

**FARKLI ATIKLARIN TGA-FTIR-MS İLE ISIL  
DAVRANIŞLARININ BELİRLENMESİ**

Sevgi POLAT

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Ocak-2014

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri  
Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 1303F049**

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Sevgi POLAT'ın “Farklı Atıkların TGA-FTIR-MS ile Isıl Davranışların Belirlenmesi” başlıklı Kimya Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 21.01.2014 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Prof. Dr. Ayşe Eren PÜTÜN	.....
Üye	: Prof. Dr. Gözen BEREKET	.....
Üye	: Yard. Doç. Dr. Esin APAYDIN VAROL	.....

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

Enstitü Müdürü

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### FARKLI ATIKLARIN TGA-FTIR-MS ile ISIL DAVRANIŞLARININ BELİRLENMESİ

Sevgi POLAT

Anadolu Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ayşe Eren PÜTÜN

2014, 108 sayfa

Bu çalışmada, tütün tarla atığı, demlik çay atığı ve polikarbonat hammaddelerinin termal bozunma işlemi termogravimetrik analiz (TGA) cihazıyla 20 °C başlangıç sıcaklığından 1000°C'ye kadar 5, 10, 15 ve 20 °C /dk ısıtma hızlarında ve azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. TGA'dan elde edilen eğriler ve veriler yardımıyla, her üç hammadde için de Coats-Redfern yöntemi kullanılarak, aktivasyon enerjisi, tepkime mertebesi ve frekans faktörü belirlenmiştir. Ayrıca, aktivasyon enerjisi Kissinger, Friedman, Flynn-Wall-Ozawa ve Kissinger-Akahira-Sunose kinetik modelleri kullanarak da hesaplanmıştır.

Yapılan çalışmada, termogravimetrik analiz cihazıyla birleştirilmiş Fourier Transform Infrared Spektroskopisi ve Kütle Spektroskopisi (TGA-FTIR-MS) sayesinde, hammaddelerin bozunması sırasında açığa çıkan gazların gerçek zamanlı ve hassas tespiti yapılmıştır. Tütün tarla atığının pirolizi sırasında açığa çıkan başlıca ürünler, metan, amonyak, su, hidrojen siyanür, formaldehit, karbon dioksit ve propanal; çay atığı için karbon dioksit, su ve metan; polikarbonat hammaddesi için ise karbon dioksit, su, metan, benzen, toluen ve fenol olarak belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Piroliz Kinetiği, TGA-FTIR, TGA-MS

## ABSTRACT

Master of Science Thesis

### INVESTIGATION OF THERMAL BEHAVIOUR OF DIFFERENT WASTES BY TGA-FTIR-MS

Sevgi POLAT

Anadolu University  
Graduate School of Sciences  
Chemical Engineering Program

Supervisor: Prof. Dr. Ayşe Eren PÜTÜN

2014, 108 pages

In the present study, thermal degradation process of tobacco farm waste, tea waste and polycarbonate was examined by means of a thermogravimetric analysis (TGA) under nitrogen atmosphere at different heating rates of 5, 10, 15 and 20 °C /min from 25 °C to 1000°C. Using TGA data, the kinetic parameters, such as activation energy, pre-exponential factor and reaction order were determined by applying the Coats-Redfern (CR) method for the three samples. Also, the activation energy was calculated using various degradation models including Kissinger, Friedman (FR), Flynn-Wall-Ozawa (FWO) and Kissinger-Akahira-Sunose (KAS).

In this study, by means of Thermogravimetric Analyzer coupled with Fourier Transform Infrared Spectrometer and Mass Spectrometer (TGA-FTIR-MS), gases evolved during the degradation of the samples were analyzed sensitively and at real time. Furthermore, the main gas products released during the pyrolysis of tobacco farm waste, tea waste and polycarbonate were determined as methane, ammonia, water, hydrogen cyanide and formaldehyde, carbon dioxide, propanal; carbon dioxide, water and methane, carbon dioxide, water, methane, benzene, toluene and phenol respectively.

**Keywords:** Pyrolysis Kinetics, TGA-FTIR, TGA-MS.

## TEŞEKKÜR

Danışmanlığımı üstlenen, çalışmalarım süresince her aşamada tavsiye ve yönlendirmeleri ile yardımını ve anlayışını esirgemeyen, her konuda bana destek olan değerli hocam Prof. Dr. Ayşe Eren PÜTÜN'e

Deneysel çalışmalarım esnasında benimle yakından ilgilenen, zamanını ve bilimsel desteğini esirgemeyen değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Esin APAYDIN VAROL'a

Ayrıca, ön analiz işlemleri sırasında yardımını gördüğüm Araş. Gör. Murat KILIÇ'a

Bugünlere gelmemde büyük katkıları bulunan, hiçbir zaman maddi ve manevi desteğini esirgemeyen ve her kararında arkamda duran aileme içtenlikle teşekkür ederim.

Sevgi POLAT

Ocak-2014

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
<b>1. GİRİŞ ve AMAÇ</b>	<b>1</b>
<b>2. ENERJİ</b>	<b>2</b>
<b>3. BİYOKÜTLE</b>	<b>5</b>
3.1. Biyokütlenin Yapısı.....	6
3.2. Biyokütle Kaynakları.....	7
3.3. Termokimyasal Dönüşüm Süreçleri.....	9
<b>4. PİROLİZ</b>	<b>11</b>
4.1. Piroliz Ürünleri.....	11
4.2. Pirolizi Etkileyen Faktörler.....	12
4.3. Piroliz Kinetiği.....	12
<b>5. TERMAL ANALİZ YÖNTEMLERİ</b>	<b>18</b>
5.1. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	19
5.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA).....	20
5.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC).....	21
<b>6. KÜTLE SPEKTROMETRESİ (MS)</b>	<b>22</b>

<b>7. FOURIER TRANSFORM İNFRARED SPEKTROSKOPİSİ (FTIR)</b>	<b>24</b>
<b>8. TGA-FTIR-MS</b>	<b>25</b>
<b>9. PİROLİZ KİNETİĞİ VE TGA-FTIR-MS İLE İLGİLİ LİTERATÜRDE YER ALAN ÇALIŞMALAR</b>	<b>26</b>
<b>10. KULLANILAN ATIKLAR HAKKINDA GENEL BİLGİ</b>	<b>27</b>
10.1. Tütün Tarla Atığı.....	27
10.2. Çay Atığı.....	28
10.3. Polikarbonat.....	30
<b>11. DENEYSEL ÇALIŞMALAR</b>	<b>31</b>
11.1. Hammaddeye Uygulanan Analizler.....	31
11.1.1. Boyut küçültme ve elek analizi.....	31
11.1.2. Yığın yoğunluğu tayini.....	31
11.1.3. Nem miktarı tayini.....	32
11.1.4. Kül miktarı tayini.....	32
11.1.5. Uçucu madde miktarı tayini.....	33
11.1.6. Sabit karbon miktarı.....	33
11.1.7. Ekstraktif miktar tayini.....	34
11.1.8. Hemiselüloz miktar tayini.....	34
11.1.9. Lignin miktar tayini.....	35
11.1.10. Selüloz miktarı.....	35
11.1.11. Elementel analiz.....	36
11.1.12. Hammaddelerin SEM görüntüleri.....	36

11.1.13. Kül analizi.....	36
11.2. Termogravimetrik Analiz ve TGA-FTIR-MS.....	37
<b>12. DENEYSEL ÇALIŞMALAR DAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR</b>	<b>38</b>
12.1. Hammaddelerin Özellikleri.....	38
12.2. Hammaddenin SEM Görüntüleri.....	40
12.3. Hammaddelerin TGA’da Isıl Bozundurulması.....	41
12.3.1. Tütün tarla atığı.....	41
12.3.2. Çay atığı.....	46
12.3.3. Polikarbonat.....	49
12.4. Kinetik Analiz.....	52
12.4.1. Tütün tarla atığı.....	52
12.4.2. Çay atığı.....	59
12.4.3. Polikarbonat.....	66
12.5. TGA-FTIR-MS Sonuçları.....	71
12.5.1. Tütün tarla atığı.....	71
12.5.2. Çay atığı.....	76
12.5.3. Polikarbonat.....	80
<b>13. SONUÇLAR</b>	<b>84</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>87</b>



<b>EK-1 Tütün tarla atığı için <math>n=1</math> ve <math>n \neq 1</math> olmayan durumlarda Coats-Redfern kinetik modeli kullanılarak farklı ısıtma hızlarında çizilen grafikler.....</b>	<b>95</b>
<b>EK-2 Çay atığı için <math>n=1</math> ve <math>n \neq 1</math> olmayan durumlarda Coats-Redfern kinetik modeli kullanılarak farklı ısıtma hızlarında çizilen grafikler.....</b>	<b>101</b>
<b>EK-3 Polikarbonat için <math>n=1</math> ve <math>n \neq 1</math> olmayan durumlarda Coats-Redfern kinetik modeli kullanılarak farklı ısıtma hızlarında çizilen grafikler.....</b>	<b>107</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

3.1. Biyokütlenin bileşenleri.....	6
3.2. Biyokütleyle uygulanan dönüşüm süreçleri.....	9
5.1. Termal analiz yöntemleri.....	19
5.2. Termogravimetrik analiz cihazının bölümleri.....	20
6.1. Kütle spektrometresinin şematik diyagramını.....	23
7.1. FTIR cihazı.....	24
10.1. Tütün bitkisi.....	27
10.2. Çay bitkisi ve siyah çay.....	29
10.3. Polikarbonat.....	30
10.4. Polikarbonatın kullanım alanları.....	30
11.2. TGA-FTIR-MS sistemi.....	37
12.1. Tütün tarla atığının SEM görüntüsü.....	40
12.2. Çay atığının SEM görüntüsü.....	40
12.3. Polikarbonat'ın SEM görüntüsü.....	40
12.4. Tütün tarla atığının 5 °C/dk ısıtma hızındaki TG eğrisi.....	43
12.5. Tütün tarla atığının 10 °C/dk ısıtma hızındaki TG eğrisi.....	43
12.6. Tütün tarla atığının 15 °C/dk ısıtma hızındaki TG eğrisi.....	44
12.7. Tütün tarla atığının 20 °C/dk ısıtma hızındaki TG eğrisi.....	44
12.8. Tütün tarla atığının farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrisi.....	45
12.9. Tütün tarla atığının farklı ısıtma hızlarındaki dTG eğrisi.....	45
12.10. Çay atığının 5°C/dk ısıtma hızındaki TG eğrisi.....	46

12.11. Çay atığının 10°C/dk ısıtma hızındaki TG eğrisi.....	47
12.12. Çay atığının 15°C/dk ısıtma hızındaki TG eğrisi.....	47
12.13. Çay atığının 20°C/dk ısıtma hızındaki TG eğrisi.....	47
12.14. Çay atığının farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrileri.....	48
12.15. Çay atığının farklı ısıtma hızlarındaki dTG eğrileri.....	48
12.16. Polikarbonatın 5°C/dk ısıtma hızındaki TG eğrisi.....	49
12.17. Polikarbonatın 10°C/dk ısıtma hızındaki TG eğrisi.....	49
12.18. Polikarbonatın 15°C/dk ısıtma hızındaki TG eğrisi.....	50
12.19. Polikarbonatın 20°C/dk ısıtma hızındaki TG eğrisi.....	50
12.20. Polikarbonatın farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrileri.....	51
12.21. Polikarbonatın farklı ısıtma hızlarındaki dTG eğrileri.....	51
12.22. 5 °C/dk ısıtma hızı için 1/T'ye karşılık $\ln[-(1-x)/T^2]$ grafiği.....	53
12.23. Tütün tarla atığının bozunması sırasında oluşan tepkimeler (5 °C/dk ).....	53
12.24. Tepkime 1'in farklı n değerleri için 1/T'ye karşılık Y grafiği (5 °C/dk ).....	54
12.25. Tepkime 2'in farklı n değerleri için 1/T'ye karşılık Y grafiği (5 °C/dk ).....	54
12.26. Tepkime 3'ün farklı n değerleri için 1/T'ye karşılık Y grafiği (5 °C/dk ).....	54
12.27. Tütün tarla atığı için Kissinger grafiği.....	56
12.28. Tütün tarla atığı için Friedman grafiği.....	57

12.29. Tütün tarla atığı için FWO grafiği.....	57
12.30. Tütün tarla atığı için KAS grafiği.....	58
12.31. Dönüşüm kesrine karşılık E değerleri.....	59
12.32. 10 °C/dk ısıtma hızı için 1/T'ye karşılık $\ln[-(1-x)/T^2]$ grafiği.....	60
12.33. Çay atığının bozunması sırasında oluşan tepkimeler (10 °C/dk ).....	60
12.34. Tepkime 1'in farklı n değerleri için 1/T'ye karşılık Y grafiği (10 °C/dk ).....	61
12.35. Tepkime 2'in farklı n değerleri için 1/T'ye karşılık Y grafiği (10 °C/dk ).....	61
12.36. Tepkime 3'ün farklı n değerleri için 1/T'ye karşılık Y grafiği (10 °C/dk ).....	61
12.37.Çay atığı için Kissinger grafiği.....	63
12.38. Çay atığı için Friedman grafiği.....	64
12.39. Çay atığı için FWO grafiği.....	64
12.40. Çay atığı için KAS grafiği.....	65
12.41. Dönüşüm kesrine karşılık E değerleri.....	66
12.42. 10 °C/dk ısıtma hızı için 1/T'ye karşılık $\ln[-(1-x)/T^2]$ grafiği.....	67
12.43. Farklı n değerleri için 1/T'ye karşılık Y grafiği (10 °C/dk ).....	67
12.44. Polikarbonat için Kissinger grafiği.....	68
12.45. Polikarbonat için Friedman grafiği.....	69
12.46. Polikarbonat için FWO grafiği.....	69
12.47. Polikarbonat için KAS grafiği.....	69

12.48. Dönüşüm kesrine karşılık E değerleri.....	70
12.49. Tütün tarla atığının Gram-Schmidt eğrisi.....	71
12.50. Tütün tarla atığının'ın 3 boyutlu FTIR spektrumu.....	72
12.51. Tütün tarla atığı için maksimum kütle kaybının olduğu sıcaklıktaki FTIR spektrumu.....	73
12.52. Tütün tarla atığı için m/z=15-16 grafiği.....	73
12.53. Tütün tarla atığı için m/z=17 grafiği.....	74
12.54. Tütün tarla atığı için m/z=18 grafiği.....	74
12.55. Tütün tarla atığı için m/z=27 grafiği.....	74
12.56. Tütün tarla atığı için m/z=30 grafiği.....	75
12.57. Tütün tarla atığı için m/z=44 grafiği.....	75
12.58. Tütün tarla atığı için m/z=56 grafiği.....	75
12.59. Çay atığının Gram-Schmidt eğrisi.....	76
12.60. Çay atığının 3 boyutlu FTIR spektrumu.....	77
12.61. Çay atığı için maksimum kütle kaybının olduğu sıcaklıktaki FTIR spektrumu.....	77
12.62. Çay atığının m/z=15-16 grafiği.....	78
12.63. Çay atığının m/z=18 grafiği.....	78
12.64. Çay atığının m/z=44 grafiği.....	78
12.65. Polikarbonat'ın Gram-Schmidt eğrisi.....	79
12.66. Polikarbonat'ın 3 boyutlu FTIR spektrumu.....	80

12.67. Polikarbonat için maksimum kütle kaybının olduğu sıcaklıktaki FTIR spektrumu.....	80
12.68. Polikarbonat için $m/z=15,16$ grafiği.....	81
12.69. Polikarbonat için $m/z=18$ grafiği.....	81
12.70. Polikarbonat için $m/z=44$ grafiği.....	81
12.71. Polikarbonat için $m/z=51,65,77,91$ ve $92$ grafiği.....	82
12.72. Polikarbonat için $m/z=94$ grafiği.....	82

## ÇİZELGELER DİZİNİ

4.1. Katı hal kinetiklerin incelenmesinde kullanılan yöntemler.....	12
10.1. Dünya tütün üretimi (Bin ton).....	28
10.2. Dünya çay üretimi (Bin ton).....	29
12.1. Biyokütle hammaddelerinin ön analiz sonuçları ve bileşenleri, ağırlıkça....	39
12.2. Hammaddelerinin elementel analiz sonuçları.....	39
12.3. Tütün tarla atıklarının kül analiz sonuçları.....	42
12.4. Tütün tarla atığının farklı ısıtma hızlarında hesaplanan kinetik parametreleri (n=1).....	55
12.5. Tütün tarla atığının farklı ısıtma hızlarındaki tepkime dereceleri.....	56
12.6. Dönüşüm kesrine karşılık E değerleri.....	58
12.7. Çay atığı için farklı ısıtma hızlarındaki kinetik parametreler.....	62
12.8. Çay atığının farklı ısıtma hızlarındaki tepkime dereceleri.....	63
12.9. Dönüşüm kesrine karşılık E değerleri.....	65
12.10. Polikarbonat için farklı ısıtma hızlarındaki kinetik parametreler.....	66
12.11. Dönüşüm kesrine karşılık E değerleri.....	70

## 1. GİRİŞ

Günümüzde teknolojinin ilerlemesi, nüfus artışı, mevcut enerji ihtiyacının büyük bir bölümünü karşılayan fosil yakıtların yenilenebilir özellikte olmamaları ve bu yakıtların yakılmaları sonucunda atmosfere bırakılan emisyonların dünyanın ekolojik dengesini tehdit eder boyutlara ulaşması nedeniyle, alternatif enerji kaynaklarına olan ihtiyaç gittikçe artmaktadır. Alternatif enerji kaynaklarından biri olan biyokütle; tükenmez bir kaynak olması, her yerde yetiştirilebilmesi, özellikle kırsal alanlar için sosyoekonomik gelişmelere yardımcı olması nedeni ile uygun ve önemli bir enerji kaynağı olarak görülmektedir. Biyokütle, genellikle doğrudan yakılarak ısı enerjisine çevrilmektedir. Ancak günümüzde modern teknolojilerden biri olan piroliz yöntemiyle hem biyokütle hem de plastiklerden değerli kimyasallar ve yüksek kalitede yakıtlar elde edilebilmektedir. Piroliz işleminin oldukça karmaşık bir süreç olması ve bu sürecin daha iyi anlaşılabilmesi için termal bozunma kinetiğinin incelenmesi ve termal bozunma sürecinde açığa çıkan gazların da hassas ve gerçek zamanlı analizinde yapılması gerekir.

