

**TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ YÖNTEMİ İLE
CEVİZ KABUKLARININ PLASTİK ATIKLARLA
ISIL BOZUNMA KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ**

Elif YAMAN

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temmuz-2013

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 1205F104**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Elif Yaman'ın Termogravimetrik Analiz Yöntemi ile Ceviz Kabuklarının Plastik Atıklarla Isıl Bozunma Kinetiğinin İncelenmesi” başlıklı **Kimya Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 19.07.2013 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Doç. Dr. Başak Burcu UZUN	
Üye	: Prof. Dr. Ersan PÜTÜN	
Üye	: Prof. Dr. Tülay DURUSOY	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ YÖNTEMİ İLE CEVİZ KABUKLARININ PLASTİK ATIKLARLA ISIL BOZUNMA KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

Elif YAMAN

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Başak Burcu UZUN

2013, 148 sayfa

Bu tez çalışması kapsamında, biyokütle örneği olarak ceviz (*juglans regia*) kabuğu ve çevreye en fazla bırakılan plastik atıklardan olan polipropilen (PP), polivinilklorür (PVC), alçak yoğunluklu polietilen (AYPE) ve ömrünü tamamlamış lastik (ÖTL) hammadde olarak seçilmiştir. Setaram Labsys-Evo termogravimetrik analiz cihazı kullanılarak, azot atmosferi altında gerçekleştirilen ısıl bozunma deneylerinden elde edilen veriler ile Arrhenius ve Coats-Redfern metotları kullanılarak kinetik analizler yapılmış, kinetik parametreler hesaplanmıştır.

Birlikte piroliz çalışmalarında, ısıl parçalanmaya biyokütle:plastik karışım oranının etkisinin incelenmesi için ceviz kabuğu örnekleri, her bir atık plastik örneği ile 0:1, 1:2, 1:1, 2:1 ve 1:0 oranında karıştırılmıştır. Isıtma hızının ısıl parçalanmaya etkisinin incelenmesi için ise, her bir karışım oranı için hammaddeler oda sıcaklığından bozunmanın tamamlandığı sıcaklığa (1000 °C) kadar 5, 10, 15 ve 20°C/dk ısıtma hızlarında ısıtılmıştır. Yapılan deneyler için yapılan hesaplamalar ve elde edilen sonuçlar verilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ceviz kabuğu, atık plastik, piroliz, birlikte piroliz, kinetik

ABSTRACT

Master of Science Thesis

INVESTIGATION OF THERMAL DEGRADATION KINETICS OF WALNUT SHELL WITH WASTE PLASTICS VIA THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS

Elif YAMAN

**Anadolu University
Graduate School of Science
Chemical Engineering Program**

Supervisor: Assoc. Prof. Başak Burcu UZUN

2013, 148 pages

In this thesis, walnut (*juglans regia*) shell as a biomass sample and polypropylene (PP), polyvinylchloride (PVC), low density polyethylene (LDPE) and scrap tyre rubber (STR) as a common used plastics samples were selected as raw materials. Kinetic analyses were done prior to Arrhenius and Coats Redfern method by practicing the data obtained from the experiments by Setaram Labsys-Evo thermogravimetric analyzer.

The effects of blending ratio on the co-pyrolysis of ceviz and plastic wastes were determined by experiments done in 0:1, 1:2, 1:1, 2:1 and 1:0 blending ratio intervals. Also, the effects of heating rate on the co-pyrolysis of ceviz and plastic wastes were determined by experiments done in 5, 10, 15 and 20 °C/min heating rate interval. Calculations and the results for the experiments done were given.

Key words: Walnut shell, waste plastics, pyrolysis, co-pyrolysis, kinetics

TEŞEKKÜR

Bana kendisi ile çalışma fırsatı sağlayarak manevi desteğini, bilgi ve tecrübesini hiç eksik etmeyen, çalışmaların yürütülmesi ve yönlendirilmesi aşamasında değerli zamanını bana ayıran, her zaman ilgisini ve desteğini gördüğüm değerli hocam Doç. Dr. Başak Burcu UZUN'a,

Çalışmaların süresince manevi desteklerini gördüğüm sayın hocalarım Prof. Dr. Ersan PÜTÜN ve Prof. Dr. Ayşe Eren PÜTÜN'e

Çalışmalarım ve tez yazım aşamasında bana dostluklarıyla moral veren Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Kimya ve Süreç Mühendisliği Bölümü'nde görev yapan sevgili arkadaşlarıma,

Tezimin deneysel kısmının bazı safhalarında yardımcı olan sevgili arkadaşlarım Arş. Gör. Gamzenur ÖZSİN ve Sevgi POLAT'a,

1205F104 numaralı projeyle tezimi destekleyen Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne,

Tüm hayatım boyunca her zaman yanımda olan, sevgi ve yardımlarını hiç esirgemeyen, başarılarımı borçlu olduğum sevgili aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Elif YAMAN

Temmuz, 2013

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xviii
1. GİRİŞ	1
2. BİYOKÜTLE	3
2.1. Ceviz (<i>Juglans regia</i>)	3
3. PLASTİKLER	5
3.1. Plastiklerin Tarihçesi.....	5
3.2. Termosetler ve Termoplastikler.....	7
3.2.1. Polietilen (PE).....	7
3.2.2. Polipropilen (PP)	9
3.2.3. Polivinil klorür (PVC)	10
3.2.4. Ömrünü tamamlamış lastikler (ÖTL).....	11
4. TERMOKİMYASAL DÖNÜŞÜM SÜREÇLERİ	14
4.1. Yanma.....	14
4.2. Gazlaştırma.....	14
4.3. Sıvılaştırma.....	14
4.4. Piroliz.....	15
5. BİRLİKTE PİROLİZ	16
6. TERMAL YÖNTEMLER	18
6.1. Numune Hakkında Kimyasal Bilgi Veren Yöntemler.....	18
6.1.1. Termogravimetrik yöntem (TG).....	18
6.1.2. Diferansiyel termal analiz (DTA).....	19
6.1.3. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC).....	20
6.2. Termogravimetrik Yöntem ile Geliştirilen Kinetik Metodlar.....	20

İÇİNDEKİLER (Devamı)

	<u>Sayfa</u>
6.2.1. Arrhenius metodu.....	22
6.2.2. Coats-Redfern metodu.....	23
7. LİTERATÜRDE YER ALAN TERMAL ANALİZ ÇALIŞMALARI	25
8. DENEYSEL YÖNTEM	31
8.1. Hammaddeye Uygulanan Analizler.....	31
8.1.1. Boyut küçültme ve elek analizi.....	31
8.1.2. Yığın yoğunluk tayini.....	31
8.1.3. Nem miktar tayini.....	32
8.1.4. Kül miktar tayini.....	32
8.1.5. Uçucu madde miktar tayini.....	33
8.1.6. Holoselüloz miktar tayini.....	33
8.1.7. Yağ miktar tayini.....	34
8.1.8. Ekstraktif miktar tayini.....	34
8.1.9. Hemiselüloz miktar tayini.....	35
8.1.10. Lignin miktar tayini.....	35
8.1.11. Elementel analiz.....	35
8.1.12. Fourier transform infrared spektroskopisi (FT-IR).....	36
8.1.13. Taramalı elektron mikroskobu-enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (SEM-EDX).....	36
8.1.14. Termogravimetrik analizler.....	36
9. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR.....	37
9.1. Ceviz kabuğuna Uygulanan Analiz Sonuçları.....	37
9.1.1. Ceviz kabuğunun hammaddesel özellikleri.....	37
9.1.2. Ceviz kabuğunun elementel analizi ve ısı değeri.....	38
9.1.3. Ceviz kabuğunun FT-IR spektrumu.....	39
9.1.4. Ceviz kabuğunun SEM görüntüsü.....	40
9.1.5. Ceviz kabuğunun termogravimetrik analizi.....	40
9.1.6. Ceviz kabuğu için yapılan kinetik analizler.....	43
9.2. Ömrünü Tamamlamış Lastik (ÖTL)’ye Uygulanan Analiz Sonuçları.....	46

İÇİNDEKİLER (Devamı)

	<u>Sayfa</u>
9.2.1. ÖTL'nin elementel analizi ve ısı değeri.....	46
9.2.2. ÖTL'nin FT-IR spektrumu.....	47
9.2.3. ÖTL'nin termogravimetrik analizi.....	48
9.2.4. ÖTL için yapılan kinetik analizler.....	51
9.3. Polivinilklorür (PVC)'ye Uygulanan Analiz Sonuçları.....	53
9.3.1. PVC'nin elementel analizi ve ısı değeri.....	53
9.3.2. PVC'nin FT-IR spektrumu.....	54
9.3.3. PVC'nin termogravimetrik analizi.....	55
9.3.4. PVC için yapılan kinetik analizler.....	57
9.4. Polipropilen (PP)'ye Uygulanan Analiz Sonuçları.....	60
9.4.1. PP'nin elementel analizi ve ısı değeri.....	60
9.4.2. PP'nin FT-IR spektrumu.....	61
9.4.3. PP'nin termogravimetrik analizi.....	62
9.4.4. PP için yapılan kinetik analizler.....	64
9.5. Alçak Yoğunluklu Polietilen (AYPE)'ye Uygulanan Analiz Sonuçları.....	66
9.5.1. AYPE'nin elementel analizi ve ısı değeri.....	66
9.5.2. AYPE'nin FT-IR spektrumu.....	66
9.5.3. AYPE'nin termogravimetrik analizi.....	67
9.5.4. AYPE için yapılan kinetik analizler.....	69
9.6. Piroлиз Çalışmalarından Elde Edilen Deneysel Veriler ile Hesaplamalar Sonucu Bulunan Değerlerin Karşılaştırılması.....	71
9.7. Birlikte Piroлиз Çalışmaları.....	79
9.7.1. Ceviz kabuğu-ÖTL karışımlarının termogravimetri analizine ısıtma hızının etkisi.....	79
9.7.2. Ceviz kabuğu-ÖTL karışımlarının termogravimetrik analizine karışım oranının etkisi.....	86
9.7.3. Ceviz kabuğu-PVC karışımlarının termogravimetrik analizine ısıtma hızının etkisi.....	91

İÇİNDEKİLER (Devamı)

	<u>Sayfa</u>
9.7.4. Ceviz kabuğu-PVC karışımlarının termogravimetrik analizine karışım oranının etkisi.....	96
9.7.5. Ceviz kabuğu-AYPE karışımlarının termogravimetrik analizine ısıtma hızının etki.....	102
9.7.6. Ceviz kabuğu-AYPE karışımlarının termogravimetrik analizine karışım oranının etkisi.....	107
9.7.7. Ceviz kabuğu -PP karışımlarının termogravimetrik analizine ısıtma hızının etkisi.....	115
9.7.8. Ceviz kabuğu-PP karışımlarının termogravimetrik analizine karışım oranının etkisi.....	120
9.7.9. Birlikte piroliz çalışmaları sonucu yapılan kinetik analizler.....	126
10. TARTIŞMA VE YORUM.....	136
11. KAYNAKLAR.....	142

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

2.1. (a) Ceviz bitkisinin ağaçtaki hali (b) Ceviz bitkisinin kırılmış iç kabukları.....	4
5.1. Birlikte pirolizin mekanizması.....	17
9.1. Ceviz kabuğunun FT-IR spektrumu.....	39
9.2. Ceviz kabuğunun SEM görüntüsü.....	40
9.3. Ceviz kabuğunun farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrisi.....	42
9.4. Ceviz kabuğunun farklı ısıtma hızlarındaki DTG eğrisi.....	42
9.5. Ceviz kabuğuna uygulanan Arrhenius methodu için farklı ısıtma hızlarında $\ln(dx/dT - n\ln(1-x)) - 1/T$ eğrisi.....	44
9.6. (a) 5 °C/dk, (b) 10°C/dk, (c) 15 °C/dk ve (d) 20°C/dk ısıtma hızları için Coats-Redfern metodu ile elde edilen $n-R^2$ eğrileri.....	45
9.7. ÖTL'nin FTIR spektrumu.....	47
9.8. ÖTL'nin farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrisi.....	48
9.9. ÖTL'nin farklı ısıtma hızlarındaki DTG eğrisi.....	49
9.10. ÖTL'ye uygulanan Arrhenius methodu için farklı ısıtma hızlarında $\ln(dx/dT - n\ln(1-x)) - 1/T$ eğrisi.....	52
9.11. PVC'nin FT-IR spektrumu.....	54
9.12. PVC'nin farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrisi.....	56
9.13. PVC'nin farklı ısıtma hızlarındaki DTG eğrisi.....	56
9.14. PVC'ye uygulanan Arrhenius methodu için farklı ısıtma hızlarında $\ln(dx/dT - n\ln(1-x)) - 1/T$ eğrisi (1.bölge).....	58
9.15. PVC'ye uygulanan Arrhenius methodu için farklı ısıtma hızlarında $\ln(dx/dT - n\ln(1-x)) - 1/T$ eğrisi (2.bölge).....	59
9.16. PP'nin FT-IR spektrumu.....	61
9.17. PP'nin farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrisi.....	62
9.18. PP'nin farklı ısıtma hızlarındaki DTG eğrisi.....	63
9.19. PP'ye uygulanan Arrhenius methodu için farklı ısıtma hızlarında $\ln(dx/dT - n\ln(1-x)) - 1/T$ eğrisi.....	64
9.20. AYPE'nin FT-IR spektrumu.....	67
9.21. AYPE'nin farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrisi.....	68

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devamı)

Sayfa

9.22. AYPE'nin farklı ısıtma hızlarındaki DTG eğrisi.....	68
9.23. AYPE'ye uygulanan Arrhenius methodu için farklı ısıtma hızlarında ln(dx/dT- nln(1-x))- 1/T eğrisi.....	70
9.24. Ceviz kabuğunun 15 °C/dk ısıtma hızında yapılan hesaplamalar ile dönüşüm değerlerinin karşılaştırılması.....	72
9.25. ÖTL'nin 10 °C/dk ısıtma hızında yapılan hesaplamalar ile dönüşüm değerlerinin karşılaştırılması.....	72
9.26. PVC'nin 5 °C/dk ısıtma hızında yapılan hesaplamalar ile dönüşüm değerlerinin karşılaştırılması (1. Bölge).....	73
9.27. PVC'nin 15 °C/dk ısıtma hızında yapılan hesaplamalar ile dönüşüm değerlerinin karşılaştırılması (2. Bölge).....	74
9.28. PP'nin 20 °C/dk ısıtma hızında Arrhenius metoduna göre yapılan hesaplamalar ile dönüşüm değerlerinin karşılaştırılması.....	74
9.29. AYPE'nin 20 °C/dk ısıtma hızında Arrhenius metoduna göre yapılan hesaplamalar ile dönüşüm değerlerinin karşılaştırılması.....	75
9.30. Ceviz kabuğunun 15 °C/dk ısıtma hızında Coats-Redfern metoduna göre yapılan hesaplamalar ile dönüşüm değerlerinin karşılaştırılması.....	76
9.31. ÖTLnin 5 °C/dk ısıtma hızında Coats-Redfern metoduna göre yapılan hesaplamalar ile dönüşüm değerlerinin karşılaştırılması.....	77
9.32. PVC'nin 10 °C/dk ısıtma hızında Coats-Redfern metoduna göre yapılan hesaplamalar ile dönüşüm değerlerinin karşılaştırılması (birinci bölge).....	77
9.33. PVC'nin 10 °C/dk ısıtma hızında Coats-Redfern metoduna göre yapılan hesaplamalar ile dönüşüm değerlerinin karşılaştırılması (ikinci bölge).....	78
9.34. PP'nin 15 °C/dk ısıtma hızında Coats-Redfern metoduna göre yapılan hesaplamalar ile dönüşüm değerlerinin karşılaştırılması.....	78

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devamı)

Sayfa

9.35. AYPE'nin 15 °C/dk ısıtma hızında Coats-Redfern metoduna göre yapılan hesaplamalar ile dönüşüm değerlerinin karşılaştırılması.....	79
9.36. 1:2 Ceviz kabuğu-ÖTL karışımının farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrisi.....	8
9.37. 1:2 Ceviz kabuğu-ÖTL karışımının farklı ısıtma hızlarındaki DTG eğrisi.....	81
9.38. 1:1 Ceviz kabuğu-ÖTL karışımının farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrisi.....	81
9.39. 1:1 Ceviz kabuğu-ÖTL karışımının farklı ısıtma hızlarındaki DTG eğrisi.....	82
9.40. 2:1 Ceviz kabuğu-ÖTL karışımının farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrisi.....	84
9.41. 2:1 Ceviz kabuğu-ÖTL karışımının farklı ısıtma hızlarındaki DTG eğrisi.....	84
9.42. Ceviz kabuğu-ÖTL karışımları için farklı ısıtma hızlarındaki Δw değişimi...	85
9.43. 5 °C/dk ısıtma hızında Ceviz kabuğu-ÖTL karışımının birlikte pirolizine karışım oranının etkisi (TG eğrisi).....	86
9.44. 5 °C/dk ısıtma hızında Ceviz kabuğu-ÖTL karışımının birlikte pirolizine karışım oranının etkisi (DTG eğrisi).....	87
9.45. 10 °C/dk ısıtma hızında Ceviz kabuğu-ÖTL karışımının birlikte pirolizine karışım oranının etkisi (TG eğrisi).....	87
9.46. 10 °C/dk ısıtma hızında Ceviz kabuğu-ÖTL karışımının birlikte pirolizine karışım oranının etkisi (DTG eğrisi).....	88
9.47. 15 °C/dk ısıtma hızında Ceviz kabuğu-ÖTL karışımının birlikte pirolizine karışım oranının etkisi (TG eğrisi).....	88
9.48. 15 °C/dk ısıtma hızında Ceviz kabuğu-ÖTL karışımının birlikte pirolizine karışım oranının etkisi (DTG eğrisi).....	89
9.49. 20 °C/dk ısıtma hızında Ceviz kabuğu-ÖTL karışımının birlikte pirolizine karışım oranının etkisi (TG eğrisi).....	89
9.50. 20 °C/dk ısıtma hızında Ceviz kabuğu-ÖTL karışımının birlikte pirolizine karışım oranının etkisi (DTG eğrisi).....	91

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devamı)

Sayfa

9.51. 1:2 Ceviz kabuğu-PVC karışımının farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrisi.....	92
9.52. 1:2 Ceviz kabuğu-PVC karışımının farklı ısıtma hızlarındaki DTG eğrisi	92
9.53. 1:1 Ceviz kabuğu-PVC karışımının farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrisi.....	93
9.54. 1:1 Ceviz kabuğu-PVC karışımının farklı ısıtma hızlarındaki DTG eğrisi ...	94
9.55. 2:1 Ceviz kabuğu-PVC karışımının farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrisi.....	94
9.56. 2:1 Ceviz kabuğu-PVC karışımının farklı ısıtma hızlarındaki DTG eğrisi...	95
9.57. Ceviz kabuğu-PVC karışımları için farklı ısıtma hızlarındaki Δw değişimi.	96
9.58. 5 °C/dk ısıtma hızında Ceviz kabuğu-PVC karışımının birlikte pirolizine karışım oranının etkisi (DTG eğrisi).....	98
9.59. 5 °C/dk ısıtma hızında Ceviz kabuğu-PVC karışımının birlikte pirolizine karışım oranının etkisi (TG eğrisi).....	98
9.60. 10 °C/dk ısıtma hızında Ceviz kabuğu-PVC karışımının birlikte pirolizine karışım oranının etkisi (DTG eğrisi).....	99
9.61. 10 °C/dk ısıtma hızında Ceviz-PVC karışımının birlikte pirolizine karışım oranının etkisi (TG eğrisi).....	99
9.62. 15 °C/dk ısıtma hızında Ceviz kabuğu-PVC karışımının birlikte pirolizine karışım oranının etkisi (TG eğrisi).....	100
9.63. 15 °C/dk ısıtma hızında Ceviz kabuğu-PVC karışımının birlikte pirolizine karışım oranının etkisi (DTG eğrisi).....	100
9.64. 20 °C/dk ısıtma hızında Ceviz kabuğu-PVC karışımının birlikte pirolizine karışım oranının etkisi (TG eğrisi).....	101
9.65. 20 °C/dk ısıtma hızında Ceviz kabuğu-PVC karışımının birlikte pirolizine karışım oranının etkisi (DTG eğrisi).....	101
9.66. 1:2 Ceviz kabuğu-AYPE karışımının farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrisi.....	104
9.67. 1:2 Ceviz kabuğu-AYPE karışımının farklı ısıtma hızlarındaki DTG eğrisi.....	104
9.68. 1:1 Ceviz kabuğu-AYPE karışımının farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrisi.....	105

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devamı)

Sayfa

9.69. 1:1 Ceviz kabuğu-AYPE karışımının farklı ısıtma hızlarındaki DTG eğrisi.....	105
9.70. 2:1 Ceviz kabuğu-AYPE karışımının farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrisi.....	106
9.71. 2:1 Ceviz kabuğu-AYPE karışımının farklı ısıtma hızlarındaki DTG eğrisi.....	106
9.72. 1:1 Ceviz kabuğu-AYPE karışımları için farklı ısıtma hızlarındaki Δw değişimi.....	109
9.73. 5 °C/dk ısıtma hızında Ceviz kabuğu-AYPE karışımının birlikte pirolizine karışım oranının etkisi (TG eğrisi).....	109
9.74. 5 °C/dk ısıtma hızında Ceviz kabuğu-AYPE karışımının birlikte pirolizine karışım oranının etkisi (DTG eğrisi).....	110
9.75. 10 °C/dk ısıtma hızında Ceviz kabuğu-AYPE karışımının birlikte pirolizine karışım oranının etkisi (TG eğrisi).....	111
9.76. 10 °C/dk ısıtma hızında Ceviz kabuğu-AYPE karışımının birlikte pirolizine karışım oranının etkisi (DTG eğrisi).....	111
9.77. 15 °C/dk ısıtma hızında Ceviz kabuğu-AYPE karışımının birlikte pirolizine karışım oranının etkisi (TG eğrisi).....	112
9.78. 15 °C/dk ısıtma hızında Ceviz kabuğu-AYPE karışımının birlikte pirolizine karışım oranının etkisi (DTG eğrisi).....	112
9.79. 20 °C/dk ısıtma hızında Ceviz kabuğu-AYPE karışımının birlikte pirolizine karışım oranının etkisi (TG eğrisi).....	113
9.80. 20 °C/dk ısıtma hızında Ceviz kabuğu-AYPE karışımının birlikte pirolizine karışım oranının etkisi (DTG eğrisi).....	113
9.81. 1:2 Ceviz kabuğu -PP karışımının farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrisi.....	115
9.82. 1:2 Ceviz kabuğu-PP karışımının farklı ısıtma hızlarındaki DTG eğrisi.....	116

ŞEKİLLER DİZİNİ (Devamı)

Sayfa

9.83. 1:1 Ceviz kabuğu-PP karışımının farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrisi.....	116
9.84. 1:1 Ceviz kabuğu-PP karışımının farklı ısıtma hızlarındaki DTG eğrisi.....	117
9.85. 2:1 Ceviz kabuğu-PP karışımının farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrisi.....	117
9.86. 2:1 Ceviz kabuğu-PP karışımının farklı ısıtma hızlarındaki DTG eğrisi.....	118
9.87. 1:1 Ceviz kabuğu-PP karışımları için farklı ısıtma hızlarındaki Δw değişimi.....	120
9.88. 5 °C/dk ısıtma hızında Ceviz kabuğu-PP karışımının birlikte pirolizine karışım oranının etkisi (TG eğrisi).....	121
9.89. 5 °C/dk ısıtma hızında Ceviz kabuğu-PP karışımının birlikte pirolizine karışım oranının etkisi (DTG eğrisi).....	121
9.90. 10 °C/dk ısıtma hızında Ceviz kabuğu-PP karışımının birlikte pirolizine karışım oranının etkisi (TG eğrisi).....	122
9.91. 10 °C/dk ısıtma hızında Ceviz kabuğu-PP karışımının birlikte pirolizine karışım oranının etkisi (DTG eğrisi).....	122
9.92. 15 °C/dk ısıtma hızında Ceviz kabuğu-PP karışımının birlikte pirolizine karışım oranının etkisi (TG eğrisi).....	123
9.93. 15 °C/dk ısıtma hızında Ceviz kabuğu-PP karışımının birlikte pirolizine karışım oranının etkisi (DTG eğrisi).....	123
9.94. 20 °C/dk ısıtma hızında Ceviz kabuğu-PP karışımının birlikte pirolizine karışım oranının etkisi (TG eğrisi).....	124
9.95. 20 °C/dk ısıtma hızında Ceviz kabuğu-PP karışımının birlikte pirolizine karışım oranının etkisi (DTG eğrisi).....	124

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
3.1. Bazı plastiklerin bulunuş ve kullanım yılları.....	6
3.2. Polietilen türlerinin yoğunluğa göre adlandırılması.....	8
9.1. Ceviz kabuğunun ön analiz sonuçları.....	38
9.2 Ceviz kabuğunun diğer özellikleri.....	38
9.3. Ceviz kabuğunun elementel analiz sonuçları	38
9.4. Ceviz kabuğuna ait aktif piroliz bölgesinin farklı ısıtma hızlarındaki karakteristik özellikleri.....	43
9.5. Ceviz kabuğunun pirolizinden Arrhenius metodu ile elde edilen kinetik parametrelere ısıtma hızının etkisi.....	44
9.6. Ceviz kabuğunun pirolizinden Coats Redfern metodu ile elde edilen kinetik parametrelere ısıtma hızının etkisi.....	46
9.7. ÖTL'nin elementel analiz sonuçları	47
9.8. ÖTL pirolizinin farklı ısıtma hızlarındaki karakteristik özellikleri.....	50
9.9. ÖTL pirolizinden Arrhenius metodu ile elde edilen kinetik parametrelere ısıtma hızının etkisi.....	52
9.10. ÖTL pirolizinden Coats Redfern metodu ile elde edilen kinetik parametrelere ısıtma hızının etkisi.....	53
9.11. PVC'ye uygulanan elementel analiz sonuçları.....	54
9.12. PVC pirolizinin farklı ısıtma hızlarındaki karakteristik özellikleri.....	57
9.13. PVC pirolizinden Arrhenius metodu ile elde edilen kinetik parametrelere ısıtma hızının etkisi.....	59
9.14. PVC pirolizinden Coats-Redfern metodu ile elde edilen kinetik parametrelere ısıtma hızının etkisi.....	60
9.15. PP'ye uygulanan elementel analiz sonuçları.....	61
9.16. PP pirolizinin farklı ısıtma hızlarındaki karakteristik özellikleri.....	63
9.17. PP pirolizinden Arrhenius metodu ile elde edilen kinetik parametrelere ısıtma hızının etkisi.....	65
9.18. PP pirolizinden Coats Redfern metodu ile elde edilen kinetik parametrelere ısıtma hızının etkisi.....	65

ÇİZELGELER DİZİNİ (Devamı)

	<u>Sayfa</u>
9.19. AYPE'ye uygulanan elementel analiz sonuçları.....	66
9.20. AYPE pirolizinin farklı ısıtma hızlarındaki karakteristik özellikleri.....	69
9.21. AYPE pirolizinden Arrhenius metodu ile elde edilen kinetik parametrelere ısıtma hızının etkisi.....	70
9.22. PP pirolizinden Coats Redfern metodu ile elde edilen kinetik parametrelere ısıtma hızının etkisi.....	70
9.23. Ceviz kabuğu-ÖTL karışımı pirolizinin farklı ısıtma hızlarındaki karakteristik özellikleri.....	83
9.24. Ceviz kabuğu-ÖTL karışımı pirolizinin farklı karışım oranlarındaki karakteristik özellikleri.....	90
9.25. Ceviz kabuğu-PVC karışımı pirolizinin farklı ısıtma hızlarındaki özellikleri.....	97
9.26. Ceviz kabuğu-PVC karışımı pirolizinin farklı karışım oranlarındaki karakteristik özellikleri.....	103
9.27. Ceviz kabuğu-AYPE karışımı pirolizinin farklı ısıtma hızlarındaki karakteristik özellikleri.....	108
9.28. Ceviz kabuğu-AYPE karışımı pirolizinin farklı karışım oranlarındaki karakteristik özellikleri.....	114
9.29. Ceviz kabuğu-PP karışımı pirolizinin farklı ısıtma hızlarındaki karakteristik özellikleri.....	119
9.30. Ceviz kabuğu-PP karışımı pirolizinin farklı karışım oranlarındaki karakteristik özellikleri.....	125
9.31. Birlikte piroliz çalışmaları için Arrhenius metoduna göre hesaplanan kinetik parametreler.....	127
9.32. Birlikte piroliz çalışmaları için Coats Redfern metoduna göre hesaplanan kinetik parametreler.....	132

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A	: Frekans faktörü
AYPE	: Alçak yoğunluklu polietilen
CO	: Karbonmonoksit
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetri
DTA	: Diferansiyel termal analiz
E _a	: Aktivasyon enerjisi, kJ/mol
FT-IR	: Fourier transform infrared spektrometresi
FWO	: Flynn-Wall-Ozawa
HCl	: Hidroklorik asit
H ₂	: Hidrojen
KAS	: Kissinger-Akahira-Sunose
LLDPE	: Lineer alçak yoğunluklu polietilen
MDPE	: Orta yoğunluklu polietilen
ÖTL	: Ömrünü tamamlamış lastik
R	: Gaz sabiti (8,314)
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
PE	: Polietilen
PP	: Polipropilen
PS	: Polistiren
PVC	: Polivinil klorür
SBR	: Stiren bütadien kauçuğu
T _i	: Kütle kaybının başladığı sıcaklık
T _{max}	: Maksimum kütle kayıp hızının gerçekleştiği sıcaklık
T _f	: Kütle kaybının bittiği sıcaklık
TG	: Termogravimetri
UHMWPE	: Çok yüksek molekül ağırlıklı polietilen
W _{max}	: Maksimum kütle kayıp hızı
YYPE	: Yüksek yoğunluklu polietilen

1. GİRİŞ

Hızlı kentleşme ve ekonomik büyüme, daha rahat ve konforlu yaşama isteği ve coğrafik konumundan dolayı ülkemiz; son 20 yılda dünyanın en hızlı büyüyen pazarlarından biri haline gelmiştir. Bu da, ülkemizin enerji ihtiyacını günden güne arttırmaktadır (Uzun, 2005). Tüm dünyada olduğu gibi Türkiye de enerji ihtiyacının büyük bir bölümünü petrol, doğal gaz ve kömür gibi fosil kaynaklardan karşılamaktadır ancak bu durum ülkemizin sahip olduğu kısıtlı fosil kaynaklar nedeniyle büyük oranda dışa bağımlılık getirmektedir. Türkiye’de birincil enerji kaynaklarının sınırlı olması ve kullanımlarının yarattığı çevre kirliliği; yenilenebilir enerji kaynaklarının ve teknolojilerinin geliştirilmesini zorunlu hale getirmektedir. Hidrolik, biyokütle, rüzgar, güneş ve jeotermal başlıca yenilenebilir enerji kaynaklarımızdır. Sanayileşmiş ülkelerde fosil kaynakların yerine yenilenebilir ve sürdürülebilir enerji kaynaklarının kullanımı, etkin bir şekilde hayata geçirilmeye başlanmıştır. Temiz, evsel ve yenilenebilir enerji kaynakları sadece Türkiye için değil, tüm dünya için gelecek vaat etmektedir (Kaygusuz, 2004; Uzun, 2005).

Türkiye’nin sahip olduğu geniş tarım alanları ve nüfusunun yaklaşık %40’ının taşrada yaşaması göz önünde bulundurularak, biyokütle temelli enerji politikalarının yaşanan enerji sıkıntısına çözüm getirebileceği düşünülebilir. Ucuz maliyetlerle sağlanabilecek olan tarımsal atıklar hasat sonrası yakılarak bertaraf edilmekte ve bu durum hem çevreyi kirletmekte hem de büyük bir enerji potansiyelinin boşa harcanmasına sebep olmaktadır. Buna ek olarak, ülkemiz nüfusunun artması ve ucuzluk, dayanım, kolay işlenebilme, hafiflik, temizlik gibi avantajları ile artan plastik tüketimi; uygun bertaraf yöntemleri kullanılmadığından ciddi çevresel problemlere neden olmaktadır ve doğa koşullarında parçalanamama ve bozunmadan kalma, plastiklerin en büyük dezavantajıdır (Çetinel, 2000; Westblad ve ark., 2002). Bu nedenle gerek tarımsal gerekse plastik atık potansiyelinin değerlendirilebilmesi amacıyla, özellikle çevre dostu dönüşüm teknolojilerine olan talep hızla artmaktadır. Katı atık olarak sınıflandırılan plastikler ve biyokütle, çeşitli termokimyasal süreçlerle uygulanarak, elektrik enerjisi, sıvı yakıt veya değerli kimyasallara

dönüştürülebilmektedir. Piroliz ise sıvı, katı ve gaz yakıt üretimi için kolaylıkla uygulanabilen bir termokimyasal yöntemdir. Piroliz prosesinin ekonomik olarak ve elde edilen ürünler açısından tatmin edici olabilmesi için işletme koşullarının optimize edilmesi gerekmektedir. Bunun için de hammaddenin bozunma kinetiğinin çok iyi bilinmesi gerekmektedir (Cheng ve ark., 2012; White ve ark., 2011). Termogravimetrik analiz bozunma davranışının araştırılması ve piroliz kinetiğinin belirlenebilmesi için kullanılan en yaygın yöntemdir.

Bu çalışmada, biyokütle olarak ülkemizde yıllık 150.000 ton üretim yapılması ve iç meyvesinin çeşitli kullanım alanlarına sahip olması ancak kabuklarının doğrudan yakılması ya da evsel atık olarak ayrılması sebebiyle ceviz bitkisinin kabukları seçilmiştir.

Dünya genelinde 1980 yılında 38 milyon araç üretilirken, 2007 yılında yaklaşık 73 milyon araç üretilmiştir. Araç üretimindeki bu ivmelenme göz önüne alındığında yıllık atık lastik miktarında gün geçtikçe arttığını söylemek kaçınılmazdır (Kanari ve ark., 2003; Vermeulen ve ark., 2011). Toprakta kendiliğinden çözünemeyen ömrünü tamamlamış lastikler (ÖTL) büyük katı atık sahalarına ve çevresel problemlere sebep olmaktadır (Witpathomwong ve ark., 2011). Bu sebeple ÖTL ve ayrıca toplam plastik tüketiminin %60'ını oluşturan polivinil klorür (PVC), polipropilen (PP) ve alçak yoğunluklu polietilen (AYPE), atık plastikler arasından seçilmiştir.

Yapılan bu çalışmanın amacı, biyokütle ve atık plastiklerin tek tek ve birlikte pirolizi prosesinin incelenmesi için, azot atmosferinde ısıl bozunma deneylerinin gerçekleştirilmesi ve farklı hesaplama metodları ile kinetik parametrelerin hesaplanmasıdır. Isıtma hızı ve karışım oranının ısıl bozunma davranışı ve kinetik parametrelere etkisinin araştırılması amacıyla, dört farklı ısıtma hızında (5 °C/dk, 10 °C/dk, 15 °C/dk ve 20 °C/dk) ve ceviz kabuğu: atık plastik oranı 1:0, 1:2, 1:1, 2:1 ve 0:1 olmak üzere her bir plastik örneği için 5 farklı karışım oranında çalışılmıştır. Modellerden elde edilen sonuçlar ile deneysel sonuçlar karşılaştırılmıştır.

2. BİYOKÜTLE

Biyokütle terimi, belirli bir zaman, alan ya da hacim ölçüsünde toprak üstü ve altında yaşayan bitkisel ve hayvansal maddelerin miktarı ile ilişkilendirilmektedir. Biyokütle, yüzyıllık zaman diliminden daha kısa bir sürede yenilenebilen ve karada, suda yaşayan bitkiler ile hayvansal atıklar, orman ve kent atıklarının tümünü kapsamaktadır. Dünya üzerinde yer alan biyokütlenin yaklaşık %90'ı ormanlarda gövdeler, dallar, yapraklar ve döküntü maddeleri ile yaşayan hayvanlar ve mikroorganizmalardan oluşmaktadır.

Foto kütle olarak bilinen bitkisel kaynaklı biyokütle selüloz, hemiselüloz, lignin ve az miktarda ekstraktif (terpen, tanin, yağ asidi ve reçine) ile nem ve mineral içeren bir kompozit malzemedir (Burhenne ve ark., 2013; Saraçoğlu, 2002; White ve ark., 2011).

Selüloz hücrenin duvarında yer alan bir polisakkarittir. Bitkinin sağlamlığını arttıran selüloz, yüksek molekül ağırlığına sahiptir ve $(C_6H_{10}O_5)_n$ formülü ile simgelenen lineer bir polimerdir. Hemiselüloz, glukoz, galaktoz, mannoz, arabinoz gibi farklı monosakkaritlerin karışımıdır. Selüloza göre daha düşük molekül ağırlığına sahip olan hemiselüloz $(C_5H_8O_4)_n$ formül yapısına sahiptir. Dallanmış yapıya sahip olduğu için amorf yapıdadır ve selüloza göre daha kolay hidroliz olmaktadır. Biyokütlenin diğer bir önemli bileşeni olan lignin, fenilpropan ve metoksi gruplarından oluşur ve bir miktar da polifenolik bileşikler içeren bir polimer türüdür. 280-500 °C arasında bozunur ve dehidratasyonu selüloz ve hemiselüloza göre daha zordur (Varol, 2007; Sarioğlu, 2007; Uzun, 2005).

2.1. Ceviz (*Juglans regia*)

Yapılan çalışma kapsamında bitkisel kaynaklı biyokütle olan ceviz kabuğu kullanılmıştır.

Ceviz, cevizgiller (*Juglandaceae*) familyasından *Juglans* cinsinden tek tüysü yaprakları karşılıklı dizilmiş ve aromatik kokulu ağaç türlerinin ortak adıdır

(Anonim, 2013a). Meyvesi ağaç üzerinde olan bu bitkinin dış kabuğu yeşildir (Şekil 2.1a). Hasat zamanından sonra toplanan ceviz kurumaya bırakılır ve etrafındaki yeşil kabuk soyulur. Bu kabuğun altındaki ikincil kabuk kırılarak, cevizin meyvesine ulaşılır. Şekil 2.2b’de iç meyvesi çıkarılmış cevizin, ikincil kabuklarının küçük parçalara ayrılmış hali görülmektedir.

Ülkemizde fındıktan sonra en çok üretilen sert kabuklu meyve türü olan ceviz yetiştiriciliğinde yıllara göre devamlı bir artış gözlenmektedir. 1965 yılında 2.980.000 adet olan ağaç varlığımız 2009 yılında 8.392.003’e, ceviz üretimimiz ise 81.000 tondan 177.298 tona ulaşmıştır. Dünya ceviz üretimi oranlarına bakıldığında, önemli bir konumda olan Türkiye’de 2009 yılında 117.298 ton ceviz üretilmiştir. Bu yılın istatistiklerine göre 2.485.630 ton olan dünya ceviz üretiminin yaklaşık %50’den fazlasını Çin, ABD, İran ve Türkiye karşılamaktadır. Dünyada en önemli ceviz üreticisi ülkeler konumunda olan Çin 979.366 ton, ABD 376.480 ton ve İran 300.000 ton kabuklu ceviz üretmiştir. Ceviz üretiminin illere göre dağılımında 13.481 ton üretim miktarı ile Hakkari ili başta gelmekte, bunu Kahramanmaraş (10.507 ton) ve Bursa (6.264 ton) illeri izlemektedir. Manisa (345.670 adet) ili ağaç varlığı bakımından birinci sırada, toplam üretim bakımından ise 23.sırada yer almakta, bunu Denizli (339.869 adet) ve Kahramanmaraş (244.911 adet) illeri izlemektedir. (Ünver ve Sakar, 2011).



(a)

(b)

Şekil 2.1. (a) Ceviz bitkisinin ağaçtaki hali (b) Ceviz bitkisinin kırılmış iç kabukları (Anonim, 2013b, 2013c)

3. PLASTİKLER

Latince biçimlendirme anlamındaki “*plasticus*” sözcüğünden gelen, el ile yoğurulabilen, biçim verilebilen anlamında olan plastikler, normal sıcaklıkta genelde katı halde bulunan, basınç ve ısı ile şekillenebilen organik polimerik maddeler olarak tanımlanabilir. Polimerler, birbirine eklenme özelliği gösteren moleküllerin, bir düzen içerisinde sıralanarak eklenmesi ile oluşturulan organik kimyasal maddelerdir. Moleküllerin sıralanma düzeninde yapılacak bir değişim ya da doğrudan molekül yapısındaki farklılaşma ile değişik nitelikte ve özellikte, birbirinden çok farklı plastikler elde edilebilir. Kısaca polimerler, birbirine kimyasal olarak bağlı birimlerin yinelenmesiyle ortaya çıkan zincir yapılarıdır. Polimeri oluşturan en küçük kimyasal birime monomer (mono=tek, mer=birim), bu küçük birimlerin birbirleri ile kimyasal reaksiyona girmesi sonucu oluşan uzun zincirlere ise polimer (poli=çok) denir. Bir polimerin, bileşenleri olan monomerlerden oluşma sürecine, polimerleşme adı verilir ve genel olarak zinciri oluşturan birimler karbon, hidrojen ve oksijen atomlarını içerir. Plastikler temel olarak üç gruba ayrılabilir:

- Doğal plastikler
- Temel zincir yapısı selüloz gibi bir doğal üründen türemiş olan yarı sentetik plastikler
- Küçük birimlerden (monomerlerden) kimyasal yolla yapılmış zincirleri içeren tam sentetik plastikler (Kaya, 2005; Kıralp ve ark., 2006).

3.1. Plastiklerin Tarihçesi

20. Yüzyılın başlarından itibaren organik kimya konusundaki gelişmelerle birlikte, plastik hammaddelerine de yönelik birçok sentez yapılmıştır. Doğal plastikler 20. yüzyıldan önce bilinen malzemelerdir ve yarı sentetik plastiklerin tarihçesi ise 100 yıl öncesine dayanmaktadır. Ticari olarak yapılan ilk plastikler yarı sentetiktir ve bunlar genellikle pamuk artıklarından elde edilen selülozdan üretilmiştir. Bütün bu gelişmeler sırasında plastik dünyasına açılan ilk önemli

pencere, Amerikalı bir iş adamının iyi bir bilardo topu yaptırmak istemesi ve buna büyük bir maddi ödül koyması üzerine, ‘Baekeland’ tarafından sentezi yapılan fenol-formaldehit reçinesi (Bakelit)’dir. Bundan günümüze kadar hızlı bir süreçte araştırmalar ve yatırımlar yapılarak üstün nitelikli plastikler kütle üretimi ile dünya pazarlarına verilmiştir. Böylece sanayi devrimi içerisinde plastikler de layık oldukları yeri almışlardır. Bazı plastiklerin ilk bulunuş yılı ile, teknolojik problemlerinin çözülerek insanlığın hizmetine girdiği yıllar aşağıda verilen Çizelge 3.1.’de verilmiştir (Kıralp ve ark, 2006; Yaşar, 2001).

Çizelge 3.1. Bazı plastiklerin bulunuş ve kullanım yılları (Yaşar, 2001)

Plastiğin adı	İlk bulunuş yılı	Kullanım yılı
Akril nitril	1943	1943
Akrilonitril butadien stiren	1969	1970
Aramid (aromatik poliamid)	-	1972
Asetal	-	1960
Epoksi	1947	1950
Fenol formaldehit	1907	1909
Melamin formaldehit	1938	1938
Poliamid (nylon)	1928	1940
Poliester	1940	1943
Polieterimid	1982	1982
Polietilen, alçak yoğunluklu	1936	1954
Polietilen, yüksek yoğunluklu	-	1954
Polikarbonat	1956	1956
Polimetil metakrilat	1928	1928
Polipropilen	-	1956
Polipropilenoksit	1966	1967
Polistiren	1930	1937
Politetra fluor etilen	-	1937
Poliüretan	1938	1938
Polivinil asetat	1920	1932
Poliviniliden klorid	1941	1941
Silikon plastiği	-	1945
Üre formaldehit	1921	1921

3.2. Termosetler ve Termoplastikler

Plastikler gösterdikleri ısı davranışına göre termosetler ve termoplastikler olarak iki temel gruba ayrılırlar.

Termoset terimi hem sıcakta hem de oda sıcaklığında çapraz bağlı yapıya dönüşebilen anlamına gelmektedir. Termoset plastiklerde polimer zincirleri arasında çapraz bağların olması sebebiyle bu malzemeler her sıcaklıkta katı olarak bulunurlar ve sıcaklığın etkisi ile erimeden bozunurlar bu sebeple eritilip yeniden kullanılmaları olanaksızdır. Termosetlere örnek olarak epoksi reçineler, politetrafloroetilen, poliüretan, fenol-formaldehit reçineler, doymamış poliester reçineler ve vulkanize olmuş kauçuk verilebilir (Kıralp ve ark., 2006).

Termoplastikler ise ısıtıldığında eriyebilen düz ya da dallanmış polimerlerdir. Birbiri ardına yapılan ısıtma ve soğutma işlemleri ile uygun işleme teknikleri ile istenilen herhangi bir şekle tekrar tekrar kalıplanabilirler. Çapraz bağların olmaması nedeniyle, ısıtıldığında polimer zincirleri arasındaki zayıf kuvvetler ortadan kalkar ve bu zincirlerin birbirleri üzerinden kolaylıkla kaymasıyla malzeme akışkan bir hal alır. Bu üstün özellikleri sebebiyle termoplastikler geniş uygulama alanına sahiptirler ve polietilen, polipropilen, polivinil klorür, polistiren gibi plastikler bu grupta yer almaktadırlar (Kaya, 2005; Kıralp ve ark., 2006).

3.2.1. Polietilen (PE)

Günümüzde plastikler içinde en fazla üretilen polietilen, toplam plastiklerin %40 kadar bir tüketim oranına sahiptir (Yaşar, 2001). Etilenin polimerizasyonu sonucu elde edilen ve termoplastik yapıda olan polietilenin özellikleri molekül ağırlığına bağlı olarak değişmektedir. Yoğunluk, polietilenin özelliklerini ve türünü belirleyen en önemli özelliğidir ve polietilen türleri Çizelge 3.2’de verildiği gibi adlandırılmaktadırlar. Üretim sırasında oluşan dallanma, kristalleşme ve çapraz bağlanma polietilenin yoğunluğunu etkilemektedir. Genellikle yoğunluk arttıkça sertlik, ısıya karşı dayanıklılık ve geçirgenliğe karşı direnç artmaktadır (Kaya, 2005).

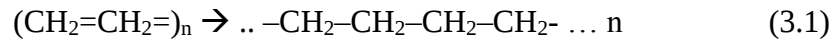
Çizelge 3.2. Polietilen türlerinin yoğunluğa göre adlandırılması (Kaya, 2005)

Polietilen türü	Yoğunluk (g/cm ³)
Lineer alçak yoğunluklu polietilen (LLDPE)	0,880-0,910
Alçak yoğunluklu polietilen (AYPE)	0,910-0,925
Orta yoğunluklu polietilen (MDPE)	0,926-0,940
Yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE)	0,941-0,960
Çok yüksek molekül ağırlıklı polietilen (UHMWPE)	0,960 ve üstü

Alçak yoğunluklu polietilen (AYPE)

Üretimi: Dallanmış veya standart polietilen olarak tanımlanan AYPE, etilenin yüksek basınç polimerizasyonu ile elde edilmektedir. Üretimde otoklav veya tüp reaktörler kullanılır. Homopolimerizasyon, önemli sapmalar göstermesine rağmen serbest polimer polimerizasyonunun klasik denklemlerini izler. Polimerizasyon katalizörle, oksijenle, ısı olarak veya (ışınla) radyasyonla başlatılabilir. AYPE üretiminde serbest radikal katalizörü olarak çoğunlukla organik peroksitler kullanılmakla beraber, son yıllarda poliolefinlerin üretiminde tek aktif uç içeren metallosen katalizörleri de kullanılmaya başlanmıştır. Polimerleşme 1000-3000 atm basınçta, 250°C sıcaklıkta rastgele tamamlanır. Bu sebeple iskelet zincirleri ve yan zincirler çok farklı uzunluklardadır ve dallanma yüksektir.

Polietilenin oluşum denklemi basit bir katılma polimerizasyonu olarak (3.1)'de gösterilmiştir (Yaşar, 2001).



Katı ürün çözünmüş halde %50-60 oranında kristal halde polimer içerir. Karışımındaki kristal polietilen 115 °C'de erir ve bazı çözücülerde sıcakta çözünebilir (Beşergil, 2008; Yaşar, 2001).

Özellikleri: AYPE beyaz renkte, opak, sert, film halinde puslu fakat çok ince ise saydam olabilen bir malzemedir. Kimyasal maddelere ve korozyona dayanıklıdır, oda sıcaklığında hiçbir çözücüde çözünmez sıcaklık artırıldığında

benzen, karbon tetraklorid gibi çözücülerde şişer. AYPE 80-85 °C sıcaklığa kadar kullanılabilir, yüksek sıcaklıklarda yumuşar ve parçalanmaya başlar (Yaşar, 2001).

Kullanım alanları: AYPE enjeksiyon, ekstrüzyon, şişirme, film haline getirme, kaplama gibi çeşitli süreçlerde kullanılmaya elverişlidir. Tüketimde bu malzemelerin %10'u kablo yalıtımı, gaz ve su boruları, %60'ı film ve ambalajlama (özellikle gıda ürünleri), kalanı da köpük ve diğer parçaların üretiminde kullanılır (Kıralp ve ark., 2006; Yaşar, 2001).

3.2.2. Polipropilen (PP)

PP, propilen monomerlerinin polimerizasyonu ile elde edilen, ağaç ve metal gibi malzemeler yerine kullanılabilen, lif haline de getirilebilen ucuz ve kaliteli bir mühendislik plastiğidir (Yaşar, 2001).

Üretimi: PP, propilenin kontrol edilen ısı ve basınç altında organometalik ve stereospesifik katalizörlerle (Ziegler-Natta) polimerizasyonu ile elde edilir. Uygulanan yöntem katılma polimerizasyonudur. Formülü basitçe (3.2)'de verilen PP üretimi için gerekli olan propilen gazı alkilat benzininin rafinasyonundan sağlanır. Uygulanan polimerizasyon prosesine ve kullanılan katalizör sistemine bağlı olarak üretilen polimerin moleküler yapısı izotaktik, sindiyotaktik ve ataktik olmak üzere üç farklı tipte stereokimyasal konfigürasyon gösterir. Kullanım alanı en yaygın ticari polimer olan izotaktik polipropilende metilen gruplarının tümü polimer iskeletinin aynı tarafında bulunur; dolayısı ile kristal oluşumuna olanak veren bir yapı meydana gelir (Beşergil, 2008; Yaşar, 2001).



Özellikleri: Mum beyazı görünümünde rijit bir ürün olan polipropilenin ısı karşısındaki dayanıklılığı ve birçok kimyasal maddeye karşı gösterdiği direnci onu aynı özelliklere yakın termoplastikler arasında ön plana çıkarmıştır. Su

absorpsiyonu yok denecek kadar azdır. Elektriksel özelliklerinin mükemmel olması ve kolay işlenirliği önemli özellikleri arasında yer almaktadır. PP, halojen içeren kimyasallar, nitrik asit ve çok kuvvetli oksitleyici maddelerden başka kimyasal maddelerden etkilenmez, oda sıcaklığında PP'yi çözebilecek hiçbir çözücü bulunmamaktadır. Isıyla eğilme sıcaklığı 4,6 atm'de 90-107°C'dir, üretimi kolay ve ucuz olduğundan günlük hayatta yaygın olarak kullanılır (Kaya, 2005; Kırıl ve ark., 2006).

Kullanım alanları: PP, kalıplanabilen, ekstrüzyonla çekilebilen, elyaf ve film haline getirilebilen termoplastiklerin en önemlisidir. Birçok makine ve beyaz eşya parçaları ile otomotiv sanayiinde kopolimer olarak akümülatör gövdesi yapımında kullanılır. Bakteri üremesine olan direnci sebebiyle medikal araç ve gereç yapımında, dokunmamış iplik olarak tarım ve balıkçılık sektörlerinde kullanılır. Ayrıca esnek paketlenme yapımında da (yoğurt kabı, şurup şişeleri vb.) kullanım alanı mevcuttur (Kaya, 2005; Kırıl ve ark., 2006; Yaşar, 2001).

3.2.3. Polivinil klorür (PVC)

Polivinil klorür elli yılı aşkın bir zamandan beri ticari boyutlarda üretilmekte olan bir polimerdir ve pek çok türü vardır. Plastifiyanlar, stabilizörler ve diğer katkı maddeleri ile kolaylıkla karışabilme özelliğinden dolayı PVC diğer plastiklerden çok daha yaygın kullanım alanına sahiptir (Beşergil, 2008).

Üretimi: Vinil-klorid monomeri -14 °C'de kaynayan bir gazdır. Eski, yıllarda asetilen ile tuz asiti tepkimesinden elde edilen bu gaz için günümüzde asetilen yerine etilen kullanılmaktadır. Bu monomerden önce 1-2 dikloroetan elde edilir, daha sonra bu ürün pirolizle tuz asit gazı ve vinil klorid karışımına çevrilir. Karışımdan vinil klorid ayrılarak PVC polimerizasyonu için kullanılır. Formülü basitçe (3.3)'de verilen PVC süspansiyon, emülsiyon, kütle veya solüsyon polimerizasyonu sonucu elde edilebilmektedir. Bu üretim yöntemlerinden süspansiyon ve emülsiyon en çok kullanılan üretim prosesleridir (Kaya, 2005; Yaşar, 2001).

Özellikleri: PVC'nin yumuşak, rijit, opak ve saydam türleri vardır. Fiziksel dayanımı, elektriksel yalıtma özelliği iyidir. Bir çok kimyasalla karıştırılarak özellikleri iyileştirilen PVC, ayrıca kopolimerize olabilir. %5-40

oranında vinil asetatla kopolimerize edilerek özellikleri geliştirilebilir. Plastifyan katkısı PVC'yi yumuşatmaktadır. Alkoller, organik asitler ve alifatik hidrokarbonlar PVC'yi etkilemezler ve içindeki klor atomları sayesinde alev alması kendiliğinden önlenir (Kaya, 2005; Kıralp ve ark., 2006; Yaşar, 2001).



Kullanım alanları: Hemen her biçimlendirme sürecine uygun olan PVC, levha, film, boru ve profil olarak kolayca biçimlendirilebilir. Ancak enjeksiyon kalıplanmasında HCl gazı çıktığında kalıp malzemelerinin korozyona dayanıklı (paslanmaz) olması gerekmektedir. En çok kullanım alanı kablo sanayindedir, mükemmel elektrik yalıtımı sağlar ve kablolarda yalıtım için kullanılır. Ayrıca yüksek performansı ve sebebiyle otomobil sektöründe de sıkça kullanılır. Pencere profili, kanalizasyon ve su boruları, medikal ürünler, kan torbaları, yer kaplamaları, otomobil iç ve koltuk kaplamalarında PVC sıkça kullanılmaktadır (Kıralp ve ark., 2006).

3.2.4. Ömrünü tamamlamış lastikler (ÖTL)

Avrupa'da kauçuk ilk defa 18. yüzyılda ortaya çıkmış ve silgi, yapışkan ve hortum yapımında kullanılmıştır. Materyalin ekonomik olması geçtiğimiz yüzyıl ortalarında Charles Goodyear tarafından “vulkanizasyon”un keşfi ile olmuştur (Anonim 2013d).

Vulkanizasyon biçim alması ve geniş bir sıcaklık aralığında dayanıklılık göstermesi için ham kauçuğun kükürtle birleştirilmesi işlemidir. Araba lastiği ve mekanik materyaller gibi en yaygın kauçuklar maddeleri vulkanize olmadan kullanılamaz. Vulkanize olmamış kauçuklar genelde güçlü değildir, deformasyondan sonra eski biçimlerini alamazlar ve çok yapışkanlardır.

Genelde ve en basit şekilde bir ham kauçuk vulkanizasyondan sonra şu değişiklikleri gösterir:

- Yapışkanlıkta azalma,
- Çekme kuvvetinde artma,
- Çözücülerde çözünmede azalma,
- Soğukta akma ve plastiklikte azalma,
- Elastiklikte artma,
- Sıcaklık hassasiyetinde azalma (Yelkenci, 2008).

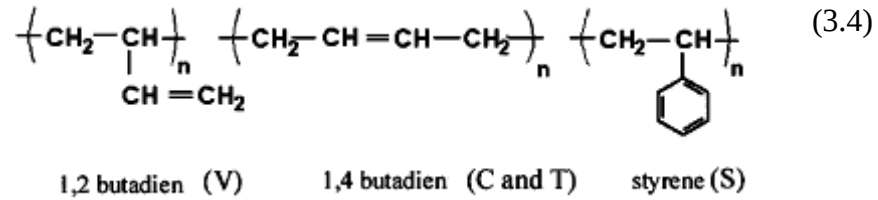
Vulkanizasyon ile otomobil tekerleklerini kapsayan ve birçok avantajı beraberinde getiren lastik üretimi mümkün olmuştur. Oto lastikleri önceleri dolgu, sonra da basınçlı hava içeren şekilde yapılmıştır ve genelde kauçuk yanında çelik tel, tekstil elyafı ve az miktarda kurum, yağ, reçine ve çinko oksit içermektedir (Anonim 2013d).

Lastikler araç altından söküldükten sonra ya kullanılmış lastik ya da ömrünü tamamlamış lastik olurlar. Lastiklerin dış derinliği belirli bir milimetreye (binek araç lastikleri için 1,6 mm) düştüğü zaman araç altında kullanımı tehlike arz etmekte olup, yasalar bu tür lastiklerle trafiğe çıkılmasına izin vermemektedir. Ömrünü tamamlamış lastikler, malzeme geri kazanımı veya enerji geri dönüşümü amacıyla değerlendirilirler. Bu tür lastikler her ne sebeple olur ise olsun kesinlikle vadi veya çukurlara gömülmemelidir (Anonim 2013e).

Dünya’da atık olarak ayrılan plastiklerin yaklaşık %75’ini araba, kamyon, otobüs ya da uçak gibi ulaşım ve taşıma araçlarının tekerlekleri oluşturmaktadır. Bu %75’lik dilimin %60’ı ise yolcu taşıyan otomotiv sektörüne aittir (Shulman 2011). Dünya genelinde 1980 yılında 38 milyon araç üretilirken, 2007 yılında yaklaşık 73 milyon araç üretilmiştir. Araç üretimindeki bu ivmelenme göz önüne alındığında yıllık atık lastik miktarında gün geçtikçe arttığını söylemek kaçınılmazdır (Vermeulen ve ark. 2011; Kanari ve ark. 2003).

Stiren-Bütadien kauçuğu (SBR)

Stiren-Bütadien kauçuğu, iyi aşınma direnci gösteren ve stiren ile bütadien karışımından oluşan bir kopolimerdir. Önemli miktarda lastik endüstrinde olmak üzere, otomotiv sektöründe, konveyör bantları, V kayışları, kablo ve elektrik endüstrisinde kullanılmaktadır. Araç lastiği yapımında ya doğrudan kullanılır ya da doğal kauçuk ile karıştırılarak kullanılır (Yelkenci, 2008; Anonim, 2013f). (3.4)'de stiren-bütadien blok kopolimerlerin makromoleküler yapısı görölmektedir (Munteanu ve ark., 2005).



