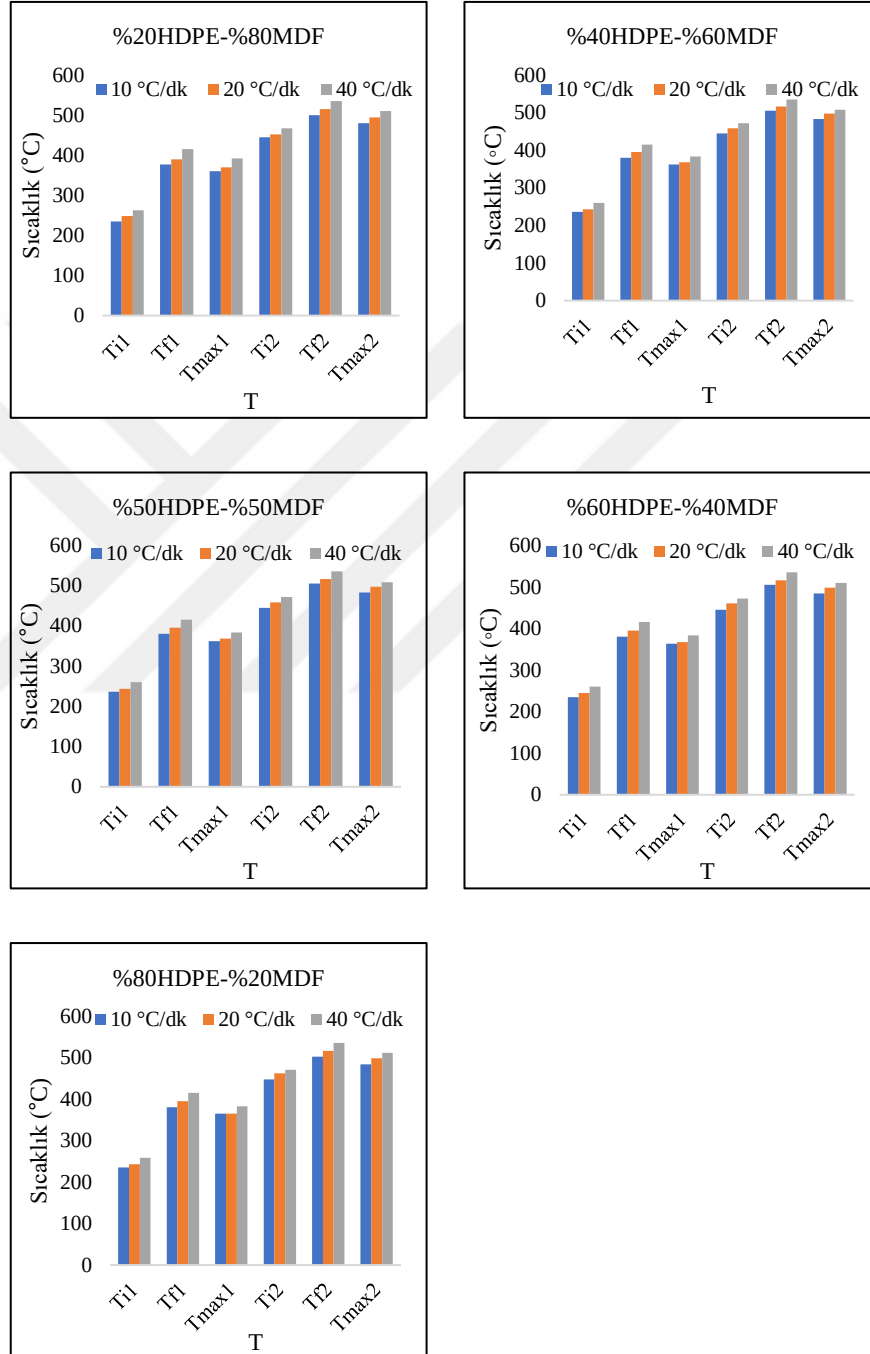
*Birinci aktif basamak MDF'nin, ikinci aktif basamak HDPE'nin ısı bozunmasını temsil etmektedir.

Tablo 4.3. incelendiğinde, birinci aktif basamakta kütle kayıpları, 10 °C/dk ısıtma hızında, %20HDPE-%80MDF, %40HDPE-%60MDF, %50HDPE-%50MDF, %60HDPE-%40MDF ve %80HDPE-%20MDF karışımları için sırasıyla, 235-377 °C sıcaklık aralığında %51,31; 238-380 °C sıcaklık aralığında %37,63; 236-380 °C sıcaklık aralığında %33,71; 235-380 °C sıcaklık aralığında %27,02 ve 235-380 °C sıcaklık aralığında %16,49 iken; 20 °C/dk ısıtma hızında, 248-390 °C sıcaklık aralığında %51,05; 250-395 °C sıcaklık aralığında %39,49; 243-395 °C sıcaklık aralığında %31,12; 245-395 °C sıcaklık aralığında %25,22 ve 243-395 °C sıcaklık aralığında %16,07; 40 °C/dk ısıtma hızında ise, 263-415 °C sıcaklık aralığında %52,09; 260-415 °C sıcaklık aralığında %41,08; 260-415 °C sıcaklık aralığında %33,39; 260-416 °C sıcaklık aralığında %27,66 ve 258-415 °C sıcaklık aralığında

%16,76'dır. İkinci aktif basamakta kütle kayıpları, 10 °C/dk ısıtma hızında, %20HDPE-%80MDF, %40HDPE-%60MDF, %50HDPE-%50MDF, %60HDPE-%40MDF ve %80HDPE-%20MDF karışımları için sırasıyla, 445-500 °C sıcaklık aralığında %18,22; 447-500 °C sıcaklık aralığında %37,94; 445-505 °C sıcaklık aralığında %45,12; 445-505 °C sıcaklık aralığında %55,61 ve 447-502 °C sıcaklık aralığında %69,33; 20 °C/dk ısıtma hızında, 452-515 °C sıcaklık aralığında %19,83; 457-516 °C sıcaklık aralığında %37; 458-516 °C sıcaklık aralığında %47,61; 460-516 °C sıcaklık aralığında %57,21 ve 462-516 °C sıcaklık aralığında %70,31; 40 °C/dk ısıtma hızında, 467-535 °C sıcaklık aralığında %19,71; 470-535 °C sıcaklık aralığında %35,76; 472-535 °C sıcaklık aralığında %46,2; 472-535 °C sıcaklık aralığında %55,26 ve 470-535 °C sıcaklık aralığında %72,18 değerlerini aldığı görülmektedir. Farklı oranlardaki karışımlarda her üç ısıtma hızı için gerçekleşen kütle kayıplarının büyüklüğünden de anlaşılabacağı üzere, bu basamaklar aktif piroliz basamağıdır.

Birinci aktif basamakta T_{max} , 10 °C/dk ısıtma hızında, %20HDPE-%80MDF, %40HDPE-%60MDF, %50HDPE-%50MDF, %60HDPE-%40MDF ve %80HDPE-%20MDF karışımları için sırasıyla, 360; 361; 362; 363 ve 365 °C; 20 °C/dk ısıtma hızında, 370; 376; 368; 367 ve 365 °C ve 40 °C/dk ısıtma hızında, 392; 393; 383; 383 ve 382 °C'dir. İkinci aktif basamakta T_{max} , 10 °C/dk ısıtma hızında, %20HDPE-%80MDF, %40HDPE-%60MDF, %50HDPE-%50MDF, %60HDPE-%40MDF ve %80HDPE-%20MDF karışımları için sırasıyla, 480; 483; 483; 484 ve 483 °C; 20 °C/dk ısıtma hızında, 494; 499; 497; 498 ve 498 °C ve 40 °C/dk ısıtma hızında, 510; 512; 508; 510 ve 511 °C'dir. Birinci aktif basamakta W_{max} , 10 °C/dk ısıtma hızında, %20HDPE-%80MDF, %40HDPE-%60MDF, %50HDPE-%50MDF, %60HDPE-%40MDF ve %80HDPE-%20MDF karışımları için sırasıyla, 7,38; 5,37; 4,66; 3,63 ve 1,93 %/dk; 20 °C/dk ısıtma hızında, 14,69; 10,88; 8,45; 6,87 ve 4,12 %/dk ve 40 °C/dk ısıtma hızında, 28,53; 21,96; 18,06; 14,08 ve 8,86 %/dk'dır. İkinci aktif basamakta W_{max} , 10 °C/dk ısıtma hızında, %20HDPE-%80MDF, %40HDPE-%60MDF, %50HDPE-%50MDF, %60HDPE-%40MDF ve %80HDPE-%20MDF karışımları için sırasıyla, 5,17; 11,77; 13,64; 16,92 ve 21,5 %/dk; 20 °C/dk ısıtma hızında, 10,59; 22,09; 28,09; 36,7 ve 44,77 %/dk ve 40 °C/dk ısıtma hızında, 20,22; 40,03; 53,86; 65,75 ve 80,98 %/dk'dır.

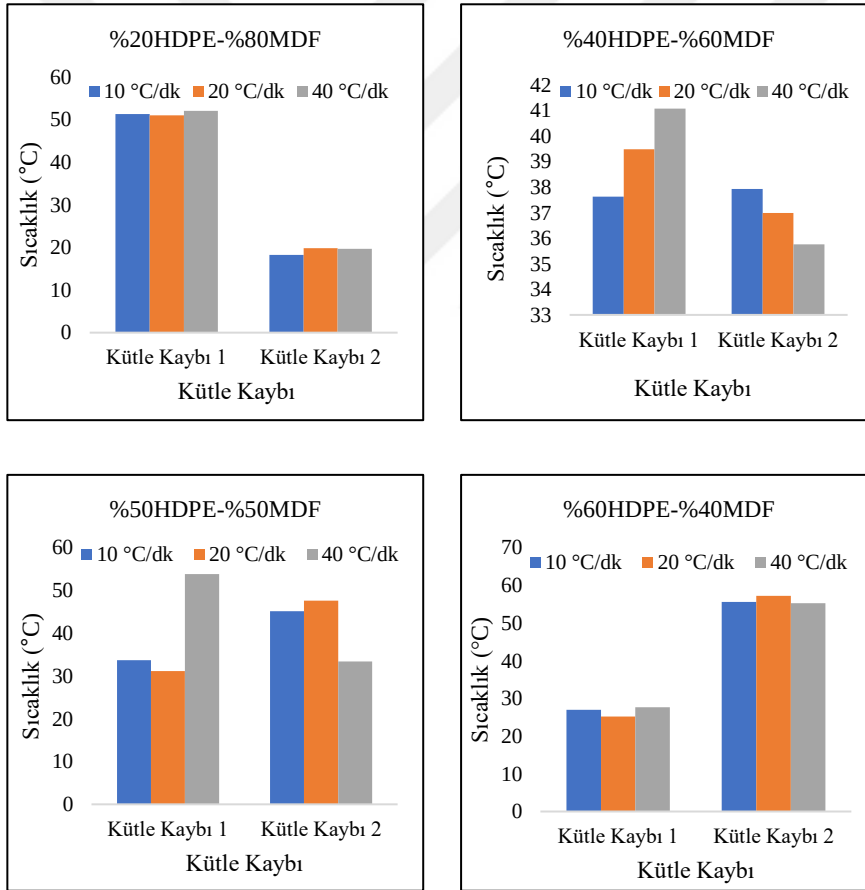
Her bir karışım oranı için, 10, 20 ve 40 °C/dk ısıtma hızlarında birinci ve ikinci aktif piroliz basamaklarındaki karakteristik sıcaklıkların değişimleri daha net bir şekilde Şekil 4.6.'da, kütle kaybı değişimleri Şekil 4.7.'de ve kütle kaybı hızlarının değişimi Şekil 4.8.'de görülebilmektedir.



Şekil 4.6. Her bir karışım oranı için, 10, 20 ve 40 °C/dk ısıtma hızlarında birinci ve ikinci aktif piroliz basamaklarındaki karakteristik sıcaklıkların değişimleri

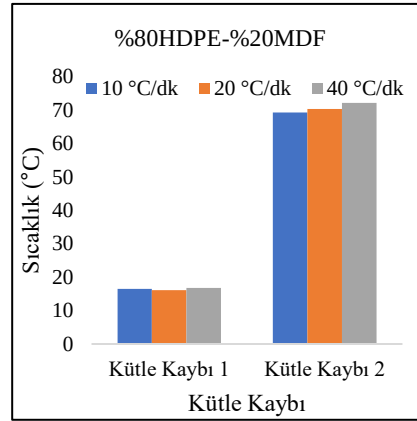
*1 indisi birinci aktif bölgeyi, 2 indisi ikinci aktif bölgeyi temsil etmektedir.

Isıtma hızı arttıkça, her bir karışım oranı için T_i , T_f ve T_{max} değerlerinin daha yüksek sıcaklıklara doğru kaydığı görülmektedir. Literatürde bambu talaşı-LLDPE (Alam ve diğ., 2020), kauçuk tohumu-HDPE (Chin ve diğ., 2014), mısır sapı-HDPE (Kai ve diğ., 2019), buğday samanı-bitümlü kömür (Xinping ve diğ., 2015) ve selüloz-kömür (Wu ve diğ., 2014) gibi yapılan çalışmalarda da karakteristik sıcaklıkların arttığı sonucuna varılmaktadır. Biyokütleler ısı iletiminde zayıf olduklarından dolayı, yüksek sıcaklıkta iç kısma ısı transferi yavaşlamaktadır. Yüksek ısıtma hızında parçacığın içine sıcaklık daha uzun sürede ulaştığı için piroliz reaksiyonunun gecikmesine yol açmıştır. Böylelikle, TG/DTG eğrilerindeki sıcaklıkların, artan ısıtma hızıyla yüksek sıcaklıklara doğru kaymasına neden olmuştur (Cai ve diğ., 2019).



Şekil 4.7. Her bir karışım oranı için, 10, 20 ve 40 °C/dk ısıtma hızlarında birinci ve ikinci aktif piroliz basamaklarındaki kütle kaybı değişimleri

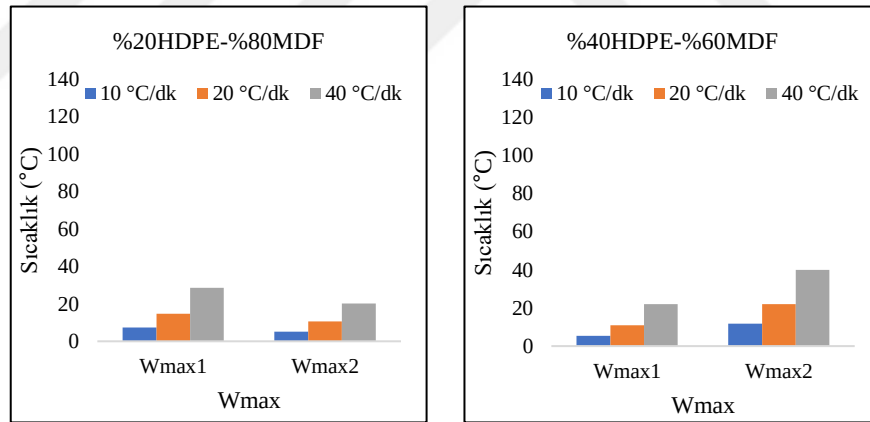
*1 indisi birinci aktif bölgeyi, 2 indisi ikinci aktif bölgeyi temsil etmektedir.



Şekil 4.7. (Devam) Her bir karışım oranı için, 10, 20 ve 40 °C/dk ısıtma hızlarında birinci ve ikinci aktif piroliz basamaklarındaki kütle kaybı değişimleri

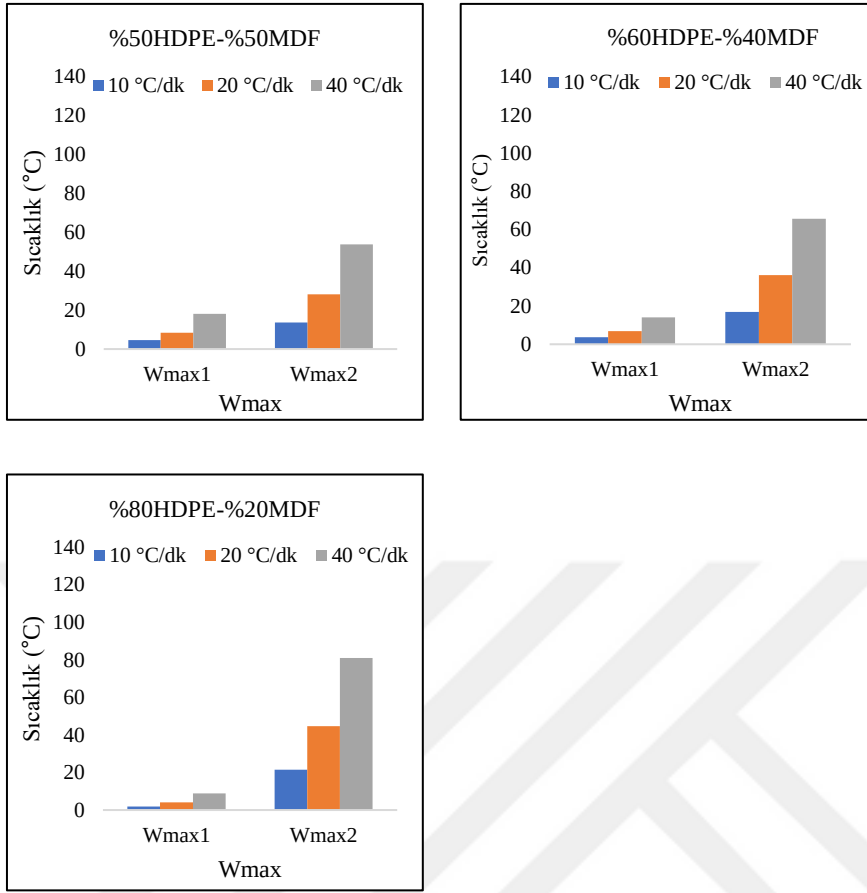
*1 indisi birinci aktif bölgeyi, 2 indisi ikinci aktif bölgeyi temsil etmektedir.

Şekil 4.7.'den görüldüğü üzere, ısıtma hızının artmasıyla kütle kayıplarında, aynı MDF ve HDPE'nin ayrı ayrı ısıl bozunmalarında olduğu gibi belirgin bir değişiklik gözlemlenmemiştir. Bu durum, düşük ısıtma hızlarında bile etkin bir bozunmanın gerçekleşmesiyle açıklanabilir.



Şekil 4.8. Her bir karışım oranı için, 10, 20 ve 40 °C/dk ısıtma hızlarında birinci ve ikinci aktif piroliz basamaklarındaki kütle kaybı hızları değişimleri

*1 indisi birinci aktif bölgeyi, 2 indisi ikinci aktif bölgeyi temsil etmektedir.



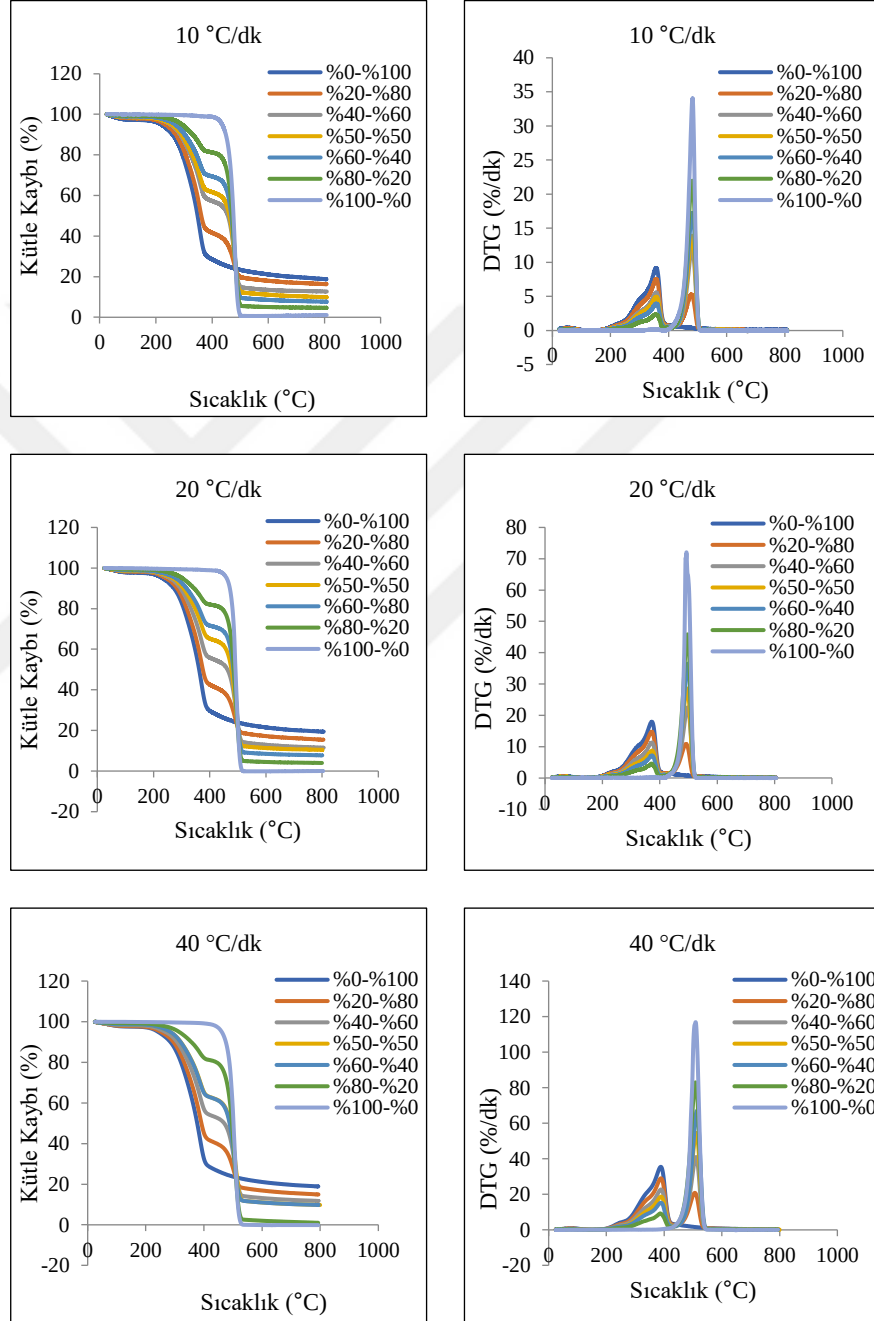
Şekil 4.8. (Devam) Her bir karışım oranı için, 10, 20 ve 40 °C/dk ısıtma hızlarında birinci ve ikinci aktif piroliz basamaklarındaki kütle kaybı hızları değişimleri

*1 indisi birinci aktif bölgeyi, 2 indisi ikinci aktif bölgeyi temsil etmektedir.