Bu çalışmada, tütün tarla atığı, çay atığı ve polikarbonat hammaddelerinin ısıl bozunma işlemi termogravimetrik analiz cihazıyla birleştirilmiş Fourier Transform Infrared Spektroskopisi ve Kütle Spektroskopisi (TGA-FTIR-MS) cihazıyla gerçekleştirilmiştir. TGA'dan elde edilen eğriler ve veriler yardımıyla, her üç hammadde için de, aktivasyon enerjisi, tepkime mertebesi ve frekans faktörü farklı kinetik modelleri kullanarak hesaplanmıştır. Ayrıca, TGA-FTIR-MS sistemi sayesinde, hammaddelerin bozunması sırasında açığa çıkan gazlar tespit edilmiştir.



## 2. ENERJİ

Enerji, ekonomik ve sosyal kalkınma için gerekli olan temel girdilerden birisidir. Artan nüfus, şehirleşme, sanayileşme, teknolojinin yaygınlaşması ve refah düzeyindeki artışa paralel olarak enerji tüketimi kaçınılmaz bir şekilde artmaktadır. Buna karşılık enerji tüketiminin mümkün olan en alt düzeyde tutulması, enerjinin tasarruflu ve verimli bir şekilde kullanılması gerekmektedir. Son yıllarda, enerjinin önemi toplumlar tarafından daha iyi kavranmış, hatta bir ülkenin yaşam standardının, ülkelerin ekonomik, kültürel ve bilimsel seviyeleri onların ürettikleri ve kullandıkları enerji miktarı ile orantılı olduğu kabul edilmiştir [1].

Nüfus artışının ve buna paralel olarak geleneksel enerji kaynaklarının büyük bir hızla tükenmesi toplumları bir yandan mevcut enerji potansiyelini daha etkin bir şekilde kullanmaya iterken diğer yandan da yeni enerji kaynakları bulmaya zorlamaktadır. Bunların yanı sıra geleneksel enerji kaynaklarının Dünya üzerindeki homojen olmayan dağılımı ve son yıllarda gelişen çevre bilinci; güneş, su ve biyokütle gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından yeni teknolojiler geliştirerek daha fazla yararlanmayı gerekli kılmaktadır [2].

Yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı tüm insanlığın geleceğini güvence altına almak için yaşamsal bir öneme sahiptir. Karbondioksit gazının atmosferde yoğun olarak birikmesi küresel ısınmaya yol açmaktadır. Bunun sonucunda meydana gelen sıcaklık artışı, dünya ikliminin değişmesine, kutuplardaki buzulların erimesine, deniz seviyelerinin yükselmesine ve sonuçta birçok verimli tarım topraklarının sular altında kalmasına neden olacaktır. Küresel ısı artışını önlemenin ilk koşulu, fosil yakıt kullanımını azaltarak, enerji altyapısını yenilenebilir enerjileri kullanmaya uygun duruma getirmektir [3].

Ülkemiz her ne kadar petrol ve doğalgaz gibi geleneksel enerji kaynakları bakımından zayıf kalsa da yenilenebilir enerji kaynakları açısından oldukça şanslı bir coğrafyada yer almaktadır [2].

Yenilenebilir enerji; doğanın kendi evrimi içinde bir sonraki gün de var olabilen enerji kaynağıdır. Fosil enerji kaynaklarındaki hızlı tüketim, dışa bağımlılık, yüksek ithalat giderleri ve çevre sorunları gibi önemli olumsuzluklar nedeniyle yenilenebilir enerji kaynaklarına olan gereksinim gittikçe artmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynakları;

- Hava, su kirliliğini ve toprak erozyonunu azaltması,
- Tükenmez olması,
- Yerli olması,
- Ekonomik olması,
- İş alanlarının fazla olması,
- Ekolojik olması,
- Toplumsal ve ekonomik gelişmeyi desteklemesi,

nedeni ile tercih edilmelidir [4].

Yenilenebilir enerji kaynakları başlıca beş kısımda incelenir. Bunlar:

- Güneş Enerjisi
- Rüzgar Enerjisi
- Hidrolik Enerji
- Jeotermal Enerji
- Biyokütle Enerjisi

Güneş enerjisi çevre açısından olumsuz etkisi olmayan sonsuz bir enerji kaynağıdır. Başlangıçta ekonomik görülmeyen güneş enerjisi, son yıllardaki enerji fiyatlarının artışı nedeniyle bazı alanlarda oldukça ekonomik hale gelmiş ve verimli kullanımı için araştırma, geliştirme çalışmaları hız kazanmıştır. Gerek doğrudan gerekse dolaylı elektrik üretimi, sıcak su üretimi, sanayi kuruluşları için proses ısı enerjisi, alan ısıtma ve soğutma, sera ısıtması gibi birçok alanda uygulama gerçekleştirilmiş olup, ekonomik olarak işletilmeleri konusundaki çalışmalar devam etmektedir [1].

Rüzgar enerjisinin kaynağı güneştir. Güneş enerjisinin karaları, denizleri ve atmosferi her yerde özdeş ısıtmamasından dolayı oluşan sıcaklık ve buna bağlı basınç farkları rüzgarı yaratmaktadır. Rüzgar, yüksek basınç alanından alçak basınç alanına yer değiştiren havanın dünya yüzeyine göre bağıl hareketidir. Dünyaya ulaşan güneş enerjisinin çok küçük bir kısmı rüzgar enerjisine çevrilebilmektedir. Bu enerji yerel coğrafi farklılık ve homojen olmayan ısınmaya bağlı olarak zamansal ve yöresel değişiklikler gösterir.

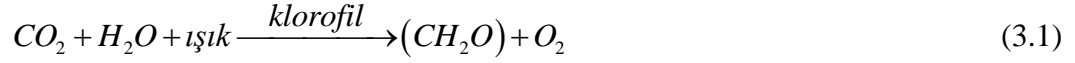
Hidrolik enerji güneş ışınımından dolaylı olarak oluşan bir enerji kaynağıdır. Deniz, göl veya nehirlerdeki sular güneş enerjisi ile buharlaşmakta, oluşan su buharı rüzgarın etkisiyle de sürüklenerek dağların yamaçlarında yağmur veya kar halinde yer yüzüne ulaşmakta ve nehirleri beslemektedir. Böylelikle hidrolik enerji kendini sürekli yenileyen bir enerji kaynağı olmaktadır. Enerji üretimi ise suyun potansiyel enerjisinin kinetik enerjiye dönüştürülmesi ile sağlanmaktadır [5].

Yenilenebilir bir enerji kaynağı olan jeotermal enerji, yerkürenin iç ısısıdır. Dünyanın merkezi ile yüzeyi arasında büyük bir sıcaklık farkı olduğu için dünyada bir ısı akışı vardır. Jeotermal kaynaklar elektrik üretimi, ısıtma, seracılık, termal, kuru buz üretimi gibi çok geniş bir kullanım alanına sahiptir [6].

Biyokütle, yeşil bitkilerin güneş enerjisini fotosentez yolu ile kimyasal enerjiye dönüştürerek depolaması sonucu meydana gelen biyolojik kütle ve buna bağlı organik madde kaynakları olarak tanımlanmaktadır [5]. Ana bileşenleri; karbonhidrat olan bitkisel ve hayvansal kökenli tüm doğal maddeler biyokütle enerji kaynağı, bu kaynaklardan elde edilen enerji ise biyokütle enerjisi olarak tanımlanmaktadır [1].

### 3. BİYOKÜTLE

Biyokütle genel olarak yeşil bitkilerin güneş enerjisini fotosentez yolu ile kimyasal enerjiye dönüştürerek depolaması sonucu meydana gelen biyolojik kütledir. Çoğunlukla organik içeriklidir. Biyokütlenin çeşidine bağlı olarak içeriğindeki inorganik madde miktarı değişebilir. Çoğu biyokütle kaynağı bitkilerden oluşur ve biyokütle oluşumunun ana basamağı fotosentezdir. Bitkilerin atmosferden CO<sub>2</sub> ve topraktan su alarak, bunları güneş ışığı ve klorofil kullanarak fotosentez yoluyla karbonhidratlara dönüştürmesiyle biyokütle meydana gelir. Fotosentez



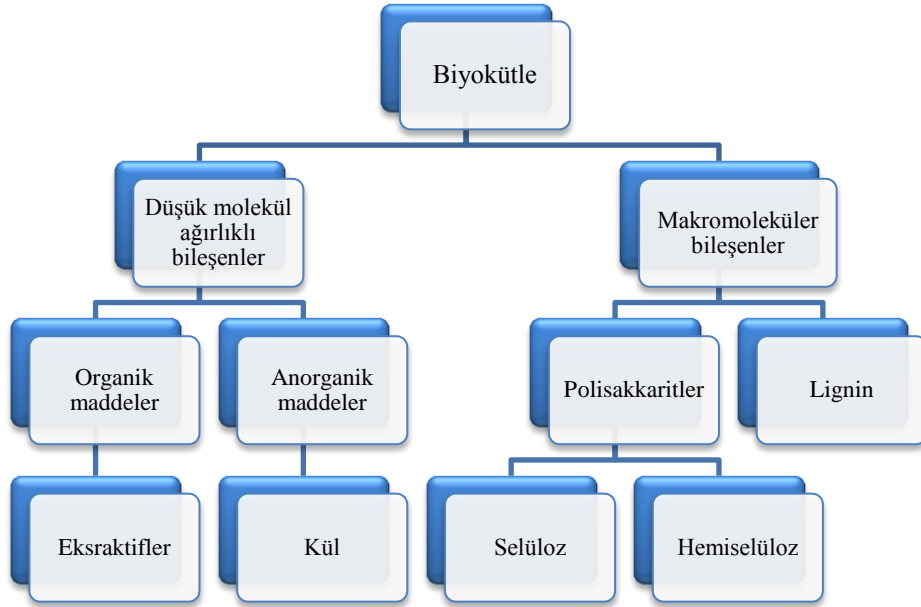
eşitliğiyle ifade edilir. CH<sub>2</sub>O temel organik yapıdır ve güneş enerjisi bu organik yapı içerisinde kimyasal enerji olarak depolanır [7,8].

Biyokütle yenilenebilir ve çevre açısından temiz bir enerji kaynağıdır. Biyokütle yakıldığında karbondioksit açığa çıkmasına rağmen, fotosentez sırasında karbondioksitin yeşil bitkilerce kullanılması, çevreyi sera etkisinden korumaktadır. Başka bir deyişle, biyokütle doğal karbon çevriminin bir parçasıdır.

Biyokütle, hemen her yerde yetiştirilebilmesi, üretim ve çevrim teknolojilerinin iyi bilinmesi, depolanabilir olması, düşük ışık şiddetlerinin yeterli olması, sosyo ekonomik gelişmelerde önemli olması nedeniyle enerji kaynağı olarak kullanılabilir. Biyokütle evrensel bir kaynaktır ve dünyadaki fiyat dalgalanmalarını ya da ithal yakıtlarda görülen arz belirsizliklerini göstermemektedir [9].

### 3.1. Biyokütlenin Yapısı

Biyokütlenin kimyasal bileşimi geleneksel olarak kullanılan katı fosil yakıtlardan oldukça farklıdır. Özellikle odun ve diğer biyokütle kaynakları oksijen içeren organik polimer yapılardan meydana gelmiştir. Yüksek molekül ağırlıklı karbonhidrat polimerler ve oligomerler (% 65-75) ve lignin (% 18-35) biyokütleyi oluşturan temel bileşenlerdir. Bunların yanı sıra düşük molekül ağırlıklı organik ekstraktifler ve anorganikler de biyokütlerde ağırlıkça % 4-10 arasında değişen oranlarda bulunur. Selüloz, hemiselüloz ve lignin içeriği biyokütlenin tipine göre farklılık göstermekle birlikte tüm biyokütler için en temel üç ögeyi oluşturur (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Biyokütlenin bileşenleri

Selüloz bitkilerin hücre yapısında bulunur ve bitkilerin sert, kuvvetli olmasını sağlar. Genel olarak odunlarda ağırlıkça % 40-50 civarında selüloz bulunur. Selüloz, yüksek molekül ağırlığına sahip (300000 ile 500000 arasında) olan lineer bir polimerdir,  $(C_6H_{10}O_5)_n$  formülü ile simgelenir.

Hemiselüloz  $(C_5H_8O_4)_n$ , bitki hücrelerinde duvar yapısını selüloz ve pektinlerle birlikte oluşturan polisakkarittir. Odunlarda ağırlıkça % 25-35 arasında bulunur. Hemiselüloz, glukoz, galaktoz, arabinoz, ksilan gibi farklı mono sakkaritlerden oluşur ve selülozdan daha düşük molekül ağırlığına sahiptir.

Biyokütlenin ağırlıkça % 18-33'ünü oluşturan üçüncü bileşen lignindir. Selüloz yapısının arasına yerleşmiş olan lignin ağaca sertlik kazandıran özelliğe sahiptir. Benzen halkaları, metoksi-, hidroksi- ve propil grupları gibi dallanmış aromatik polimerler ligninin kimyasal yapısını oluşturur [10].

Biyokütle, selüloz, hemiselüloz ve lignin gibi bileşenlere ek olarak ekstraktif olarak isimlendirilen yapıları, su ve külü oluşturan inorganik bileşenleri içermektedir. Ekstraktif madde polar olan veya olmayan çözücülerde çözünebilir; fenolik bileşikler, terpenler, alifatik asitler, alkoller, şekerler, aminler, eterlerden oluşmaktadır [9].

### 3.2. Biyokütle Kaynakları

Biyokütle kaynakları, türlerine göre:

- Bitkisel kaynaklar,
- Hayvansal kaynaklar,
- Kentsel kaynaklar,

olmak üzere üç farklı gruba ayrılabilir.

Bitkisel kaynaklar olarak; orman ürünlerini, 5-10 yıl arasında büyüyen ağaç türlerini içeren enerji ormanlarını, bazı su otlarını, algleri ve enerji (C4) bitkilerini sayabilir. Türkiye'de, bitki artıkları (findık ve ceviz kabuğu, pirina, ayçiçeği küspesi, pamuk çiğidi ve mısır sapı) enerji amacıyla değerlendirilmektedir. Kuru biyokütlenin ısıl değeri 3800-4300 kcal/kg arasında değişmektedir. Biyokütleden yakma yolu ile enerji elde edilmesinde yanma verimi orta kaliteli bir kömüre eş değerdir. Ayrıca biyokütlelerin çoğu kömürden daha az miktarda kül ve kükürt içermektedir.

Hayvansal kaynak olarak, gübrenin samanla karıştırılıp kurutulmasıyla elde edilen tezeğin köylerde yakıt olarak kullanımı ve yine hayvansal gübrenin oksijensiz ortamda fermantasyonu ile biyogaz üretimi oldukça yaygındır. Ülkemizde biyogaz üretim potansiyeli 2,8-3,9 milyar m<sup>3</sup> olarak belirlenmiştir.

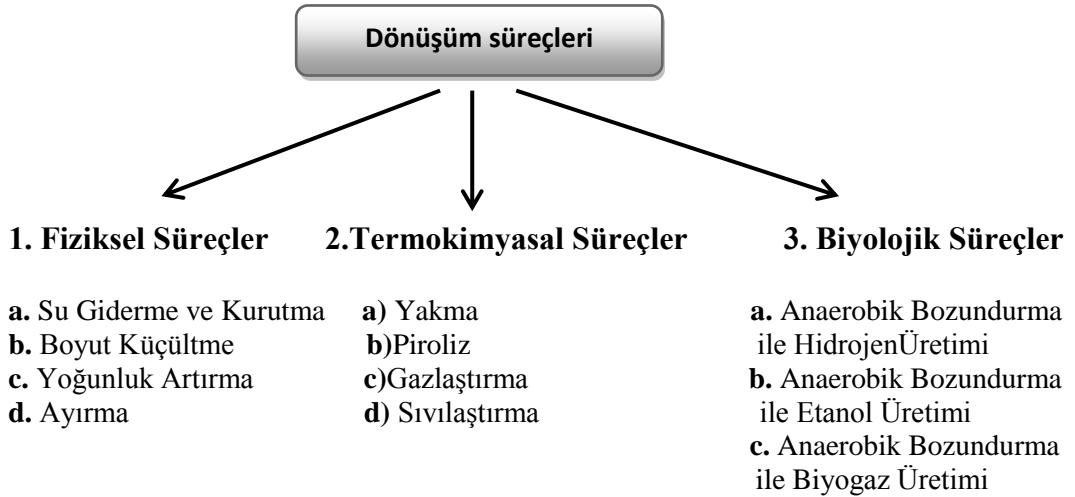
Kentsel kaynaklar olarak da çöplerde depolanan, yerlerinde ve evsel atık su arıtma tesislerinde oluşan arıtma çamurları eğer önceden stabilize edilmemiş ve biyokimyasal aktiviteleri durdurulmamışsa, aerobik organizmalar tarafından ayrıştırılarak metan gazına dönüştürülebilirler. Bu amaçla çöp toplanan alanlarda oluşan gazları toplayacak şekilde sondaj boruları belirli bir düzene göre yerleştirilerek oluşan gazlar toplanmaktadır. Çıkan gazlar arıtılarak gaz jeneratörüne gönderilmekte ve burada elektrik elde edilmektedir. Diğer uygulama alanları ise doğal gaz sisteminde ve araçlarda yakıt olarak, kimya endüstrisinde saf metan haline getirilerek kullanılması olarak sıralanabilir. Çöp ve katı maddelerden enerji elde etmenin diğer bir yolu ise piroliz ve yüksek sıcaklıklarda yakılmalarıdır. Çöp ve katı atıkların uygun yakma tesislerinde havayla yakılması ile elde edilen enerji ısı enerjisinde veya elektrik üretiminde değerlendirilmektedir [11].

### 3.3. Termokimyasal Dönüşüm Süreçleri

Biyokütle ile biyokütleden oluşmuş fosil yakıtların yapıları fiziksel ve kimyasal olarak birbirinden oldukça farklıdır. Enerji kaynağı olarak kullanılabilen taze biyokütle, fosil yakıtlarla karşılaştırıldığında aşağıda sıralanan dezavantajlara sahiptir:

1. Biyoyakıtların enerji içerikleri oldukça düşüktür.
2. Yanmayı engelleme, yanma sırasında yüksek enerji kaybı ve depolama sırasında çürüme gibi istenmeyen etkilere neden olan yüksek oranda nem içerirler.
3. Düşük yoğunluklu, fazla hacimli olduklarından taşıma, depolama ve yakma sırasında sorunlara neden olurlar.
4. Biyokütle genelde heterojen yapıdadır.

Biyokütlenin sahip olduğu bu olumsuzlukları çeşitli dönüşüm süreçleri ile ortadan kaldırmak olasıdır. Biyokütleye uygulanan dönüşüm süreçleri Şekil 3.2' de özetlenmiştir [9].