SBR, üretimi en fazla yapılan sentetik kauçuktur. SBR kauçuklarının camsı geçiş sıcaklığı stiren oranına göre, -54 °C ile -64 °C arasında değişmektedir ve polaritesi düşük bir dien kauçuğudur, bu nedenle polar olmayan tüm dien kauçukları ile her oranda karıştırılabilir. SBR'nin sertliği, kopolimer zincirlerindeki stiren miktarına yakından bağlıdır. Kopolimerdeki stiren/bütadien oranı ayarlanarak farklı özelliklerde SBR hazırlanabilir. Stiren miktarı arttıkça polimerin sertliği artar, camsı geçiş sıcaklığı yükselir, çekme direnci iyileşir, aşınma direnci ise azalır. Özellikle araç lastiği yapımında SBR ile yapılan karışımlar önemli rol oynar, aşınma ve iç ısınma (heat build up) özelliklerini iyileştirir. SBR ve doğal kauçuğun vulkanizasyon sistemleri aynıdır. SBR, doğal kauçuğa göre daha yavaş vulkanize olduğundan, doğal kauçukla aynı derecede vulkanizasyon elde etmek için daha fazla hızlandırıcı ve daha az kükürt kullanmak gerekir (Yelkenci, 2008).

4. TERMOKİMYASAL DÖNÜŞÜM SÜREÇLERİ

Özellikle biyokütleye uygulanan güç/ısı, yakıt ve faydalı kimyasallar üretimi için farklı biyokimyasal ve termokimyasal yöntemler vardır. Termokimyasal yöntemler kendi aralarında yanma, gazlaştırma, sıvılaştırma ve piroliz olmak üzere dört grupta toplanabilir.

4.1. Yanma

Doğrudan yakma, yakıt ile oksidant arasındaki karmaşık reaksiyonlar sonucunda ısı ortaya çıkması ile gerçekleşmektedir. Dünya’da biyoenerji eldesinin %97’si biyokütlenin doğrudan yakılması ya da kömür ile birlikte yakılması ile sağlanmaktadır. Özellikle kırsal alanlarda, soba, fırın ve endüstride kazan, buhar türbini gibi ekipmanlarda doğrudan yakma metodundan faydalanılmaktadır (Demirbaş ve Bakış, 2005).

4.2. Gazlaştırma

Gazlaştırma, sentez gazı olarak adlandırılan CO ve H₂ içeren bir gaz karışımı eldesi için geliştirilmiş bir termokimyasal yöntemdir. Sentez gazı, ya çok az bir değişimle ya da doğrudan yanma proseslerinde kullanılabilir. Uygun bir gaz temizleme prosesi ile de içten yanmalı motorlarda, gaz türbinlerinde veya kombine ısı ve elektrik üretim sistemlerinde ikincil yakıt üretimlerinde kullanılabilir (Babu, 2006; Kaewluan ve ark., 2011; Raskin ve ark., 2001).

4.3. Sıvılaştırma

Sıvılaştırma prosesi düşük sıcaklık ve yüksek basınç ortamında gerçekleşmektedir. Basıncı arttırmak için gerekli olan yüksek maliyet, prostesten yüksek sıvı ürün elde edilmesine rağmen bu metodun kullanım alanını kısıtlamaktadır (Zhang, 2010).

4.4. Piroliz

Biyokütlenin hammaddesel olarak değerlendirilmesi için kullanılan yöntem olan piroliz, ısı etkisi ile organik kimyasal bağların kırılması prosesidir. Isıtma veya kısmi yanma olarak da tanımlanan piroliz, ikincil yakıtların ve kimyasal ürünlerin üretiminde kullanılır. Saklanması, depolanması zor ve pahalı olan biyokütle ve atıklar; taşınması, depolanması ve yakılması daha kolay olan sıvı ürünlere piroliz yoluyla dönüştürülebilirler (Varol, 2007).

Piroliz sonrası elde edilen ana ürünler sıvı ürün, katı ürün ve gaz ürün olarak sınıflandırılabilir. Bu ürünlerin verimleri piroliz prosesinin gerçekleştirildiği sıcaklık, parçacık boyutu, ısıtma hızı, alıkonma zamanı, katalizör, gaz ortamı, hammadde ve reaktör geometrisi gibi şartlara bağlıdır (Rotliwala ve Parikh, 2011).

Reaktör geometrisinin belirlenebilmesi için proses kinetiğinin iyi bilinmesi gerekmektedir. Proses kinetiğinin araştırıldığı çalışmalarda genellikle termogravimetrik analiz yöntemi kullanılmaktadır (Caballero ve ark., 1997; Garcia-Perez ve ark., 2001; Sorum ve ark., 2001). Bir biyokütlenin termogravimetrik eğrileri incelendiğinde iki belirgin pik ile karşılaşmaktadır, bunlardan ilki biyokütle yapısında bulunan hemiselülozun bozunmasına ait iken diğeri selülozun bozunmasına ait olan piktir. Biyokütlenin yapısındaki bir diğer önemli bileşen lignin ise çok geniş bir sıcaklık aralığında bozunur ve belirgin bir pik vermez bu sebeple ligninin bozunduğu bölge pasif piroliz bölgesi olarak adlandırılır (Aboulkas ve ark., 2009). Plastiklerden PP, AYPE, YYPE gibi polien zincirine sahip olanlar genellikle tek basamakta bozunurlar ve bu bölge termogramlarda belirgin ve şiddetli bir pik olarak gözlemlenebilir. Yapısında klor bulunduran PVC gibi plastiklerde öncelikle düşük sıcaklıklarda yapıdan HCl ayrılması ve ardından polien zincirinin bozunması gerçekleşir. Bu sebeple yapıda klor barındıran plastiklerin termal bozunması sırasında termogramlarda iki pik gözlemlenir (Aboulkas, 2007; Encinar, 2008).

5. BİRLİKTE PİROLİZ

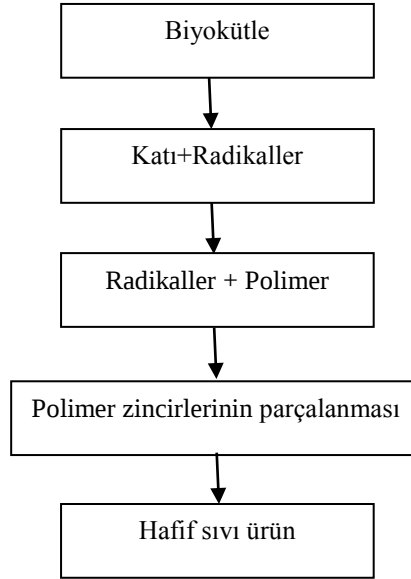
Biyokütlenin pirolizinden elde edilen biyoyakıtlar yüksek oranda su içermektedir ve bu sebeple de kararlılıkları düşüktür. Piroliz yöntemi ile üretilen biyoyakıtların iyileştirilmesi için farklı metodlar geliştirilmiştir. Bunlardan bir tanesi sıvı ürünün hidrojen varlığında kısmi olarak parçalanmasıdır (Rotliwala ve Praikh, 2011). Plastikler biyokütlelere göre yüksek hidrojen içeriğine sahiptir ve pirolizlerinden elde edilen yakıtların içerdiği su miktarı daha düşüktür. Bu durum göz önünde bulundurularak, plastik ve biyokütlenin birlikte pirolizi prosesi geliştirilmiştir. Plastikler, kendilerine göre daha az hidrojen içeren biyokütle ve kömür gibi doğal organik materyaller yanında hidrojen kaynağı olarak davranmaktadır (Brebu ve ark., 2010). Literatüre bakıldığında, birlikte piroliz prosesi sonucunda elde edilen sıvı ürün veriminin de arttığı görülmektedir (Taghiei ve ark., 1994; Palmer ve ark., 1995; Sinag ve ark., 2006).

Öte yandan, kütlece %47-51 karbon ve oldukça yüksek oksijen oranı olan kütlece %42-46 oksijen içeren biyokütlelerden elde edilen piroliz sıvısının oksijen içeriği de fazladır. Buna rağmen, atık plastik ve atık lastik gibi sentetik polimerlerden, yüksek karbon (kütlece ~%84) içeriğinin yanı sıra çok düşük (kütlece ~%1,5) oksijen içeriği ile piroliz sonucunda hidrokarbon açısından zengin yakıtlar üretilmektedir. Böylece, plastikler ve biyokütlenin birlikte pirolizi prosesi ile bozunma ürünlerinin özelliklerini doğrudan etkileyen besleme içindeki karbon, hidrojen ve oksijen miktarı dengelenmiş olmaktadır (Brebu ve ark., 2010).

Biyokütlenin termal kararlılığı, plastıklere göre daha düşüktür ve bozunmaya erken başlaması ile, plastiklerin yapısındaki sentetik makromoleküllerin radikal bozunmaya daha erken başlamasını desteklemektedir (Jakab ve ark., 2000). Marin ve ark. (2002), plastikler ile biyokütlenin birlikte piroliz mekanizması için aşağıdaki bulgulara ulaşmıştır.

Birlikte pirolizin ilk aşamasında 400 °C'den daha düşük sıcaklıklarda biyokütle örneği bozunmakta, birlikte piroliz çalışmalarında ise biyokütle bozunmaya daha erken başlamaktadır. Bu sıcaklıkta oluşan katı ürün,

biyokütlenin pirolizinden kaynaklanmakta, dehidrasyon, dehidrojenasyon ve polimerik reaksiyonlar aromatik karbonlu katıyı oluşturmaktadır.



Şekil 5.1. Birlikte pirolizin mekanizması (Önal, 2007)

Reaksiyon ortamında bulunan bu katı ürün, ortama radikal vermekte ve plastiklerin ısı parçalanması ile oluşan poliolefin yapılarını doyurarak sıvı ürün verimini arttırmaktadır. Birlikte pirolizden elde edilen sıvı ürün hafif sıvı ürünler (olefinler, parafinler, benzen, toluen, ve ksilen gibi bazı aromatikler) ve ağır sıvı ürünlerden (%80'den fazla yüksek molekül ağırlıklı olefinler, parafinler ile biyokütleden gelen polar bileşikler) oluşmaktadır (Önal, 2007).

Termal bozunma kinetiğinin araştırıldığı birlikte piroliz çalışmalarında içerisine pirinç kepeği eklenen yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) örneğinin bozunması için gerekli aktivasyon enerjisi 5 °C/dk ısıtma hızı için 234,99 kJ/mol değerinden 165,76 kJ/mol değerine düşmüştür (Rotliwala ve Parikh, 2011). Aboulkas ve ark. (2009) yaptıkları çalışmada YYPE, PP ve polistiren (PS) içerisine zeytin atığı karıştırmış ve termal bozunma için gerekli olan aktivasyon enerjisinin düştüğünü bulgulamışlardır.

Literatürde yapılan bu çalışmalar göz önüne alındığında, hem sıvı ürün verimini arttırması hem de aktivasyon enerjisini düşürmesi ile biyokütle ile plastik atıkların birlikte pirolizi prosesinin önemi ön plana çıkmaktadır.

6. TERMAL YÖNTEMLER

Termal analiz, maddeye kontrollü sıcaklık programı uygulandığında, maddenin ve/veya reaksiyon ürünlerinin fiziksel özelliklerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü teknik olarak tanımlanmaktadır (Mackenzie 1979). Bu konuda ölçülen özellik ve sıcaklık programları ile farklılaştırılabilen bir çok termal teknikten bahsedilebilir. Bu yöntemler polimer, ilaç, killer ve mineraller, metaller ve alaşımlar gibi çok çeşitli endüstri ürünlerinin hem kalite kontrol hem de araştırma çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Skoog ve Leary 1991).

6.1. Numune Hakkında Kimyasal Bilgi Veren Yöntemler

Numune hakkında fiziksel bilgidan ziyade kimyasal bilgi veren yöntemler termogravimetrik yöntem (TG), diferansiyel termal analiz (DTA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) olarak sıralanabilir (Skoog ve ark. 2007).

6.1.1. Termogravimetrik yöntem (TG)

Termogravimetrik analizde kontrol edilen bir atmosferdeki bir numunenin kütlesi, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak zamanla doğrusal olarak artan sıcaklığa karşı kaydedilir. Kütlenin veya kütle yüzdesinin zamana karşı çizilen grafiği termogram veya termal bozunma eğrisi olarak adlandırılır (Earnest 1984).

Termogravimetrik yöntemde sıcaklık değişiminin, analitin kütlesinde bir değişim oluşturması gerekmektedir. Bu yüzden termogravimetrik yöntemler büyük ölçüde bozunma ve yükseltgenme reaksiyonları ile buharlaşma, süblimleşme ve desorpsiyon gibi fiziksel işlemlerle sınırlandırılırlar (Skoog and Leary 1991).

Termogravimetri için kullanılan çağdaş ticari cihazlarda başlıca bulunan bileşenler: (1) duyarlı bir analitik terazi, (2) fırın, (3) inert ya da aktif gaz atmosferi temin etme sistemi, (4) cihaz kontrolü ve veri değerlendirilmesi için

mikro bilgisayar/mikro işlemci. Bunlara ilaveten deney sırasında gaz atmosferini değiştirebilmek için isteğe bağlı temin edilen başka bir gaz süpürme sistemi de bulunabilmektedir.

Kütlesi 1 mg'dan 100 g'a kadar değişen numunelerden kantitatif bilgi sağlayabilen çok sayıda termo-terazi tasarımı ticari olarak geliştirilmiştir. Numune tutucusu, fırının içerisine yerleştirmiş olmasına rağmen, terazinin diğer kısmı fırından ısısal olarak tamamen izole edilmiş halde bulunmaktadır. Termogravimetride kullanılan cihazların çoğunda sıcaklık aralığı oda sıcaklığından 1500 °C'ye kadar uzanır. Fırını ısıtma ve soğutma hızları, sıfırdan biraz daha büyük değerden 200°C/dk'ya kadar bir aralık içinde seçilebilir. Fırın ısısının teraziye aktarımından kaçınmak için fırın yalıtılır ve dışarıdan soğutulur.

Bir termogramda kaydedilen sıcaklık değerleri numunenin gerçek sıcaklığı ile ideal olarak özdeş değerlerdir. Sıcaklık, numunenin içine küçük bir termoçiftin doğrudan daldırılması ile ölçülebilir. Ancak bu yol termoçiftten dolayı numunenin katalitik bozunması, numunenin kirlenmesi ve hatalı tartımların elde edilmesi nedeniyle çok nadir olarak uygulanmaktadır. Bu problemler yüzünden kaydedilen sıcaklıklar, numune kabına mümkün olduğunca yakın bir yere yerleştirilen küçük bir termoçiftle ölçülür. Böylece ölçülen sıcaklıklar, numunenin gerçek sıcaklığından biraz küçük veya büyük olabilir. Modern terazilerde genellikle bilgisayar ile rutin bir sıcaklık kontrolü yapılır. Bu bilgisayar, termoçiftin potansiyel çıkışını hafızasındaki (ROM) potansiyel-sıcaklık çizelgesi ile otomatik olarak karşılaştırır. Mikrobilgisayar, termoçiftin sıcaklığı ile ROM'daki değer farkını alarak ısıtıcının potansiyelini ayarlar. Bu yöntem sayesinde seçilen sıcaklık programı ile numunenin sıcaklığı arasında mükemmel bir uyum elde edilebilmektedir (Skoog ve ark. 2007).

6.1.2. Diferansiyel termal analiz (DTA)

Diferansiyel termal analiz tekniği, numune ve referans madde arasındaki sıcaklık farkını, uygulanan sıcaklığın fonksiyonu olarak incelemektedir. Genelde, sıcaklık programı uygulanırken, numunenin sıcaklığı, T_s , zamanla doğrusal olarak artacak şekilde, numune ve referans maddesi ısıtılır. Numune ve referans madde

sıcaklığı, T_r , arasındaki fark ($\Delta T = T_r - T_s$) izlenerek numune sıcaklığına karşı grafiğe alınır ve DSC termogramı elde edilir (Skoog and Leary 1991).

Diferansiyel termal analiz doğal ve sentetik ürünlerin bileşimini ve termal özelliklerini tayin etmede yaygın olarak kullanılmaktadır (Mackenzie, 1979).

6.1.3. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetri, numune ve referansa ısı akışı arasındaki farkı, kontrollü bir sıcaklık programı uygulayarak sıcaklığın fonksiyonu olarak inceleyen termal yöntemdir. Diferansiyel taramalı kalorimetre ile diferansiyel termal analiz arasındaki temel fark, birincisinin enerji farklarının ölçüldüğü kalorimetrik bir yöntem olması, diğerinin ise sıcaklık farkı ölçümüne dayanmasıdır. Her iki yöntemde kullanılan sıcaklık programları birbirine benzerdir.

DSC verilerinin elde edilmesinde iki tip yöntem uygulanmaktadır. Güç dengeli DSC’de, numune ve referans maddeler ayrı ısıtıcılarla sıcaklıkları eşitleninceye kadar sıcaklıkları doğrusal olarak artırılır veya azaltılır. Isı akışlı DSC’de numuneye ve referans maddeye ısı akışı farkı, numune sıcaklığı doğrusal olarak artarken veya azalırken ölçülür. Her iki yöntemden aynı bilgiler elde edilmesine rağmen, her iki yöntem için kullanılan cihaz temelde birbirinden farklıdır (Skoog ve ark., 2007).

6.2. Termogravimetrik Yöntem ile Geliştirilen Kinetik Metodlar

Termogravimetrik analiz tekniği ısıl bozunma kinetiğinin araştırılması için en uygun yöntemlerden biridir (Pradhan, 2011).

Biyokütle ve selüloz dahil olmak üzere biyokütle bileşenlerinin bozunma kinetiği 1950-1970 yıllarında araştırılmaya başlanmıştır. Bu yıllarda çoğunlukla yavaş piroliz şartlarında kütle kaybı ölçümleri yapılmıştır. 1970-1980’li yıllar aralığında ise yeni kinetik modeller geliştirilmiştir. Bu modellerin çoğunda levoglükosan ve hidroksiasetaldehit elde edilen iki ana reaksiyon üzerinde

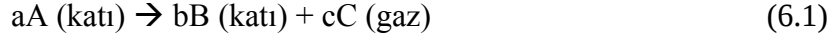
durulmuş ve en iyi koşulların bu iki bileşenin maksimum elde edildiği şartlar olduğu sonucuna varılmıştır. Fakat bu bileşenler birincil ürünler olmamakla birlikte, çoğu mekanizmada selülozun depolimerize olabilmesi için birincil reaksiyonlar gerçekleşmektedir. Bu konuyla ilgili en çok yayın 90'lı yıllarda basılmıştır. Bu periyotta önerilen kinetik modellerde parçacık boyutuna bağlı olarak ısı ve kütle transferi olayları da göz önünde bulundurulmuştur. 90'lı yıllarda hesaplanması zor olan kinetik parametreler için, çoğunlukla gerçek reaktörlerden daha farklı olan TGA deneylerinden (artan sıcaklıkta, az miktarda ve çok küçük çaplarda partikül boyutundaki örneklerle vs.) alınan sonuçlar kullanılmaktaydı. Ancak bu yöntemde de gerçek örnek sıcaklığının ölçülememesi konusunda zorluklar vardı (Narayan ve Antal, 1996). Bu zorlukların ortadan kaldırılabilmesi için yeni sistem cihazlarda ısı çiftin numuneye oldukça yakın bir yere yerleştirilmektedir. 2000'li yıllarda hızlı piroliz çalışmalarında da artış olmuştur. Bu proseslerin incelenebilmesi ve reaktör tasarımı yapılabilmesi için aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü (Arrhenius sabiti) olarak tanımlanan kinetik parametrelerin hesaplanması gerekmektedir.

Katı hal piroliz reaksiyonlarının kinetik parametreleri izotermal ya da dinamik şartlarda çalışılarak belirlenebilir. Bu parametrelerin izotermal şartlarda hesaplanması için farklı sıcaklıklarda ve izotermal şartlarda çok sayıda deney yapılması gerekmektedir. İzotermal metodun zorluklarından dolayı gün geçtikçe ona olan ilgi azalmaktadır. Dinamik metotta belirli bir ısıtma hızında, izotermal olmayan şartlarda çalışılmaktadır (White ve ark. 2011).

Literatürde kinetik parametrelerin hesaplanmasında farklı yazarların yaptığı ve Arrhenius (Açıkalın 2011), Coats-Redfern (Zhou ve ark. 2006), Kissinger (Blaine ve Kissinger 2012), Flynn-Wall-Ozawa (Aboulkas ve ark. 2010), Friedmann (Aboulkas ve ark. 2007), Criado (Aboulkas ve ark. 2010), Kissinger-Akahira-Sunose (Slopiecka ve ark. 2011) ve Horowitz-Metzger (Açıkalın 2011) gibi metotların kullanıldığı çalışmalar mevcuttur. Bu tez çalışmasında ise Arrhenius ve Coats-Redfern metotları kullanıldığından, bir sonraki bölümde bu denklemler tartışılmıştır.

6.2.1. Arrhenius metodu

İzotermal olmayan şartlarda bir katının ısı bozunumunda uçucu maddeler gaz halinde uzaklaşırken geriye aşağıdaki reaksiyonda belirtildiği gibi katının yapısına bağlı olarak bir miktar da katı kalır (Aboulkas ve ark. 2007).



Katı hal reaksiyon kinetiği (6.2)'de verildiği gibi ifade edilmektedir.

$$\frac{dx}{dt} = k(T)f(x) \quad (6.2)$$

Dönüşüm olarak tanımlanan x, (6.3)'de verilmiştir.

$$x = \frac{w_i - w_t}{w_i - w_f} \quad (6.3)$$

Burada,

w_i : örneğin başlangıçtaki kütlesi, mg

w_t : örneğin t anındaki kütlesi, mg

w_f : örneğin piroliz sonrasındaki kütlesi, mg

$k(T)$ fonksiyonu, Arrhenius hız denklemine göre sıcaklığa bağlı hız sabiti olan k olarak (6.4)'de tanımlanmıştır.

$$k(T) = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (6.4)$$

Burada,

E_a : aktivasyon enerjisi, kJ/mol

T: sıcaklık, K

R: gaz sabiti (8,314), J/mol.K

A: frekans faktörü (1/dk)

Katı hal reaksiyonları için $f(x)$, n. dereceden reaksiyonlar için (6.5)'de tanımlanmıştır (Słowiecka ve ark. 2011).

$$f(x) = (1 - x)^n \quad (6.5)$$

Sabit ısıtma hızı, β için (6.6) geliştirilebilir.

$$\beta = \frac{dx}{dT} = \frac{dx}{dt} \frac{dt}{dT} \quad (6.6)$$

dx/dT ifadesi izotermal olmayan reaksiyon hızı ifadesidir. (6.4)-(6.5)-(6.6), (6.2) içerisine yazılırsa (6.7) elde edilir.

$$\frac{dx}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-E_a/RT} (1 - x)^n \quad (6.7)$$

Arrhenius metodunda (6.7) lineerleştirilir ve yeniden düzenlenerek (6.8) elde edilir (Açıkalın, 2011).

$$\ln\left(\frac{dx}{dT}\right) - n\ln(1 - x) = \ln\left(\frac{A}{\beta}\right) - \frac{E_a}{RT} \quad (6.8)$$

Reaksiyonların birinci dereceden olduğu varsayılmış (Durak, 2007) ve $1/T$ 'ye karşılık $\ln\left(\frac{dx}{dT}\right) - n\ln(1 - x)$ değerleri grafiğe geçirilerek, aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü bu eğrinin eğimi ($-E_a/R$) ve kayma ($\ln(A/\beta)$) değerlerinden hesaplanmıştır.

6.2.2. Coats-Redfern metodu

Coats Redfern metodunda ise önceki bölümde bahsedilen Eşitlik (7)'nin yeniden düzenlenmesi ve integralinin alınması ile (6.9) elde edilir.

$$\frac{1 - (1 - x)^{1-n}}{1-n} = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{-E_a/RT} dT \quad (6.9)$$

$\int e^{-E_a/RT} dT$ ifadesinin tam integrali olmadığından, asimptotik seri olarak kabul edilerek (6.10) geliştirilir.

$$\frac{1-(1-x)^{1-n}}{1-n} = \frac{ART^2}{\beta E_a} \left[1 - \frac{2RT}{E_a} e^{-E_a/RT} \right] \quad (6.10)$$

Bu ifade logaritmik formda yazılırsa,

$$\ln \left[\frac{1-(1-x)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right] = \ln \left[\frac{AR}{\beta E_a} \left(1 - \frac{2RT}{E_a} \right) \right] - \frac{E_a}{RT} \quad (6.11)$$

$2RT/E_a \ll 1$ varsayımı yapılarak denklem sadeleştirilirse,

$$\ln \left[\frac{1-(1-x)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right] = \ln \left[\frac{AR}{\beta E_a} \right] - \frac{E_a}{RT} \quad (n \neq 1 \text{ için}) \quad (6.12)$$

$$\ln \left[-\frac{\ln(1-x)}{T^2} \right] = \ln \left[\frac{AR}{\beta E_a} \right] - \frac{E_a}{RT} \quad (n=1 \text{ için}) \quad (6.13)$$

Denklem (6.11)'de $\frac{1}{T}$ 'ye karşılık $\ln \left[\frac{1-(1-x)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right]$ değerleri ve (6.13)'de $\frac{1}{T}$ 'ye karşılık $\ln \left[-\frac{\ln(1-x)}{T^2} \right]$ değerleri grafiğe geçirilirse elde edilen doğrusal grafiklerin eğimi $-\frac{E_a}{R}$ 'yi ve kesim noktası (kayma) ise $\ln \left[\frac{AR}{\beta E_a} \right]$ değerini vermektedir. Bu değerlerden de aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü hesaplanabilir. Bu denklemlerdeki x ve T değerleri TG analizinden elde edilir. En iyi korelasyonu sağlayan reaksiyon derecesi için farklı n'ler denenerek en yüksek R^2 değeri elde edildiğinde en uygun reaksiyon derecesi bulunmuş olur (Sait ve ark. 2012).

7. LİTERATÜRDE YER ALAN TERMAL ANALİZ ÇALIŞMALARI

Zhou ve ark.ları (2006) tarafından, çam kerestesi talaşı ile polipropilen, alçak yoğunluklu polietilen ve yüksek yoğunluklu polietilen kullanılarak, plastik/biyokütle karışımlarının birlikte pirolitik davranışları termogravimetrik analiz yöntemi ile incelenmiştir. Yapılan deneylerde 30 mL/dk azot akışında oda sıcaklığından 650 °C'ye kadar 20 °C/dk'lık ısıtma hızı ile çıkılmış ve plastik örneklerin 438-521 °C, biyokütlenin ise 292-480 °C aralığında ısıl bozunmaya uğradıkları belirlenmiştir. Polipropilen, alçak yoğunluklu polietilen ve yüksek yoğunluklu polietilen benzer molekül yapısına sahip olduklarından bozunma sırasında aynı kimyasal bağların kırılmasından dolayı benzer termogramları vermişlerdir. Biyokütle içerisindeki kül ve sabit karbon miktarı daha çok olduğundan, toplam kütle kaybı plastiklerde daha fazla olduğu bulunmuştur. Birlikte piroliz çalışmalarında sinerjik etkinin ölçüsünü belirleyen, teorik ve deneysel kütle kayıpları arasındaki fark olarak tanımlanan Δw değerleri incelenmiştir. Δw değeri 420 °C'den daha düşük sıcaklıklarda $\pm\%4$ 'ten küçüktür, çünkü daha düşük sıcaklıklarda henüz plastik bozunmaya başlamamıştır ve bu bölgede plastik ile biyokütle birbirini etkilememektedir. Kinetik parametrelerin hesaplanması için integral metodun kullanıldığı bu çalışmada, çam kerestesi talaşının piroliz prosesini tanımlamak için birinci mertebeden tek reaksiyon, polipropilenin ve çam kerestesi talaşı-polipropilen karışımının piroliz prosesini tanımlamak için ise sırası ile iki ve üç tane birbirinden bağımsız birinci mertebeden reaksiyon belirtilmiştir. Biyokütle/plastik karışımlarında üç basamakta gerçekleşen piroliz prosesinde, farklı karışım oranlarında aktivasyon enerjileri 268-408 °C'de gerçekleşen birinci basamakta 107-128 kJ/mol, 408-484 °C'de gerçekleşen ikinci basamakta 164-249 kJ/mol ve 484-533 °C aralığında gerçekleşen üçüncü basamakta ise 426-498 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Slopiecka ve ark.larının (2011), kavak kerestesinin pirolizinin kinetik parametrelerinin hesaplanması için gerçekleştirdikleri TGA deneyleri azot atmosferinde kütle kaybı ölçülerek yapılmıştır. 298 K'den 973 K'e 2, 5, 10, 15 K/dk ısıtma hızları ile çıkılmış ve ısıl bozunma prosesinin nemin uzaklaşması, aktif piroliz ve pasif piroliz olmak üzere üç basamakta gerçekleştiği gözlenmiştir.

Nemin uzaklaşması 330-380 K'de gerçekleşirken, hemiselüloz ve selülozun bozunmasını içeren ve aktif piroliz bölgesi olarak adlandırılan bölge düşük ısıtma hızlarında 450-650 K, yüksek ısıtma hızlarında 740 K'de gerçekleşmektedir. Bu bölgede iki karakteristik pik gözlenmiştir. Aktif ve pasif piroliz bölgelerinin her ikisinde de bozulan lignin ise, karakteristik bir pik vermeden bozunmuştur. Isıtma hızının değiştirilmesi ile birinci bölgede farklı sonuçlar elde edilmemiştir, çünkü nemin biyokütleden uzaklaşması her analiz için aynı sıcaklık aralığında gerçekleşmiştir. TG termogramının maksimum noktası ile DTG termogramının maksimum noktası ise ısıtma hızı arttırıldıkça yüksek sıcaklıklara doğru kaymaktadır. Aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü Flynn-Wall-Ozawa (FWO), Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) ve Kissinger olmak üzere üç farklı metottan hesaplanmıştır. Kissinger metoduyla bu değerler sırası ile 153,92 kJ/mol ve $2,14 \times 10^{12} \text{ dk}^{-1}$ olarak hesaplanmışken, FWO ve KAS metodlarından ise aktivasyon enerjileri 158,58 ve 157,27 kJ/mol, frekans faktörleri ise $7,96 \times 10^{13}$ ve $1,69 \times 10^{13}$ olarak hesaplanmıştır (Slopiecka ve ark. 2011).

Sait ve ark. (2012), termogravimetrik analiz tekniğini kullanarak hurma ağacından atık biyokütle olarak elde ettikleri tohum, yaprak ve yaprak sapının piroliz ve yanma kinetiğini incelemişlerdir. Piroliz deneyleri 50 mL/dk azot akışında 20 °C/dk ısıtma hızı ile 25 °C'den 900 °C sıcaklığa çıkılarak gerçekleştirilmiştir. İlk kütle kaybı 25 °C - 115 °C arasında nem içeriğinin buharlaşması olarak gözlenmiş ve buradaki kayıp tohum ve yaprak için %5 iken yapsak sapı için %17 olarak belirlenmiştir. En yüksek kütle kaybı uçucu maddelerin yapıdan ayrılmasına bağlı olarak 200 °C'den sonra görülmüştür. Tohum için piroliz prosesi üç basamakta, yaprak ve yaprak sapı için ise iki basamakta gerçekleşmiştir. Arrhenius denkleminin geliştirilmesi ile uygulanan integral metoduna göre hesaplanan kinetik parametrelerden aktivasyon enerjisi tohum, yaprak ve yaprak sapı için sırası ile 20,24, 25,85 ve 12,03 kJ/mol, frekans faktörü ise yine sırası ile 1646, 3930 ve 413 s^{-1} olarak hesaplanmıştır.

Açıkalın'ın (2011), ceviz kabuğunun piroliz kinetiğinin incelediği çalışmada, 50 mL/dk azot akışında üç farklı ısıtma hızında (2, 10, 15 °C/dk) hammadde 800 °C'ye çıkarılmıştır. TG ve DTG eğrileri incelendiğinde üç belirgin bölge göze çarpmaktadır. Bunlardan birincisi 50 °C'de başlayıp 175-205 °C'de

son bulan suyun biyokütleden uzaklaştığı bölgedir ve kütlenin yaklaşık %3,3-4,4'ü bu sıcaklık aralığında kaybedilmektedir. Ceviz kabuğu diğer lignoselülozik maddeler gibi esasen hemiselüloz, selüloz ve ligninden oluşmaktadır. Hemiselüloz ve selülozun bozunması ikinci bölgede gözlenmektedir. Aktif piroliz bölgesi olarak adlandırılan bu bölge 190-380 °C sıcaklık aralığında gözlenmekte olup, burada kütle kaybı yaklaşık %56'dır. Üçüncü bölge ise 380 °C sıcaklıkta başlamakta ve 800 °C'ye kadar devam etmektedir. TG ve DTG eğrisinde kuyruklanma olarak gözlenen bu bölge pasif piroliz bölgesidir ve toplam kütle kaybının %19 olduğu bölgede kütle kaybı hızı oldukça yavaştır. Bu proseste literatürde yer alan farklı hammaddelerle yapılan çalışmalara göre daha düşük sıcaklıkta (380 °C) %60 piroliz dönüşümü (uçuculara bağlı olarak) elde edilmiştir. Bu dönüşüm değerinden, ceviz kabuğunun piroliz prosesi için dikkate değer bir potansiyel olduğu sonucuna varılabilir. Farklı ısıtma hızlarında Arrhenius, Coats-Redfern ve Horowitz-Metzger metotları ile aktif piroliz bölgesinde yapılan hesaplara göre, 2 °C/dk'dan 10 °C/dk ısıtma hızına geçilirken, ısıtma hızının artırılması aktivasyon enerjisi ve frekans faktörünü değerlerinin de artmasına sebep olmuştur. Isıtma hızının 15 °C/dk'ya çıkarılması ise bu değerlerde herhangi bir farka sebep olmamaktadır. Aktivasyon enerjisi, frekans faktörü (logaritmik) ve reaksiyon derecesi ise sırasıyla 45,6-78,4 kJ/mol, 2,57-6,24 dk⁻¹ ve 0,44-0,96 aralığında bulunmuştur.

Rotliwala ve Parikh'in (2011), pirinç kepeği/yüksek yoğunluklu polietilen karışımının piroliz kinetiğini inceledikleri ve bu hammaddelerin tek tek pirolizi ile kıyasladıkları çalışmada termogravimetrik analiz deneyleri azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Çevre sıcaklığından 900 °C'ye 5 °C/dk ve 20 °C/dk ısıtma hızlarında çıkılan deneylerde pirinç kepeğinin iki basamakta, yüksek yoğunluklu polietilenin ise tek basamakta bozunduğu gözlenmiştir. DTG eğrileri incelendiğinde ise, ısıtma hızı arttıkça en fazla kütle kaybı görünen pikin daha yüksek sıcaklıklara doğru kaydığı, örneğin yüksek yoğunluklu polietilenin 5 °C/dk ısıtma hızında 400-500 °C'de bozunurken, 20 °C/dk ısıtma hızında 418-520 °C'de bozunduğu görülmüştür. Birlikte piroliz çalışmalarında sinerjik etkinin büyüklüğü Δm olarak tanımlanan ve karışımın pirolizi sırasında deneysel kütle kaybı ile teorik hesaplanan kütle kaybı arasındaki fark hesaplanarak irdelenmiştir. Δm , 470

°C'den daha düşük sıcaklıklarda ± 11 'in altındadır, bu sıcaklığın altında pirinç kepeği ve yüksek yoğunluklu polietilen arasındaki etkileşim oldukça zayıftır.

Aboulkas ve ark. (2010), alçak yoğunluklu polietilen (AYPE), yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) ve polipropilen (PP)'i kullandıkları piroliz çalışmasında plastik örnekleri termogravimetrik analiz yöntemi ile azot atmosferinde dört farklı ısıtma hızında (2, 10, 20 ve 50 K/dk) 300 K'den 975 K'e kadar ısıtılmışlardır. Öncelikle sisteme azot gazı gönderilerek sistem içindeki hava, istenmeyen oksitlenmelere sebep olmaması için ortamdan uzaklaştırılmıştır. Sonrasında sisteme 60 mL/dk akış hızında stabil halde azot gazı gönderilmiştir. İzotermal olmayan şartlarda gerçekleştirilen bu deneyler sonucu elde edilen veriler ile bu plastiklerin bozunması için gerekli olan aktivasyon enerjileri 0,1-0,9 dönüşüm için tek basamakta gerçekleşmiş, Friedmann, KAS ve FWO metodları ile YYPE için 238-247 kJ/mol, AYPE için 215-221 kJ/mol ve PP için 179-188 kJ/mol aralığında hesaplanmıştır. Daha sonra reaksiyon modelinin belirlenebilmesi için, Coats-Redfern ve Criado metotları kullanılmıştır. AYPE ve YYPE için reaksiyon modeli 'küresel büzülme' modeli; PP için ise 'silindiriksel büzülme' modeli olarak belirlenmiştir.

Shuang-quan ve ark. (2009) atık su çamuru ve pirinç samanının birlikte pirolizi davranışını incelemek ve kinetik parametrelerini hesaplamak için termal analiz cihazında deneylerini gerçekleştirmiştir. Yüksek saflıkta azot gazı 100 mL/dk akış hızı ile sisteme gönderilmiş ve örnekler çevre sıcaklığından 900 °C'ye 10 °C/dk ısıtma hızı ile ısıtılmıştır. Birlikte piroliz çalışmalarında pirinç samanı atık su çamuru içerisine kütlece %30, %40 ve %50 oranında karıştırılmıştır. Pirinç samanının karışımdaki uçucu maddelerin ayrılması için, sisteme pozitif yönde etki ettiği sonucu, pirinç samanı oranı arttıkça bozunmaya başlama sıcaklığının düşmesinden çıkarılmıştır. Ayrıca yine pirinç samanı oranı arttıkça, kütle kayıp hızı da artmaktadır. Kinetik analizlerin Arrhenius yasası ve Hancock empirik denklemine göre yapıldığı bu çalışmada, karışım oranına göre hesaplanan aktivasyon enerjileri 19,66 kJ/mol 59,93 kJ/mol değerleri arasında bulunmuştur reaksiyon derecesi ise 1 olarak belirlenmiştir. Teorik ve deneysel değerlerin karşılaştırılması ile atık su çamuru ile pirinç samanı arasında sinerjik etkinin olduğu sonucuna varılmıştır.

Lignoselülozik biyokütle olarak portakal atıklarını seçtikleri çalışmada, Lopez-Valezquez ve ark. (2013) örnekleri öncelikle oda sıcaklığında 8 gün kurutmuştur, ardından 110 °C'lik fırında 24 saat bekletilen örneğin nem içeriği %7'nin altına düşmüş ve parçacık boyutu 1 mm'nin altına düşürmek amacıyla öğütülmüştür. Termal bozunma deneylerinde örnek kütlesi ~5 mg olarak alınmış, oda sıcaklığından 900 °C'ye 10 °C/dk ısıtma hızı ile azot atmosferinde ısıtılmıştır. Termal bozunma üç aşamada gerçekleşmiştir: nemin uzaklaşması ($T < 120$ °C), lignoselülozik maddelerin bozunması ve ligninin bozunması ($T > 450$ °C). Uçucu bileşenler 50 °C'den 600 °C'ye kadar gözlenmiş ve TGA-FTIR çalışmalarından H₂O, CO₂, CO ve organik bileşenler olarak karboksilik asit, aldehitler ve ketonlar, alkanlar, eterler, alkoller, fenolik bileşenler ve alifatik/doymamış aromatik bileşenlerin yapıdan ayrıldığı gözlenmiştir. Kinetik parametre hesaplamaları 5, 10 ve 15 °C/dk ısıtma hızları için Friedmann ve KAS metodları ile gerçekleştirilmiş ve hemiselülozun bozunması için gerekli aktivasyon enerjisi ~117 kJ/mol; selülozun bozunması için gerekli aktivasyon enerjisi ~250 kJ/mol ve ligninin bozunması için gerekli aktivasyon enerjisi ise ~260 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Aboulkas ve ark (2007), PP'nin Morocco bitümlü şisti ile birlikte pirolizinin kinetiğini araştırmak için yaptıkları çalışmada 0,1-0,2 mm partikül boyutuna sahip 20-25 mg örneği oda sıcaklığından 1200 °C'ye kadar 2, 10, 20 ve 50 K/dk ısıtma hızlarında ısıtmışlardır. Sisteme beslenen azot gazının akış hızı 60 mL/dk'dır. Bozunma eğrileri incelendiğinde, bozunma davranışının ısıtma hızına bağlı olduğu belirlenmiştir. PP ve bitümlü şistin tek tek pirolizleri ve birlikte pirolizlerine ait termogramlar incelendiğinde ise; PP'nin bitümlü şistin bozunmasında katalizör görevi gördüğü sonucuna varılmıştır. Friedmann metodu ile yapılan hesaplamalarda, aktivasyon enerjisi PP için 207 kJ/mol, bitümlü şist için 57 kJ/mol ve karışım için 174 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Aboulkas ve ark. (2009), zeytin atığı ve plastik karışımlarının izotermal olmayan şartlarda termogravimetrik analizini gerçekleştirdikleri çalışmada, YYPE, AYPE, PP ve polistiren (PS) olmak üzere dört farklı plastik kullanılmışlardır. Birlikte piroliz çalışmalarında kütlece 1:1 oranında karıştırılan plastik ve biyokütlenin homojenize olması için 30 dk boyunca karıştırılmıştır. Hazırlanan örneklerden yaklaşık 20 mg alınarak dört farklı ısıtma hızında (2, 10,

20 ve 50 K/dk) 300 K'den 1273 K sıcaklığa kadar ısıtılmıştır. Sisteme beslenen azot gazının hızı ise 60 ml/dk olarak ayarlanmıştır. Termogravimetrik analiz cihazından alınan verilere göre, zeytin atığı-plastik karışımlarının üç aşamada bozunduğu belirlenmiştir. İlk iki bölge zeytin atığının bozunmasından kaynaklıdır ve üçüncü bölge ise plastiklerin bozunma aralığına denk gelmektedir. Zeytin atığı-plastiklerin termal bozunması sırasındaki sinerjik etkinin büyüklüğü ise deneysel veriler ile teorik verilerin karşılaştırılması ile belirlenmiştir. Her bir bileşenin karışım içerisindeki en yüksek bozunma sıcaklığı, bireysel bozunmanın gerçekleştirildiği deneylerden elde edilen en yüksek bozunma sıcaklığından daha yüksektir. Bu deneysel sonuçlar, sinerjik etkinin önemli ölçüde yüksek sıcaklık bölgelerinde olduğunu göstermektedir. FWO metodunun Doyle yaklaştırması ile çözümlenerek kullanıldığı aktivasyon enerjisi hesaplamalarında, zeytin atığı-plastik karışımlarının üç aşamalı piroliz prosesinin 1. bölgesinde 155-165 kJ/mol, 2. bölgesinde 205-212 kJ/mol ve 3. bölgesinde 172-221 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bu değerler bileşenlerin bireysel bozunma sonuçları ile kıyaslandığında, ilk iki bölge için aktivasyon enerjisinin daha düşük olduğu görülmektedir. Ancak üçüncü bölgede aktivasyon enerjilerinde kayda değer bir değişim gözlenmemiştir. Bu durum zeytin atığının bozunması sırasında ortaya çıkan bileşenlerin plastiklerin bozunma davranışını etkilemesi ile açıklanabilir (Aboulkas, 2009).

8. DENEYSEL YÖNTEM

Bu tez kapsamında ceviz kabukları, polipropilen (PP), alçak yoğunluklu polietilen (AYPE), polivinilklorür (PVC) ve ömrünü tamamlamış lastik atıkları (ÖTL) ile bu atık karışımlarının ısıl bozunma kinetiğinin termogravimetri yöntemi ile belirlenmesi amaçlanmıştır.

8.1. Hammaddeye Uygulanan Analizler

Kullanılan hammaddelerden ceviz kabuğuna bazı analizler (boyut küçültme ve elek, yığın yoğunluk, nem, kül, uçucu madde, holoselüloz, yağ, ekstraktif miktar, hemiselüloz, lignin) uygulanmıştır. Ardından tüm hammaddelere içerdikleri karbon, hidrojen, azot ve oksijen miktarlarını belirlemek amacıyla, elementel analizleri gerçekleştirilmiştir ve hammaddelerin içerdikleri fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla da, FT-IR spektrumları alınmıştır.

8.1.1 Boyut küçültme ve elek analizi

Ceviz kabuğunun parçacık boyutu Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Kimya ve Süreç Mühendisliği Bölümü Temel işlemler Laboratuvarı'nda bulunan Armfield FT-7A tip öğütücü ile küçültülerek, eleme yöntemi ile yedi farklı parçacık boyutu elde edilmiş ve ortalama parçacık boyutu belirlenmiştir.

8.1.2.Yığın yoğunluk tayini

Her bir hammaddenin elenmemiş örneğinden boyutları ve kütlesi bilinen küp şeklindeki bir kutuya sıkıştırılmadan koyulmuş ve örnekle dolu kutu tartılmıştır. Örneklerin yığın yoğunlukları (8.1)'den hesaplanmıştır (ASTM E 873-82).

$$Yığın\ yoğunluğu = \frac{g_2 - g_1}{V} \quad (8.1)$$

Eşitlikte;

g_1 : Boş kutunun ağırlığı, (g)

g_2 : Kutu ve örneğin toplam ağırlığı, (g)

V: Kutunun hacmi, (cm³)

8.1.3. Nem miktar tayini

Hammaddelerin nem miktar tayini $\pm 0,001$ g. duyarlılıkla tartılan 2 g. örneğin Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Kimya ve Süreç Mühendisliği Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Sartorius marka MA 150 model nem tayin cihazına yerleştirilmesi ile gerçekleştirilmiştir.

8.1.4. Kül miktar tayini

600°C'deki fırında sabit tartıma getirilmiş ve desikatörde soğutulmuş kapaklı krozeye $\pm 0,001$ g. duyarlılıkla 2 g. ceviz kabuğu koyulmuş ve kapağı kapalı halde tartılmıştır. Daha sonra kroze sıcaklığı 100-105°C'ye ayarlanmış etüvde iki tartım arası fark 0,1 mg olana kadar kurutulmuştur. İçinde hammadde bulunan kroze ağırlığından, kroze ve kapak ağırlığı çıkarılarak etüvden alınan kuru örnek ağırlığı bulunmuştur (g_2). Kroze içindeki kuru örnek, krozenin kapağı açık olarak tüm karbon giderilinceye kadar ısıtma işleminin yavaşça gerçekleştirildiği fırında 580-600°C sıcaklıkta yakılmıştır. Yakma işleminden sonra krozenin kapağı kapatılmış ve desikatörde soğutulularak tartım alınmıştır. Bu işleme yarım saat ara ile iki tartım arasındaki fark 0,2 mg olana kadar devam edilmiştir. Örnekteki kül miktarı (8.2)'den ağırlık yüzdesi olarak hesaplanmıştır (ASTM D 1102-84).

$$K\ddot{u}l (\%) = \left(\frac{g_1}{g_2} \right) \times 100 \quad (8.2)$$

Eşitlikte;

g_1 : Fırından alınan kül ağırlığı, (g)

g_2 : Etüvden alınan kuru örneğin ağırlığı, (g)

8.1.5. Uçucu madde miktar tayini

Sabit tartıma getirilmiş kapaklı kroze içerisine, havada kurutulmuş ceviz kabuğu örneğinden $\pm 0,1$ mg duyarlılıkla 1 g. tartılmış ve krozenin kapağı kapatılarak $950 \pm 20^\circ\text{C}$ sıcaklıktaki fırına örneğin yanmamasına dikkat edilerek yerleştirilmiştir. Kroze fırında 7 dakika bekletilip, fırından çıkarıldıktan sonra desikatörde soğutulup tartılmıştır. Örnekteki uçucu madde miktarı (8.3)'den ağırlık yüzdesi olarak hesaplanmıştır (ASTM E 897-82).

$$Uçucu\ Madde\ (\%) = \left[\left(\frac{g_1 - g_2}{g_1} \right) - M \right] \times 100 \quad (8.3)$$

Eşitlikte;

g_1 : Kullanılan örnek ağırlığı, (g)

g_2 : Örneğin ısıtmadan sonraki ağırlığı, (g)

M: Örneğin nem yüzdesi

8.1.6. Holoselüloz miktar tayini

Öğütülmüş ceviz kabuğu örneğinden $\pm 0,001$ g duyarlılıkla 3 g. tartılmış ve 200 mL'lik 0,255 N H_2SO_4 çözeltisi ile kaynatılmıştır. Süzülen örnek saf su ile yıkanmış ve 200 mL'lik 0,313 N NaOH çözeltisi ile tekrar kaynatılarak süzülmüştür. Örnek saf su ile yıkanıp, 25 mL 0,255 N H_2SO_4 çözeltisi ile yıkanmış ve etanol ile susuzlaştırılmıştır. Süzgeç kağıdında kalan örnek sabit tartıma getirilmiş kapsüle alınarak önce $103 \pm 2^\circ\text{C}$ sıcaklıktaki etüvde iki tartım arasındaki fark 0,001 g olana kadar kurutulmuş, ardından $550 \pm 15^\circ\text{C}$ sıcaklıktaki fırına alınmıştır. Kapsül sabit tartıma gelene kadar yakma işlemine devam edilmiş ve holoselüloz miktarı (8.4)'ten ağırlıkça yüzde olarak hesaplanmıştır (TS 4431).

$$Holoselüloz\ miktarı\ (\%) = \left[\frac{(g_1 - g_2)}{g_o} \right] \times 100 \quad (8.4)$$

Eşitlikte;

g_0 : Örnek ağırlığı, (g)

g_1 : Kurutma işleminden sonra kapsül ve külün toplam ağırlığı, (g)

g_2 : Yakma işleminden sonra kapsül ve külün toplam ağırlığı, (g)

8.1.7. Yağ miktar tayini

Öğütülmüş ceviz kabuğu örneğinden 10 g. tartılarak kartuş ile ekstraktör içerisine yerleştirilmiş ve balona yeterli miktarda n-hekzan çözücüsü koyulmuştur. 4 saatlik ekstraksiyon işlemi sonunda çözücü ve yağ karışımı balondan alınarak çözücüsü döner buharlaştırıcı yardımı ile uzaklaştırılmıştır. Örnekteki yağ miktarı (8.5)'den ağırlıkça yüzde olarak hesaplanmıştır (TS 769).

$$Yağ\ miktarı\ (\%) = \frac{m_1}{m_o} \times 100 \quad (8.5)$$

Eşitlikte;

m_1 : Çözücüden uzaklaştırılmış yağ miktarı, (g)

m_2 : Örneğin başlangıçtaki ağırlığı, (g)

8.1.8. Ekstraktif miktar tayini

Nem içeriği önceden belirlenmiş olan G_0 gram ceviz kabuğu örneği benzen:etanol (hacimce 2:1) karışımı ile sabit sıcaklıkta 3 saat boyunca özütlenmiştir. Özütlenmiş katı öncelikle açık havada kurutulmuş, ardından 105-110°C sıcaklığında bir etüvde sabit tartıma (G_1) gelinceye kadar bekletilmiştir. Ekstraktiflerin miktarı (8.6)'dan ağırlıkça yüzde olarak hesaplanmıştır (Li ve ark. 2004).

$$W_1(\%) = \frac{G_0 - G_1}{G_0} \times 100 \quad (8.6)$$

8.1.9. Hemiselüloz miktar tayini

Ekstraktifleri belirlenmiş G_1 gram örnek balona koyularak içerisine 150 mL NaOH çözeltisi (20g/L) ilave edilmiş ve geri soğutucu altında 3,5 saat boyunca ısıtılmıştır. Balondan alınan katı, içerisinde hiç Na^+ iyonu kalmayıncaya kadar saf su ile yıkanmış ve kurutulduktan sonra 105-110°C sıcaklığında bir etüvde sabit tartıma (G_2) gelinceye kadar bekletilmiştir. Hemiselüloz miktarı (8.7)'den ağırlıkça yüzde olarak hesaplanmıştır (Li ve ark. 2004).

$$W_2(\%) = \frac{G_1 - G_2}{G_o} \times 100 \quad (8.7)$$

8.1.10. Lignin miktar tayini

Ağırlığı sabit tartıma getirilmiş bir behere nem oranı ve ekstraktifleri belirlenmiş örnekten 1 gram (G_3) koyulmuştur. Örnek içerisine %72'lik 30 mL H_2SO_4 çözeltisi ilave edilip, 8-15°C'de 24 saat bekletilmiştir. Sonrasında 300 mL saf su ilave edilip geri soğutucu altında 1 saat süreyle kaynatılmıştır. Soğutulduktan sonra süzülen örnek, sülfat iyonu kalmayıncaya kadar saf su ile yıkanmış, önce açık havada kurutulduktan sonra sabit tartıma gelene kadar 105-110°C sıcaklığına ayarlanmış etüvde bekletilmiştir. Oda sıcaklığına kadar desikatörde bekletilip, hassas terazide tartılan örnekteki (G_4) lignin miktarı ağırlıkça yüzde olarak (8.8)'den hesaplanmıştır (Li ve ark. 2004).

$$W_3(\%) = \frac{G_4 \times (1 - W_1)}{G_3} \times 100 \quad (8.8)$$

8.1.11. Elementel analiz

Hammaddelerin azot, karbon, hidrojen ve oksijen içeriğini belirlemek amacıyla Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan LECO marka CHN/S 628 model cihazda elementel analizleri gerçekleştirilmiştir.

Hammaddelerin ısııl değerleri (8.9)'da verilen Dulong Formülü kullanılarak hesaplanmıştır (Harker ve Backhurst 1981).

$$Q_{GVC} = 338,2C + 1442,8 \left(H - \frac{O}{8} \right) + 94,2S \quad (\text{kJ/kg}) \quad (8.9)$$

Eşitlikte; C, H ve O sırasıyla karbon, hidrojen ve oksijenin kütle kesridir.

8.1.12. Fourier transform infrared spektroskopisi (FT-IR)

Hammaddelerin içerdiği fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Perkin Elmer Spektrum 100 cihazında ATR tekniği ile FT-IR spektrumları alınmıştır.

8.1.13. Taramalı elektron mikroskobu-enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (SEM-EDX)

PVC'nin içerdiği klor miktar tayini, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda Bulunan ZEISS marka SUPRA 40V model SEM-EDX cihazında 5kV elektron yükü altında belirlenmiştir.

8.1.14. Termogravimetrik analizler

Hammaddelerin termal bozunmalarının incelenmesi amacıyla Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümünde bulunan SETARAM LABSYS evo marka termogravimetrik analiz (TGA) cihazı kullanılmıştır. Hassas terazi ile tartımı alınan örnek cihaz krozesine yerleştirilmiş ve 20 mL/dk azot akış hızında, ortam sıcaklığından 1000 °C'ye kadar 5, 10, 15 ve 20 °C/dk ısıtma hızlarında ısıtılmıştır. Elde edilen TG ve DTG verilerinden hammaddelerin ısııl bozunum davranışları incelenmiş ve farklı hesaplama yöntemleri kullanılarak reaksiyonların aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

9. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Bu bölümde Ceviz kabuğu, ÖTL, PVC, PP, AYPE ve ceviz kabuğu ile her bir atık plastiğin 1:2; 1:1; 2:1 oranında karıştırılması ile yapılan deneysel çalışmaların sonuçları verilmiştir.

9.1. Ceviz Kabuğuna Uygulanan Analiz Sonuçları

Ceviz kabuğunun ön analizleri yapıldıktan sonra elementel analiz ile ısı değeri ve molar gösterimi hesaplanmış, Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi (FT-IR) spektrumları ile fonksiyonel grupları ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yüzey morfolojisi belirlenmiştir. Termogravimetrik yöntemle, kinetik parametreleri hesaplanmıştır.

9.1.1. Ceviz kabuklarının hammadde özellikleri

Termal bozunma davranışı incelenecek olan ceviz kabuğu Bilecik yöresinden evsel atıklardan temin edilmiş, öğütülmüş ve yedi farklı parçacık boyutu ($D_p < 0,212$; $0,212 < D_p < 0,425$; $0,425 < D_p < 0,625$; $0,625 < D_p < 0,800$; $0,800 < D_p < 1,25$; $1,25 < D_p < 1,8$; $1,8 < D_p$) elde edilmek üzere elenmiştir. Elekler üzerinde kalan miktarlar ile hesaplanan kütle fraksiyonlarından ceviz kabuğunun ortalama parçacık boyutu 1,092 mm olarak hesaplanmıştır. Ortalama parçacık boyutunda çalışılarak yapılan hesaplamalar ile ceviz kabuğunun yığın yoğunluğu $0,498 \text{ g/cm}^3$ olarak hesaplanmıştır. Hammaddeye uygulanan ön analiz sonuçları Çizelge 9.1’de verilmiştir.

Ceviz kabuğunun içerdiği holoselüloz, yağ, lignin, ekstraktif madde ve hemiselüloz miktarı ağırlıkça yüzde olarak Çizelge 9.2’de verilmiştir. Çizelge 9.2’de görüldüğü gibi ceviz kabuğunun ağırlıkça %46,13’ü holoselülozdan oluşmaktadır. Holoselüloz miktarı biyokütle içerisindeki hemiselüloz ve selülozun toplamını vermektedir (Uzun, 2005). Holoselüloz miktarından, hemiselüloz miktarı çıkarılarak ceviz kabuğunun içerdiği selüloz miktarı ağırlıkça %25,02 olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 9.1. Ceviz kabuğunun ön analiz sonuçları

Analiz	Yöntem	Ağırlık (%)
Nem	Nem tayin cihazı ile	8,06
Kül	ASTM D 1102-84	0,33
Uçucu Madde	ASTM E 897-82	76,38
Sabit Karbon	Hesaplama*	15,21

*Sabit Karbon= 100-(Nem+Kül+Uçucu Madde)

Çizelge 9.2 Ceviz kabuğunun diğer özellikleri

Bileşen	Yöntem	Ağırlık (%)
Holoselüloz	TS 4431	46,13
Yağ	TS 769	3,29
Lignin	Li ve ark.	48,11
Ekstraktif Madde	Li ve ark.	3,78
Hemiselüloz	Li ve ark.	22,18
Selüloz	Hesaplama*	23,95

*(Holoselüloz miktarı= selüloz miktarı + hemiselüloz miktarı)

9.1.2. Ceviz kabuğunun elementel analizi ve ısı değeri

Ceviz kabuğuna uygulanan elementel analiz sonuçları Çizelge 9.3’de verilmiştir. Hammaddenin karbon içeriği %47,50 iken, hidrojen içeriği %6,39 ve oksijen içeriği ise %47,65 olarak bulunmuştur. Elementel analiz sonuçları ve Dulong formülü kullanılarak, ceviz kabuğunun sahip olduğu ısı değeri ise 16,69 MJ/kg olarak bulunmuştur.