Ayrı ayrı yapılan ısıl bozunmada olduğu gibi, her bir karışım oranı için, ısıtma hızı artmasıyla daha yüksek enerji sağlanmış ve bu da beraberinde daha hızlı bozunmayı getirmiştir.

4.2.2. Karışım oranının etkisi

Şekil 4.9.'da karışıma tabi tutulmamış MDF ve HDPE numuneleri ile farklı karışım oranlarındaki numunelerin 10, 20 ve 40 °C/dk ısıtma hızlarında sıcaklığa karşı TG ve DTG eğrileri verilmiştir.



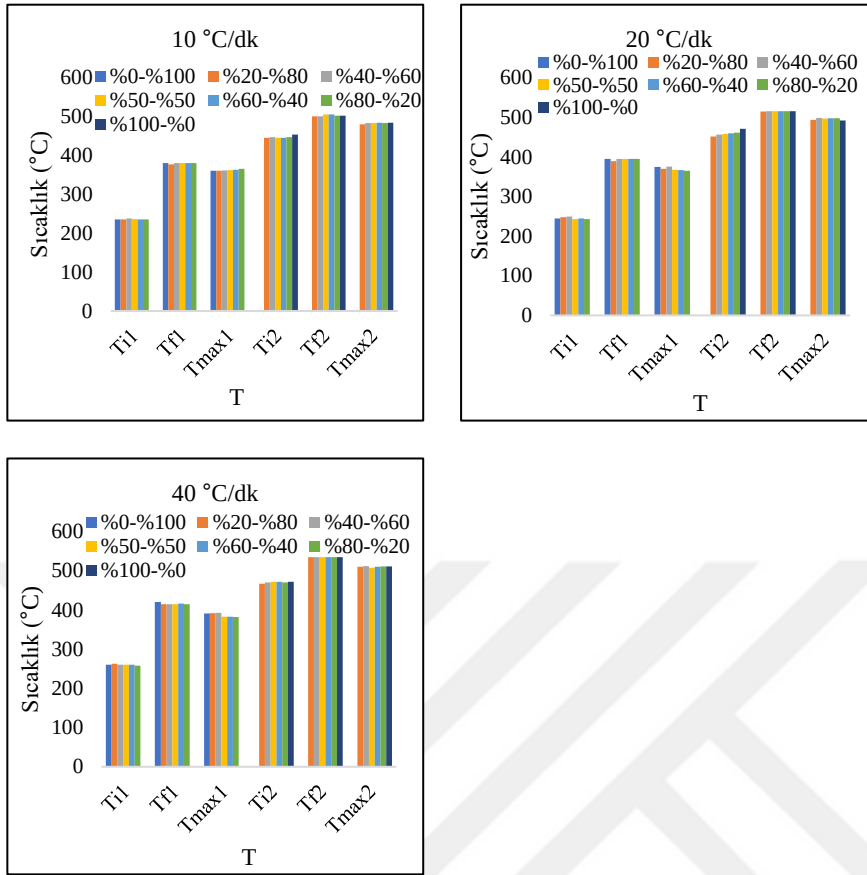
Şekil 4.9. Ayrı ayrı MDF ve HDPE numuneleri ile farklı karışım oranlarındaki MDF-HDPE numunelerinin 10, 20 ve 40 °C/dk ısıtma hızlarında sıcaklığa karşı TG ve DTG eğrileri

Birinci aktif basamakta T_i , 10 °C/dk ısıtma hızında, %20HDPE-%80MDF, %40HDPE-%60MDF, %50HDPE-%50MDF, %60HDPE-%40MDF ve %80HDPE-%20MDF karışımları için sırasıyla, 235; 238; 236; 235 ve 235 °C; 20 °C/dk ısıtma hızında, 248; 250; 243; 245 ve 243 °C ve 40 °C/dk ısıtma hızında, 263; 260; 260; 260 ve 258 °C'dir. İkinci aktif basamakta T_i , 10 °C/dk ısıtma hızında, %20HDPE-%80MDF, %40HDPE-%60MDF, %50HDPE-%50MDF, %60HDPE-%40MDF ve %80HDPE-%20MDF karışımları için sırasıyla, 445; 447; 445; 445 ve 447 °C; 20 °C/dk ısıtma hızında, 452; 457; 458; 460 ve 462 °C ve 40 °C/dk ısıtma hızında, 467; 470; 472; 472 ve 470 °C'dir. Birinci aktif basamakta T_f , 10 °C/dk ısıtma hızında, %20HDPE-%80MDF, %40HDPE-%60MDF, %50HDPE-%50MDF, %60HDPE-%40MDF ve %80HDPE-%20MDF karışımları için sırasıyla, 377; 380; 380; 380 ve 380 °C; 20 °C/dk ısıtma hızında, 390; 395; 395; 395 ve 395 °C ve 40 °C/dk ısıtma hızında, 415; 415; 415; 416 °C ve 415 °C'dir. İkinci aktif basamakta T_f , 10 °C/dk ısıtma hızında, %20HDPE-%80MDF, %40HDPE-%60MDF, %50HDPE-%50MDF, %60HDPE-%40MDF ve %80HDPE-%20MDF karışımları için sırasıyla, 500; 500; 505; 505 ve 502 °C; 20 °C/dk ısıtma hızında, 515; 516; 516; 516 ve 516 °C ve 40 °C/dk ısıtma hızında, 535; 535; 535; 535 ve 535 °C'dir. Birinci aktif basamakta kütle kaybı, 10 °C/dk ısıtma hızında, %20HDPE-%80MDF, %40HDPE-%60MDF, %50HDPE-%50MDF, %60HDPE-%40MDF ve %80HDPE-%20MDF karışımları için sırasıyla, %51,31; %37,63; %33,71; %27,02 ve %16,49; 20 °C/dk ısıtma hızında, %51,05; %39,49; %31,12; %25,22 ve %16,07 ve 40 °C/dk ısıtma hızında, %52,09; %41,08; %33,39; %27,66 ve %16,76'dir. İkinci aktif basamakta kütle kaybı, 10 °C/dk ısıtma hızında, %20HDPE-%80MDF, %40HDPE-%60MDF, %50HDPE-%50MDF, %60HDPE-%40MDF ve %80HDPE-%20MDF karışımları için sırasıyla, %18,22; %37,94; %45,12; %55,61 ve %69,33; 20 °C/dk ısıtma hızında, %19,83; %36,99; %47,61; %57,21 ve %70,31 ve 40 °C/dk ısıtma hızında, %19,71; %35,76; %46,2; %55,26 ve %72,18'dir.

Tablo 4.3.'de, birinci aktif basamakta, 10 °C/dk ısıtma hızındaki DTG eğrisinde maksimum sıcaklığı gösteren pikler %20HDPE-%80MDF, %40HDPE-%60MDF, %50HDPE-%50MDF, %60HDPE-%40MDF ve %80HDPE-%20MDF karışımları için sırasıyla, 360 °C, 361 °C, 362 °C, 363 °C ve 365 °C, maksimum sıcaklıkta meydana gelen maksimum kütle kaybı hızları ise sırasıyla, 7,38 %/dk, 5,37 %/dk, 4,66 %/dk, 3,63 %/dk ve 1,93 %/dk; 20 °C/dk ısıtma hızında maksimum sıcaklıklar

sırasıyla, 370 °C, 376 °C, 368 °C, 367 °C ve 365 °C, maksimum sıcaklıkta meydana gelen maksimum kütle kaybı hızları ise sırasıyla, 14,69 %/dk, 10,88 %/dk, 8,45 %/dk, 6,87 %/dk ve 4,12 %/dk; 40 °C/dk ısıtma hızında maksimum sıcaklıklar sırasıyla, 392 °C, 393 °C, 383 °C, 383 °C ve 382 °C, maksimum sıcaklıkta meydana gelen maksimum kütle kaybı hızları sırasıyla, 28,53 %/dk, 21,96 %/dk, 18,06 %/dk, 14,08 %/dk ve 8,86 %/dk'dır. İkinci aktif basamakta, 10 °C/dk ısıtma hızındaki DTG eğrisinde maksimum sıcaklıklar, %20HDPE-%80MDF, %40HDPE-%60MDF, %50HDPE-%50MDF, %60HDPE-%40MDF ve %80HDPE-%20MDF karışımları için sırasıyla, 480 °C, 483 °C, 483 °C, 484 °C ve 483 °C, maksimum sıcaklıkta meydana gelen maksimum kütle kaybı hızları sırasıyla, 5,17 %/dk, 11,77 %/dk, 13,64 %/dk, 16,92 %/dk ve 21,5 %/dk; 20 °C/dk ısıtma hızında maksimum pikteki sıcaklıklar sırasıyla, 494 °C, 499 °C, 497 °C, 498 °C ve 498 °C, maksimum pikteki sıcaklıkta meydana gelen maksimum kütle kaybı hızları sırasıyla, 10,59 %/dk, 22,09 %/dk, 28,09 %/dk, 36,7 %/dk ve 44,77 %/dk ve 40 °C/dk ısıtma hızında maksimum pikteki sıcaklıklar sırasıyla 510 °C, 512 °C, 508 °C, 510 °C ve 511 °C, maksimum pikteki sıcaklıkta meydana gelen maksimum kütle kaybı hızları sırasıyla, 20,22 %/dk, 40,03 %/dk, 53,86 %/dk, 65,75 %/dk ve 80,98 %/dk'dır.

Farklı oranlardaki karışımların, 10, 20 ve 40°C/dk ısıtma hızlarında birinci ve ikinci aktif piroliz basamaklarındaki karakteristik sıcaklıklarının değişimi Şekil 4.10.'da, kütle kaybı değişimleri Şekil 4.11.'de ve kütle kayıplarının hızlarının değişimi Şekil 4.12.'de görülmektedir.

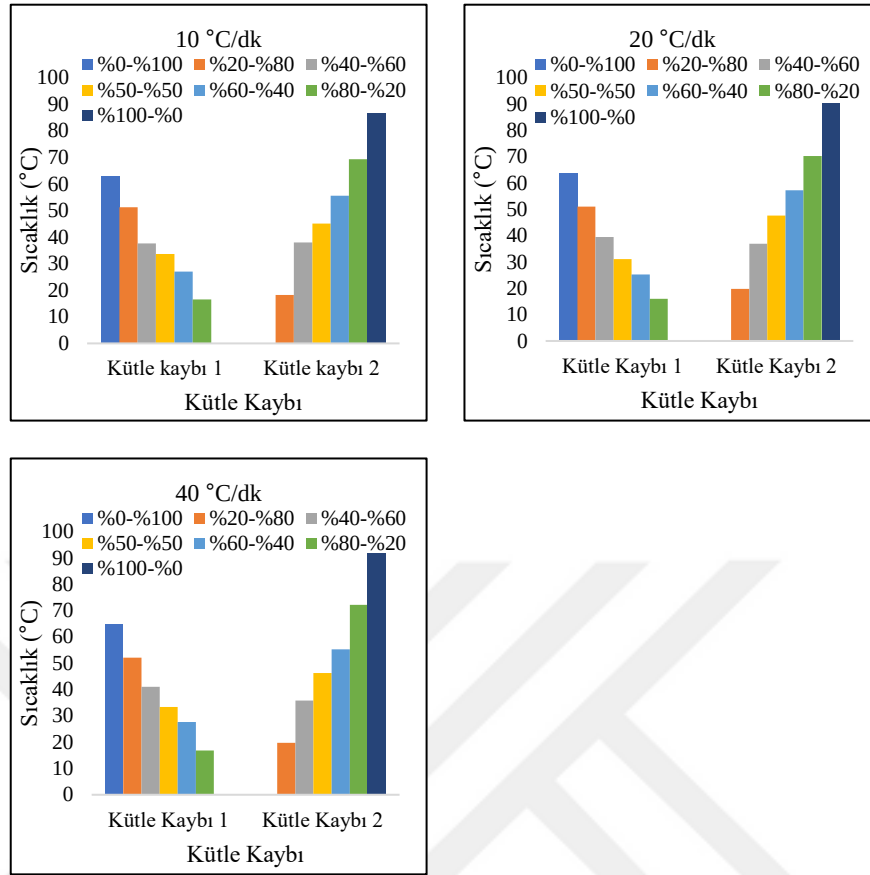


Şekil 4.10. Farklı oranlardaki HDPE-MDF karışımlarının, farklı ısıtma hızları için aktif piroliz basamaklarındaki karakteristik sıcaklıklarının değişimi

*1 indisi birinci aktif bölgeyi, 2 indisi ikinci aktif bölgeyi temsil etmektedir.

*Grafik etiketlerindeki yüzde değerlerinin ilki HDPE oranını, ikincisi MDF oranını temsil etmektedir.

Şekil 4.10. incelendiğinde, her bir ısıtma hızı için karışımdaki HDPE oranının artmasıyla karakteristik sıcaklıklarda bir değişiklik olmadığı gözlemlenmiştir. Literatürde, Kai ve arkadaşlarının farklı oranlarda mısır sapı-HDPE karışımları için yapmış olduğu kopyoliz çalışmasında da HDPE oranının artmasıyla karakteristik sıcaklıklarda bir değişiklik gözlemlenmemiştir (2019).

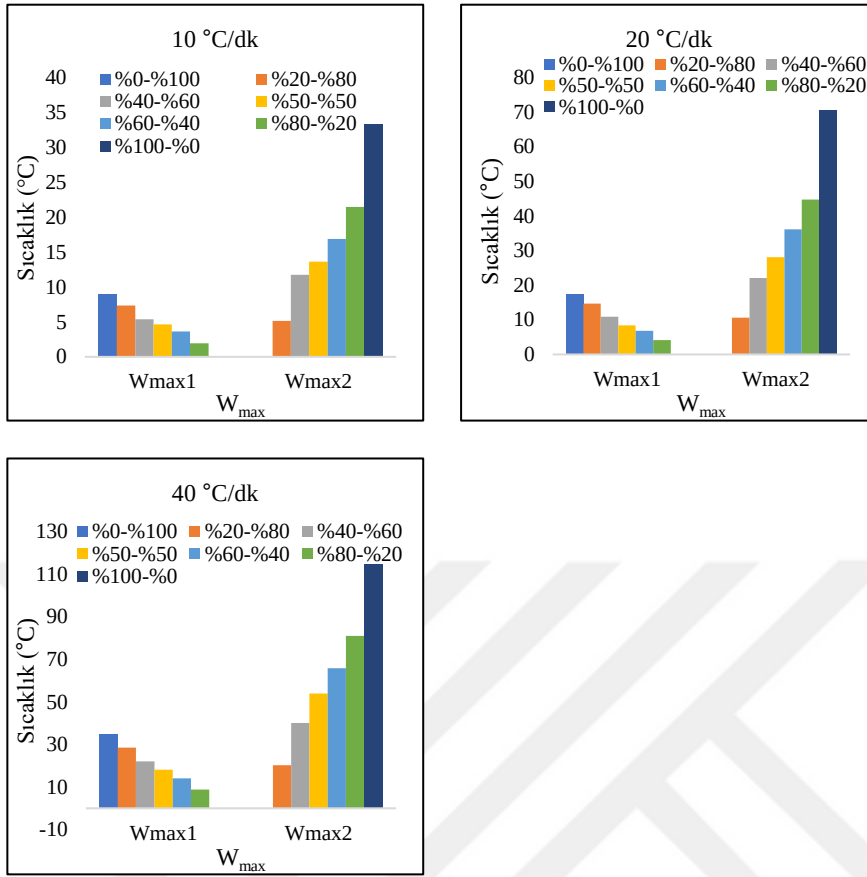


Şekil 4.11. Farklı oranlardaki HDPE–MDF karışımlarının, aktif piroliz basamaklarının farklı ısıtma hızları için kütle kayıpları

*1 indisi birinci aktif bölgeyi, 2 indisi ikinci aktif bölgeyi temsil etmektedir.

*Grafik etiketlerindeki yüzde değerlerinin ilki HDPE oranını, ikincisi MDF oranını temsil etmektedir.

Şekil 4.11.'de her bir ısıtma hızı için HDPE oranının artıp MDF oranının azalmasıyla birinci aktif piroliz basamağında kütle kayıplarının azaldığı, ikinci aktif piroliz basamağında ise, kütle kayıplarının arttığı sonucuna varılmaktadır. Madde miktarı arttıkça bozunan miktar artmakta, madde miktarı azaldıkça bozunan madde miktarı azalmaktadır. Toplam bozunan aynı olacağı için bu, beklenen bir durumdur. Birinci aktif basamakta meydana gelen kütle kaybı MDF yapısındaki selüloz ve hemiselülozun kısmen ısıl bozunmasından kaynaklanmaktadır. İkinci aktif basamakta selüloz bozunması devam ederken, HDPE bozunması başlamıştır.



Şekil 4.12. Farklı oranlardaki HDPE–MDF karışımlarının, aktif piroliz basamaklarındaki farklı ısıtma hızları için maksimum kütle kayıp hızları

*1 indisi birinci aktif bölgeyi, 2 indisi ikinci aktif bölgeyi temsil etmektedir.

*Grafik etiketlerindeki yüzde değerlerinin ilki HDPE oranını, ikincisi MDF oranını temsil etmektedir.

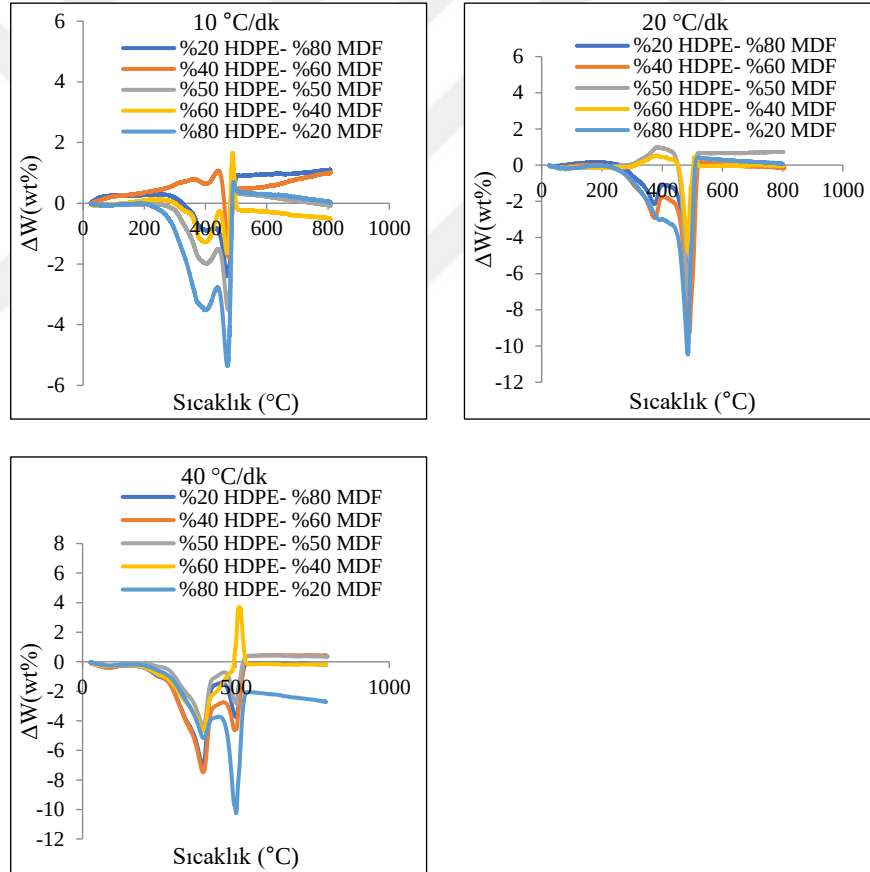
Şekil 4.12. incelendiğinde, kütle kaybı hızının, karışımdaki bileşenin miktarının artmasıyla arttığı, azalmasıyla azaldığı görülmektedir. 10, 20 ve 40 °C/dk ısıtma hızlarında, ilk aktif basamakta MDF oranının azalmasına bağlı olarak maksimum kütle kayıp hızları azalmıştır. İkinci aktif basamakta, HDPE'nin artışıyla maksimum kütle kayıp hızları artmıştır. İkinci aktif basamakta pirolize giren enerjinin artmasıyla daha fazla maksimum kütle kayıpları meydana gelmiştir.