Şekil 3.2. Biyokütleye uygulanan dönüşüm süreçleri

Biyokütleye uygulanan termokimyasal süreçler içerisinde en yaygın olanı yanmadır. Yanma, biyokütleye depolanmış bulunan kimyasal enerjinin ısı, mekanik veya elektrik enerjisine dönüştürülmesi amacıyla kullanılır. Her çeşit



biyokütlenin yanması olanaklıdır. Piroliz; biyokütlenin termokimyasal olarak oksijensiz ortamda katı, sıvı ve gaz ürünlerine dönüştürülme sürecidir. Gazlaştırma biyokütlenin tipik olarak 800–900 °C arasında değişen yüksek bir sıcaklıkta kısmi oksidasyon ile yanabilir bir gaz karışımına dönüştürülmesidir. Bu gazlaştırma sonucunda ana olarak CO ve H<sub>2</sub> elde edilirken, bir miktar CO<sub>2</sub>, metan içeren ağır hidrokarbonlar ve su buharı da elde edilir. Üretilen düşük ısı değerindeki gaz doğrudan yakılabilir, ya da gaz motorları, gaz türbinlerinde kullanılabilir. Biyokütlenin sıvılaştırılması yoluyla yüksek değerli hidrokarbonlar ve fenollerden oluşan ürünler elde edilmektedir. Sıvılaştırma yönteminin ortak özelliği, yüksek sıcaklık ve basınç altında hidrojen veya sentez gazı atmosferinde yürütülmesidir. Elde edilen düşük molekül ağırlıklı ürünler petrokimya alanında bilinen yöntemlerle başka kimyasal madde sentezlerinde elverişlidir [1,10,12].

## 4. PİROLİZ

Piroliz (Pyrolysis) kelimesi yunanca bir kelime olup pyr = Ateş; olysis = ortaya çıkmak anlamındadır ve ortamda gaz (inert, indirgen veya yükseltgen gaz) olmaksızın gerçekleştirilen ısı bozundurma anlamına gelmektedir. Modern tanımı ile piroliz, organik maddelerin oksijensiz ortamda ısıtılarak gaz, katı veya sıvı ürünlere ayrılması (bozundurulması) işlemidir. Pirolizde teorik olarak gerekli ısı miktarı, organik maddenin kimyasal yapısını bozacak ve yeni kimyasal maddelerin oluşumunu sağlayacak düzeyde olmalıdır. Isıl bozundurma işlemi katı yakıt açısından değerlendirildiğinde “karbonizasyon”, gaz ve sıvı yakıt açısından değerlendirildiğinde ise “piroliz” olarak bilinir [13,14].

### 4.1. Piroliz Ürünleri

Hem kömür ve biyokütle gibi hammaddelerin hem de çeşitli atıkların pirolizi sonucu, esas olarak, katı, sıvı ve gaz olmak üzere üç tür ürün elde edilir. Bu ürünler sonraki aşamalarda, istenirse çeşitli işlemlerle başka ürünlere (ikincil ürünler) dönüştürülebileceğinden birincil ürünler olarak da nitelendirilebilir. Katı ürüne char sıvı ürün ise katran (tar) olarak adlandırılır. Piroliz katı ürünü yakıt olarak kullanıldığı gibi metalürjik amaçlarla ve kimya endüstrisinde de kullanılmaktadır. Pirolizden elde edilen gaz ürün kompleks ısı parçalanma süreçlerinden elde edilen doymuş (metan gibi), doymamış hidrokarbon karışımları ve gazları (H<sub>2</sub>, CO gibi) içerir. Bileşim olarak H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O ve organik bileşimlerin buharlarından oluşur. Elde edilen gaz ürün, güç santrallerinde, ısıtma işlemlerinde ve beslemenin kurutulmasında kullanılabilir. Pirolizden elde edilen sıvı ürünler oldukça kompleks, su veya suda çözünen düşük molekül ağırlıklı veya yağ olarak adlandırılan suda çözünmeyen yüksek molekül ağırlıklı organik bileşiklerdir. Birincil ürünlerden elde edilen ikincil ürünler, hidrokarbon yakıtları, oksijen içeren yakıtlar, hidrojen ve amonyak gibi değerli kimyasal maddelerdir [14,15].

## 4.2. Pirolizi Etkileyen Faktörler

Piroliz ürünlerinin bileşimini ve kalitesini hammaddenin cinsi ve özellikleri, piroliz sıcaklığı, ısıtma hızı, piroliz ortamı, basınç, parçacık boyutu, reaktör geometrisi, katalizör, reaktörde kalma süresi gibi parametreler etkilemektedir [16].

## 4.3. Piroliz Kinetiği

Piroliz işlemi bir katı hal bozunma tepkimesidir. Katı hal bozunma tepkimelerinde, bir model belirli bir tepkime türü olarak tanımlanabilir ve matematiksel olarak bir hız tepkime eşitliğine dönüştürülebilir. Pek çok model katı hal bozunma kinetiğinde kullanılabilir ve bu modeller bazı varsayımlara dayanarak geliştirilebilir. Bu yüzden, farklı kinetik hız ifadeleri bu modeller kullanılarak üretilebilir. Katı hal kinetiklerinin incelenmesinde pek çok yöntem vardır. Bu yöntemler genellikle iki gruba ayrılırlar: modele uyarlanan (model-fitting) ve modelden bağımsız (model-free) (Çizelge 4.1) [17].

**Çizelge 4.1.** Katı hal kinetiklerin incelenmesinde kullanılan yöntemler

Model-fitting		Model-free	
İzotermal	İzotermal olmayan	İzotermal	İzotermal olmayan
Conventional	Differential	Standard	Kissinger
	Freeman-Carroll	Friedman	Flynn-Wall-Ozawa
	Coats-Redfern	AIC	Vyazovkin and AIC
			Kissinger-Akahira-Sunose

Biyokütlenin pirolizi, malzemenin içerisindeki bileşenlerin kimyasal içeriklerindeki farklılıklardan dolayı oldukça karmaşık bir süreçtir ve katı hal bozunma tepkimesi (4.1)'deki gibi gösterilebilir [18].



Biyokütlenin termal olarak bozundurulmasıyla katran ve gazların toplamından oluşan uçucular ve katı ürün yani char meydana gelir. k tepkime hız sabitidir ve tepkime sıcaklığıyla ilişkisi Arrhenius eşitliğiyle ifade edilir:

$$k = Ae^{(-E/RT)} \quad (4.2)$$

Denklem (4.2)'deki E (kJ/mol) aktivasyon enerjisi, T sıcaklık (K), R gaz sabiti (8,314 J/mol.K) ve A (1/dk) frekans faktörüdür [19].

Tüm kinetik çalışmalarda kullanılan temel hız eşitliği genellikle (4.3)'deki gibi tanımlanır:

$$\frac{dx}{dt} = kf(x) \quad (4.3)$$

f(x) tepkime mekanizmasına bağlı teorik tepkime modelini, dx/dt tepkime hız ifadesini belirtir. Burada dönüşüm yani x (4.4)'deki eşitlikle ifade edilir [20,21]:

$$x = \frac{W_o - W_t}{W_o - W_f} \quad (4.4)$$

Burada,

$W_o$ : örneğin başlangıçtaki kütlesi, mg

$W_t$ : örneğin t anındaki kütlesi, mg

$W_f$  örneğin piroliz sonrasındaki kütlesi, mg [20,21].

Arrhenius eşitliğinde bulunan hız sabitinin eşitlik (4.3)'de yerine konulmasıyla aşağıdaki ifade elde edilir.

$$\frac{dx}{dt} = Af(x)e^{-E/RT} \quad (4.5)$$

$f(x)$  fonksiyonu birinci dereceden tepkime mekanizmasını tanımlamak için kullanılır ve bozunmamış örneğin derişimiyle orantılıdır. Bu yüzden, bu eşitlik matematiksel fonksiyon olarak pek çok araştırmacı tarafından aşağıdaki şekilde sınırlandırılarak tanımlanmıştır:

$$f(x) = (1-x)^n \quad (4.6)$$

$n$  tepkime derecesini gösterir.

(4.6) eşitliğinin (4.5)'de yerine konulmasıyla aşağıdaki tepkime hız ifadesi elde edilir [18,19,22];

$$\frac{dx}{dt} = A(1-x)^n e^{-E/RT} \quad (4.7)$$

İzotermal olmayan koşullarda sıcaklığı artırmak amacıyla genellikle doğrusal ısıtma hızı ( $\beta$ ) kullanılır. Doğrusal ısıtma hızı:

$$T = T_0 + \beta t \quad dT = \beta dt \quad (4.8)$$

şeklinde tanımlanır. Burada,

$T_0$ : Başlangıç sıcaklığı

$T$ :  $t$  anındaki sıcaklık

$\beta$ : Sabit ısıtma hızı

Sabit ısıtma hızı  $\beta$  için eşitlik (4.9) geliştirilebilir.

$$\frac{dx}{dT} = \frac{dx}{dt} \frac{dt}{dT} \quad (4.9)$$

Burada,

$dt/dT$ : Isıtma hızının tersi ( $1/\beta$ )

$dx/dt$ : İzotermal tepkime hızı

$dx/dT$ : İzotermal olmayan tepkime hızı

İzotermal olmayan koşullar için hız ifadesi eşitlik (4.5)'in (4.9)'da yerine konmasıyla aşağıdaki şekilde yazılabilir,

$$\frac{dx}{dT} = \frac{A}{\beta} f(x) e^{-E/RT} \quad (4.10)$$

Denklem (4.10) izotermal olmayan hız ifadesinin diferansiyel şeklini göstermektedir [17,23].

Katı hal kinetiklerinin incelenmesinde yaygın olarak model-fitting ve model-free yöntemleri kullanılır. Model-fitting yöntemi farklı modelleri içerir ve

aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü bu yöntemle hesaplanır. Model-free yönteminde aktivasyon enerjisi varsayımlarda bulunmadan hesaplanırken, frekans faktörünün hesaplanabilmesi için model-fitting yönteminde olduğu gibi varsayımlarda bulunulması gerekir. Bu nedenle, model-free yöntemi genellikle sadece aktivasyon enerjisini belirlemek için kullanılır [16,19].

Coats-Redfern (CR) yöntemi genellikle piroliz kinetik parametrelerinin, aktivasyon enerjisi ve frekans faktörünün hesaplanması için kullanılır. Denklem (4.10)'un düzenlenmesi ve integralinin alınmasıyla aşağıdaki eşitlik elde edilir [24],

$$\frac{1-(1-x)^{1-n}}{1-n} = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{-E/RT} dT \quad (4.11)$$

$\int e^{-E/RT}$  ifadesinin tam integrali olmadığından, asimptotik seri olarak kabul edilerek eşitlik (4.12) geliştirilir

$$\frac{1-(1-x)^{1-n}}{1-n} = \frac{ART^2}{\beta E} \left[ 1 - \frac{2RT}{E} e^{-E/RT} \right] \quad (4.12)$$

$n \neq 1$  olmayan durum için bu ifade logaritmik şekilde yazılırsa:

$$\ln \left[ \frac{1-(1-x)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right] = \ln \left[ \frac{AR}{\beta E} \left[ 1 - \frac{2RT}{E} \right] \right] - \frac{E}{RT} \quad (4.13)$$

Hesaplamaları basitleştirebilmek için,  $n=1$  olarak kabul edilir ve bu durum için bu ifade logaritmik şekilde yazılırsa:

$$\ln \left[ -\frac{\ln(1-x)}{T^2} \right] = \ln \left[ \frac{AR}{\beta E} \left[ 1 - \frac{2RT}{E} \right] \right] - \frac{E}{RT} \quad (4.14)$$

Denklem (4.13)'deki  $1/T$ 'ye karşılık  $\ln[(1-(1-x)^{1-n})/(1-n)T^2]$  veya (4.14)'deki  $1/T$ 'ye karşılık  $\ln[-\ln(1-x)/T^2]$  değerleri grafiğe geçirilirse elde edilen doğrusal grafiklerin eğimi  $-E/R$  değerini verir ve bu değerden faydalanarak aktivasyon enerjisi hesaplanabilir. Frekans faktörü (A) ise doğrunun eksenini kestiği noktanın yardımıyla  $(\ln[AR/\beta E(1-2RT/E)])$  ve  $W_t = (W_o + W_f)/2$  anında kalan kütleyle denk

gelen sıcaklık değeri alınarak hesaplanır [25,26].

Friedman yöntemi diferansiyel izo dönüşüm tekniğidir ve aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$\frac{dx}{dt} = \beta \left( \frac{dx}{dt} \right) = Ae^{-E/RT} f(x) \quad (4.15)$$

Her iki tarafın doğal logaritması alınarak (4.15) eşitlik (4.16)'ya dönüştürülür.

$$\ln \left( \frac{dx}{dt} \right) = \ln \left[ \beta \left( \frac{dx}{dt} \right) \right] = \ln [Af(x)] - \frac{E}{RT} \quad (4.16)$$

Bu yöntemde, f(x) dönüşüm fonksiyonunun sabit kaldığı varsayımı yapılır ve bu da biyokütle bozunma hızının sıcaklıktan bağımsız olduğu anlamına gelir. 1/T'ye karşılık ln(dx/dt) veya ln(β(dx/dT)) değerleri grafiğe geçirilirse elde edilen doğrusal grafiklerin eğimi -E/R değerini verir [23].

Kissinger yöntemi, farklı ısıtma hızlarında (β) yapılan deneysel çalışmalara dayanır. Maksimum bozunma sıcaklığı başka bir deyişle ekzotermik pik sıcaklığı (T<sub>m</sub>), her bir ısıtma hızında elde edilen sabit dönüşüm noktası olarak alınır. Bu yöntemde, aktivasyon enerjisi aşağıdaki eşitlikle belirlenebilir:

$$\ln \left( \frac{\beta}{T_m^2} \right) = \ln \left( \frac{AR}{E} \right) + \ln \left[ n(1-x_m)^{n-1} \right] - \frac{E}{RT_m} \quad (4.17)$$

Burada, x<sub>m</sub> maksimum bozunma sıcaklığındaki dönüşümü ifade eder. 1/T<sub>m</sub>'e karşılık ln(β/T<sub>m</sub><sup>2</sup>) değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrusal grafiklerin eğimi -E/R değerini verir [22].

Flynn-Wall-Ozawa (FWO) kinetik parametrelerin hesaplanmasında yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntem, farklı ısıtma hızları kullanır ve aktivasyon enerjisi şu şekilde belirlenebilir:

$$\ln(\beta) = \ln \left( \frac{AE}{Rg(x)} \right) - 5.331 - 1.052 \frac{E}{RT} \quad (4.18)$$

x değerinin sabit bir değer olduğu varsayımına dayanarak, 1/T'e karşılık ln $\beta$  değerlerinin grafiğe geçirilirse elde edilen doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanır [27].

Kissinger-Akahira-Sonuse (KAS) bir integral izo donüşüm tekniğidir. Denklem (4.19) KAS yöntemi için aktivasyon enerjisinin hesaplanmasında temel ifadedir.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{Eg(x)}\right) - \frac{E}{RT} \quad (4.19)$$

Böylece, sabit x değerleri için 1/T'e karşılık ln $\beta$ /T değerleri grafiğe geçirilirse elde edilen doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanır [28].



## 5. TERMAL ANALİZ YÖNTEMLERİ

Termal analiz, maddeye kontrollü bir sıcaklık programı uygulandığında, maddenin ve/veya tepkime ürünlerinin fiziksel özelliklerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü teknik olarak tanımlanmaktadır. Bu tanıma göre bir termal analiz yönteminde, fiziksel bir özellik ölçülmeli, ölçüm sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ifade edilmeli ve analiz kontrollü bir sıcaklık programı ile gerçekleştirilmelidir. Bu yöntemler polimerler, ilaçlar, killer ve mineraller, yağlar, metaller ve alaşımlar, inorganik maddeler ve seramikler gibi çok çeşitli endüstri ürünlerinin hem kalite kontrol hem de araştırma çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır [29].

Termal analizler, genellikle sabit bir basınç altında yürüdüğünden, geçerli olan termodinamik eşitliği Gibbs-Helmholtz ifadesidir:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5.1)$$

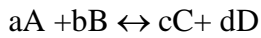
Burada,

G = Sistemin serbest enerjisi

H = Sistemin entalpisi

S = Sistemin entropisi

T = Sıcaklık (K)



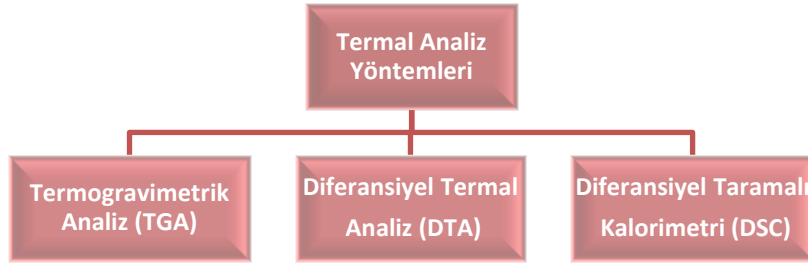
şeklindeki bir tepkimede  $\Delta G = 0$  ise sistem dengededir,  $\Delta G$  negatif ise tepkime kendiliğinden oluşur ve  $\Delta G$  pozitif ise tepkime gerçekleşmeyecektir. Sıcaklığın bağımsız olduğu yöntemlerde Gibbs-Helmholtz eşitliğinin türevi alınırsa

$$d(\Delta G)/dT = -\Delta S \quad (5.2)$$

denklemini elde edilir. Bu durumda  $\Delta S$  pozitif ise sıcaklığın artması ile  $\Delta G$  negatif olacaktır, eğer  $\Delta S$  negatif ise sıcaklığın azalması ile  $\Delta G$  pozitif olacaktır. Sonuçta

$\Delta G$  sıcaklık ayarlaması ile negatif hale getirilip tepkimenin kendiliğinden oluşması sağlanacaktır [30].

Termal analiz yöntemleri kütle kaybı ve sıcaklık farkı ölçümüne dayalı yöntemlerdir. Kütle kaybı ölçümüne dayalı yöntem, TGA (termogravimetrik analiz) iken DTA (diferansiyel termal analiz) ve DSC (diferansiyel taramalı kalorimetri) sıcaklık farkı ölçümüne dayalı yöntemlerdir (Şekil 5.1) [31].