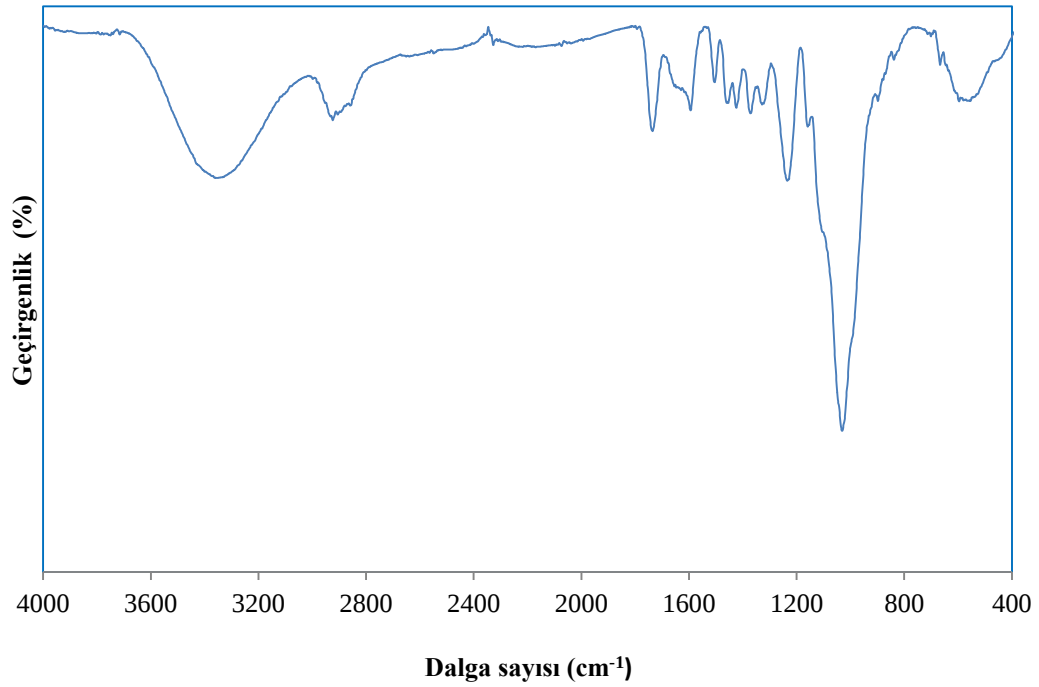
Çizelge 9.3. Ceviz kabuğunun elementel analiz sonuçları (Alındığı gibi)

Bileşen	C	H	N	O*	H/C	O/C	Molar Gösterim
Ceviz kabuğu	47,50	6,39	0,46	47,65	1,61	0,75	CH _{1,61} N _{0,008} O _{0,75}

*Farktan

9.1.3. Ceviz kabuğunun FT-IR spektrumu

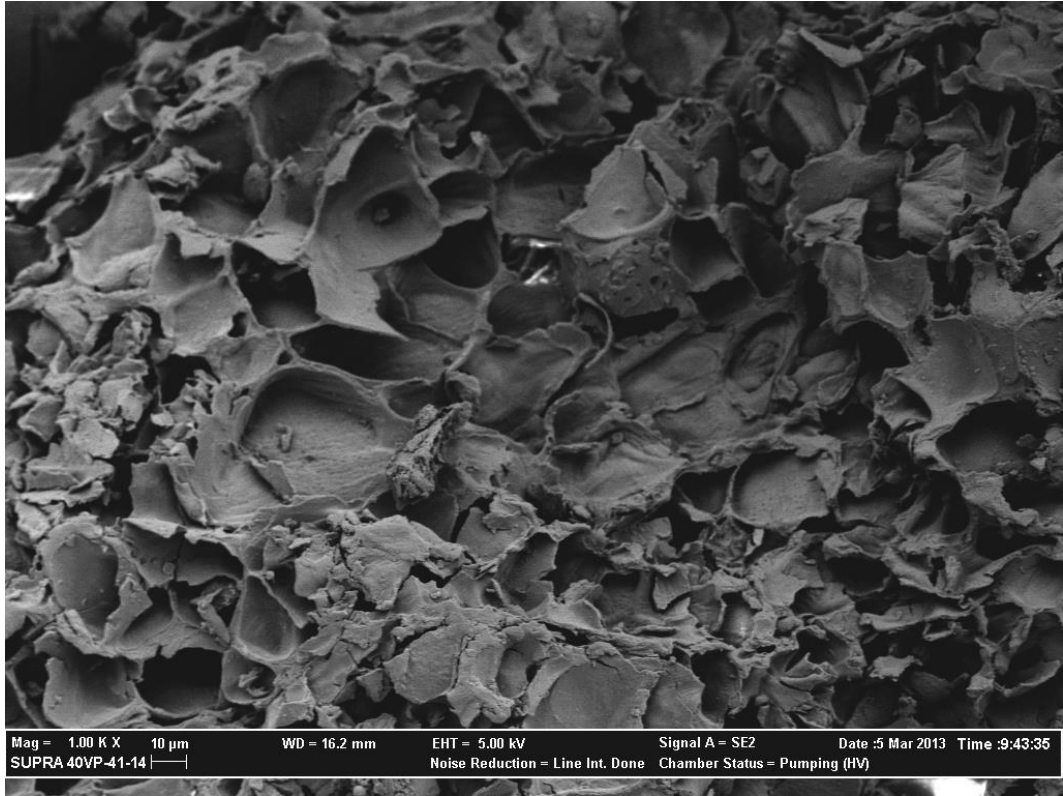
Ceviz kabuğunun farklı fonksiyonel gruplara sahip olduğunu gösteren FT-IR spektrumu Şekil 9.1’de verilmiştir. 3356 cm^{-1} civarında gözlenen geniş pik hidroksil grubunu ya da absorplanmış suyu ifade etmektedir. 2924-2856 cm^{-1} de yer alan bölge metil ve metilen gruplarında yer alan C-H gerilme titreşimlerine aittir. Karbonil grupları (C=O), 1742 cm^{-1} bölgesinde yer almaktadır. 1241 cm^{-1} bölgesinde ve 1036 cm^{-1} bölgesinde görülen en şiddetli pik alkol, fenol, eter ve ester gruplarına ait C-O gerilme titreşimine aittir. Benzen türevlerindeki C-H bağının düzlem dışı eğilme titreşimi 894-841 cm^{-1} de yer almaktadır. Sonuç olarak, FTIR spektrumundan ceviz kabuğunun karbonil grupları, eterler, esterler, alkoller ve fenol grupları içerisinde oksijen gruplarına sahip olduğu belirlenmiştir.



Şekil 9.1. Ceviz kabuğunun FT-IR spektrumu

9.1.4. Ceviz kabuğunun SEM görüntüsü

Öğütülmüş ceviz kabuklarının taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile alınan görüntüsü Şekil 9.2’de verilmiştir. 5 kV voltaj altında, 1000x büyütme ile alınan görüntüden, biyokütlenin kompleks ve çok tabakalı lifli lignoselülozik yapıda olduğu açıkça görülmektedir.



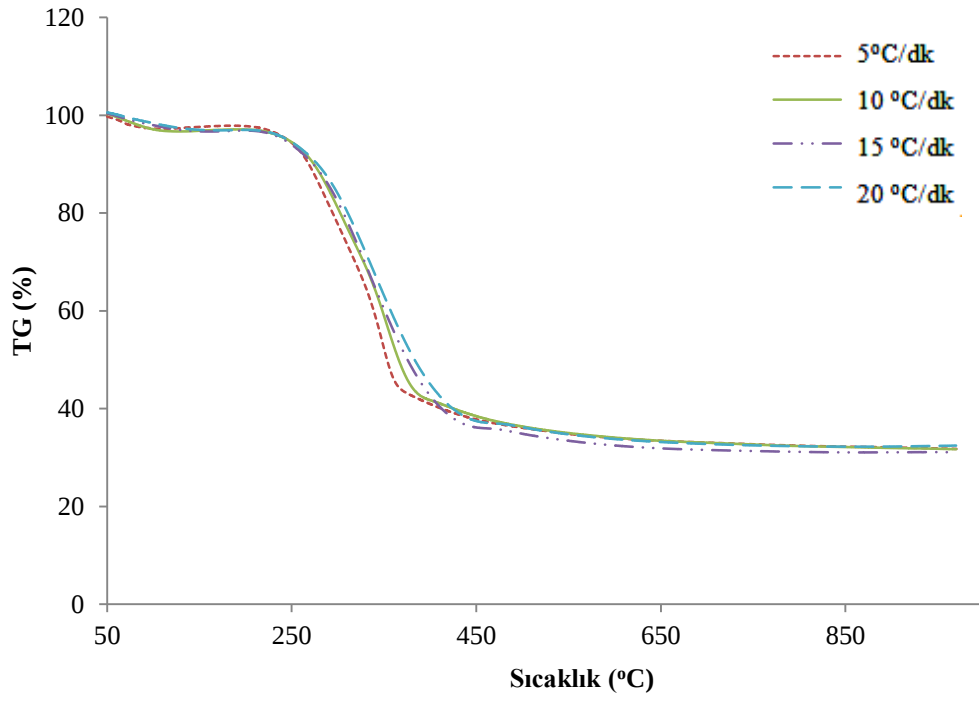
Şekil 9.2. Ceviz kabuğunun SEM görüntüsü

9.1.5. Ceviz kabuğunun termogravimetrik analizi

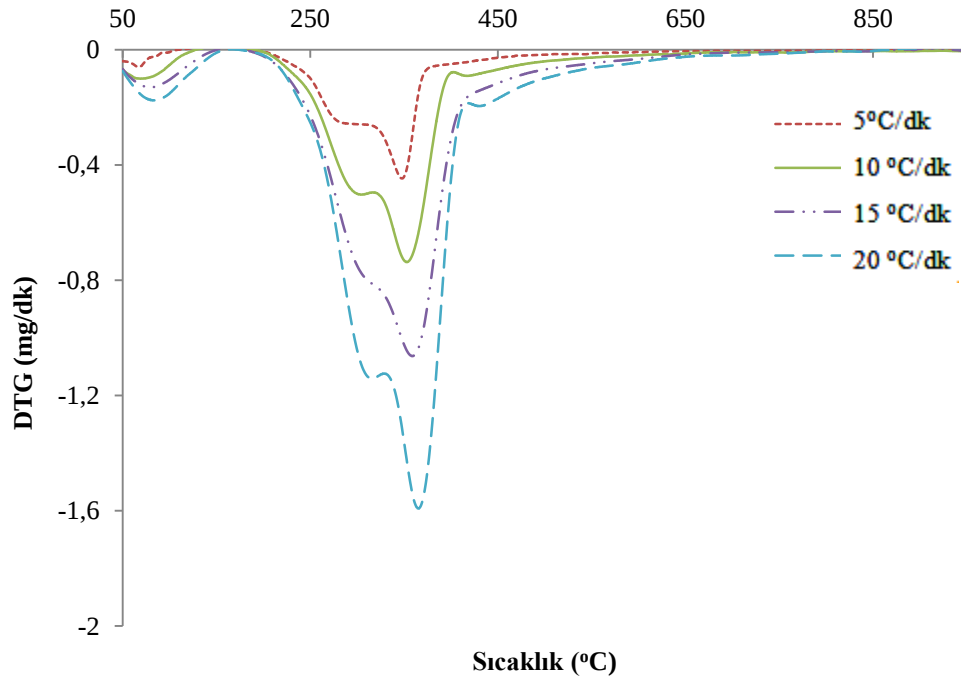
Kabul edilen genel görüşe göre, biyokütle pirolizi üç aşamada gerçekleşmektedir. Önce düşük sıcaklıklarda (<150°C) katı biyokütle örneği üzerinde bulunan serbest nem buharlaşmakta, ardından kararlı olmayan bileşenlerin bozunması ve son olarak da ısıya dayanıklı bileşenlerin yapıdan uzaklaşması gerçekleşmektedir.

Ceviz kabuğunun farklı ısıtma hızlarındaki, TG ve DTG eğrileri sıcaklığa bağlı olarak Şekil 9.3 ve Şekil 9.4’de verilmiştir. TG eğrisine bakılarak ağırlık kaybının üç bölgede gerçekleştiği gözlenmektedir. Birinci bölge 50 °C’de başlamakta ve ısıtma hızına bağlı olarak ortalama 150 °C’de sona ermektedir. Bu bölgedeki ağırlık kaybı yüzeye tutunmuş suyun buharlaşmasından kaynaklanmaktadır ve yaklaşık %4-5 civarındadır. Birinci bölge DTG eğrisinde ise en solda küçük bir pik olarak görülmektedir. TG eğrisinde en büyük kütle kaybının yaşandığı ikinci bölge yaklaşık 210-420 °C sıcaklık aralığında gözlenmiştir. Bu bölge ağırlık kaybı hızının en fazla olduğu bölge olduğu için “*aktif piroliz bölgesi*” olarak adlandırılmaktadır. Bu bölgede ceviz kabuğu kütlelerinin ortalama %60-65’ini kaybetmektedir. DTG eğrisinde, ikinci bölge 320 °C civarındada küçük ve 370 °C civarında ise büyük ve keskin bir pik olarak görülmektedir. Kütle kaybının yaşandığı üçüncü bölge 420 °C’den başlayıp 800 °C’ye kadar devam etmektedir. Bu bölgede kütle kaybı hızı çok yavaş olduğundan “*pasif piroliz*” bölgesi olarak adlandırılmaktadır ve ortalama kayıp TG eğrisinden %10 olarak belirlenmiştir. Açıkalın (2011), yaptığı çalışmada hemiselülozun bozunma sıcaklığının 210-325 °C, selülozun 310-400 °C ve ligninin ise 160-900 °C aralığında olduğunu vurgulamıştır. Buna göre aktif piroliz bölgesinde yer alan küçük ve büyük iki pik, sırasıyla hemiselüloz ve selülozun bozunmasından kaynaklanmaktadır. Ligninin ise bozunmaya aktif piroliz bölgesinde başlamakta, ancak bozunma hızı çok yavaş olduğu için bu bölgede karakteristik pik vermeyerek pasif piroliz bölgesinde de bozunmaya devam etmektedir.

Aktif piroliz bölgesine ait karakteristik değerler, kütle kaybının başladığı sıcaklık (T_i), kütle kaybının bittiği sıcaklık (T_f), maksimum kütle kayıp hızının gerçekleştiği sıcaklık (T_{max}) ve maksimum kütle kayıp hızı (W_{max}) olarak tanımlanmaktadır. Kütle kaybı değeri ise tüm proses boyunca gerçekleşen toplam kütle kaybını göstermektedir. Farklı ısıtma hızlarında belirlenen bu değerler Çizelge 9.4’de verilmiştir.



Şekil 9.3. Ceviz kabuğunun farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrisi



Şekil 9.4. Ceviz kabuğunun farklı ısıtma hızlarındaki DTG eğrisi

Çizelge 9.4'e göre ısıtma hızı arttıkça karakteristik sıcaklıklar da artmıştır. Bu durum farklı ısıtma hızlarındaki ısı transferi etkisi ve geciken bozunmanın, ısı bozunma kinetiğini etkilemesi ile açıklanabilir (Açıkalın 2011). Isıtma hızı arttıkça prosesin tamamlanma süresi azalmaktadır ve uçuculaşma prosesinin etkileşime girmeme isteği artarak maksimum kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklık, yüksek sıcaklıklara doğru kaymıştır (Lapuerta ve ark. 2004).

Çizelge 9.4. Ceviz kabuğuna ait aktif piroliz bölgesinin farklı ısıtma hızlarındaki karakteristik özellikleri

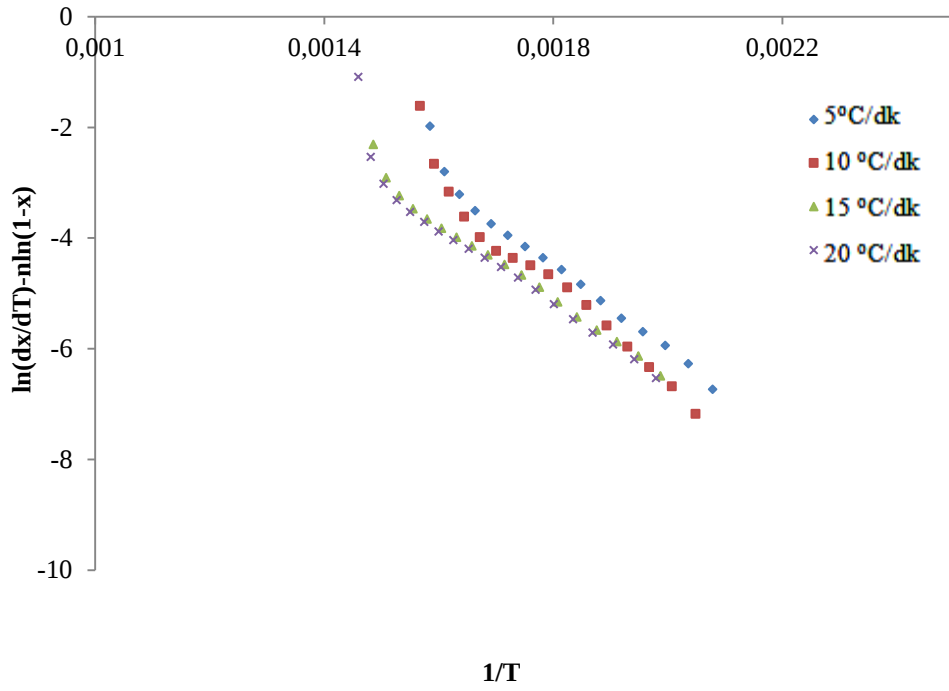
Özellik	Isıtma hızı (°C/dk)			
	5	10	15	20
T _i (°C)	208	215	230	232
T _f (°C)	365	370	410	415
T _{max} (°C)	348	359	360	365
W _{max} (mg/dk)	0,45	0,83	1,06	1,58
Kütle kaybı (%)	68	68	69	68

9.6. Ceviz kabuğu için yapılan kinetik analizler

Matematiksel hesaplamalar Arrhenius ve Coats Redfern integral metodu ile yapılmıştır.

Arrhenius Modeli

Ceviz kabuğunun pirolizinin kinetik analizine ısıtma hızının etkisi Arrhenius metodu ile incelenmiş ve kinetik parametreleri hesaplamak için farklı ısıtma hızlarında çizilen $\ln(dx/dT - \ln(1-x)) - 1/T$ eğrileri Şekil 9.5'te verilmiştir. Buna göre modele en iyi uyumu 15 °C/dk ısıtma hızı ile gerçekleştirilen piroliz deneyi göstermiştir.



Şekil 9.5. Ceviz kabuğuna uygulanan Arrhenius methodu için farklı ısıtma hızlarında $\ln(dx/dT) - n\ln(1-x)$ - $1/T$ eğrisi

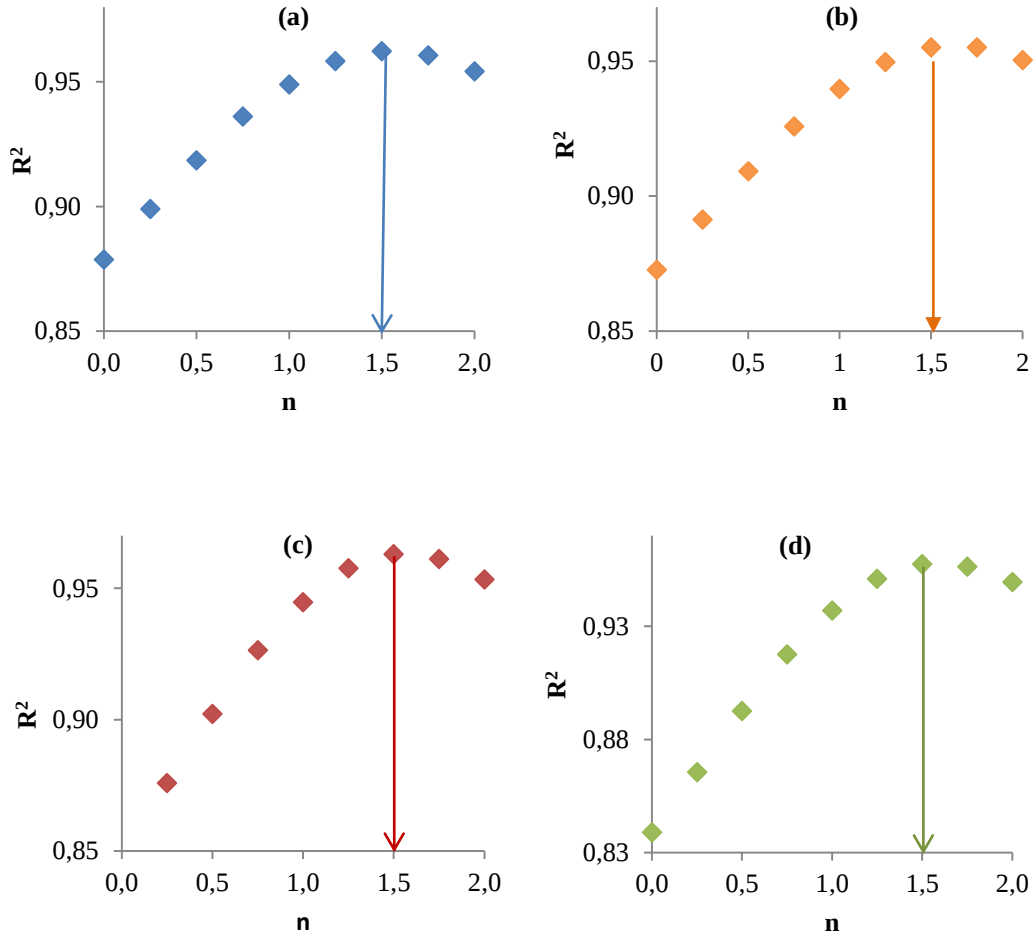
Şekil 9.5 yardımı ile hesaplanan aktivasyon enerjisi E_a (kJ/mol), frekans faktörü A (dk^{-1}) ve determinasyon katsayıları (R^2) değerleri Çizelge 9.5’de verilmiştir.

Çizelge 9.5. Ceviz kabuğunun pirolizinden Arrhenius metodu ile elde edilen kinetik parametrelere ısıtma hızının etkisi

Isıtma Hızı (°C/dk)	E_a (kJ/mol)	A (dk^{-1})	Grafik denklemleri	R^2
5	69,115	$1,87 \times 10^5$	$y = -8313x + 10,529$	0,976
10	79,730	$2,62 \times 10^6$	$y = -9590x + 12,478$	0,955
15	60,996	$4,91 \times 10^4$	$y = -7337x + 8,093$	0,984
20	67,030	$2,19 \times 10^5$	$y = -8062x + 9,300$	0,924

Coats Redfern Modeli

Ceviz kabuğunun pirolizinin kinetik analizi Coats Redfern metodu ile incelenirken, reaksiyon derecesi deneme yanılma ile bulunduğu için her ısıtma hızı için 9 adet reaksiyon derecesi tahmini yapılmıştır (Şekil 9.6). Her ısıtma hızı için yapılan bu tahminlerden en yüksek determinasyon katsayısını veren reaksiyon derecesindeki veriler kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjisi E_a (kJ/mol), frekans faktörü A (dk^{-1}) ve determinasyon katsayıları R^2 değerleri Çizelge 9.6’da verilmiştir.



Şekil 9.6. (a) 5 °C/dk, (b) 10°C/dk, (c) 15 °C/dk ve (d) 20°C/dk ısıtma hızları için Coats-Redfern metodu ile elde edilen n - R^2 eğrileri

Çizelge 9.6. Ceviz kabuğunun pirolizinden Coats Redfern metodu ile elde edilen kinetik parametrelere ısıtma hızının etkisi

Isıtma Hızı (°C/dk)	E _a (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	Grafik denklemini	R ²	n
5	102,312	2,74×10 ⁵	y= -12306x + 8,404	0,962	1,5
10	109,828	1,95×10 ⁶	y= -13210x + 9,601	0,955	1,5
15	97,507	1,07×10 ⁵	y= -11728x + 6,409	0,963	1,5
20	89,775	8,18×10 ⁴	y= -11851x + 6,475	0,957	1,5

Şekil 9.6'ya göre çalışılan tüm ısıtma hızlarında reaksiyon derecesi 1,5 olarak bulunmuş ve ısıtma hızının ceviz kabuğu pirolizinde reaksiyon derecesine etki etmediği belirlenmiştir. Belirlenen bu reaksiyon derecesinde yapılan hesaplamalar ile aktivasyon enerjileri 5, 10, 15 ve 20 °C/dk ısıtma hızları için sırasıyla 102,312; 109,828; 97,507 ve 89,775 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

9.2. Ömrünü Tamamlamış Lastik (ÖTL)'ye Uygulanan Analiz Sonuçları

Ömrünü tamamlamış lastik (ÖTL) örneğinin elementel analiz sonuçları kullanılarak ısı değer ve molar gösterimi hesaplanmış, Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi (FT-IR) spektrumları ile fonksiyonel grupları belirlenmiştir. Termogravimetrik analiz cihazı ile termal bozunma eğrileri çizilip, bu verilerden yola çıkılarak kinetik parametreleri hesaplanmıştır.

9.2.1. ÖTL'nin elementel analizi ve ısı değeri

ÖTL'ye uygulanan elementel analiz sonuçları Çizelge 9.7'de verilmiştir. ÖTL'nin karbon içeriği %66,22; hidrojen içeriği %6,65; oksijen içeriği %21,80 ve kükürt içeriği ise %4,21 olarak bulunmuştur. Elementel analiz sonuçları ve Dulong formülü kullanılarak, ÖTL örneğinin sahip olduğu ısı değeri 28,45 MJ/kg olarak bulunmuştur.

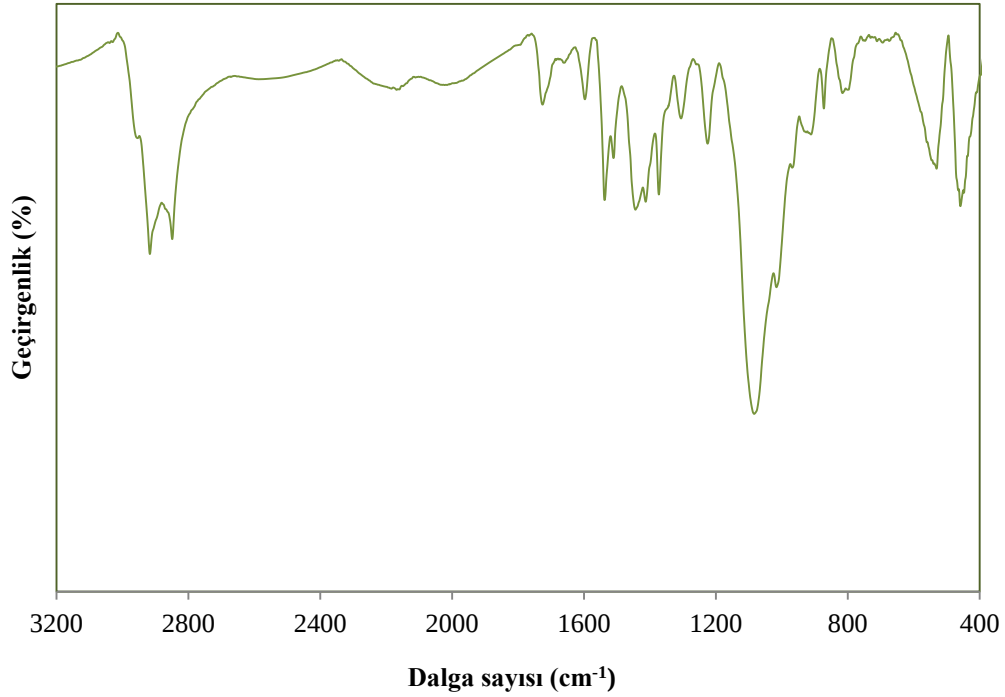
Çizelge 9.7. ÖTL'nin elementel analiz sonuçları (Alındığı gibi)

Bileşen	C	H	N	O*	S	H/C	O/C	Molar Gösterim
ÖTL	66,22	6,65	1,12	21,80	4,21	1,20	0,25	CH _{1,20} N _{0,01} O _{0,25} S _{0,02}

*Farktan

9.2.2. ÖTL'nin FT-IR spektrumu

ÖTL'nin farklı fonksiyonle gruplara sahip olduğunu gösteren FTIR spektrumu Şekil 9.7'de verilmiştir. 2954 cm⁻¹'de bulunan pik uzun zincirli alifatik hidrokarbona ait karakteristik piktir. 2921-2854 ve 1451 cm⁻¹'de görülen pikler alkil gruplarını göstermektedir. 1010 cm⁻¹ bölgesinde görülen pik, yapıda aril eter olduğunu göstergesidir ve 1231 cm⁻¹'de görülen pik C-O gerilme titreşimini gösterir.

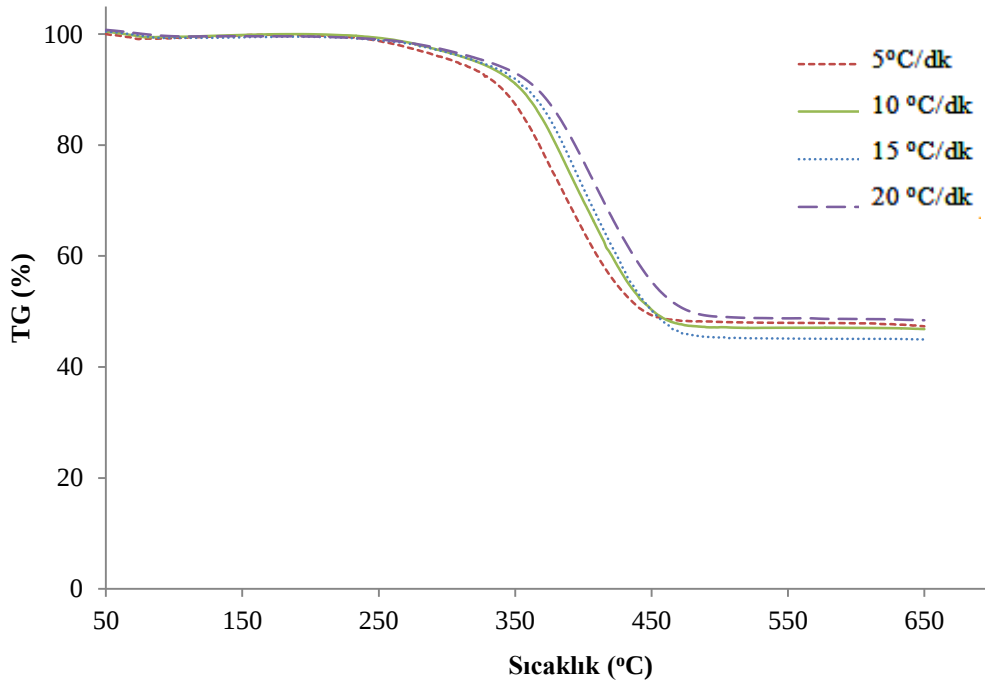


Şekil 9.7. ÖTL'nin FT-IR spektrumu

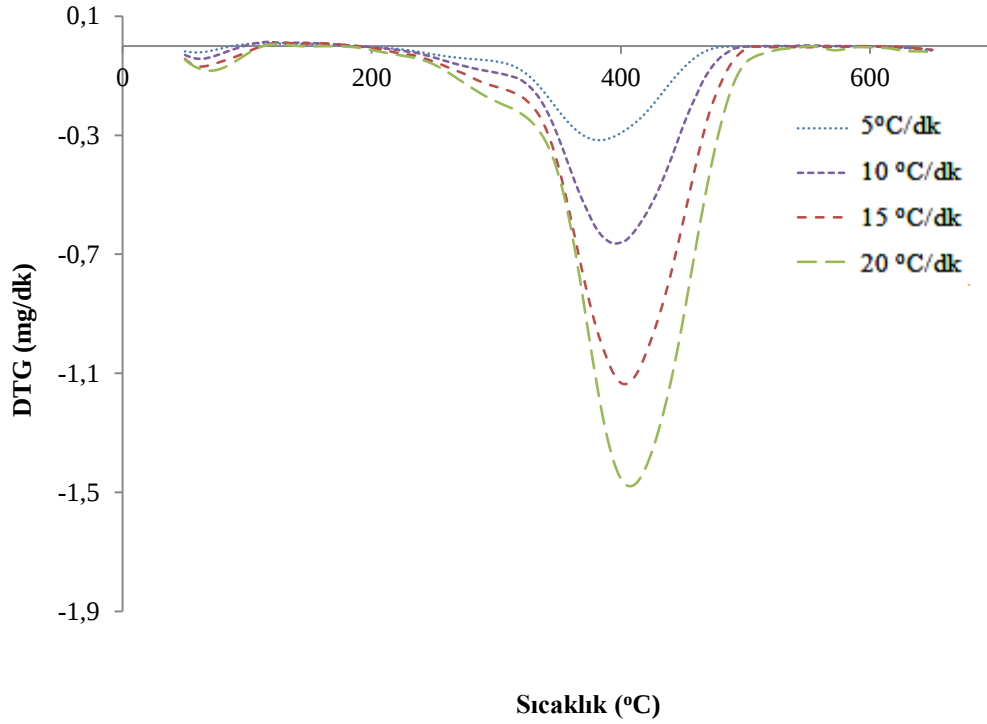
9.2.3. ÖTL'nin termogravimetrik analizi

ÖTL örneğinin farklı ısıtma hızlarında, sıcaklığın 20 °C'den 650 °C'ye çıkarılması ile elde edilen TG eğrileri Şekil 9.8'de verilmiştir.

Şekil 9.8'den görüldüğü gibi ilk kütle kaybı ~%1 olarak 50-130 °C aralığında gerçekleşmektedir. Bu sıcaklık aralığında örnekte bulunan yüzey nemi örnekten uzaklaşmaktadır ve bu kayıp DTG eğrisinin (Şekil 9.9) en solunda küçük bir pik olarak görülmektedir. DTG verilerine göre ÖTL örneğinin ısıl bozunması ~170 °C'de başlamakta ve ~220 °C-400 °C aralığında küçük bir pik, ~280 °C-530 °C aralığında ise en büyük kütle kaybının gerçekleştiği keskin bir pik ile 550 °C'de tamamlanmaktadır. Isıtma hızı arttıkça Williams ve Besler (1995)'in çalışmalarında da gözlendiği gibi bu iki pik birbiri içerisine karışmaya başlamaktadır.



Şekil 9.8. ÖTL'nin farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrisi



Şekil 9.9. ÖTL'nin farklı ısıtma hızlarındaki DTG eğrisi

Çizelge 9.8'den de ÖTL'nin ısıl bozunma prosesinin farklı ısıtma hızlarında ve iki ayrı bölgesinde karakteristik özellikleri verilmiştir. Bölgede kütle kaybının başladığı sıcaklık (T_i), kütle kaybının bittiği sıcaklık (T_f), maksimum kütle kayıp hızının gerçekleştiği sıcaklık (T_{max}) ve maksimum kütle kayıp hızı (W_{max}) olarak tanımlanmaktadır. Kütle kaybı değeri ise tüm proses boyunca gerçekleşen toplam kütle kaybını göstermektedir.

Çizelge 9.8'den de görüldüğü üzere, ısıtma hızı arttıkça ısıl bozunmanın başlama sıcaklığı yüksek sıcaklıklara doğru kaymaktadır. Piklerin yüksek sıcaklıklara doğru kayması daha önce de belirtildiği gibi (Williams ve Besler, 1995; İslam ve ark., 2009; Açıkalın, 2011) farklı ısıtma hızlarındaki ısı transferi hızının farklı olması ve bu ısıtma hızlarının termal bozunma kinetiğini etkilemesine dayandırılabilir. Bu durumda reaksiyon bölgeleri de yüksek sıcaklık bölgesine doğru kayacak ve pik yükseklikleri de ısıtma hızı arttıkça artacaktır (İslam ve ark., 2009).

Çizelge 9.8. ÖTL pirolizinin farklı ısıtma hızlarındaki karakteristik özellikleri

Isıtma Hızı (°C/dk)	Özellik								
	1. sıcaklık bölgesi				2. sıcaklık bölgesi				Kütle kaybı (%)
	T _i (°C)	T _{max} (°C)	T _f (°C)	W _{max} (mg/dk)	T _i (°C)	T _{max} (°C)	T _f (°C)	W _{max} (mg/dk)	
5	220	281	290	0,044	290	382	490	0,316	52,65
10	228	295	315	0,087	315	395	495	0,664	53,18
15	235	297	322	0,134	322	402	510	1,136	55,02
20	240	300	328	0,187	328	408	560	1,479	51,59

Araç lastiği olarak kullanılmak üzere üretilen kauçuk, doğal kauçuk (NR), bütadien kauçuğu (BR) ve stiren bütadien kauçuğu (SBR) kauçuk tiplerinin tek başına, ikili karışımları ya da üçlü karışımlarıyla birlikte ikincil bileşenler olarak üretim prosesi sırasında yapıya katılan yağ, plastikleştirici ve diğer katkı maddeleri kullanılarak elde edilir (Seidelt ve ark. 2006; İslam ve ark. 2009). Tüm bu bileşenler piroliz sırasında farklı sıcaklık aralıklarında bozunmaktadır ve çoğu araştırmacı (Williams ve Besler, 1995; Leung ve Wang, 1998; Seidelt ve ark., 2006; İslam ve ark., 2009) ömrünü tamamlamış katı lastik atıklarının ısıl bozunmasının, içerdiği kauçuk yapısı hakkında bilgi verdiğini yayınlarında belirtmektedirler. Williams ve Besler (1995) 5 °C/dk ısıtma hızında gerçekleştirdikleri deneylerde ısıl bozunma boyunca NR'nin 375 °C'de keskin bir pik verdiğini, SBR'nin ~450 °C civarında büyük bir pik olarak görüldüğünü, BR'nin ise 400 °C ve 475 °C de iki adet pik verdiğini vurgulamışlardır. Seidel ve ark. (2006), 10 K/dk ısıtma hızında elde ettikleri DTG verileri ile NR'nin belirleyici pikini 378 °C'de gözlemlemişlerdir. SBR'nin ise iki aşamalı kütle kaybına uğradığını ve 1. bölgede (180 °C-360 °C) proses katkıları olarak adlandırılan yağ ve plastikleştiricilerin bozunduğunu, 2. bölgede ise 458 °C'de kauçuğun bozunduğunu belirlemişlerdir. BR örneği için elde edilen DTG eğrisinden ise iki aşamalı kütle kaybının her iki aşamasına da polimer bozunmasının sebep olduğunu vurgulamışlardır. Kim ve ark. (1995) ise farklı ısıtma hızlarında gerçekleştirdikleri deneysel çalışmalar sonucunda, literatürle benzer DTG eğrilerini gözlemleyememiş; ancak buna rağmen üç farklı sıcaklık bölgesinde kinetik parametre hesaplamalarını gerçekleştirmişlerdir. Tüm bu

Çalışmalardan ortak bir görüş çıkarılacak olursa, düşük sıcaklık bölgesinde NR'nin bozunduğu, yüksek sıcaklık bölgesinde ise BR ve SBR'nin bozunduğu ve bu bozunma sırasında BR'nin çift pik verdiği sonucuna varılabilir. Bu sonuçlara göre tez kapsamında çalışılan TL rneğinin DTG eğrisine bakılarak 175-400 C sıcaklık aralığında proses katkıları olan yağ ve plastikleştiricilerin bozunması gerçekleşirken, yüksek sıcaklık bölgesinde görülen ana pikin yapıdaki SBR'nin bozunmasından kaynaklandığı bulunmuştur.

TL'nin ana bileşenleri olan NR, BR ve SBR'nin saf hallerinin ısıl bozunma çalışmalarında katı ürün (char) verimi ktlice <%4 oranında bulunmuş (Williams ve Besler, 1995); ancak buna rağmen TL'nin ısıl bozunması sonucunda katı ürün (char) verimi ~%46 olarak elde edilmiştir. Bu yüksek katı ürün verimi lastik üretim prosesi sırasında eklenen karbon siyahı miktarına bağlı olup, yine proses katkısı olan yağ miktarından bağımsızdır (Williams ve Besler, 1995).

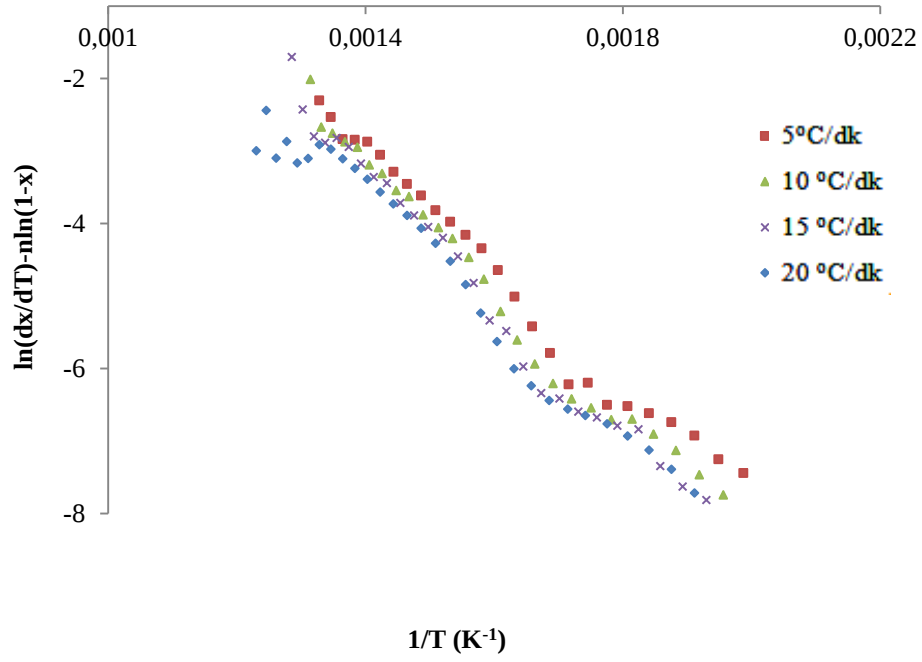
9.2.4. TL için yapılan kinetik analizler

Matematiksel hesaplamalar Arrhenius ve Coats Redfern integral metodu ile yapılmıştır.

Arrhenius Modeli

TL pirolizinin kinetik analizi Arrhenius metodu ile incelenmiş ve kinetik parametreleri hesaplamak için farklı ısıtma hızlarında çizilen $\ln(dx/dT - \ln(1-x)) - 1/T$ eğrileri şekil 9.10'da verilmiştir. Buna göre modele en iyi uyumu, en yüksek determinasyon katsayısını veren ($R^2=0,981$) 15 C/dk ısıtma hızı ile gerçekleştirilen piroliz deneyi göstermiştir.

şekil 9.10'dan hesaplanan aktivasyon enerjisi E_a (kJ/mol), frekans faktörü A (dk^{-1}) ve determinasyon katsayıları R^2 değerleri, izelge 9.9'da verilmiştir. TL pirolizinin aktivasyon enerjisi Arrhenius metodundan 5, 10, 15 ve 20 C/dk ısıtma hızlarına göre sırası ile 68,594; 73,544; 76,564 ve 67,211 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.



Şekil 9.10. ÖTL'ye uygulanan Arrhenius methodu için farklı ısıtma hızlarında $\ln(dx/dT - n\ln(1-x))$ - $1/T$ eğrisi

Çizelge 9.9. ÖTL pirolizinden Arrhenius metodu ile elde edilen kinetik parametrelere ısıtma hızının etkisi

Isıtma Hızı (°C/dk)	E_a (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	Grafik denklemleri	R^2
5	68,594	$2,58 \times 10^4$	$y = -8250x + 8,549$	0,979
10	73,544	$1,01 \times 10^5$	$y = -8846x + 9,2246$	0,980
15	76,564	$2,25 \times 10^5$	$y = -9209x + 9,6147$	0,981
20	67,211	$4,06 \times 10^4$	$y = -8084x + 7,6169$	0,966

Coats Redfern Metodu

ÖTL pirolizinin Coats Redfern metodu ile yapılan kinetik analizinde reaksiyon derecesi $n=1$ alınarak hesaplanan aktivasyon enerjisi E_a (kJ/mol), frekans faktörü A (dk⁻¹) ve determinasyon katsayıları R^2 değerleri Çizelge 9.10'da verilmiştir.

Çizelge 9.10. ÖTL pirolizinden Coats Redfern metodu ile elde edilen kinetik parametrelere ısıtma hızının etkisi

Isıtma Hızı (°C/dk)	E _a (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	Grafik denklemleri	R ²	n
5	69,713	2,81×10 ⁴	y= -8385x + 0,397	0,989	1
10	83,439	5,71×10 ⁵	y= -10036x + 1,740	0,978	1
15	86,108	1,16×10 ⁶	y= -10357x + 2,014	0,982	1
20	75,634	4,88×10 ⁵	y= -9097x + 0,987	0,977	1

Çizelge 9.10'dan görüldüğü gibi ÖTL pirolizinin aktivasyon enerjisi Coats Redfern metodundan 5, 10, 15 ve 20 °C/dk ısıtma hızlarına göre sırası ile 69,713; 83,439; 86,108 ve 75,634 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

9.3. Polivinilklorür (PVC)'ye Uygulanan Analiz Sonuçları

Polivinil klorür (PVC)'nin elementel analiz ile ısı değer ve molar gösterimi hesaplanmış, Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi (FT-IR) spektrumları ile fonksiyonel grupları belirlenmiştir. Termogravimetrik analiz cihazı ile termal bozunma eğrileri çizilip, bu verilerden yola çıkılarak kinetik parametreleri hesaplanmıştır.

9.3.1. PVC'nin elementel analizi ve ısı değeri

PVC'ye uygulanan elementel analiz ve klor içeriği sonuçları Çizelge 9.11'de verilmiştir. Sonuçlara göre PVC'nin karbon içeriği %34,74; hidrojen içeriği %4,5 ve klor içeriği %56,8 olarak belirlenmiştir. Saf PVC'nin molekül yapısında oksijen bulunmamasına rağmen, elementel analiz sonucunda yapıda oksijen çıkmasının sebebi kullanılan PVC'nin işlenmiş ve atık PVC olmasından kaynaklıdır. Elementel analiz sonuçları ve Dulong formülü kullanılarak PVC'nin sahip olduğu ısı değeri 17,5 MJ/kg olarak bulunmuştur.

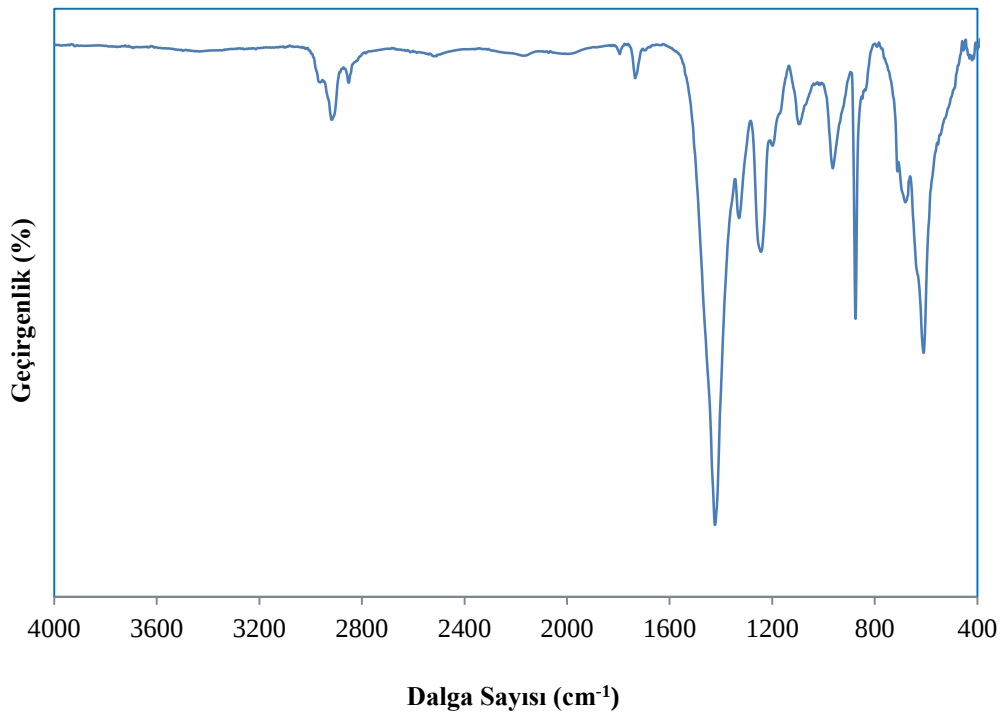
Çizelge 9.11. PVC'ye uygulanan elementel analiz sonuçları

Bileşen	C	H	N	O*	Cl	H/C	O/C	Molar Gösterim
PVC	34,7	4,5	0,3	3,6	56,8	1,54	0,078	$\text{CH}_{1,54}\text{N}_{0,006}\text{O}_{0,078}\text{Cl}_{0,55}$

*farktan

9.3.2. PVC'nin FT-IR spektrumu

PVC'nin farklı fonksiyonle gruplara sahip olduğunu gösteren FTIR spektrumu Şekil 9.11'de verilmiştir. 2926^{-1} cm bölgesinde görülen pik C-H gerilme titreşimine, 1734 cm^{-1} bölgesinde bulunan pik ise C=O gerilme titreşimine aittir. 1425 cm^{-1} 'de görülen karakteristik pik H-C-H deformasyonunu göstermektedir.

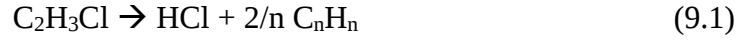


Şekil 9.11. PVC'nin FT-IR spektrumu

9.3.3. PVC'nin termogravimetrik analizi

PVC polimer zincirinde klor atomu taşıyan ender termoplastiklerdendir ve ısı bozunması iki basamakta gerçekleşir (Slapak ve ark., 2000). Şekil 9.12'de farklı ısıtma hızlarında sıcaklığın 20 °C'den 600 °C'ye çıkarılması ile elde edilmiş iki aşamalı kütle kaybı gözlenen TG eğrileri verilmiştir.

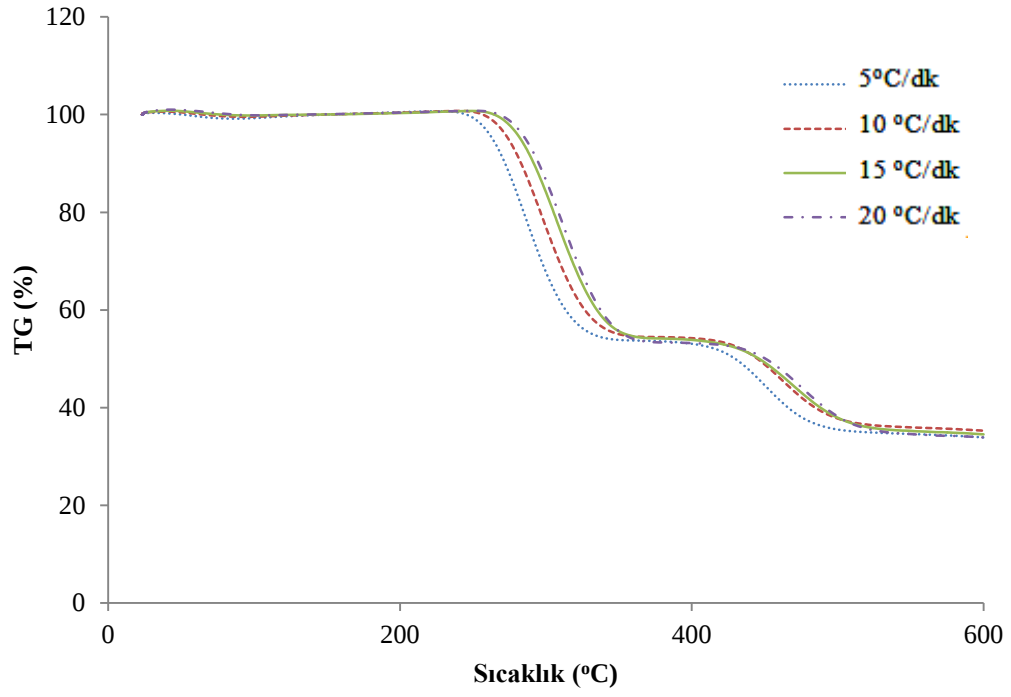
PVC yapısındaki C-Cl bağları, C-C ve C-H arasındaki bağ enerjisinden daha düşük bağıl enerjiye sahiptir, bu yüzden düşük sıcaklıkta öncelikle C-Cl arasındaki bağlar kırılarak PVC'nin ısı bozunması başlar. Düşük sıcaklık bölgesinde (250-350 °C) gerçekleşen PVC'nin klorürsüzleşme reaksiyonu, başlamak için düşük aktivasyon enerjisi gerektiren serbest radikal zincir reaksiyonudur (Ryu, 2012). Bu basamakta (9.1)'e göre yüksek enerji içeriğine sahip polimerik fraksiyon elde edilmektedir (Castro ve ark., 2012).



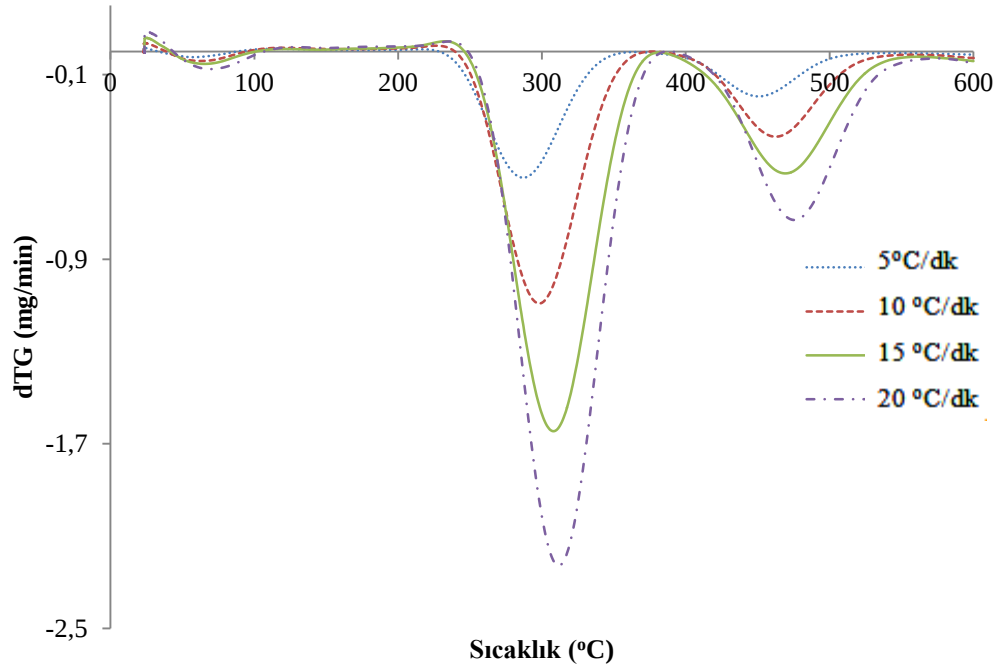
Şekil 9.12'ten PVC'nin düşük sıcaklık bölgesinde başlangıç kütlelerinin ~%55'ini kaybetmesi ile en büyük kütle kaybının bu basamakta olduğu görülmektedir. Şekil 9.13'de farklı ısıtma hızlarında elde edilen DTG eğrileri verilmiştir ve HCl'nin yapıdan ayrılışı 250-350 °C sıcaklık aralığında şiddetli bir pik olarak gözlenmektedir.

HCl'nin yapıdan ayrılması ile ortamda polien zincirleri olarak kalan ara ürün, ~400 °C'de bozunmaya başlamıştır. Burada piroliz prosesinin birinci aşamasında oluşan HCl'nin katalizör etkisi ile bir seri kimyasal zincir reaksiyonu gerçekleşmektedir (Castro ve ark., 2012).

DTG eğrisinde polien zincirlerinin ısı bozunması 400-550 °C sıcaklık aralığında sağda küçük bir pik olarak görülmektedir. ~550 °C sıcaklıkta sona eren ısı bozunma prosesi sonunda atık PVC'nin toplam kütlelerinin %32'si katı ürün (çar) olarak kalmıştır.



Şekil 9.12. PVC'nin farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrisi



Şekil 9.13. PVC'nin farklı ısıtma hızlarındaki DTG eğrisi

Çizelge 9.12’de PVC’nin ısıl bozunma prosesinin farklı ısıtma hızlarındaki karakteristik özellikleri verilmiştir. Burada düşük sıcaklık bölgesi ve yüksek sıcaklık bölgelerindeki T_i pikin başlama sıcaklığını, T_{max} bu pikte en fazla kütle kaybına karşılık gelen sıcaklığı, T_f ısıl bozunmanın tamamlandığı sıcaklığı ve kütle kaybı değeri ise tüm proses boyunca gerçekleşen toplam kütle kaybını göstermektedir.

Çizelge 9.12. PVC pirolizinin farklı ısıtma hızlarındaki karakteristik özellikleri

Isıtma Hızı (°C/dk)	Özellik								
	1. sıcaklık bölgesi				2. sıcaklık bölgesi				Kütle kaybı (%)
	T_i (°C)	T_{max} (°C)	T_f (°C)	W_{max} (mg/dk)	T_i (°C)	T_{max} (°C)	T_f (°C)	W_{max} (mg/dk)	
5	250	287	350	0,547	380	450	510	0,194	64,84
10	260	297	370	1,091	386	466	530	0,365	63,76
15	265	307	375	1,645	387	468	540	0,528	64,62
20	270	311	380	2,227	390	475	560	0,730	65,56

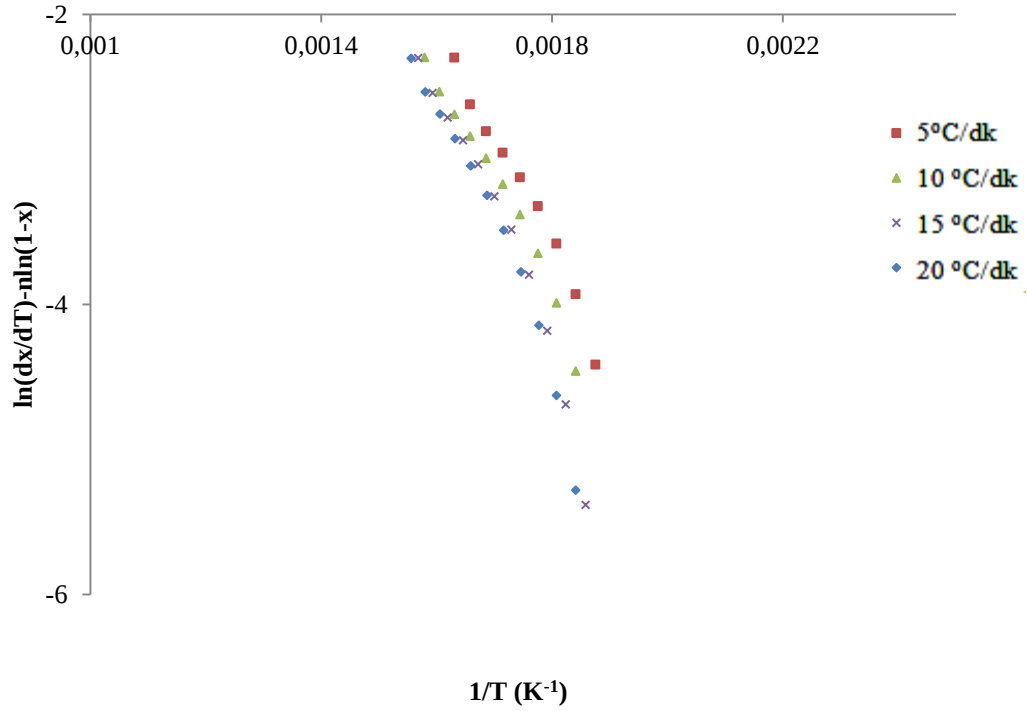
Çizelge 9.12’den görüldüğü üzere, ısıtma hızı arttıkça ısıl bozunmanın başlama sıcaklığı yüksek sıcaklıklara doğru kaymaktadır. Piklerin yüksek sıcaklıklara doğru kayması daha önce de belirtildiği gibi farklı ısıtma hızlarındaki ısı transferi hızının farklı olması ve bu ısıtma hızlarının termal bozunma kinetiğini etkilemesine dayandırılabilir.