%0HDPE-%100MDF, %20HDPE-%80MDF, %40HDPE-%60MDF, %50HDPE-%50MDF, %60HDPE-%40MDF, %80HDPE-%20MDF ve %100HDPE-%0MDF karışımlarının 10 °C/dk ısıtma hızında tüm piroliz sonucunda kalan kütle miktarları sırasıyla %18,69; %16,28; %12,66; %9,83; %7,64; %4,65 ve %1,11; 20 °C/dk ısıtma hızında tüm piroliz sonucunda kalan kütle miktarları sırasıyla %19,36; %15,38; %11,47; %10,43; %7,21; %3,97 ve %0,03 ve 40 °C/dk ısıtma hızında tüm piroliz sonucunda kalan kütle miktarları sırasıyla %18,86; %14,92; %11,73; %9,74; %7,32;

%0,9 ve %0,12'dir. Piroliz sonunda kalan kütle miktarları, karışımlardaki HDPE oranının artmasıyla azalmıştır. %80 HDPE eklenmiş karışımda kalan kütle miktarı 40 °C/dk ısıtma hızında %95 düşüş göstermiştir. Karışımlarla kalan kütle miktarlarının ayrı hallerine göre daha az kalması sinerjik etkiyi vurgulamaktadır ve bir sonraki bölümde incelenecektir.

4.3. Sinerjik Etkinin İncelenmesi

Şekil 4.13.'de kopiroliz işleminde 10, 20 ve 40 °C/dk ısıtma hızlarında HDPE-MDF karışımları arasındaki sinerjik etkiler gösterilmiştir. ΔW Denklem (3.1)'den bulunmuştur. Buna göre, deneysel değer, teorik değerden daha yüksek olduğunda kopiroliz esnasında bir sinerjik etkiden bahsedilebilir (Chen ve diğ., 2015).



Şekil 4.13. Farklı karışım oranlarındaki HDPE-MDF karışımlarının, 10, 20 ve 40 °C/dk ısıtma hızlarında pirolizi sırasındaki ΔW değerleri

Kütle kaybı farkının artıp azalması plastik ve biyokütle arasında sinerjik etkinin olduğunu göstermektedir. Şekil 4.13., MDF ve HDPE arasında yüksek sıcaklık aralığında belirgin bir sinerjik etki olduğunu göstermektedir. Tüm ısıtma hızlarında,

220-230 °C sıcaklık aralığına kadar, plastik ile biyokütlenin arasında, herhangi bir etkileşim olmadığı ve plastiğin ayrışmaya başlamadığı görülmüştür. ΔW 'nin sıfır civarında seyretmesi bunu göstermektedir. Bu sonuc, HDPE'nin Bölüm 4.2.'deki ısı karakterizasyon sonuçlarıyla da örtüşmektedir. Bu aşamada, henüz bozunma başlamamışken, ΔW 'nin sıfıra yakın ama sıfır olmaması, deneysel hata ile açıklanabilmektedir (Xiong ve diğ., 2015) ve diğer bazı çalışmalarda da benzer sonuçla karşılaşılmıştır (Zhou ve diğ., 2006; Chin ve diğ., 2014).

Tüm karışım oranlarında, ΔW , yaklaşık olarak 220-502 °C sıcaklık aralığında negatif değerdedir ve pikler oluşmaktadır. Bu sıcaklık aralığında ΔW değeri %10'a kadar ulaşabilmektedir. Sıcaklığın 480 °C'yi aşmasıyla, ΔW negatif alanda olmasına rağmen azalmaya başlamakta ve sıcaklığın daha da yükselmesiyle sıfır civarına gelmektedir. Bu nedenle, MDF ve HDPE'nin birlikte bozunmasının 220-502 °C sıcaklık aralığında gerçekleştiği söylenebilir. Birlikte bozunma prosesi, 502 °C'den sonra tamamen sonlanmaktadır.

Maksimum ΔW değeri, %80MDF-%20 HDPE için, 10 °C/dk ısıtma hızında, 480 °C'de, %2,29'a; 20 °C/dk ısıtma hızında, 487 °C'de, %6,62'ye; 40 °C/dk ısıtma hızında, 388 °C'de, %6,88'e; %60MDF-%40 HDPE için, 10 °C/dk ısıtma hızında, 474 °C'de, %1,67'e; 20 °C/dk ısıtma hızında, 489 °C'de, %9,12'ye; 40 °C/dk ısıtma hızında, 389 °C'de, %7,32'ye; %50MDF-%50 HDPE için, 10 °C/dk ısıtma hızında, 471 °C'de, %3,37'ye; 20 °C/dk ısıtma hızında, 485 °C'de, %7,29'a; 40 °C/dk ısıtma hızında, 388 °C'de, %4,24'e; %40MDF-%60 HDPE için, 10 °C/dk ısıtma hızında, 467 °C'de, %1,48'e; 20 °C/dk ısıtma hızında, 484 °C'de, %4,67'ye; 40 °C/dk ısıtma hızında, 387 °C'de, %4,58'e; %20MDF-%80 HDPE için, 10 °C/dk ısıtma hızında, 474 °C'de, %5,24'e; 20 °C/dk ısıtma hızında, 484 °C'de, %10,33'e; 40 °C/dk ısıtma hızında, 499 °C'de, %10,13'a ulaşmaktadır. Bu sonuçlara göre, ısıtma hızı sinerjik etkinin görülmesinde önemli rol oynamakla birlikte ısıtma hızının 20 °C/dk'dan 40 °C/dk'ya çıkarılmasıyla belirgin bir değişiklik olmamaktadır. Tüm ısıtma hızlarında, en iyi sinerjik etki %20MDF-%80HDPE karışım oranında elde edilmiştir. Bunların dışındaki karışım oranları ısıtma hızına bağlı olarak sinerjik etkinin sırası yönünden değişkenlik göstermektedir.

Plastik, yaklaşık olarak 130 °C civarı yumuşamaya başladıktan sonra biyokütlenin üzerinde bir kaplama tabakası oluşturarak uçucu maddelerin salınmasını

engellemektedir (Xiong ve diğ., 2015). Bu nedenle, prosesin başında sinerjik etki çok artmamaktadır ve ΔW nispeten düşük kalır. HDPE'nin 400 °C civarı bozunmaya başlamasıyla uçucu maddeler açığa çıkabilmektedir ve böylelikle sinerjik etki artmaktadır. HDPE'nin biyokütlenin yapısındaki selüloz ile etkileşimi H_2O , CO/C_2H_4 ve CO_2 gibi oksijenik moleküllerin ortaya çıkmasını kolaylaştırmaktadır. Bu etki, HDPE yüzdesi arttıkça daha da artar (Yuan ve diğ., 2018). Şekil 4.13'de de görüldüğü gibi, tüm ısıtma hızlarında, ΔW negatif yönde %80 HDPE içeren karışımlarda daha büyüktür. HDPE, selülozun dekompoze olmasını kolaylaştırıp büyük miktarda küçük molekülü uçucu moleküllerin açığa çıkmasını sağlayarak bozunmayı hızlandırmaktadır. Bu sonuca göre, biyokütle üzerinde plastiğin sinerjik etkisinin, plastik üzerinde biyokütlenin sinerjik etkisinden daha fazla olduğu söylenebilir.

Literatürde, HDPE içeren kopiröliz çalışmalarında, biyokütlenin türüne, karıştırma oranına, tanecik büyüklüğüne bağlı olarak farklı derecelerde sinerjik etki gözlenmiştir. Kai ve arkadaşları mısır sapı ve HDPE ile yaptıkları kopiröliz çalışmasında, 10 °C/dk ısıtma hızında, %20 HDPE içeren karışım için maksimum %2,97 ΔW değerine ulaşmışlardır (2019). Rotliwala ve Parikh ise pirinç kepeği ve HDPE ile yaptıkları kopiröliz çalışmalarında, %50 HDPE içeren karışım için, 20 °C/dk ısıtma hızında, ΔW değerini %34 olarak hesaplamışlardır (2011).

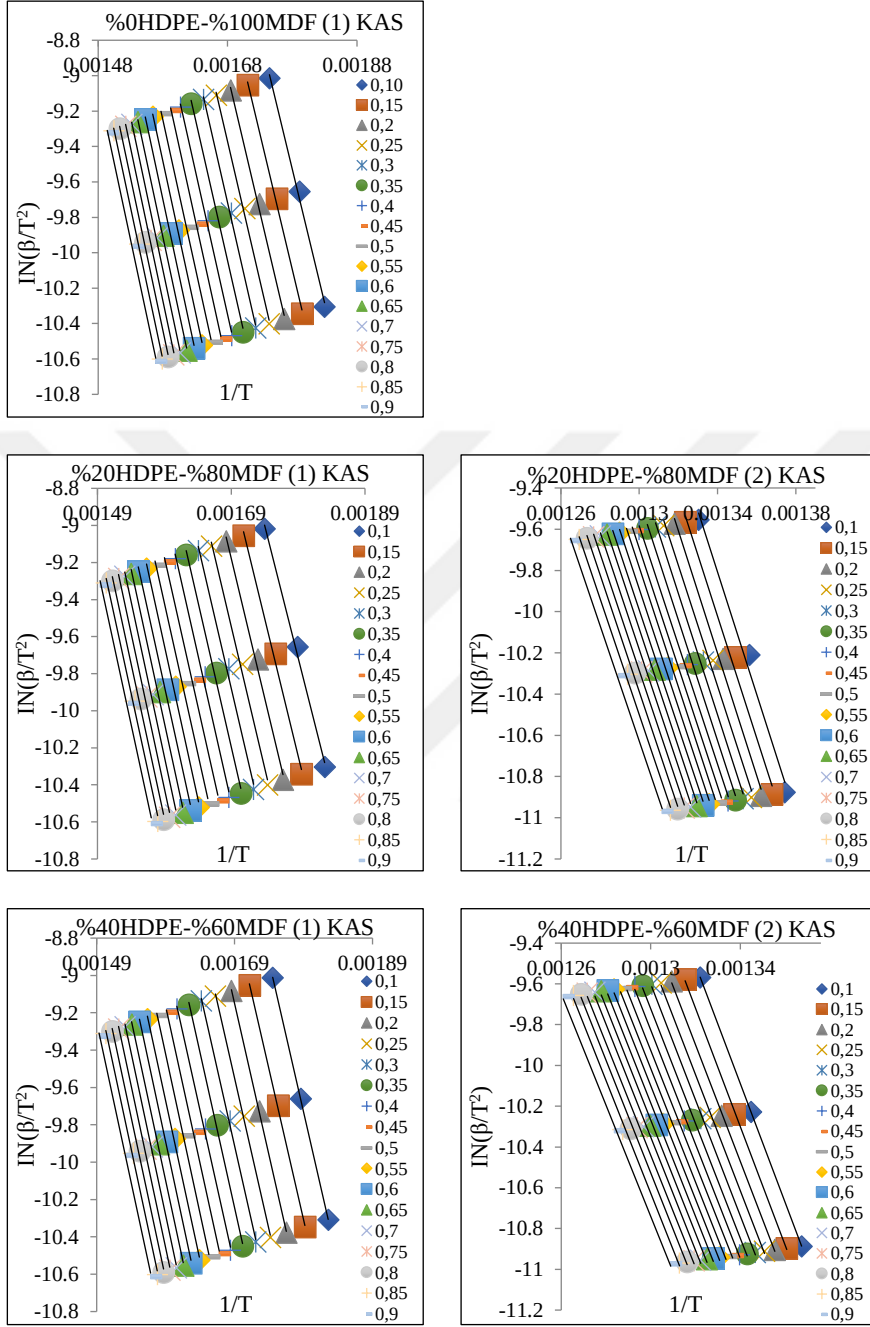
4.4. Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması

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

4.4.1. KAS yöntemi

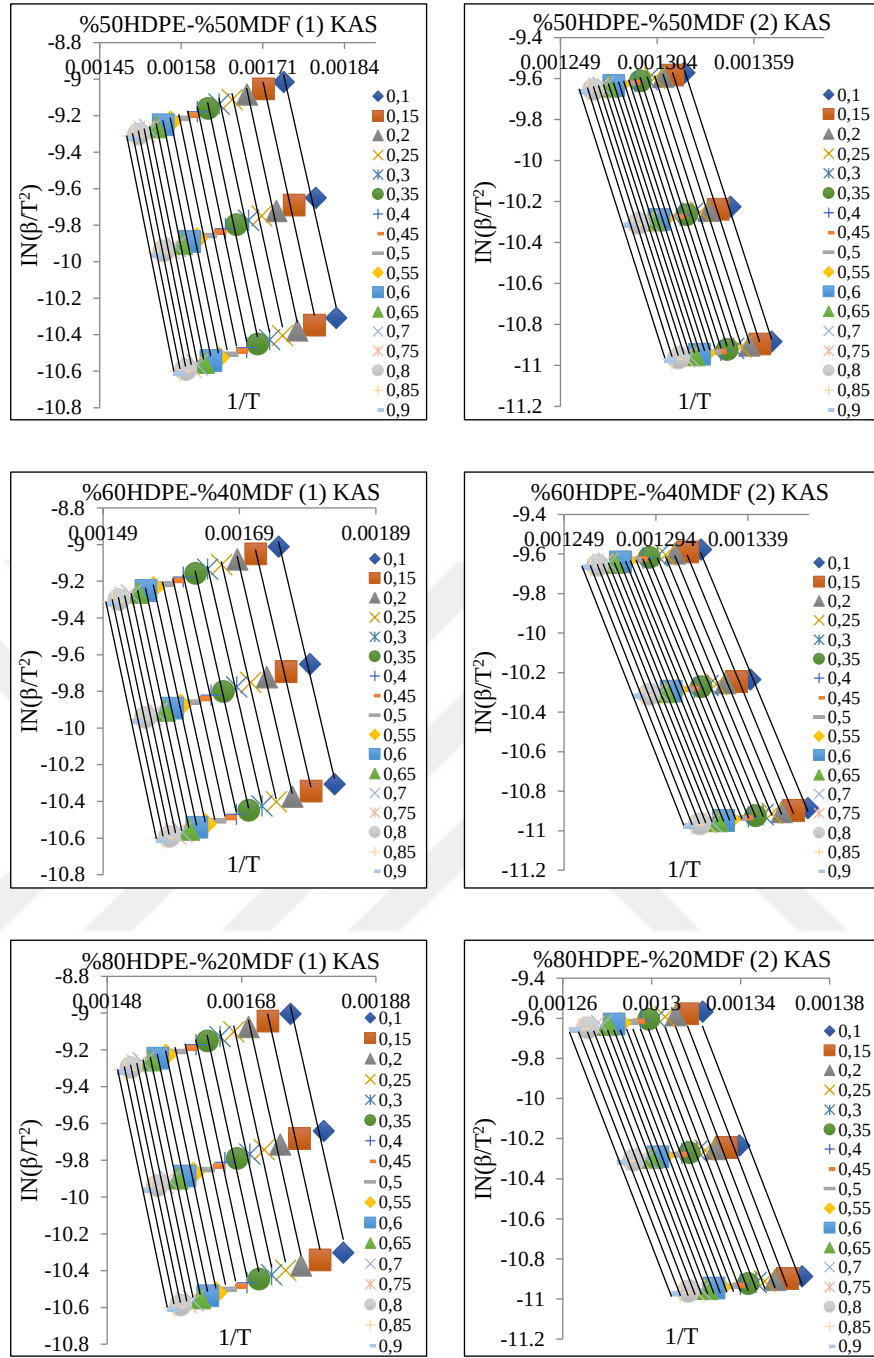
$1/T - \ln(\beta/T^2)$ grafiği Tablo 4.2. ve Tablo 4.3.'deki değerlerden faydalanılarak çizilmiştir. Çizilen her bir grafiğe doğrusal regresyon eşitliği oluşturulmuş olup, eğim bulunarak aktivasyon enerjisi değerleri elde edilmiştir. KAS yöntemi için $1/T - \ln(\beta/T^2)$ grafikleri, her iki aktif piroliz basamağı ve her bir karışım oranı için Şekil 4.14.'de verilmiştir. Bu grafiklere ait doğrusal regresyon eşitlikleri, bu eşitliklerdeki korelasyon katsayıları (R^2) ve hesaplanan E_a değerleri, 0,1 ile 0,9 arası değişen

dönüşüm oranlarında, Tablo 4.4, Tablo 4.5. ve Tablo 4.6.'da sırasıyla, MDF, karışım oranları ve HDPE için listelenmiştir.



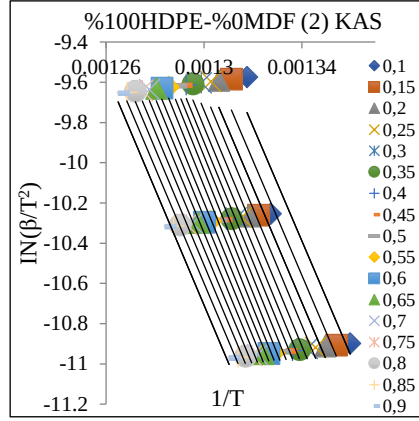
Şekil 4.14. KAS yöntemi kullanılarak her bir karışım oranı için aktif piroliz basamaklarında elde edilen $1/T$ - $\ln(\beta/T^2)$ grafikleri

*1 ve 2 numaraları aktif basamakların sırasını temsil etmektedir.



Şekil 4.14. (Devam) KAS yöntemi kullanılarak her bir karışım oranı için aktif piroliz basamaklarında elde edilen $1/T$ - $-\ln(\beta/T^2)$ grafikleri

*1 ve 2 numaraları aktif basamakların sırasını temsil etmektedir.



Şekil 4.14. (Devam) KAS yöntemi kullanılarak her bir karışım oranı için aktif piroliz basamaklarında elde edilen $1/T - \ln(\beta/T^2)$ grafikleri

*1 ve 2 numaraları aktif basamakların sırasını temsil etmektedir.