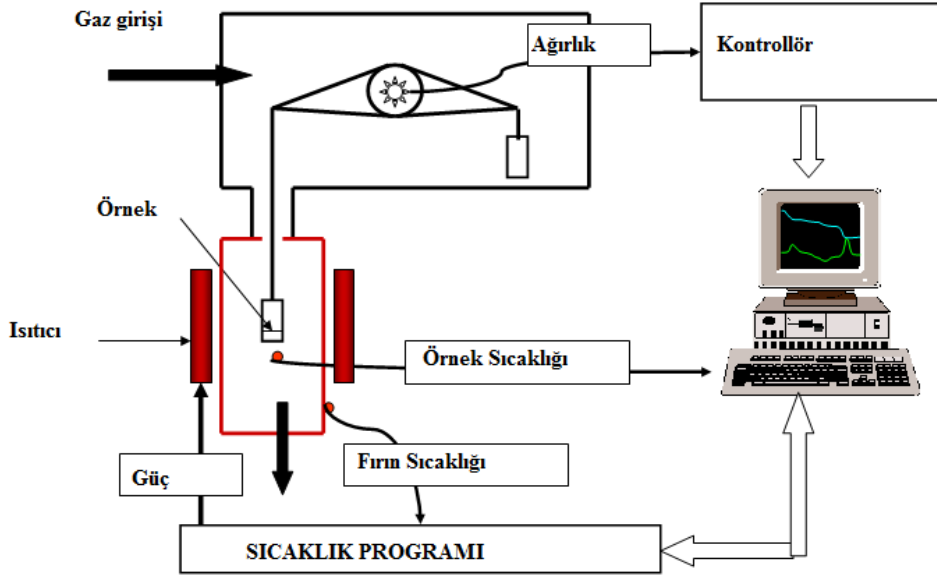


Şekil 5.1. Termal analiz yöntemleri

### 5.1. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz yöntemi, incelenecek maddenin kütesinin, sıcaklıkla değişiminin, dinamik olarak ölçülmesine dayanır ve bir örneğin sabit, tercihen doğrusal hızda ısıtılmasıyla ağırlığının sürekli belirlendiği bir tekniktir. Oluşan kütle değişiminin sıcaklığa karşı çizilen eğrisi, orijinal örneğin, ara maddenin ve kalan maddenin bileşimi ve termal kararlılığı hakkında bilgi verir. Örneğin kütesinin, zamana veya sıcaklığa karşı çizilen grafiğine “termogram” veya “termal ayrışma eğrisi” denir. Sıcaklık artışı sonucunda meydana gelen kütle kayıpları genel olarak su gibi uçucu bileşiklerin yapıdan ayrılması veya maddenin ayrışmasıdır.

Termogravimetrik analiz cihazı hassas bir terazi, iyi bir fırın, kütle ve sıcaklık değişimini otomatik olarak kaydeden bir sistem, inert gazlı bir temizleyici ve analiz sırasında gaz kesebilen veya değiştirebilen parçalardan oluşmuştur (Şekil 5.2) [30,32,33].



Şekil 5.2. Termogravimetrik analiz cihazının bölümleri

Termogravimetrik analizin uygulama alanlarından bazıları şunlardır: İnorganik, organik ve polimerik maddelerin termal ayrışmaları, metallerin yüksek sıcaklıklarda ve çeşitli atmosferlerdeki korozyonu, katı-hal tepkimeleri, minerallerin kalsinasyon ve kavrulmaları, sıvıların distilasyon ve evaporasyonu, kömür, petrol ve odunun pirolizi, nem, uçucu madde ve kül içeriğinin saptaması ile evaporasyon ve süblimasyon hızlarının belirlenmesidir [34].

## 5.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

DTA termal analiz yönteminde, kullanılan örnek ve bir referans madde, kontrollü bir sıcaklık programında iken bu maddeler arasındaki sıcaklık farkının, sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçümü yapılmaktadır. Genelde sıcaklık programı şu şekilde uygulanır; önce örnek ve referans maddeler doğrusal artan bir sıcaklığa maruz kalır, sonra bu iki maddenin sıcaklıkları arasındaki fark görüntülenir ve bu fark örneğin sıcaklığına karşı grafiğe geçirilir. DTA'nın, doğal veya sentetik ürünlerinin bileşimini ve termal davranışını belirlemede geniş bir kullanımı vardır. DTA termal ölçümleri, saf organik bileşiklerin olduğu kadar silikatlar, killer, oksitler, seramikler, katalizörler ve camların da termal davranışını incelemeye kullanılır. Bu yöntemle örneğin, dehidrasyon, indirgenme, yükseltgenme,

adsorpsiyon ve katı hal tepkimeleri hakkında bilgi sahibi olunabilir. DTA'ların önemli bir kullanım alanı da, faz geçişlerinin incelendiği durumlardır. Aynı zamanda, bu yöntem organik bileşiklerin ayrışma, erime ve kaynama noktalarını belirlemede kullanılabilir [35].

### 5.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

DSC, termal yöntemler içinde günümüzde en fazla kullanılanıdır. DSC, enerji farklarının ölçüldüğü kalorimetrik bir yöntemdir. DSC yönteminde, örnek ve karşılaştırma maddesine aynı sıcaklık programı uygulanırken her ikisinin de aynı sıcaklıkta kalması sağlanır. Örnekte, bir değişiklik olursa, örneğe veya karşılaştırma maddesine dışarıdan ısı eklenir. DSC eğrileri eklenen ısının sıcaklığa karşı çizilen grafikleridir [29].

DSC ve DTA arasındaki temel fark, DSC'nin enerji farklarının ölçüldüğü, kalorimetrik bir yöntem olması, DTA'da ise sıcaklık farkının ölçülmesidir. Her iki yöntemde de, sıcaklık programları benzerdir. DSC termal analiz yöntemi diğer iki yöntemden daha çok kullanılmaktadır [32].

## 6. KÜTLE SPEKTROMETRESİ (MS)

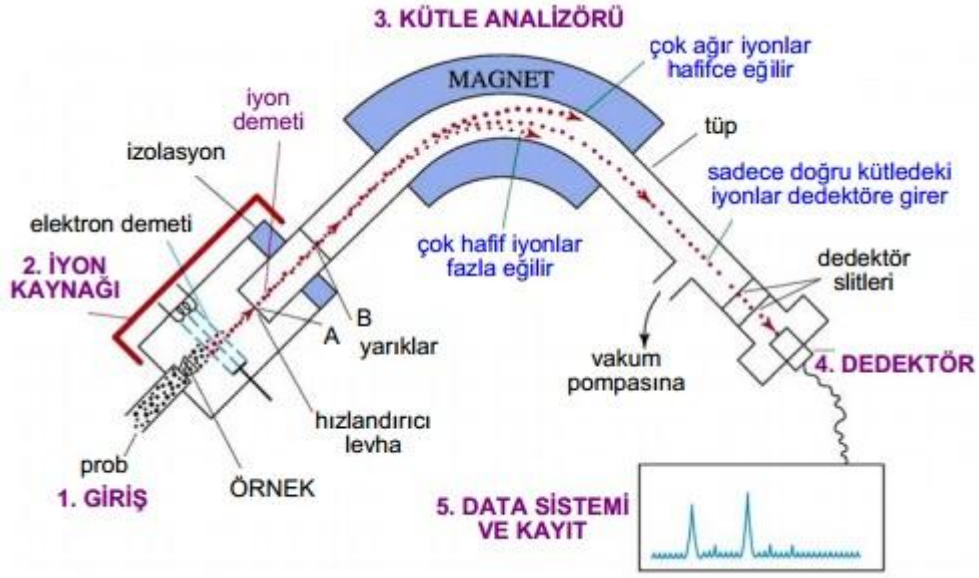
Kütle spektrumu, örnekteki bileşiklerin kolaylıkla hareket edebilen iyonlara (çoğunlukla pozitif) dönüştürülmesi ve bu iyonların kütle/yük oranına göre sıralanmasıyla elde edilir. İyonların bağıl miktarlarının (kütle/yük) oranına göre çizilen grafiğine kütle spektrumu denir. İyonizasyon işlemi, çoğunlukla kütle dağılımı ana maddeye göre özel olan, bir pozitif tanecikler serisi meydana gelir. Kütle spektrometresi de bu gerçek üzerine kurulmuştur. Bir kütle spektrumu kimyasal yapı hakkında önemli bilgiler verir. Spektral veriler, bazı bakımlardan, infrared spektrallardan daha kolay tanımlanır; çünkü bilgiler, bir örneğin, yapısal bileşiminin moleküler kütlesi cinsinden ifade edilir.

Kütle spektrometresi,

- Maddelerin elementel bileşimlerinin belirlenmesinde,
- İnorganik, organik ve biyolojik moleküllerin yapılarının aydınlatılmasında,
- Karmaşık karışımların kalitatif ve kantitatif analizlerinde,
- Katı yüzeylerinin yapılarının ve bileşimlerinin aydınlatılmasında,
- Bir örnekteki atomların izotopik oranlarının bulunmasında

oldukça yararlı bir yöntemdir. Şekil 6.1. kütle spektrometresinin şematik diyagramını göstermektedir. Kütle spektrometresinin ana parçaları;

1. Örnek giriş sistemi
2. İyon kaynağı
3. Kütle analizörü
4. Dedektör
5. Sinyal işleyici
6. Data sistemi ve kayıt

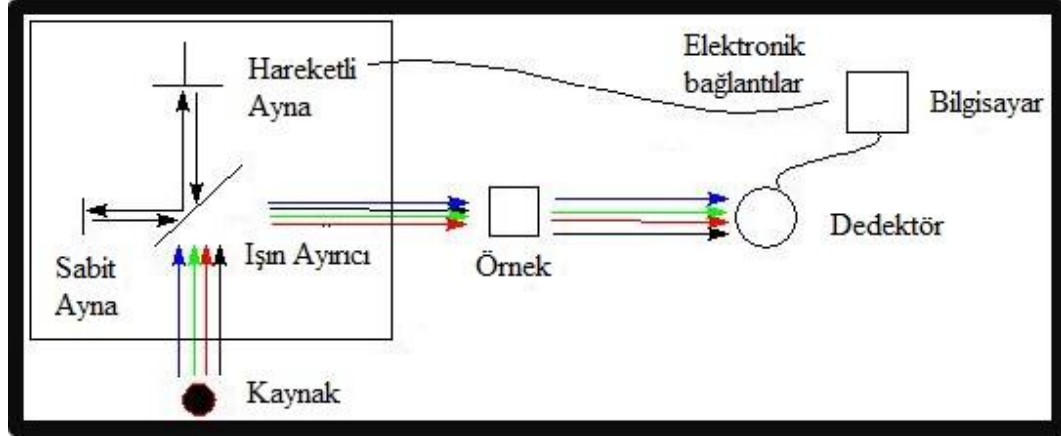


Şekil 6.1. Kütle spektrometresinin şematik diyagramı

Örnek giriş sisteminin amacı, çok az miktardaki örneği kütle spektrometresinin içine verebilmektir. Örnek giriş bölmesi, çoğu zaman katı ve sıvıyı buharlaştırmak için bir ünite içerir ve burada örnek gaz halinde iyonlara kütle spektrometresinin iyon kaynakları sayesinde dönüştürülür. Çoğu kez iyon kaynağı ile giriş sistemi birleştirilmiştir. Her iki durumda da pozitif veya negatif iyonlar (çoğunlukla pozitif iyonlar) kütle analizörüne doğru hızlandırılırlar. Kütle analizörünün işlevi, fotonların kütle/ yük oranına göre ayrılmasını sağlamaktır. Kütle spektrometreleri kütle analizörünün yapısına bağlı olarak birkaç sınıfa ayrılır. Kütle spektrometreleri (iyonlar için) iyon demetini elektriksel sinyallere çevirirler, bu sinyaller bilgisayar sisteminde değişik şekillerde işlenir, sisteme kaydedilir, görünürleştirilir ve grafiklenir [36,37].

## 7. FOURIER TRANSFORM İNFRARED SPEKTROSKOPİSİ (FTIR)

İnfrared spektroskopisi ürünlerdeki fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla uygulanan bir yöntemdir. İnfrared spektroskopisi, moleküllerin titreşim hareketleri tarafından infrared ışınlarının absorplaması üzerine kurulmuş olan bir spektroskopi dalıdır.



Şekil 7.1. FTIR cihazı

Şekil 7.1.'de görüldüğü üzere ışık kaynağından ayrıldıktan sonra bir ışın ayırıcıya gelir. Burada ışın hem sabit aynaya hem de hareketli ayna gönderilir. Daha sonra ışınlar aynadan yansyarak ışın ayırıcıya geri gelir. Buradan da örneğin bulunduğu yere gider. Örnek ile etkileşen ışın heterokromatik yapıdadır. Işın örnek ile etkileştikten sonra algılayıcılar tarafından algılanır ve bilgisayar ile ölçülebilecek anlamlı sinyallere dönüştürülür [38].

## 8. TGA-FTIR-MS

Piroliz, biyokütle ve plastiklerden değerli kimyasallar ve yüksek kalitede yakıtların elde edilmesinde kullanılan bir yöntemdir ve oldukça karmaşıktır. Piroliz sırasında gerçekleşen olayların daha iyi anlaşılabilmesi için, termal bozunma kinetiğinin incelenmesi gerekir. TGA organik veya inorganik, katı veya sıvı türlerindeki malzemeler için kullanabilecek bir cihazdır. Bu cihaz sayesinde, maddenin ağırlığındaki değişim zamana ve sıcaklığa bağlı olarak belirlenebilir ve piroliz kinetiğinin incelenebilmesi için gerekli olan kütle kaybı verileri elde edilebilir. Hammaddelerin termal bozundurulması sırasında piroliz kinetiği bilgisi, gazlaştırıcı ve piroliz reaktörleri gibi termokimyasal dönüşüm ünitelerinin tasarımında, işletilmesinde ve kontrolünde gereklidir.

Hammadde olarak biyokütle ve plastiklerin kullanıldığı piroliz çalışmalarında, genellikle ısıtma hızı, parçacık boyutu gibi çeşitli parametrelerin bir fonksiyonu olarak kütle kaybı üzerine yoğunlaşmıştır. Buna karşın, piroliz mekanizmasının anlaşılması açısından oldukça önemli olan açığa çıkan gaz ürünlerin türü, miktarı ve gerçek zamanlı analizi nadiren ele alınmıştır. Piroliz sırasında açığa çıkan gazların analizi, termogravimetrik analiz cihazıyla birleştirilmiş Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (TGA-FTIR) ve termogravimetrik analiz cihazıyla birleştirilmiş Kütle Spektroskopisi (TGA-MS) cihazlarıyla gerçekleştirilebilir. Birleştirilmiş cihazlar, tek adımlı analiz yöntemlerine göre daha fazla bilgi sağladıkları için, daha kapsamlı sonuçlar sunar ve daha fazla sayıda soruna çözüm getirirler.

TGA-FTIR cihazı analiz sırasında açığa çıkan gaz ürünlerin tanımlanmasını sağlar. Böylece bu cihaz, termal bozunma sırasında örneğin daha detaylı nitel ve nicel analiz edilmesini sağlar. TGA-MS cihazı da tek bir deney sırasında sıcaklığın fonksiyonu olarak örnekteki kütle kaybını ve sıcaklığın fonksiyonu olarak açığa çıkan gazların gerçek zamanlı ve hassas tespitini gerçekleştirir [39,40, 41,42,43].



## 9. PİROLİZ KİNETİĞİ VE TGA-FTIR-MS İLE İLGİLİ LİTERATÜRDE YER ALAN ÇALIŞMALAR

Tao ve arkadaşları, boya ve katran cürufu atık karışımlarını kullanarak piroliz işlemini TGA cihazında gerçekleştirmişler ve çıkan gazların analizini TGA cihazıyla birleştirilmiş FTIR cihazında yapmışlardır. Piroliz işlemini nemin uzaklaşması, temel piroliz bölgesi ve kütle kaybının çok az olduğu ve kalan artıkların bozunduğu bölge olmak üzere üç bölgeye ayırmışlardır [44].

Fang ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, farklı oksijen konsantrasyonları ve azot atmosferi altında biyokütle pirolizini ve yanmasını TG-FTIR analiz yöntemini kullanarak incelenmişlerdir. Azot atmosferinde farklı odun türlerinin ısıl bozundurulmasında elde edilen gaz ürünleri CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COOH ve CH<sub>3</sub>OH olarak tespit etmişlerdir [45].

Tarla atıkları, kümes atıkları ve yüksek uçuculu bitümlü şist örneklerinin TGA-FTIR yöntemiyle analiz edildiği bir başka çalışmada amaç, kontrollü ısıtma koşullarında bozunma sırasında biyokütle örneklerinin piroliz davranışlarını ve biyokütle/bitümlü şist karışımlarının yakıt özellikleri üzerindeki sinerjik etkiyi incelemektir. Ayrıca, yapılan çalışmada bozunma sıcaklık aralıkları belirlenmiş ve ısıtma hızının gaz verimine olan etkisi incelenmiştir [46].

Barneto ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, Leucaena ve Tagasate olarak bilinen enerji bitkilerini kullanmışlardır. Her bir biyokütlenin uçucu profillerini açıklayan kinetik parametreler setini elde etmek için izotermal olmayan koşullarda termogravimetrik analiz gerçekleştirmişlerdir. Ayrıca TGA ile birlikte çalışan MS spektrometresini kullanarak piroliz sırasında açığa çıkan gazların tespitini yapmışlardır [47].

Cardoso ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, biyokütle olarak tütün atıkları kullanılmış ve termogravimetrik analiz cihazı yardımıyla piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Ozawa ve Starink kinetik modelleri kullanılarak aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Ayrıca, gaz kromatografisine bağlı kütle spektrometresi cihazı kullanılarak piroliz sırasında açığa çıkan gazlar tespit edilmiştir [48].

## 10. KULLANILAN ATIKLAR HAKKINDA GENEL BİLGİ

### 10.1. Tütün Tarla Atığı

Tütün (*Nicotiana*), Solanaceae (patlıcangiller) familyasından *Nicotiana* cinsinden yaprakları sigara yapımında kullanılan bir yıllık otsu bitki türlerine verilen addır (Şekil 10.1). Haziran-Ağustos ayları arasında pembemsi renkli çiçekler açan, 0,75-1,5 m boylarında, bir yıllık kültür bitkisidir. Gövdeleri dik, silindirik şeklinde, tüylü ve yapışkanlıdır. Yapraklar sapsız veya kısa saplı, büyük oval, tüylü ve yapışkan, özel kokulu ve acı lezzetlidir. Çiçekler tepede salkım durumunda bulunurlar. Tüp şeklinde, pembemsi-kırmızı renkli, tüylü ve beş sivri dişli çiçeklere sahiptir. Meyveleri uzunca ve oval şekilli küçük tohumludur [49].