9.3.4. PVC için yapılan kinetik analizler

PVC’nin kinetik parametreleri hesaplanırken, bozunmanın gerçekleştiği her iki bölgede ayrı ayrı matematiksel hesaplamalar Arrhenius ve Coats Redfern integral metodu ile yapılmıştır.

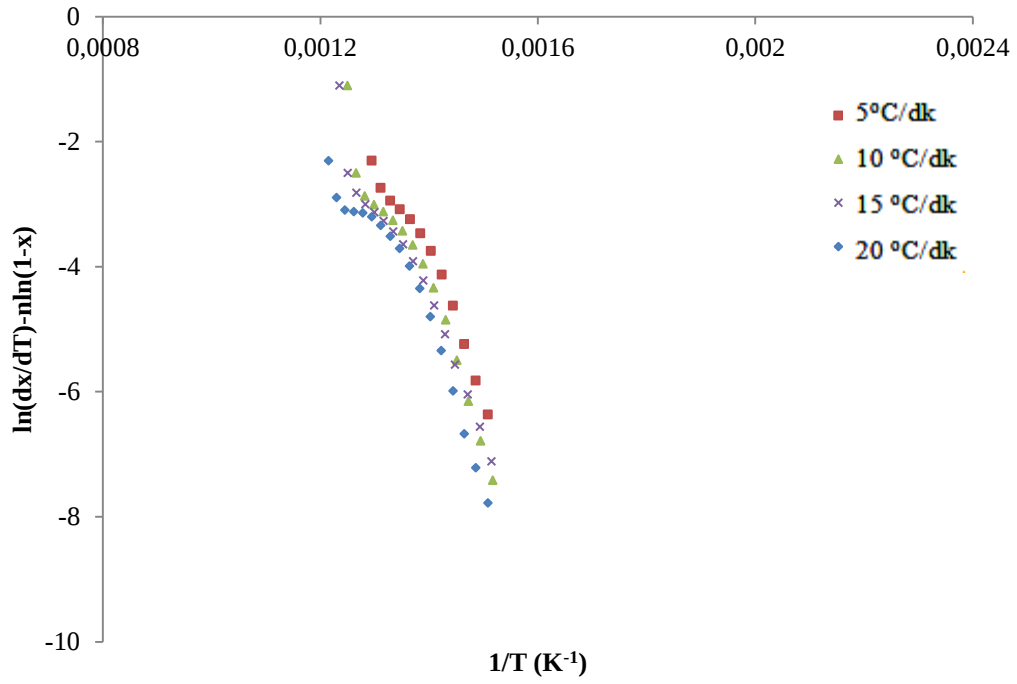
Arrhenius Modeli

PVC pirolizinin farklı ısıtma hızlarına göre birinci bölgedeki kütle kaybı verileri kullanılarak çizilen $\ln(dx/dT - \ln(1-x)) - 1/T$ eğrileri Şekil 9.14’de, ikinci bölgedeki kütle kaybı verileri kullanılarak çizilen $\ln(dx/dT - \ln(1-x)) - 1/T$ eğrileri Şekil 9.15’de verilmiştir.



Şekil 9.14. PVC’ye uygulanan Arrhenius methodu için farklı ısıtma hızlarında $\ln(dx/dT - \ln(1-x)) - 1/T$ eğrisi (1.bölge)

Çizelge 2.9’da Arrhenius metodu ile hesaplanan aktivasyon enerjileri, frekans faktörü ve determinasyon katsayıları her iki bölge için verilmiştir. Çizelgeden görüldüğü gibi PVC pirolizinin 2. bölge için aktivasyon enerjileri Arrhenius metodundan 5, 10, 15 ve 20 °C/dk ısıtma hızlarına göre sırası ile 149,469; 163,270; 148,189 ve 142,909 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.



Şekil 9.15. PVC'ye uygulanan Arrhenius methodu için farklı ısıtma hızlarında $\ln(dx/dT - n\ln(1-x))$ - $1/T$ eğrisi (2.bölge)

Çizelge 9.13. PVC pirolizinden Arrhenius metodu ile elde edilen kinetik parametrelere ısıtma hızının etkisi

Isıtma Hızı (°C/dk)	1. sıcaklık bölgesi			2. sıcaklık bölgesi		
	E_a (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	R^2	E_a (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	R^2
5	65,182	$1,78 \times 10^5$	0,976	149,469	$7,49 \times 10^9$	0,959
10	63,267	$1,75 \times 10^5$	0,975	163,270	$8,59 \times 10^{10}$	0,947
15	81,130	$7,84 \times 10^6$	0,957	148,189	$9,12 \times 10^9$	0,960
20	80,046	$7,50 \times 10^6$	0,961	142,909	$3,10 \times 10^9$	0,922

Coats Redfern Metodu

PVC pirolizinin Coats Redfern metodu ile yapılan kinetik analizinde her bir sıcaklık bölgesi için reaksiyon derecesi $n=1$ alınarak hesaplanan aktivasyon enerjisi E_a (kJ/mol), frekans faktörü A (dk⁻¹) ve determinasyon katsayıları R^2 değerleri Çizelge 9.14'de verilmiştir.

Çizelge 9.14. PVC pirolizinden Coats-Redfern metodu ile elde edilen kinetik parametrelere ısıtma hızının etkisi

Isıtma Hızı (°C/dk)	1. sıcaklık bölgesi			2. sıcaklık bölgesi		
	E _a (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	R ²	E _a (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	R ²
5	142,277	2,048×10 ¹²	0,914	225,783	2,54×10 ¹⁵	0,959
10	138,503	9,47×10 ¹¹	0,918	213,57	3,21×10 ¹⁴	0,970
15	148,663	7,90×10 ¹²	0,924	202,887	6,36×10 ¹³	0,944
20	148,255	7,78×10 ¹²	0,925	206,92	9,61×10 ¹³	0,942

Çizelge 9.14'den görüldüğü gibi PVC pirolizinin 2. bölgesi için hesaplanan aktivasyon enerjisi Coats Redfern metodundan 5, 10, 15 ve 20 °C/dk ısıtma hızlarına göre sırası ile 225,783; 213,57; 202,887 ve 206,92 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Elde edilen determinasyon katsayıları değerlerine göre 2. sıcaklık bölgesi için Coats-Redfern modeline en iyi uyumu gösteren deneysel veriler 10 °C/dk ısıtma hızında elde edilmiştir.

9.4. Polipropilene Uygulanan Analiz Sonuçları

Polipropilen (PP)'nin elementel analiz ile ısı değer ve molar gösterimi hesaplanmış, Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi (FT-IR) spektrumları ile fonksiyonel grupları belirlenmiştir. Termogravimetrik analiz cihazı ile termal bozunma eğrileri çizilip, bu verilerden yola çıkılarak kinetik parametreleri hesaplanmıştır.

9.4.1. PP'nin elementel analizi ve ısı değeri

PP'ye uygulanan elementel analiz sonuçları Çizelge 9.15'de verilmiştir. Sonuçlara göre PP'nin karbon içeriği %83,28; hidrojen içeriği %13,61 olarak belirlenmiştir. Literatürde yapılan çalışmalarda PP'nin elementel analizinde oksijene rastlanmamıştır (Aboulkas ve ark., 2007; Aboulkas ve ark., 2010). Fakat tez kapsamındaki deneylerde atık PP kullanıldığı için hammaddede %2,96 oranında oksijen belirlenmiştir. Elementel analiz sonuçları ve Dulong formülü kullanılarak PP'nin sahip olduğu ısı değeri 47,26 MJ/kg olarak bulunmuştur.

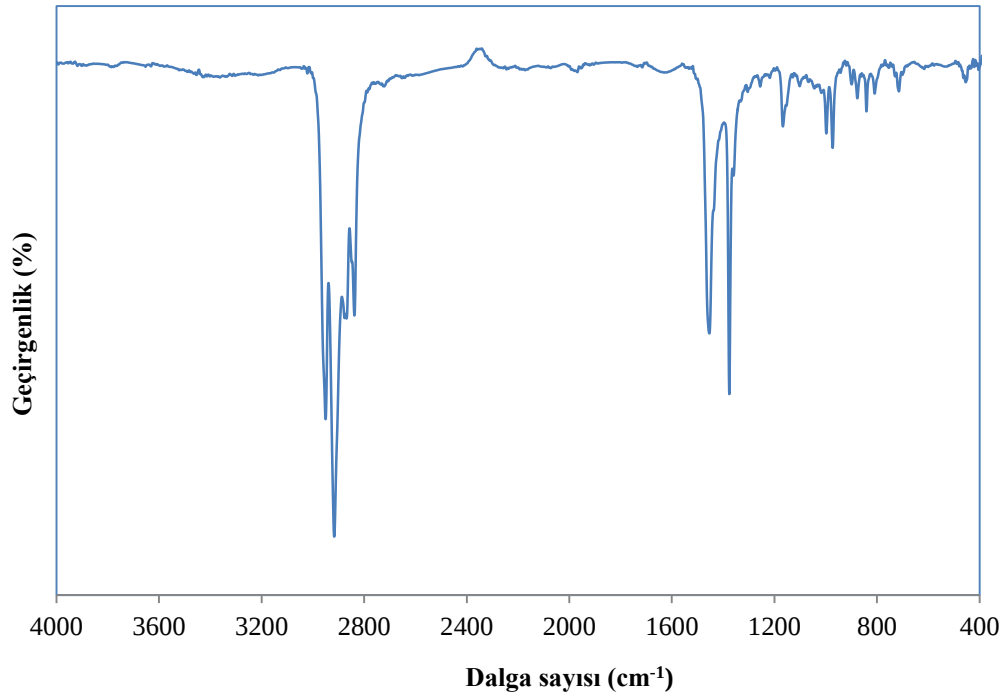
Çizelge 9.15. PP'ye uygulanan elementel analiz sonuçları

Bileşen	C	H	N	O*	H/C	O/C	Molar Gösterim
PP	83,28	13,61	0,16	2,96	1,96	0,03	CH _{1,96} N _{0,002} O _{0,03}

*farktan

9.4.2. PP'nin FT-IR spektrumu

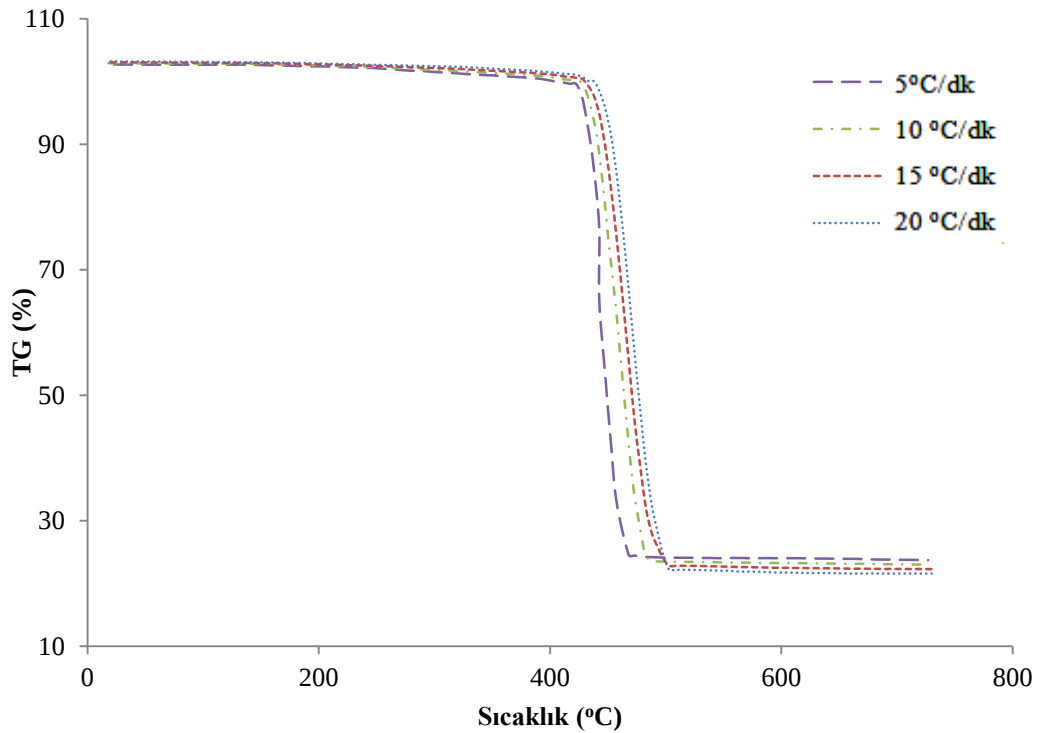
PP'nin farklı fonksiyonle gruplara sahip olduğunu gösteren FTIR spektrumu Şekil 9.16'da verilmiştir. 2952-1451-1376-1165 ve 972 cm⁻¹ bölgesinde görülen pikler yüksek oranda dallanmış zincirli alifatik hidrokarbon gruplarına aittir. 2952-2836-1456 ve 1376 cm⁻¹ bölgesinde bulunan pikler yapıda metil süstitüentli alkil grupların varlığını göstermektedir. 1425 cm⁻¹'de görülen karakteristik pik H-C-H deformasyonunu göstermektedir.



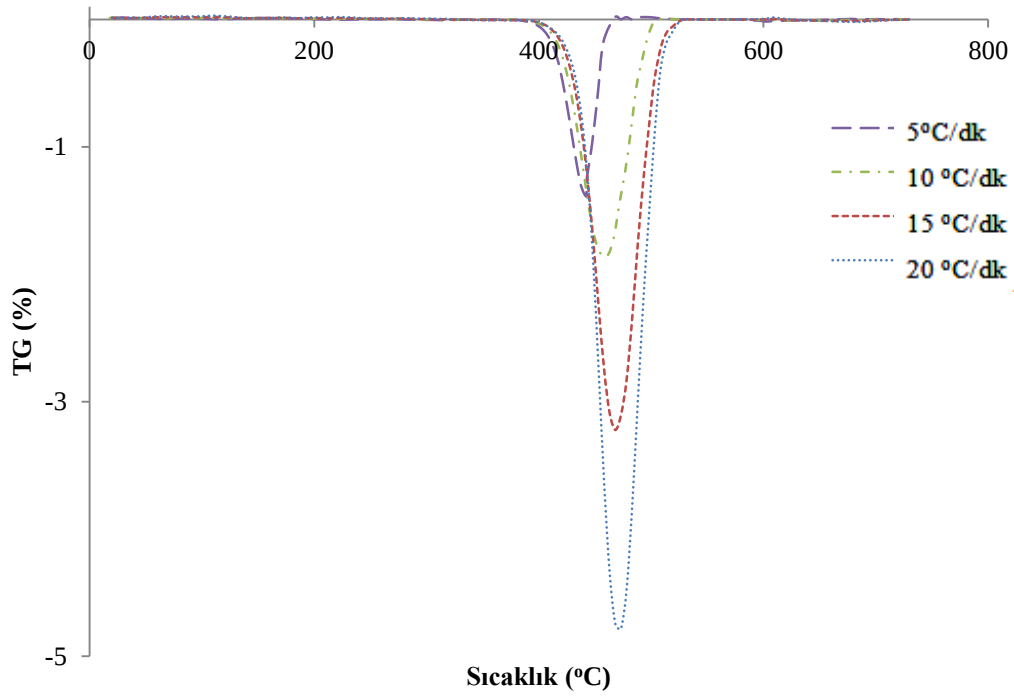
Şekil 9.16. PP'nin FT-IR spektrumu

9.4.3. PP'nin termogravimetrik analizi

PP'nin farklı ısıtma hızlarında 20 °C'den 750 °C'ye kadar ısıtılması ile elde edilen TG ve DTG termogramları Şekil 9.17 ve Şekil 9.18'de verilmiştir. Hidrokarbon tipi makromoleküllere sahip olan polipropilenin ısıl bozunma prosesi Şekil 9.20'den görüldüğü üzere tek basamakta gerçekleşmektedir. Farklı ısıtma hızlarında değişmekle birlikte, ısıl bozunma yaklaşık 430 °C'de başlamakta ve 520 °C'de sona ermektedir. Aboulkas ve ark. (2007), PP'nin tek basamakta bozunduğunu vurgularken, ısı akışı eğrisinde iki adet endotermik pik görüldüğünü belirlemişlerdir. Birinci pik 115-187 °C sıcaklıkları arasında, PP'nin erimesi sebebiyle ısı akışı eğrisinde gözlemlenirken, bu basamakta TG termogramında kütle kaybı görülmemiştir. İkinci pik ise 402-483 °C sıcaklıkları arasında yer almakta ve organik bileşenlerin bozunmasını göstermektedir.



Şekil 9.17. PP'nin farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrisi



Şekil 9.18. PP'nin farklı ısıtma hızlarındaki DTG eğrisi

Organik bileşenlerin bozunmasına ait karakteristik değerler, kütle kaybının başladığı sıcaklık (T_i), kütle kaybının bittiği sıcaklık (T_f), maksimum kütle kayıp hızının gerçekleştiği sıcaklık (T_{max}) ve maksimum kütle kayıp hızı (W_{max}) olarak tanımlanmaktadır. Kütle kaybı değeri ise tüm proses boyunca gerçekleşen toplam kütle kaybını göstermektedir. Farklı ısıtma hızlarında belirlenen bu değerler Çizelge 9.16'de verilmiştir.

Çizelge 9.16. PP pirolizinin farklı ısıtma hızlarındaki karakteristik özellikleri

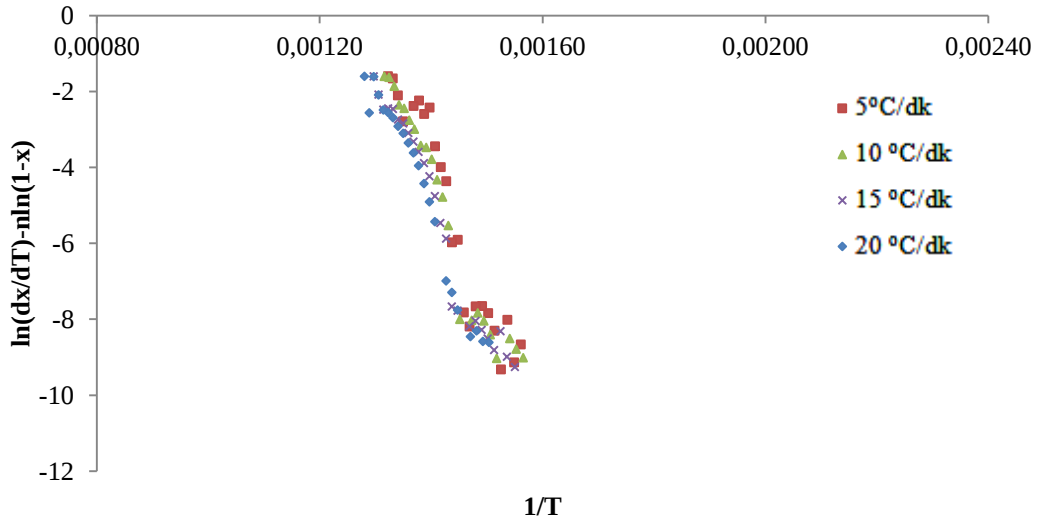
Özellik	Isıtma hızı (°C/dk)			
	5	10	15	20
T_i (°C)	362	366	372	392
T_f (°C)	487	492	503	511
T_{max} (°C)	443	457	463	473
W_{max} (mg/dk)	1,20	1,87	30,9	4,78
Kütle kaybı (%)	76,29	74,62	76,88	75,73

9.4.4. PP için yapılan kinetik analizler

Matematiksel hesaplamalar Arrhenius ve Coats Redfern integral metodu ile yapılmıştır.

Arrhenius Modeli

PP pirolizinin kinetik analizine ısıtma hızının etkisi Arrhenius metodu ile incelenmiş ve kinetik parametreleri hesaplamak için farklı ısıtma hızlarında çizilen $\ln(dx/dT) - \ln(1-x) - 1/T$ eğrileri Şekil 9.19’da verilmiştir. Buna göre modele en iyi uyumu 20 °C/dk ısıtma hızı ile gerçekleştirilen piroliz deneyi göstermiştir.



Şekil 9.19. PP’ye uygulanan Arrhenius methodu için farklı ısıtma hızlarında $\ln(dx/dT) - \ln(1-x) - 1/T$ eğrisi

Şekil 9.22 yardımı ile hesaplanan aktivasyon enerjisi E_a (kJ/mol), frekans faktörü A (dk^{-1}) ve determinasyon katsayıları R^2 değerleri Çizelge 9.17’de verilmiştir.

Çizelge 9.17. PP pirolizinden Arrhenius metodu ile elde edilen kinetik parametrelere ısıtma hızının etkisi

Isıtma Hızı (°C/dk)	E _a (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	Grafik denklemleri	R ²
5	305,76	2,20×10 ²¹	y= -36777x + 47,532	0,908
10	298,74	2,04×10 ²⁰	y= -34850x + 44,462	0,943
15	279,53	3,00×10 ¹⁹	y= -33621x + 42,141	0,950
20	295,105	3,51×10 ²⁰	y= -35495x + 44,321	0,960

Coats Redfern Modeli

PP pirolizinin Coats Redfern metodu ile yapılan kinetik analizinde reaksiyon derecesi n=1 alınarak hesaplanan aktivasyon enerjisi E_a (kJ/mol), frekans faktörü A (dk⁻¹) ve determinasyon katsayıları R² değerleri Çizelge 9.18’de verilmiştir.

Çizelge 9.18. PP pirolizinden Coats Redfern metodu ile elde edilen kinetik parametrelere ısıtma hızının etkisi

Isıtma Hızı (°C/dk)	E _a (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	Grafik denklemleri	R ²	n
5	336,16	5,27×10 ²³	y= -40433x + 42,406	0,963	1
10	315,81	1,59×10 ²²	y= -37985x + 38,279	0,971	1
15	308,92	4,04×10 ²¹	y= -37157x + 36,520	0,977	1
20	314,32	9,58×10 ²¹	y= -37806x + 37,076	0,982	1

Çizelge 9.17’den görüldüğü gibi PP pirolizinin aktivasyon enerjisi Coats Redfern metodundan 5, 10, 15 ve 20 °C/dk ısıtma hızlarına göre sırası ile 447,98; 413,79; 409,20 ve 436,35 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

9.5. Alçak Yoğunluklu Polietilene Uygulanan Analiz Sonuçları

Alçak yoğunluklu polietilen (AYPE)'nin elementel analiz ile ısı değeri ve molar gösterimi hesaplanmış, Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi (FT-IR) spektrumları ile fonksiyonel grupları belirlenmiştir. Termogravimetrik analiz cihazı ile termal bozunma eğrileri çizilip, bu verilerden yola çıkılarak kinetik parametreleri hesaplanmıştır.

9.5.1. AYPE'nin elementel analizi ve ısı değeri

AYPE'ye uygulanan elementel analiz sonuçları Çizelge 9.19'da verilmiştir. Sonuçlara göre AYPE'nin karbon içeriği %81,80; hidrojen içeriği %13,52 olarak belirlenmiştir. Literatürde yapılan çalışmalarda AYPE'nin elementel analizinde oksijene rastlanmamıştır (Aboulkas ve ark., 2009). Fakat tez kapsamındaki deneylerde atık AYPE kullanıldığı için hammaddede %4,39 oranında oksijen belirlenmiştir. Elementel analiz sonuçları ve Dulong formülü kullanılarak AYPE'nin sahip olduğu ısı değeri 46,38 MJ/kg olarak bulunmuştur.

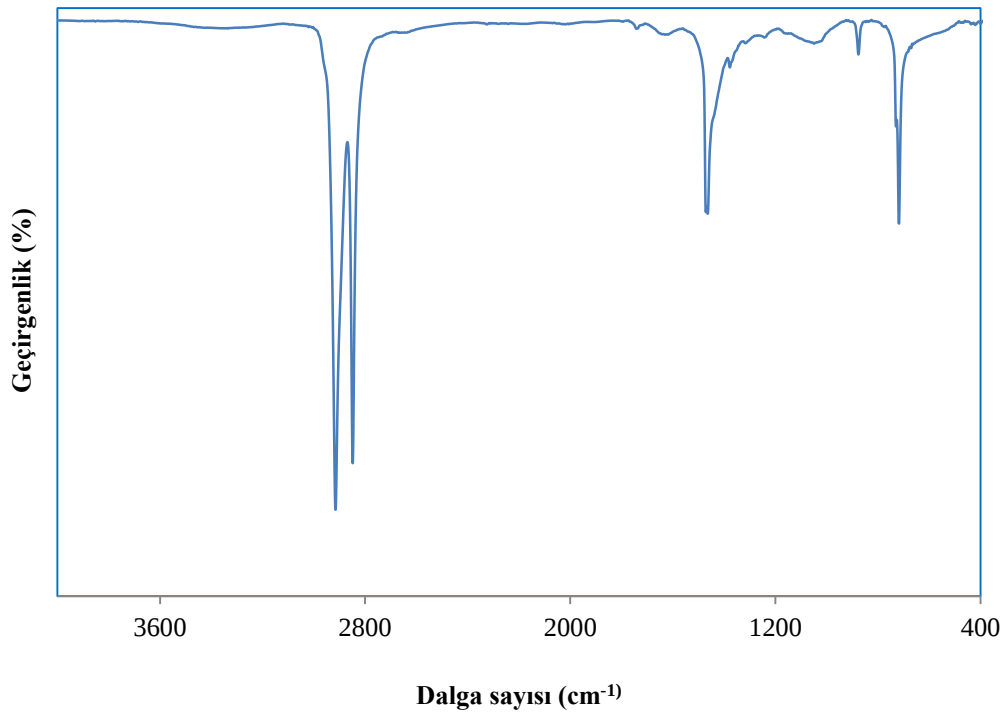
Çizelge 9.19. AYPE'ye uygulanan elementel analiz sonuçları

Bileşen	C	H	N	O*	H/C	O/C	Molar Gösterim
PP	81,80	13,52	0,29	4,39	1,98	0,003	CH _{1,98} N _{0,03} O _{0,003}

*Farktan

9.5.2. AYPE'nin FT-IR spektrumu

PP'nin farklı fonksiyonel gruplara sahip olduğunu gösteren FT-IR spektrumu Şekil 9.20'de verilmiştir. 2914-2848-1380 ve 718 cm⁻¹ bölgesinde görülen pikler uzun zincirli alifatik hidrokarbon grubunun varlığını, 1463 cm⁻¹ bölgesinde bulunan pikler yapıda uzun zincirli alkil grubunun varlığını göstermektedir.

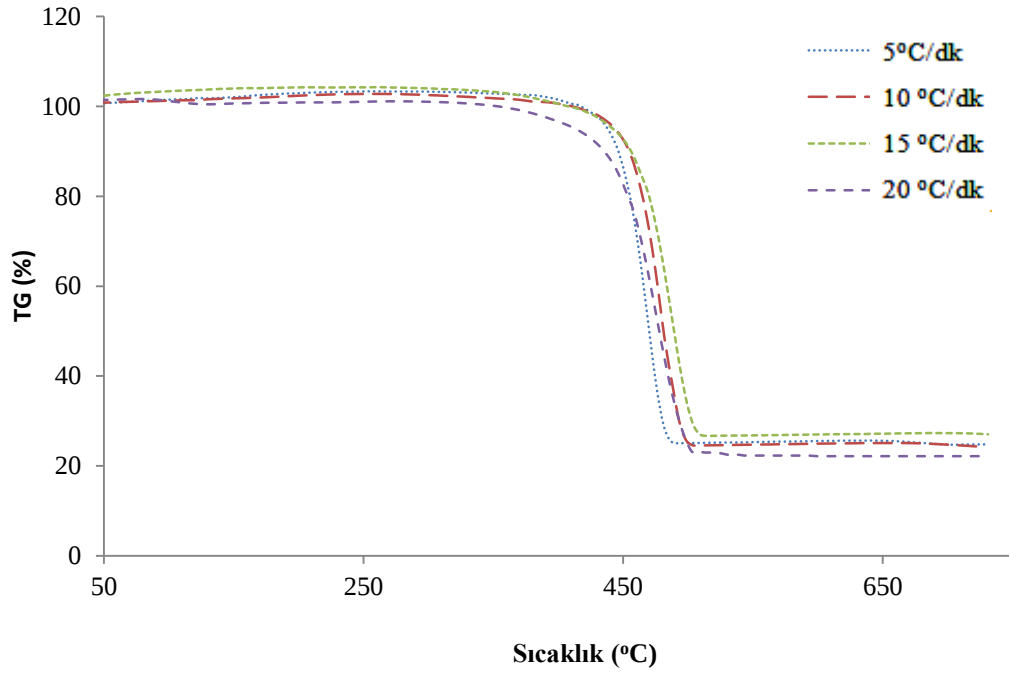


Şekil 9.20. AYPE'nin FT-IR spektrumu

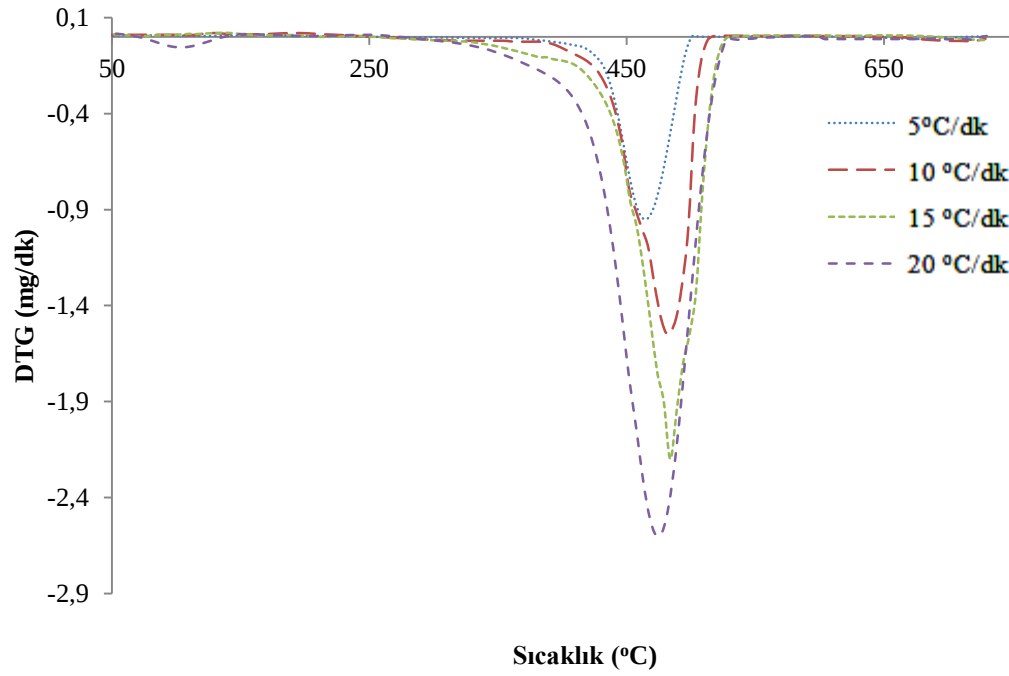
9.5.3. AYPE'nin termogravimetrik analizi

AYPE'nin farklı ısıtma hızlarında 50 °C'den 750 °C'ye kadar ısıtılması ile elde edilen TG ve DTG termogramları Şekil 9.21 ve Şekil 9.22'de verilmiştir. AYPE'nin kütle kaybı eğrisi sahip oldukları benzer kimyasal bağ ve moleküler yapısı nedeniyle PP'nin kütle kaybı eğrisi ile benzer özellik göstermektedir. Tek basamakta gerçekleşen kütle kaybının sıcaklık aralığı ısıtma hızına göre farklılık göstermekle birlikte yaklaşık 385-523 °C aralığında gerçekleşmektedir. Bu davranış DTG eğrisinde, büyük ve tek bir pik olarak görünmektedir.

AYPE'nin bozunmasına ait karakteristik değerler, kütle kaybının başladığı sıcaklık (T_i), kütle kaybının bittiği sıcaklık (T_f), maksimum kütle kaybı hızının gerçekleştiği sıcaklık (T_{max}) ve maksimum kütle kaybı hızı (W_{max}) olarak tanımlanmaktadır. Kütle kaybı değeri ise tüm proses boyunca gerçekleşen toplam kütle kaybını göstermektedir. Farklı ısıtma hızlarında belirlenen bu değerler Çizelge 9.20'de verilmiştir.



Şekil 9.21. AYPE'nin farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrisi



Şekil 9.22. AYPE'nin farklı ısıtma hızlarındaki DTG eğrisi

Çizelge 9.20. AYPE pirolizinin farklı ısıtma hızlarındaki karakteristik özellikleri

Özellik	Isıtma hızı (°C/dk)			
	5	10	15	20
T _i (°C)	385	392	413	432
T _f (°C)	501	503	514	523
T _{max} (°C)	457	482	484	473
W _{max} (mg/dk)	0,93	1,55	2,43	2,59
Kütle kaybı (%)	74,26	74,77	72,74	78,61

9.5.4. AYPE için yapılan kinetik analizler

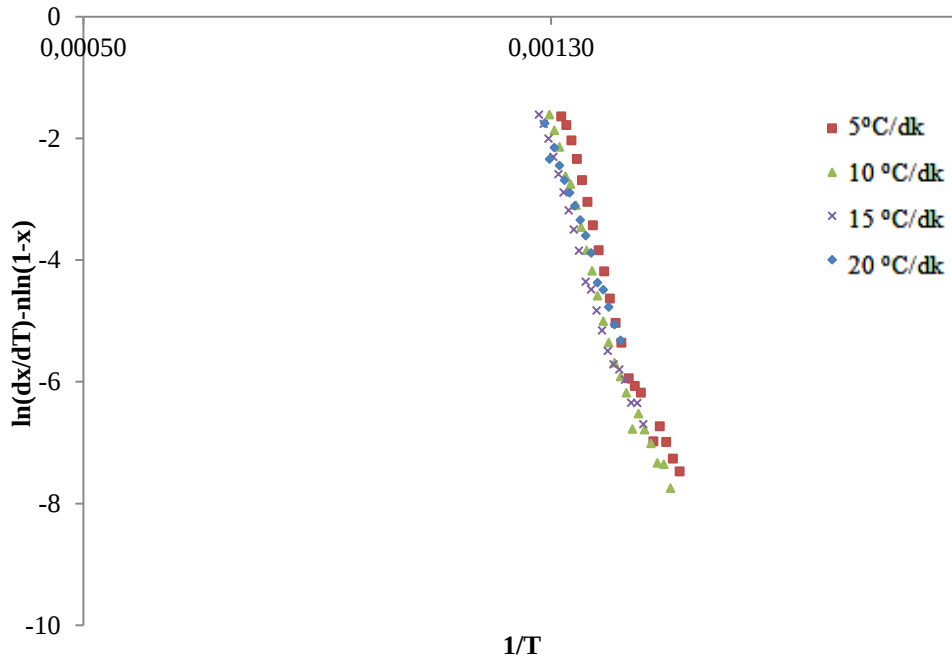
Kinetik parametrelerin bulunması için yapılan matematiksel hesaplamalar Arrhenius ve Coats Redfern integral metodu ile yapılmıştır.

Arrhenius Modeli

AYPE pirolizinin kinetik analizine ısıtma hızının etkisi Arrhenius metodu ile incelenmiş ve kinetik parametreleri hesaplamak için farklı ısıtma hızlarında çizilen $\ln(dx/dT - \ln(1-x)) - 1/T$ eğrileri Şekil 9.23’de verilmiştir. Buna göre modele en iyi uyumu 20 °C/dk ısıtma hızı ile gerçekleştirilen piroliz deneyi göstermiştir. Şekil 9.23 yardımı ile hesaplanan aktivasyon enerjisi E_a (kJ/mol), frekans faktörü A (dk⁻¹) ve determinasyon katsayıları R² değerleri Çizelge 9.21’de verilmiştir.

Coats Redfern Modeli

AYPE pirolizinin Coats Redfern metodu ile yapılan kinetik analizinde reaksiyon derecesi n=1 alınarak hesaplanan aktivasyon enerjisi E_a (kJ/mol), frekans faktörü A (dk⁻¹) ve determinasyon katsayıları R² değerleri Çizelge 9.22’de verilmiştir.



Şekil 9.23. AYPE'ye uygulanan Arrhenius methodu için farklı ısıtma hızlarında $\ln(dx/dT - n \ln(1-x)) - 1/T$ eğrisi

Çizelge 9.21. AYPE pirolizinden Arrhenius metodu ile elde edilen kinetik parametrelere ısıtma hızının etkisi

Isıtma Hızı (°C/dk)	E _a (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	Grafik denklemleri	R ²
5	256,587	3,82×10 ¹⁷	y= -30862x + 38,876	0,973
10	255,564	3,24×10 ¹⁷	y= -30739x + 38,017	0,978
15	247,865	1,01×10 ¹⁷	y= -29813x + 36,442	0,987
20	224,303	4,20×10 ¹⁵	y= -26979x + 32,977	0,990

Çizelge 9.22. AYPE pirolizinden Coats Redfern metodu ile elde edilen kinetik parametrelere ısıtma hızının etkisi

Isıtma Hızı (°C/dk)	E _a (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	Grafik denklemleri	R ²	n
5	309,173	2,36×10 ²¹	y= -35187x + 34,358	0,985	1
10	276,790	9,28×10 ¹⁸	y= -33292x + 30,959	0,990	1
15	286,891	5,12×10 ¹⁹	y= -34507x + 32,227	0,992	1
20	302,813	9,18×10 ²⁰	y= -36422x + 35,058	0,982	1

Çizelge 9.22'den görüldüğü üzere AYPE pirolizinin aktivasyon enerjisi Coats Redfern metodundan 5, 10, 15 ve 20 °C/dk ısıtma hızlarına göre sırası ile 292,545; 276,790; 286,891 ve 302,814 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

9.6. Piroliz Çalışmalarından Elde Edilen Deneysel Veriler ile Hesaplamalar Sonucu Bulunan Değerlerin Karşılaştırılması

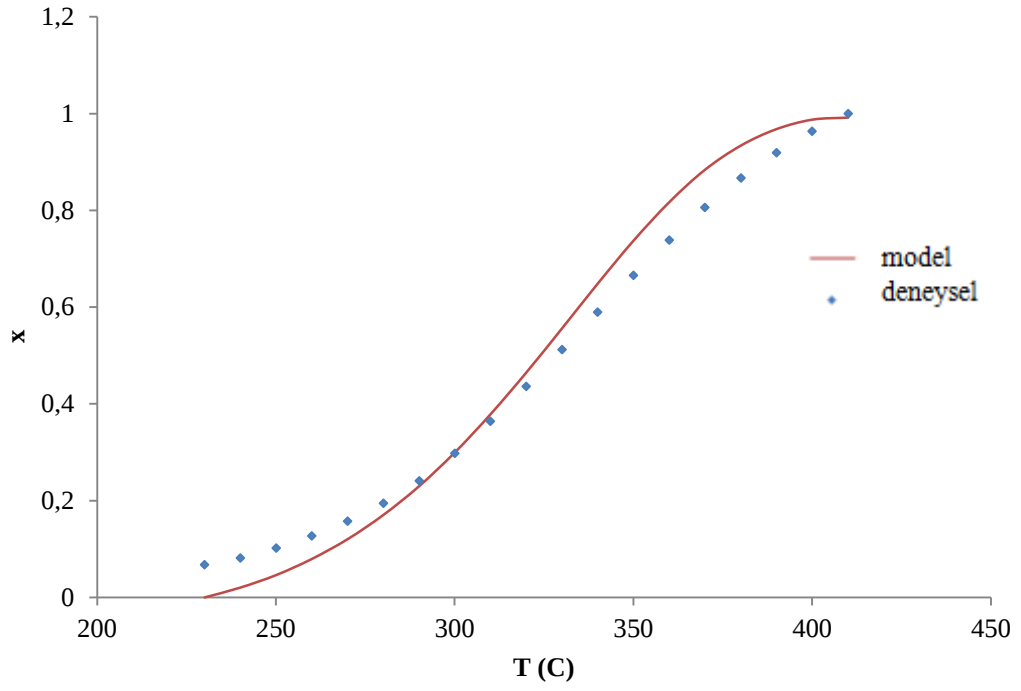
Arrhenius ve Coats-Redfern metodu ile yapılan hesaplamalar sonucu bulunan aktivasyon enerjisi ve pre-eksponansiyel faktör değerleri, 6. bölümde çıkarımları yapılan (6.8) ve (6.11)'de yerine yazılarak, her sıcaklığa ait dönüşüm (x) değerleri hesaplanmıştır.

Arrhenius metodu

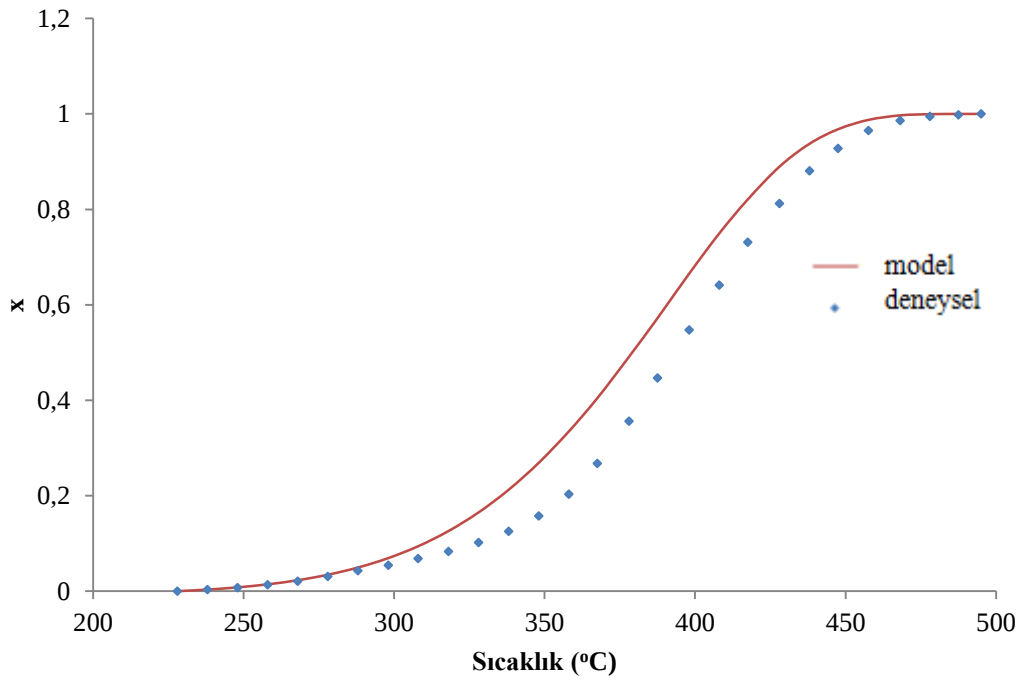
Ceviz kabuğu, ÖTL, PVC, PP ve AYPE örnekleri için teorik ve deneysel değerlerin karşılaştırılması amacıyla sıcaklığa karşılık dönüşüm değerleri çizilmiştir. Ceviz kabuğu 15 °C/dk ısıtma hızındaki, sıcaklık-dönüşüm grafiği Şekil 9.27'de verilmiştir.

Çizelge 9.5'de verilen ceviz kabuğunun Arrhenius metodu ile bulunan aktivasyon enerjisi, frekans faktörü ve determinasyon katsayıları değerlerine bakıldığında, en yüksek R^2 değerinin 15 °C/dk ısıtma hızında elde edildiği görülmektedir. Şekil 9.24 incelendiğinde ise deneysel veriler ile teorik hesaplamalardan elde edilen değerlerin birbirine olan uyumu gözlemlenebilmektedir.

Çizelge 9.9'dan görüldüğü gibi ÖTL pirolizinin Arrhenius metoduna göre farklı ısıtma hızlarında hesaplanan aktivasyon enerjisi, frekans faktörü ve determinasyon katsayılarına göre bu modele en iyi uyum $R^2=0,981$ değeri ile 15 °C/dk ısıtma hızında elde edilmiştir. ÖTL için 15 °C/dk ısıtma hızındaki sıcaklık-dönüşüm grafiği Şekil 9.25'de verilmiştir.



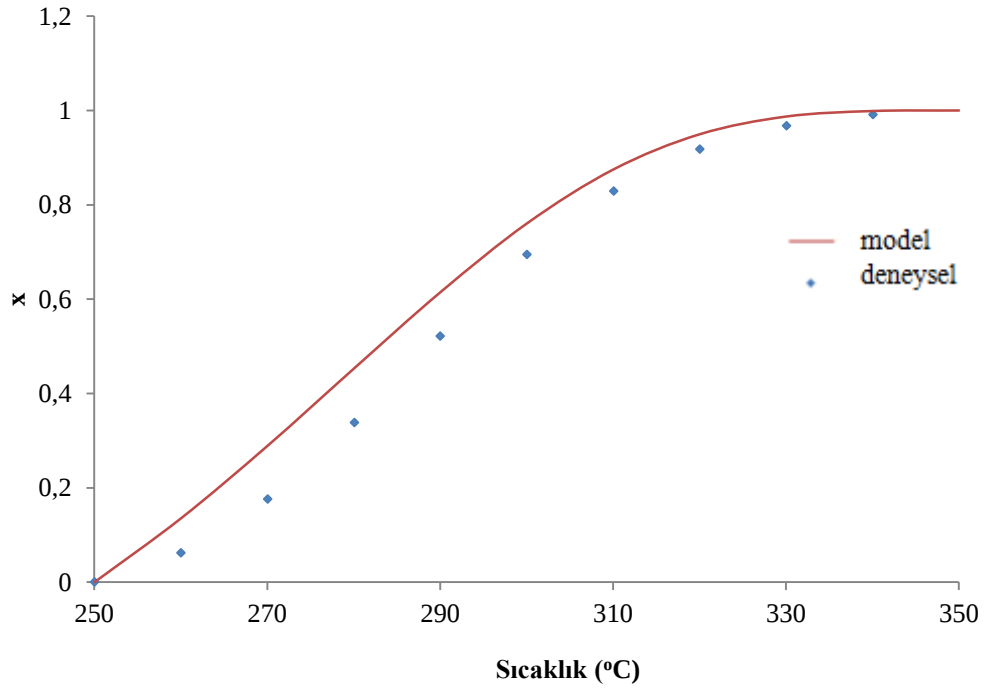
Şekil 9.24. Ceviz kabuğunun 15 °C/dk ısıtma hızında yapılan hesaplamalar ile dönüşüm değerlerinin karşılaştırılması



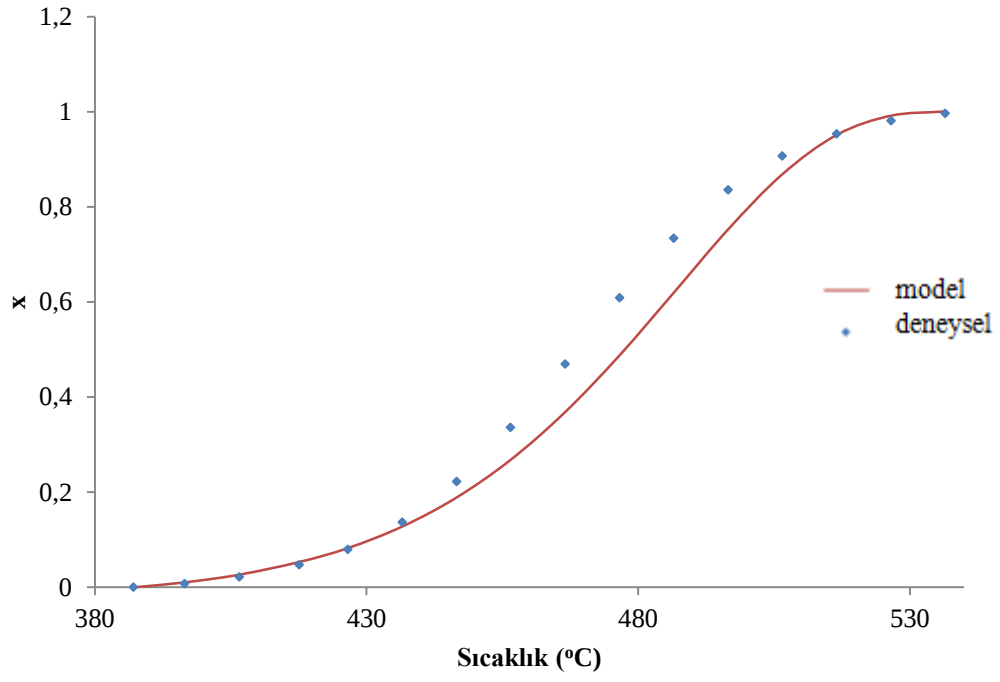
Şekil 9.25. ÖTL'nin 10 °C/dk ısıtma hızında yapılan hesaplamalar ile dönüşüm değerlerinin karşılaştırılması

PVC pirolizinin Arrhenius metoduna göre farklı ısıtma hızlarında hesaplanan aktivasyon enerjisi, frekans faktörü ve determinasyon katsayılarına göre (Çizelge 9.13), en yüksek determinasyon katsayısı birinci sıcaklık bölgesi için 5 °C/dk ve ikinci sıcaklık bölgesi için 15 °C/dk ısıtma hızında elde edilmiştir. PVC pirolizinin birinci ve ikinci bölgesi için sıcaklık-dönüşüm grafikleri Şekil 9.26 ve 9.27’de verilmiştir.

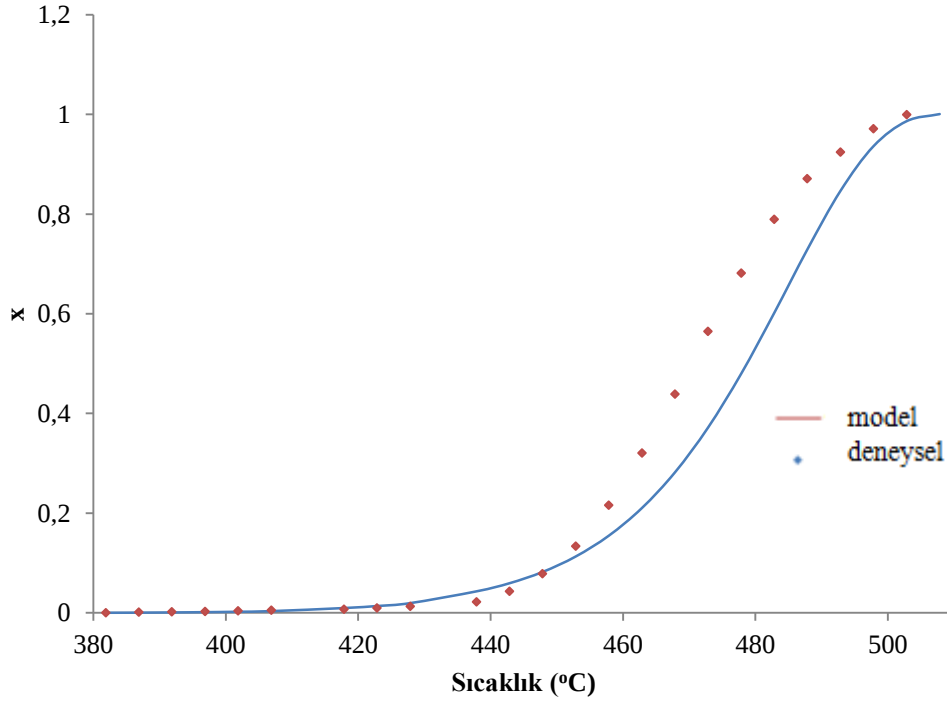
AYPE ve PP pirolizinden elde edilen verilen kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjisi, frekans faktörü ve determinasyon katsayılarına göre (Çizelge 9.16, 9.20) Arrhenius metodun en iyi uyum, 20 °C/dk ısıtma hızında gerçekleştirilen deney ile elde edilmiştir. PP ve AYPE için 20 °C/dk ısıtma hızındaki sıcaklık-dönüşüm grafikleri Şekil 9.28 ve 9.29’da verilmiştir.



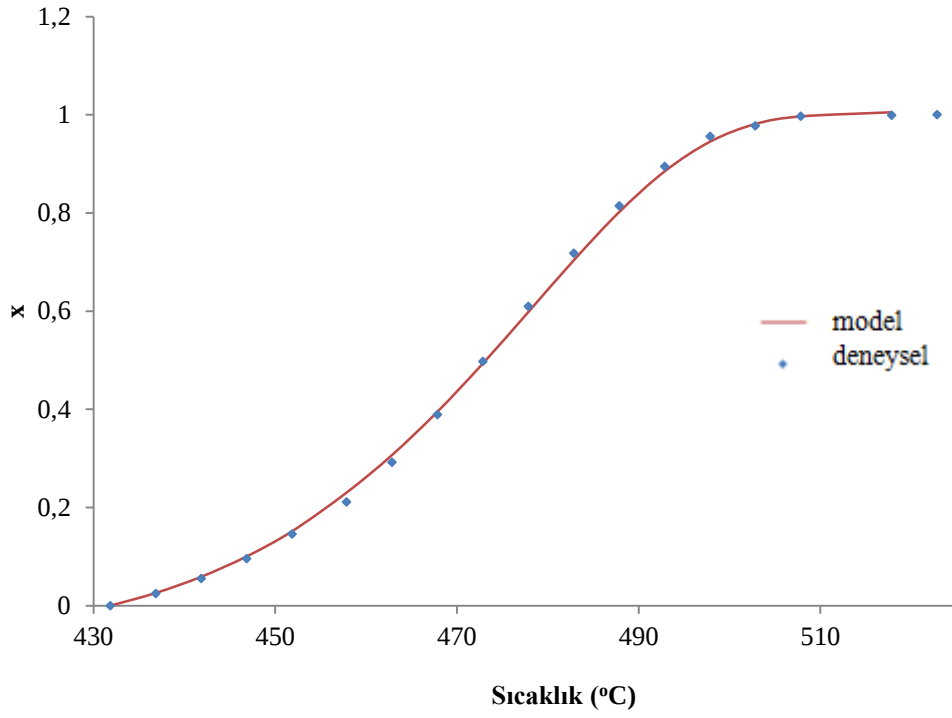
Şekil 9.26. PVC'nin 5 °C/dk ısıtma hızında yapılan hesaplamalar ile dönüşüm değerlerinin karşılaştırılması (1. Bölge)



Şekil 9.27. PVC'nin 15 °C/dk ısıtma hızında yapılan hesaplamalar ile dönüşüm değerlerinin karşılaştırılması (2. Bölge)



Şekil 9.28. PP'nin 20 °C/dk ısıtma hızında Arrhenius metoduna göre yapılan hesaplamalar ile dönüşüm değerlerinin karşılaştırılması

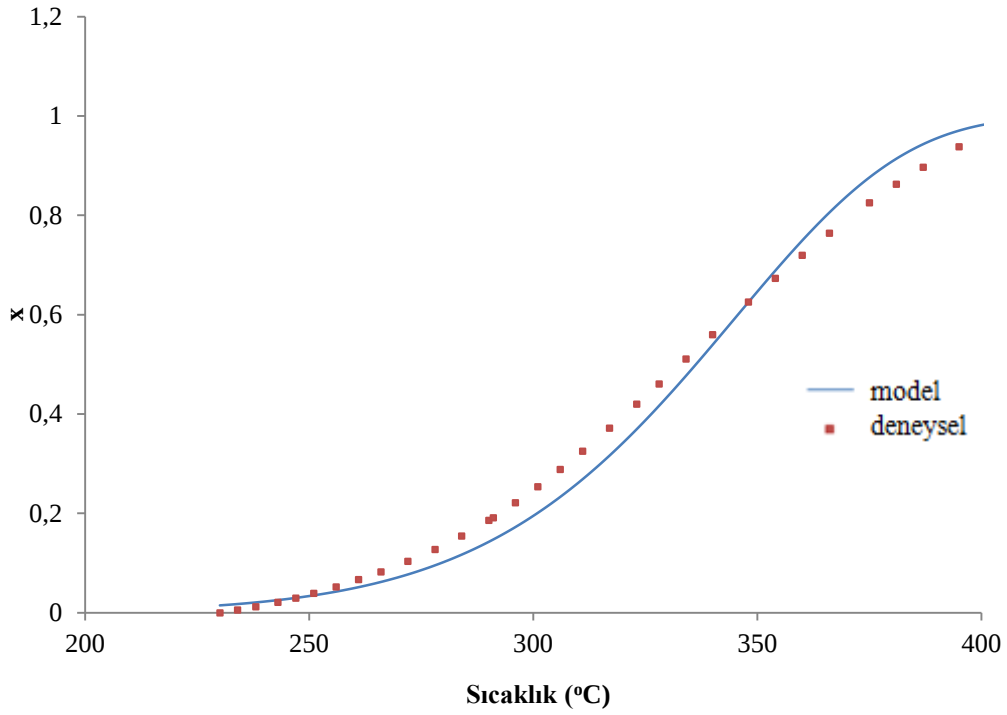


Şekil 9.29. AYPE'nin 20 °C/dk ısıtma hızında Arrhenius metoduna göre yapılan hesaplamalar ile dönüşüm değerlerinin karşılaştırılması

Coats-Redfern metodu

Ceviz kabuğu, ÖTL, PVC, PP ve AYPE için deneysel veriler ve teorik hesaplamaların karşılaştırılması amacıyla sıcaklığa karşılık dönüşüm değerleri grafikleri çizilmiştir.

Ceviz kabuğunun farklı ısıtma hızlarında Coats-Redfern metoduna göre hesaplanan kinetik parametreleri için deneysel ve teorik deneyler en iyi uyumu 15 °C/dk ısıtma hızında göstermektedir. Şekil 9.30'da ceviz kabuğunun 15 °C/dk ısıtma hızında Coats-Redfern metoduna göre çizilen sıcaklık-dönüşüm grafiği verilmiştir.