Tablo 4.4. KAS yöntemi kullanılarak MDF numunesinin aktif piroliz basamağında her bir dönüşüm oranı için elde edilen doğrusal regresyon eşitlikleri, korelasyon katsayıları (R^2) ve E_a değerleri

	Dönüşüm	R^2	Birinci basamak için	Aktivasyon
%0HDPE-%100MDF	0,1	0,9969	$y = -15115x + 17,375$	125,7
	0,15	0,9976	$y = -15316x + 17,167$	127,3
	0,2	0,9975	$y = -15530x + 17,093$	129,1
	0,25	0,9977	$y = -15720x + 17,037$	130,7
	0,3	0,9983	$y = -16024x + 17,202$	133,2
	0,35	0,9973	$y = -16060x + 16,936$	133,5
	0,4	0,9976	$y = -16310x + 17,051$	135,6
	0,45	0,9985	$y = -16625x + 17,284$	138,2
	0,5	0,9984	$y = -16671x + 17,089$	138,6
	0,55	0,9983	$y = -16937x + 17,277$	140,8
	0,6	0,9986	$y = -17125x + 17,358$	142,4
	0,65	0,9988	$y = -17117x + 17,134$	142,3
	0,7	0,9990	$y = -17282x + 17,209$	143,7
	0,75	0,9991	$y = -17297x + 17,056$	143,8
	0,8	0,9988	$y = -17237x + 16,796$	143,3
	0,85	0,9985	$y = -17217x + 16,59700$	143,1
	0,9	0,9983	$y = -17161x + 16,330$	142,7
	Ortalama			137,3

Tablo 4.5. KAS yöntemi kullanılarak farklı karışım oranlarında HDPE-MDF karışımlarının aktif piroliz basamaklarında her bir dönüşüm oranı için elde edilen doğrusal regresyon eşitlikleri, korelasyon katsayıları (R^2) ve E_a değerleri

	Dönüşüm	R^2	Birinci aktif basamak için doğrusal denklem	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)	R^2	İkinci aktif basamak için doğrusal denklem	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
%20HDPE-%80MDF	0,1	0,9962	$y = -14273x + 15,835$	118,7	0,9882	$y = -29665x + 29,943$	246,6
	0,15	0,996	$y = -14819x + 16,282$	123,2	0,9914	$y = -29546x + 29,569$	245,6
	0,2	0,995	$y = -15079x + 16,306$	125,4	0,9940	$y = -29696x + 29,591$	246,9
	0,25	0,9955	$y = -15287x + 16,289$	127,1	0,9945	$y = -29255x + 28,840$	243,2
	0,3	0,9954	$y = -15524x + 16,357$	129,1	0,9967	$y = -29394x + 28,888$	244,4
	0,35	0,9955	$y = -15723x + 16,377$	130,7	0,9972	$y = -29235x + 28,55$	243,1
	0,4	0,9947	$y = -15978x + 16,509$	132,8	0,9973	$y = -28896x + 27,98$	240,2
	0,45	0,9943	$y = -16052x + 16,351$	133,5	0,9975	$y = -28851x + 27,813$	239,9
	0,5	0,9944	$y = -16252x + 16,422$	135,1	0,9980	$y = -29014x + 27,934$	241,2
	0,55	0,9945	$y = -16499x + 16,586$	137,2	0,9980	$y = -28744x + 27,478$	239,0
	0,6	0,9941	$y = -16478x + 16,333$	137,0	0,9979	$y = -28505x + 27,065$	237,0
	0,65	0,9945	$y = -16673x + 16,445$	138,6	0,9984	$y = -28690x + 27,213$	238,5
	0,7	0,9952	$y = -16841x + 16,53$	140,0	0,9982	$y = -28479x + 26,840$	236,8
	0,75	0,9955	$y = -16851x + 16,374$	140,1	0,9986	$y = -28360x + 26,583$	235,8
	0,8	0,9953	$y = -16747x + 16,049$	139,2	0,9988	$y = -28344x + 26,459$	235,7
	0,85	0,994	$y = -16644x + 15,731$	138,4	0,9987	$y = -28140x + 26,082$	234,0
	0,9	0,994	$y = -16725x + 15,688$	139,1	0,9988	$y = -28012x + 25,787$	232,9
Ortalama				133,2	240,0		

Tablo 4.5. (Devam) KAS yöntemi kullanılarak farklı karışım oranlarında HDPE-MDF karışımlarının aktif piroliz basamaklarında her bir dönüşüm oranı için elde edilen doğrusal regresyon eşitlikleri, korelasyon katsayıları (R^2) ve E_a değerleri

	Dönüşüm	R ²	Birinci aktif basamak için doğrusal denklem	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)	R ²	İkinci aktif basamak için doğrusal denklem	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
%40HDPE-%60MDF	0,1	1,0000	y = -16116x + 19,116	134,0	1,0000	y = -29119x + 28,930	242,1
	0,15	0,9996	y = -16086x + 18,485	133,7	0,9997	y = -29038x + 28,611	241,4
	0,2	0,9997	y = -16264x + 18,335	135,2	0,9996	y = -28594x + 27,844	237,7
	0,25	0,9990	y = -16242x + 17,898	135,0	0,9991	y = -28451x + 27,510	236,5
	0,3	0,9988	y = -16363x + 17,741	136,0	0,9989	y = -28412x + 27,333	236,2
	0,35	0,9987	y = -16587x + 17,787	137,9	0,9990	y = -28138x + 26,856	233,9
	0,4	0,9985	y = -16602x + 17,502	138,0	0,9987	y = -28019x + 26,598	232,9
	0,45	0,9987	y = -16868x + 17,656	140,2	0,9989	y = -27825x + 26,246	231,3
	0,5	0,9987	y = -17112x + 17,786	142,3	0,9984	y = -27857x + 26,198	231,6
	0,55	0,9982	y = -17132x + 17,569	142,4	0,9982	y = -27843x + 26,095	231,5
	0,6	0,9986	y = -17287x + 17,595	143,7	0,9981	y = -27818x + 25,978	231,3
	0,65	0,9984	y = -17230x + 17,297	143,3	0,9979	y = -27766x + 25,827	230,8
	0,7	0,9984	y = -17357x + 17,314	144,3	0,9977	y = -27738x + 25,707	230,6
	0,75	0,9985	y = -17354x + 17,134	144,3	0,9984	y = -27491x + 25,297	228,6
	0,8	0,9981	y = -17286x + 16,860	143,7	0,9985	y = -27675x + 25,449	230,1
	0,85	0,9977	y = -17269x + 16,665	143,6	0,9983	y = -27691x + 25,371	230,2
	0,9	0,9978	y = -17189x + 16,362	142,9	0,9992	y = -27314x + 24,768	227,1
Ortalama				140,0	233,2		

Tablo 4.5. (Devam) KAS yöntemi kullanılarak farklı karışım oranlarında HDPE-MDF karışımlarının aktif piroliz basamaklarında her bir dönüşüm oranı için elde edilen doğrusal regresyon eşitlikleri, korelasyon katsayıları (R^2) ve E_a değerleri

	Dönüşüm	R^2	Birinci aktif basamak için doğrusal denklem	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)	R^2	İkinci aktif basamak için doğrusal denklem	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
%50HDPE-%50MDF	0,1	0,9814	$y = -15191x + 17,503$	126,3	0,9989	$y = -26493x + 25,398$	220,3
	0,15	0,9850	$y = -15591x + 17,648$	129,6	0,9992	$y = -26579x + 25,321$	221,0
	0,2	0,9885	$y = -15890x + 17,710$	132,1	0,9989	$y = -26693x + 25,319$	221,9
	0,25	0,9884	$y = -15900x + 17,328$	132,2	0,9989	$y = -26752x + 25,260$	222,4
	0,3	0,9899	$y = -15919x + 17,003$	132,4	0,9990	$y = -26720x + 25,101$	222,2
	0,35	0,9912	$y = -16157x + 17,078$	134,3	0,9982	$y = -26525x + 24,735$	220,5
	0,4	0,9932	$y = -16326x + 17,058$	135,7	0,9988	$y = -26840x + 25,058$	223,1
	0,45	0,9949	$y = -16561x + 17,161$	137,7	0,9986	$y = -26701x + 24,78$	222,0
	0,5	0,9958	$y = -16756x + 17,215$	139,3	0,9989	$y = -26765x + 24,779$	222,5
	0,55	0,9958	$y = -16766x + 16,982$	139,4	0,9989	$y = -26819x + 24,766$	223,0
	0,6	0,9962	$y = -16930x + 17,025$	140,8	0,9988	$y = -26865x + 24,744$	223,4
	0,65	0,9973	$y = -17079x + 17,058$	142,0	0,9988	$y = -26820x + 24,605$	223,0
	0,7	0,9978	$y = -17016x + 16,767$	141,5	0,9988	$y = -26906x + 24,634$	223,7
	0,75	0,9982	$y = -17240x + 16,948$	143,3	0,9987	$y = -26966x + 24,629$	224,2
	0,8	0,9979	$y = -17134x + 16,614$	142,5	0,9988	$y = -27215x + 24,862$	226,3
	0,85	0,9983	$y = -17057x + 16,327$	141,8	0,9988	$y = -27284x + 24,852$	226,8
	0,9	0,9986	$y = -17191x + 16,358$	142,9	0,9987	$y = -26964x + 24,314$	224,2
Ortalama				137,3			223,0

Tablo 4.5. (Devam) KAS yöntemi kullanılarak farklı karışım oranlarında HDPE-MDF karışımlarının aktif piroliz basamaklarında her bir dönüşüm oranı için elde edilen doğrusal regresyon eşitlikleri, korelasyon katsayıları (R^2) ve E_a değerleri

	Dönüşüm	R^2	Birinci aktif basamak için doğrusal denklem	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)	R^2	İkinci aktif basamak için doğrusal denklem	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
%60HDPE-%40MDF	0,1	0,9943	$y = -15734x + 18,506$	130,8	0,9980	$y = -24925x + 23,206$	207,2
	0,15	0,9968	$y = -15915x + 18,241$	132,3	0,9979	$y = -25140x + 23,310$	209,0
	0,2	0,9976	$y = -16015x + 17,946$	133,1	0,9989	$y = -25018x + 22,996$	208,0
	0,25	0,9983	$y = -16082x + 17,657$	133,7	0,9992	$y = -25099x + 22,982$	208,7
	0,3	0,9980	$y = -16182x + 17,468$	134,5	0,9993	$y = -25204x + 23,011$	209,5
	0,35	0,9990	$y = -16486x + 17,645$	137,1	0,9997	$y = -25070x + 22,734$	208,4
	0,4	0,9989	$y = -16610x + 17,535$	138,1	0,9998	$y = -25304x + 22,956$	210,4
	0,45	0,9994	$y = -16938x + 17,784$	140,8	0,9999	$y = -25241x + 22,786$	209,9
	0,5	0,9994	$y = -16916x + 17,477$	140,6	0,9999	$y = -25381x + 22,892$	211,0
	0,55	0,9989	$y = -16982x + 17,336$	141,2	0,9999	$y = -25716x + 23,257$	213,8
	0,6	0,9993	$y = -17250x + 17,538$	143,4	0,9999	$y = -25847x + 23,351$	214,9
	0,65	0,9990	$y = -17243x + 17,318$	143,4	1,0000	$y = -25863x + 23,297$	215,0
	0,7	0,9995	$y = -17424x + 17,412$	144,9	1,0000	$y = -25809x + 23,151$	214,6
	0,75	0,9996	$y = -17372x + 17,157$	144,4	1,0000	$y = -26045x + 23,377$	216,5
	0,8	0,9992	$y = -17365x + 16,976$	144,4	1,0000	$y = -26216x + 23,517$	218,0
	0,85	0,9990	$y = -17292x + 16,696$	143,8	1,0000	$y = -26267x + 23,486$	218,4
	0,9	0,9992	$y = -17437x + 16,741$	145,0	0,9998	$y = -26302x + 23,421$	218,7
Ortalama				139,5			212,5

Tablo 4.5. (Devam) KAS yöntemi kullanılarak farklı karışım oranlarında HDPE-MDF karışımlarının aktif piroliz basamaklarında her bir dönüşüm oranı için elde edilen doğrusal regresyon eşitlikleri, korelasyon katsayıları (R^2) ve E_a değerleri

	Dönüşüm	R^2	Birinci aktif basamak için doğrusal denklem	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)	R^2	İkinci aktif basamak için doğrusal denklem	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
%8HDPE-%20MDF	0,1	0,9754	$y = -16121x + 19,295$	134,0	0,9765	$y = -28799x + 28,456$	239,4
	0,15	0,9833	$y = -16429x + 19,234$	136,6	0,9817	$y = -28996x + 28,523$	241,1
	0,2	0,9839	$y = -16372x + 18,637$	136,1	0,9841	$y = -29101x + 28,502$	241,9
	0,25	0,9886	$y = -16689x + 18,775$	138,8	0,9860	$y = -29048x + 28,292$	241,5
	0,3	0,9906	$y = -16719x + 18,454$	139,0	0,9874	$y = -28961x + 28,057$	240,8
	0,35	0,9907	$y = -16723x + 18,117$	139,0	0,9877	$y = -29050x + 28,068$	241,5
	0,4	0,9935	$y = -16971x + 18,213$	141,1	0,9891	$y = -29059x + 27,977$	241,6
	0,45	0,9948	$y = -17193x + 18,274$	142,9	0,9916	$y = -28941x + 27,725$	240,6
	0,5	0,9950	$y = -17209x + 18,023$	143,1	0,9932	$y = -29077x + 27,818$	241,7
	0,55	0,9963	$y = -17256x + 17,836$	143,5	0,9931	$y = -29157x + 27,833$	242,4
	0,6	0,9966	$y = -17239x + 17,577$	143,3	0,9943	$y = -29208x + 27,815$	242,8
	0,65	0,9972	$y = -17370x + 17,582$	144,4	0,9955	$y = -29230x + 27,760$	243,0
	0,7	0,9980	$y = -17415x + 17,453$	144,8	0,9964	$y = -29221x + 27,664$	242,9
	0,75	0,9992	$y = -17406x + 17,257$	144,7	0,9972	$y = -28851x + 27,090$	239,9
	0,8	0,9987	$y = -17430x + 17,121$	144,9	0,9973	$y = -29043x + 27,248$	241,5
	0,85	0,9979	$y = -17473x + 17,016$	145,3	0,9986	$y = -28724x + 26,728$	238,8
	0,9	0,9987	$y = -17495x + 16,859$	145,5	0,9991	$y = -28733x + 26,620$	238,9
Ortalama				141,6			241,2

Tablo 4.6. KAS yöntemi kullanılarak HDPE numunesinin aktif piroliz basamağında her bir dönüşüm oranı için elde edilen doğrusal regresyon eşitlikleri, korelasyon katsayıları (R^2) ve E_a değerleri

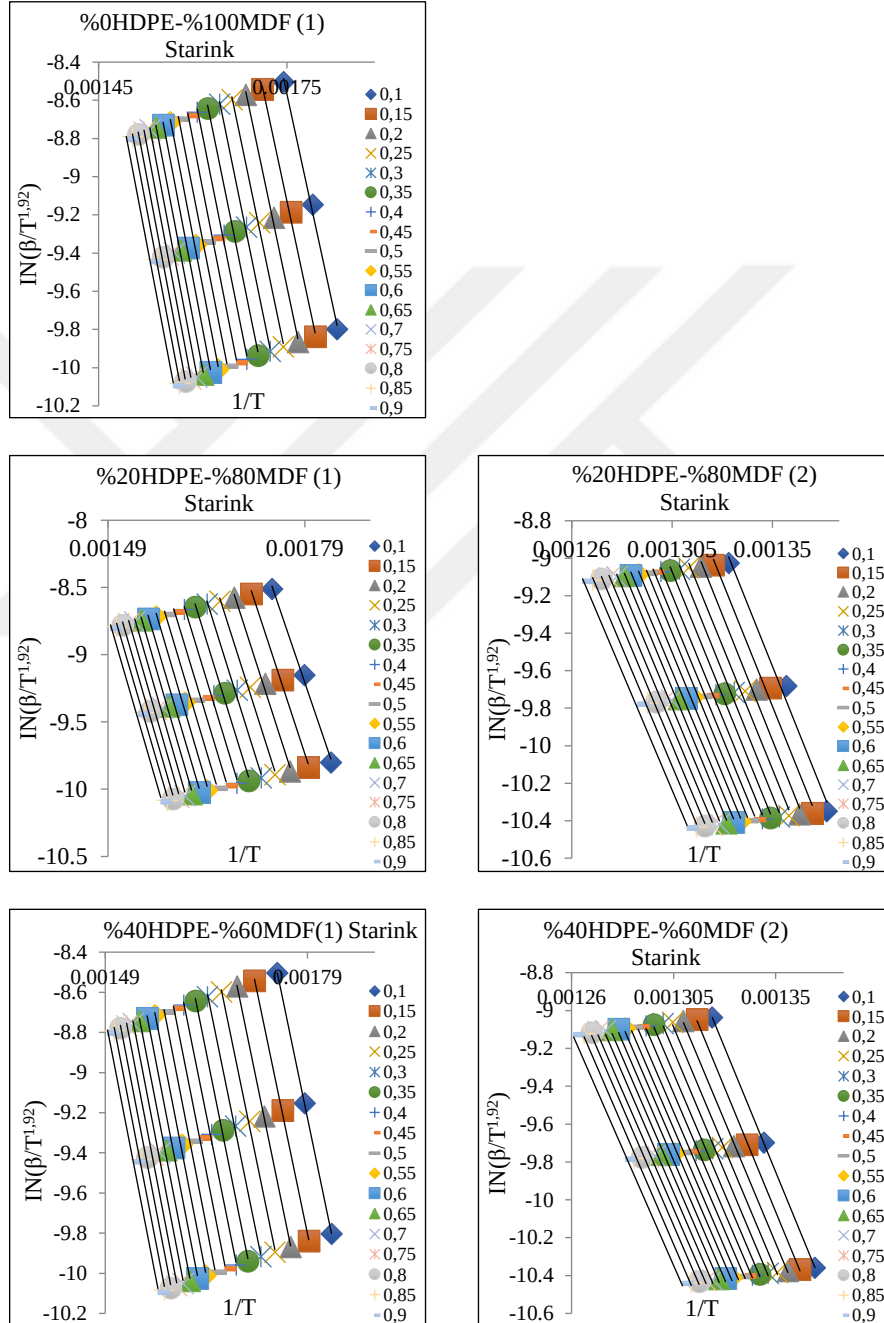
	Dönüşüm	R^2	İkinci basamak için doğrusal denklem	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
%100HDPE-%0MDF	0,1	0,9021	$y = -28477x + 27,770$	236,8
	0,15	0,9209	$y = -28531x + 27,672$	237,2
	0,2	0,9372	$y = -28614x + 27,647$	237,9
	0,25	0,9421	$y = -29120x + 28,212$	242,1
	0,3	0,9596	$y = -29299x + 28,349$	243,6
	0,35	0,9726	$y = -29566x + 28,614$	245,8
	0,4	0,9791	$y = -29804x + 28,848$	247,8
	0,45	0,9799	$y = -30154x + 29,234$	250,7
	0,5	0,9806	$y = -30406x + 29,489$	252,8
	0,55	0,9853	$y = -30213x + 29,160$	251,2
	0,6	0,9852	$y = -29764x + 28,496$	247,5
	0,65	0,9832	$y = -29701x + 28,341$	246,9
	0,7	0,9855	$y = -29440x + 27,924$	244,8
	0,75	0,9860	$y = -29133x + 27,445$	242,2
	0,8	0,9871	$y = -28952x + 27,130$	240,7
	0,85	0,9908	$y = -28723x + 26,741$	238,8
	0,9	0,9912	$y = -28783x + 26,711$	239,3
Ortalama				243,9

Tablo 4.4., ve Tablo 4.6. incelendiğinde, MDF ve HDPE numunelerinin ortalama aktivasyon enerjilerinin sırasıyla, 137,3 ve 243,9 kJ/mol olduğu görülmektedir. Karışıma tabi tutulmuş numuneler için ise Tablo 4.5’de, %20HDPE-%80MDF, %40HDPE-%60MDF, %50HDPE-%50MDF, %60HDPE-%40MDF, %80HDPE-%20MDF karışımlarının ortalama aktivasyon enerjisi değerleri, birinci aktif basamak için sırasıyla, 133,2; 140; 137,3; 139,5; ve 145,6 olarak; ikinci aktif basamak için 240; 233,2; 223; 212,5; 241,2 olarak bulunmuştur. KAS yöntemi kullanılarak, MDF, HDPE, MDF-HDPE karışımları için aktivasyon enerjisi değerleri sırasıyla, 125,7-143,8; 236,8-252,8; 118,7-246,9 kJ/mol aralıklarında değişmektedir. Buna göre, karışımların, aktivasyon enerjisinin düşmesinde etkili olduğu gözlemlenebilir.

4.4.2. Starink yöntemi

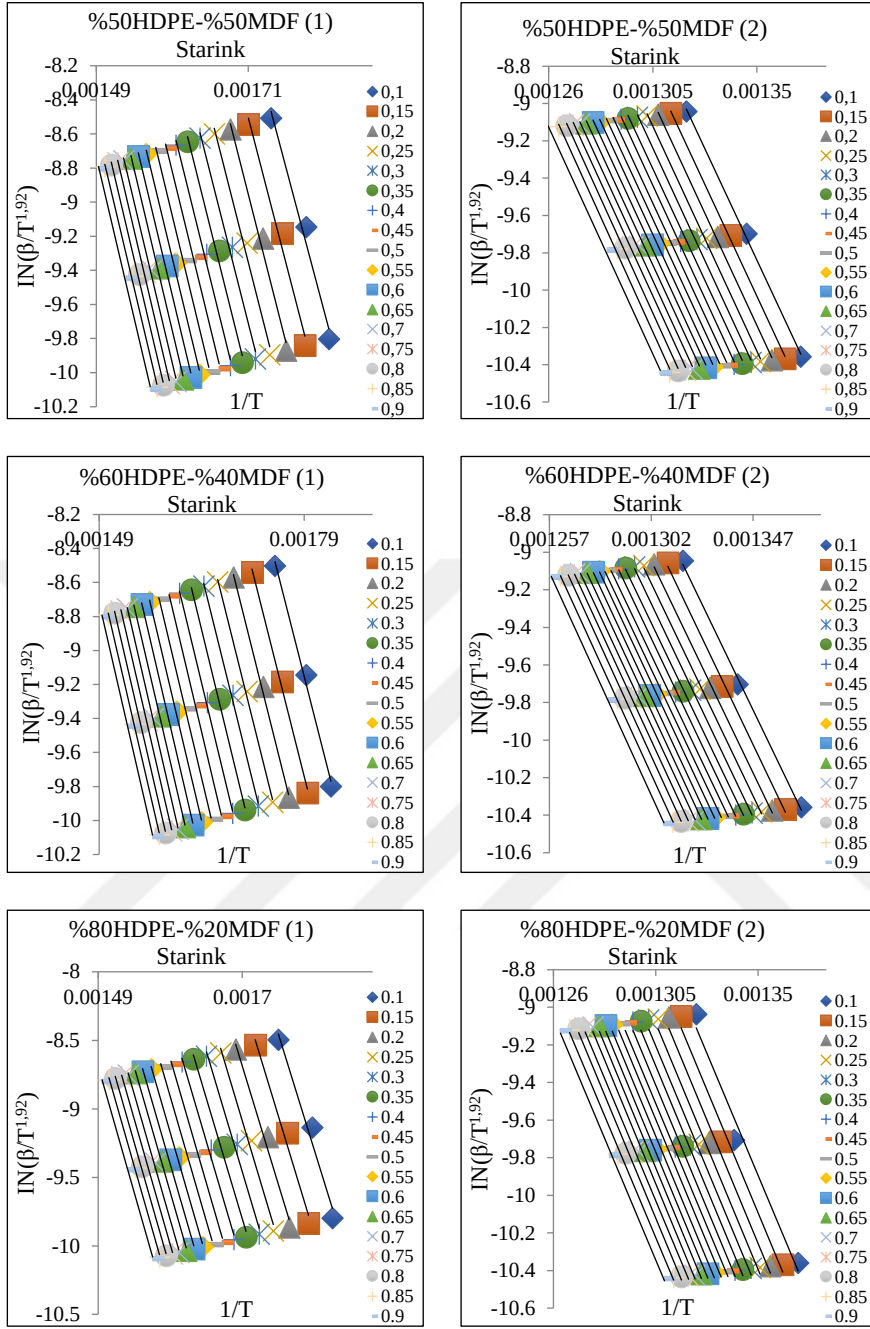
$1/T-\ln(\beta/T^{1,92})$ grafiği Tablo 4.2. ve Tablo 4.3.’deki değerler yardımıyla çizilmiştir. Şekil 4.15.’de aktif piroliz basamaklarının Starink yöntemi için $1/T-\ln(\beta/T^{1,92})$

grafikleri verilmiştir. Şekil 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 4.7., Tablo 4.8. ve Tablo 4.9.'de sırasıyla, MDF, karışım oranları ve HDPE için verilmiştir.