Şekil 10.1. Tütün bitkisi

Dünyada 120 ülkede tütün yetiştirilmektedir ve en fazla tütün üreten ülkeler; Çin, Hindistan, Brezilya, ABD, Türkiye, Zimbabwe, Endonezya ve Malezya'dır. Bu ülkeler toplam dünya tütün üretiminin % 80'inden fazlasına sahiptir. Çin, dünya toplam yaprak tütününün yaklaşık %40'ını üretmektedir. 2000-2010 yılları arasında tütün üretim tekniklerinin gelişmesi ve yüksek verimli tütün çeşitlerinin yaygınlaşması sebebiyle tütün üretiminin dünya genelinde yaklaşık

%30 arttığı görülmektedir. Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (FAO)'nün verilerine göre dünya tütün üretimi Çizelge 10.1'de verilmiştir [50].

Çizelge 10.1. Dünya tütün üretimi (Bin ton)

Üretim	2000	2010
Dünya	6137,7	7160,0
Çin	2298,8	2972,5
Hindistan	595,4	685,4
Brezilya	520,7	584,7
ABD	408,2	526,8
AB (15)	314,5	300,9
Zimbabve	204,9	232,8
Türkiye	193,9	268,8
Endonezya	166,6	119,6
Rusya	116,8	70,0
Malezya	108,0	137,9
Diğer Ülkeler	1209,9	1260,6

Türkiye tütün üretiminde dünyada önemli bir yere sahiptir. Her yıl binlerce ton tütün üretilmekte ve bu bitkinin hasadı sırasında tütün tarla atıkları oluşmaktadır. Bu potansiyel kaynağın sadece yakılarak değerlendirilmemesi gerekir. Bu nedenle, tütün tarla atıkları, hem enerji sorunu çözümüne katkı ve ulusal ekonomiye yeni kazanç olanağı sağlanması açısından hem de çevreyi kirliliğini engellemesi açısından termokimyasal yöntemler kullanılarak değerlendirilmelidir [51].

## 10.2. Çay Atığı

Çay (*Camellia sinensis*), çaygiller (Theaceae) familyasından nemli iklimlerde yetişen, yaprak ve tomurcukları içecek maddesi üretmekte kullanılan bir tarım bitkisidir (Şekil 10.2)[52]



Şekil 10.2. Çay bitkisi ve siyah çay

Dünyada sudan sonra en çok tüketilen içecek çaydır ve günümüzde 35'i aşkın ülke çay üretirken, tüketen ülke sayısı ise çok daha fazladır. Çizelge 10.2'de dünya çay üretim verileri görülmektedir [53].

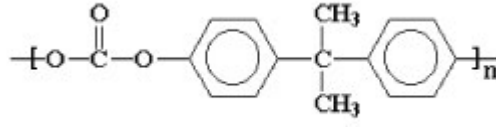
Çizelge 10.2. Dünya çay üretimi (Bin ton)

Ülkeler	Miktar
Çin	989
Hindistan	893
Srilanka	311
Kenya	311
Türkiye	200
Endonezya	171
Diğer Ülkeler Toplamı	774

Türkiye çay üreticisi olarak dünyanın en büyük 5'inci üreticisi, kişi başına günlük tüketim açısından ise dünyada liderdir. Nüfusun %95'i çay tüketmektedir. Tüketilen çayların %90'dan fazlasını siyah çay oluşturmaktadır. Çayın demlenip içilmesinden sonra ortaya çıkan atık doğrudan çöpe dökülmek yerine termokimyasal yöntemler kullanılarak değerlendirilebilir.

### 10.3. Polikarbonat

Polikarbonatlar, termoplastiklerin özel bir grubudur. İşlenmesi, kalıplanması, ısı olarak şekillendirilmesi kolaydır, bu tip plastikler modern imalat sektöründe çok geniş kullanım alanı olan plastiklerdir. Polikarbonatlar olarak isimlendirilmişlerdir, çünkü uzun moleküler zincirleri içinde karbonat grupları tarafından bağlanmış fonksiyonel gruplara sahiptirler (Şekil 10.3) [54].



Şekil 10.3. Polikarbonat

Polikarbonatlar su şişeleri, yüksek sıcaklık pişirme kapları, emniyet gözlükleri, CD'ler DVD'ler, cephe kaplama paneller gibi pek çok alanda kullanılmaktadırlar (Şekil 10.4). Bunların kullanılarak atılmasından dolayı oluşan atıklar, yapıları itibariyle çok zor bozunurlar ve çevreye zarar verirler. Bu nedenle, hem çevre hem de enerji yönünden bu atıkların yakıt ve değerli kimyasallara dönüştürülmeleri bir alternatif olarak düşünülebilir [55].



Şekil 10.4. Polikarbonatın kullanım alanları

## 11. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yapılan çalışmada, tütün tarla atığı ve çay atığı hammaddelerinde bulunan nem, uçucu madde, kül, sabit karbon, selüloz, hemiselüloz, lignin ve ekstraktif miktarı tayinleri yapılarak örneklerin özellikleri belirlenmiştir. Polikarbonat hammaddesi ön analiz işlemine tabi tutulmamıştır. Ardından bu üç hammaddenin termogravimetrik analiz yöntemiyle pirolizi gerçekleştirilmiş ve aynı zamanda TGA-FTIR-MS cihazı kullanılarak piroliz sırasında açığa çıkan gazların analizi yapılmıştır.

### 11.1. Hammaddeye Uygulanan Analizler

#### 11.1.1. Boyut küçültme ve elek analizi

Hammadde, “Retsh-Vibra SK-1 type” değirmende öğütüldükten sonra, Retsh-Vibra AS 200 Basic ASTM elek setinde yedi farklı parçacık boyutu elde etmek üzere elenmiş ve ortalama parçacık boyutu belirlenmiştir.

#### 11.1.2. Yığın yoğunluğu tayini

Hammaddenin yığın yoğunluğunun belirlenmesi için, elenmemiş örnek hacmi ve ağırlığı bilinen küp şeklindeki kapaklı kutuya sıkıştırılmadan konulur. Örnek ve kap tartılır. Yığın yoğunluğu aşağıdaki formülden hesaplanır (ASTM E 873-83).

$$\text{Yığın yoğunluğu (g/cm}^3\text{)} = \frac{g_2 - g_1}{V} \quad (11.1)$$

Eşitlikte,

$g_1$  = Boş kutunun ağırlığı (g)

$g_2$  = Örnek ve kutunun toplam ağırlığı (g)

$V$  = Kutunun hacmi (cm<sup>3</sup>)

### 11.1.3. Nem miktarı tayini

Analiz için hazırlanan örnekten, saat camının üzerine, % 0,2 duyarlılıkta bir miktar alınarak,  $103\pm 2^{\circ}\text{C}$ ' a ayarlanmış etüvde bekletilir. İki tartım arasındaki fark eşitleninceye kadar 2 saat daha bu sıcaklıkta tutulup, işlem tekrarlanır. Nem miktarı, örneğin ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM E 871-82).

$$\text{Nem miktarı (\%)} = \frac{g_1 - g_2}{g_1} \times 100 \quad (11.2)$$

Eşitlikte;

$g_1$  = Örneğin başlangıç ağırlığı, (g)

$g_2$  = Etüvde kurutulduktan sonraki ağırlığı, (g)

### 11.1.4. Kül miktarı tayini

Hammaddeden, ~2 g tartılır ve sabit tartıma getirilmiş kroze konular, üzeri örtülerek tartılır. Daha sonra örnek, sıcaklığı  $100-105^{\circ}\text{C}$  ye ayarlanmış bir etüvde kurutulur. Bir saat sonra etüvden çıkartılan krozenin kapağı kapatılarak, desikatörde soğutulur ve tartılır. Bu işleme iki tartım arasındaki fark, 0,1 mg oluncaya kadar devam edilir ve etüvdeki kuru örnek ağırlığı bulunur. Kroze içindeki hammadde, krozenin kapağı açık olarak tüm karbon giderilinceye kadar sıcaklığı  $580^{\circ}\text{C}-600^{\circ}\text{C}$  arasında ayarlanmış fırında yakılır. Isıtma işlemi, yavaş olmalı ve yakılan örneğin alev almaması gerekir. Yakma işleminden sonra fırından çıkartılan krozenin, kapağı kapatıldıktan sonra desikatörde soğuması sağlanır. Bu işlem, yarım saat ara ile iki tartım arasındaki fark 0,2 mg oluncaya kadar tekrarlanır. Kül, ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM D 1102-84).

$$\text{Kül(\%)} = \frac{g_1}{g_2} \times 100 \quad (11.3)$$

Eşitlikte;

$g_1$  = Kül ağırlığı (g)

$g_2$  = Fırındaki kuru örneğin ağırlığı (g)

#### 11.1.5. Uçucu madde miktarı tayini

Sabit tartıma getirilmiş kroze içine, havada kurutulmuş örnekten 0,1 mg duyarlılıkta ~ 1,0 g tartılır. Kroze kapağı ile örtülerek  $950^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$  deki fırına konulur. Örneğin yanmamasına dikkat edilmelidir. Kroze fırında tam olarak 7 dak bekletildikten sonra, fırından çıkarılarak desikatörde soğutulur ve tartılır. Örnekteki uçucu madde miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM E 872–82).

$$\text{Uçucu madde miktar tayini (\%)} = \left( \frac{g_1 - g_2}{g_1} - M \right) \times 100 \quad (11.4)$$

Eşitlikte;

$g_1$  = Kullanılan örneğin ağırlığı (g)

$g_2$  = Örneğin ısıtmadan sonraki ağırlığı (g)

M = Kullanılan örneğin nem yüzdesi

#### 11.1.6. Sabit karbon miktarı

Sabit karbon hesaplanan bir değerdir. Bu değer yüzde nem, kül ve uçucu madde toplamının 100'den çıkarılması ile hesaplanır. Ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM E 870-82).

$$\text{Sabit Karbon miktarı (\%)} = 100 - (\% \text{ Nem} + \% \text{ Kül} + \% \text{ Uçucu madde}) \quad (11.5)$$



### 11.1.7. Ekstraktif miktar tayini

Nem içeriği belirlenmiş olan örnekten bir miktar alınır ve etanol: toluen (1,0 L etanol: 427 mL toluen) karışımıyla sabit sıcaklıkta 6-8 saat boyunca özütlenir. Özütlenmiş katı havada kurutulduktan sonra, 105-110°C sıcaklığındaki bir etüvde sabit tartıma gelinceye kadar kurutulur, daha sonra oda sıcaklığına gelinceye kadar bir desikatörde soğutulur ve tartılır. Ekstraktiflerin miktarı, ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM D 1107-96).

$$\text{Ekstraktif miktarı (\%)} = \frac{g_0 - g_1}{g_0} \times 100 \quad (11.6)$$

$g_0$  = Örneğin başlangıç ağırlığı (g)

$g_1$  = Özütleme işleminden sonraki kuru örnek ağırlığı (g)

### 11.1.8. Hemiselüloz miktar tayini

Ekstraktifleri belirlenmiş  $g_1$  gram örnek bir balona konulur, üzerine 150 mL NaOH çözeltisi (20 g/L) eklenir ve balonun üzerine bir geri soğutucu takılarak 3,5 saat kaynatılır. Kaynatma işleminden sonra çözelti süzülür ve çökelek, içerisinde hiç  $\text{Na}^+$  iyonu kalmayınca kadar saf su ile yıkanır. Örnek açık havada kurutulduktan sonra, kurutma işlemine 105-110 °C olan bir etüvde sabit tartıma gelinceye kadar devam edilir. Daha sonra oda sıcaklığına gelinceye kadar bir desikatörde soğutulur ve tartılır. Hemiselüloz miktarı, ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır. (TS 6812)

$$\text{Hemiselüloz miktarı (\%)} = \frac{g_1 - g_2}{g_0} \times 100 \quad (11.7)$$

$g_0$  = Ekstraktif miktar tayinindeki örneğin başlangıç ağırlığı (g)

$g_1$  = Özütleme işleminden sonraki kuru örnek ağırlığı (g)

$g_2$  = Son kurutma işleminden sonraki örnek ağırlığı (g)

### 11.1.9. Lignin miktar tayini

Ekstraktifleri belirlenmiş olan örnekten 1,0 g alınır ve küçük bir behere koyulur. Örnek sabit tartıma gelinceye kadar 105-110 °C olan bir etüvde kurutulur. Daha sonra oda sıcaklığına gelinceye kadar bir desikatörde soğutulur ve tartılır. Kuru örnek üzerine 15 mL soğuk %72'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi yavaşça eklenir, en az 1 dak süreyle karıştırılır. Ardından manyetik karıştırıcıda 2 saat daha karıştırılır. Örnek bir behere veya erlene alınır, üzerine 560 mL saf su eklenerek seyreltilir ve 4 saat boyunca kaynatılır. Çözelti süzülür. Çökelek, içerisinde sülfat iyonu kalmayınca kadar saf suyla yıkanır. Örnek sabit tartıma gelinceye kadar 100-105°C etüvde kurutulur. Daha sonra oda sıcaklığına gelinceye kadar bir desikatörde soğutulur ve tartılır. Lignin miktarı, ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM D 1106-96).

$$\text{Lignin miktarı (\%)} = \frac{g_4}{g_3} \times 100 \quad (11.8)$$

$g_3$  = İlk kurutmadan sonraki örnek ağırlığı (g)

$g_4$  = Son kurutmadan sonraki örnek ağırlığı (g)

### 11.1.10. Selüloz miktarı

Genel olarak selüloz, hemiselüloz, lignin ve inorganik maddelerden oluşan biyokütlenin selüloz miktarı ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanır.

$$\text{Selüloz miktarı (\%)} = 100 - (\% \text{ Ekstraktif} + \% \text{ Hemiselüloz} + \% \text{ Lignin} + \% \text{ Kül}) \quad (11.9)$$

Toplam selüloz miktarı holoselüloz miktarı ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanır:

$$\text{Selüloz miktarı (\%)} = \% \text{ Holoselüloz} - \% \text{ Hemiselüloz} \quad (11.10)$$

#### **11.1.11. Elementel analiz**

Hammaddelerin içerdiği azot, karbon, hidrojen ve oksijen miktarlarını belirlemek amacıyla uygulanan elementel analiz, Leco cihazında gerçekleştirilmiştir.

#### **11.1.12. Hammaddelerin SEM görüntüleri**

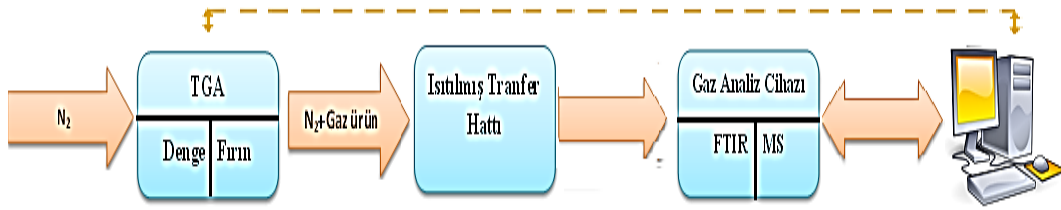
Hammaddelerin SEM görüntüleri, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Malzeme Mühendisliği Laboratuvarı'nda bulunan Zeiss EUO 50 model cihaz ile çekilmiştir.

#### **11.1.13. Kül analizi**

Tütünün yapısında bulunan inorganik maddelerin tespiti için kül analizi Anadolu Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme Mühendisliği Laboratuvarı'nda bulunan XRF cihazıyla yapılmıştır.

## 11.2. Termogravimetrik Analiz ve TGA-FTIR-MS

Setaram Labsys Evo marka termogravimetrik analiz (TGA) cihazı Thermoscientific Nicolet markalı FTIR ve Omni Star markalı MS cihazıyla birleştirilmiştir. TGA-FTIR-MS sistemi sayesinde, bir analiz sırasında sıcaklığın fonksiyonu olarak kütle kaybı ve hammaddelerin termal bozunma davranışlarının belirlenmesinin yanı sıra, piroliz esnasında çıkan gazların gerçek zamanlı ve hassas tespiti de yapılabilmektedir.



Şekil 11.2. TGA-FTIR-MS sistemi

Hassas terazi ile tartımı alınan örnek ( $10 \pm 0.5$  mg), cihaz krozesine yerleştirilmiş,  $25^\circ\text{C}$  başlangıç sıcaklığından  $1000^\circ\text{C}$  sıcaklığına kadar 20 ml/dk azot akış hızında, dört farklı ısıtma hızında (5, 10, 15 ve  $20^\circ\text{C}/\text{dk}$ ) ısıtılmıştır. Örneğin ısıtılmasıyla açığa çıkan gaz ürünler fırından doğrudan  $225^\circ\text{C}$  sıcaklığındaki transfer hattı ile FTIR cihazına ve  $190^\circ\text{C}$ 'ye ısıtılmış transfer hattı ile de MS cihazına gönderilmiştir. FTIR cihazında  $4000\text{-}700\text{ cm}^{-1}$  spektral aralığında, MS cihazında ise  $m/z=1\text{-}300$  tarama aralığında çalışılmıştır TGA-FTIR-MS sisteminin şematik olarak gösterimi Şekil 11.2'de görülmektedir [56].

## 12. DENEYSEL ÇALIŞMALAR DAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Bu çalışmada, tütün tarla atığı, demlik çay atığı ve atık polikarbonat hammaddeleri kullanılarak termogravimetrik analiz yöntemiyle piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Çalışmada öncelikle tütün tarla atığı ve çay atığı için yığın yoğunluk, ortalama partikül boyutu, nem, uçucu madde, kül, hemiselüloz, selüloz ve lignin tayinleri yapılarak örneklerin özellikleri belirlenmiştir. Üç hammaddenin de yapısında bulunan karbon (C), hidrojen (H), azot (N) ve kükürdün (S) belirlenmesi için elementel analizi yapılmış ve parçacık boyutlarının, şekillerinin ve dağılımlarının belirlenmesi için SEM görüntüleri çekilmiştir. Ayrıca, özellikleri belirlenen hammaddelerin ısıl bozunma davranışlarının ve piroliz kinetiklerinin incelenmesi amacıyla piroliz işlemi termogravimetrik analiz yöntemi kullanılarak 20°C başlangıç sıcaklığından 1000°C'ye kadar dört farklı ısıtma hızında (5, 10, 15 ve 20°C/dk) ve 20 ml/dk azot akışı altında gerçekleştirilmiştir. TGA eğrilerinden yararlanarak üç hammadde için de bozunma sıcaklık aralıkları belirlenmiş ve kinetik parametreler farklı kinetik modeller kullanılarak hesaplanmıştır. Ayrıca, piroliz işlemi boyunca açığa çıkan gazların analizi TGA cihazının Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) ve Kütle Spektroskopisi (MS) cihazlarıyla birlikte çalıştırılmasıyla gerçekleştirilmiştir.

Bu bölümde sırasıyla hammaddelerin özellikleri, TGA'da gerçekleştirilen ısıl bozundurma işlemi, piroliz kinetik modelleri ve TGA-FTIR-MS çalışmaları verilecektir.