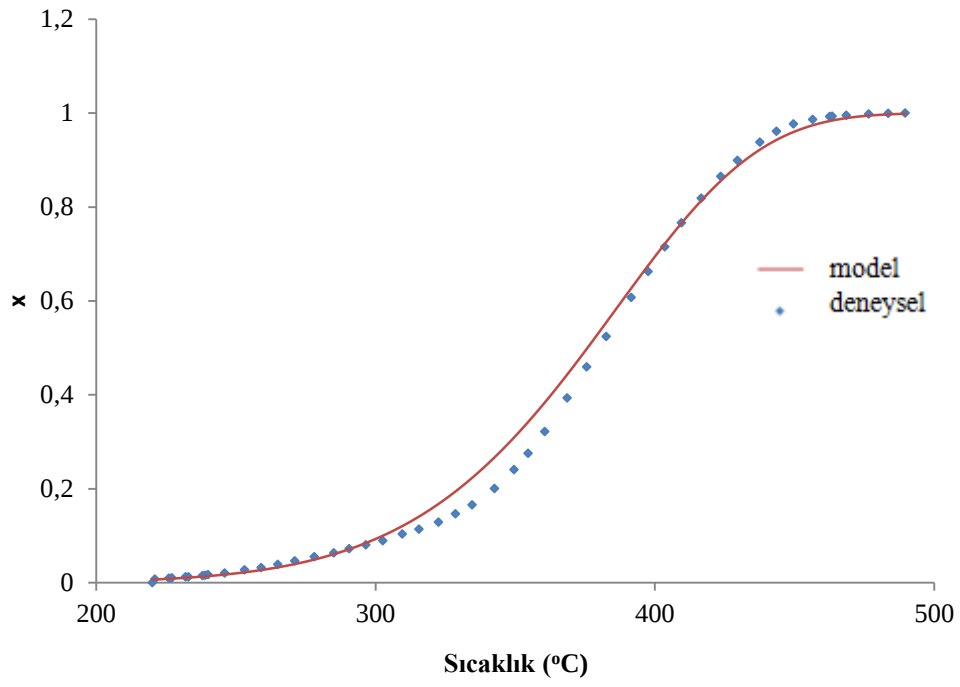


Şekil 9.30. Ceviz kabuğunun 15 °C/dk ısıtma hızında Coats-Redfern metoduna göre yapılan hesaplamalar ile dönüşüm değerlerinin karşılaştırılması

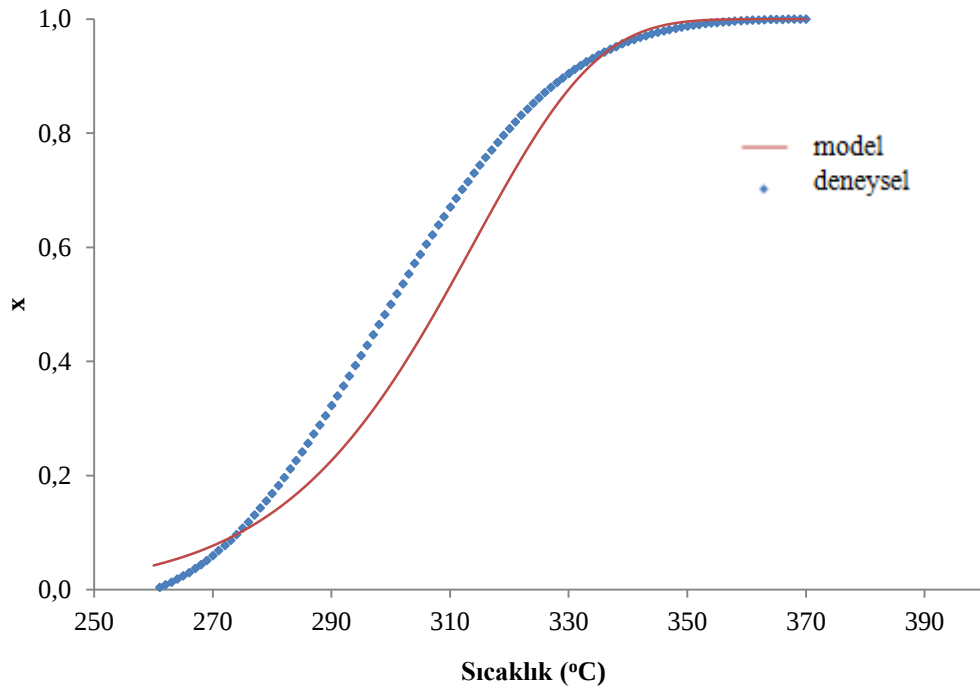
ÖTL pirolizinin Coats-Redfern metodu ile bulunan aktivasyon enerjisi, frekans faktörü ve determinasyon katsayıları değerlerine bakıldığında, en yüksek R^2 değerinin 15 °C/dk ısıtma hızında elde edildiği görülmektedir ve Şekil 9.31’de deneysel veriler ile teorik hesaplamalardan elde edilen değerlerin birbirine olan uyumu gözlemlenebilmektedir.

PVC pirolizinin Coats-Redfern metoduna göre farklı ısıtma hızlarında hesaplanan aktivasyon enerjisi, frekans faktörü ve determinasyon katsayılarına göre bu modele en iyi uyum birinci ve ikinci sıcaklık bölgelerine göre sırasıyla 20 ve 10 °C/dk ısıtma hızında elde edilmiştir. PVC için birinci ve ikinci sıcaklık bölgelerinde 20 ve 10 °C/dk ısıtma hızlarındaki sıcaklık-dönüşüm grafikleri Şekil 9.32 ve 9.32’de verilmiştir.

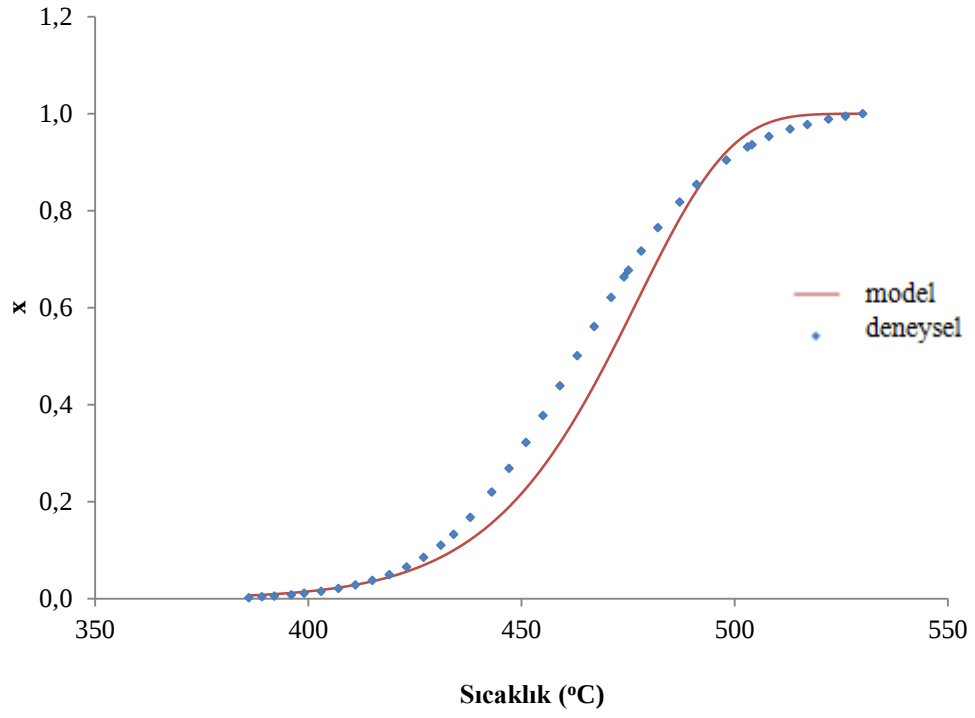
PP örneği bu modele en iyi uyumu 20 °C/dk ısıtma hızında gösterirken, AYPE örneği de 15 °C/dk ısıtma hızında en iyi uyumu göstermiştir ve ilgili grafikler Şekil 9.34 ve 9.35’de verilmiştir.



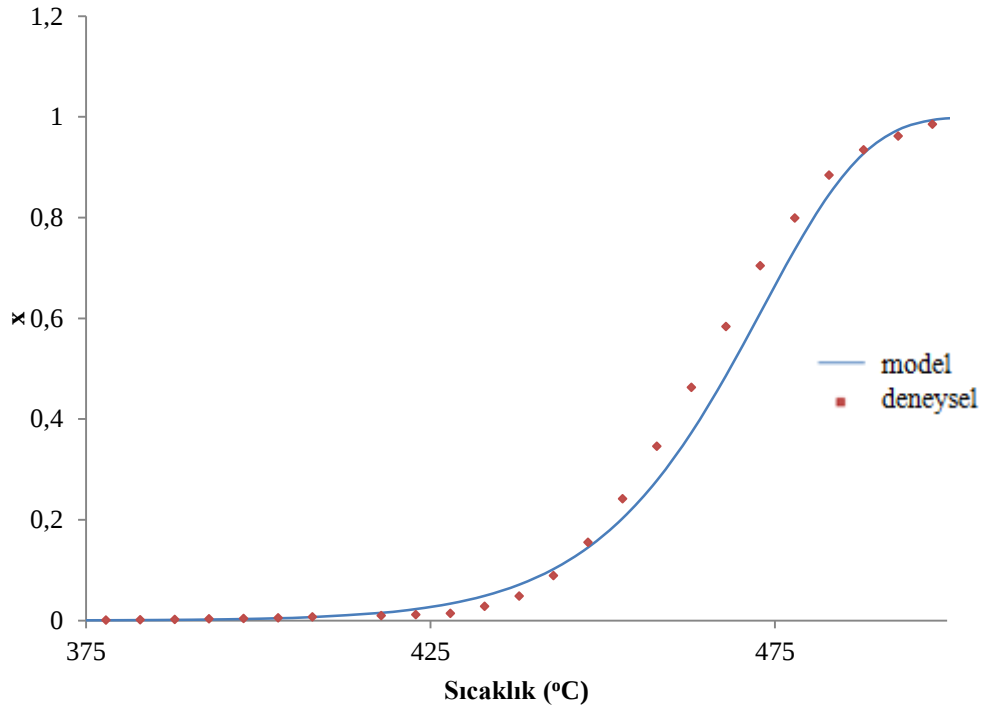
Şekil 9.31. ÖTLnin 5 °C/dk ısıtma hızında Coats-Redfern metoduna göre yapılan hesaplamalar ile dönüşüm değerlerinin karşılaştırılması



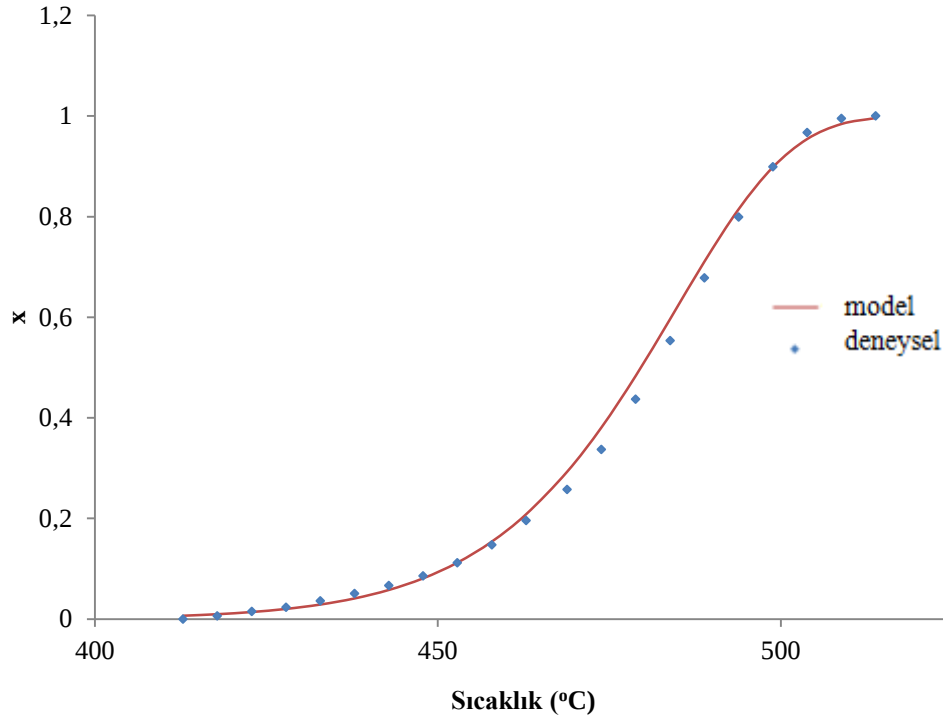
Şekil 9.32. PVC'nin 10 °C/dk ısıtma hızında Coats-Redfern metoduna göre yapılan hesaplamalar ile dönüşüm değerlerinin karşılaştırılması (birinci bölge)



Şekil 9.33. PVC'nin 10 °C/dk ısıtma hızında Coats-Redfern metoduna göre yapılan hesaplamalar ile dönüşüm değerlerinin karşılaştırılması (ikinci bölge)



Şekil 9.34. PP'nin 15 °C/dk ısıtma hızında Coats-Redfern metoduna göre yapılan hesaplamalar ile dönüşüm değerlerinin karşılaştırılması



Şekil 9.35. AYPE'nin 15 °C/dk ısıtma hızında Coats-Redfern metoduna göre yapılan hesaplamalar ile dönüşüm değerlerinin karşılaştırılması

9.7. Birlikte Piroliz Çalışmaları

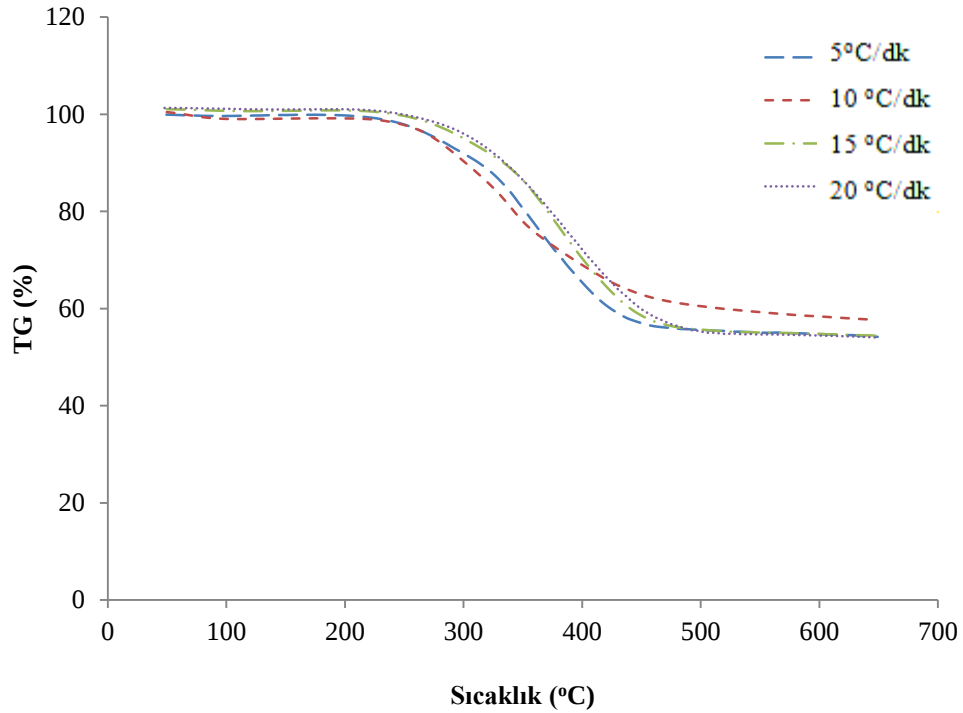
Bu bölümde ceviz kabuğunun ÖTL, PVC, PP ve AYPE ile 1:0; 1:2; 1:1; 2:1 ve 0:1 oranında karıştırılarak elde edilen örneklerin farklı ısıtma hızlarında birlikte pirolizi ile elde edilen deneysel sonuçlar verilmiştir.

9.7.1. Ceviz kabuğu-ÖTL karışımlarının termogravimetrik analizine ısıtma hızının etkisi

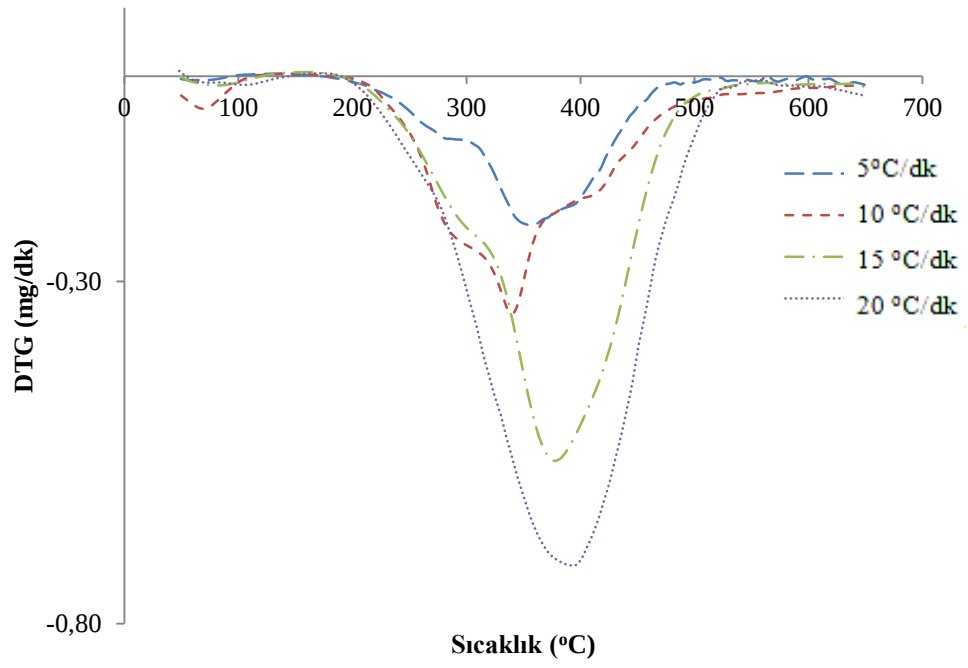
Isıtma hızının ceviz kabuğu ve ÖTL pirolizine etkisini belirlemek amacıyla kütlece 1:2; 1:1 ve 2:1 oranında ceviz kabuğu ve ÖTL homojen olarak karıştırılmış ve hazırlanan örnekler farklı ısıtma hızlarında termal analiz cihazında 20 mL/dk azot akışı ortamında ısı olarak bozundurulmuştur. Şekil 9.36 ve 9.37'de 1:2 oranında karıştırılmış ceviz kabuğu-ÖTL karışımının TG ve DTG eğrileri verilmiştir.

Şekil 9.38’de farklı ısıtma hızlarında kütlece 1:1 ceviz kabuğu-ÖTL karışımının sıcaklığı 20 °C’den 600 °C’ye çıkarılması ile elde edilmiş TG eğrileri verilmiştir. Burada görüldüğü gibi ilk kütle kaybı %4 oranında 43-135 °C aralığında gerçekleşmektedir ve bu kayıp ceviz kabuğu örneğinde bulunan yüzey neminden kaynaklanmaktadır ve Şekil 9.39’deki DTG eğrisinde en solda maksimum değeri ~-0,15 mg/dk olan küçük bir pik olarak görülmektedir.

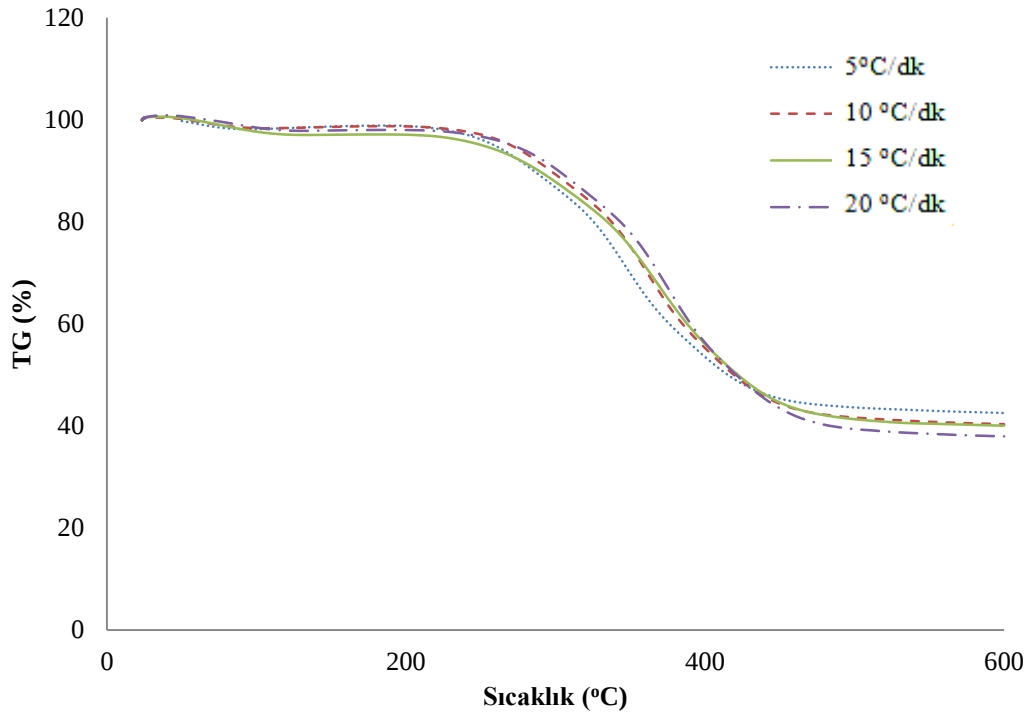
DTG termogramına göre 1:1 ceviz kabuğu-ÖTL karışımının ısıl bozunması ~190 °C’de başlamakta ve ~485 °C’de sona ermektedir. Bu değerler ısıtma hızına göre farklılık göstermekte olup, farklı karışım oranlarındaki birlikte piroliz bölgesinin karakteristik özellikleri Çizelge 9.23’de verilmiştir.



Şekil 9.36. 1:2 oranında ceviz kabuğu-ÖTL karışımının farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrisi

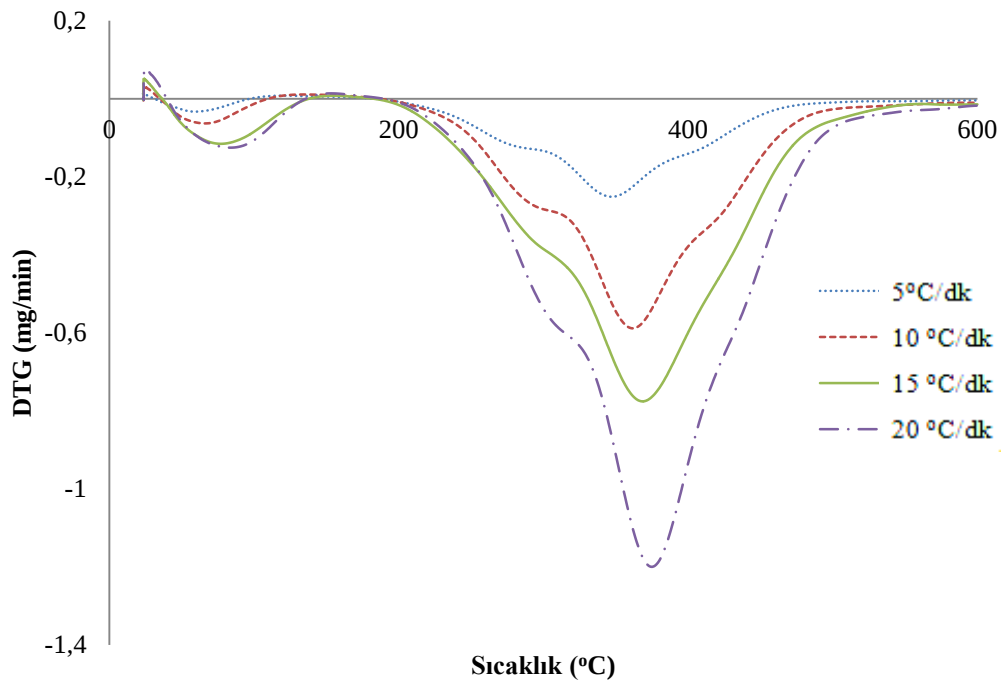


Şekil 9.37. 1:2 oranında ceviz kabuğu-ÖTL karışımının farklı ısıtma hızlarındaki DTG eğrisi



Şekil 9.38. 1:1 oranında ceviz kabuğu-ÖTL karışımının farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrisi

Çizelge 9.23'e göre, ısıtma hızı arttıkça, piroliz bölgesi daha yüksek sıcaklıklara doğru kaymakta ve piroliz prosesi daha geniş sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir. Bu değerler ÖTL pirolizinde elde edilen karakteristik özelliklerle karşılaştırılırsa, piroliz prosesi daha düşük sıcaklıklarda tamamlanmaktadır ve proses daha dar bir sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir. Kütle kaybı yüzdelere bakıldığında ise ÖTL içerisine ceviz kabuğu eklenmesi ile daha yüksek kütle kayıpları gözlenmiştir ki; bu durum (%) dönüşüm oranının artması ile elde edilmiştir.



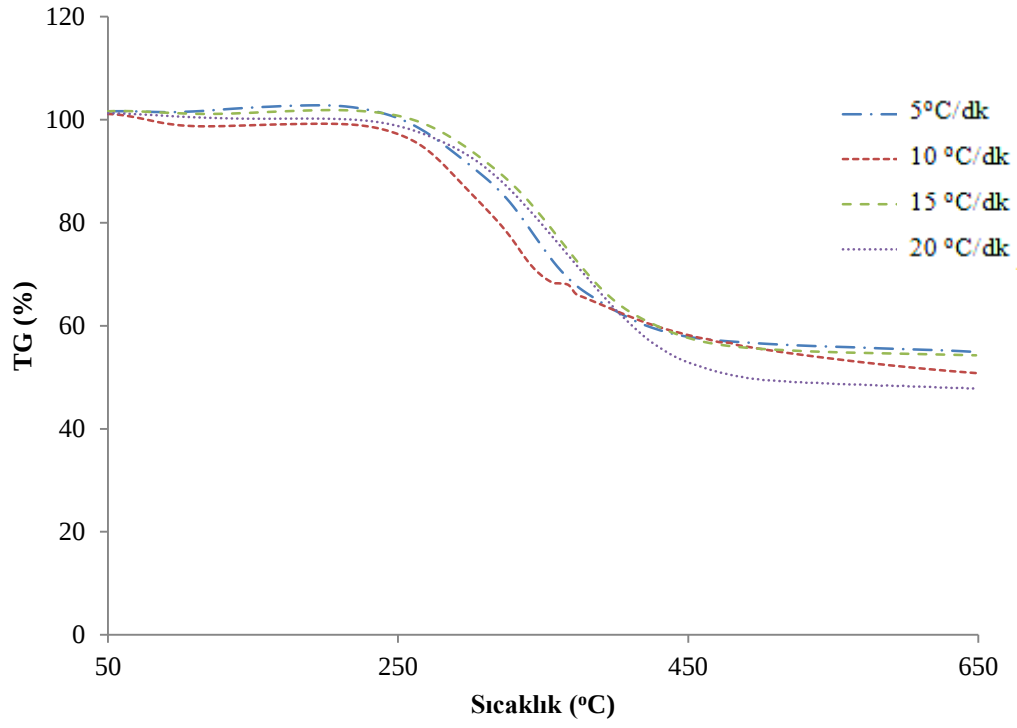
Şekil 9.39. 1:1 oranında ceviz kabuğu-ÖTL karışımının farklı ısıtma hızlarındaki DTG eğrisi

Şekil 9.40 ve 9.41'de 2:1 oranında karıştırılmış ceviz kabuğu-ÖTL karışımının TG ve DTG eğrileri verilmiştir.

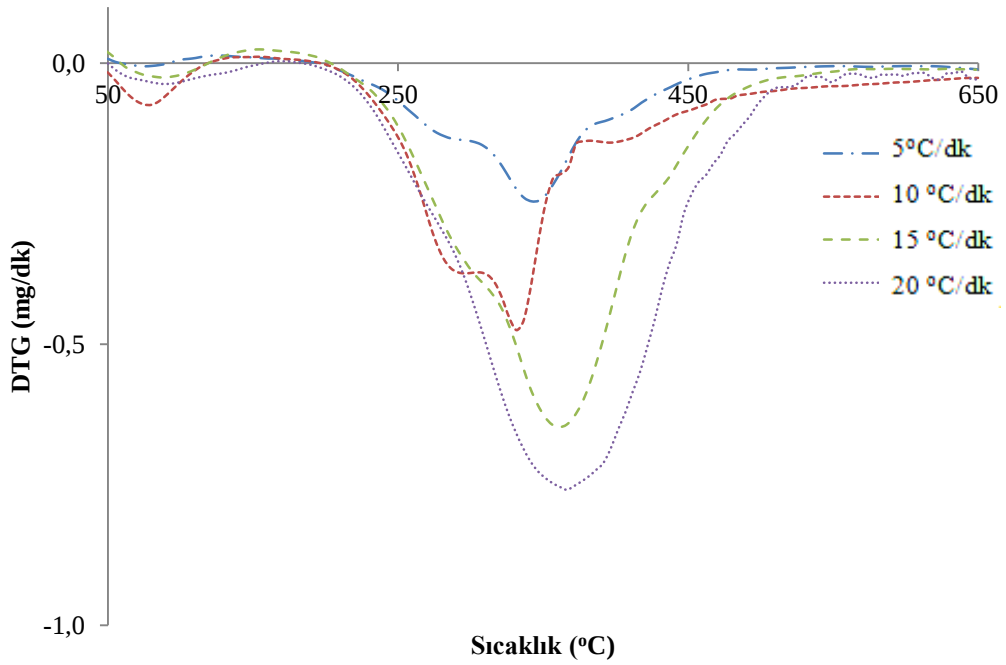
Çizelge 9.23. Ceviz kabuğu-ÖTL karışımı pirolizinin farklı ısıtma hızlarındaki karakteristik özellikleri

Karışım oranı Ceviz kabuğu: ÖTL	Isıtma Hızı (°C/dk)	T _i (°C)	T _{max} (°C)	T _f (°C)	Kütle kaybı (%)
1:0	5	208	348	365	32,31
	10	215	359	370	32,10
	15	230	360	410	32,24
	20	232	365	415	31,56
1:2	5	170	345	477	44,09
	10	180	340	492	39,28
	15	185	375	503	44,37
	20	189	390	516	45,13
1:1	5	184	349	462	57,458
	10	187	361	479	59,648
	15	190	369	483	59,967
	20	201	375	495	62,048
2:1	5	201	345	478	43,04
	10	202	332	494	44,19
	15	205	360	502	44,52
	20	207	368	507	50,59
0:1	5	220	281	290	52,65
	10	228	295	315	53,18
	15	235	297	322	55,02
	20	240	300	328	51,59

Piroliz prosesi boyunca ceviz kabuğu ve ÖTL arasındaki etkileşimi belirlemek amacıyla kütlece 1:1 oranında ceviz kabuğu ve ÖTL homojen olarak karıştırılmış ve tekil çalışmalarla aynı şartlarda termogravimetrik analizleri gerçekleştirilmiştir. TG sonuçlarına göre kütle kaybı arasındaki fark (Δw), $\Delta w = w_{\text{karışım}} - (x_1 w_1 + x_2 w_2)$ olarak belirlenmiştir. Burada $w_{\text{karışım}}$ karışımın kütle kaybı, x_i karışımında bulunan her maddenin kütle kesri, w_i ise karışımında bulunan her maddenin aynı deneysel şartlarındaki kütle kaybı değerleridir. Δw ise birlikte piroliz boyunca sinerjik etkinin büyüklüğünü tanımlamaktadır.

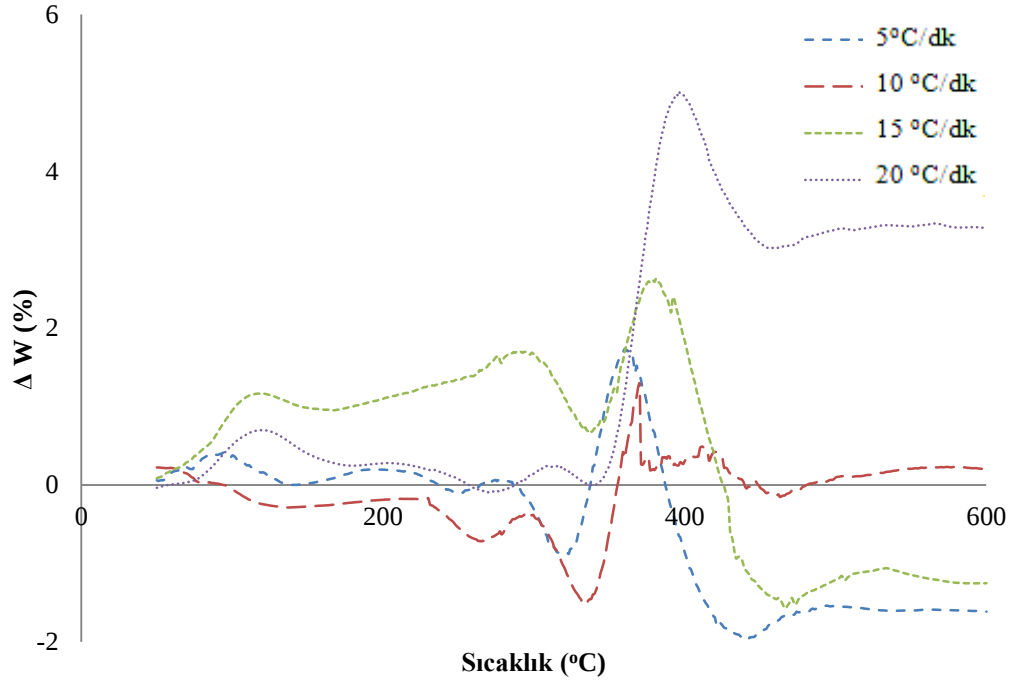


Şekil 9.40. 2:1 oranında ceviz kabuğu-ÖTL karışımının farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrisi



Şekil 9.41. 2:1 oranında Ceviz kabuğu-ÖTL karışımının farklı ısıtma hızlarındaki DTG eğrisi

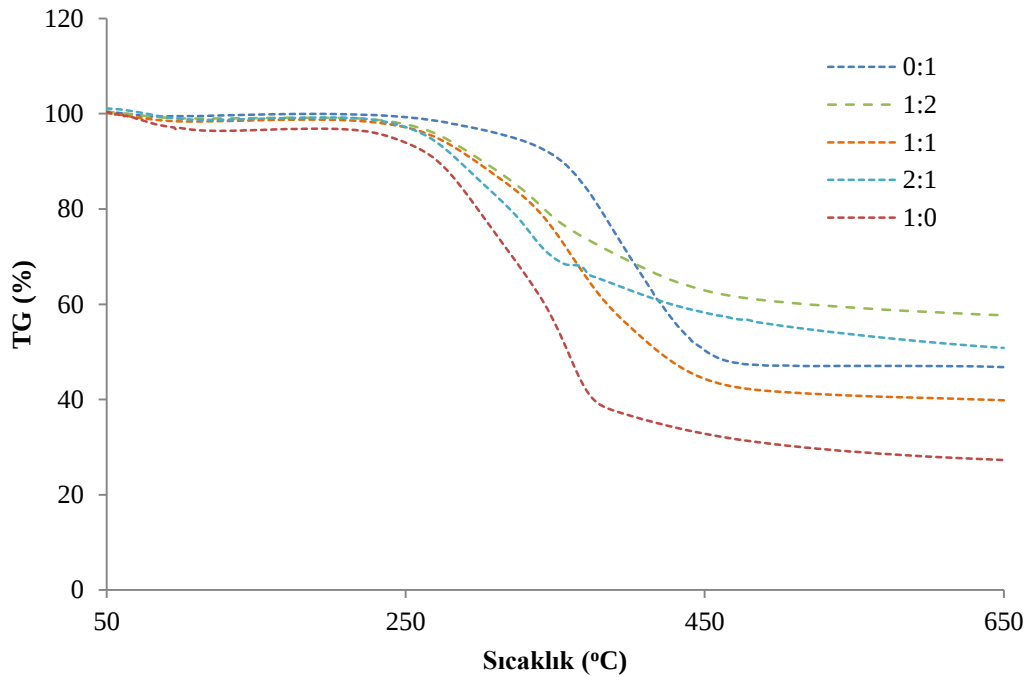
Şekil 9.42’de farklı ısıtma hızlarına göre çizilen sıcaklık- Δw eğrileri görülmektedir. 5, 10 ve 15 °C/dk ısıtma hızları için 380 °C ye kadar Δw , %2,6’dan daha düşük değerlerdedir. 20 °C/dk ısıtma hızı için ise Δw , %5 değerine kadar çıkmaktadır ve bu durum 20 °C/dk ısıtma hızında ceviz kabuğu ve ÖTL arasında kuvvetli etkileşim olduğunun göstergesidir. 400 °C’den sonra Δw değeri ani bir azalma göstermiş ve 450 °C’ye kadar tekrar artış göstermiştir. 5 °C/dk’dan 20 °C/dk’ya 5 °C/dk aralıklarla ısıtma hızı arttırıldığında Δw ’nin maksimum değerleri sırası ile %2; %1,45; %1,6 ve %5 olarak bulunmuştur. Pozitif değerler ve bu değerlerin ölçüsü ceviz kabuğu ve ÖTL’nin birlikte pirolizindeki sinerjik etkinin büyüklüğünü göstermektedir.



Şekil 9.42. Ceviz kabuğu-ÖTL karışımları için farklı ısıtma hızlarındaki Δw değişimi

9.7.2. Ceviz kabuğu-ÖTL karışımlarının termogravimetrik analizine karışım oranının etkisi

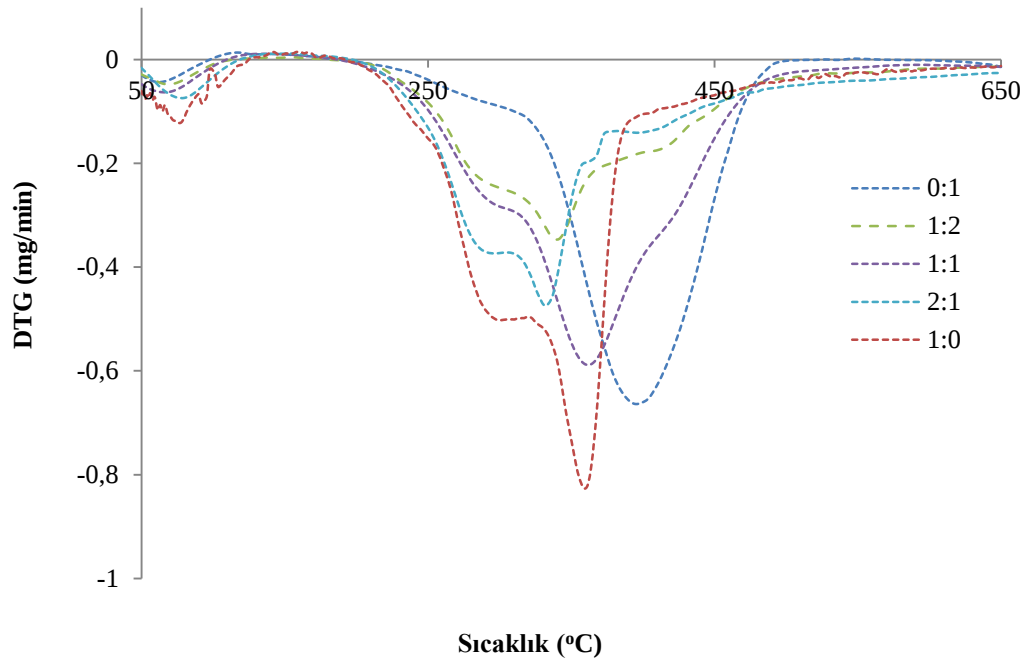
Ceviz kabuğu-ÖTL karışımlarının birlikte pirolizine karışım oranının etkisi 5, 10, 15 ve 20 °C/dk ısıtma hızlarında 0:1; 1:2; 1:1 ve 2:1 ceviz kabuğu-ÖTL karışımları için incelenmiştir. Örneklerin TG ve DTG termogramları Şekil 9.43-9.50 arasında verilmiştir.



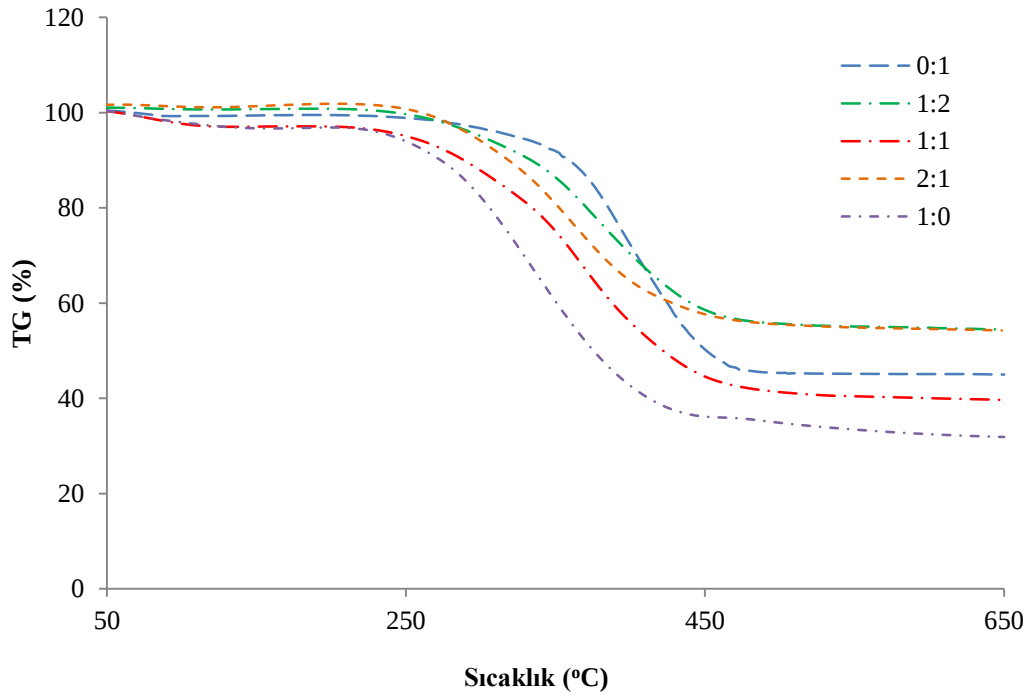
Şekil 9.43. 5 °C/dk ısıtma hızında Ceviz kabuğu-ÖTL karışımının birlikte pirolizine karışım oranının etkisi (TG eğrisi)

Verilen şekiller incelendiğinde her bir ısıtma hızı için, örnek içerisindeki ÖTL miktarı arttıkça bozunmanın daha düşük sıcaklıkta başladığı görülmektedir. Bu durum ceviz kabuğu ve ÖTL arasındaki sinerjik etki ile açıklanabilir.

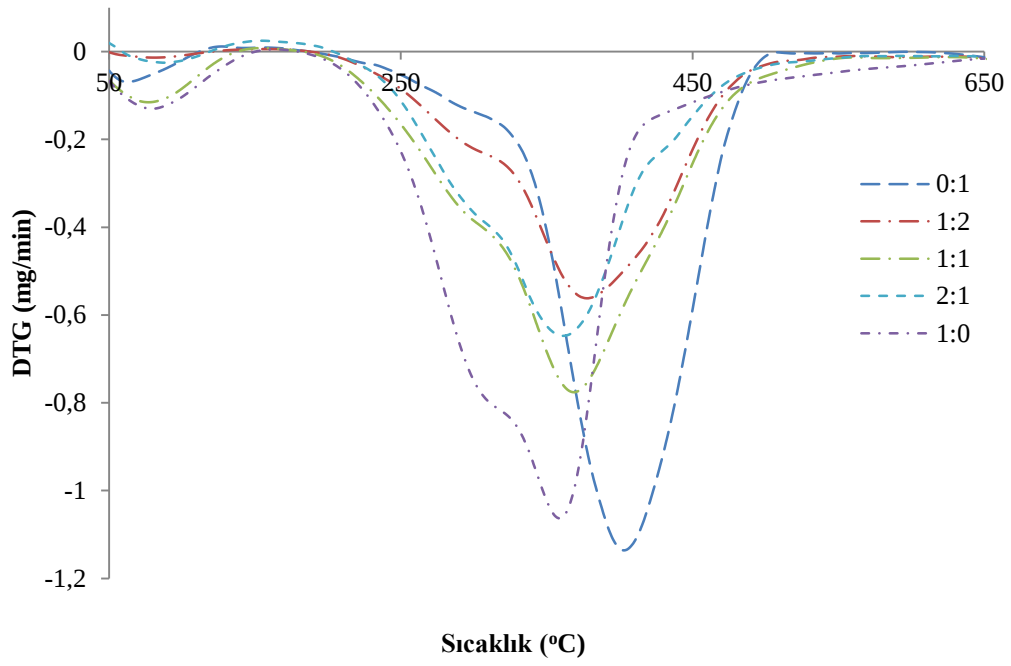
DTG eğrileri incelendiğinde, termogramların farklı karışım oranlarında farklı davranış gösterdiği görülmektedir ancak bu farklılık karışım oranından bağımsızdır.



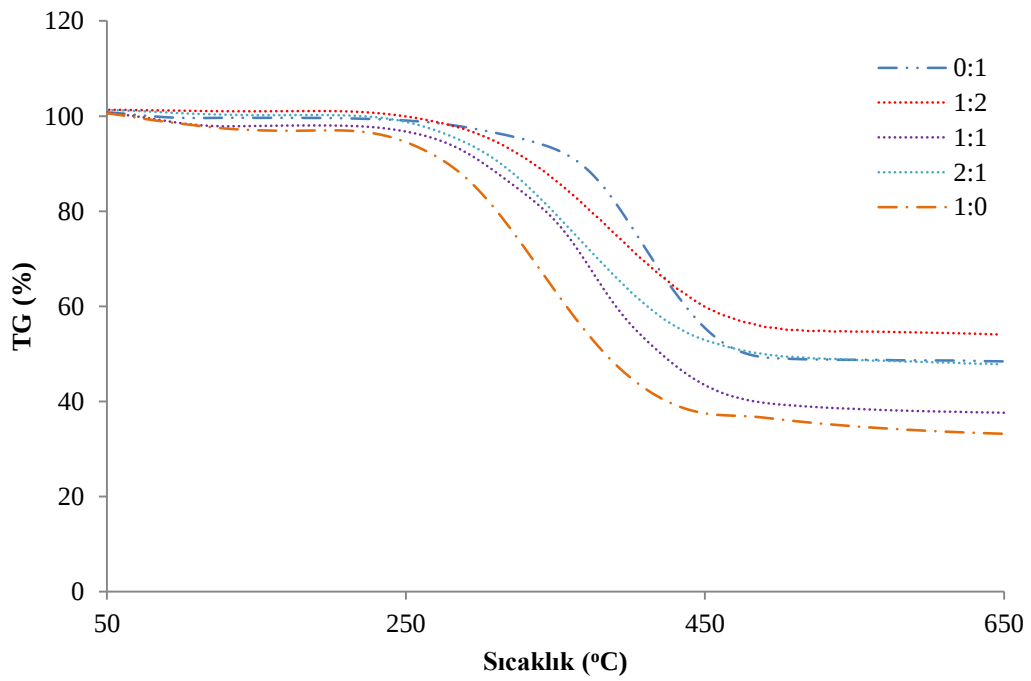
Şekil 9.44. 5 °C/dk ısıtma hızında Ceviz kabuğu-ÖTL karışımının birlikte pirolizine karışım oranının etkisi (DTG eğrisi)



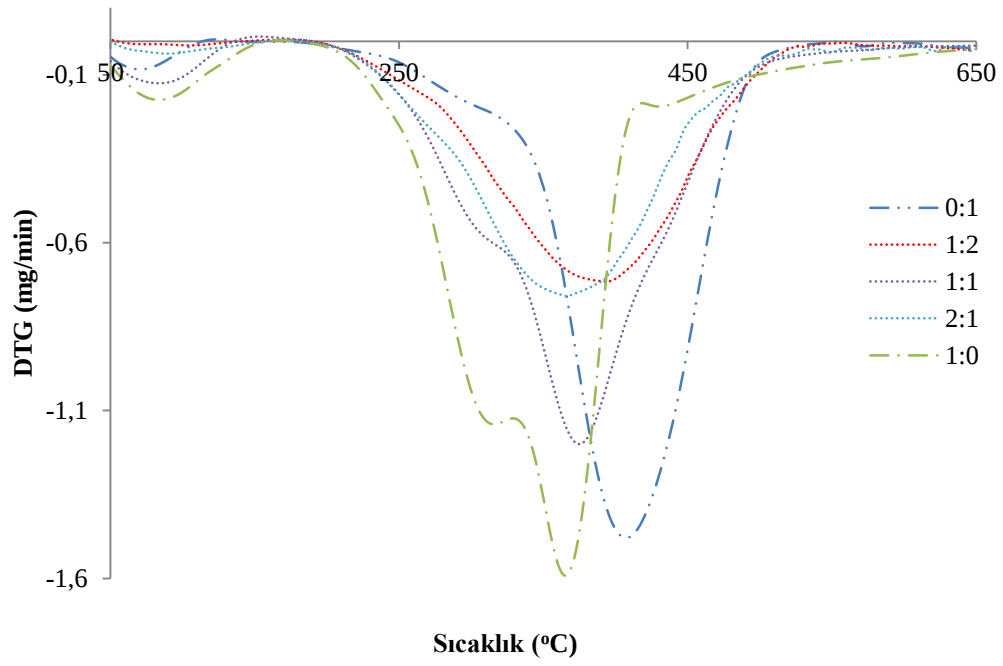
Şekil 9.45. 10 °C/dk ısıtma hızında Ceviz kabuğu-ÖTL karışımının birlikte pirolizine karışım oranının etkisi (TG eğrisi)



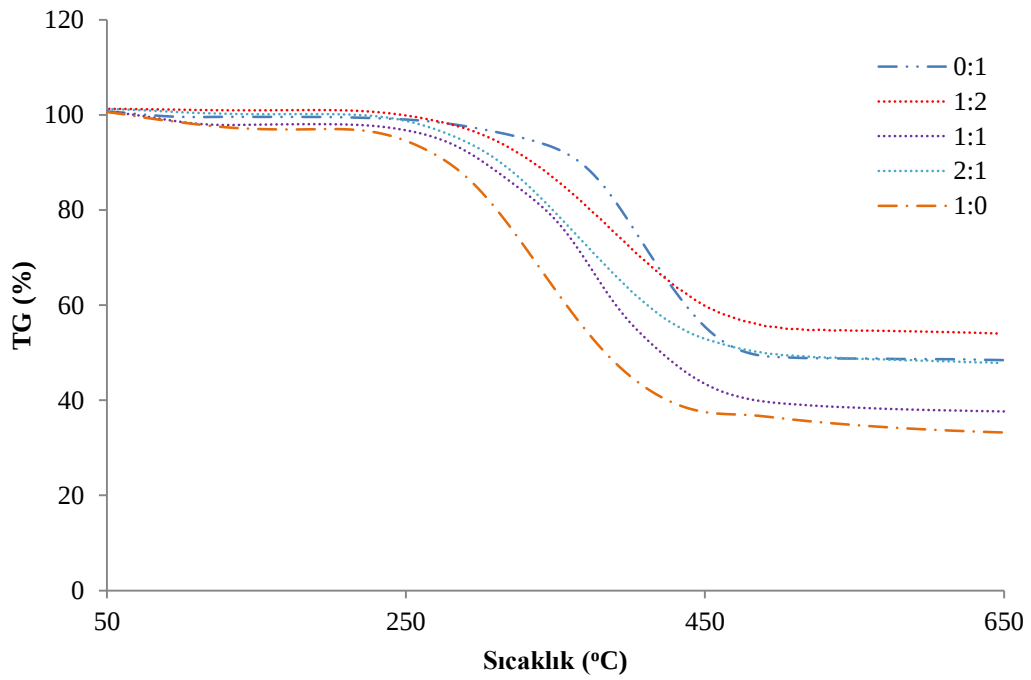
Şekil 9.46. 10 °C/dk ısıtma hızında Ceviz kabuğu-ÖTL karışımının birlikte pirolizine karışım oranının etkisi (DTG eğrisi)



Şekil 9.47. 15 °C/dk ısıtma hızında Ceviz kabuğu -ÖTL karışımının birlikte pirolizine karışım oranının etkisi (TG eğrisi)



Şekil 9.48. 15 °C/dk ısıtma hızında Ceviz kabuğu-ÖTL karışımının birlikte pirolizine karışım oranının etkisi (DTG eğrisi)

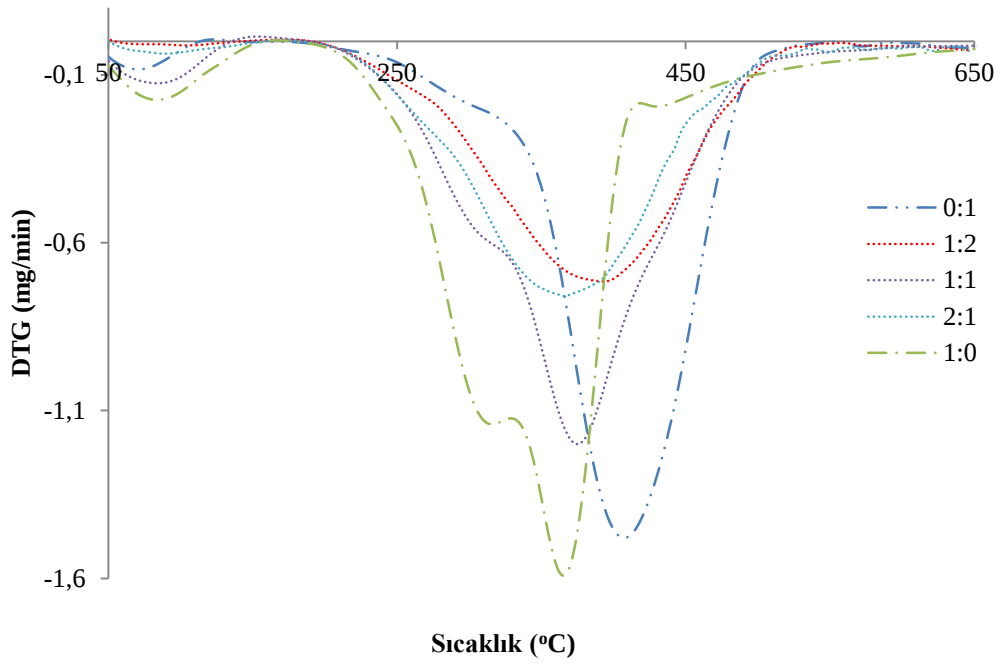


Şekil 9.49. 20 °C/dk ısıtma hızında Ceviz kabuğu-ÖTL karışımının birlikte pirolizine karışım oranının etkisi (TG eğrisi)

Ceviz kabuğu-ÖTL karışımı için piroliz bölgesinin karakteristik özellikleri Çizelge 9.24’de verilmiştir. verilen bu özelliklere göre, ceviz kabuğuna ÖTL eklenmesi ile kütle kaybının en yüksek olduğu sıcaklık değeri (T_m)’in 10 °C/dk ısıtma hızı haricinde arttığı belirlenmiştir.

Çizelge 9.24. Ceviz kabuğu-ÖTL karışımı pirolizinin farklı karışım oranlarındaki karakteristik özellikleri

Isıtma hızı (°C/dk)	Karışım oranı Ceviz kabuğu:ÖTL	T_i (°C)	T_m (°C)	T_f (°C)	Kütle kaybı (%)
5	0:1	220	281	290	52,65
	1:2	170	345	477	44,09
	1:1	184	349	462	57,46
	2:1	201	345	478	43,04
	1:0	208	348	365	32,31
10	0:1	228	295	315	53,18
	1:2	185	375	503	44,37
	1:1	187	361	479	59,65
	2:1	202	332	494	44,19
	1:0	215	359	370	32,10
15	0:1	235	297	322	55,02
	1:2	185	375	503	44,37
	1:1	190	369	483	59,97
	2:1	205	360	502	44,52
	1:0	230	360	410	32,24
20	0:1	240	300	328	51,59
	1:2	189	390	516	45,136
	1:1	201	375	495	62,05
	2:1	207	368	507	50,59
	1:0	232	365	477	31,56

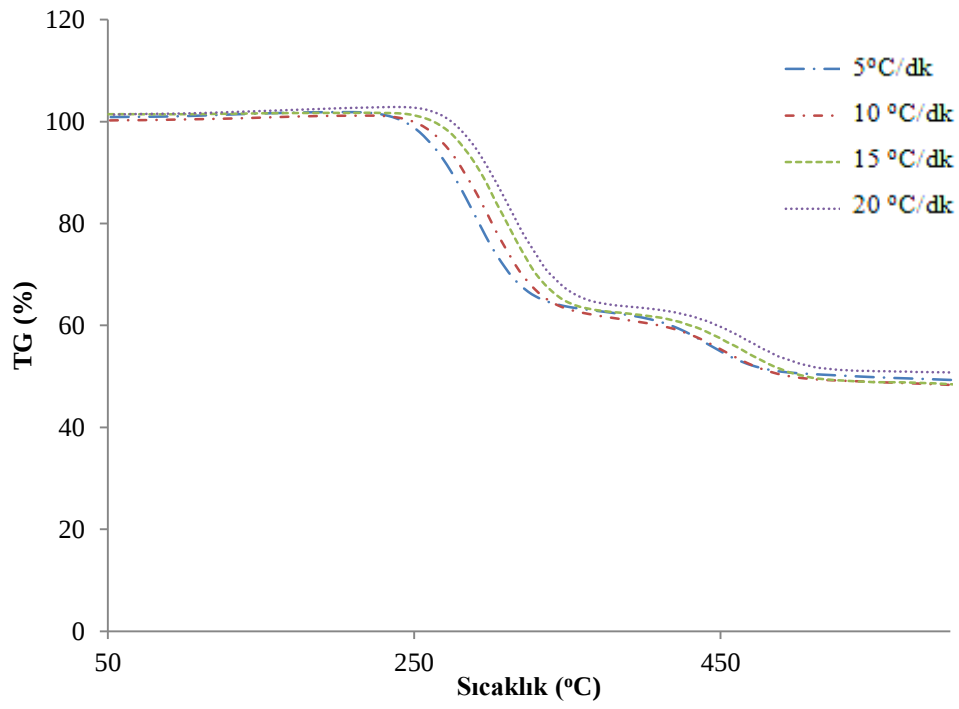


Şekil 9.50. 20 °C/dk ısıtma hızında Ceviz kabuğu-ÖTL karışımının birlikte pirolizine karışım oranının etkisi (DTG eğrisi)

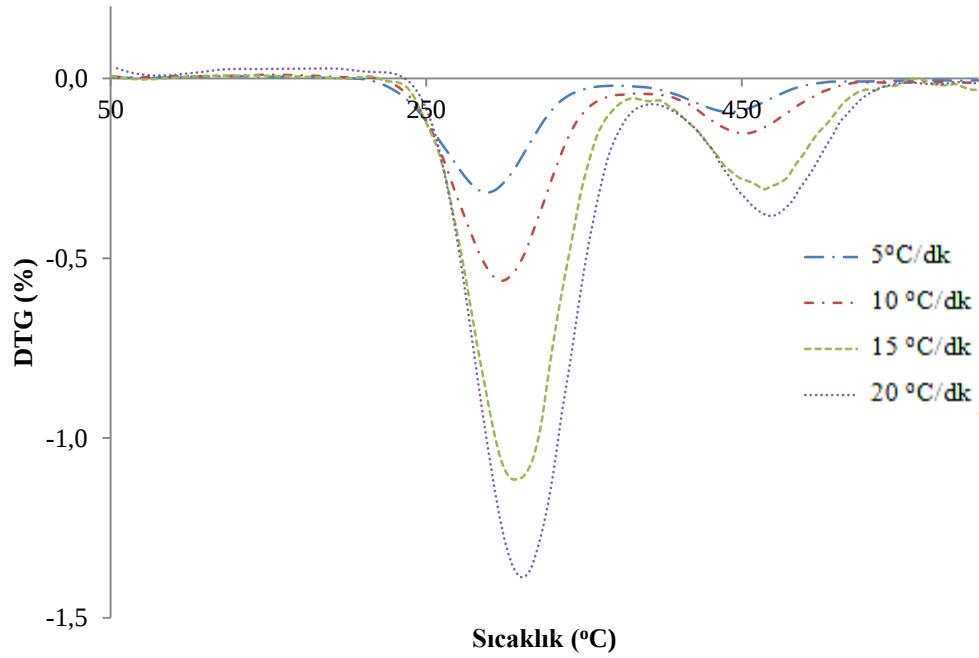
9.7.3. Ceviz kabuğu-PVC karışımlarının termogravimetrik analizine ısıtma hızının etkisi

Şekil 9.51 ve 9.52’de farklı ısıtma hızlarında (5, 10, 15 ve 20 °C/dk) elde edilmiş kütlece 1:2 karışım oranına sahip ceviz kabuğu-PVC örneklerine ait termogramlar verilmektedir.