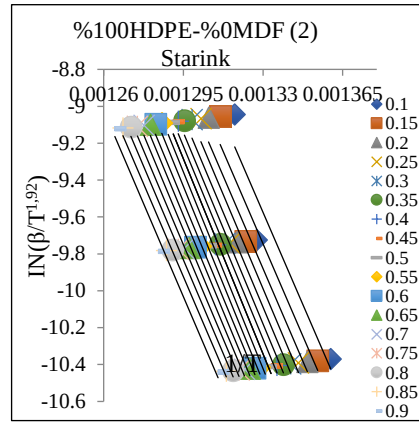
Şekil 4.15. Starink yöntemi kullanılarak her bir karışım oranı için aktif piroliz basamaklarında elde edilen $1/T-\ln(\beta/T^{1.92})$ grafikleri

*1 ve 2 numaraları aktif basamakların sırasını temsil etmektedir.



Şekil 4.15. (Devam) Starink yöntemi kullanılarak her bir karışım oranı için aktif piroliz basamaklarında elde edilen $1/T-\ln(\beta/T^{1.92})$ grafikleri

*1 ve 2 numaraları aktif basamakların sırasını temsil etmektedir.



Şekil 4.15. (Devam) Starink yöntemi kullanılarak her bir karışım oranı için aktif piroliz basamaklarında elde edilen $1/T - \ln(\beta/T^{1.92})$ grafikleri

*1 ve 2 numaraları aktif basamakların sırasını temsil etmektedir.

Tablo 4.7. Starink yöntemi kullanılarak MDF numunesinin aktif piroliz basamağında her bir dönüşüm oranı için elde edilen doğrusal regresyon eşitlikleri, korelasyon katsayıları (R^2) ve E_a değerleri

	Dönüşüm	R^2	Birinci basamak için doğrusal denklem	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
%0HDPE-%100MDF	0,1	0,9969	$y = -15159x + 17,961$	125,9
	0,15	0,9976	$y = -15362x + 17,755$	127,6
	0,2	0,9975	$y = -15576x + 17,682$	129,4
	0,25	0,9977	$y = -15767x + 17,627$	131,0
	0,3	0,9988	$y = -16071x + 17,793$	133,5
	0,35	0,9974	$y = -16108x + 17,528$	133,8
	0,4	0,9976	$y = -16359x + 17,643$	135,9
	0,45	0,9985	$y = -16675x + 17,8780$	138,5
	0,5	0,9984	$y = -16721x + 17,683$	138,9
	0,55	0,9983	$y = -16987x + 17,871$	141,1
	0,6	0,9986	$y = -17176x + 17,953$	142,7
	0,65	0,9988	$y = -17168x + 17,73$	142,6
	0,7	0,9990	$y = -17333x + 17,805$	144,0
	0,75	0,9991	$y = -17348x + 17,653$	144,1
	0,8	0,9988	$y = -17289x + 17,393$	143,6
	0,85	0,9985	$y = -17269x + 17,195$	143,5
	0,9	0,9983	$y = -17214x + 16,929$	143,0
	Ortalama			137,6

Tablo 4.8. Starink yöntemi kullanılarak farklı karışım oranlarında HDPE-MDF karışımlarının aktif piroliz basamaklarında her bir dönüşüm oranı için elde edilen doğrusal regresyon eşitlikleri, korelasyon katsayıları (R^2) ve E_a değerleri

	Dönüşüm	R^2	Birinci aktif basamak için doğrusal denklem	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)	R^2	İkinci aktif basamak için doğrusal denklem	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
%20HDPE-%80MDF	0,1	0,9963	$y = -14318x + 16,422$	118,9	0,9883	$y = -29724x + 30,551$	246,9
	0,15	0,9960	$y = -14864x + 16,870$	123,5	0,9914	$y = -29605x + 30,178$	245,9
	0,2	0,9950	$y = -15125x + 16,895$	125,6	0,9940	$y = -29756x + 30,200$	247,2
	0,25	0,9955	$y = -15334x + 16,88$	127,4	0,9946	$y = -29314x + 29,449$	243,5
	0,3	0,9955	$y = -15572x + 16,948$	129,4	0,9967	$y = -29454x + 29,498$	244,7
	0,35	0,9955	$y = -15771x + 16,969$	131,0	0,9972	$y = -29296x + 29,160$	243,4
	0,4	0,9948	$y = -16027x + 17,101$	133,1	0,9973	$y = -28956x + 28,590$	240,5
	0,45	0,9943	$y = -16101x + 16,944$	133,8	0,9975	$y = -28911x + 28,424$	240,2
	0,5	0,9944	$y = -16301x + 17,017$	135,4	0,9981	$y = -29075x + 28,545$	241,5
	0,55	0,9945	$y = -16549x + 17,181$	137,5	0,9980	$y = -28805x + 28,089$	239,3
	0,6	0,9942	$y = -16528x + 16,929$	137,3	0,9979	$y = -28566x + 27,676$	237,3
	0,65	0,9946	$y = -16724x + 17,041$	138,9	0,9984	$y = -28751x + 27,825$	238,8
	0,7	0,9952	$y = -16892x + 17,126$	140,3	0,9982	$y = -28541x + 27,451$	237,1
	0,75	0,9956	$y = -16902x + 16,971$	140,4	0,9986	$y = -28422x + 27,195$	236,1
	0,8	0,9953	$y = -16799x + 16,646$	139,6	0,9988	$y = -28406x + 27,071$	236,0
	0,85	0,9940	$y = -16696x + 16,329$	138,7	0,9987	$y = -28202x + 26,694$	234,3
	0,9	0,9940	$y = -16777x + 16,286$	139,4	0,9988	$y = -28074x + 26,400$	233,2
Ortalama				133,5			240,4

Tablo 4.8. (Devam) Starink yöntemi kullanılarak farklı karışım oranlarında HDPE-MDF karışımlarının aktif piroliz basamaklarında her bir dönüşüm oranı için elde edilen doğrusal regresyon eşitlikleri, korelasyon katsayıları (R^2) ve E_a değerleri

	Dönüşüm	R^2	Birinci aktif basamak için doğrusal denklem	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)	R^2	İkinci aktif basamak için doğrusal denklem	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
%40HDPE-%60MDF	0,1	1,0000	$y = -16161x + 19,703$	134,3	1,0000	$y = -29179x + 29,539$	242,4
	0,15	0,9996	$y = -16131x + 19,073$	134,0	0,9997	$y = -29098x + 29,220$	241,7
	0,2	0,9997	$y = -16311x + 18,924$	135,5	0,9996	$y = -28654x + 28,454$	238,0
	0,25	0,9990	$y = -16289x + 18,488$	135,3	0,9991	$y = -28511x + 28,120$	236,9
	0,3	0,9988	$y = -16411x + 18,332$	136,3	0,9989	$y = -28472x + 27,943$	236,5
	0,35	0,9987	$y = -16635x + 18,379$	138,2	0,9990	$y = -28198x + 27,467$	234,3
	0,4	0,9985	$y = -16650x + 18,095$	138,3	0,9987	$y = -28080x + 27,209$	233,3
	0,45	0,9987	$y = -16918x + 18,249$	140,5	0,9990	$y = -27886x + 26,856$	231,7
	0,5	0,9987	$y = -17161x + 18,380$	142,6	0,9984	$y = -27918x + 26,809$	231,9
	0,55	0,9982	$y = -17182x + 18,164$	142,7	0,9982	$y = -27904x + 26,706$	231,8
	0,6	0,9986	$y = -17337x + 18,191$	144,0	0,9981	$y = -27879x + 26,589$	231,6
	0,65	0,9984	$y = -17281x + 17,893$	143,6	0,9980	$y = -27827x + 26,438$	231,2
	0,7	0,9984	$y = -17408x + 17,911$	144,6	0,9977	$y = -27799x + 26,318$	230,9
	0,75	0,9985	$y = -17405x + 17,731$	144,6	0,9984	$y = -27553x + 25,909$	228,9
	0,8	0,9981	$y = -17338x + 17,458$	144,0	0,9985	$y = -27736x + 26,061$	230,4
	0,85	0,9977	$y = -17321x + 17,263$	143,9	0,9983	$y = -27753x + 25,983$	230,6
	0,9	0,9978	$y = -17241x + 16,961$	143,2	0,9992	$y = -27377x + 25,380$	227,4
Ortalama				140,3			233,5

Tablo 4.8. (Devam) Starink yöntemi kullanılarak farklı karışım oranlarında HDPE-MDF karışımlarının aktif piroliz basamaklarında her bir dönüşüm oranı için elde edilen doğrusal regresyon eşitlikleri, korelasyon katsayıları (R^2) ve E_a değerleri

	Dönüşüm	R^2	Birinci aktif basamak için doğrusal denklem	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)	R^2	İkinci aktif basamak için doğrusal denklem	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
%50HDPE-%50MDF	0,1	0,9815	$y = -15236x + 18,089$	126,6	0,9989	$y = -26552x + 26,007$	220,6
	0,15	0,9851	$y = -15637x + 18,236$	129,9	0,9992	$y = -26639x + 25,931$	221,3
	0,2	0,9886	$y = -15937x + 18,299$	132,4	0,9990	$y = -26753x + 25,928$	222,2
	0,25	0,9884	$y = -15947x + 17,918$	132,5	0,9989	$y = -26813x + 25,870$	222,7
	0,3	0,9899	$y = -15967x + 17,594$	132,6	0,9990	$y = -26780x + 25,711$	222,5
	0,35	0,9913	$y = -16205x + 17,670$	134,6	0,9982	$y = -26585x + 25,346$	220,9
	0,4	0,9932	$y = -16375x + 17,651$	136,0	0,9988	$y = -26901x + 25,669$	223,5
	0,45	0,9949	$y = -16610x + 17,754$	138,0	0,9986	$y = -26762x + 25,391$	222,3
	0,5	0,9958	$y = -16806x + 17,809$	139,6	0,9989	$y = -26826x + 25,390$	222,9
	0,55	0,9958	$y = -16816x + 17,578$	139,7	0,9989	$y = -26880x + 25,377$	223,3
	0,6	0,9962	$y = -16980x + 17,621$	141,1	0,9988	$y = -26926x + 25,355$	223,7
	0,65	0,9973	$y = -17130x + 17,654$	142,3	0,9988	$y = -26882x + 25,217$	223,3
	0,7	0,9978	$y = -17067x + 17,363$	141,8	0,9988	$y = -26967x + 25,245$	224,0
	0,75	0,9983	$y = -17291x + 17,545$	143,6	0,9987	$y = -27028x + 25,241$	224,5
	0,8	0,9979	$y = -17185x + 17,212$	142,8	0,9989	$y = -27277x + 25,474$	226,6
	0,85	0,9983	$y = -17109x + 16,925$	142,1	0,9988	$y = -27346x + 25,464$	227,2
	0,9	0,9986	$y = -17244x + 16,957$	143,3	0,9987	$y = -27026x + 24,927$	224,5
Ortalama				137,6			223,3

Tablo 4.8. (Devam) Starink yöntemi kullanılarak farklı karışım oranlarında HDPE-MDF karışımlarının aktif piroliz basamaklarında her bir dönüşüm oranı için elde edilen doğrusal regresyon eşitlikleri, korelasyon katsayıları (R^2) ve E_a değerleri

	Dönüşüm	R^2	Birinci aktif basamak için doğrusal denklem	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)	R^2	İkinci aktif basamak için doğrusal denklem	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
%60HDPE-%40MDF	0,1	0,9944	$y = -15779x + 19,092$	131,1	0,9980	$y = -24985x + 23,815$	207,6
	0,15	0,9969	$y = -15960x + 18,829$	132,6	0,9979	$y = -25200x + 23,920$	209,3
	0,2	0,9977	$y = -16061x + 18,535$	133,4	0,9989	$y = -25078x + 23,606$	208,3
	0,25	0,9983	$y = -16129x + 18,247$	134,0	0,9992	$y = -25159x + 23,592$	209,0
	0,3	0,9980	$y = -16229x + 18,059$	134,8	0,9993	$y = -25265x + 23,622$	209,9
	0,35	0,9990	$y = -16534x + 18,237$	137,4	0,9997	$y = -25131x + 23,344$	208,8
	0,4	0,9989	$y = -16659x + 18,128$	138,4	0,9998	$y = -25365x + 23,567$	210,7
	0,45	0,9994	$y = -16987x + 18,378$	141,1	0,9999	$y = -25303x + 23,397$	210,2
	0,5	0,9994	$y = -16965x + 18,071$	140,9	0,9999	$y = -25443x + 23,503$	211,4
	0,55	0,9989	$y = -17032x + 17,931$	141,5	0,9999	$y = -25777x + 23,868$	214,1
	0,6	0,9993	$y = -17300x + 18,133$	143,7	0,9999	$y = -25909x + 23,962$	215,2
	0,65	0,9990	$y = -17294x + 17,914$	143,7	1,0000	$y = -25925x + 23,908$	215,4
	0,7	0,9995	$y = -17475x + 18,009$	145,2	1,0000	$y = -25871x + 23,763$	214,9
	0,75	0,9996	$y = -17424x + 17,754$	144,7	1,0000	$y = -26107x + 23,989$	216,9
	0,8	0,9992	$y = -17417x + 17,574$	144,7	1,0000	$y = -26278x + 24,129$	218,3
	0,85	0,9990	$y = -17344x + 17,294$	144,1	1,0000	$y = -26329x + 24,099$	218,7
	0,9	0,9992	$y = -17489x + 17,339$	145,3	0,9998	$y = -26365x + 24,034$	219,0
Ortalama				139,8			212,8

Tablo 4.8. (Devam) Starink yöntemi kullanılarak farklı karışım oranlarında HDPE-MDF karışımlarının aktif piroliz basamaklarında her bir dönüşüm oranı için elde edilen doğrusal regresyon eşitlikleri, korelasyon katsayıları (R^2) ve E_a değerleri

	Dönüşüm	R ²	Birinci aktif basamak için doğrusal denklem	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)	R ²	İkinci aktif basamak için doğrusal denklem	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
%80HDPE-%20MDF	0,1	0,9755	y = -16166x + 19,881	134,3	0,9766	y = -28858x + 29,065	239,7
	0,15	0,9834	y = -16474x + 19,821	136,9	0,9818	y = -29056x + 29,132	241,4
	0,2	0,9840	y = -16419x + 19,226	136,4	0,9842	y = -29161x + 29,112	242,3
	0,25	0,9887	y = -16736x + 19,365	139,0	0,9861	y = -29108x + 28,902	241,8
	0,3	0,9907	y = -16766x + 19,045	139,3	0,9874	y = -29021x + 28,667	241,1
	0,35	0,9907	y = -16771x + 18,709	139,3	0,9877	y = -29111x + 28,678	241,8
	0,4	0,9935	y = -17020x + 18,806	141,4	0,9892	y = -29120x + 28,587	241,9
	0,45	0,9948	y = -17242x + 18,868	143,2	0,9917	y = -29002x + 28,336	240,9
	0,5	0,9950	y = -17258x + 18,617	143,4	0,9932	y = -29138x + 28,429	242,1
	0,55	0,9963	y = -17306x + 18,431	143,8	0,9931	y = -29218x + 28,444	242,7
	0,6	0,9966	y = -17289x + 18,172	143,6	0,9943	y = -29270x + 28,426	243,2
	0,65	0,9973	y = -17420x + 18,178	144,7	0,9955	y = -29292x + 28,371	243,3
	0,7	0,9980	y = -17466x + 18,049	145,1	0,9964	y = -29283x + 28,275	243,3
	0,75	0,9992	y = -17457x + 17,854	145,0	0,9972	y = -28912x + 27,702	240,2
	0,8	0,9987	y = -17481x + 17,719	145,2	0,9973	y = -29105x + 27,860	241,8
	0,85	0,9979	y = -17525x + 17,614	145,6	0,9986	y = -28786x + 27,340	239,1
	0,9	0,9987	y = -17548x + 17,457	145,8	0,9991	y = -28795x + 27,233	239,2
Ortalama				141,9	241,5		

Tablo 4.9. Starink yöntemi kullanılarak HDPE numunesinin aktif piroliz basamağında her bir dönüşüm oranı için elde edilen doğrusal regresyon eşitlikleri, korelasyon katsayıları (R^2) ve E_a değerleri

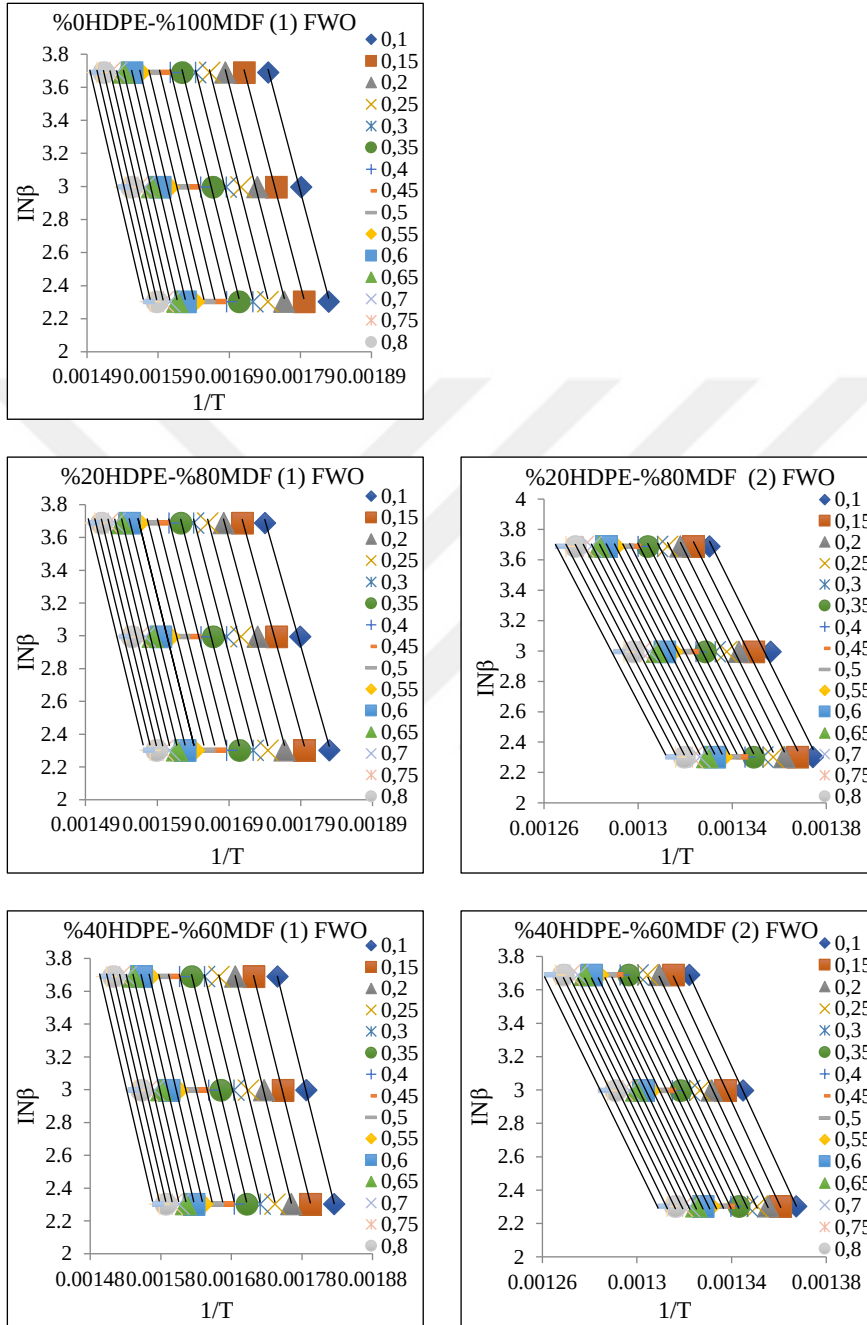
	Dönüşüm	R^2	İkinci basamak için doğrusal denklem	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
%100HDPE-%0MDF	0,1	0,9025	$y = -28536x + 28,379$	237,1
	0,15	0,9212	$y = -28591x + 28,282$	237,5
	0,2	0,9374	$y = -28674x + 28,257$	238,2
	0,25	0,9423	$y = -29181x + 28,822$	242,4
	0,3	0,9598	$y = -29359x + 28,96$	243,9
	0,35	0,9727	$y = -29627x + 29,225$	246,1
	0,4	0,9791	$y = -29865x + 29,459$	248,1
	0,45	0,9800	$y = -30215x + 29,845$	251,0
	0,5	0,9806	$y = -30467x + 30,100$	253,1
	0,55	0,9853	$y = -30274x + 29,772$	251,5
	0,6	0,9853	$y = -29825x + 29,107$	247,8
	0,65	0,9832	$y = -29763x + 28,952$	247,3
	0,7	0,9856	$y = -29502x + 28,535$	245,1
	0,75	0,9861	$y = -29195x + 28,057$	242,5
	0,8	0,9871	$y = -29014x + 27,742$	241,0
	0,85	0,9909	$y = -28785x + 27,354$	239,1
	0,9	0,9912	$y = -28845x + 27,323$	239,6
	Ortalama			244,2

MDF ve HDPE numunelerinin ortalama aktivasyon enerjilerinin, Tablo 4.7., ve Tablo 4.9'dan sırasıyla, 137,6 ve 244,2 kJ/mol olduğu görülmektedir. Tablo 4.8'de ise, %20HDPE-%80MDF, %40HDPE-%60MDF, %50HDPE-%50MDF, %60HDPE-%40MDF, %80HDPE-%20MDF karışımlarının ortalama aktivasyon enerjisi değerleri, birinci aktif basamak için sırasıyla, 133,5; 140,3; 137,6; 139,8; ve 141,9 olarak; ikinci aktif basamak için 240,4; 233,5; 223,3; 212,8; 241,5 olarak bulunmuştur. MDF, HDPE, MDF-HDPE karışımları için aktivasyon enerjisi değerleri, Starink yöntemi kullanılarak sırasıyla, 125,9-143,6; 237,1-253,1; 118,9-246,9 kJ/mol aralıklarında değişmektedir. Starink yöntemiyle yapılan hesaplarda, KAS yönteminde olduğu gibi, kopyolizin etkili olduğu görülmektedir.