### 12.1. Hammaddelerin Özellikleri

Hammadde olarak seçilen tütün tarla atığı ve çay atığı açık havada kurutulmuş, öğütülmüş ve yedi farklı parçacık boyutu elde etmek üzere elenmiştir. Ortalama parçacık boyutu tütün tarla atığı için 0,75 mm, çay atığı için ise 1,12 mm olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, tütün tarla atığının yığın yoğunluğu 0,252 g/cm<sup>3</sup>, çay atığının ise 0,207 g/cm<sup>3</sup> olarak hesaplanmıştır. Ardından biyokütle

hammadelerine ön analiz işlemleri uygulanmıştır. Çizelge 12.1 ve 12.2’de tütün tarla atığı ve çay atığının sırasıyla ön ve elementel analiz sonuçları verilmiştir.

**Çizelge 12.1.** Biyokütle hammaddelerinin ön analiz sonuçları ve bileşenleri, ağırlıkça (%)

<b>Analiz</b>	<b>Tütün Tarla Atığı</b>	<b>Çay Atığı</b>
<b>Nem</b>	7,12	8,38
<b>Kül</b>	10,22	3,05
<b>Uçucu Madde</b>	71,36	70,15
<b>Sabit Karbon</b>	11,3	18,42
<b>Hemiselüloz</b>	51,08	42,26
<b>Ekstraktif</b>	14,40	3,7
<b>Selüloz</b>	4,48	11,08
<b>Lignin</b>	19,82	39,91
<b>Holoselüloz</b>	55,56	53,34

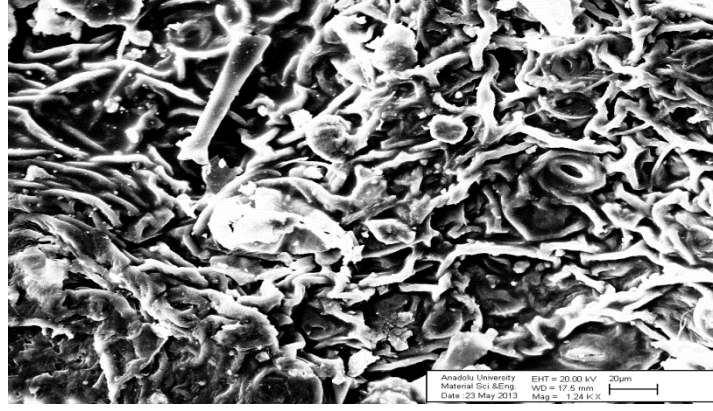
**Çizelge 12.2.** Hammaddelerinin elementel analiz sonuçları

	<b>Bileşen (%)</b>					<b>Isıl Değer* (MJ/kg)</b>
	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>S</b>	
<b>Hammadde</b>						
<b>Tütün Tarla Atığı</b>	40,43	5,78	1,94	51,44	0,41	12,77
<b>Çay Atığı</b>	47,87	6,48	3,26	42,38	0,01	17,86
<b>Polikarbonat</b>	75,07	5,58	0,07	19,28	0	29,96

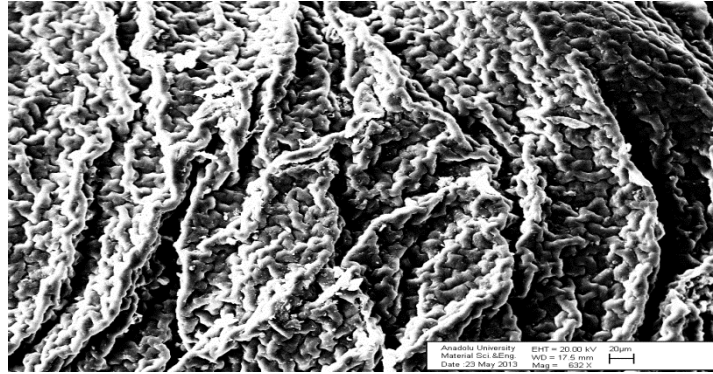
\*  $338,2C + 1442,8\left(H - \frac{O}{8}\right) + 94,2S$  eşitliğine göre belirlenmiştir.

## 12.2. Hammaddenin SEM Görüntüleri

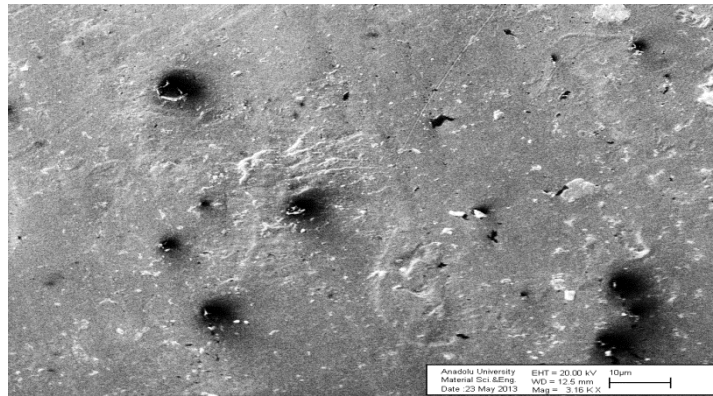
Tütün tarla atığı, çay atığı ve polikarbonat hammaddelerinin SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 12.1, 12.2 ve 12.3’de verilmiştir.



Şekil 12.1. Tütün tarla atığının SEM görüntüsü



Şekil 12.2. Çay atığının SEM görüntüsü



Şekil 12.3. Polikarbonat’ın SEM görüntüsü

### 12.3. Hammaddelerin TGA'da Isıl Bozundurulması

Literatür, biyokütle pirolizi için bir dizi çeşitli bozunma davranış yolları içerir ama kabul edilen genel görüş biyokütle pirolizinin üç aşamada gerçekleştiğidir. Bu aşamalar:

1. Serbest suyun uzaklaşması
2. Kararlı olmayan bileşiklerin bozunması
3. Artan sıcaklıkla beraber ısıya dayanıklı bileşenlerin yapıdan uzaklaşmasıdır.

Lignoselülozik yapıdaki biyokütle kaynaklarının temel bileşenleri selüloz, hemiselüloz ve lignindir. Hemiselüloz, selüloz ve lignin farklı sıcaklık aralıklarında aktif bozunma gösterirler. Bitkisel yapının ısıya en hassas bileşeni hemiselülozdur. Lignin, selüloz ve hemiselüloza göre karmaşık bir yapıya sahip olduğu için daha yüksek sıcaklıklarda bozunmaya uğramaktadır. Biyokütlelerin yapısındaki farklı hemiselüloz, selüloz ve lignin içeriğinden dolayı termal bozunma eğrileri birbirinden farklılık göstermektedir [23,57].

#### 12.3.1. Tütün tarla atığı

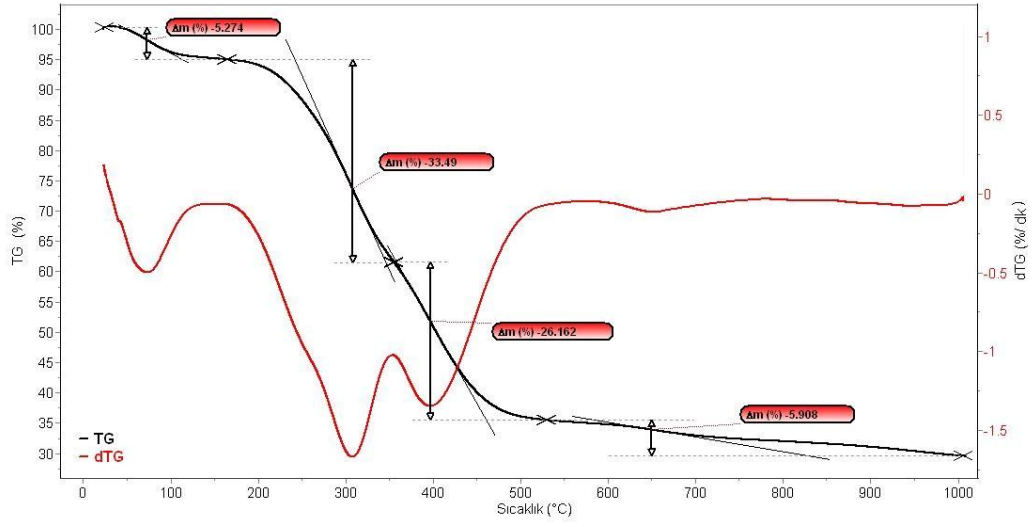
Şekil 12.4, 12.5, 12.6 ve 12.7 sırasıyla tütün tarla atıklarının 5, 10, 15 ve 20 °C/dk ısıtma hızlarındaki TGA ve dTG eğrilerini göstermektedir. Bu eğriler göz önüne alındığında, termal bozunma süreci üç aşamada incelenebilir: nemin uzaklaşması, aktif piroliz ve pasif piroliz. Birinci bölgede ağırlık kaybı, yaklaşık olarak 100°C civarında tütünün yapısında bulunan nemin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır ve %4,7-5,7 civarındadır. Bu yüzden dTG eğrisindeki birinci pik nem pikidir. İkinci bölge yani aktif piroliz bölgesi, kütle kaybının en fazla olduğu yerdir ve 165-570°C sıcaklık aralığını kapsamaktadır. Bu bölge, iki ayrı pikten oluşmaktadır. İlk pik, biyokütlenin yapısını oluşturan ana bileşenlerden daha düşük molekül ağırlığına sahip selüloz ve hemiselülozun bozunmasından dolayı oluşmuştur. Aktif piroliz bölgesindeki ikinci pik ise, daha yüksek molekül ağırlığına sahip lignin ve tütünün yapısında bulunan daha karmaşık yapıların



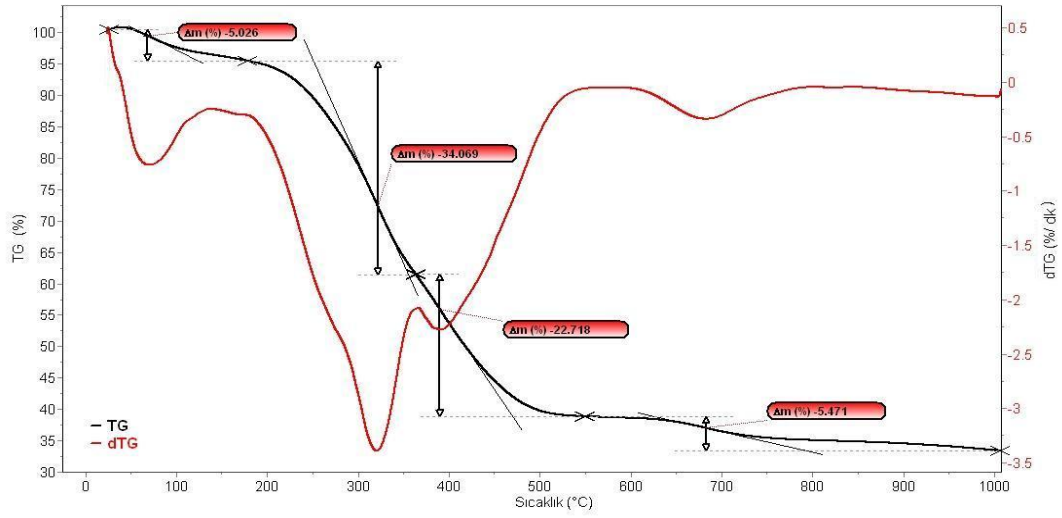
bozunmasından kaynaklanmaktadır. Üçüncü yani pasif piroliz bölgesindeki kütle kaybının nedeni sadece bozunmaya aktif piroliz bölgesinde başlayıp bozunma hızının yavaş olmasından dolayı pasif piroliz bölgesinde de bozunmaya devam eden lignin değil tütün tarla atıklarının yapısında bulunan oksalat, karbonat, potasyum, magnezyum ve özellikle kalsiyum tuzlarının bozunmasındandır. Tütünün yapısında bulunan inorganik maddelerin tespiti için kül analizi yapılmıştır ve Çizelge 12.3 tütün tarla atıklarının yapısında bulunan inorganik maddeleri göstermektedir [25,27,48,58,59].

**Çizelge 12.3.** Tütün tarla atıklarının kül analiz sonuçları

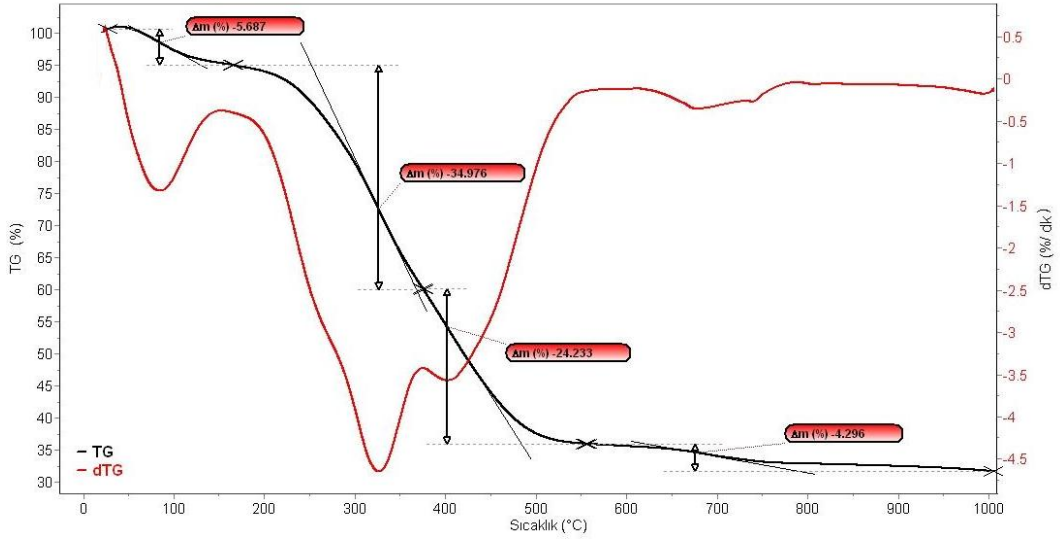
<b>Bileşen</b>	<b>Ağırlık (%)</b>
Al	2,86
Ca	37,7
Fe	1,18
K	26,7
Mg	5,67
Mn	0,09
Na	0,94
P	7,88
Zn	0,05
Si	6,83
Ti	0,11
Cl	2,67



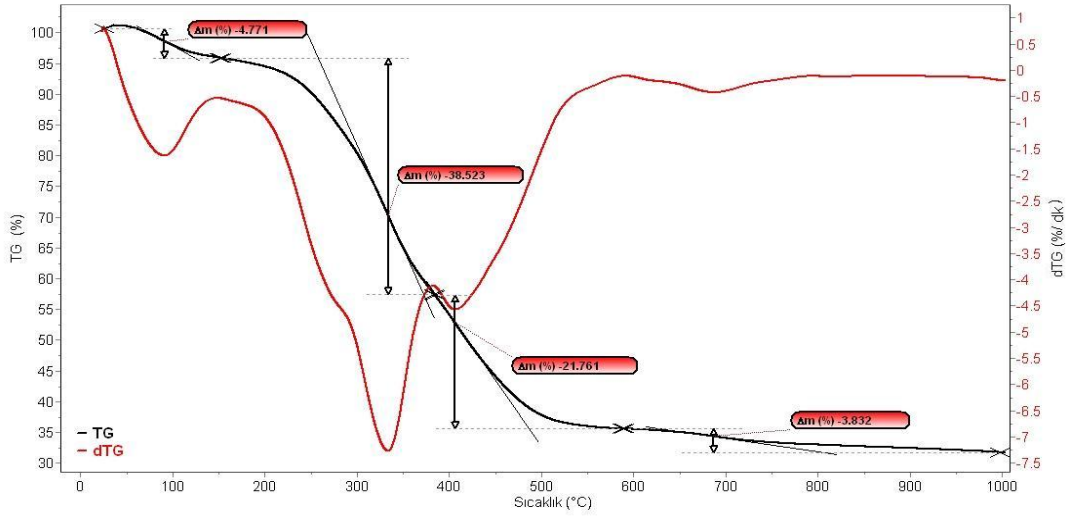
Şekil 12.4. Tütün tarla atığının 5 °C/dk ısıtma hızındaki TG eğrisi



Şekil 12.5. Tütün tarla atığının 10 °C/dk ısıtma hızındaki TG eğrisi

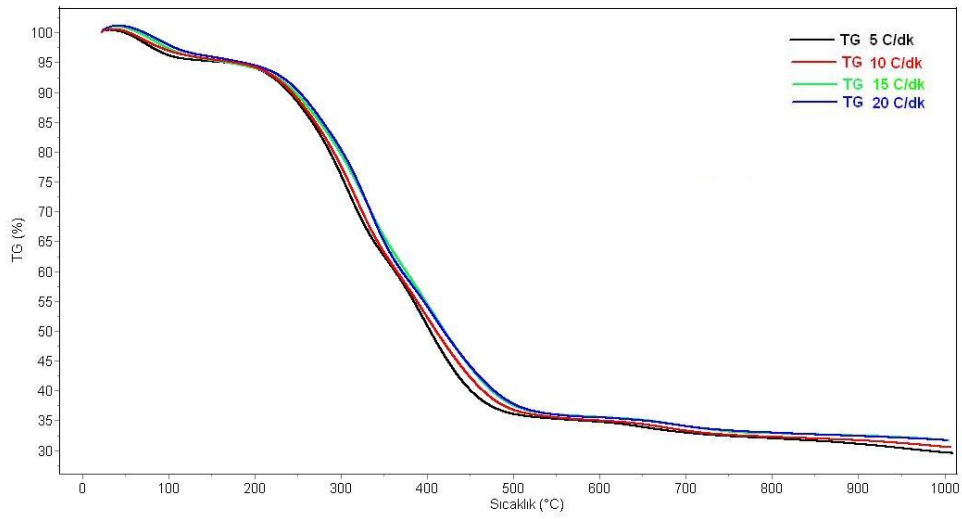


Şekil 12.6. Tütün tarla atığının 15 °C/dk ısıtma hızındaki TG eğrisi

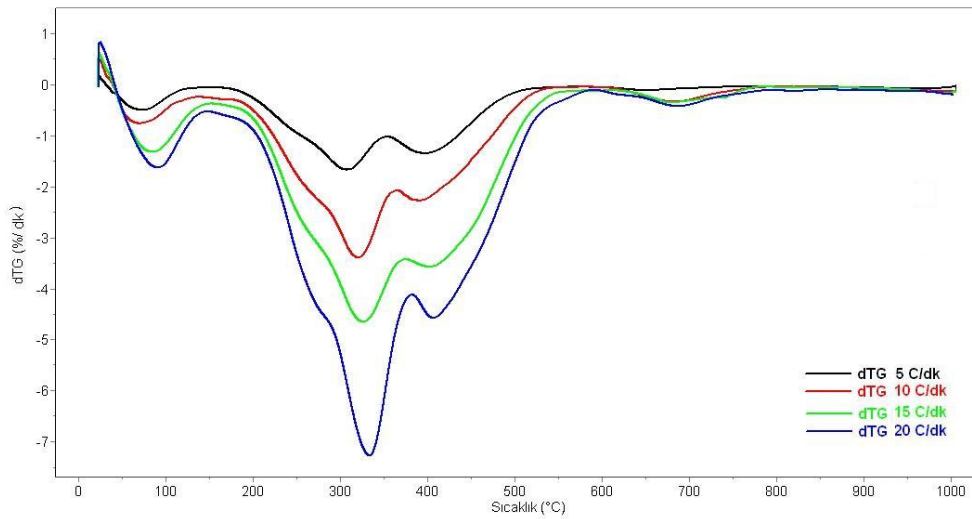


Şekil 12.7. Tütün tarla atığının 20 °C/dk ısıtma hızındaki TG eğrisi

Şekil 12.8 ve 12.9 sırasıyla tütün tarla atıklarının farklı ısıtma hızlarındaki TG ve dTG eğrilerini göstermektedir. Isıtma hızının artmasıyla birlikte hem TG eğrisi hem de maksimum pik sıcaklığı ( $T_m$ ) yüksek sıcaklıklara doğru kaymıştır.  $T_m$  5, 10, 15 ve 20 °C/dk ısıtma hızları için sırasıyla 307,43, 320,65, 325,99 ve 333,31°C'dir. Bunun nedeni, ısıtma hızının artmasıyla birlikte bozunma sıcaklığına daha kısa sürede ulaşılması ve termal bozunma sürecindeki gecikmedir [60].