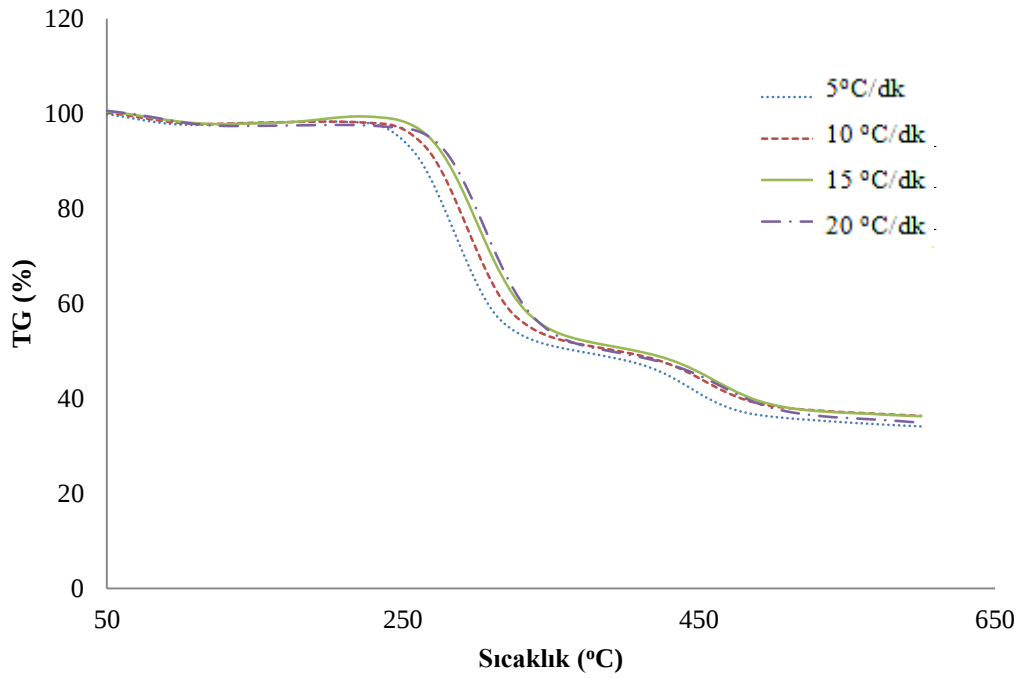
Şekil 9.53’de 5, 10, 15 ve 20 °C/dk ısıtma hızlarında kütlece 1:1 Ceviz kabuğu-PVC karışımı sıcaklığının 50 °C’den 600 °C’ye çıkarılması ile elde edilmiş iki aşamalı kütle kaybını gösteren TG eğrileri verilmiştir. Burada görüldüğü gibi ilk kütle kaybı %4 oranında 70-120 °C aralığında gerçekleşmektedir ve bu kayıp ceviz kabuğu örneğinde bulunan yüzey neminden kaynaklanmaktadır ve Şekil 9.54’deki DTG eğrisinde en solda maksimum değeri ~-0,15 mg/dk olan küçük bir pik olarak görülmektedir.



Şekil 9.51. 1:2 oranında Ceviz kabuğu-PVC karışımının farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrisi

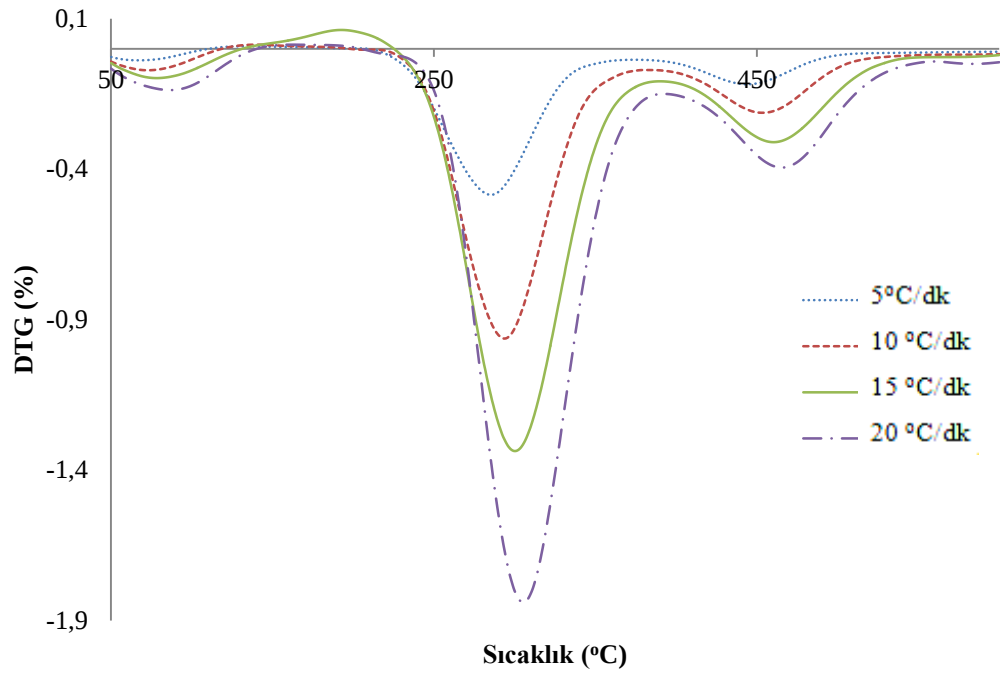


Şekil 9.52. 1:2 oranında Ceviz kabuğu-PVC karışımının farklı ısıtma hızlarındaki DTG eğrisi

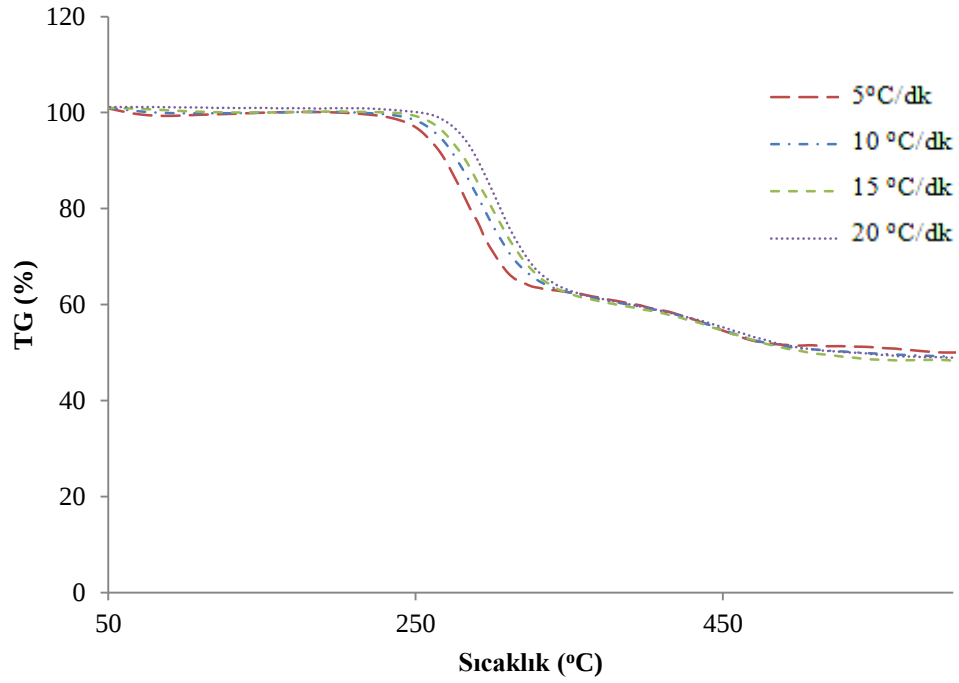


Şekil 9.53. 1:1 oranında Ceviz kabuğu-PVC karışımının farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrisi

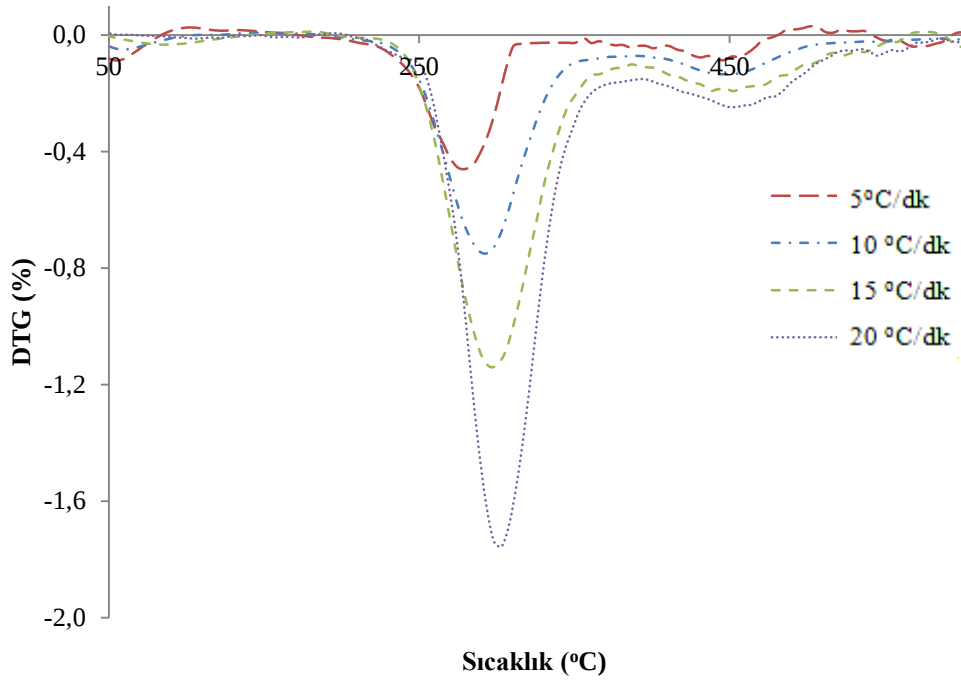
Şekil 9.53'den ceviz kabuğu-PVC karışımının başlangıç kütlesinin ~%48'ini kaybetmesi ile en büyük kütle kaybının bu basamakta olduğu görülmektedir. ~520 °C sıcaklıkta sona eren ısıl bozunma prosesi sonunda karışımın %36'sı katı ürün (char) olarak kalmıştır. Şekil 9.55-9.56'da verilen grafiklerde kütlece 2:1 ceviz kabuğu-PVC karışımı için çizilen TG ve DTG termogramları verilmiştir. Şekil 9.57'de kütlece 1:1 ceviz kabuğu-PVC karışımının 5, 10, 15 ve 20 °C/dk ısıtma hızlarına göre çizilen sıcaklık- Δw eğrileri görülmektedir. Δw değeri ceviz kabuğu-PVC arasında olan sinerjik etkinin büyüklüğünü göstermektedir. Bileşenler arasındaki en fazla etkileşim Δw değerinin maksimum olduğu 307 °C sıcaklık civarında görülmektedir. Farklı ısıtma hızlarına göre yapılan bu deneysel sonuçlara göre, ceviz kabuğu-PVC karışımında en fazla sinerjik etki 10 °C/dk ısıtma hızında 308,85 °C'de %8,32 olarak belirlenmiştir.



Şekil 9.54. 1:1 oranında Ceviz kabuğu-PVC karışımının farklı ısıtma hızlarındaki DTG eğrisi



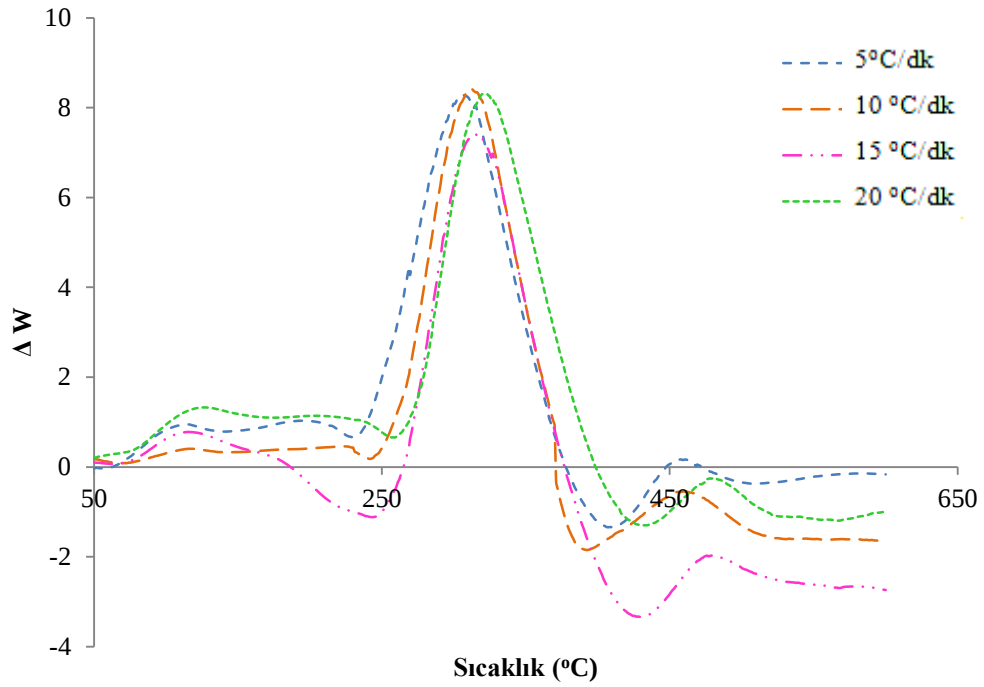
Şekil 9.55. 2:1 oranında Ceviz kabuğu-PVC karışımının farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrisi



Şekil 9.56. 2:1 oranında Ceviz kabuğu-PVC karışımının farklı ısıtma hızlarındaki DTG eğrisi

Çizelge 9.25’de farklı karışım oranlarındaki ceviz kabuğu-PVC karışımlarının ısıl bozunma prosesinin 5, 10, 15 ve 20 °C/dk ısıtma hızlarındaki karakteristik özellikleri verilmiştir.

Isıtma hızı arttıkça, her bir karışım oranı için T_i , T_m ve T_f sıcaklık değerleri artmaktadır. 1:2 oranındaki ceviz kabuğu-PVC karışımı için en yüksek kütle kaybının olduğu sıcaklık ikinci bölge için, 5 °C/dk ısıtma hızında 449 °C, 10 °C/dk ısıtma hızında 450 °C, 15 °C/dk ısıtma hızında 462 °C ve 20 °C/dk ısıtma hızında 470 °C olarak bulunmuştur. 1:1 oranındaki ceviz kabuğu-PVC karışımı için en yüksek kütle kaybının olduğu sıcaklık ikinci bölge için 5 °C/dk ısıtma hızında 441 °C, 10 °C/dk ısıtma hızında 450 °C, 15 °C/dk ısıtma hızında 460 °C ve 20 °C/dk ısıtma hızında 462 °C olarak bulunurken, 2:1 ceviz kabuğu-PVC karışımı için en yüksek kütle kaybının olduğu sıcaklık, ikinci bölge için 5 °C/dk ısıtma hızında 448 °C, 10 °C/dk ısıtma hızında 449 °C, 15 °C/dk ısıtma hızında 450 °C ve 20 °C/dk ısıtma hızında 451 °C olarak bulunmuştur.



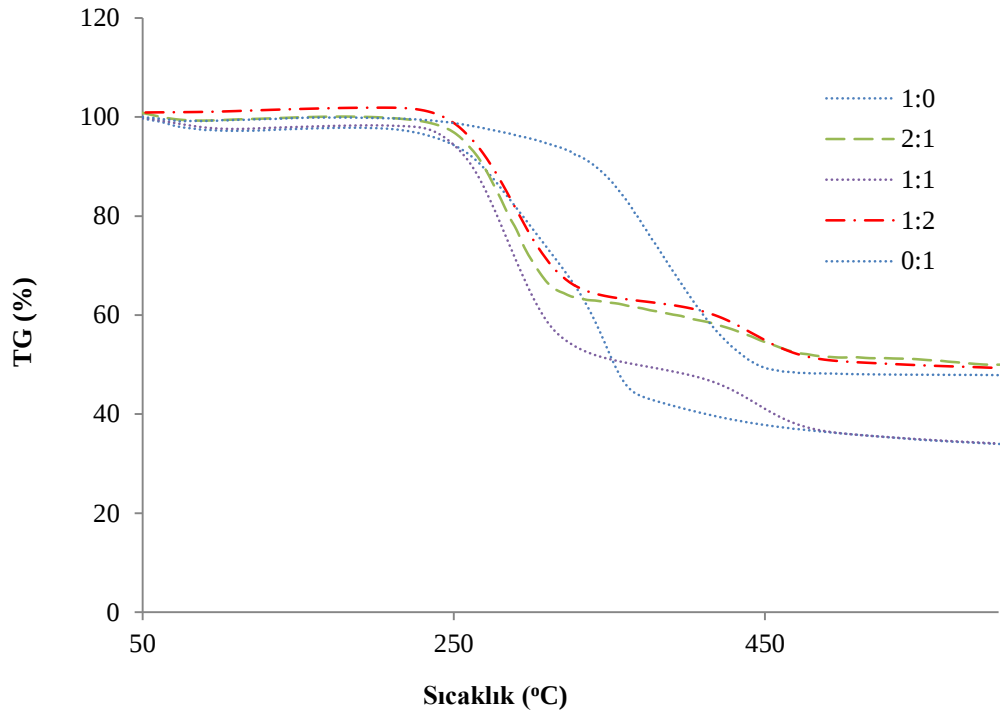
Şekil 9.57. Ceviz kabuğu-PVC karışımları (1:1 oranında) için farklı ısıtma hızlarındaki Δw değişimi

9.7.4. Ceviz kabuğu-PVC karışımlarının termogravimetrik analizine karışım oranının etkisi

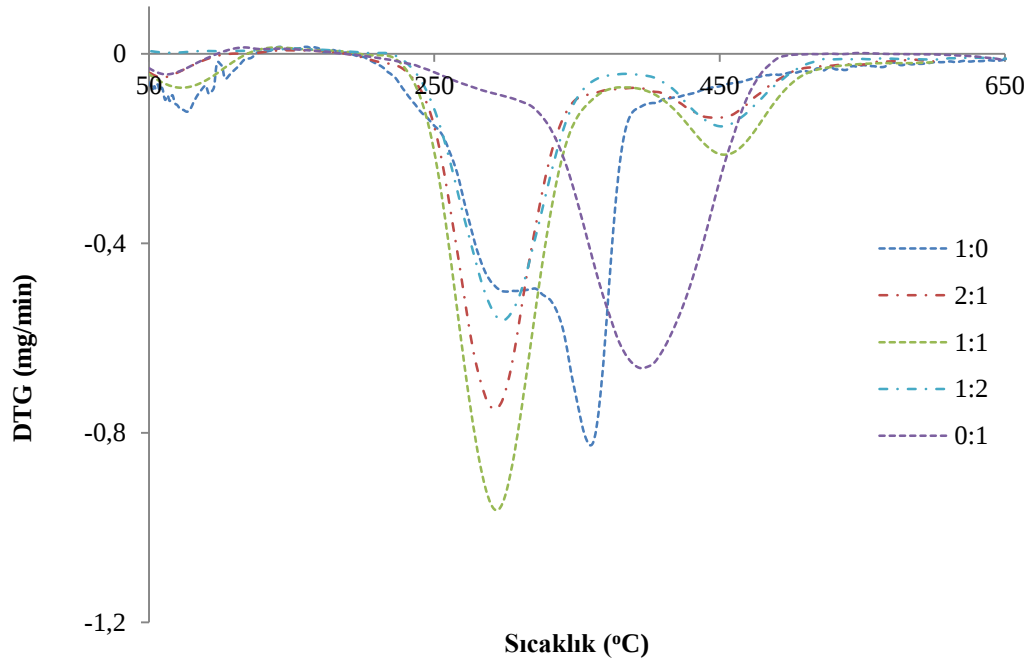
Ceviz kabuğu-PVC karışımına karışım etkisinin incelenmesi için *ceviz* kabuğu ve PVC'nin 0:1; 1:2; 1:1; 2:1 ve 1:0 oranlarında karıştırılmasıyla gerçekleştirilen piroliz deneylerinden elde edilen TG ve DTG eğrileri, farklı ısıtma hızlarına göre Şekil 9.58-9.65 arasında verilmiştir. Şekiller incelendiğinde, *ceviz* kabuğuna PVC eklenmesi ile, PVC'nin daha düşük sıcaklıkta bozunmaya başladığı görülmektedir. Çizelge 9.25'de farklı karışım oranlarında gerçekleştirilen piroliz çalışmalarının karakteristik özellikleri verilmiştir.

Çizelge 9.25. Ceviz kabuğu-PVC karışımı pirolizinin farklı ısıtma hızlarındaki özellikleri

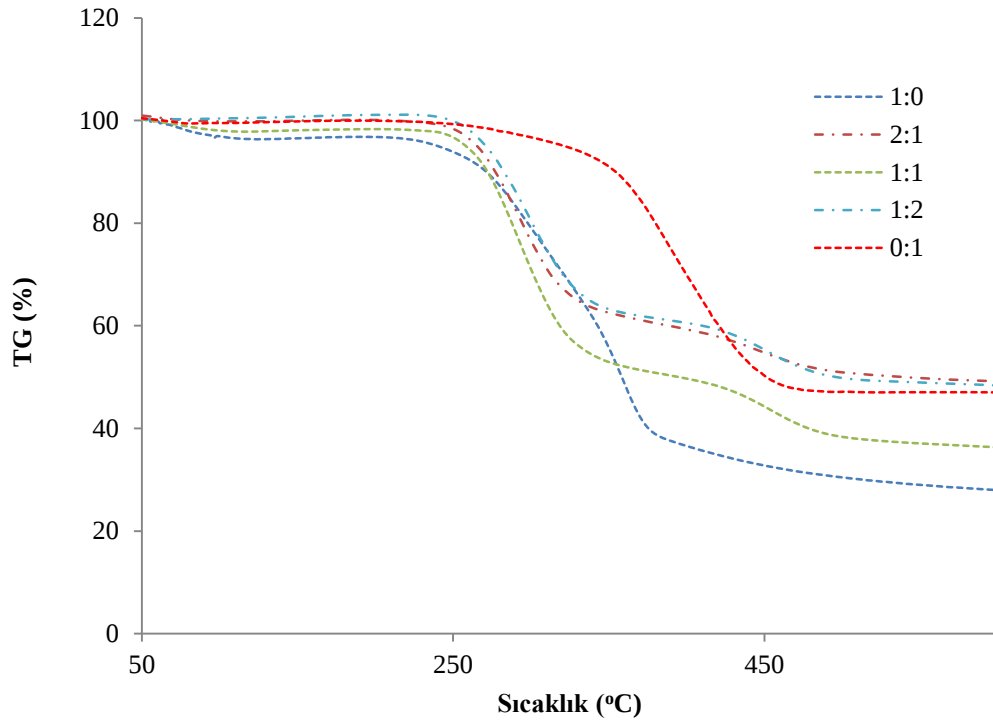
Karışım oranı Ceviz kabuğu: PVC	Isıtma Hızı (°C/dk)		T _i (°C)	T _{max} (°C)	T _f (°C)	Kütle kaybı (%)
1:0	5		208	348	365	32,31
	10		215	359	370	32,10
	15		230	360	410	32,24
	20		232	365	415	31,56
1:2	5	1. bölge	218	290	359	49,37
		2. bölge	394	449	500	
	10	1. bölge	222	300	374	50,71
		2. bölge	400	450	520	
	15	1. bölge	237	308	383	50,99
		2. bölge	404	462	540	
	20	1. bölge	240	310	396	48,92
		2. bölge	406	470	547	
1:1	5	1. bölge	218	282	350	65,91
		2. bölge	360	441	500	
	10	1. bölge	220	290	360	63,67
		2. bölge	370	450	510	
	15	1. bölge	225	300	380	63,75
		2. bölge	380	460	520	
	20	1. bölge	228	302	385	65,13
		2. bölge	382	462	525	
2:1	5	1. bölge	199	278	310	47,70
		2. bölge	396	448	471	
	10	1. bölge	201	292	342	49,05
		2. bölge	403	449	498	
	15	1. bölge	205	295	351	50,32
		2. bölge	406	450	512	
	20	1. bölge	207	301	353	49,69
		2. bölge	409	451	520	
0:1	5	1. bölge	250	287	350	64,84
		2. bölge	380	450	510	
	10	1. bölge	260	297	370	63,76
		2. bölge	386	466	530	
	15	1. bölge	265	307	375	64,62
		2. bölge	387	468	540	
	20	1. bölge	270	311	380	65,56
		2. bölge	390	475	560	



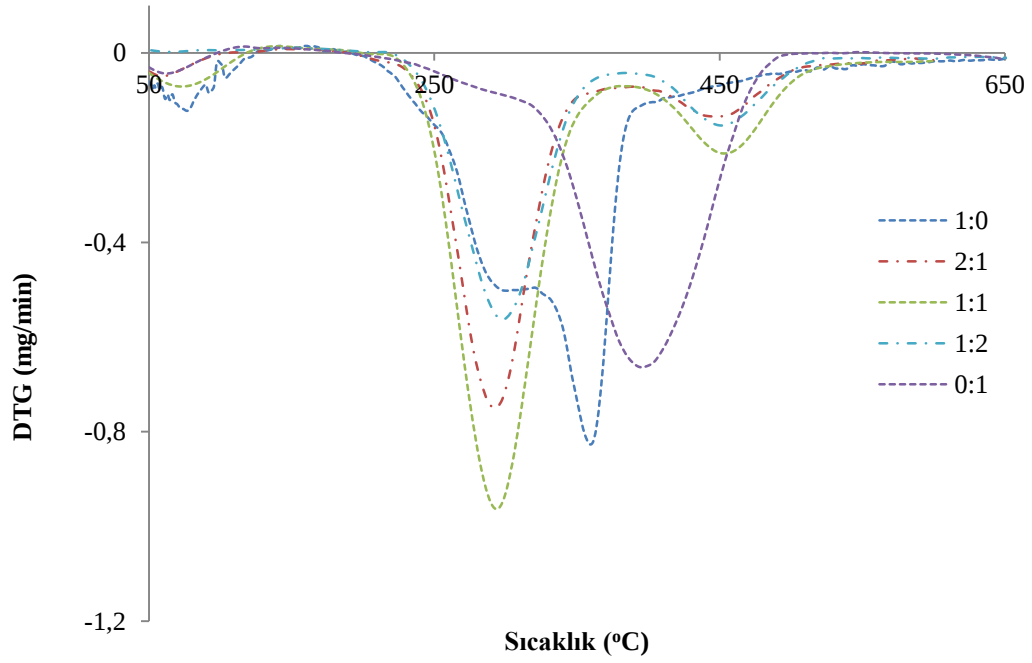
Şekil 9.58. 5 °C/dk ısıtma hızında Ceviz kabuğu-PVC karışımının birlikte pirolizine karışım oranının etkisi (TG eğrisi)



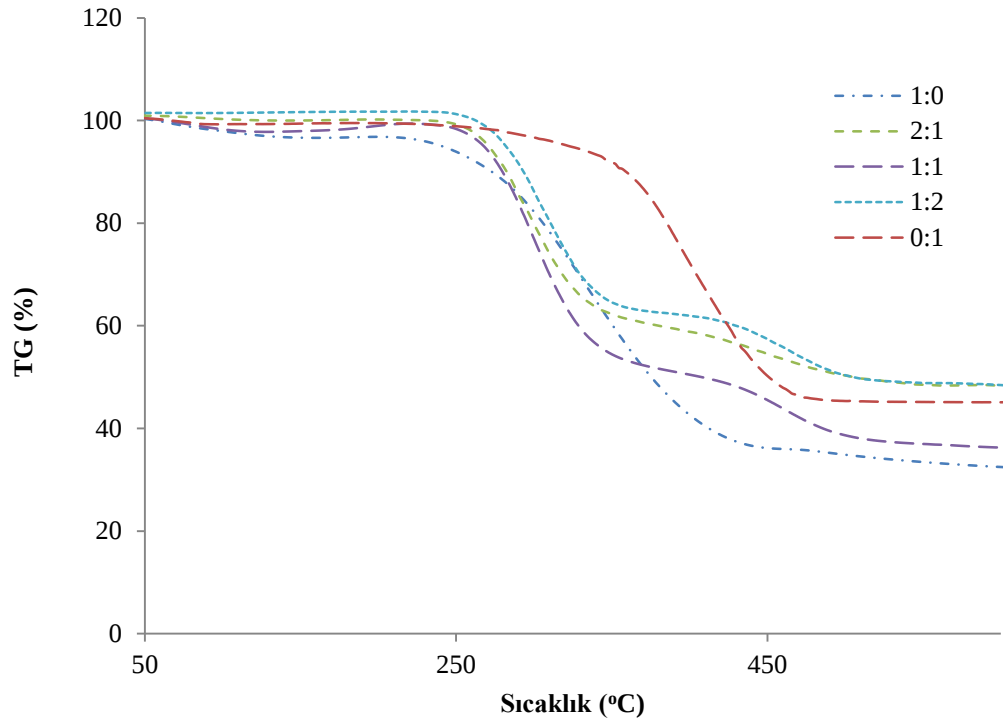
Şekil 9.59. 5 °C/dk ısıtma hızında Ceviz kabuğu-PVC karışımının birlikte pirolizine karışım oranının etkisi (DTG eğrisi)



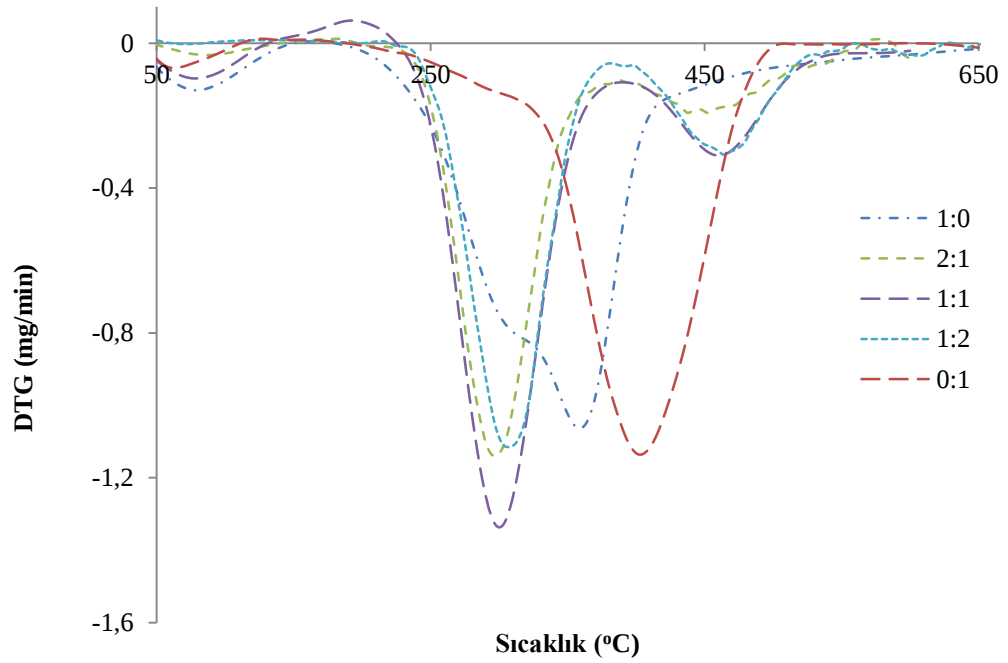
Şekil 9.60. 10 °C/dk ısıtma hızında Ceviz kabuğu-PVC karışımının birlikte pirolizine karışım oranının etkisi (TG eğrisi)



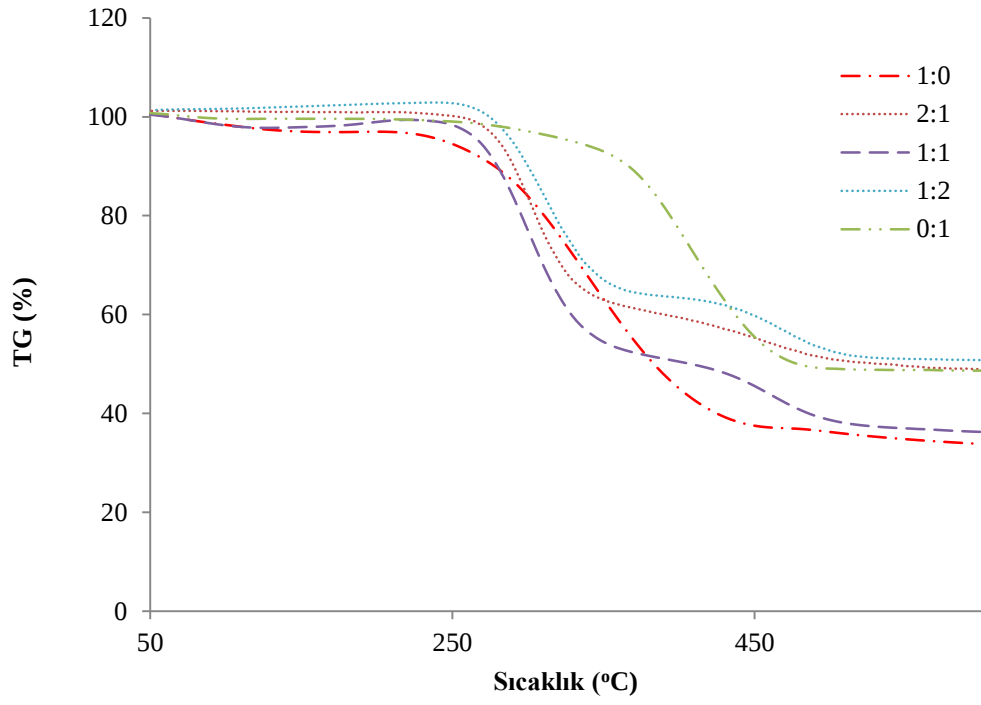
Şekil 9.61. 10 °C/dk ısıtma hızında Ceviz kabuğu-PVC karışımının birlikte pirolizine karışım oranının etkisi (DTG eğrisi)



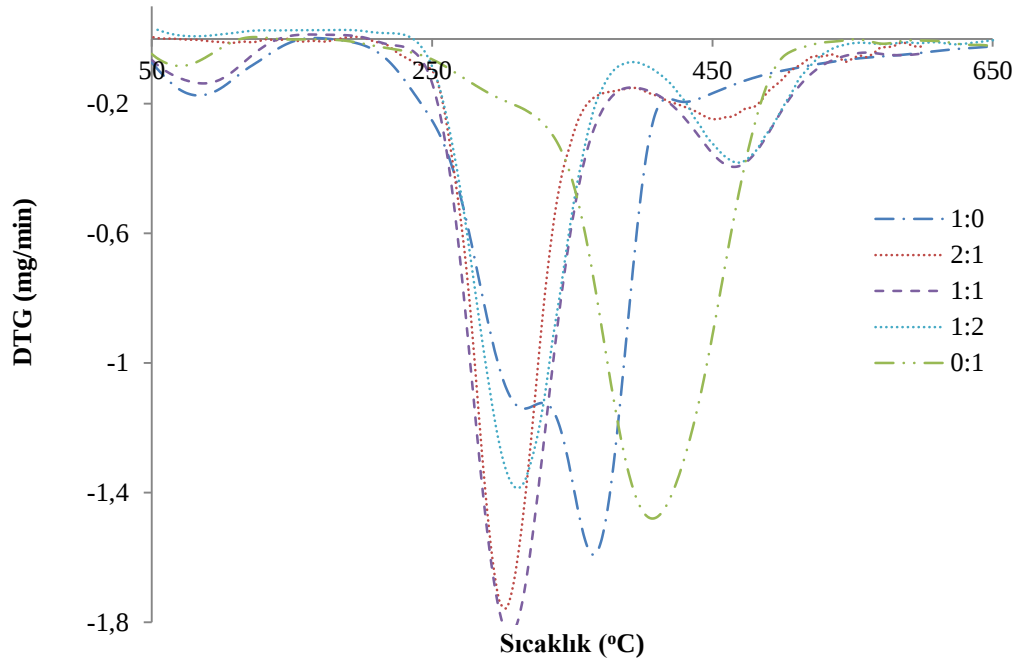
Şekil 9.62. 15 °C/dk ısıtma hızında Ceviz kabuğu-PVC karışımının birlikte pirolizine karışım oranının etkisi (TG eğrisi)



Şekil 9.63. 15 °C/dk ısıtma hızında Ceviz kabuğu-PVC karışımının birlikte pirolizine karışım oranının etkisi (DTG eğrisi)



Şekil 9.64. 20 °C/dk ısıtma hızında Ceviz kabuğu-PVC karışımının birlikte pirolizine karışım oranının etkisi (TG eğrisi)



Şekil 9.65. 20 °C/dk ısıtma hızında Ceviz kabuğu-PVC karışımının birlikte pirolizine karışım oranının etkisi (DTG eğrisi)

Çizelge 9.26’da verilen karakteristik özelliklere göre, karışımlardaki PVC miktarı arttıkça her bir ısıtma hızı için, birinci sıcaklık bölgesinde hammaddenin ısıl bozunmaya başlama sıcaklığının arttığı gözlenmiştir. Her bir ısıtma hızı için ikinci sıcaklık bölgelerine bakıldığında ise bu durum tam tersi olup, karışımdaki PVC miktarı arttıkça ikinci sıcaklık bölgesinin başlama sıcaklığı azalmaktadır.

5, 10, 15 ve 20 °C/dk ısıtma hızlarına göre, ısıl bozunmanın tamamlandığı sıcaklık T_f değerleri incelendiğinde karışımlar içerisindeki ceviz kabuğu miktarının artması ile ısıl bozunmanın daha düşük sıcaklıklarda tamamlandığı sonucuna ulaşılmıştır. Bu değerler 5 °C/dk ısıtma hızı için 0:1 karışım oranında 510 °C, 1:2 karışım oranında 501 °C, 1:1 karışım oranında 500 °C, 2:1 karışım oranında 471 °C, 1:0 karışım oranında 365 °C olarak bulunmuştur. Aynı özellik 10 °C/dk ısıtma hızı için 0:1 karışım oranında 530 °C, 1:2 karışım oranında 520 °C, 1:1 karışım oranında 510 °C, 2:1 karışım oranında 498 °C ve 1:0 karışım oranında 370 °C olarak Çizelge 9.26’dan da görülmektedir.

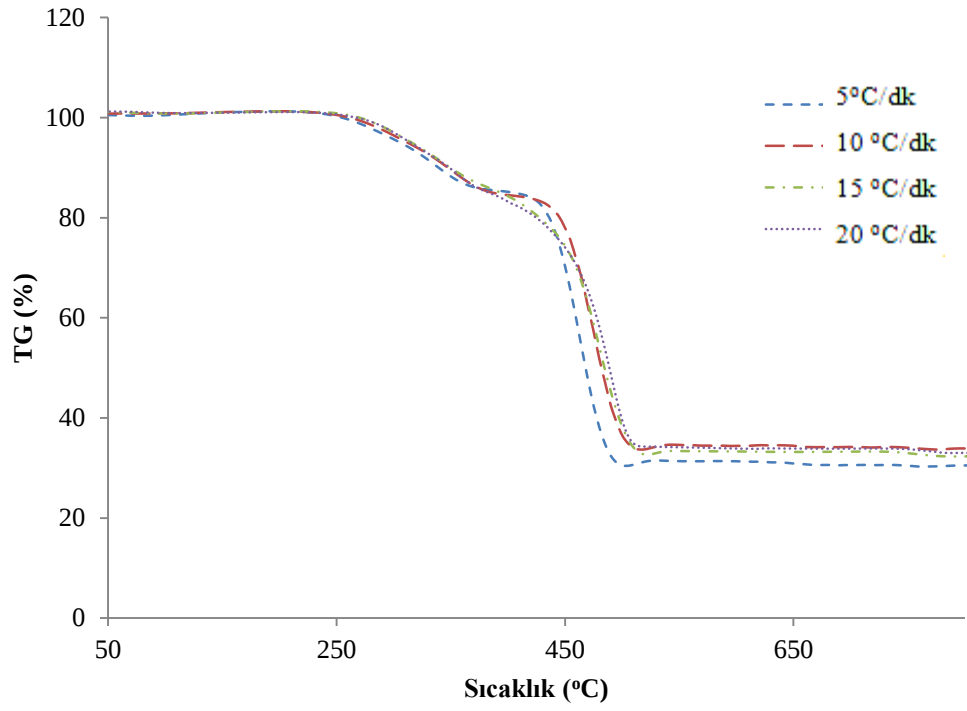
9.7.5. Ceviz kabuğu-AYPE karışımlarının termogravimetrik analizine ısıtma hızının etkisi

Ceviz kabuğu-AYPE karışımının termogravimetrik analizine ısıtma hızının etkisinin belirlenmesi için yapılan çalışmada, kütlece 0:1; 1:2; 1:1; 2:1 ve 1:0 ceviz kabuğu-AYPE karışımları 5, 10, 15 ve 20 °C/dk ısıtma hızlarında oda sıcaklığından ısıl bozunmanın bittiği sıcaklığa kadar ısıtılmıştır. Bu karışımların farklı ısıtma hızlarındaki TG ve DTG termogramları Şekil 9.70-9.75 arasında verilmiştir.

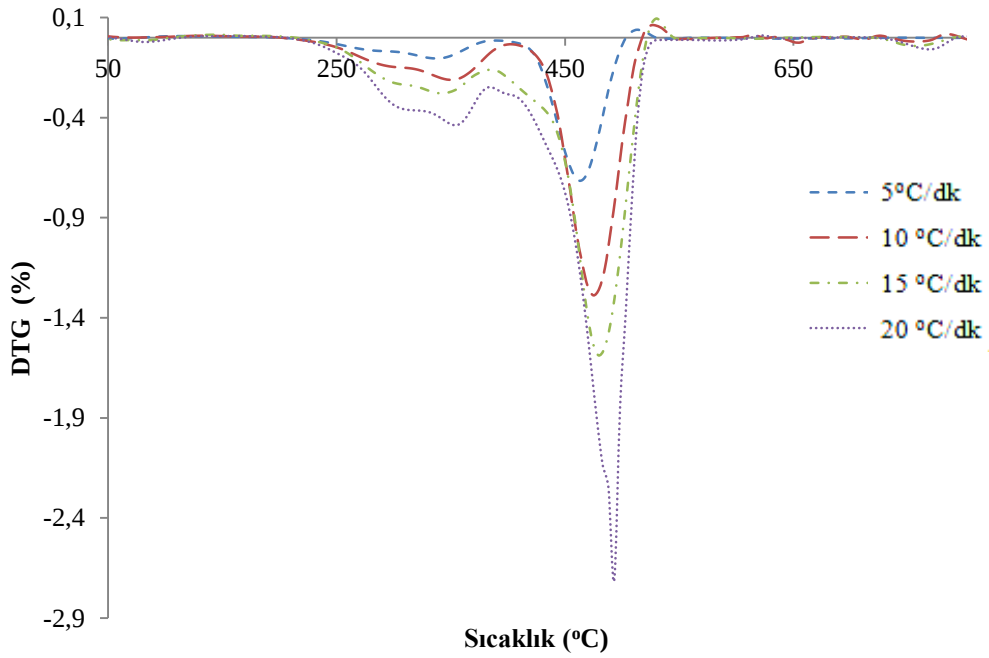
Her bir ısıtma hızı için TG eğrileri incelendiğinde, ısıtma hızı arttıkça bozunmanın daha yüksek sıcaklıklarda başladığı gözlenmektedir. DTG eğrileri incelendiğinde ise, ısıtma hızı arttıkça en fazla kütle kaybı hızı (W_{max})’ın arttığı görülmektedir.

Çizelge 9.26. Ceviz kabuğu-PVC karışımı pirolizinin farklı karışım oranlarındaki karakteristik özellikleri

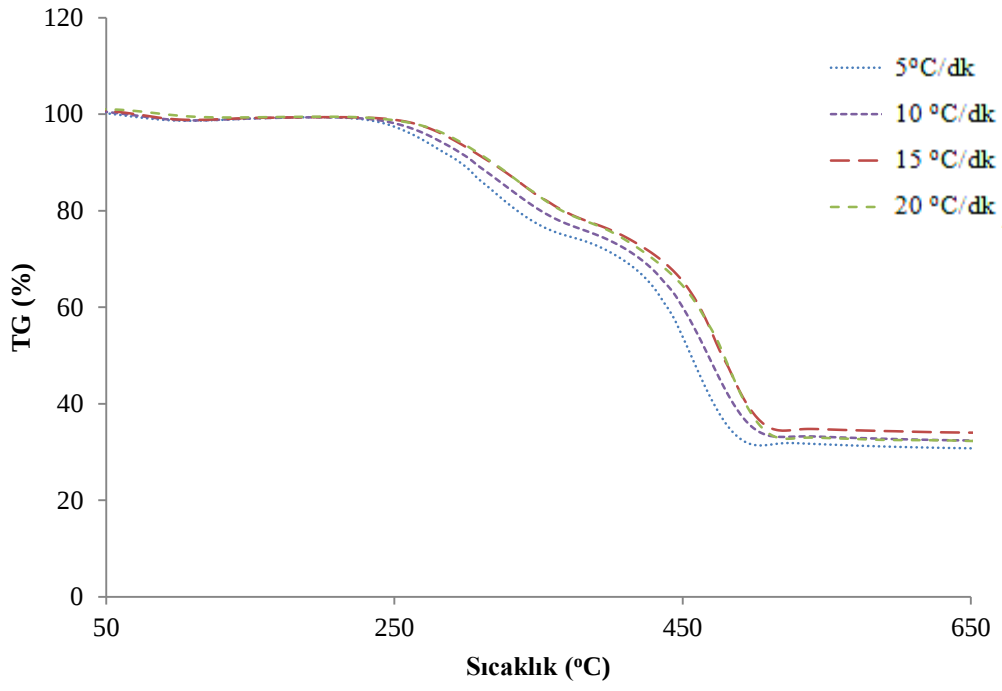
Isıtma hızı (°C/dk)	Karışım oranı Ceviz kabuğu: PVC		T _i (°C)	T _{max} (°C)	T _f (°C)	Kütle kaybı (%)
5	0:1	1. bölge	250	287	350	64,84
		2. bölge	380	450	510	
	1:2	1. bölge	218	290	359	49,37
		2. bölge	394	449	501	
	1:1	1. bölge	218	282	350	65,91
		2. bölge	360	441	500	
	2:1	1. bölge	199	278	310	47,70
		2. bölge	396	448	471	
	1:0	1. bölge	208	348	365	32,31
10	0:1	1. bölge	260	297	370	63,76
		2. bölge	386	466	530	
	1:2	1. bölge	222	300	374	50,71
		2. bölge	400	450	520	
	1:1	1. bölge	220	290	360	63,67
		2. bölge	370	450	510	
	2:1	1. bölge	201	292	342	49,05
		2. bölge	403	449	498	
	1:0	1. bölge	215	359	370	32,10
15	0:1	1. bölge	265	307	375	64,62
		2. bölge	387	468	540	
	1:2	1. bölge	237	308	383	50,99
		2. bölge	404	462	540	
	1:1	1. bölge	225	300	380	63,75
		2. bölge	380	460	520	
	2:1	1. bölge	205	295	351	50,32
		2. bölge	406	450	512	
	1:0	1. bölge	230	360	410	32,24
20	0:1	1. bölge	270	311	380	65,56
		2. bölge	390	475	560	
	1:2	1. bölge	240	310	396	48,92
		2. bölge	406	470	547	
	1:1	1. bölge	228	302	385	65,13
		2. bölge	382	462	525	
	2:1	1. bölge	207	301	353	49,69
		2. bölge	409	451	520	
	1:0	1. bölge	232	365	415	31,56



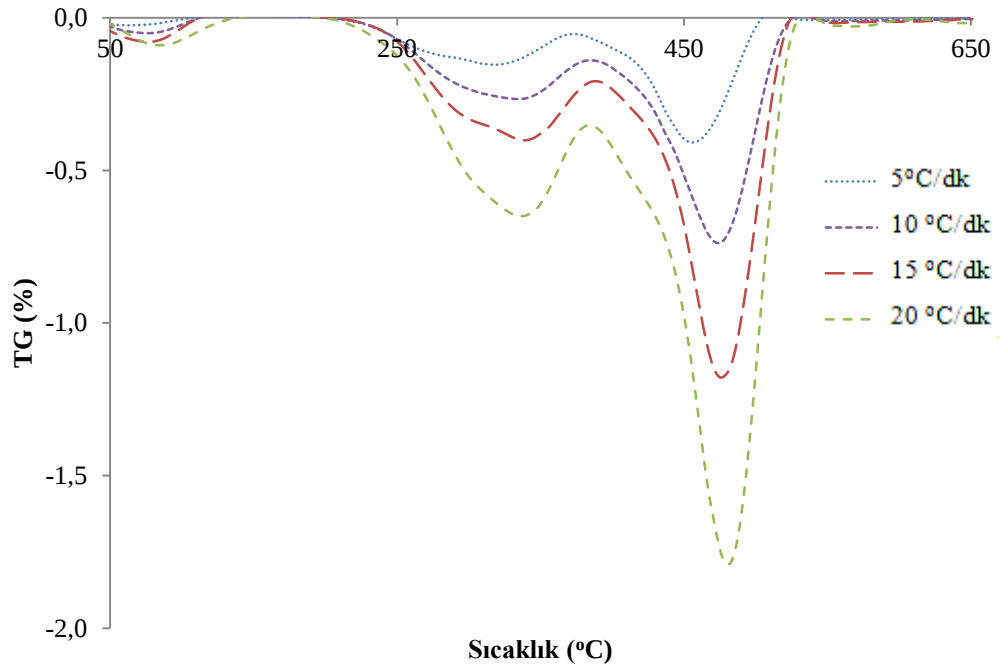
Şekil 9.66. 1:2 oranında Ceviz kabuğu-AYPE karışımının farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrisi



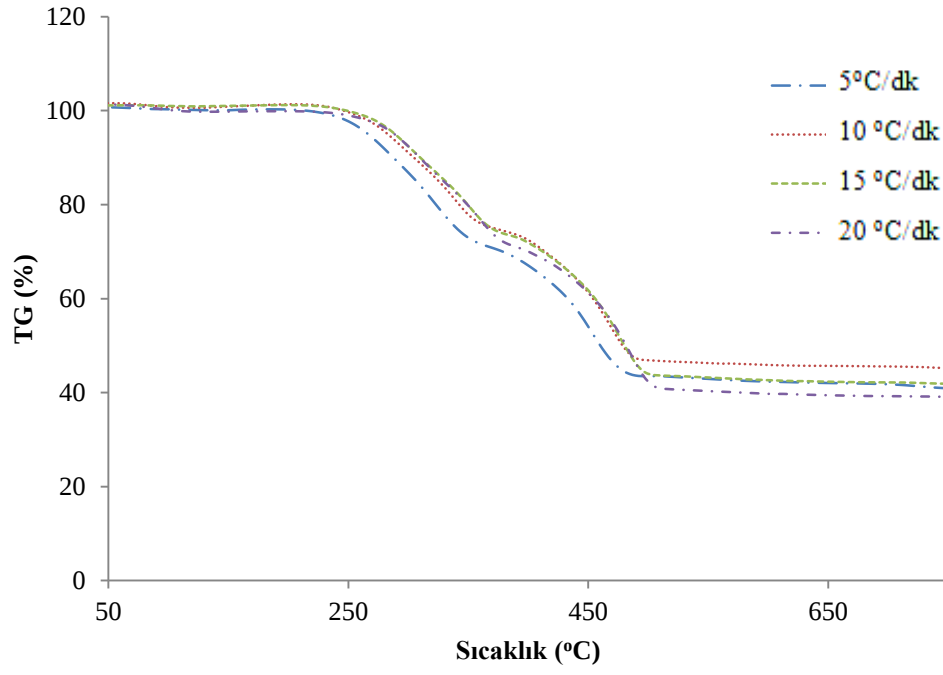
Şekil 9.67. 1:2 oranında Ceviz kabuğu-AYPE karışımının farklı ısıtma hızlarındaki DTG eğrisi



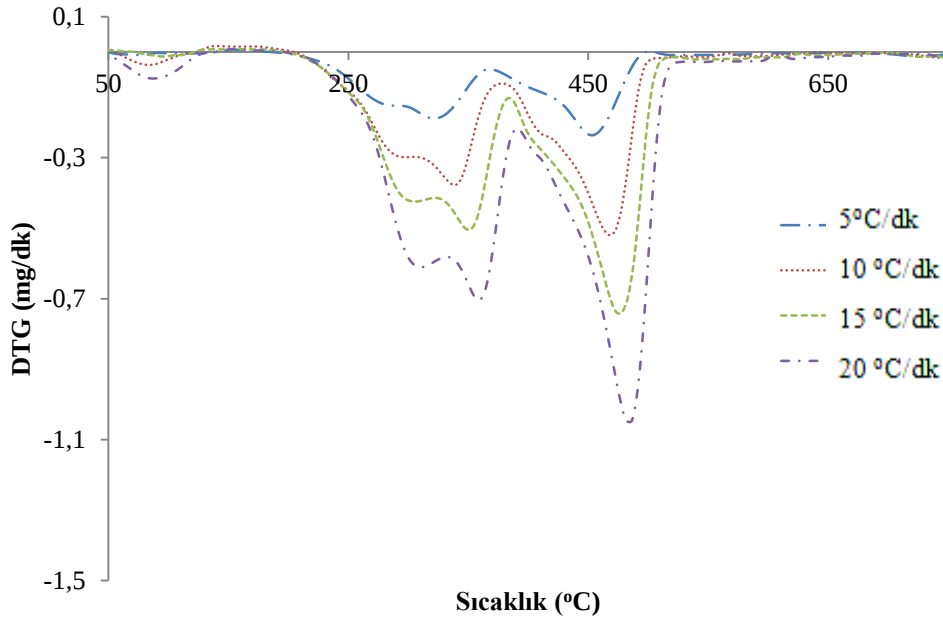
Şekil 9.68. 1:1 oranında Ceviz kabuğu-AYPE karışımının farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrisi



Şekil 9.69. 1:1 oranında Ceviz kabuğu-AYPE karışımının farklı ısıtma hızlarındaki DTG eğrisi



Şekil 9.70. 2:1 oranında Ceviz kabuğu-AYPE karışımının farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrisi



Şekil 9.71. 2:1 oranında Ceviz kabuğu-AYPE karışımının farklı ısıtma hızlarındaki DTG eğrisi

Çizelge 9.27’de Ceviz kabuğu-AYPE birlikte pirolizinin farklı ısıtma hızlarında elde edilen karakteristik özellikleri verilmiştir. Buna göre ısıtma hızı arttıkça hem birinci sıcaklık bölgesi hem de ikinci sıcaklık bölgesi için ısıl bozunmaya başlama sıcaklığının arttığı, en fazla kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık değerinin ve ısıl bozunmanın sona erdiği sıcaklığın da arttığı belirlenmiştir. Bu durum ısıtma hızı arttırıldığında gerçekleşen kütle ve ısı transferi etkisinin ortak sonucudur. Örneğin kütlece 1:1 ceviz kabuğu:AYPE karışımı için 5°C/dk ısıtma hızında, birinci sıcaklık bölgesi için T_i değeri 211 °C, T_{max} değeri 340 °C ve T_f değeri 382 °C iken; 10 °C/dk ısıtma hızında birinci sıcaklık bölgesi için T_i değeri 213 °C, T_{max} değeri 355 °C ve T_f değeri 404 °C olarak gözlemlenmiştir. İkinci sıcaklık bölgesi için ise, 5 °C/dk ısıtma hızında T_i değeri 402 °C, T_{max} değeri 465 °C ve T_f değeri 503 °C iken; 10 °C/dk ısıtma hızında T_i değeri 404 °C, T_{max} değeri 475 °C ve T_f değeri 520 °C olarak görülmüştür.

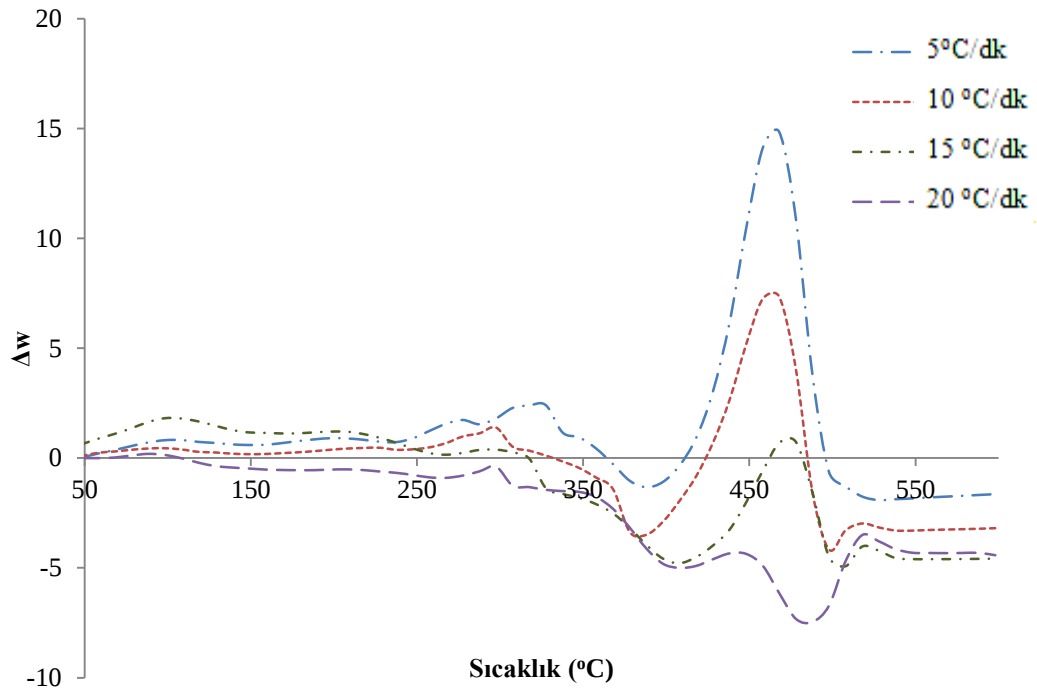
Ceviz kabuğu ile AYPE arasında birlikte piroliz boyunca gerçekleşen sinerjik etkinin büyüklüğünü ölçmek için yapılan Δw hesaplaması yapılmıştır. Her bir ısıtma hızında kütlece 1:1 oranında ceviz kabuğu-AYPE karışımının sıcaklığa karşı Δw değerleri Şekil 9.72’de verilmiştir. Bu şekil incelendiğinde, 5 ve 10 °C/dk ısıtma hızlarında sıcaklık 450 °C’nin üzerine çıkıldığında en yüksek değerine ulaştığı görülmektedir. Bu değerler 5 °C/dk ısıtma hızı için %14,11 iken, 10 °C/dk için ise %7,33 olarak hesaplanmıştır. 15 °C/dk ısıtma hızında yapılan birlikte piroliz deneyinde önemli bir sinerjik etki görülmezken; 20 °C/dk ısıtma hızında sinerjik etkinin büyüklüğü 488 °C sıcaklıkta ve negatif yönde %7,46 olarak hesaplanmıştır.