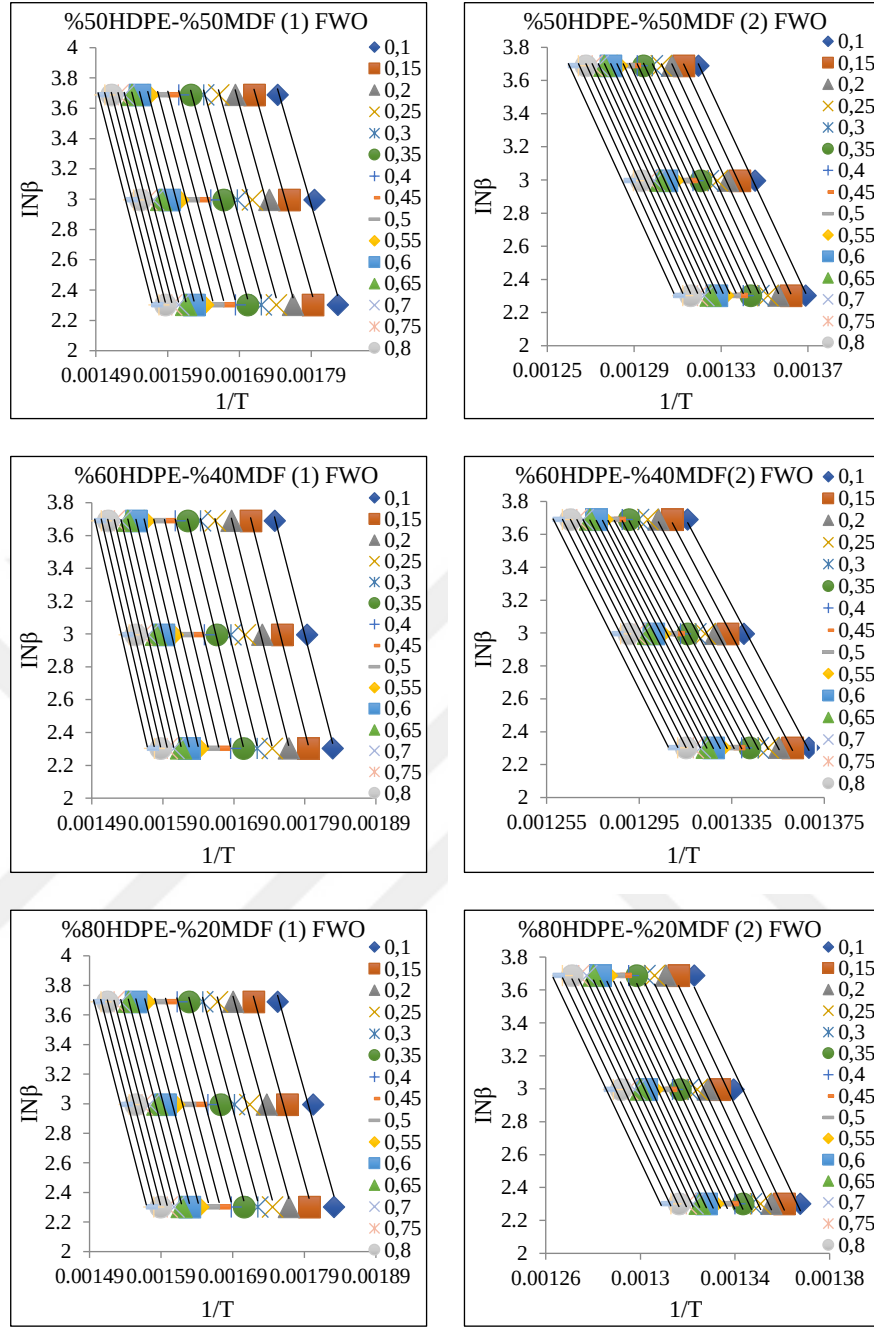
4.4.3. FWO yöntemi

$1/T - \ln\beta$ grafiği Tablo 4.2. ve Tablo 4.3.'deki değerlerle çizilmiştir. Şekil 4.16.'da aktif piroliz basamaklarının FWO yöntemi için $1/T - \ln\beta$ grafikleri verilmiştir. Çizilen

grafiklerde dönüşüm değerleri için doğrusal regresyon eşitlikleri, bu eşitliklerdeki korelasyon katsayıları (R^2) ve E_a değerleri Tablo 4.10., Tablo 4.11. ve Tablo 4.12.'de verilmiştir.

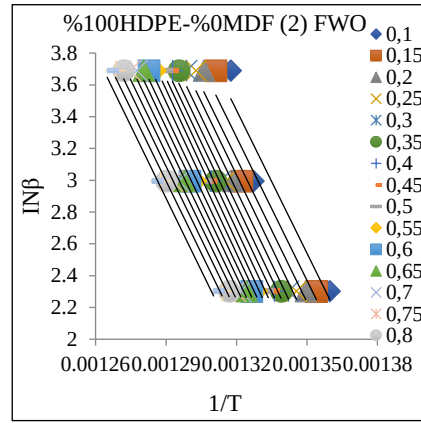


Şekil 4.16. FWO yöntemi kullanılarak her bir karışım oranı için aktif piroliz basamaklarında elde edilen $1/T$ - $\ln\beta$ grafikleri
*1 ve 2 numaraları aktif basamakların sırasını temsil etmektedir.



Şekil 4.16. (Devam) FWO yöntemi kullanılarak her bir karışım oranı için aktif piroliz basamaklarında elde edilen $1/T$ - $\ln\beta$ grafikleri

*1 ve 2 numaraları aktif basamakların sırasını temsil etmektedir.



Şekil 4.16. (Devam) FWO yöntemi kullanılarak her bir karışım oranı için aktif piroliz basamaklarında elde edilen $1/T$ - $\ln\beta$ grafikleri

*1 ve 2 numaraları aktif basamakların sırasını temsil etmektedir.

Tablo 4.10. FWO yöntemi kullanılarak MDF numunesinin aktif piroliz basamağında her bir dönüşüm oranı için elde edilen doğrusal regresyon eşitlikleri, korelasyon katsayıları (R^2) ve E_a değerleri

	Dönüşüm	R^2	Birinci basamak için doğrusal denklem	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
%0HDPE-%100MDF	0,1	0,9974	$y = -16234x + 32,031$	128,3
	0,15	0,9980	$y = -16458x + 31,862$	130,1
	0,2	0,9979	$y = -16689x + 31,819$	131,9
	0,25	0,9980	$y = -16895x + 31,789$	133,5
	0,3	0,9985	$y = -17213x + 31,978$	136,0
	0,35	0,9977	$y = -17263x + 31,734$	136,4
	0,4	0,9979	$y = -17525x + 31,870$	138,5
	0,45	0,9987	$y = -17852x + 32,123$	141,1
	0,5	0,9986	$y = -17909x + 31,946$	141,5
	0,55	0,9986	$y = -18186x + 32,150$	143,7
	0,6	0,9988	$y = -18383x + 32,247$	145,3
	0,65	0,9990	$y = -18384x + 32,037$	145,3
	0,7	0,9992	$y = -18558x + 32,125$	146,7
	0,75	0,9992	$y = -18580x + 31,984$	146,8
	0,8	0,9990	$y = -18528x + 31,735$	146,4
	0,85	0,9987	$y = -18515x + 31,549$	146,3
	0,9	0,9986	$y = -18468x + 31,295$	146,0
	Ortalama			140,2

Tablo 4.11. FWO yöntemi kullanılarak farklı karışım oranlarında HDPE-MDF karışımlarının aktif piroliz basamaklarında her bir dönüşüm oranı için elde edilen doğrusal regresyon eşitlikleri, korelasyon katsayıları (R^2) ve E_a değerleri

	Dönüşüm	R^2	Birinci aktif basamak için doğrusal denklem	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)	R^2	İkinci aktif basamak için doğrusal denklem	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
%20HDPE-%80MDF	0,1	0,9968	$y = -15395x + 30,494$	121,7	0,9893	$y = -31145x + 45,156$	246,1
	0,15	0,9966	$y = -15961x + 30,978$	126,1	0,9922	$y = -31033x + 44,792$	245,3
	0,2	0,9957	$y = -16239x + 31,033$	128,3	0,9946	$y = -31189x + 44,822$	246,5
	0,25	0,9962	$y = -16462x + 31,043$	130,1	0,9951	$y = -30753x + 44,079$	243,0
	0,3	0,9961	$y = -16714x + 31,134$	132,1	0,9970	$y = -30898x + 44,133$	244,2
	0,35	0,9962	$y = -16926x + 31,176$	133,8	0,9975	$y = -30743x + 43,801$	243,0
	0,4	0,9955	$y = -17194x + 31,329$	135,9	0,9976	$y = -30408x + 43,237$	240,3
	0,45	0,9951	$y = -17279x + 31,191$	136,6	0,9978	$y = -30367x + 43,075$	240,0
	0,5	0,9952	$y = -17491x + 31,280$	138,2	0,9983	$y = -30534x + 43,201$	241,3
	0,55	0,9953	$y = -17748x + 31,460$	140,3	0,9982	$y = -30268x + 42,750$	239,2
	0,6	0,9950	$y = -17737x + 31,223$	140,2	0,9981	$y = -30033x + 42,342$	237,4
	0,65	0,9953	$y = -17941x + 31,349$	141,8	0,9985	$y = -30221x + 42,495$	238,8
	0,7	0,9959	$y = -18117x + 31,446$	143,2	0,9984	$y = -30014x + 42,126$	237,2
	0,75	0,9962	$y = -18134x + 31,302$	143,3	0,9988	$y = -29900x + 41,875$	236,3
	0,8	0,9960	$y = -18038x + 30,989$	142,6	0,9989	$y = -29887x + 41,756$	236,2
	0,85	0,9949	$y = -17943x + 30,683$	141,8	0,9989	$y = -29688x + 41,385$	234,6
	0,9	0,9949	$y = -18031x + 30,652$	142,5	0,9989	$y = -29565x + 41,097$	233,7
Ortalama				136,4	240,2		

Tablo 4.11. (Devam) FWO yöntemi kullanılarak farklı karışım oranlarında HDPE-MDF karışımlarının aktif piroliz basamaklarında her bir dönüşüm oranı için elde edilen doğrusal regresyon eşitlikleri, korelasyon katsayıları (R^2) ve E_a değerleri

	Dönüşüm	R^2	Birinci aktif basamak için doğrusal denklem	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)	R^2	İkinci aktif basamak için doğrusal denklem	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
%40HDPE-%60MDF	0,1	1,0000	$y = -17237x + 33,773$	136,2	1,0000	$y = -30607x + 44,154$	241,9
	0,15	0,9997	$y = -17228x + 33,180$	136,2	0,9998	$y = -30533x + 43,844$	241,3
	0,2	0,9998	$y = -17424x + 33,061$	137,7	0,9996	$y = -30095x + 43,086$	237,8
	0,25	0,9992	$y = -17418x + 32,651$	137,7	0,9992	$y = -29957x + 42,759$	236,8
	0,3	0,9990	$y = -17554x + 32,519$	138,7	0,9990	$y = -29923x + 42,588$	236,5
	0,35	0,9989	$y = -17790x + 32,587$	140,6	0,9991	$y = -29653x + 42,117$	234,3
	0,4	0,9987	$y = -17818x + 32,323$	140,8	0,9988	$y = -29539x + 41,864$	233,4
	0,45	0,9989	$y = -18096x + 32,496$	143,0	0,9990	$y = -29348x + 41,517$	231,9
	0,5	0,9989	$y = -18351x + 32,644$	145,0	0,9985	$y = -29383x + 41,474$	232,2
	0,55	0,9985	$y = -18382x + 32,444$	145,3	0,9984	$y = -29373x + 41,375$	232,1
	0,6	0,9988	$y = -18546x + 32,485$	146,6	0,9983	$y = -29351x + 41,262$	232,0
	0,65	0,9987	$y = -18498x + 32,201$	146,2	0,9981	$y = -29302x + 41,115$	231,6
	0,7	0,9986	$y = -18633x + 32,231$	147,3	0,9979	$y = -29278x + 40,999$	231,4
	0,75	0,9987	$y = -18637x + 32,063$	147,3	0,9986	$y = -29035x + 40,595$	229,5
	0,8	0,9984	$y = -18577x + 31,801$	146,8	0,9986	$y = -29222x + 40,751$	230,9
	0,85	0,9981	$y = -18568x + 31,618$	146,7	0,9984	$y = -29242x + 40,678$	231,1
	0,9	0,9981	$y = -18496x + 31,328$	146,2	0,9993	$y = -28871x + 40,082$	228,2
Ortalama				142,8			233,7

Tablo 4.11. (Devam) FWO yöntemi kullanılarak farklı karışım oranlarında HDPE-MDF karışımlarının aktif piroliz basamaklarında her bir dönüşüm oranı için elde edilen doğrusal regresyon eşitlikleri, korelasyon katsayıları (R^2) ve E_a değerleri

	Dönüşüm	R^2	Birinci aktif basamak için doğrusal denklem	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)	R^2	İkinci aktif basamak için doğrusal denklem	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
%50HDPE-%50MDF	0,1	0,9839	$y = -16313x + 32,162$	128,9	0,9990	$y = -27981x + 40,622$	221,1
	0,15	0,9870	$y = -16734x + 32,345$	132,2	0,9993	$y = -28075x + 40,556$	221,9
	0,2	0,9901	$y = -17051x + 32,438$	134,8	0,9991	$y = -28195x + 40,562$	222,8
	0,25	0,9900	$y = -17077x + 32,083$	135,0	0,9991	$y = -28260x + 40,511$	223,3
	0,3	0,9913	$y = -17110x + 31,783$	135,2	0,9991	$y = -28232x + 40,357$	223,1
	0,35	0,9925	$y = -17361x + 31,880$	137,2	0,9984	$y = -28041x + 39,998$	221,6
	0,4	0,9942	$y = -17543x + 31,880$	138,6	0,9990	$y = -28361x + 40,325$	224,1
	0,45	0,9957	$y = -17789x + 32,002$	140,6	0,9987	$y = -28225x + 40,053$	223,1
	0,5	0,9964	$y = -17996x + 32,074$	142,2	0,9991	$y = -28292x + 40,056$	223,6
	0,55	0,9964	$y = -18017x + 31,859$	142,4	0,9990	$y = -28350x + 40,048$	224,1
	0,6	0,9967	$y = -18189x + 31,916$	143,7	0,9989	$y = -28400x + 40,030$	224,4
	0,65	0,9977	$y = -18347x + 31,963$	145,0	0,9990	$y = -28358x + 39,895$	224,1
	0,7	0,9981	$y = -18293x + 31,685$	144,6	0,9989	$y = -28447x + 39,928$	224,8
	0,75	0,9985	$y = -18524x + 31,877$	146,4	0,9989	$y = -28511x + 39,929$	225,3
	0,8	0,9982	$y = -18425x + 31,556$	145,6	0,9990	$y = -28763x + 40,166$	227,3
	0,85	0,9985	$y = -18356x + 31,280$	145,1	0,9989	$y = -28837x + 40,161$	227,9
	0,9	0,9988	$y = -18499x + 31,324$	146,2	0,9989	$y = -28522x + 39,631$	225,4
Ortalama				140,2			224,0

Tablo 4.11. (Devam) FWO yöntemi kullanılarak farklı karışım oranlarında HDPE-MDF karışımlarının aktif piroliz basamaklarında her bir dönüşüm oranı için elde edilen doğrusal regresyon eşitlikleri, korelasyon katsayıları (R^2) ve E_a değerleri

	Dönüşüm	R^2	Birinci aktif basamak için doğrusal denklem	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)	R^2	İkinci aktif basamak için doğrusal denklem	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
%60HDPE-%40MDF	0,1	0,9951	$y = -16853x + 33,160$	133,2	0,9982	$y = -26415x + 38,433$	208,8
	0,15	0,9973	$y = -17056x + 32,934$	134,8	0,9981	$y = -26637x + 38,548$	210,5
	0,2	0,9980	$y = -17174x + 32,670$	135,7	0,9990	$y = -26522x + 38,242$	209,6
	0,25	0,9986	$y = -17257x + 32,409$	136,4	0,9993	$y = -26609x + 38,236$	210,3
	0,3	0,9983	$y = -17371x + 32,244$	137,3	0,9994	$y = -26719x + 38,271$	211,2
	0,35	0,9991	$y = -17689x + 32,443$	139,8	0,9997	$y = -26589x + 37,999$	210,1
	0,4	0,9991	$y = -17826x + 32,355$	140,9	0,9998	$y = -26827x + 38,227$	212,0
	0,45	0,9995	$y = -18165x + 32,623$	143,6	0,9999	$y = -26768x + 38,061$	211,5
	0,5	0,9995	$y = -18154x + 32,334$	143,5	0,9999	$y = -26911x + 38,172$	212,7
	0,55	0,9990	$y = -18232x + 32,21$	144,1	0,9999	$y = -27249x + 38,541$	215,3
	0,6	0,9994	$y = -18509x + 32,427$	146,3	0,9999	$y = -27384x + 38,639$	216,4
	0,65	0,9991	$y = -18511x + 32,222$	146,3	1,0000	$y = -27403x + 38,590$	216,6
	0,7	0,9996	$y = -18700x + 32,329$	147,8	1,0000	$y = -27352x + 38,448$	216,2
	0,75	0,9996	$y = -18656x + 32,086$	147,4	1,0000	$y = -27592x + 38,679$	218,1
	0,8	0,9994	$y = -18657x + 31,917$	147,4	1,0000	$y = -27766x + 38,823$	219,4
	0,85	0,9992	$y = -18591x + 31,648$	146,9	1,0000	$y = -27822x + 38,798$	219,9
	0,9	0,9993	$y = -18743x + 31,705$	148,1	0,9999	$y = -27862x + 38,739$	220,2
Ortalama				142,3			214,0

Tablo 4.11. (Devam) FWO yöntemi kullanılarak farklı karışım oranlarında HDPE-MDF karışımlarının aktif piroliz basamaklarında her bir dönüşüm oranı için elde edilen doğrusal regresyon eşitlikleri, korelasyon katsayıları (R^2) ve E_a değerleri

	Dönüşüm	R ²	Birinci aktif basamak için doğrusal denklem	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)	R ²	İkinci aktif basamak için doğrusal denklem	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
%80HDPE-%20MDF	0,1	0,9785	y = -17239x + 33,946	136,2	0,9787	y = -30285x + 43,677	239,3
	0,15	0,9854	y = -17567x + 33,923	138,8	0,9834	y = -30489x + 43,755	241,0
	0,2	0,986	y = -17530x + 33,359	138,5	0,9856	y = -30601x + 43,742	241,8
	0,25	0,9901	y = -17861x + 33,523	141,2	0,9873	y = -30553x + 43,539	241,5
	0,3	0,9919	y = -17906x + 33,227	141,5	0,9885	y = -30470x + 43,310	240,8
	0,35	0,992	y = -17923x + 32,912	141,6	0,9888	y = -30564x + 43,326	241,5
	0,4	0,9944	y = -18184x + 33,029	143,7	0,9901	y = -30577x + 43,240	241,7
	0,45	0,9955	y = -18418x + 33,110	145,6	0,9924	y = -30462x + 42,994	240,7
	0,5	0,9957	y = -18445x + 32,877	145,8	0,9938	y = -30602x + 43,091	241,8
	0,55	0,9968	y = -18503x + 32,707	146,2	0,9937	y = -30685x + 43,111	242,5
	0,6	0,9971	y = -18496x + 32,464	146,2	0,9948	y = -30740x + 43,097	242,9
	0,65	0,9976	y = -18635x + 32,483	147,3	0,9959	y = -30765x + 43,046	243,1
	0,7	0,9983	y = -18689x + 32,367	147,7	0,9967	y = -30759x + 42,954	243,1
	0,75	0,9993	y = -18687x + 32,182	147,7	0,9975	y = -30393x + 42,386	240,2
	0,8	0,9989	y = -18719x + 32,059	147,9	0,9975	y = -30588x + 42,548	241,7
	0,85	0,9982	y = -18771x + 31,967	148,3	0,9987	y = -30274x + 42,034	239,3
	0,9	0,9989	y = -18801x + 31,822	148,6	0,9991	y = -30288x + 41,933	239,4
Ortalama				144,3	241,3		