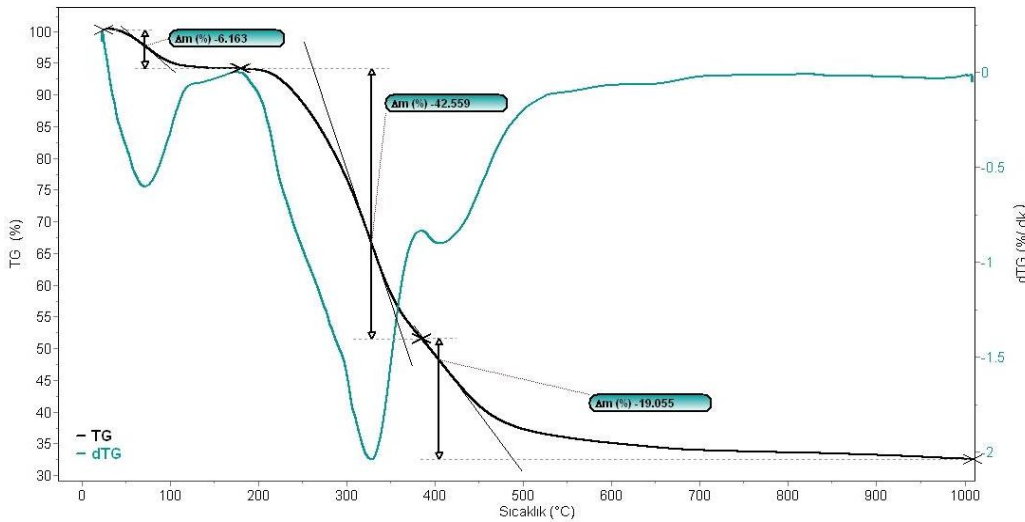
Şekil 12.8. Tütün tarla atığının farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrisi



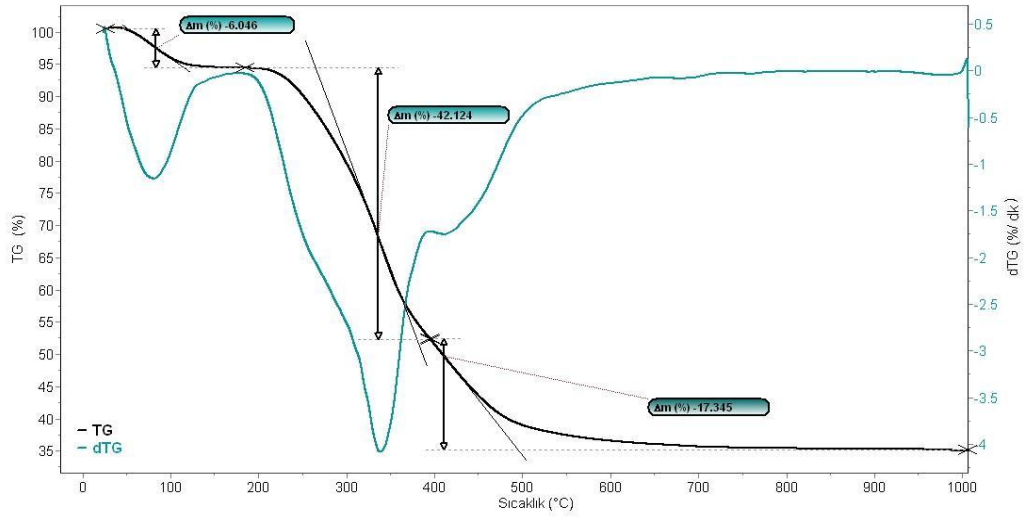
Şekil 12.9. Tütün tarla atığının farklı ısıtma hızlarındaki dTG eğrisi

### 12.3.2. Çay atığı

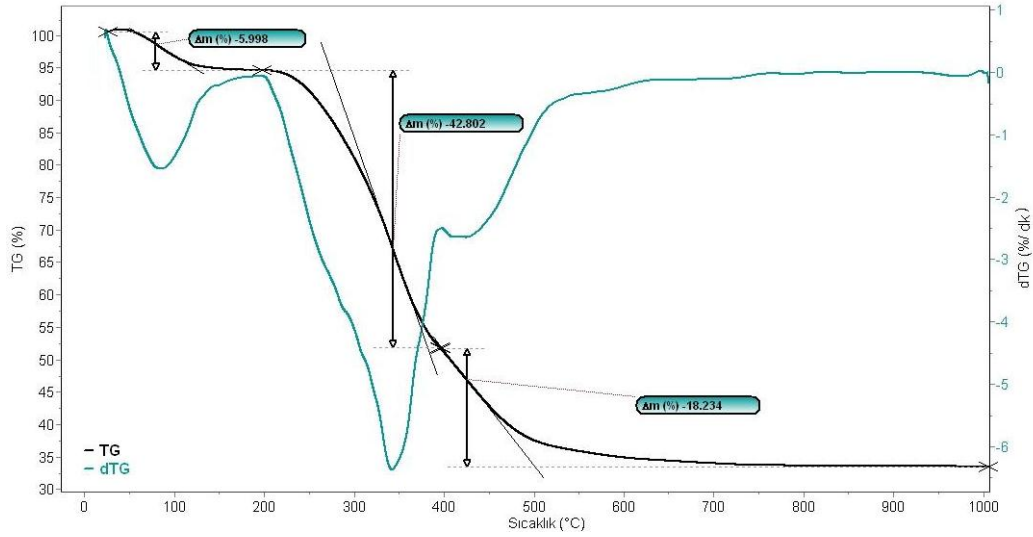
Şekil 12.10, 12.11, 12.12 ve 12.13 sırasıyla çay atıklarının 5, 10, 15 ve 20 °C/dk ısıtma hızlarındaki TG ve dTG eğrilerini göstermektedir. Bu eğriler göz önüne alındığında, tütün tarla atığında olduğu gibi çay atığında da termal bozunma süreci üç aşamada incelenebilir: nemin uzaklaşması, aktif piroliz ve pasif piroliz. Birinci bölgede kütle kaybı, yaklaşık olarak 100°C civarında gözlemlenmiştir ve bunun nedeni çay atığının yapısında bulunan nemin uzaklaşmasıdır ve yaklaşık olarak %6 civarındadır. Bu yüzden dTG eğrisindeki birinci pik nem pikidir. Aktif piroliz bölgesi, kütle kaybının en fazla olduğu yerdir ve yaklaşık olarak kütle kaybı %42-45 civarındadır. Bu pik, çay atığının yapısında bulunan daha düşük molekül ağırlığına sahip selüloz ve hemiselülozun bozunmasından dolayı oluşmuştur. Kütle kaybının yaşandığı üçüncü bölge ısıtma hızlarına bağlı olarak 385°C'den başlayıp 550°C'ye kadar devam etmektedir. Bu bölgede kütle kaybı hızı yavaştır ve ligninin bozunmasından kaynaklanmaktadır. 550°C'den sonra kütle kaybı neredeyse sabitlenmektedir. Bunun nedeni, yapıda herhangi bir bileşiğin kalmayıp, geriye sadece kül ve katı ürünün kalmış olmasıdır.



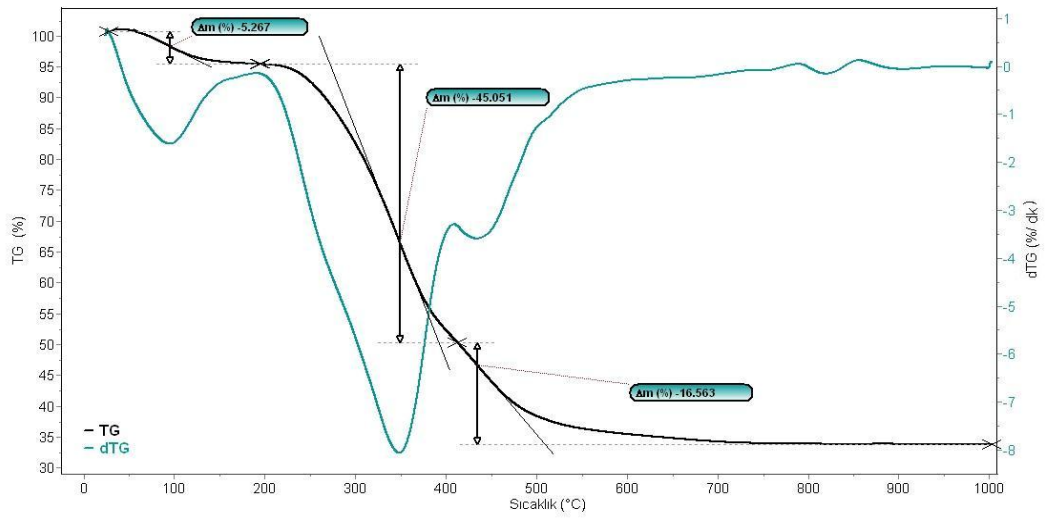
Şekil 12.10. Çay atığının 5°C/dk ısıtma hızındaki TG eğrisi



Şekil 12.11. Çay atığının 10°C/dk ısıtma hızındaki TG eğrisi

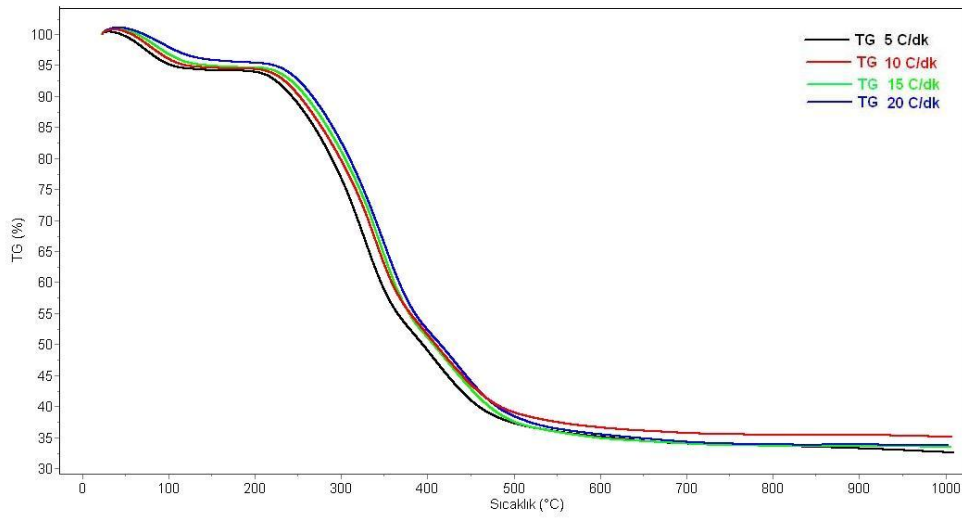


Şekil 12.12. Çay atığının 15°C/dk ısıtma hızındaki TG eğrisi

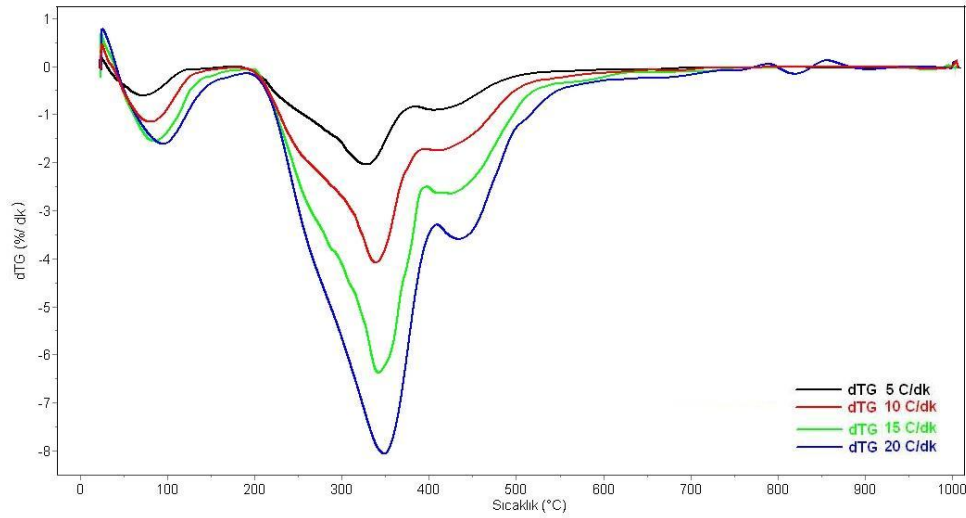


Şekil 12.13. Çay atığının 20°C/dk ısıtma hızındaki TG eğrisi

Şekil 12.14 ve 12.15 sırasıyla çay atıklarının farklı ısıtma hızlarındaki TG ve dTG eğrilerini göstermektedir. Tütün tarla atığında olduğu gibi, ısıtma hızının artmasıyla birlikte hem TG eğrisi hem de maksimum pik sıcaklığı ( $T_m$ ) yüksek sıcaklıklara doğru kaymıştır.  $T_m$  5, 10, 15 ve 20 °C/dk ısıtma hızları için sırasıyla 328,08, 337,9, 342,32 ve 348,10 °C'dir. Bunun nedeni, ısıtma hızının artmasıyla birlikte bozunma sıcaklığına daha kısa sürede ulaşılması ve termal bozunma sürecindeki gecikmedir [60].



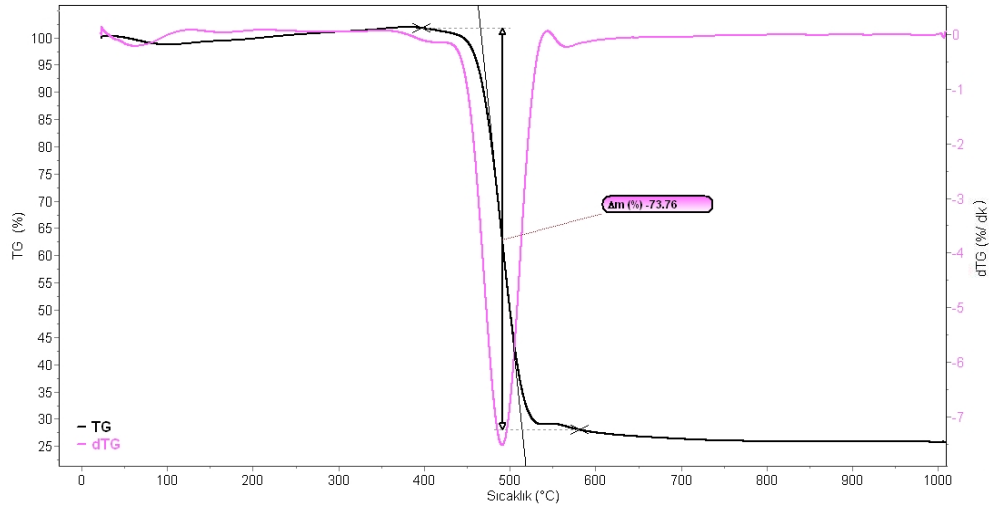
Şekil 12.14. Çay atığının farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrileri



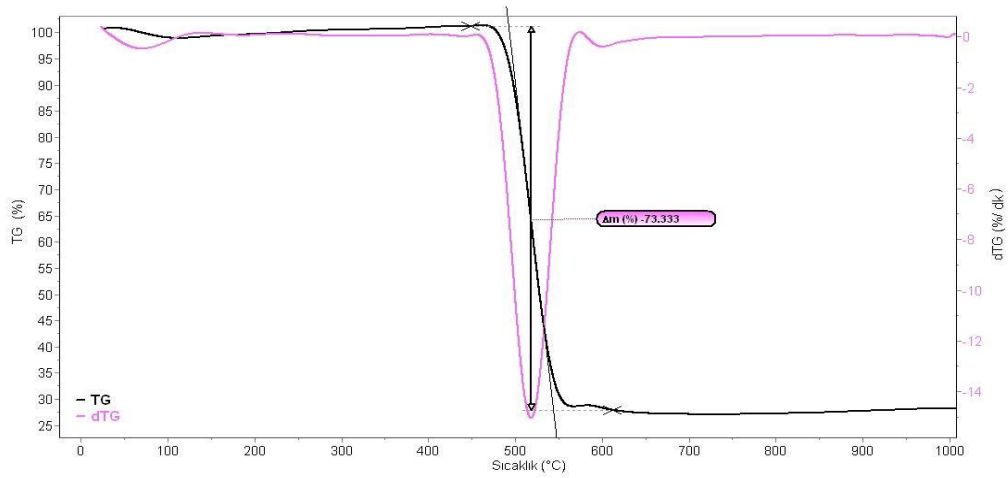
Şekil 12.15. Çay atığının farklı ısıtma hızlarındaki dTG eğrileri

### 12.3.3. Polikarbonat

Şekil 12.6-9 sırasıyla polikarbonatın 5, 10, 15 ve 20 °C/dk ısıtma hızlarındaki TG ve dTG eğrilerini göstermektedir. Bu eğriler incelendiğinde polikarbonat, tütün tarla atığı ve çay atığından farklı olarak tek aşamada bozunmuştur. Dört farklı ısıtma hızı için de benzer TG ve dTG eğrileri elde edilmiştir. İlk kütle kaybı polikarbonatın yapısında bulunan nemden dolayıdır. Termal bozunmanın gerçekleştiği sıcaklık 445-585°C sıcaklıkları arasındadır ve kütle kaybı yaklaşık olarak %74 civarındadır. 585°C'dan sonra neredeyse kütle kaybı görülmemiştir.