9.7.6. Ceviz kabuğu-AYPE karışımlarının termogravimetrik analizine karışım oranının etkisi

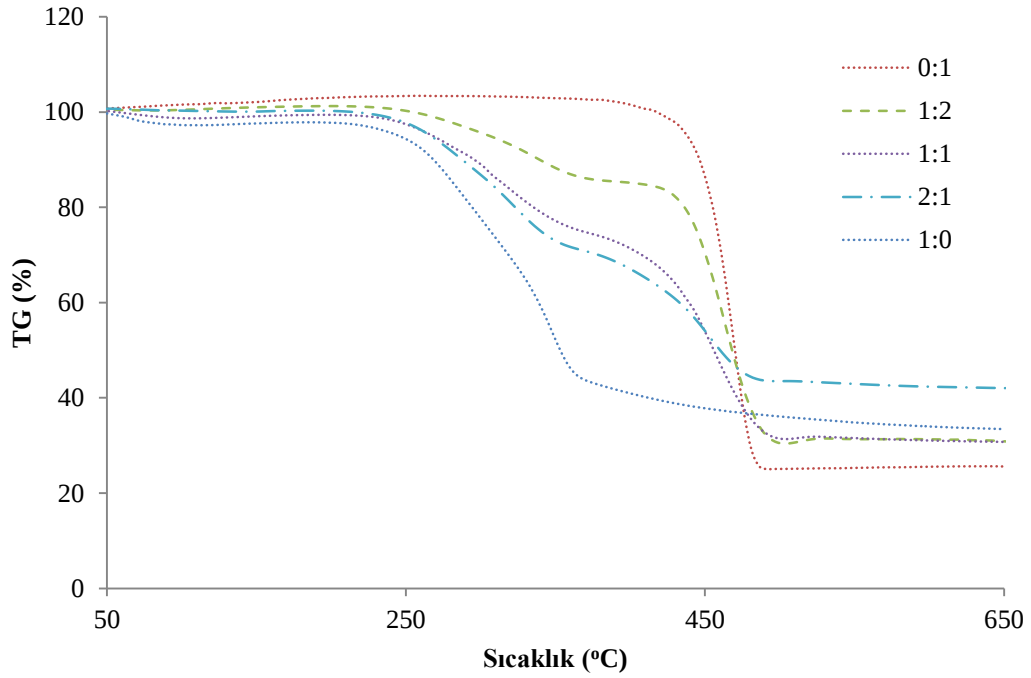
Ceviz kabuğu ve AYPE karışımlarının birlikte pirolizine karışım oranının etkisini incelemek için beş farklı karışım oranında (0:1; 1:2; 1:1; 2:1 ve 1:0) ve dört farklı ısıtma hızında (5, 10, 15 ve 20 °C/dk) yapılan deneylerle incelenmiştir. Örneklerin TG ve DTG termogramları sırası ile Şekil 9.73-9.80 arasında verilmiştir.

Çizelge 9.27. Ceviz kabuğu-AYPE karışımı pirolizinin farklı ısıtma hızlarındaki karakteristik özellikleri

Karışım oranı Ceviz kabuğu: AYPE	Isıtma Hızı (°C/dk)	T _i (°C)	T _{max} (°C)	T _f (°C)	Kütle kaybı (%)
1:0	5	208	348	365	32,31
	10	215	359	370	32,10
	15	230	360	410	32,24
	20	232	365	415	31,56
1:2	5	1. bölge	211	340	69,61
		2. bölge	402	503	
	10	1. bölge	213	355	65,31
		2. bölge	404	520	
	15	1. bölge	217	350	67,25
		2. bölge	409	525	
	20	1. bölge	221	358	65,79
		2. bölge	412	528	
1:1	5	1. bölge	190	320	68,62
		2. bölge	381	502	
	10	1. bölge	200	340	66,78
		2. bölge	386	527	
	15	1. bölge	203	342	65,28
		2. bölge	390	531	
	20	1. bölge	210	340	67,09
		2. bölge	396	532	
2:1	5	1. bölge	197	322	56,50
		2. bölge	363	500	
	10	1. bölge	200	340	53,16
		2. bölge	382	502	
	15	1. bölge	206	350	56,32
		2. bölge	382	508	
	20	1. bölge	210	358	59,35
		2. bölge	386	522	
0:1	5	1. bölge	385	457	74,26
	10	1. bölge	392	482	74,77
	15	1. bölge	413	484	72,74
	20	1. bölge	432	473	78,61

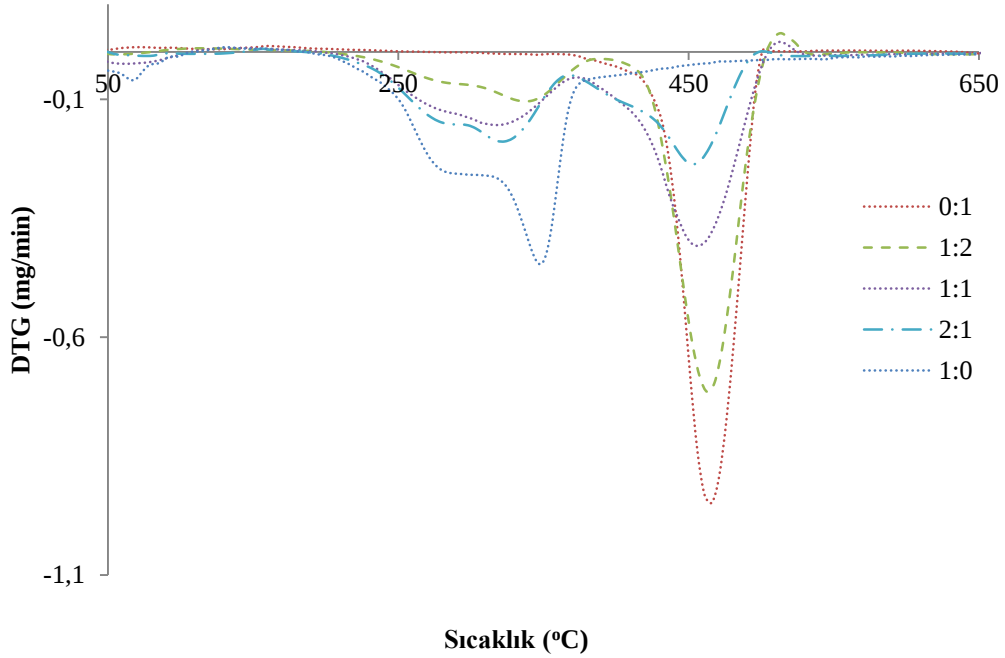


Şekil 9.72. 1:1 oranında Ceviz kabuğu-AYPE karışımları için farklı ısıtma hızlarındaki Δw değişimi



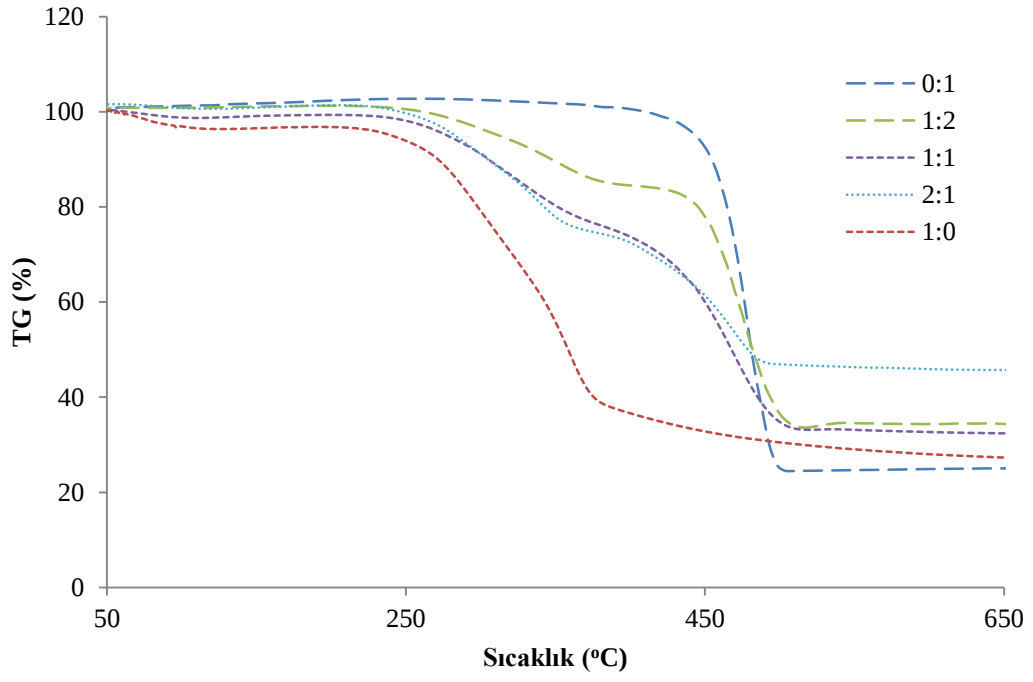
Şekil 9.73. 5 °C/dk ısıtma hızında Ceviz kabuğu-AYPE karışımının birlikte pirolizine karışım oranının etkisi (TG eğrisi)

Şekiller incelendiğinde (9.73-9.80), ceviz kabuğu ve AYPE'nin tekil pirolizlerinin tek basamakta gerçekleştiği ancak birlikte piroliz çalışmalarında ısıl bozunmanın iki basamakta gerçekleştiği görülmektedir.

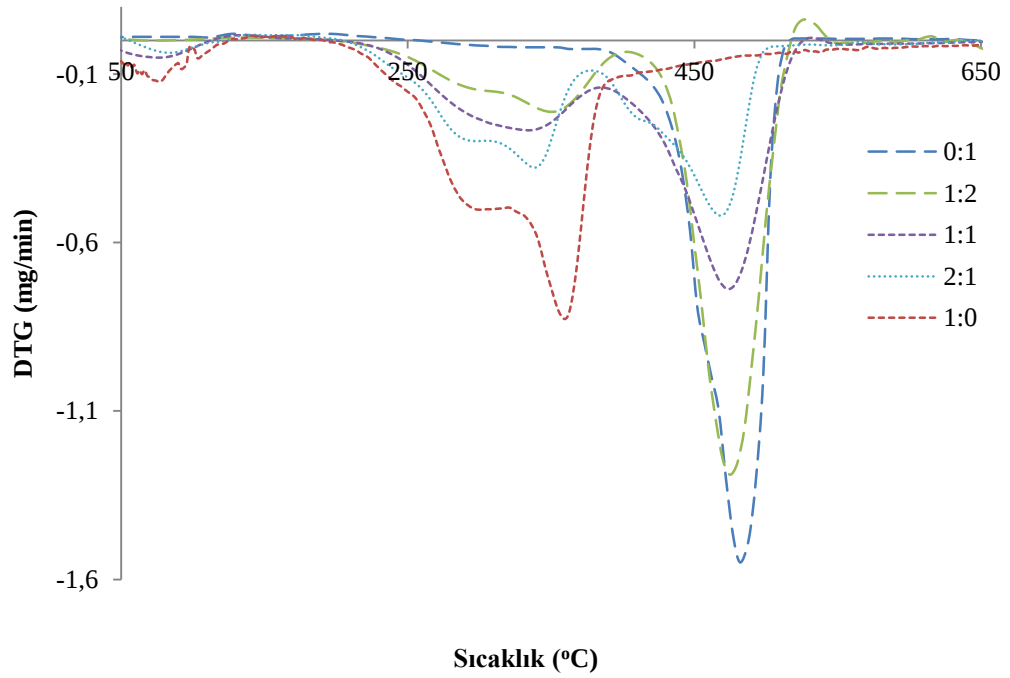


Şekil 9.74. 5 °C/dk ısıtma hızında Ceviz kabuğu-AYPE karışımının birlikte pirolizine karışım oranının etkisi (DTG eğrisi)

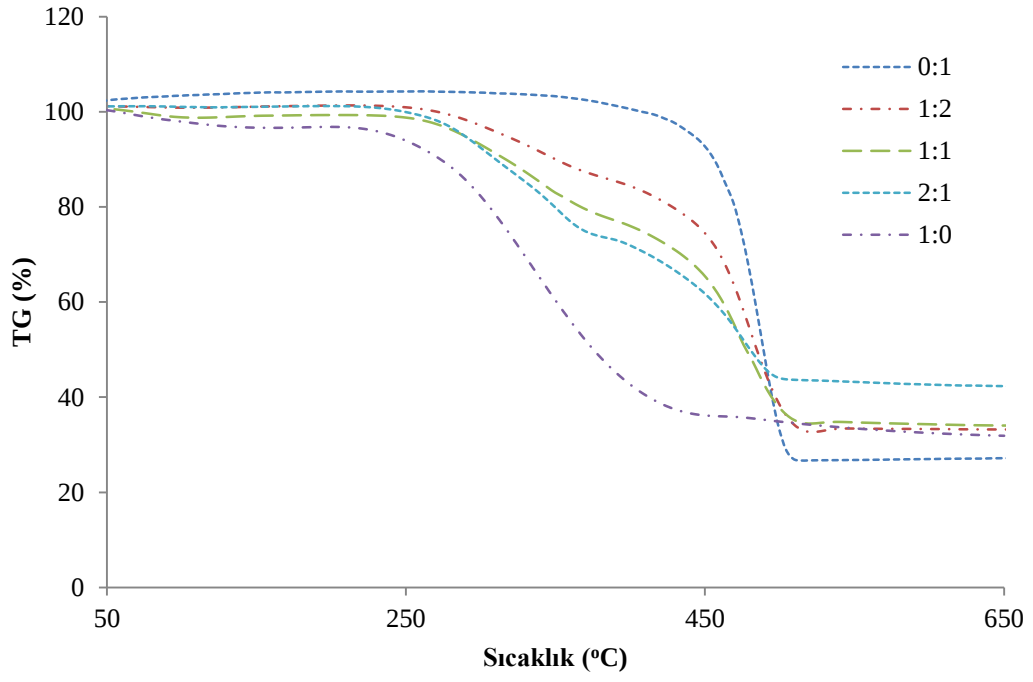
Birlikte piroliz çalışmalarından elde edilen TG ve DTG termogramları temel alınarak, Şekil 9.28’de ceviz kabuğu-AYPE birlikte pirolizinin farklı karışım oranlarındaki karakteristik özellikleri verilmiştir. Her bir ısıtma hızı için verilen değerler incelendiğinde; AYPE içerisindeki ceviz kabuğu miktarının artması ile, karışımın ısıl bozunmaya başlama sıcaklığının düştüğü gözlenmiştir. Ayrıca karışım içerisindeki AYPE miktarının artması, proses sonundaki kütle kaybı miktarını da arttırmıştır. Örneğin 15 °C/dk ısıtma hızında kütlece 0:1 oranında ceviz kabuğu-AYPE karışımında kütle kaybı %72,74 iken, 1:2 oranında ceviz kabuğu-AYPE karışımında 67,25; 1:1 oranında ceviz kabuğu-AYPE karışımında 65,28; 2:1 oranında ceviz kabuğu-AYPE karışımında 56,32 ve 1:0 oranında ceviz kabuğu-AYPE karışımında 32,24 olarak hesaplanmıştır. Bu durumda birlikte piroliz sonrası elde edilen katı ürün (char) miktarı da AYPE miktarı arttıkça, azalacaktır.



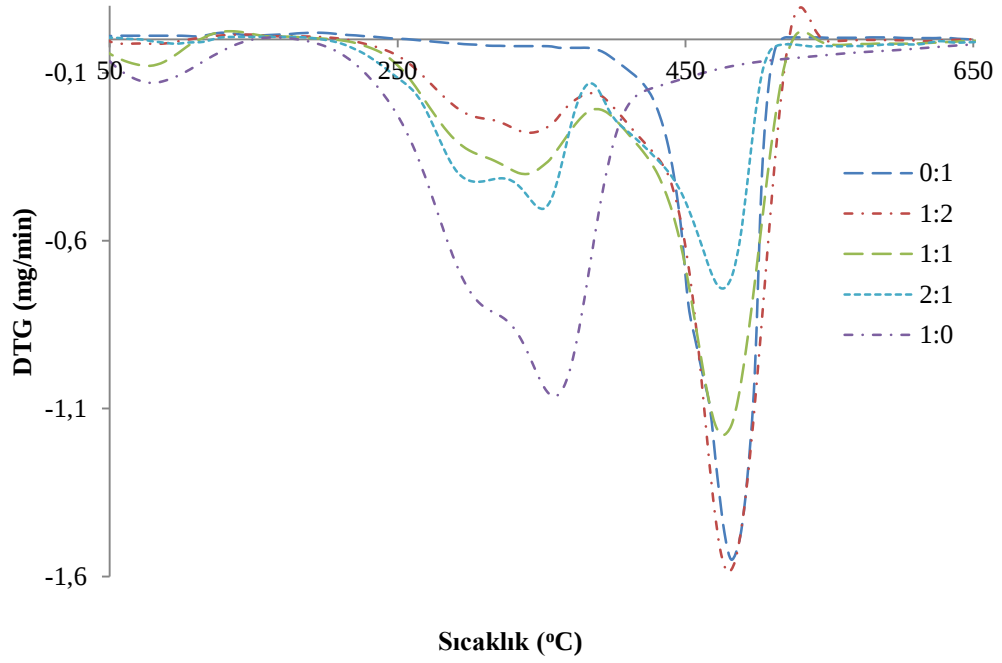
Şekil 9.75. 10 °C/dk ısıtma hızında Ceviz kabuğu-AYPE karışımının birlikte pirolizine karışım oranının etkisi (TG eğrisi)



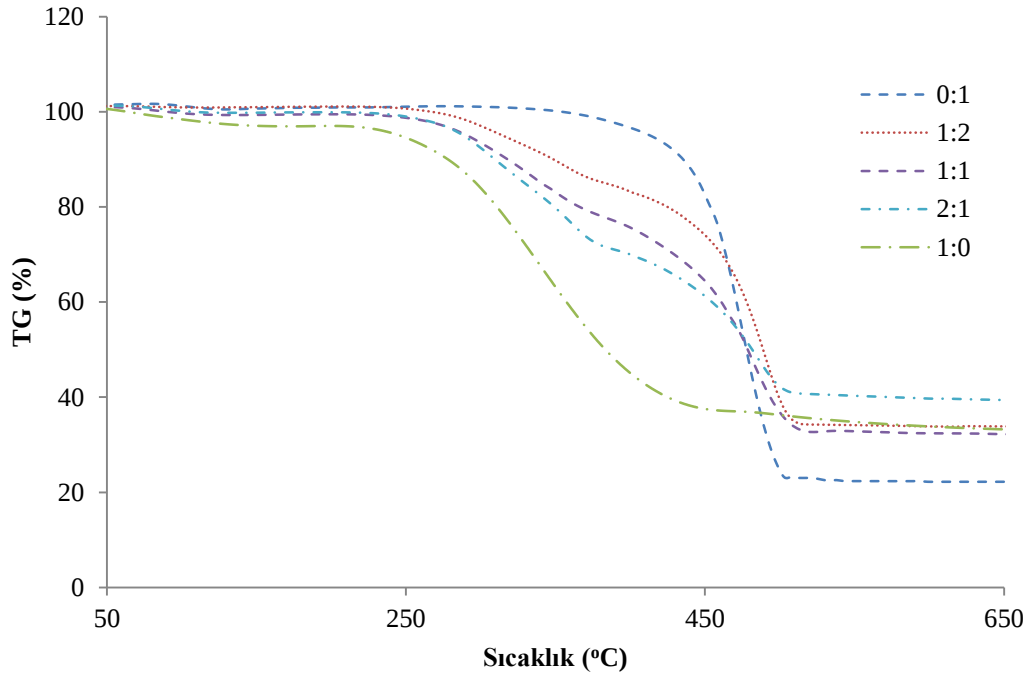
Şekil 9.76. 10 °C/dk ısıtma hızında Ceviz kabuğu-AYPE karışımının birlikte pirolizine karışım oranının etkisi (DTG eğrisi)



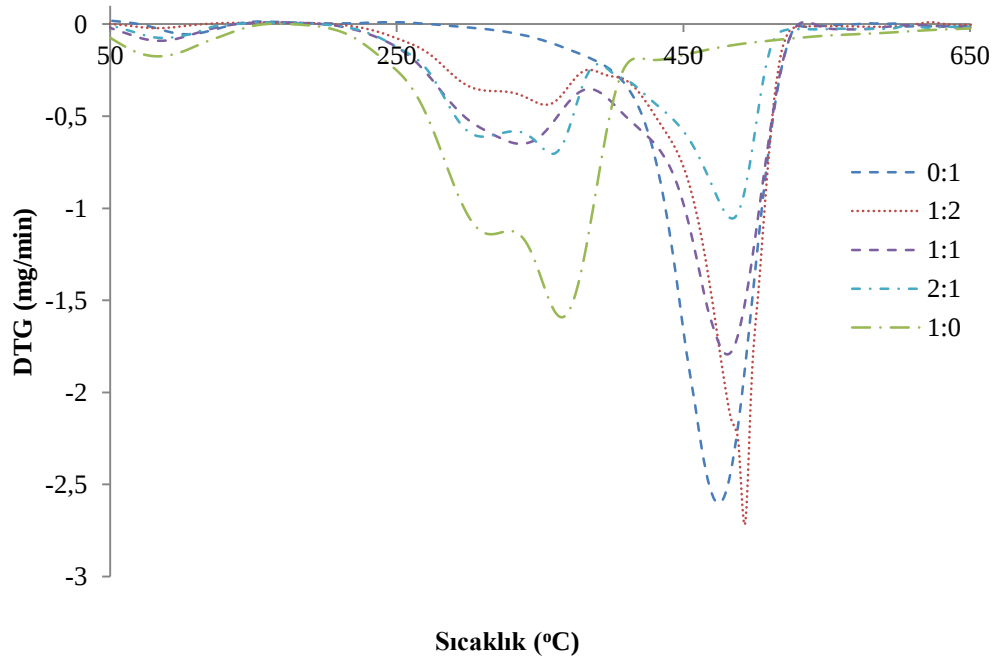
Şekil 9.77. 15 °C/dk ısıtma hızında Ceviz kabuğu-AYPE karışımının birlikte pirolizine karışım oranının etkisi (TG eğrisi)



Şekil 9.78. 15 °C/dk ısıtma hızında Ceviz kabuğu-AYPE karışımının birlikte pirolizine karışım oranının etkisi (DTG eğrisi)



Şekil 9.79. 20 °C/dk ısıtma hızında Ceviz kabuğu-AYPE karışımının birlikte pirolizine karışım oranının etkisi (TG eğrisi)



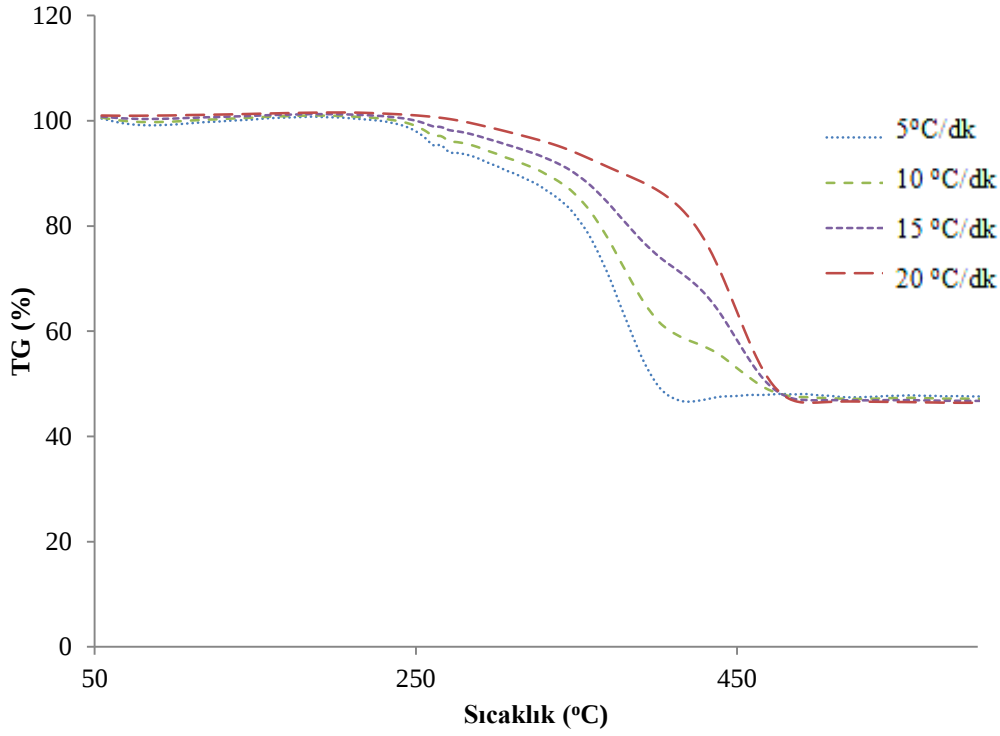
Şekil 9.80. 20 °C/dk ısıtma hızında Ceviz kabuğu-AYPE karışımının birlikte pirolizine karışım oranının etkisi (DTG eğrisi)

Çizelge 9.28. Ceviz kabuğu-AYPE karışımı pirolizinin farklı karışım oranlarındaki karakteristik özellikleri

Isıtma hızı (°C/dk)	Karışım oranı Ceviz kabuğu: AYPE		T _i (°C)	T _{max} (°C)	T _f (°C)	Kütle kaybı (%)
5	0:1	1. bölge	385	457	501	74,26
	1:2	1. bölge	211	340	382	69,61
		2. bölge	402	465	503	
	1:1	1. bölge	190	320	376	68,62
		2. bölge	381	455	502	
	2:1	1. bölge	197	322	363	56,50
		2. bölge	363	452	500	
	1:0	1. bölge	208	348	365	32,31
10	0:1	1. bölge	392	482	503	74,77
	1:2	1. bölge	213	355	404	65,31
		2. bölge	404	475	520	
	1:1	1. bölge	200	340	381	66,78
		2. bölge	386	473	527	
	2:1	1. bölge	200	340	382	53,16
		2. bölge	382	468	502	
	1:0	1. bölge	215	359	370	32,10
15	0:1	1. bölge	413	484	514	72,74
	1:2	1. bölge	217	350	404	67,25
		2. bölge	409	480	525	
	1:1	1. bölge	203	342	385	65,28
		2. bölge	390	475	531	
	2:1	1. bölge	206	350	382	56,32
		2. bölge	382	475	508	
	1:0	1. bölge	230	360	410	32,24
20	0:1	1. bölge	432	473	523	78,61
	1:2	1. bölge	221	358	407	65,79
		2. bölge	412	492	528	
	1:1	1. bölge	210	340	391	67,09
		2. bölge	396	480	532	
	2:1	1. bölge	210	358	386	59,35
		2. bölge	386	482	522	
	1:0	1. bölge	232	365	415	31,56

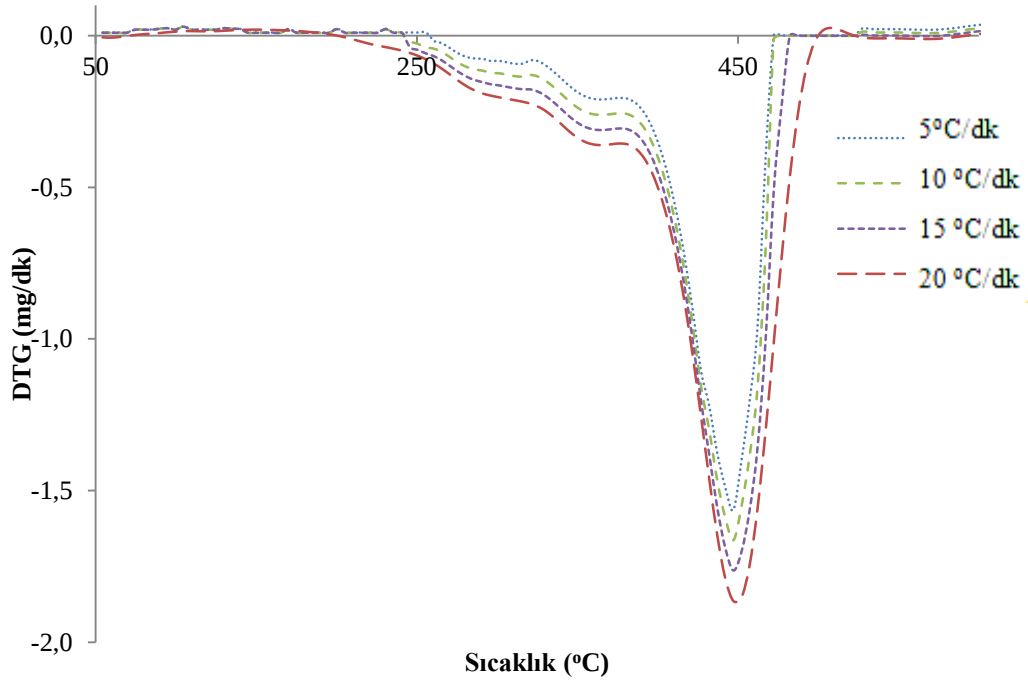
9.7.7. Ceviz kabuğu-PP karışımlarının termogravimetrik analizine ısıtma hızının etkisi

Ceviz kabuğu ile PP karışımlarının birlikte pirolizine ısıtma hızının etkisini incelemek için yapılan çalışmalarda kütlece 0:1; 1:2; 1:1; 2:1 ve 1:0 ceviz kabuğu-PP içeren örnek karışımları hazırlanmıştır. Bu karışımlar 5, 10, 15 ve 20 °C/dk ısıtma hızlarında oda sıcaklığından ısıl bozunmanın sona erdiği sıcaklığa kadar ısıtılmış ve elde edilen verilerle çizilen TG-DTG termogramları Şekil 9.81-9.86 arasında verilmiştir.

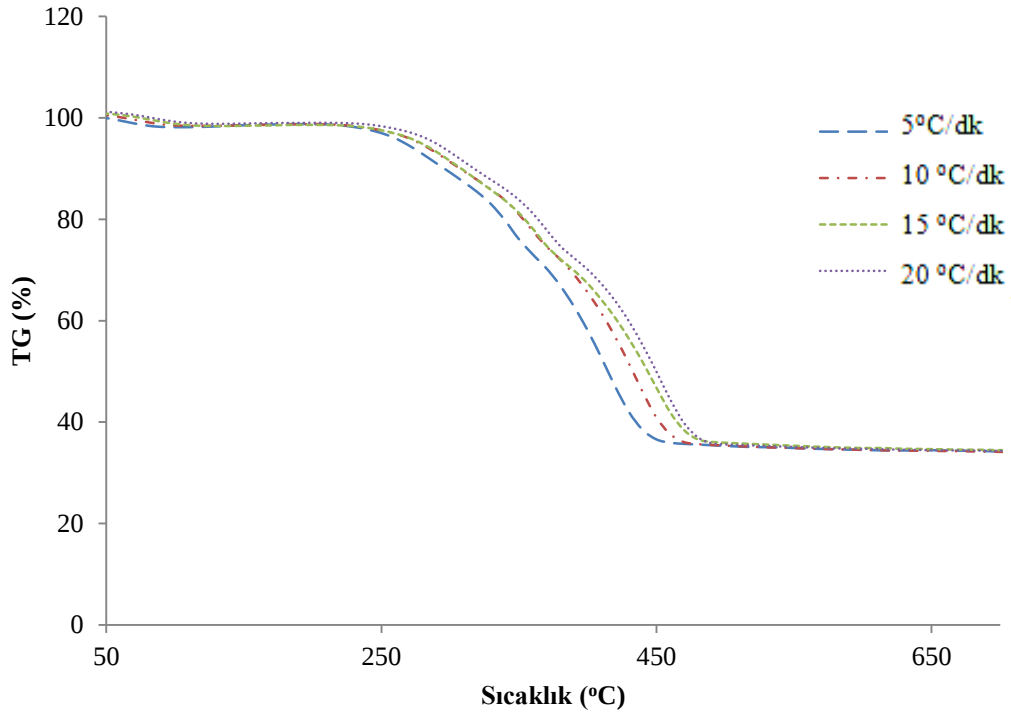


Şekil 9.81. 1:2 oranında Ceviz kabuğu-PP karışımının farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrisi

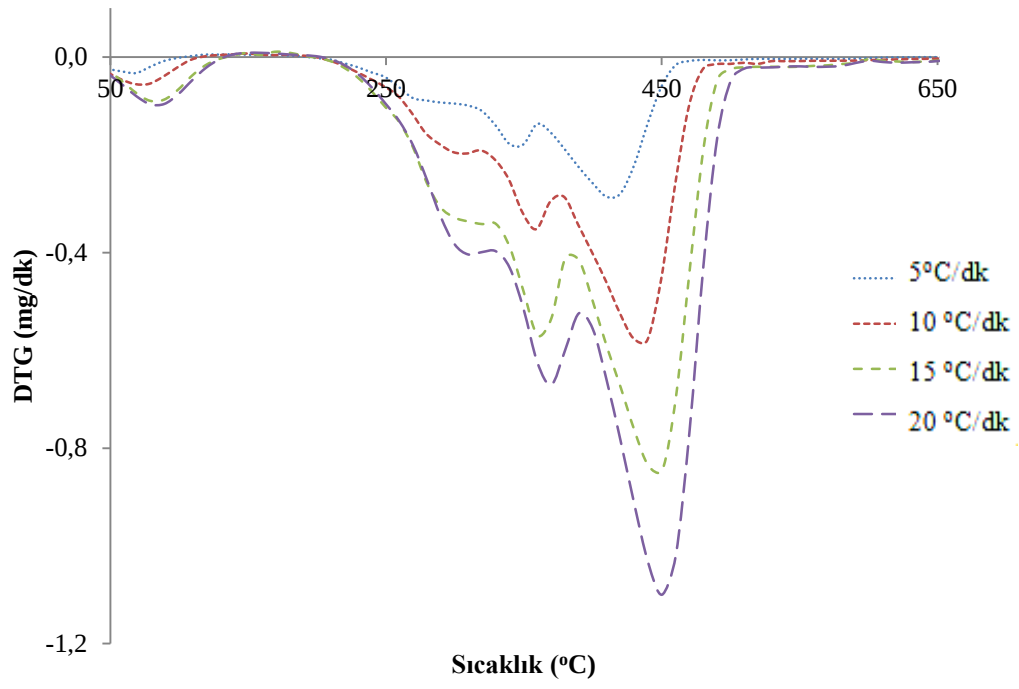
Verilen termogramlar incelendiğinde ısıtma hızı arttıkça, hazırlanan örneklerin bozunma isteğinin gecikerek daha yüksek sıcaklıklarda bozunmaya başladığı görülmektedir. Bu durum PP'nin ceviz kabuğunun ısıl kararlılığını arttırması ile açıklanabilir.



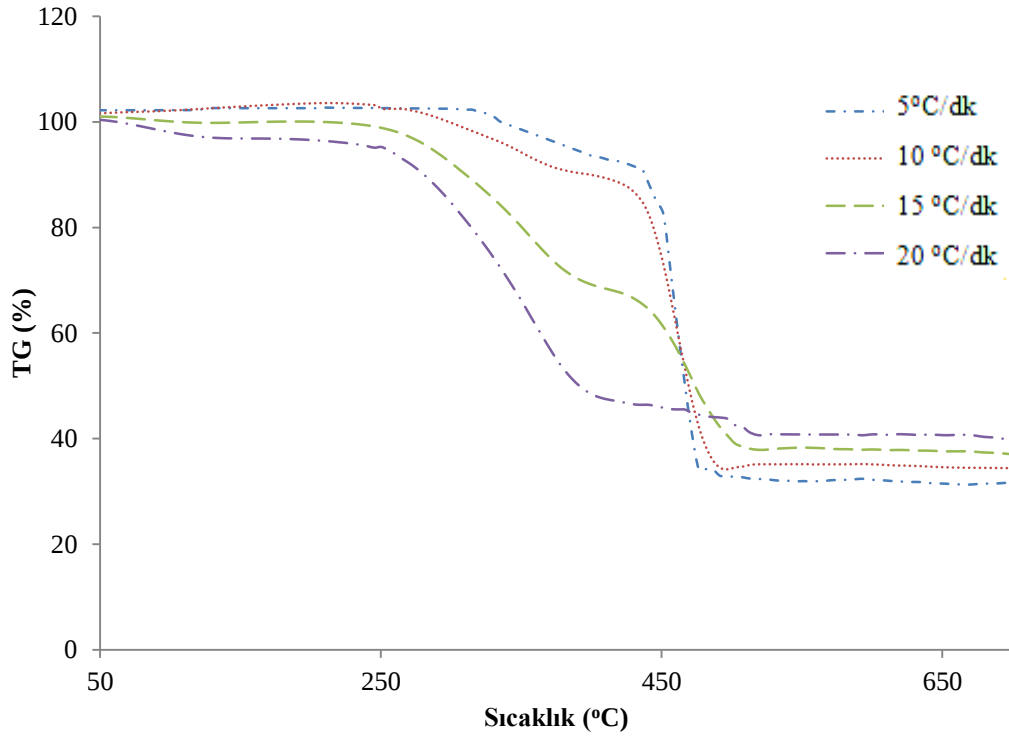
Şekil 9.82. 1:2 oranında Ceviz kabuğu-PP karışımının farklı ısıtma hızlarındaki DTG eğrisi



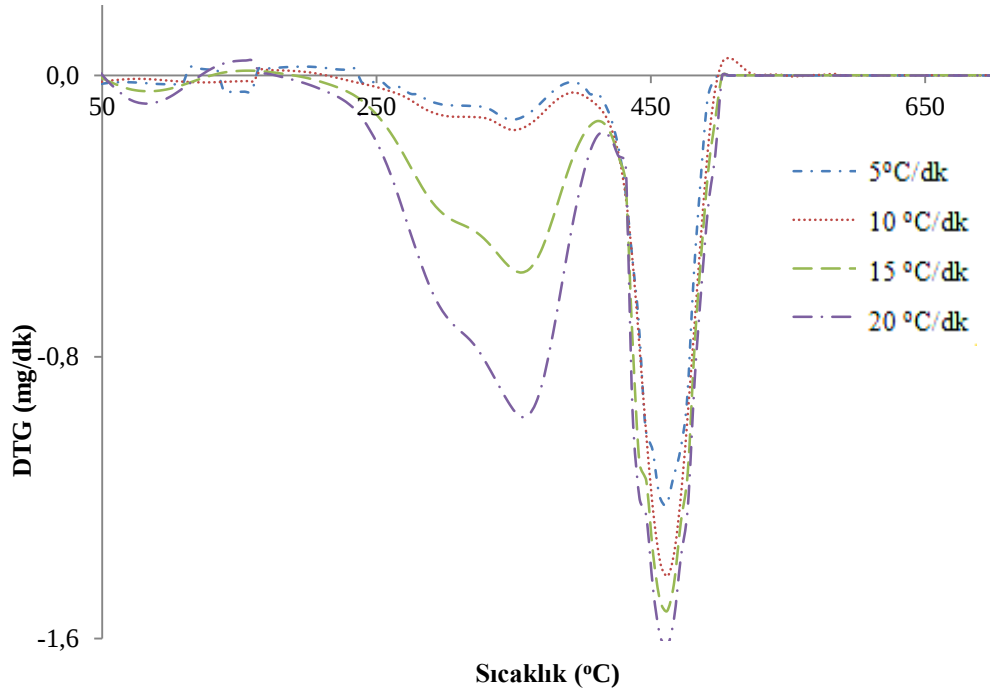
Şekil 9.83. 1:1 oranında Ceviz kabuğu-PP karışımının farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrisi



Şekil 9.84. 1:1 oranında Ceviz kabuğu-PP karışımının farklı ısıtma hızlarındaki DTG eğrisi



Şekil 9.85. 2:1 oranında Ceviz kabuğu-PP karışımının farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrisi



Şekil 9.86. 2:1 oranında Ceviz kabuğu-PP karışımının farklı ısıtma hızlarındaki DTG eğrisi

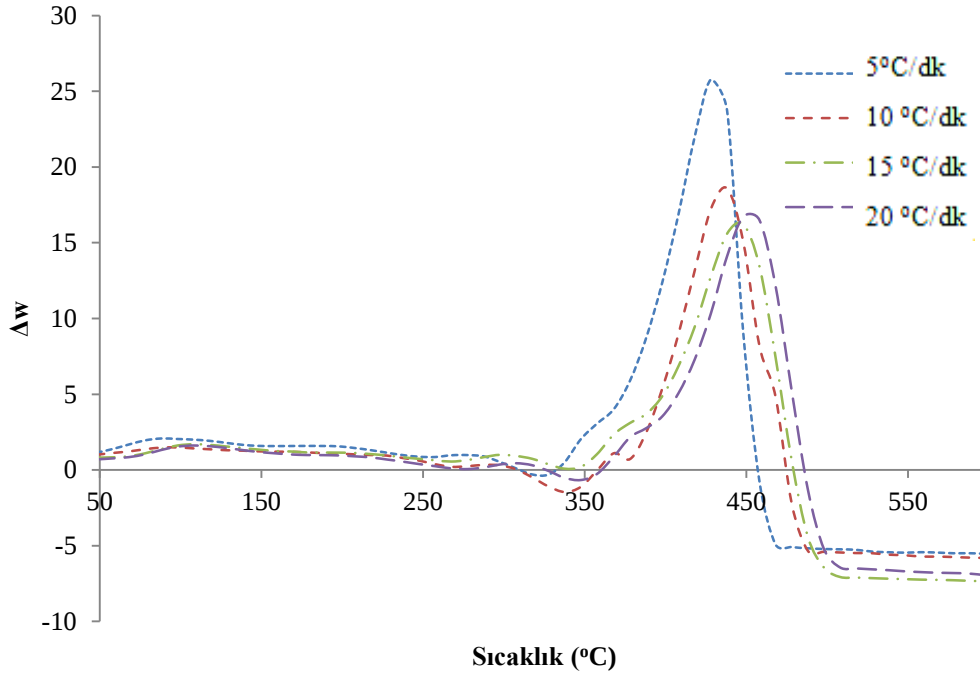
Ceviz kabuğu-PP karışımlarının DTG eğrilerine bakıldığında ısıtma hızı arttıkça elde edilen her sıcaklık bölgesi için, T_i , T_{max} ve T_f sıcaklık değerlerinin daha yüksek sıcaklıklara doğru kaydığı görülmüştür.

Çizelge 9.29’da ceviz kabuğu-PP birlikte pirolizine ait faarklı ısıtma hızlarındaki karakteristik özellikler verilmiştir. bu çizelgeden de T_i , T_{max} ve T_f sıcaklık değerlerinin daha yüksek sıcaklıklara doğru kaydığı görülmüş ve ayrıca toplam kütle kaybının ısıtma hızından bağımsız olduğu görülmüştür.

Ceviz kabuğu ile PP arasındaki sinerjik etkinin büyüklüğünü anlamak için yapılan hesaplamalar sonucu kütlece 1:1 Ceviz kabuğu-PP içeren örneğe ait Δw -sıcaklık grafiği Şekil 9.87’de verilmiştir. Şekil incelendiğinde Δw değerinin 450 °C sıcaklıktan sonra en yüksek değere ulaştığı görülmektedir. Sinerjik etkinin en fazla olduğu sıcaklıklarda hesaplanan Δw değeri 5 °C/dk ısıtma hızı için %21,9; 10 °C/dk ısıtma hızı için %18,6 15 °C/dk ısıtma hızı için %15,6 ve 20 °C/dk ısıtma hızı için Δw değeri %14,10 olarak bulunmuştur.

Çizelge 9.29. Ceviz kabuğu-PP karışımı pirolizinin farklı ısıtma hızlarındaki karakteristik özellikleri

Karışım oranı Ceviz kabuğu: PP	Isıtma Hızı (°C/dk)		T _i (°C)	T _{max} (°C)	T _f (°C)	Kütle kaybı (%)
0:1	5	1. bölge	362	443	487	76,29
	10	1. bölge	366	457	492	74,62
	15	1. bölge	372	463	503	76,88
	20	1. bölge	392	472	511	75,73
1:2	5	1. bölge	200	447	472	52,04
	10	1. bölge	205	449	475	51,89
	15	1. bölge	210	450	482	52,55
	20	1. bölge	215	452	502	53,53
1:1	5	1. bölge	189	290	309	64,06
		2. bölge	309	345	350	
		3.bölge	350	415	460	
	10	1. bölge	188	300	319	64,36
		2. bölge	319	359	379	
		3.bölge	379	435	479	
	15	1. bölge	199	305	329	64,10
		2. bölge	329	362	380	
		3.bölge	380	448	500	
	20	1. bölge	199	310	330	64,38
		2. bölge	330	450	390	
		3.bölge	390	369	500	
2:1	5	1. bölge	204	350	390	67,10
		2. bölge	390	460	496	
	10	1. bölge	205	352	391	65,45
		2. bölge	391	462	502	
	15	1. bölge	210	355	411	60,87
		2. bölge	411	463	502	
	20	1. bölge	220	359	416	57,63
		2. bölge	416	464	507	
1:0	5	1. bölge	208	348	365	32,31
	10	1. bölge	215	359	370	32,10
	15	1. bölge	230	360	410	32,24
	20	1. bölge	232	365	415	31,56

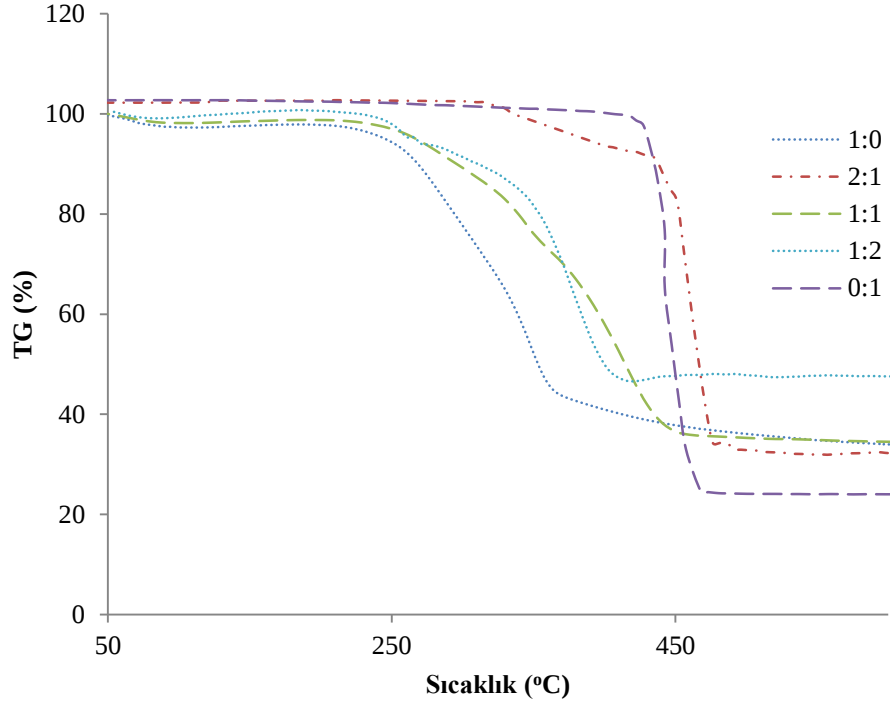


Şekil 9.87. 1:1 oranında ceviz kabuğu-PP karışımları için farklı ısıtma hızlarındaki Δw değişimi

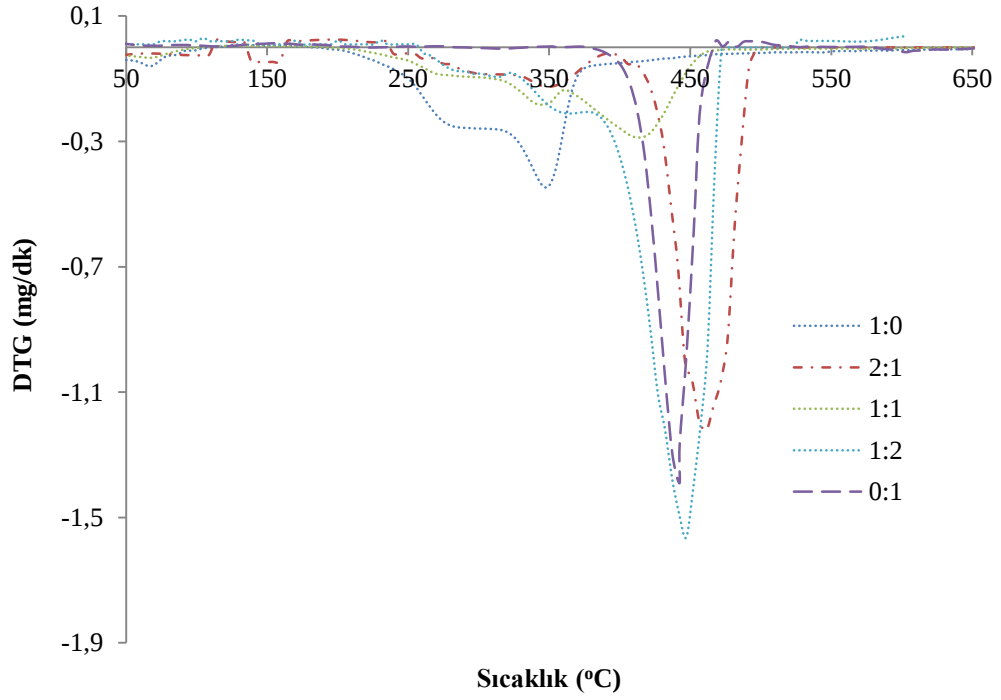
9.7.8. Ceviz kabuğu-PP karışımlarının termogravimetrik analizine karışım oranının etkisi

Ceviz kabuğu-PP karışımlarının birlikte pirolizine karışım oranının etkisi 5, 10, 15 ve 20 °C/dk ısıtma hızlarında, 0:1; 1:2; 1:1; 2:1 ve 1:0 ceviz kabuğu-PP karışımları için incelenmiştir. Örneklerin TG ve DTG termogramları Şekil 9.88-Şekil 9.95 arasında verilmiştir.

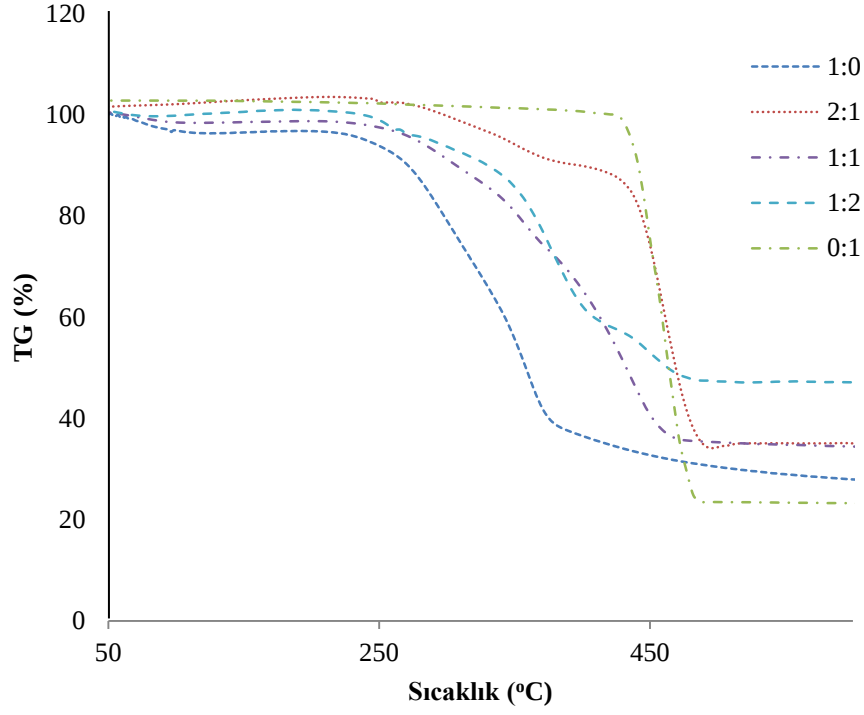
PP içerisindeki ceviz kabuğu oranı arttıkça, karışımın ısıl bozunmaya başlama sıcaklığı azalmaktadır, yani ceviz kabuğu PP'nin ısıl kararlılığını etkilemektedir. Karışım oranı değiştikçe örneğin bozunma miktarı da değişmektedir ancak karışım oranına bağlı lineer bir değişim gözlenmemiştir. DTG eğrilerine bakıldığında, tekil bileşenlerin her birinin tek basamakta bozunduğu ancak birlikte piroliz çalışmalarında iki ya da üç farklı sıcaklık bölgesinin tespit edildiği görülmektedir. Bu durum ceviz kabuğu ile PP arasında daha önce de belirtildiği gibi güçlü bir sinerjik etkinin varolması ile açıklanabilir.



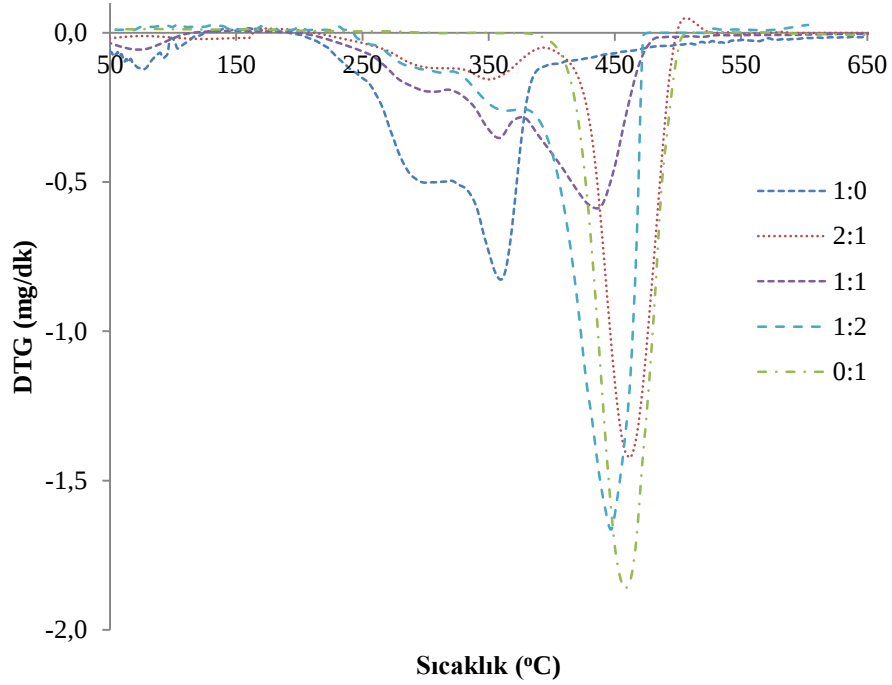
Şekil 9.88. 5 °C/dk ısıtma hızında Ceviz kabuğu-PP karışımının birlikte pirolizine karışım oranının etkisi (TG eğrisi)



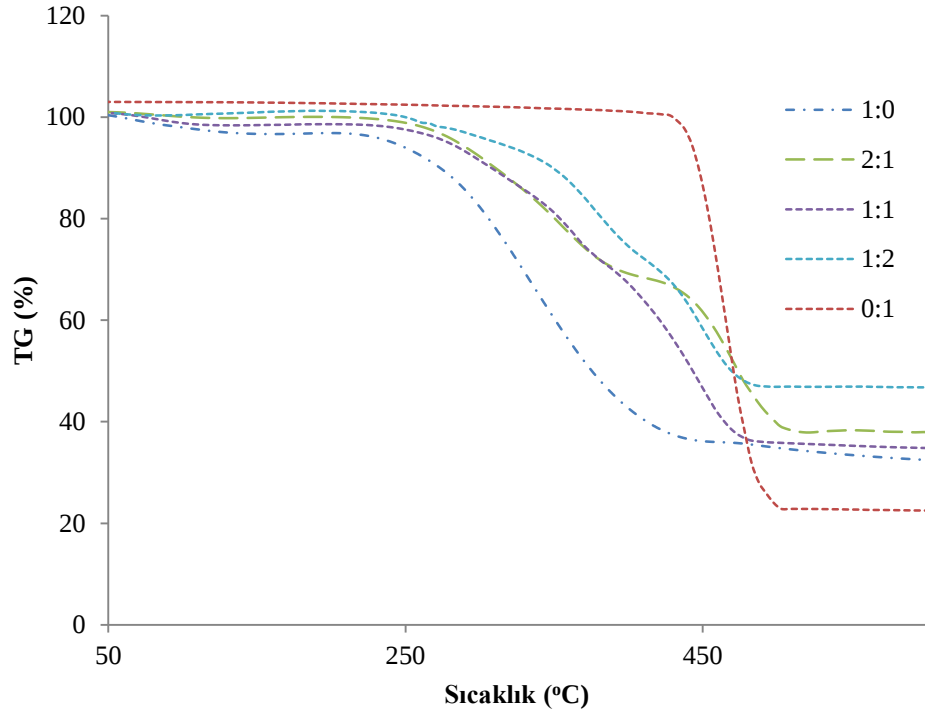
Şekil 9.89. 5 °C/dk ısıtma hızında Ceviz kabuğu-PP karışımının birlikte pirolizine karışım oranının etkisi (DTG eğrisi)



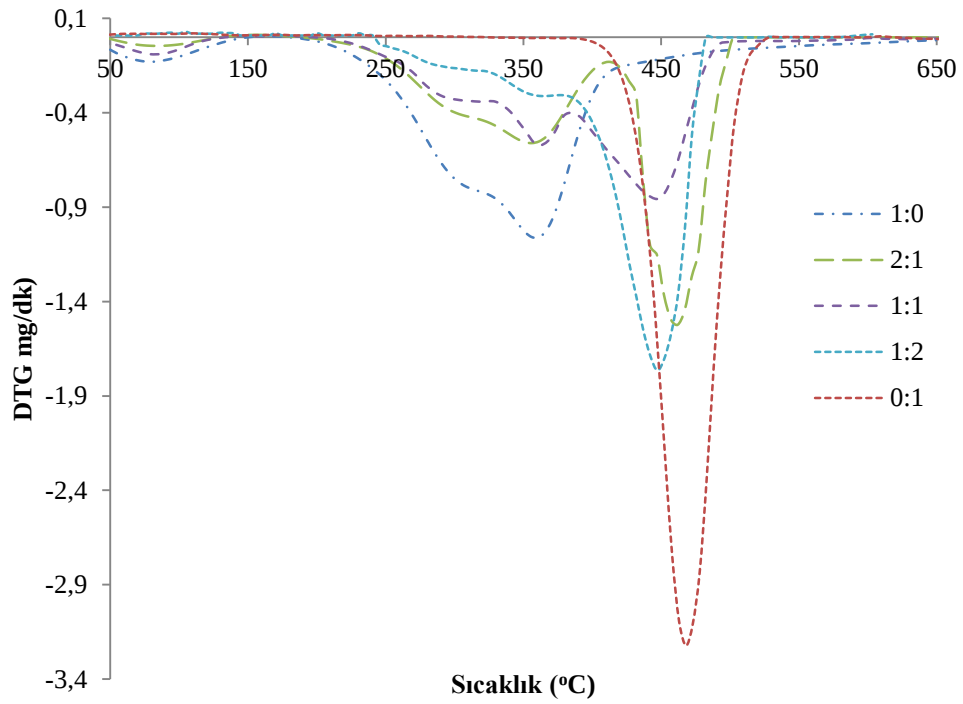
Şekil 9.90. 10 °C/dk ısıtma hızında Ceviz kabuğu-PP karışımının birlikte pirolizine karışım oranının etkisi (TG eğrisi)



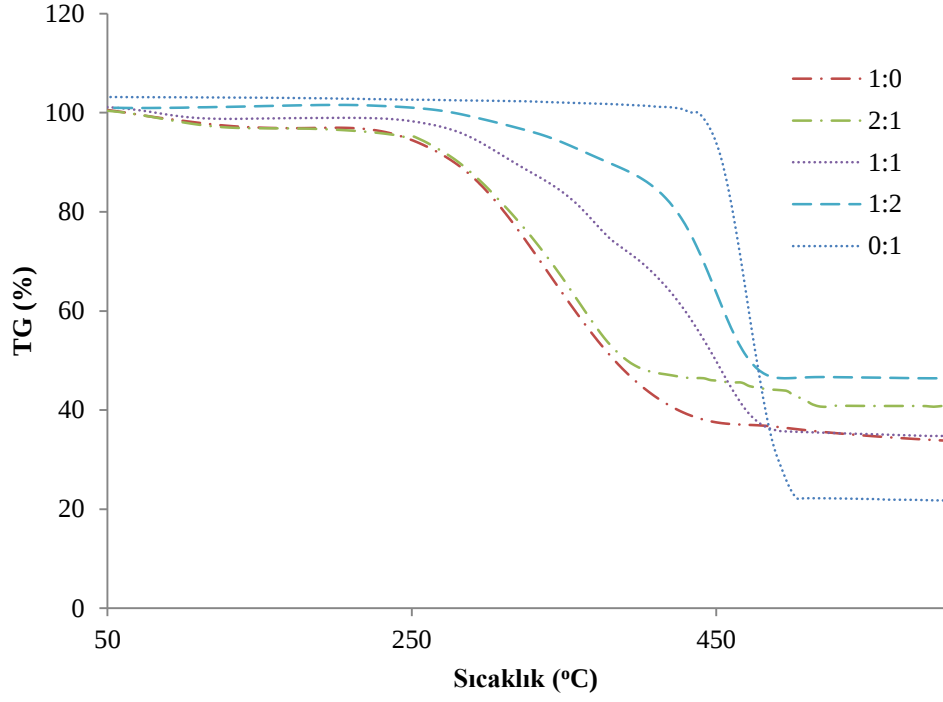
Şekil 9.91. 10 °C/dk ısıtma hızında Ceviz kabuğu-PP karışımının birlikte pirolizine karışım oranının etkisi (DTG eğrisi)



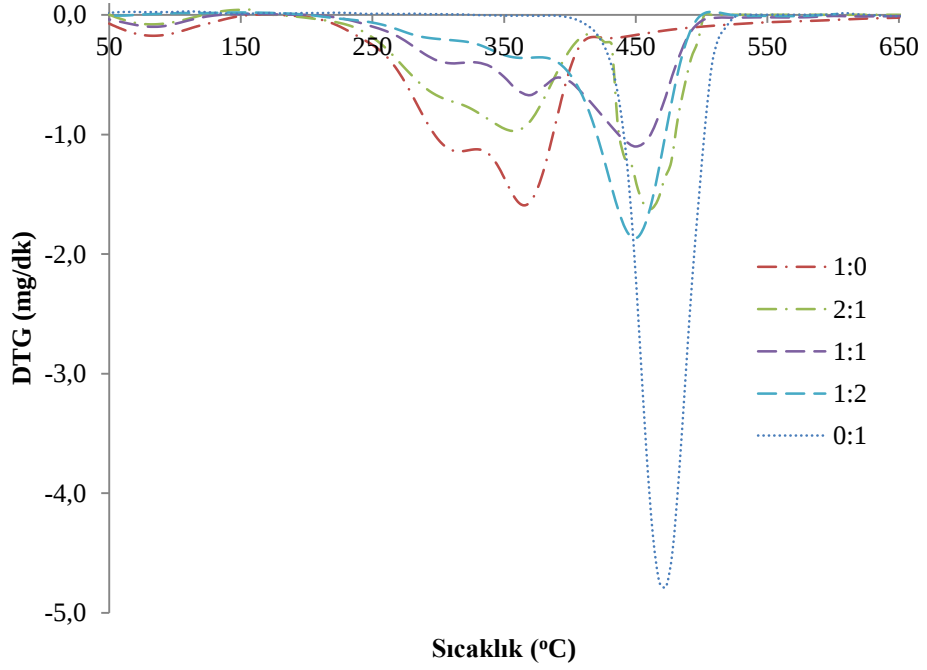
Şekil 9.92. 15 °C/dk ısıtma hızında Ceviz kabuğu-PP karışımının birlikte pirolizine karışım oranının etkisi (TG eğrisi)



Şekil 9.93. 15 °C/dk ısıtma hızında Ceviz kabuğu-PP karışımının birlikte pirolizine karışım oranının etkisi (DTG eğrisi)



Şekil 9.94. 20 °C/dk ısıtma hızında Ceviz kabuğu-PP karışımının birlikte pirolizine karışım oranının etkisi (TG eğrisi)



Şekil 9.95. 20 °C/dk ısıtma hızında Ceviz kabuğu-PP karışımının birlikte pirolizine karışım oranının etkisi (DTG eğrisi)

Çizelge 9.30. Ceviz kabuğu-PP karışımı pirolizinin farklı karışım oranlarındaki karakteristik özellikleri

Isıtma hızı (°C/dk)	Karışım oranı Ceviz kabuğu: PP		T _i (°C)	T _{max} (°C)	T _f (°C)	Kütle kaybı (%)
5	0:1	1. bölge	362	443	487	76,29
	1:2	1. bölge	200	447	472	52,04
	1:1	1. bölge	189	290	309	64,06
		2. bölge	309	345	350	
		3. bölge	350	415	460	
	2:1	1. bölge	204	350	390	67,10
		2. bölge	390	460	496	
	1:0	1. bölge	208	348	365	32,31
10	0:1	1. bölge	366	457	492	74,62
	1:2	1. bölge	205	449	475	51,89
	1:1	1. bölge	188	300	319	64,36
		2. bölge	319	359	379	
		3. bölge	379	435	479	
	2:1	1. bölge	205	352	391	65,45
		2. bölge	391	462	502	
	1:0	1. bölge	215	359	370	32,10
15	0:1	1. bölge	372	463	503	76,88
	1:2	1. bölge	210	450	482	52,55
	1:1	1. bölge	199	305	329	64,10
		2. bölge	329	362	380	
		3. bölge	380	448	500	
	2:1	1. bölge	210	355	411	60,87
		2. bölge	411	463	502	
	1:0	1. bölge	230	360	410	32,24
20	0:1	1. bölge	392	472	511	75,73
	1:2	1. bölge	215	452	502	53,53
	1:1	1. bölge	199	310	330	64,38
		2. bölge	330	450	390	
		3. bölge	390	369	500	
	2:1	1. bölge	220	359	416	57,63
		2. bölge	416	464	507	
	1:0	1. bölge	232	365	415	31,56

Çizelge 9.30'da ceviz kabuğu-PP birlikte pirolizinin farklı karışım oranlarındaki karakteristik özellikleri 5, 10, 15 ve 20 °C/dk ısıtma hızına göre verilmiştir. PP içerisindeki ceviz kabuğu oranı arttıkça, T_i , T_{max} ve T_f gibi karakteristik sıcaklık değerleri düşmekte ve iki bileşen arasındaki kuvvetli etkileşim sebebiyle reaksiyonların gerçekleştiği sıcaklık aralıkları da değişmektedir.