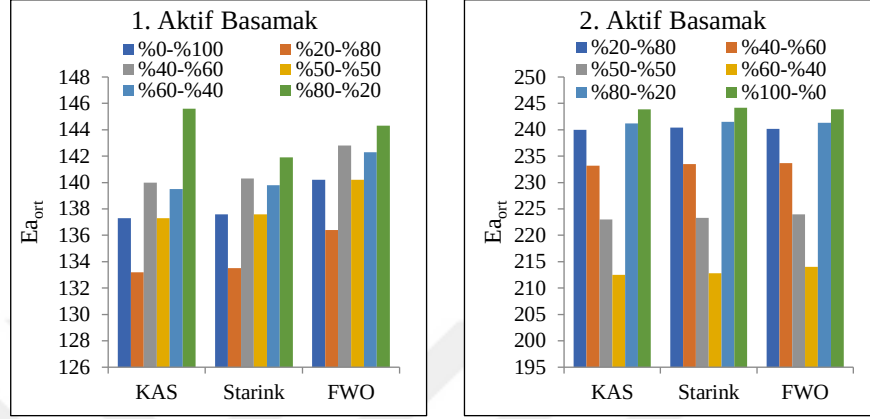
Tablo 4.12. FWO yöntemi kullanılarak HDPE numunesinin aktif piroliz basamağında her bir dönüşüm oranı için elde edilen doğrusal regresyon eşitlikleri, korelasyon katsayıları (R^2) ve E_a değerleri

	Dönüşüm	R^2	İkinci basamak için doğrusal denklem	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)
%100HDPE-0MDF	0,1	0,9107	$y = -29969x + 43,000$	236,8
	0,15	0,9279	$y = -30031x + 42,912$	237,3
	0,2	0,9429	$y = -30119x + 42,894$	238,0
	0,25	0,9473	$y = -30630x + 43,465$	242,1
	0,3	0,9633	$y = -30812x + 43,608$	243,5
	0,35	0,9751	$y = -31083x + 43,877$	245,7
	0,4	0,9810	$y = -31325x + 44,116$	247,6
	0,45	0,9817	$y = -31678x + 44,505$	250,4
	0,5	0,9823	$y = -31932x + 44,764$	252,4
	0,55	0,9866	$y = -31742x + 44,440$	250,9
	0,6	0,9865	$y = -31296x + 43,779$	247,3
	0,65	0,9847	$y = -31236x + 43,627$	246,9
	0,7	0,9868	$y = -30978x + 43,214$	244,8
	0,75	0,9873	$y = -30674x + 42,740$	242,4
	0,8	0,9883	$y = -30497x + 42,428$	241,0
	0,85	0,9917	$y = -30271x + 42,045$	239,2
	0,9	0,992	$y = -30336x + 42,020$	239,7
Ortalama				243,9

Tablo 4.10. ve Tablo 4.12’de, MDF ve HDPE numunelerinin ortalama aktivasyon enerjilerinin, sırasıyla, 140,2 ve 243,9 kJ/mol olduğu görülmektedir. İncelenen tüm karışım oranlarının aktivasyon enerjisi değerlerini veren Tablo 4.11’de ise, %20HDPE-%80MDF, %40HDPE-%60MDF, %50HDPE-%50MDF, %60HDPE-%40MDF, %80HDPE-%20MDF karışımlarının ortalama aktivasyon enerjisi değerlerinin, birinci aktif basamak için sırasıyla, 136,4; 142,8; 140,2; 142,3; ve 144,3 olarak; ikinci aktif basamak için 240,2; 233,7; 224,0; 214,0; 241,3 olarak hesaplanmıştır. FWO yönteminin kullanılmasıyla, MDF, HDPE, MDF-HDPE karışımları için aktivasyon enerjisi değerleri, sırasıyla, 128,3-146,8; 236,8-252,4; 121,7-246,1 kJ/mol aralıklarında bulunmuştur.

FWO yöntemi kullanıldığında da, KAS ve Starink yöntemlerine benzer sonuçlar elde edilmiştir. KAS, Starink ve FWO kinetik modelleriyle elde edilen aktivasyon enerjilerinin birbirine yakın olması, üç yöntemin aktivasyon enerjilerinin birbiriyle

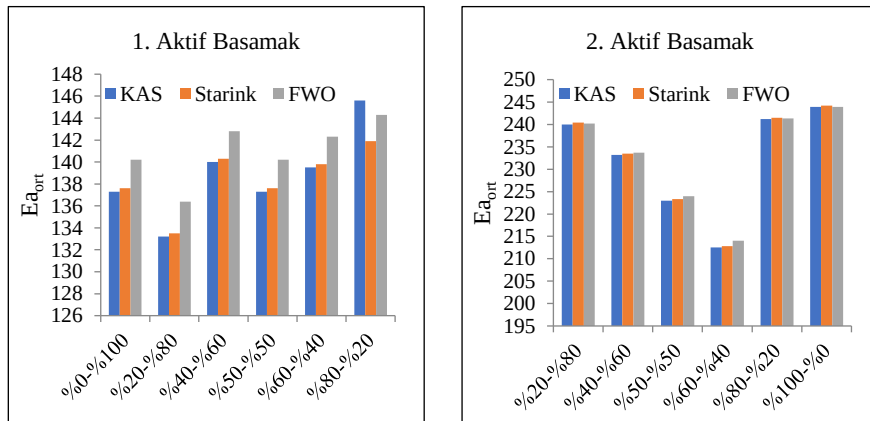
uyumlu sonuçlar verdiğini göstermektedir. Aktif basamaklarda, HDPE artışının ortalama kativasyon enerjisine etkisi her üç yöntem için Şekil 4.17.'de, yöntem değişikliğinin ortalama aktivasyon enerjisine etkisi her bir karışım oranı için Şekil 4.18.'de verilmiştir.



Şekil 4.17. Birinci ve ikinci aktif basamakta, kullanılan yönteme göre karışım oranlarının değişimine bağlı olarak ortalama aktivasyon enerjisi değerleri

*Grafiklerdeki birinci yüzde değer HDPE oranını, ikinci yüzde değer ise MDF oranını temsil etmektedir.

KAS ve Starink modelleri, FWO yöntemine kıyasla birbirine çok daha yakın sonuçlar vermiştir. KAS, FWO ve Starink yöntemlerinde en düşük aktivasyon enerjisi birinci aktif bölgede, 133,2-136,4 kJ/mol aralığı ile %20HDPE-%80MDF karışımında, ikinci aktif bölgede ise, 212,5-214 kJ/mol aralığı ile %60HDPE-%40MDF karışımında elde edilmiştir.



Şekil 4.18. Birinci ve ikinci aktif basamakta, karışım oranlarına göre, kullanılan üç farklı kinetik yöntemle ortalama aktivasyon enerjisi değerleri

*Grafiklerdeki birinci yüzde değer HDPE oranını, ikinci yüzde değer ise MDF oranını temsil etmektedir.

Şekil 4.18.'deki grafiklere göre, MDF içindeki HDPE yüzdesi arttıkça, önce düşüş sonra artış gözlenmiştir. Ancak tüm bu artış azalışlar düşük bir aralıkta kalmıştır. İkinci aktif basamakta ise, %60 HDPE artışına kadar düşüş, sonrasında artış gözlenmiştir. İkinci aktif basamaktaki aktivasyon enerji değerleri, birinci aktif basamaktaki aktivasyon enerji değerlerine göre her bir karışımdaki üç yöntem için de yüksektir. Bunun nedeni, karışımların pirolizinde ikinci aktif basamakta ağırlıklı olarak HDPE'nin bozunmasıdır. HDPE'nin aktivasyon enerjisi literatürdeki diğer bazı çalışmalarda, 225,4-279,7 kJ/mol aralığında bulunmuş olup, kullanılan biyokütle ve karıştırma oranlarına göre değişkenlik göstermekle birlikte kopiroliz sonucu aktivasyon enerjilerinde düşüş gözlenmiştir (Hesam ve diğ. 2020; Kai ve diğ., 2019; Xiong ve diğ., 2015). Bu çalışmada, HDPE için bulunan 243,9-244,2 kJ/mol aralığındaki aktivasyon enerjisi literatürle uyumludur ve kopiroliz ile elde edilen aktivasyon enerjisi karıştırılmamış hallerine göre daha düşüktür. Aktivasyon enerjisinin düşürülmesi, pirolizi başlatmak için daha az enerji kullanılması gerekeceği anlamına geldiğinden, kopiroliz prosesiyle ihtiyaç duyulan daha düşük enerji önemli bir avantaj olmaktadır.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, Türkiye'nin ormanlarındaki kayın ve gürgen ağaçlarından üretilen MDF'nin ve plastik atık olan HDPE'nin kopolyoliz kinetiği ve termal bozunma yapısı termogravimetrik analiz yöntemiyle incelenmiştir. Aynı ayrı MDF ve HDPE numunelerinin pirolizi ile beş farklı oranda karıştırılmış HDPE-MDF karışımlarının kopolyolizi, üç farklı ısıtma hızında (10, 20 ve 40 °C/dk) inert gaz varlığında çalışılmıştır.

TG/DTG eğrileri kullanılarak gerçekleştirilen ısıl karakterizasyon sonucunda, MDF numunesinin pirolizinin, biri aktif olmak üzere üç piroliz basamağından oluştuğu ve 235-420 °C sıcaklık aralığında bozunduğu; HDPE numunesinin pirolizinin ise, biri aktif olmak üzere iki piroliz basamağından oluştuğu ve 453-535 °C sıcaklık aralığında bozunduğu belirlenmiştir. Bunun yanı sıra, farklı oranlardaki HDPE-MDF karışımlarının kopolyolizinin, ikisi aktif olmak üzere dört piroliz basamağından oluştuğu görülmüştür. Aktif piroliz basamaklarındaki karakteristik sıcaklıkların (T_i , T_f ve T_{max}) artan ısıtma hızına göre arttığı ve HDPE-MDF karışımlarındaki HDPE oranının artmasıyla değişmediği saptanmıştır. Diğer taraftan, artan ısıtma hızıyla, her iki bölgede de kütle kayıplarının değişmediği, W_{max} değerlerinin arttığı; HDPE-MDF karışımlarındaki HDPE oranının artmasıyla ise, kütle kayıpları ve W_{max} değerlerinin ilk aktif bölgede düşüş, ikinci aktif bölgede artış gösterdiği görülmüştür. Bunun yanı sıra, piroliz sonunda kalan kütle miktarları, karışımlardaki HDPE oranının artmasıyla azalmıştır.

HDPE ile MDF numunesinin kopolyolizinin sinerjik etkisi, ayrı ayrı kütle kütle kayıpları ve birlikte olduklarındaki kütle kayıpları temel alınarak incelenmiş ve sonuç olarak, sinerjik etki olduğu gözlemlenmiştir. %80HDPE-%20MDF karışımı kopolyoliz sırasında maksimum etkileşim göstererek 484-502 °C sıcaklık aralığında, %10 pozitif sinerjik etki meydana getirmiştir. Isıtma hızının 10 °C/dk'dan 20 °C/dk'ya çıkarılmasıyla sinerjik etkinin arttığı ancak ısıtma hızının daha da yükselmesiyle bu etkinin değişmediği sonucuna varılmıştır. Piroliz sonunda kalan kütle miktarları, karışımlardaki HDPE oranının artmasıyla azalmıştır ve en yüksek sinerjik etkinin görüldüğü karışım oranında 40 °C/dk ısıtma hızında %95 düşüş göstermiştir.

Görünen aktivasyon enerjisi değerleri, model içermeyen integral yöntemlerden KAS, Starink ve FWO yöntemleri kullanılarak hesaplanmıştır. Üç farklı yöntemle elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri birbiriyle yakın sonuçlar vermiştir. Kopyroliz çalışmalarında, ikinci aktif basamaktaki aktivasyon enerji değerleri, birinci aktif basamaktaki aktivasyon enerji değerlerinden, birinci basamakta, ağırlıklı olarak biyokütlenin, ikinci basamakta ise plastiğin bozunması nedeniyle yüksek bulunmuştur. Üç farklı yöntemle karışımların kopyroliz kinetiği incelendiğinde, aktivasyon enerjileri ortalamalarının her iki aktif bölge baz alınarak, KAS yöntemi için 133,2-241,2 kJ/mol, Starink yöntemi için 133,5-241,5 kJ/mol, FWO yöntemi için 136,4-241,3 kJ/mol aralığında olduğu belirlenmiştir. KAS, Starink ve FWO yöntemleriyle hesaplanan ortalama aktivasyon enerjisi değerleri MDF ve HDPE için sırasıyla, 137,3 ve 243,9; 137,6 ve 244,2; 140,2 ve 243,9 kJ/mol'dür. İlk aktif basamakta plastiğin yumuşamaya başlamasıyla, tüm karışım oranlarında görülen ortalama aktivasyon enerjileri, %20 HDPE eklentili karışım hariç, MDF'nin ortalama aktivasyon enerjisinden yüksektir. İkinci aktif basamakta ise, tüm karışım oranları için aktivasyon enerjileri ortalamaları, HDPE'nin ortalama aktivasyon enerjisinden düşüktür.

Sonuçlar, MDF ve HDPE'nin kopyrolizinin sinerjik etkisinin olduğunu göstermektedir. İki önemli atık olan MDF ve HDPE ile gerçekleştirilen kopyroliz kinetiği çalışması, bu atıkların kopyroliz ile değerlendirilmesine katkı sağlamaktadır. Piroliz reaktörü ile yapılabilecek büyük ölçekli çalışmalar, kopyroliz çalışmalarına yön verecektir.

KAYNAKLAR

- Abnisa, F., ve Daud, W. M. A. W. (2014). A review on co-pyrolysis of biomass: An optional technique to obtain a high-grade pyrolysis oil. *Energy Conversion and Management*, 87, 71-85.
- Abnisa, F., ve Daud, W. M. A. W. (2015). Optimization of fuel recovery through the stepwise co-pyrolysis of palm shell and scrap tire. *Energy Conversion and Management*, 99, 334-345.
- Aboulkas, A., El Harfi, K., El Bouadili, A., Nadifiyine, M., Benchana, M., & Mokhlisse, A. (2009). Pyrolysis kinetics of oliveresidue/plastic mixtures by non-isothermal thermogravimetry. *Fuel Processing Technology*, 90, 722-728.
- Açıkalın, K. (2010). *Çeşitli biyokütle atık maddelerin pirolizi ve elde edilen ürünlerin analizi* [Yayınlanmış doktora tezi]. Yıldız Teknik Üniversitesi.
- Ağaçkesen, H. (2018). *Atık lastikten elde edilmiş pirolitik sıvının asidik kükürt giderim işleminin optimizasyonu* [Yayınlanmış yüksek lisans tezi]. Afyon Kocatepe Üniversitesi.
- AİMSAD, (2017). *Ağaç İşleme Makine ve Yan Sanayisi İş Adamları Derneği Dergisi*. <http://edergi.aimsaddergisi.com/edergi/15/index.html#zoom=z>
- Alam, M., Bhavanam, A., Jana, A., & Viroja, J. K. S. (2020). Co-pyrolysis of bamboo sawdust and plastic: Synergistic effects and kinetics. *Renewable Energy*, 149, 1133-1145.
- Alayont, Ş. (2019). *Biyokütleyle uygulanan ön işlemlerin piroliz ürünleri üzerine etkisi* [Yayınlanmış yüksek lisans tezi]. Aksaray Üniversitesi.
- Al-Salem, S. M., Antelava, A., Constantinou, A., Manos, G., & Dutta, A. (2017). A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solidwaste (PSW). *Journal of Environmental Management*, 197, 177-198.
- Altunbaş, O. (2015). *Pelemir bitkisinin pirolizi* [Yayınlanmış yüksek lisans tezi]. Selçuk Üniversitesi.
- Al-Qaisy, S. J. S. (2019). *CO₂ gaz lazeri kullanılarak yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) boruların kesilebilirliğinin araştırılması* [Yayınlanmış yüksek lisans tezi]. Kastamonu Üniversitesi.
- Ankheila, A. S. N. (2019.) *Çeşitli sunta ve pvc atıkların temel kopirolizi* [Yayınlanmış yüksek lisans tezi]. Kastamonu Üniversitesi.
- Arabacı, G. (2018). *Şeker pancarı, haşhaş küspesi ve pirinç kabuğu biyokütlelerinden piroliz ve kopiroliz yöntemleri ile biyoyağ eldesi* [Yayınlanmış yüksek lisans tezi]. Afyon Kocatepe Üniversitesi.

- Aslan, D. I., Özoğul, B., Ceylan, S., & Geyikçi, F. (2018). Thermokinetic analysis and product characterization of Medium Density Fiberboard pyrolysis. *Bioresource Technology*, 258, 105-110.
- Aslantaş, A. (2018). *Dünya’da ve Türkiye’de biyokütle enerjisinin kullanımı ve potansiyeli* [Yayınlanmış yüksek lisans tezi]. KTO Karatay Üniversitesi.
- Ayyıldız, L. M. (2014). *Hızlı piroliz yöntemi ile biyokütleden elde edilen sıvı ürünlerin kimyasal ekserjilerinin hesaplanması* [Yayınlanmış yüksek lisans tezi]. Karadeniz Teknik Üniversitesi.
- Azizi, A., Haghighi, A. M., Moraveji, M. K., Olazar M., & Lopez, G. (2019). Co-pyrolysis of binary and ternary mixtures of microalgae, wood and waste tires through TGA. *Renewable Energy*, 14, 264-271.
- Balat, M., ve Ayar G. (2006). Biomass energy in the world, use of biomass and potential trends. *Energy Sources*, 10, 931-940.
- Basile, L., Tugnoli, A., Stramigioli, C., & Cozzani, V. (2014). Influence of pressure on the heat of biomass pyrolysis. *Fuel*, 137, 277-284.
- Bay, B. (2005). *Çeşitli bitkisel atıkların karbonizasyonu* [Yayınlanmış yüksek lisans tezi]. İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Burra, K. G., ve Gupta, A. K. (2018). Kinetics of synergistic effects in co-pyrolysis of biomass with plastic wastes. *Applied Energy*, 220, 408-418.
- Büyük, A. (2018). *Çekirdek kabağının pirolizi ile biyoyakıt ve char eldesi*. [Yayınlanmış yüksek lisans tezi]. Afyon Kocatepe Üniversitesi.
- Cai, H., Liu, J., Xie, W., Kuo, J., Buyukada, M., & Evrendilek, F. (2019). Pyrolytic kinetics, reaction mechanisms and products of waste tea via TG-FTIR and Py-GC/MS. *Energy Conversion and Management*, 184, 436-447.
- Ceylan, T. (2003). *Polietilenin çapraz bağlanmasının DSC ile incelenmesi* [Yayınlanmış yüksek lisans tezi]. İstanbul Üniversitesi.
- Chattopadhyay, J., Kim, C., Kim, R., & Pak, D. (2008). Thermogravimetric characteristics and kinetic study of biomass co-pyrolysis with plastics. *Graduate School of Energy and Environment*, 25, 1047-1053.
- Chen, D., Zheng, Z., Fu, K., Zeng, Z., Wang, J., & Lu, M. (2015). Torrefaction of biomass stalk and its effect on the yield and quality of pyrolysis products. *Fuel*, 159, 27-32.
- Chin, B. L. F., Yusup, S., Shoaibi, A. A., Kannan, P., Srinivasakannan, C., & Sulaiman, S. A. (2014). Kinetic studies of co-pyrolysis of rubber seed shell with high density polyethylene. *Energy Conversion and Management*, 87, 746-753.