9.7.9. Birlikte piroliz çalışmaları sonucu yapılan kinetik analizler

Tez kapsamında; ceviz kabuğu, ÖTL, PVC, PP ve AYPE karışımlarının kinetik analizleri Arrhenius ve Coats Redfern metodu ile gerçekleştirilmiştir. Örnekler oda sıcaklığından, ısıl bozunmanın tamamlandığı sıcaklığa kadar ısıtılmış, buradan elde edilen veriler 6. Bölüm'de detaylı olarak verilen Arrhenius ve Coats-Redfern eşitliklerinde yerine konularak aktivasyon enerjisi, frekans faktörü değeri ve determinasyon katsayısı değerleri hesaplanmıştır.

Ceviz kabuğu-plastik örnekleri 0:1; 1:2; 1:1; 2:1 ve 1:0 oranlarında karıştırılmış ve bu örnekler 5, 10, 15 ve 20 °C/dk ısıtma hızlarında termal analize tabi tutulmuşlardır. Termal analizlerden elde edilen veriler kullanılarak Arrhenius metoduna göre hesaplanan kinetik parametreler Çizelge 9.31'de verilmiştir.

Çizelgedeki değerler incelendiğinde Ceviz kabuğu-ÖTL birlikte pirolizi için, en iyi uyumun 15 °C/dk ısıtma hızında kütlece 1:1'lik karışım için 0,984 determinasyon sayısı ile elde edildiği görülmektedir. Ceviz kabuğu ve ÖTL'nin birlikte piroliz prosesi ile bileşenlerin tekil ısıl bozunması ile elde edilen aktivasyon enerjileri karşılaştırıldığında 5, 10, 15 ve 20 °C/dk ısıtma hızları ve her bir karışım oranı için karışımın aktivasyon enerjisini düşürdüğü sonucuna varılmıştır. Kütlece 0:1 ve 1:2'lik karışımlar için elde edilen aktivasyon enerjilerine bakıldığında, ısıtma hızının 5 °C/dk'dan 10 ve 15 °C/dk'ya çıkarılması ile aktivasyon enerjisinin arttığı belirlenmiştir.

Ceviz kabuğu-PVC karışımlarının birlikte pirolizi prosesinden elde edilen aktivasyon enerjileri incelendiğinde, 5, 10 ve 15 °C/dk ısıtma hızı için her karışım oranında aktivasyon enerjisinin düştüğü gözlenmiştir. Ceviz kabuğu-PVC karışımının ısıl bozunması için Arrhenius modeline en iyi uyum 2:1 karışım oranında 0,993 determinasyon katsayısı ile bulunmuştur.

Çizelge 9.31. Birlikte piroliz çalışmaları için Arrhenius metoduna göre hesaplanan kinetik parametreler

Bileşenler	Isıtma hızı (°C/dk)	Karışım Oranı	E _a (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	R ²
Ceviz kabuğu-ÖTL	5	0:1	68,59	4,40×10 ⁴	0,979
		1:2	60,89	8,18×10 ³	0,981
		1:1	50,39	1,09×10 ³	0,968
		2:1	51,22	1,52×10 ³	0,964
		1:0	69,11	1,87×10 ⁵	0,976
	10	0:1	73,54	1,85×10 ⁵	0,980
		1:2	64,90	2,92×10 ⁴	0,876
		1:1	53,98	3,53×10 ³	0,982
		2:1	45,42	7,95×10 ²	0,829
		1:0	79,73	2,62×10 ⁶	0,955
	15	0:1	76,56	4,27×10 ⁵	0,981
		1:2	64,02	3,09×10 ⁴	0,973
		1:1	44,39	7,12×10 ²	0,973
		2:1	55,22	6,96×10 ³	0,963
		1:0	60,99	4,91×10 ⁴	0,984
	20	0:1	67,21	6,79×10 ⁴	0,966
		1:2	62,04	2,32×10 ⁴	0,954
		1:1	39,32	2,65×10 ²	0,888
		2:1	60,94	2,37×10 ⁴	0,955
		1:0	67,030	2,19×10 ⁵	0,924

Çizelge 9.31. Birlikte piroliz çalışmaları için Arrhenius metoduna göre hesaplanan kinetik parametreler
(Devam)

Bileşenler	Isıtma hızı (°C/dk)	Karışım Oranı		E _a (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	R ²
Ceviz kabuğu-PVC	5	0:1	1.bölge	65,18	1,78×10 ⁵	0,976
			2.bölge	149,47	7,49×10 ⁹	0,959
		1:2	1.bölge	87,65	1,57×10 ⁷	0,949
			2.bölge	132,82	6,94×10 ⁸	0,979
		1:1	1.bölge	98,79	2,10×10 ⁸	0,908
			2.bölge	110,79	1,62×10 ⁷	0,986
		2:1	1.bölge	129,99	3,60×10 ¹¹	0,993
			2.bölge	163,76	2,07×10 ¹¹	0,923
		1:0	1.bölge	69,11	1,87×10 ⁵	0,976
	10	0:1	1.bölge	63,26	1,75×10 ⁵	0,975
			2.bölge	163,27	8,59×10 ¹⁰	0,948
		1:2	1.bölge	95,44	1,00×10 ⁸	0,909
			2.bölge	123,59	1,96×10 ⁸	0,976
		1:1	1.bölge	84,85	1,19×10 ⁷	0,877
			2.bölge	111,65	2,89×10 ⁷	0,988
		2:1	1.bölge	118,05	2,26×10 ¹⁰	0,984
			2.bölge	122,04	1,99×10 ⁸	0,986
		1:0	1.bölge	79,73	2,62×10 ⁶	0,955
	15	0:1	1.bölge	81,13	7,84×10 ⁶	0,957
			2.bölge	148,18	9,12×10 ⁹	0,960
		1:2	1.bölge	95,09	1,11×10 ⁸	0,926
			2.bölge	113,55	3,82×10 ⁷	0,955
		1:1	1.bölge	82,66	9,31×10 ⁶	0,911
			2.bölge	111,52	3,37×10 ⁷	0,990
		2:1	1.bölge	131,08	3,73×10 ¹¹	0,965
			2.bölge	113,83	5,71×10 ⁷	0,904
		1:0	1.bölge	60,99	4,91×10 ⁴	0,984
	20	0:1	1.bölge	80,05	7,5×10 ⁶	0,961
			2.bölge	142,91	3,10×10 ⁹	0,922
		1:2	1.bölge	94,23	9,09×10 ⁷	0,879
			2.bölge	123,72	2,48×10 ⁸	0,967
		1:1	1.bölge	91,28	5,79×10 ⁷	0,899
			2.bölge	105,24	1,40×10 ⁷	0,992
		2:1	1.bölge	126,14	1,49×10 ¹¹	0,976
			2.bölge	112,07	5,32×10 ⁷	0,926
		1:0	1.bölge	67,03	2,19×10 ⁵	0,924

Çizelge 9.31. Birlikte piroliz çalışmaları için Arrhenius metoduna göre hesaplanan kinetik parametreler
(Devam)

Bileşenler	Isıtma hızı (°C/dk)	Karışım Oranı		E _a (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	R ²
Ceviz kabuğu-AYPE	5	0:1	1.bölge	256,59	3,82×10 ¹⁷	0,973
		1:2	1.bölge	78,34	1,02×10 ⁶	0,980
			2.bölge	256,71	3,18×10 ¹⁷	0,979
		1:1	1.bölge	86,72	6,61×10 ⁶	0,938
			2.bölge	156,58	3,01×10 ¹⁰	0,991
		2:1	1.bölge	83,93	4,87×10 ⁶	0,983
			2.bölge	133,18	8,62×10 ⁸	0,976
		1:0	1.bölge	69,11	1,87×10 ⁵	0,976
	10	0:1	1.bölge	255,56	3,24×10 ¹⁷	0,978
		1:2	1.bölge	74,99	6,87×10 ⁵	0,986
			2.bölge	256,14	3,04×10 ¹⁷	0,990
		1:1	1.bölge	86,41	9,79×10 ⁶	0,962
			2.bölge	146,99	8,74×10 ⁹	0,989
		2:1	1.bölge	85,43	8,94×10 ⁶	0,952
			2.bölge	149,66	2,03×10 ¹⁰	0,972
		1:0	1.bölge	79,73	2,62×10 ⁶	0,955
	15	0:1	1.bölge	247,87	1,01×10 ¹⁷	0,987
		1:2	1.bölge	79,14	1,84×10 ⁶	0,956
			2.bölge	184,85	4,11×10 ¹²	0,981
		1:1	1.bölge	97,17	1,06×10 ⁸	0,951
			2.bölge	162,59	1,47×10 ¹¹	0,946
		2:1	1.bölge	86,81	1,52×10 ⁷	0,977
			2.bölge	144,73	1,03×10 ¹⁰	0,959
		1:0	1.bölge	60,99	4,91×10 ⁴	0,984
	20	0:1	1.bölge	224,30	4,20×10 ¹⁵	0,991
		1:2	1.bölge	76,79	1,42×10 ⁶	0,965
			2.bölge	188,77	9,52×10 ¹²	0,972
		1:1	1.bölge	84,61	9,91×10 ⁶	0,978
			2.bölge	152,84	3,56×10 ¹⁰	0,951
		2:1	1.bölge	89,84	3,11×10 ⁷	0,980
			2.bölge	141,33	6,0×10 ⁹	0,962
		1:0	1.bölge	67,03	2,19×10 ⁵	0,924

Çizelge 9.31. Birlikte piroliz çalışmaları için Arrhenius metoduna göre hesaplanan kinetik parametreler
(Devam)

Bileşenler	Isıtma hızı (°C/dk)	Karışım Oranı		E _a (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	R ²
Ceviz kabuğu-PP	5	0:1	1.bölge	305,76	2,20×10 ²¹	0,908
		1:2	1.bölge	69,30	5,34×10 ⁴	0,786
		1:1	1.bölge	120,68	5,35×10 ¹⁰	0,960
			2.bölge	169,79	1,32×10 ¹⁴	0,972
			3.bölge	103,66	1,42×10 ⁷	0,987
		2:1	1.bölge	103,76	3,51×10 ⁷	0,653
			2.bölge	264,51	1,22×10 ¹⁸	0,872
		1:0	1.bölge	69,115	1,87×10 ⁵	0,976
	10	0:1	1.bölge	289,74	2,04×10 ²⁰	0,943
		1:2	1.bölge	57,60	5,92×10 ³	0,882
		1:1	1.bölge	112,21	1,06×10 ¹⁰	0,960
			2.bölge	134,29	7,25×10 ¹⁰	0,982
			3.bölge	116,57	1,60×10 ⁸	0,997
		2:1	1.bölge	86,71	7,09×10 ⁶	0,796
			2.bölge	268,15	5,55×10 ¹⁸	0,990
		1:0	1.bölge	79,730	2,62×10 ⁶	0,955
	15	0:1	1.bölge	279,53	3,0×10 ¹⁹	0,950
		1:2	1.bölge	59,51	9,37×10 ³	0,910
		1:1	1.bölge	108,89	5,20×10 ⁹	0,978
			2.bölge	152,30	3,22×10 ¹²	0,987
			3.bölge	109,63	5,01×10 ⁷	0,992
		2:1	1.bölge	74,66	7,81×10 ⁵	0,986
			2.bölge	211,03	4,31×10 ¹⁴	0,991
		1:0	1.bölge	60,996	4,91×10 ⁴	0,984
	20	0:1	1.bölge	295,11	3,51×10 ²⁰	0,960
		1:2	1.bölge	67,62	4,07×10 ⁴	0,898
		1:1	1.bölge	113,24	1,64×10 ¹⁰	0,989
			2.bölge	141,06	3,42×10 ¹¹	0,986
			3.bölge	122,00	4,77×10 ⁸	0,997
		2:1	1.bölge	75,12	1,13×10 ⁶	0,980
			2.bölge	142,47	4,0×10 ⁹	0,840
		1:0	1.bölge	67,030	2,19×10 ⁵	0,924

Ceviz kabuğu-PP birlikte pirolizi için Arrhenius metoduna göre yapılan kinetik analiz sonucu bulunan determinasyon katsayısı değerlerine göre en iyi uyum 1:1 karışım oranında 10 ve 20 °C/dk ısıtma hızı için $R^2=0,997$ değeri ile gözlenmiştir. Karışımlardaki ceviz kabuğu miktarının arttırılması ile aktivasyon enerjisinin düştüğü ise Çizelge 9.32’de görülmektedir.

Çizelgede yer alan ceviz kabuğu-AYPE birlikte pirolizi sonuçlarına göre 10, 15 ve 20 °C/dk ısıtma hızı için birinci sıcaklık bölgesinde aktivasyon enerjisi artarken, ikinci sıcaklık bölgesinde aktivasyon enerjisi düşmektedir. Arrhenius modeline en iyi uyum ise 5 °C/dk ısıtma hızında 1:1 karışım oranında ve 20 °C/dk ısıtma hızında 0:1 karışım oranında $R^2=0,991$ ile bulunmuştur.

Birlikte piroliz çalışmalarından elde edilen verilerin Coats-Redfern metodu ile çözümlenmesi ile elde edilen kinetik parametreler Çizelge 9.31’de verilmiştir. Çizelge 9.31’de görülen ceviz kabuğu-ÖTL birlikte pirolizi sonuçlarına göre, 5 °C/dk ısıtma hızından 10 °C/dk ve 15 °C/dk ısıtma hızına çıkarıldığında her bir karışım oranı için aktivasyon enerjisinin arttığı gözlemlenmiştir. Bu birlikte piroliz çalışması için Coats-Redfern metoduna en iyi uyum 0:1 karışım oranı ve 5 °C/dk ısıtma hızında bulunmuştur. Ceviz kabuğu-PVC karışımının birlikte pirolizi sonuçlarından 2:1 karışım oranı hariç, karışım içerisindeki ceviz kabuğu miktarı arttıkça aktivasyon enerjisinin düştüğü gözlenmektedir. Ayrıca her bir karışım oranı için ısıtma hızı arttıkça, aktivasyon enerjisi artmıştır.

Ceviz kabuğu-PVC birlikte pirolizi için Coats-Redfern metoduna en iyi uyum 10 °C/dk ısıtma hızında 2:1 karışım oranında $R^2=0,991$ ile sağlanmaktadır. Ceviz kabuğu-AYPE karışımı için Coats-Redfern metoduna en iyi uyum 5 °C/dk ve 20 °C/dk ısıtma hızları için 1:1 karışım oranı ve 15 °C/dk ısıtma hızı için 0:1 karışım oranında gözlenmiştir. Her ısıtma hızı ve karışım oranı için karışım içerisindeki ceviz kabuğu miktarı arttıkça aktivasyon enerjisi azalmaktadır. Ceviz kabuğu-PP birlikte pirolizi çalışmalarından elde edilen sonuçlar incelendiğinde ısıtma hızının 5 °C/dk’dan 10 °C/dk’ya çıkarılması ile aktivasyon enerjisinin düşmektedir. Bu çalışma için ise Coats-Redfern metoduna en iyi uyum 5 °C/dk ısıtma hızında 1:1 karışım oranında $R^2=0,999$ ile bulunmuştur.

Çizelge 9.32. Birlikte piroliz çalışmaları için Coats Redfern metoduna göre hesaplanan kinetik parametreler

Bileşenler	Isıtma hızı (°C/dk)	Karışım Oranı	E _a (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	R ²
Ceviz kabuğu-ÖTL	5	0:1	69,71	2,82×10 ⁴	0,989
		1:2	70,96	5,36×10 ⁴	0,957
		1:1	68,42	3,30×10 ⁴	0,928
		2:1	66,71	2,88×10 ⁴	0,940
		1:0	102,31	7,31×10 ⁷	0,962
	10	0:1	83,44	5,72×10 ⁵	0,978
		1:2	78,91	4,85×10 ⁵	0,900
		1:1	71,82	1,0×10 ⁵	0,945
		2:1	67,25	5,51×10 ⁴	0,858
		1:0	109,82	1,92×10 ⁹	0,955
	15	0:1	86,11	1,16×10 ⁶	0,982
		1:2	79,54	5,68×10 ⁵	0,904
		1:1	61,29	1,52×10 ⁴	0,940
		2:1	71,92	1,57×10 ⁵	0,936
		1:0	97,51	1,07×10 ⁸	0,963
	20	0:1	75,63	4,88×10 ⁵	0,977
		1:2	88,08	6,14×10 ⁶	0,906
		1:1	53,72	2,75×10 ³	0,924
		2:1	73,12	2,12×10 ⁵	0,939
		1:0	89,77	8,18×10 ⁷	0,957

Çizelge 9.32. Birlikte piroliz çalışmaları için Coats Redfern metoduna göre hesaplanan kinetik parametreler
(Devam)

Bileşenler	Isıtma hızı (°C/dk)	Karışım Oranı		E _a (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	R ²
Ceviz kabuğu-PVC	5	0:1	1.bölge	142,28	2,05×10 ¹²	0,914
			2.bölge	225,78	2,54×10 ¹⁵	0,959
		1:2	1.bölge	119,81	1,54×10 ¹⁰	0,947
			2.bölge	195,10	2,13×10 ¹³	0,961
		1:1	1.bölge	140,17	1,49×10 ¹²	0,911
			2.bölge	142,67	3,48×10 ⁹	0,970
		2:1	1.bölge	145,03	9,29×10 ¹²	0,996
			2.bölge	213,35	7,95×10 ¹⁴	0,991
		1:0	1.bölge	102,31	7,31×10 ⁷	0,962
	10	0:1	1.bölge	138,50	9,47×10 ¹¹	0,918
			2.bölge	213,57	3,21×10 ¹¹⁴	0,970
		1:2	1.bölge	130,49	1,69×10 ¹¹	0,923
			2.bölge	180,47	2,11×10 ¹²	0,958
		1:1	1.bölge	135,85	5,93×10 ¹¹	0,933
			2.bölge	145,26	7,68×10 ⁹	0,968
		2:1	1.bölge	137,72	1,59×10 ¹²	0,991
			2.bölge	190,91	1,72×10 ¹³	0,964
		1:0	1.bölge	109,828	1,92×10 ⁹	0,955
	15	0:1	1.bölge	148,66	7,89×10 ¹²	0,924
			2.bölge	202,89	6,37×10 ¹³	0,944
		1:2	1.bölge	131,70	2,22×10 ¹¹	0,934
			2.bölge	113,55	3,82×10 ⁷	0,955
		1:1	1.bölge	130,78	2,08×10 ¹¹	0,926
			2.bölge	149,69	1,77×10 ¹⁰	0,964
		2:1	1.bölge	152,15	3,57×10 ¹³	0,984
			2.bölge	165,12	2,26×10 ¹¹	0,954
		1:0	1.bölge	97,51	1,07×10 ⁸	0,963
	20	0:1	1.bölge	148,26	7,77×10 ¹²	0,925
			2.bölge	206,92	9,61×10 ¹³	0,942
		1:2	1.bölge	133,41	2,89×10 ¹¹	0,905
			2.bölge	174,30	8,08×10 ¹¹	0,965
		1:1	1.bölge	133,71	3,86×10 ¹¹	0,948
			2.bölge	144,64	8,82×10 ⁹	0,961
		2:1	1.bölge	148,87	1,88×10 ¹³	0,982
			2.bölge	163,50	2,08×10 ¹¹	0,955
		1:0	1.bölge	89,775	8,18×10 ⁷	0,957

Çizelge 9.32. Birlikte piroliz çalışmaları için Coats Redfern metoduna göre hesaplanan kinetik parametreler
(Devam)

Bileşenler	Isıtma hızı (°C/dk)	Karışım Oranı		E _a (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	R ²
Ceviz kabuğu-AYPE	5	0:1	1.bölge	309,17	2,35×10 ²¹	0,985
		1:2	1.bölge	94,11	2,41×10 ⁷	0,963
			2.bölge	326,05	2,67×10 ²²	0,983
		1:1	1.bölge	70,30	1,74×10 ⁵	0,992
			2.bölge	192,18	1,05×10 ¹³	0,988
		2:1	1.bölge	100,51	1,55×10 ⁸	0,965
			2.bölge	161,35	9,32×10 ¹⁰	0,983
		1:0	1.bölge	102,31	7,31×10 ⁷	0,962
	10	0:1	1.bölge	276,79	9,28×10 ¹⁸	0,990
		1:2	1.bölge	89,83	1,28×10 ⁷	0,968
			2.bölge	308,80	1,60×10 ²¹	0,991
		1:1	1.bölge	68,21	1,87×10 ⁵	0,989
			2.bölge	182,27	2,72×10 ¹²	0,988
		2:1	1.bölge	99,12	1,48×10 ⁸	0,953
			2.bölge	186,29	8,54×10 ¹²	0,975
		1:0	1.bölge	109,82	1,92×10 ⁹	0,955
	15	0:1	1.bölge	286,89	5,12×10 ¹⁹	0,992
		1:2	1.bölge	99,10	1,02×10 ⁸	0,942
			2.bölge	221,07	1,32×10 ¹⁵	0,992
		1:1	1.bölge	68,05	2,17×10 ⁵	0,973
			2.bölge	183,52	3,82×10 ¹²	0,986
		2:1	1.bölge	102,98	4,06×10 ⁸	0,958
			2.bölge	175,58	1,54×10 ¹²	0,969
		1:0	1.bölge	97,51	1,07×10 ⁸	0,963
	20	0:1	1.bölge	302,81	9,18×10 ²⁰	0,982
		1:2	1.bölge	94,76	4,96×10 ⁷	0,955
			2.bölge	237,32	2,40×10 ¹⁶	0,989
		1:1	1.bölge	71,134	5,22×10 ⁵	0,992
			2.bölge	178,94	2,16×10 ¹²	0,983
		2:1	1.bölge	105,16	6,73×10 ⁸	0,969
			2.bölge	169,37	5,44×10 ¹¹	0,981
		1:0	1.bölge	89,775	8,18×10 ⁷	0,957

Çizelge 9.32. Birlikte piroliz çalışmaları için Coats Redfern metoduna göre hesaplanan kinetik parametreler
(Devam)

Bileşenler	Isıtma hızı (°C/dk)	Karışım Oranı		E _a (kJ/mol)	A (dk ⁻¹)	R ²
Ceviz kabuğu-PP	5	0:1	1.bölge	336,16	5,27×10 ²³	0,963
		1:2	1.bölge	72,82	9,60×10 ⁴	0,930
		1:1	1.bölge	51,02	5,07×10 ³	0,887
			2.bölge	251,50	1,24×10 ²¹	0,999
			3.bölge	149,39	4,44×10 ¹⁰	0,996
		2:1	1.bölge	101,86	2,67×10 ⁷	0,918
			2.bölge	282,59	2,73×10 ¹⁹	0,969
		1:0	1.bölge	102,31	7,31×10 ⁷	0,962
	10	0:1	1.bölge	315,81	1,60×10 ²²	0,971
		1:2	1.bölge	64,63	2,07×10 ⁴	0,957
		1:1	1.bölge	44,39	1,67×10 ³	0,852
			2.bölge	199,58	1,87×10 ¹⁶	0,996
			3.bölge	180,76	9,49×10 ¹²	0,992
		2:1	1.bölge	101,01	1,42×10 ⁸	0,878
			2.bölge	308,04	3,96×10 ²¹	0,997
		1:0	1.bölge	109,82	1,92×10 ⁹	0,955
	15	0:1	1.bölge	308,92	4,04×10 ²¹	0,977
		1:2	1.bölge	64,25	1,83×10 ⁴	0,953
		1:1	1.bölge	49,80	7,82×10 ³	0,895
			2.bölge	237,84	3,63×10 ¹⁹	0,997
			3.bölge	166,02	6,92×10 ¹¹	0,993
		2:1	1.bölge	88,18	1,09×10 ⁷	0,972
			2.bölge	271,10	7,52×10 ¹⁸	0,981
		1:0	1.bölge	97,51	1,07×10 ⁸	0,963
	20	0:1	1.bölge	314,32	9,58×10 ²¹	0,982
		1:2	1.bölge	69,54	4,36×10 ⁴	0,957
		1:1	1.bölge	52,53	1,71×10 ⁴	0,873
			2.bölge	211,04	1,76×10 ¹⁷	0,996
			3.bölge	183,64	1,46×10 ¹³	0,993
		2:1	1.bölge	89,58	1,83×10 ⁷	0,972
			2.bölge	164,06	1,45×10 ¹¹	0,952
		1:0	1.bölge	89,77	8,18×10 ⁷	0,957

10. TARTIŞMA VE YORUM

Bu tez kapsamında, biyokütle kaynağı olarak ceviz kabuğu ve atık plastik örneği olarak ÖTL, PVC, PP ve AYPE'nin pirolizleri ve karışımlarının birlikte pirolizine ısıtma hızı ve karışım oranının etkileri Setaram Labsys-evo cihazında oda sıcaklığından bozunmanın tamamlandığı sıcaklığa kadar, azot atmosferinde yapılan deneylerle incelenmiştir.

Ceviz kabuğunun pirolizi elde edilen TG eğrileri ile incelendiğinde; 50 °C-150 °C sıcaklık aralığında yüzeye tutunmuş suyun buharlaşmasından kaynaklı % 4-5 oranında kütle kaybının olduğu gözlenmiştir. TG eğrisinde en büyük kütle kaybının gerçekleştiği aktif piroliz bölgesi yaklaşık 210-420 °C sıcaklık aralığındadır. Aktif piroliz bölgesindeki kütle kaybı ceviz kabuğunun yapısında bulunan hemiselüloz ve selülozun ısıl bozunmasından kaynaklanmaktadır. %10'luk bir kütle kaybının gerçekleştiği pasif piroliz bölgesi olan üçüncü bölge 420 °C'den başlayıp 800 °C'ye kadar devam etmektedir. Bu bölgedeki kayıp ceviz kabuğunun yapısındaki selülozun ısıl bozunmasından kaynaklanmaktadır.

Ceviz kabuğunun pirolizine ısıtma hızının etkisi 5, 10, 15 ve 20 °C/dk ısıtma hızlarında yapılan deneylerle incelenmiştir. Isıtma hızının artırılmasıyla T_i , T_{max} ve T_f değerlerinde artış olduğu gözlenmiştir.

ÖTL'nin termogravimetrik analizinde; ilk kütle kaybı ~%1 olarak 50-130 °C aralığında gerçekleşmektedir. Bu bölge örnekte bulunan nemden kaynaklanmaktadır. DTG verilerine göre ÖTL örneğinin ısıl bozunması 170 °C'de başlamakta ve 220 °C - 400 °C aralığında küçük bir pik, 280 °C-530 °C aralığında ise en büyük kütle kaybının gerçekleştiği keskin bir pik ile 550 °C'de tamamlanmaktadır.

ÖTL pirolizinde ısıtma hızı arttıkça ısıl bozunmanın başlangıç sıcaklığı yüksek sıcaklıklara doğru kaymaktadır. Piklerin yüksek sıcaklıklara doğru kayması farklı ısıtma hızlarındaki ısı transferi hızının farklı olması ve bu ısıtma hızlarının termal bozunma kinetiğini etkilemesinden kaynaklanmaktadır.

ÖTL'nin ısıl bozunması sonucunda oluşan katı ürün (çar) verimi ~%46'dır. Bu yüksek katı ürün yüzdesinin lastik üretim prosesi sırasında eklenen karbon siyahı miktarına bağlı olduğu düşünülmektedir.

PVC'nin düşük sıcaklık bölgesinde başlangıç kütlelerinin ~%55'ini kaybetmesi ile en büyük kütle kaybının bu basamakta olduğu görülmüştür. HCl'nin yapıdan ayrılması ile ortamda polien zincirleri olarak kalan ara ürün, 400 °C'de bozunmaya başlamıştır. Burada piroliz prosesinin birinci aşamasında oluşan HCl'nin katalizör etkisi gösterdiği düşünülmektedir.

PVC pirolizinde ısıtma hızı arttıkça, ısıl bozunmanın başlangıç sıcaklığı yüksek sıcaklıklara doğru kaymaktadır. Piklerin yüksek sıcaklıklara doğru kayması daha önce de belirtildiği gibi farklı ısıtma hızlarındaki ısı transferi hızının farklı olması ve bu ısıtma hızlarının termal bozunma kinetiğini etkilemesine dayandırılmaktadır.

PP'nin ısıl bozunma sonucu elde edilen termogramları sıcaklığın 20 °C'den 750 °C'ye çıkarılması ile elde edilmiştir. Hidrokarbon tipi makromoleküllere sahip olan polipropilenin ısıl bozunma prosesi tek basamakta gerçekleşmektedir. Farklı ısıtma hızlarında değişmekle birlikte, ısıl bozunma yaklaşık 430 °C'de başlamakta ve 520 °C'de sona ermektedir.

AYPE'nin kütle kaybı eğrisi sahip oldukları benzer kimyasal bağ ve moleküler yapısı nedeniyle PP'nin kütle kaybı eğrisi ile benzer özellik göstermektedir. Tek basamakta gerçekleşen kütle kaybının sıcaklık aralığı ısıtma hızına göre farklılık göstermekle birlikte yaklaşık 385-523 °C aralığında gerçekleşmektedir.

Birlikte piroliz çalışmaları ceviz kabuğunun ÖTL, PVC, PP ve AYPE ile 1:0; 1:2; 1:1; 2:1 ve 0:1 oranında karıştırılarak; elde edilen örneklerin farklı ısıtma hızlarında oda sıcaklığından bozunmanın tamamlandığı sıcaklığa kadar çıkarılması ile yapılmıştır.

Ceviz kabuğu:ÖTL karışımının ilk kütle kaybı %4 oranında 43-135 °C aralığında yüzey neminden kaynaklanmakta ve karışımın ısıl bozunması ~190 °C'de başlayıp, ~485 °C'de sona ermektedir.

Ceviz kabuğu:ÖTL birlikte pirolizinde ısıtma hızı arttıkça piroliz bölgesi daha yüksek sıcaklıklara doğru kaymakta ve piroliz prosesi daha geniş sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir. Bu değerler ÖTL pirolizinde elde edilen karakteristik özelliklerle karşılaştırılırsa, piroliz prosesi daha düşük sıcaklıklarda tamamlanmakta ve proses daha dar bir sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir.

Piroliz prosesi boyunca ceviz kabuğu ve ÖTL arasındaki etkileşimi belirlemek amacıyla kütlece 1:1 karışım oranında ceviz kabuğu ve ÖTL birlikte pirolizinden elde edilen Δw 'nin maksimum değerleri, 5 °C/dk için %2, 10 °C/dk için %1,45, 15 °C/dk için %1,6 ve 20 °C/dk için %5 olarak bulunmuştur. Pozitif değerler ve bu değerlerin ölçüsü ceviz kabuğu ve ÖTL'nin birlikte pirolizindeki sinerjik etkinin büyüklüğünü göstermektedir.

Ceviz kabuğu-ÖTL karışımlarının birlikte pirolizine karışım oranının etkisi 5, 10, 15 ve 20 °C/dk ısıtma hızlarında 0:1; 1:2; 1:1 ve 2:1 ceviz kabuğu-ÖTL karışımları için incelenmiştir. Her ısıtma hızı için, örnek içerisindeki ÖTL miktarı arttıkça bozunmanın daha düşük sıcaklıklarda başladığı görülmektedir.

Ceviz kabuğu-PVC karışımı birlikte pirolizinden elde edilen TG eğrisi iki aşamalı kütle kaybını göstermektedir. İlk kütle kaybı % 4 oranında 70-120 °C aralığında örneğin yüzey neminden kaynaklanmaktadır. En büyük kütle kaybı başlangıç kütlelerinin % 48'inin kaybolduğu ikinci sıcaklık bölgesinde gerçekleşmektedir. ~520 °C sıcaklıkta sona eren ısıl bozunma sonunda karışımın % 36'sı katı ürün (char) olarak geriye kalmıştır.

Ceviz kabuğu-PVC için çizilen sıcaklık Δw eğrisinden, bileşenler arasındaki en fazla etkileşim ~307 °C'de gözlenmiştir.

Ceviz kabuğu-PVC karışımına, karışım oranının etkisinin incelenmesi için ceviz kabuğu ve PVC'nin 0:1; 1:2; 1:1; 2:1 ve 1:0 oranında karıştırılmasıyla gerçekleştirilen piroliz deneylerinden elde edilen TG ve DTG eğrilerine göre ceviz kabuğuna PVC eklenmesi ile, PVC'nin daha düşük sıcaklıklarda bozunmaya başladığı görülmektedir. Bu durum ceviz kabuğunun PVC'nin ısıl kararlılığını düşürmesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca karışımlar içerisindeki ceviz kabuğu miktarının artması ile ısıl bozunmanın daha düşük sıcaklıklarda tamamlanmıştır.

Ceviz kabuğu-AYPE karışımının termogravimetrik analizi incelendiğinde; her bir ısıtma hızı için, ısıtma hızı arttıkça gerçekleşen maksimum kütle kaybı hızı (W_{max}) artmıştır.

Ceviz kabuğu-AYPE karışımının sıcaklığa karşı Δw değerlerine göre bileşenler arasındaki etkileşim 5 ve 10 °C/dk ısıtma hızlarında sıcaklık 450 °C'nin üzerine çıkıldığında en yüksek değerine ulaşmıştır.

Ceviz kabuğu ve AYPE'nin tek tek pirolizlerinin tek basamakta gerçekleştiği; ancak birlikte pirolizlerinin iki basamakta gerçekleştiği görülmektedir. Farklı karışım oranları için her bir ısıtma hızı için verilen değerler incelendiğinde; AYPE içerisindeki ceviz kabuğu miktarının artması ile, karışımın ısıl bozunmaya başlama sıcaklığı düşmüştür. Ayrıca karışım içerisindeki AYPE miktarının artması, proses sonundaki kütle kaybı miktarını da arttırmıştır.

Ceviz kabuğu ve PP birlikte pirolizine ait termogramlar incelendiğinde ısıtma hızı arttıkça, hazırlanan örneklerin bozunma isteğinin gecikerek daha yüksek sıcaklıklara kaydığı görülmektedir. Bu durum PP'nin ceviz kabuğunun ısıl kararlılığını arttırması ile açıklanabilir.

Ceviz kabuğu-PP karışımına ait Δw -sıcaklık grafiğine göre Δw değerinin 450 °C sıcaklıktan sonra en yüksek değerine ulaştığı görülmüştür.

Ceviz kabuğu-PP karışım oranı değiştikçe örneğin bozunma miktarı da değişmektedir ancak karışım oranına bağlı lineer bir değişim gözlenmemiştir.

PP içerisindeki ceviz kabuğu oranı arttıkça, T_i , T_{max} ve T_f gibi karakteristik sıcaklık değerleri düşmekte ve iki bileşen arasındaki kuvvetli etkileşim sebebiyle reaksiyonların gerçekleştiği sıcaklık aralıkları da değişmektedir.

Ceviz kabuğu-ÖTL birlikte pirolizi için, Arrhenius metoduna göre en iyi uyumu 15 °C/dk ısıtma hızında ve kütlece 1:1 orandaki karışım için sağlanmıştır ($R^2=0,984$).

Ceviz kabuğu ve ÖTL'nin birlikte piroliz prosesi ile her bir bileşenin ısıl bozunması ile elde edilen aktivasyon enerjileri karşılaştırıldığında genellikle karışım içerisindeki ceviz kabuğu oranının artmasının aktivasyon enerjisini düşürdüğü görülmüştür.

Ceviz kabuğu-PVC karışımının ısıl bozunması için Arrhenius metoduna göre en iyi uyumu kütlece 2:1 orandaki karışım için sağlanmıştır ($R^2=0,993$).

Ceviz kabuğu-PVC karışımlarının birlikte pirolizi prosesinden elde edilen aktivasyon enerjileri incelendiğinde, 5, 10 ve 15 °C/dk ısıtma hızı için her karışım oranında aktivasyon enerjisinin düştüğü gözlenmiştir. Ceviz kabuğu-PP birlikte pirolizi için, Arrhenius metoduna göre en iyi uyumu 1:1 orandaki karışım ve ayrıca 10 ve 20 °C/dk ısıtma hızı için sağlanmıştır ($R^2=0,997$). Ceviz kabuğu-PP

karışımındaki *ceviz* kabuğu miktarının artırılması ile aktivasyon enerjisi düşmüştür.

Arrhenius modeline en iyi uyum ise 5 °C/dk ısıtma hızında 1:1 *Ceviz* kabuğu-AYPE karışım oranında ve 20 °C/dk ısıtma hızında 0:1 karışım oranında sağlanmıştır ($R^2=0,991$).

Ceviz kabuğu-AYPE birlikte pirolizi sonuçlarına göre 10, 15 ve 20 °C/dk ısıtma hızları için, ısıtma hızı artarken birinci sıcaklık bölgesinde aktivasyon enerjisi artarken, ikinci sıcaklık bölgesinde ise aktivasyon enerjisi düşmektedir.

Ceviz kabuğu-ÖTL karışımları için Coats-Redfern metoduna en iyi uyum 0:1 karışım oranı ve 5 °C/dk ısıtma hızında bulunmuştur.

Ceviz kabuğu-ÖTL birlikte pirolizi sonuçlarına göre, 5 °C/dk ısıtma hızından 10 °C/dk ve 15 °C/dk ısıtma hızına çıkıldığında her karışım oranı için aktivasyon enerjisi artmıştır.

Ceviz kabuğu -PVC birlikte pirolizi için Coats-Redfern metoduna en iyi uyum, 10 °C/dk ısıtma hızında 2:1 karışım oranında 0,991 determinasyon katsayısı ile sağlanmaktadır.

Ceviz kabuğu-PVC karışımının birlikte pirolizi sonuçlarında 2:1 karışım oranı hariç, karışım içerisindeki *ceviz* kabuğu miktarı arttıkça aktivasyon enerjisi düşmüştür.

Ceviz kabuğu-AYPE karışımı için Coats-Redfern metoduna en iyi uyum 5 °C/dk ve 20 °C/dk ısıtma hızları için 1:1 karışım oranı ve 15 °C/dk ısıtma hızı için 0:1 karışım oranında gözlenmiştir.

Ceviz kabuğu-AYPE birlikte pirolizinde her ısıtma hızı ve karışım oranı için karışım içerisindeki *ceviz* kabuğu miktarı arttıkça aktivasyon enerjisi azalmaktadır.

Ceviz kabuğu-PP birlikte pirolizinde Coats-Redfern metoduna en iyi uyum 5 °C/dk ısıtma hızında 1:1 karışım oranında sağlanmıştır ($R^2=0,999$).

Ceviz kabuğu-PP birlikte pirolizi çalışmalarından elde edilen sonuçlar incelendiğinde ısıtma hızının 5 °C/dk'dan 10 °C/dk'ya çıkarılması ile aktivasyon enerjisi düşmektedir.

Piroliz ve birlikte piroliz çalışmalarında ısıtma hızının ve karışım oranının etkisinin belirlenmesi için 5, 10, 15 ve 20 °C/dk ısıtma hızlarında ve 0:1;

1:2; 1:1; 2:1 ve 1:0 karışım oranlarında deneyler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sinerjik etki değerlerinden, biyokütle örneği ve atık plastiklerin ısıl bozunma sırasında birbirlerini pozitif yönde etkiledikleri sonucuna varılmıştır. Kinetik parametreler Arrhenius ve Coats-Redfern olmak üzere iki farklı yöntem ile hesaplanmış ve birlikte piroliz yöntemi ile daha düşük aktivasyon enerjisi değerlerine ulaşılmıştır.

11. KAYNAKLAR

- Aboulkas A., El Harfi K., El Bouadili A., Ben Chana M., Mokhlisse A. (2007), “Pyrolysis kinetics of polypropylene”, *J. Therm. Anal. Calorim.* 89, 203-209.
- Aboulkas, A., El Harfi, K., El Bouadili, A., Nadifiyine, M., Benchanaa, M., Mokhlisse, A. (2009a), “Pyrolysis kinetics of olive residue/plastic mixtures by non-isothermal thermogravimetry” *Fuel Processing Technology*, Vol. 90, 722-728.
- Aboulkas, A., El Harfi, K., El Bouadili, A. (2010), *Thermal degradation behaviours of polyethylene and polypropylene. Part I: Pyrolysis kinetics and mechanisms*, Energy Conversion and Management 51, 1363-1369.
- Anonim (2013a) (<http://tr.wikipedia.org/wiki/Ceviz>).
- Anonim (2013b) (<http://www.vizyon500k.com/etiket/vizyon500k-ve-ceviz/>)
- Anonim (2013c) (<http://karaelmaskomur.com/ceviz-kabugu>)
- Anonim (2013d), <http://www.bcm.org.tr/pdf/lastiklerin%20geri%20kazanimi.pdf>
- Anonim (2013e), <http://www.lasder.org.tr/anasayfa.aspx?MenuID=29>
- Anonim (2013f), <http://en.wikipedia.org/wiki/Styrene-butadiene>
- Açıkalın, K. (2011), Thermogravimetric analysis of walnut shell as pyrolysis feedstock, *J. Therm. Anal. Calorim.* 105, 145-150.
- ASTM (1983), *Standart test method for bulk density of densified particulate biomass fuels*, In ASTM Annual Book of Ame. Soc. for Testing and Materials Standarts, Easton, M.D., USA, E 873-82.
- ASTM (1983), *Standart test method for volatile matter in analysis sample refuse derived fuel-3*, In ASTM Annual Book of Ame. Soc. for Testing and Materials Standarts, Easton, M.D., USA, E-897-82.
- ASTM (1983), *Standart test method for ash in wood*, In ASTM Annual Book of Ame. Soc. for Testing and Materials Standarts, Easton, M.D., USA, D-1102-84.
- Babu, S. (2006), “Thermal Gasification of Biomass” *IEA Bioenergy Agreement Task 33*, Work Shop No. 1: Perspectives on Biomass Gasification.
- Beşergil, B. (2008), *Polimer kimyası*, Gazi Kitabevi, 2. Baskı, Ankara.

- Blaine, R.L., Kissinger, H.E. (2012), Homer Kissinger and the Kissinger equation, *Thermochimica Acta* 540, 1-6.
- Brebu, M., Ucar, S., Vasile, C., Yanik, J. (2010), “Co-pyrolysis of pine cone with synthetic polymers”, *Fuel* 89, 1911-1918.
- Burhennea, L., Messmera, J., Aicher, T., Laborie, M.P. (2013), “The Effect Of The Biomass Components Lignin, Cellulose And Hemicellulose on TGA and Fixed Bed Pyrolysis” *Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis* Xxx–Xxx.
- Caballero J.A., Marcilla A., Conesa J.A. (1997), “Thermogravimetric analysis of olive stones with sulphuric acid treatment”, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 44, 75–88.
- Castro, A., Soares, D., Vilarinho, C., Castro, F. (2012), Kinetics of thermal de-chlorination of PVC under pyrolytic conditions, *Waste Management* 32, 847-851.
- Cheng K., Winter W.T., Stipanovic A.J. (2012), “A modulated-TGA approach to the kinetics of lignocellulosic biomass pyrolysis/combustion”, *Polymer Degradation and Stability* 97, 1606-1615.
- Çetinel, H., (2000), “Polietilen ve polipropilenin mekanik özelliklerinin incelenmesi”, *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi* 2-3, 79-87.
- Demirbas A., Bakis R. (2005), “Turkey's Non-fossil Energy Sources and Positive Expectations in the Next Decades”, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 27 (7), 613 - 620.
- Durak, Y. (2007), *Bazı polimerler, alternatif yakıt kaynakları ve ikili karışımlarının yanma kinetiklerinin termogravimetrik analiz yöntemiyle incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Encinar, J.M., Gonzales, J.F. (2008), “Pyrolysis of synthetic polymers and plastic wastes: Kinetic study”, *Fuel Processing Technology* 89, 678-686.
- Earnest, C.M. (1984), *Modern thermogravimetry*, Anal. Chem. 56, 1471A.

- Garcia-Perez M., Chaala A., Yang J., Roy C. (2001), "Co-pyrolysis of sugarcane bagasse with petroleum residue: Part I thermogravimetric analysis", *Fuel* 80, 1245–1258.
- Harker, J.H., Backhurst, J.R. (1981), *Fuel and Energy* 120, Academic Press Inc., London.
- İslam, M.R., Haniu, H., Fardoush, J. (2009), Pyrolysis kinetics behavior of solid tire wastes available in Bangladesh, *Waste Management* 29, 668-677.
- Jakab E., Varhegyi G., Faix O. (2000), "Thermal decomposition of polypropylene in the presence of wood-derived materials", *J Anal Appl Pyrol* 56, 273–85.
- Kanari, N., Pineau, J.L, Shallari, S. (2003), "End-of-life vehicle recycling in the European union", *JOM* 8, 15–19.
- Kaewluan S., Pipatmanomai S. (2011), "Gasification of High Moisture Rubber Woodchip With Rubber Waste in A Bubbling Fluidized Bed", *Fuel Processing Technology* 92, 671–677.
- Kaygusuz, K., (2004), "The role of renewables in future energy directions of Turkey", *Energy Sources* 26, 1131-1140.
- Kaya, F. (2005), *Ana hatlarıyla plastikler ve katkı maddeleri*, Birsen Yayınevi, 2. Baskı, İstanbul.
- Kıralp, S., Özkoç, G., Erdoğan, S., Çamurlu, P., Baydemir, T., Doğan, M. (2006), *Plastikler*, ODTÜ Yayıncılık, Ankara.
- Kim, S.D., Park, J.K., Chun, H.D. (1995), "Pyrolysis kinetics of scrap tire rubbers I: Using DTG and TGA", *J. Environ. Eng.* 121, 507–514.
- Lapuerta, M., Hernandez, J.J., Rodriguez, J. (2004), "Kinetics of devolatilization of forestry wastes from thermogravimetric analysis", *Biomass and Bioenergy* 27, 385-391.
- Leung, D.Y.C., Wang, C.L. (1998), Kinetic study of scrap tyre pyrolysis and combustion, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 45, 153-169.
- Li, S., Xu, S., Liu, S., Yang, C. ve Lu, Q. (2004), "Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas", *Fuel Processing Tech.*, 85, 1201-1211.

- Lopez-Velazquez M.A., Santes V., Balmaseda J., Torres-Garcia E. (2013), “Pyrolysis of orange waste: A thermo-kinetic study”, *J. of Analytical and App. Pyrolysis* 99, 170-177.
- Mackenzie, R.C. (1970), *Differential Thermal Analysis*, Academic Press, New York.
- Marin, N., Collura, S., Sharypov, V.I., Beregovtsova, N.G., Baryshnikov, S. V., Kutnetzov, B.N., Cebolla V. ve Weber, J.V, “Copyrolysis of wood biomass and synthetic polymers mixtures. Part II: Characterisation of the liquid phases’’, *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis* 65, 15-41, 2002.
- Narayan, R. Antal, M.J. (1996), “Thermal lag, fusion, and the compensation effect during biomass pyrolysis”, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (5), 1711–1721.
- Munteanu, S.B., Brebu, M., Vasile, C. (2005), Thermal and thermo-oxidative behaviour of butadien-styrene copolymers with different architectures, *Polymer Degradation and Stability* 89, 501-512.
- Önal, E. (2007), *Farklı Biyokütlelerin ve Bunların Sentetik Polimerlerle Birlikte Pirolizi, Elde Edilen Ürün Özelliklerinin Belirlenmesi*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Palmer S.R., Hippo E.L., Tandan D. (1995), “Co-conversion of coal/waste plastic mixtures under various pyrolysis and liquefaction conditions. *ACS Div Fuel Chem Prepr* 40(1), 29–33.
- Pradhan, D. (2011), *Recovery of Value Added Fuels From Waste Polyolefins/ Bicycle Tyre and Tube*, Master of Technology (Research) in Chemical Engineering, National Institute of Technology, Rourkela.
- Raskin N., Palonen J., Nieminen J. (2001), “Power Boiler Fuel Augmentation with a Biomass Fired Atmospheric Circulating Fluid-Bed Gasifier”, *Biomass and Bioenergy* 20, 471–481.
- Rotliwala, Y.C., Parikh, P.A. (2011), “Thermal degradation of rice-bran with high density polyethylene: A kinetik study”, *Korean J. Chem. Eng.* 28 (3), 788-792.
- Ryu J.S., Kim K.S., Park S.J. (2012), “A study on copyrolysis and heating value of wood chip composites as cogeneration plant fuel” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* xxx, xxx–xxx.

- Sait, H.H., Hussain, A. Salema, A.A., Ani, F.N. (2012), Pyrolysis and combustion kinetics of date palm biomass using thermogravimetric analysis, *Biosource Technology* 118, 382-389.
- Saraçoğlu, N. (2002), “Yenilenebilir Çevre Dostu Enerji Kaynağı: Enerji Ormancılığı” *Elektrik Mühendisleri Dergisi*, 41(412), 39-41.
- Sarioğlu, N. (2007), *Mısır Saplarının Hızlı ve Katalitik Pirolyzi ile Ürünlerinin Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Seidelt, S., Müller-Hagedorn, M., Bockhorn, H. (2006), “Description of tire pyrolysis by thermal degradation behaviour of main components”, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 75, 11-18.
- Shuang-quan Z., Xiao-ming Y., Zhi- yuan Y., Ting-ting P., Ming- jian D., Tian-yu S. (2009), “Study of the co-pyrolysis behavior of sewage-sludge/rice-straw and the kinetics” *Procedia Earth and Planetary Science* 1 (2009) 661–666.
- Shulman, V.L. (2011), *European Tyre Recycling Association (ETRA), Chapter 21, Belgium*.
- Sinag A., Sungur M., Canel M. (2006), “Effect of experimental conditions on the yields during the copyrolysis of Mustafa Kemal Pasa (MKP) lignite (Turkey) with low density polyethylene”, *Energy Fuels* 20, 1609–13.
- Skoog, D.A., Leary, J.J. (1991), *Principles of Instrumental Analysis 4th Edition*, Saunders Collage Publishing, USA, 568.
- Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A. (2007), *Enstrümantal Analiz İlkeleri*, Bilim Yayınevi, Ankara, 798.
- Slapak, M.J.P., Van kasteren, J.M.N., Drinkenburg, A.A.H. (2000), “Determination of the pyrolytic degradation kinetics of virgin-PVC and PVC-waste by analytical and computational methods”, *Computational and Theoretical Polymer Science* 10, 481-489.
- Slopiecka, K. Bartocci, P., Fantozzi, F. (2011), Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis, *Applied Energy* 97, 491-497.
- Sorum L., Gronli M.G., Hustad J.E. (2001), “Pyrolysis characteristics and kinetics of municipal solid wastes”, *Fuel* 80, 1217–1227.

- Taghiei M.M., Feng Z., Huggins F.E., Huffman G.P. (1994) “Co-liquefaction of waste plastics with coal”, *Energy Fuels* 8, 1228–32.
- TS (1981), *Yağlı tohum küspelerinin analiz metotları*, Türk Standartları Enstitüsü, 1. Baskı, TS 769.
- TS (1985), *Odun-holoselüloz tayini*, Türk Standartları Enstitüsü, 1. Baskı, TS 4431.
- Uzun, B.B. (2005), *Pirinanın İki Kademeli Pirolyzi ve Ürünlerinin Karakterizasyonu*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Ünver, E., Sakar, H. (2011), “Türkiye’de Ceviz Yetiştiriciliğinin Durumu ve Yapılan Seleksiyon Çalışmaları”, *J. Agric. HR. U.* 15(3), 61-69.
- Varol, E.A. (2007), *Farklı Biyokütlelere Değişik Isıl İşlemler Uygulanması ve Elde Edilen Ürün Özelliklerinin Belirlenmesi*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Vermeulen, I., Van Caneghem, J., Block, C., Baeyens, J., Vandecasteele C. (2011), “Automotive shredder residue (ASR): Reviewing its production from end-of-life vehicles (ELVs) and its recycling, energy or chemicals’ valorisation”, *Journal of Hazardous Materials* 190, 8–2.
- Westblad, C., Levendis, Y.A., Richter, H., Howard, J. B. , Carlson, J. (2002),” A Study on toxic organic emissions from batch combustion of styrene”, *Chemosphere* 49, 395-412.
- White J.E., Catallo W.J., Legendre B.L. (2011), “Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 91, 1–33.
- Williams, P.T., Besler, S. (1995), “Pyrolysis-thermogravimetric analysis of tyres and tyre components”, *Fuel* 74, 1277-1283.
- Witpathomwong, C., Longoilert, R., Wongkasemjit, S., Jitkarnkaa, S. (2011), “Improving Light Olefins and Light Oil Production Using Ru/MCM-48 in Catalytic Pyrolysis of Waste Tire”, *Energy Procedia* 9, 245 – 251.
- Yaşar, H. (2001), *Plastikler dünyası*, TMMOB Makina Mühendisleri Odası Yayınları, 2. Baskı, Ankara.

- Yelkenci, B. (2008), *Kauçuk İşleme Prosesleri*, Bitirme Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, İstanbul.
- Zhang Y. (2010), *Hydrothermal Liquefaction to Convert Biomass into Crude Oil, Biofuels From Agricultural Wastes And Byproducts* Blackwell Publishing, USA.
- Zhou, L. Wang, Y. Huang, Q. Cai, J. (2006), Thermogravimetric characteristics and kinetics of plastic and biomass blends co-pyrolysis, *Fuel Processing Technology* 87, 963-969.