- Criado, J. M., Sanchez-Jimenez, P. E., & Perez-Maqueda, L. A. (2008). Critical study of the isoconversional methods of kinetic analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 92, 199-203.
- Czajezynska, D., Anguilano, L., Ghazal, H., Krzyzyska, R., Reynolds, A. J., Spencer, N., & Jouhara, H. (2017). Potential of pyrolysis processes in the waste management sector. *Thermal Science and Engineering Progress*, 3, 171-197.
- Çankakılıç, F. (2011). Biyogaz, önemi, genel durumu ve Türkiye'deki yeri. *Mühendis ve Makine*, 52, 94-106.
- Damartzis, Th., Vamvuka, D., Sfakiotakis, S., & Zabaniotou, A. (2011). Thermal degradation studies and kinetic modeling of cardoon (*Cynara cardunculus*) pyrolysis using thermogravimetric analysis (TGA). *Bioresource Technology*, 102, 6230-6238.
- Dandik, L. (1996). *Kullanılmış yağların pirolizi ile organik kimyasallar ve yakıt üretimi* [Yayınlanmış doktora tezi]. İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Dong, Q., Zhang, S., Zhang, L., Ding, K., & Xiong, Y. (2015). Effects of four types of dilute acid washing on mosobamboo pyrolysis using Py-GC/MS. *Bioresource Technology*, 185, 62-69.
- Encinar, J. M., Beltrán, F. J., Ramiro, A., & Gonz  lez, J. F. (1998). Pyrolysis/gasification of agricultural residues by carbon dioxide in the presence of different additives: influence of variables. *Fuel Processing Technology*, 55, 219-233.
- Engin, B. (2020). *Antimon trioksit içeren alev geciktirici katkılı y uksek yoğunluklu polietilenin mekanik ve alev geciktiricilik özelliklerinin incelenmesi* [Yayınlanmış y uksek lisans tezi]. İzmir Katip  elebi Üniversitesi.
- Er, M. (2017). *Konya bölgesi için alternatif biyokütle esaslı enerji sistemlerinin tekno-ekonomik değerlendirilmesi* [Yayınlanmış y uksek lisans tezi] İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Eren, F. (2014). *Farklı ya  asitleriyle sulu kaplanmış kalsiyum karbonat kullanılarak polietilen/kalsiyum karbonat kompozit malzemelerin üretilmesi ve karakterizasyonu* [Yayınlanmış y uksek lisans tezi]. Erciyes Üniversitesi.
- Er  en, T., & Pehlivan, D. (2011). Y uksek yoğunluklu polietilen-odun karışımlarının birlikte pirolizi. *Gazi Üniversitesi M hendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 26, 607-612.
- Fan, H., Gu, J., Hu, S., & Yuan, H. (2018). Co-pyrolysis and co-gasification of biomass and polyethylene: Thermal behaviors, volatile products and characteristics of their residues. *Journal of the Energy Institute*, 92, 1926-1935.
- Farla, J., Blok, K., & Schipper, L. (1997). Energy efficiency developments in the pulp and paper industry. *Energy Policy*, 25, 745-758.

- FAO (2020). *Forestry Production and Trade*.
<https://www.fao.org/faostat/en/#data/FO/visualize>
- Ferreira, S. D., Altafini, C. R., Perondi, D., & Godinho, M. (2015). Pyrolysis of Medium Density Fiberboard (MDF) wastes in a screw reactor. *Energy Conversion and Management*, 92, 223-233.
- Ghorbannezhad, P., Park, S., & Onwudili, J. A. (2020). Co-pyrolysis of biomass and plastic waste over zeolite- and sodium-based catalysts for enhanced yields of hydrocarbon products. *Waste Management*, 102, 909-918.
- Gökay, E. (2019). *Yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) ile çekirdek kabağı atıklarının kopyrolizi ve kopyroliz ürünlerinin karakterizasyonu* [Yayınlanmış yüksek lisans tezi]. Afyon Kocatepe Üniversitesi.
- Gözke, G. (2022). Kinetic and thermodynamic analyses based on thermogravimetric pyrolysis of watermelon seed by isoconversional and master plots methods. *Renewable Energy*, 201, 916-927.
- Gözke, G., ve Açıklın, K. (2020). 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, 1001-1016.
- 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.
- Guo, Z., Lan, X., & Xue, P. (2019). High-precision monitoring of average molecular weight of polyethylene wax from waste high-density polyethylene. *Polymers*, 12, 188.
- Haeldermans, T., Claesen, J., Maggen, J., Carleer, R., Yperman, J., Adriaenssens, P., Samyn, P., Vandamme, D., Cuypers, A., VanrepZelen, K., & Schreurs, S. (2019). Microwave assisted pyrolysis of MDF: the influence of microwave power and microwave absorbers on the pyrolysis process and biochar characteristics. A comparison with conventional pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 138, 218-230.
- Han, B., Chen, Y., Wu, Y., Hua D., Chen, Z., Feng, W., Yang, M., & Xie, Q. (2013). Co-pyrolysis behaviors and kinetics of plastics–biomass blends through thermogravimetric analysis. *Journal of Cheminformatics*, 115, 227-235.
- Han, T. U., Kim, Y. M., Watanabe, C., Teramae, N., Park, Y. K., Kim, S. K., & Lee, Y. (2015). Analytical pyrolysis properties of waste medium-density fiberboard and particle board. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 32, 345-352.
- Hassan, H., Lim, J. K., & Hameed, B. H. (2016). Recent progress on biomass co-pyrolysis conversion into high-quality bio-oil. *Bioresource Technology*, 221, 645-655.

- Hesam, N. M., Saad, J. M., Shamsuddin, A. H., Zamri, M. F. M. A., Rahman, A. A., & Ghazali, A. F. (2020). *Pyrolysis kinetic study of homogenized waste plastic and date blend*. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, Malaysia.
- Hu, Y., Wang, Z., Cheng, X., & Ma, C. (2018). Non-isothermal TGA study on the combustion reaction kinetics and mechanism of low-rank coal char. *RSC Advances*, 8, 22909.
- Huang, J., Fu., S. ve Gan, L. (2019). *Lignin Chemistry and Applications*. Hollanda: Elsevier Inc.
- Jin, B. B., Heo, H. S., Ryu, C., Kim, S. S., Jeon, J. K., & Park, Y. K. (2014). The copyrolysis of block polypropylene with particle board and medium density fiber. *Energy Sources*, 36, 958-965.
- Johannes, I., Tiikma, L., & Luik, H. (2013). Synergy in co-pyrolysis of oil shale and pinesawdust in autoclaves. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104, 341-352.
- Jouhara, H., Nannou, T. K., Anguilano, L., Ghazal, H., & Spencer, N. (2017). Heat pipe based municipal waste treatment unit for home energy recovery. *Energy*, 139, 1210-1230.
- Jung, S. H., Cho, M. H., Kang, B. S. & Kim, J. S. (2010). Pyrolysis of a fraction of waste polypropylene and polyethylene for the recovery of BTX aromatics using a fluidized bed reactor. *Fuel Processing Technology*, 91, 277–284.
- Kai, X., Li, R., Yang, T., Shen, S., Ji, Q., & Zhang, T. (2017). Study on the co-pyrolysis of rice straw and high density polyethylene blends using TG-FTIR-MS. *Energy Conversion and Management*, 16, 20-33.
- Kai, X., Yang, T., Shen, S., & Li, R. (2019). TG-FTIR-MS study of synergistic effects during co-pyrolysis of corn stalk and high-density polyethylene (HDPE). *Energy Conversion and Management*, 181, 202-213.
- Kapluhan, E. (2014). Enerji coğrafyası açısından bir inceleme: biyokütle enerjisinin Dünya'daki ve Türkiye'deki kullanım durumu. *Marmara Coğrafya Dergisi*, 30, 97-125.
- Kan, T., Strezov, V., & Evans, T. J. (2016). Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57, 1126-1140.
- Kar, Y. (2008). *Çörekotu (Nigella sativa l.) tohumunun doğal antioksidan ve alternatif enerji kaynağı olarak incelenmesi* [Yayınlanmış doktora tezi]. Selçuk Üniversitesi.

- Karaaslan, S. (2019). *İşlenmiş deri atıklarının pirolizi ile biyoyakıt eldesi* [Yayınlanmış yüksek lisans tezi]. Afyon Kocatepe Üniversitesi.
- Karayılmazlar, S., Saraçoğlu, N., Çabuk, Y., & Kurt, R. (2011). Biyokütlenin Türkiye’de enerji üretiminde değerlendirilmesi. *Bartın Orman Fakültesi Dergisi*, 19, 63-75.
- Kurtuluş, M. (2010). *Lignoselülozik materyallerden termokatalitik işlemle suda çözündürülen polisakkaritlerin moleküler yapılarının incelenmesi* [Yayınlanmış yüksek lisans tezi]. Çukurova Üniversitesi.
- Koyunoğlu, C. (2010). *Elbistan linyiti ve biyokütlenin katalitik koşullarda birlikte sivilaştırılması* [Yayınlanmış yüksek lisans tezi]. İnönü Üniversitesi.
- Kumar V., ve Nanda M. (2016). Biomass Pyrolysis-Current status and future directions. *Energy Sources*, 38, 2914-2921.
- Kuppens, T., Cornelissen, T., Carleer, R., Yperman, J., Schreurs, S., Jans, M., & Thewys, T. (2010). Economic assessment of flash co-pyrolysis of short rotation coppice and biopolymer waste streams. *Journal of Environmental Management*, 91, 2736-2747.
- Larson, E. D., ve Kartha, S. (2000). Expanding roles for modernized biomass energy. *Energy for Sustainable Development*, 4, 15-25.
- Liew, J. X., Loy, A. C. M., Chin, B. L. F., Alnous, A., Shahbaz, M, Al-Ansari, T., Govindan, R., & Chai, Y. H. (2021). Synergistic effects of catalytic co-pyrolysis of corn cob and HDPE waste mixtures using weight average global process model. *Renewable Energy*, 170, 948-963.
- Lin, X., Kong, L., Cai, H., Zhang, Q., Bi, D., & Yi, W. (2019). Effects of alkali and alkaline earth metals on the co-pyrolysis of cellulose and high density polyethylene using TGA and Py-GC/MS. *Fuel Processing Technology*, 191, 71-78.
- Lin, X., Kong, L., Ren, X., Zhang, D., & Cai, H. (2021). Catalytic co-pyrolysis of torrefied poplar wood and high-density polyethylene over hierarchical HZSM-5 for mono-aromatics production. *Renewable Energy*, 164, 87-95.
- Loultcheva, M. K., Proietto, M., Jilovb, N., & Mantis, F. P. L. (1997). Recycling of high density polyethylene containers. *Polymer Degradation and Stability*, 57, 77-81.
- Majid, M., Chin, B. L. F., Jawad, Z. A., Chai, Y. H., Lam, M. K., Yusup, S., & Cheah, K. W. (2021). Particle swarm optimization and global sensitivity analysis for catalytic co-pyrolysis of *Chlorella vulgaris* and plastic waste mixtures. *Bioresource Technology*, 329, 124874.
- Marshall, A. S. J., Wu, P. F., Mun, S. H., & Lalonde, C. (2014). *Commercial Application of Pyrolysis Technology in Agriculture*. Michigan: American Society of Agriculture and Biological Engineers

- Mohan, D., Pittman, C. P., Jr., & Steele, P.H. (2006). Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review. *American Chemical Society*, 20, 848-889.
- Navarro, M. V., Lopez, J. M., Veses, A., Callen, M. S., & Garcia, T. (2018). Kinetic study for the co-pyrolysis of lignocellulosic biomass and plastics using the distributed activation energy model. *Energy*, 165, 731-742.
- Ng, Q. H., Chin, B. L. F., Yusup, S., Loy, A. C. M., & Chong, K. Y. Y. (2018). Modeling of th co-pyrolysis of rubber residual and HDPE waste using the distributed activation energy model (DAEM). *Applied Thermal Engineering*, 138, 336-345.
- Oyedun, A. O., Tee, C. Z., Hanson, S., & Hui, C. W. (2014). Thermogravimetric analysis of the pyrolysis characteristics and kinetics of plastics and biomass blends. *Fuel Processing Technology*, 128, 471-481.
- Önal, E., Uzun, B. B., & Pütün, A. E. (2014). Bio-oil production via co-pyrolysis of almond shell as biomass and high density polyethylene. *Energy Conversion and Management*, 78, 704-710.
- Özay, Y., Ateş, H., & Taner, F. (2014). *Biyokütle dönüşüm süreçleri* [Yayınlanmış bitirme tezi]. Mersin Üniversitesi.
- Özsin, G. (2018). Termal analiz ile birleştirilmiş spektral yöntemlerin kullanımı ile biyokütle pirolizinin incelenmesi. *BAUN Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 20, 315-329.
- PAGEV, (2018). *Türkiyede 2017 yılı 6. dönem plastik hammadde üretimi raporu*. www.pagev.org
- Pan, L., Jiang, Y., Wang, L., & Xu, W. (2018). Kinetic study on the pyrolysis of medium density fiberboard: effects of secondary charring reactions. *Energies*, 11, 2481.
- Pande, M. ve Bhaskarwar, A. N. (2012). Biomass Conversion to Energy. Baskar, C., Baskar, S., Dhillon, R. (Ed.). *Biomass Conversion* içinde (2-3). Heidelberg: Springer.
- Parekh, D. B., Rotliwala, Y. C., & Parikh, P. A. (2009). Synergetic pyrolysis of high density polyethylene and jatropha and karanj cakes: A thermogravimetric study. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 1, 033107.
- Rasam, S., Haghighi, A. M., Azizi, K., Soria-Verdugo, A. S., & Moraveji, M. K. (2020). Thermal behavior, thermodynamics and kinetics of co-pyrolysis of binary and ternary mixtures of biomass through thermogravimetric analysis. *Fuel*, 280, 118665.
- Rotliwala, Y. C., ve Parikh, P. A. (2011). Thermal degradation of rice-bran with high density polyethylene: A kinetic study. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 28, 788-792.

- Salan, T., ve Alma H. (2014). *Antep fıstığı atık kabuklarının enerji, kimyasal madde ve biyomalzeme üretiminde değerlendirilmesinde kullanılabilecek termokimyasal yöntemlere genel bir bakı*, Yeşil Altın Antepfıstığı Çalıştay, Gaziantep.
- Sanahuja-Parejo, O., Veses, A., Navarro, M. V., Lopez, J. M., Murillo, R., Callen, M. S., & Garcia, T. (2018). Catalyticco-pyrolysis of grapeseeds and wastetyres for the production of drop-in biofuels. *Energy Conversion and Management*, 171, 1202-1212.
- Sanchez-Soto, M., Rossa, A., Sanchez, A. J., & Gamez-Perez, J. (2008). Blends of HDPE wastes: Study of the properties. *Waste Management*, 28, 2565-2573.
- Saxena, R. C., Adhikari, D. K., & Goyal, H. B. (2009). Biomass-based energy fuel through biochemical routes: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13, 167-178.
- Schuck, S. (2011). Biomass as an energy source. *International Journal of Environmental Studies*, 63, 823-835.
- Sharma, A., Pareek, V., & Zhang, D. (2015). Biomass pyrolysis-A review of modelling, process parameters and catalytic studies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50, 1081-1096.
- Singh, S., Patil, T., Tekade, S. P., Gawande, M.B., & Sawarkar, A. N. (2021). 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, 147004.
- Sinoplugil, H. (2017). *Atık emprenyeli kağıtların pirolizi* [Yayınlanmış yüksek lisans tezi]. Balıkesir Üniversitesi.
- 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.
- Sümer, S. K., Kavdır, Y., & Çiçek, G. (2016). Türkiye’de tarımsal ve hayvansal atıklardan biyokömür üretim potansiyelinin belirlenmesi. *KSÜ Doğa Bilimleri Dergisi*, 19, 379-387.
- Statista (2021). *Global bioenergy capacity from 2009 to 2020*. <https://www.statista.com/statistics/476338/global-capacity-of-total-bioenergy/>
- Straka, P., Bicakova, O., & Supova, M. (2017). Thermal conversion of polyolefins/polystyreneternarymixtures: Kinetics and pyrolysis on a laboratory and commercial scales. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 128, 196-207.
- Toklu, E. (2017). Biomass energy potential and utilization in Turkey. *Renewable Energy*, 107, 235-244.

- Tumuluru, J. S., Sokhansanj, S., Wright, C. T., Boardman, R. D., & Yancey, N. A. (2011). *A review on biomass classification and composition, co-firing issues and pretreatment methods*, ASABE Annual International Meeting, Kentucky.
- Tursi, A. (2019). A review on biomass: importance, chemistry, classification, and conversion, *Biofuel Research Journal*, 22, 962-979.
- TÜİK (2021). *Türkiye İstatistik Kurumu*. <https://www.tuik.gov.tr/>
- Tran, K. Q., Bach, Q. V., Trinh, T. T., & Seisenbaeva, G. (2014). Non-isothermal pyrolysis of torrefiedstump – A comparative kinetic evaluation. *Applied Energy*, 136, 759-766.
- Uğuz, S., Ayer, T., & Ardal, Y. (2017). Co-pyrolysis of polyethylene and sawmillspowder: influence of polyethylene on pyrolysis product value. *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 6, 306-313.
- Uzoejinwa, B. B., He, X., Wang, S., Abomohra, A. F., Hu, Y., He, Z., & Wang, Q. (2019). Co-pyrolysis of seaweeds with waste plastics: modeling and simulation of effects of co-pyrolysis parameters on yields, and optimization studies for maximum yield of enhanced biofuels. *Energy Sources*, 42, 954-978.
- Üçgül, İ. ve Akgül, G. (2010). Biyokütle Teknolojisi. *Yekaum Dergi*, 1, 3-11.
- Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L. K., Vassileva, C. G., & Morgan, T. J. (2012). An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass. *Fuel*, 94, 1-33.
- Veses, A., Sanahuja-Parejo, O., Navarro, M. V., Lopez, J. M., Murillo, R., Callen, M. S., & Garcia, T. (2021). From laboratoryscale to pilot plant: Evaluation of the catalyticco-pyrolysis of grapeseeds and polystyrene wastes with CaO. *Catalysis Today*, 379, 87-95.
- Wang, Z., Shen, D., Wu, C., & Gu, S. (2020). Co-pyrolysis of lignin and polyethylene with the addition of transitionmetals - Part I: Thermal behavior and kinetics analysis. *Journal of the Energy Institute*, 93, 281-291.
- Wang, Z., Burra, K. G., Lei, T., & Gupta, A. K. (2021). Co-pyrolysis of waste plastic and solid biomass for synergisticproduction of biofuels and chemicals-a review. *Progress in Energy and Combustion Science*, 84, 100899.
- Wool, R., ve X. S., Susan. (2005). *Bio-Based Polymers and Composites*. Amsterdam: Elsevier Academic Press.
- Wu, Z., Wang, S., Zhao, J., Chen, L., & Mneg, H. (2014). Synergistic effect on thermal behavior during co-pyrolysis of lignocellulosic biomass model components blend with bituminous coal. *Bioresource Technology*, 169, 220-228.

- Xie, S., Kumagai, S., Kameda, T., Saito, Y., & Yoshioka, T. (2021). Prediction of pyrolyzate yields by responsesurfacemethodology: A case study of cellulose and polyethyleneco-pyrolysis. *Bioresource Technology*, 337, 125435.
- Xinping, Y., Jisong, B., Xiong, Z., & Shunhong, L. (2015). Thermogravimetric study on the co-pyrolysis characteristics of bituminous coal and wheat straw. *Advanced Materials Research*, 1070-1072, 146-151.
- Xiong, S., Zhuo, J., Zhou, H., Pang, R., & Yao, Q. (2015). Study on the co-pyrolysis of high density polyethylene and potato blends using thermogravimetric analyzer and tubular furnace. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 112, 66-73.
- Xu, S., Cao, B., Uzoejinwa, B. B., Odey, E. A., Wang, S., Shang, H., Li, C., Hu, Y., Wang, Q., & Nwakaire, J. N. (2020). Synergistic effects of catalytic co-pyrolysis of macroalgae with waste plastics. *Process Safety and Environmental Protection*, 137, 34-48.
- Xue, Y., Zhou, S., Brown, R. C., Kelkar, A., & Bai, X. (2015). Fast pyrolysis of biomass and waste plastic in a fluidized bed reactor. *Fuel*, 156, 40-46.
- Yang, Y., Brammer, J. G., Mahmood, A. S. N., & Hornung, A. (2014). Intermediate pyrolysis of biomass energy pellets for producing sustainable liquid, gaseous and solid fuels. *Bioresource Technology*, 169, 794–749.
- Yuan, H., Fan, H., Shan, R., He, M., & Gu, J. (2018). Study of synergistic effects during co-pyrolysis of cellulose and high-density polyethylene at various ratios. *Energy Conversion and Management*, 157, 517-526.
- Zhang, L., Xu, C., & Champagne, P. (2010). Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of Biomass. *Energy Conversion and Management*, 51, 969-982.
- Zheng, Y., Tao, L., Yang, X., Huang, Y., Liu, C., & Zheng, Z. (2018). Study of the thermal behavior, kinetics, and product characterization of biomass and low-densitypolyethyleneco-pyrolysis by thermogravimetric analysis and pyrolysis-GC/MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 133, 185-197.
- Zhou, L., Wang, Y., Huang, Q., & Cai, J. (2006). Thermogravimetric characteristics and kinetic of plastic and biomass blends co-pyrolysis. *Fuel Processing Technology*, 87, 963–969.

ÖZGEÇMİŞ

İlk ve orta öğrenimini Yalova’da tamamladı. 2013 yılında girdiği Bursa Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü’nden 2019 yılında mezun oldu. 2020 yılından beri Yalova Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı’nda yüksek lisans yapmaktadır.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYIN VE ESERLER

Pıçakçı, E., Gözke, G. Co-pyrolysis Characteristics of Medium Density Fiber Sawdust and High Density Polyethylene Blends Using Thermogravimetric Analysis, 2nd International Congress of Engineering and Natural Sciences Studies, 7-9 Mayıs 2022, Ankara, Türkiye.