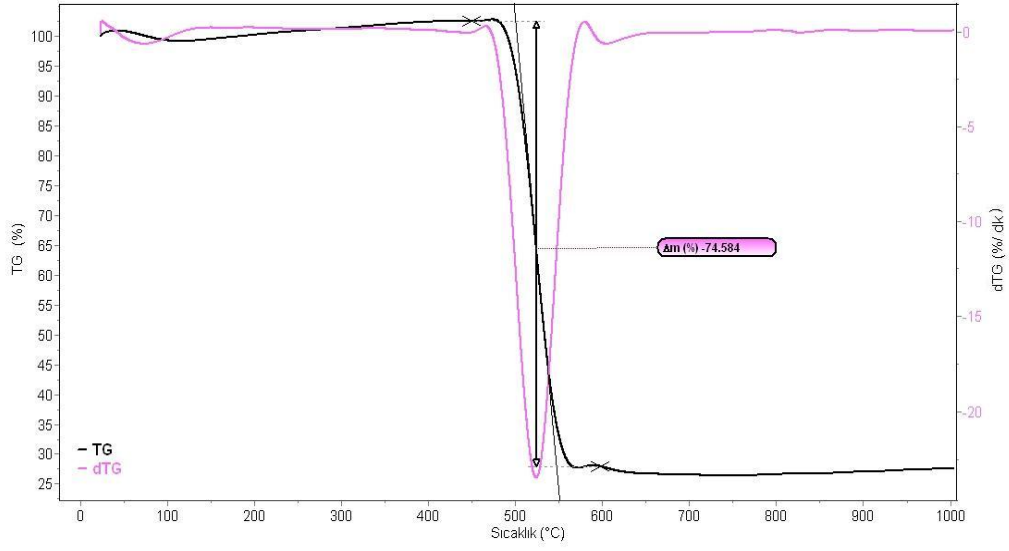


Şekil 12.16. Polikarbonatın 5°C/dk ısıtma hızındaki TG eğrisi

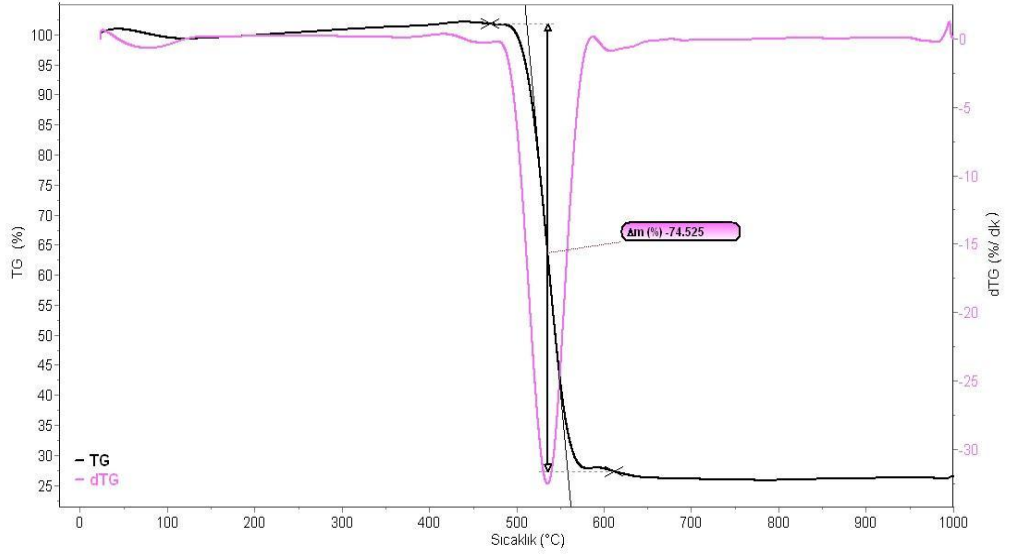


Şekil 12.17. Polikarbonatın 10°C/dk ısıtma hızındaki TG eğrisi



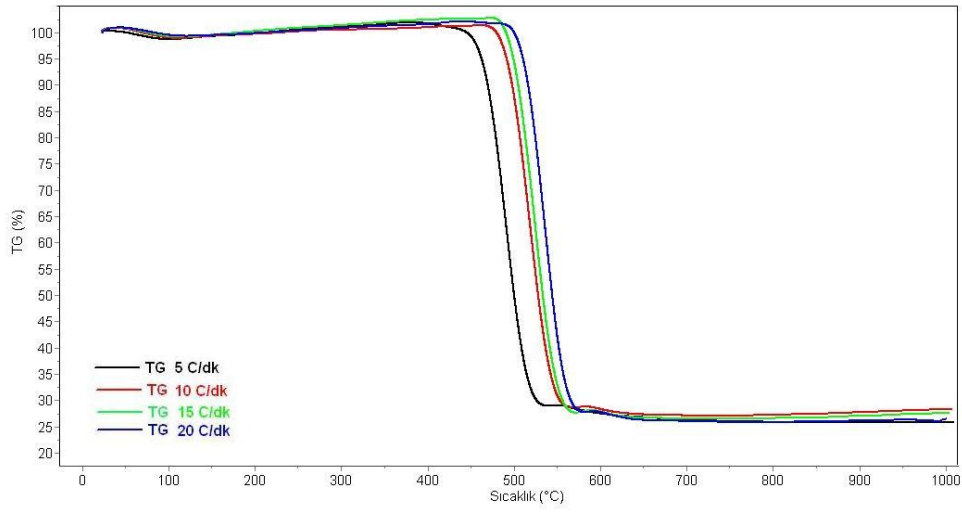


Şekil 12.18. Polikarbonatın 15°C/dk ısıtma hızındaki TG eğrisi

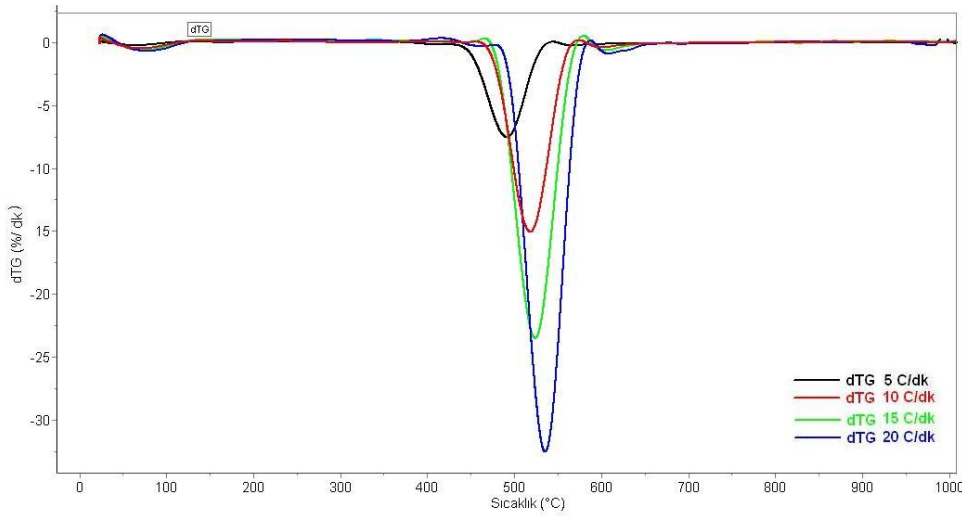


Şekil 12.19. Polikarbonatın 20°C/dk ısıtma hızındaki TG eğrisi

Şekil 12.20 ve 12.21 sırasıyla polikarbonatın farklı ısıtma hızlarındaki TG ve dTG eğrilerini göstermektedir. Tütün tarla atığı ve çay atığının olduğu gibi, ısıtma hızının artmasıyla birlikte hem TG eğrisi hem de maksimum pik sıcaklığı ( $T_m$ ) yüksek sıcaklıklara doğru kaymıştır.  $T_m$  5, 10, 15 ve 20 °C/dk ısıtma hızları için sırasıyla 492,58, 519,61, 523,92 ve 537,41 °C'dir.



Şekil 12.20. Polikarbonatın farklı ısıtma hızlarındaki TG eğrileri



Şekil 12.21. Polikarbonatın farklı ısıtma hızlarındaki dTG eğrileri

## 12.4. Kinetik Analiz

TG ve dTG eğrilerinden faydalanarak üç hammadde için de tepkime mertebesi, aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü Coats-Redfern kinetik modeli kullanılarak belirlenmiştir. Ayrıca, aktivasyon enerjisi Kissinger, Flynn-Wall-Ozawa, Kissinger-Akahira-Sunose ve Friedman modelleri kullanılarak hesaplanmıştır.

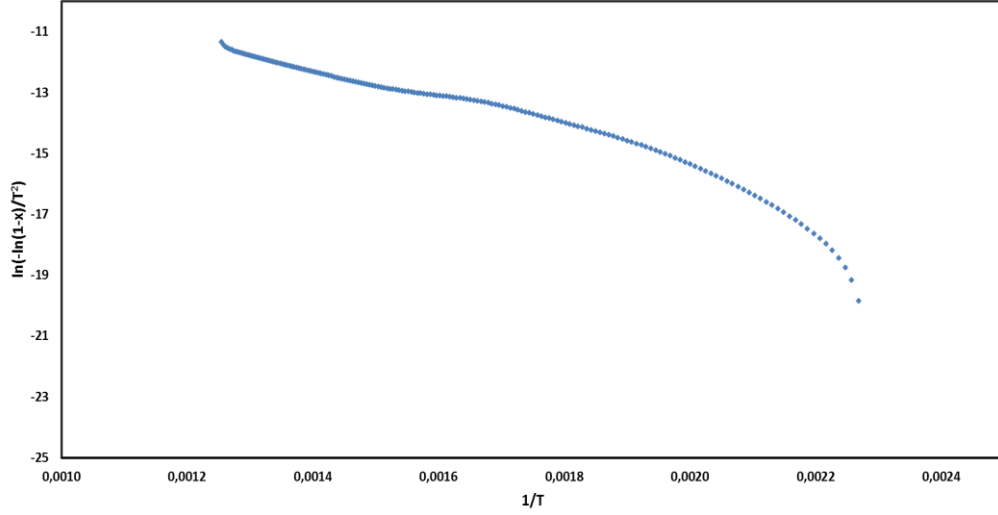
### 12.4.1. Tütün tarla atığı

#### a) Coats-Redfern kinetik modeli

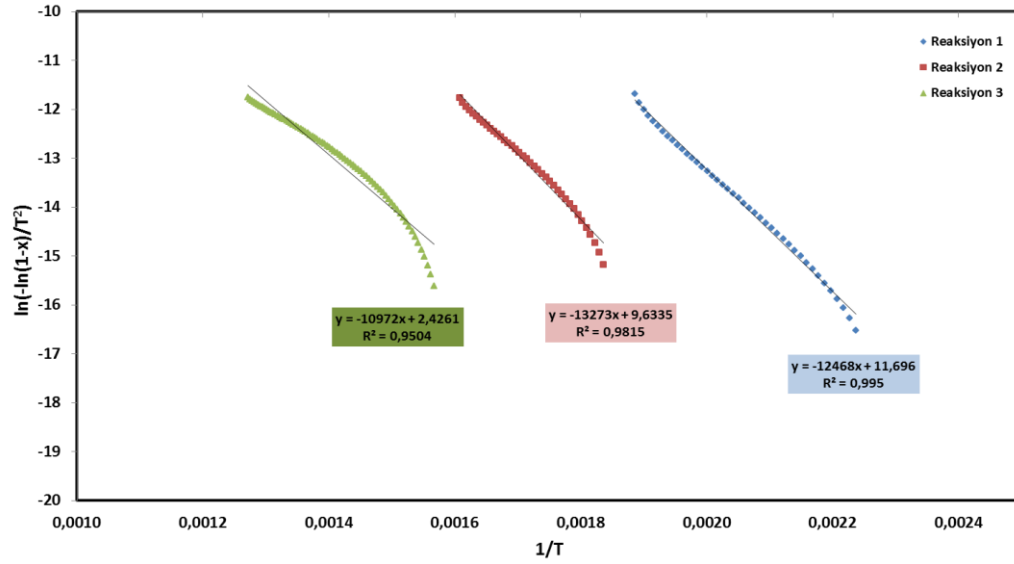
Tütün tarla atığı için, ilk olarak Coats-Redfern modeli tepkime mertebesinin 1 olduğu varsayımı kabulü yapılarak incelenmiştir. Denklem (4.14)'deki  $1/T$ 'ye karşılık  $\ln[-\ln(1-x)/T^2]$  değerleri dört farklı ısıtma hızı için grafiğe geçirilmiştir. Bu bölümde, tütün tarla atığının  $5 \text{ }^\circ\text{C/dk}$  ısıtma hızı için çizilmiş grafikleri verilmiştir. Şekil 12.22' deki eğri incelendiğinde, tütün tarla atığının bozunması işleminin kademeli olarak gerçekleştiği görülmektedir. Bu bozunma eğrisinden faydalanarak ve tepkime mertebesinin 1 olduğu varsayımına dayanarak piroliz sürecinin üç tepkimeden oluştuğu saptanmıştır. Bu eğri, mertebesi 1. dereceden tepkimeleri elde edebilmek amacıyla lineer doğrular elde edilebilecek şekilde bölünmüştür (Şekil 12.23). Aynı durum, 10, 15 ve  $20 \text{ }^\circ\text{C/dk}$  ısıtma hızlarında da geçerlidir ve grafikler Ek-1'de verilmiştir. Daha sonra, bu üç tepkime için aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü dört farklı ısıtma hızı için belirlenmiştir ve sonuçlar Çizelge 12.4'de gösterilmiştir.

Tütün tarla atığının bozunma sürecinin üç tepkimeden oluştuğunun saptanmasından sonra Coats-Redfern modeli bu tepkimelerin mertebesinin birinci dereceden olduğunu doğrulamak, değilse mertebesini belirlemek amacıyla da kullanılmıştır. Bunun için, farklı  $n$  değerleri kullanılmış ve eşitlik (4.13) ve (4.14)'den yararlanılmıştır.  $1/T$ 'ye karşılık  $Y=\ln[(1-(1-x)^{1-n})/(1-n)T^2]$  ( $n \neq 1$ ) ve  $Y=\ln[-\ln(1-x)/T^2]$  ( $n=1$ ) değerleri üç tepkime için de grafiğe geçirilmiştir. Farklı  $n$  değerleri için elde edilen lineer doğruların korelasyon katsayıları ( $R^2$ )

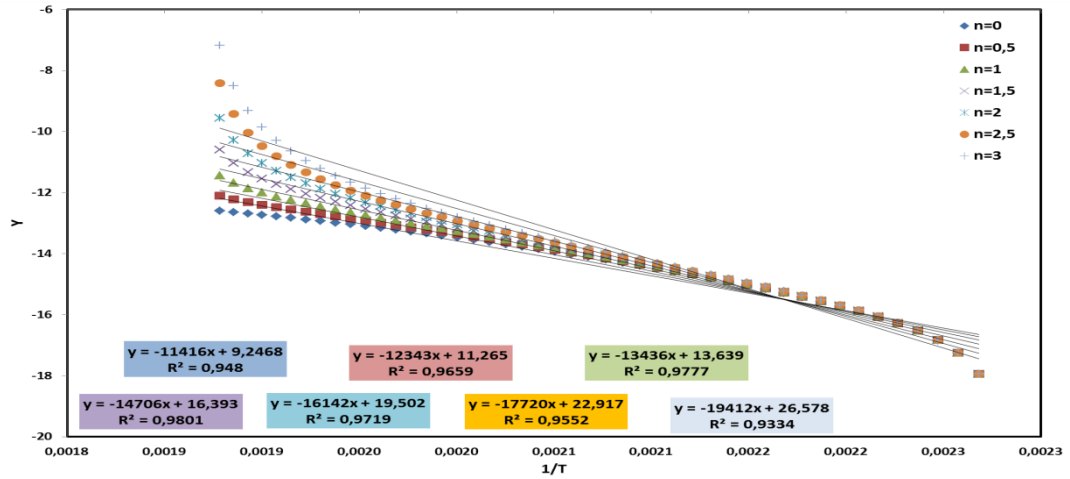
incelenmiştir. En yüksek  $R^2$  değerine karşılık gelen n değeri tepkime mertebesi olarak belirlenmiştir. Şekil 12.24, 12.25 ve 12.26, 5 °C/dk ısıtma hızı için sırasıyla, birinci, ikinci ve üçüncü tepkimelerin grafiklerini göstermektedir. Ayrıca, diğer ısıtma hızları için tepkime dereceleri Çizelge 12.5’de gösterilmiştir.



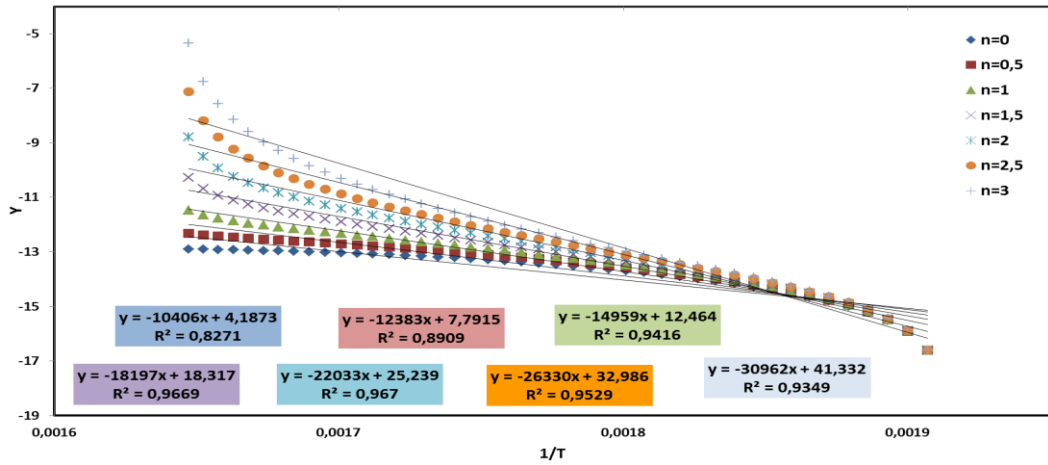
Şekil 12.22. 5 °C/dk ısıtma hızı için  $1/T$ 'ye karşılık  $\ln[-\ln(1-x)/T^2]$  grafiği



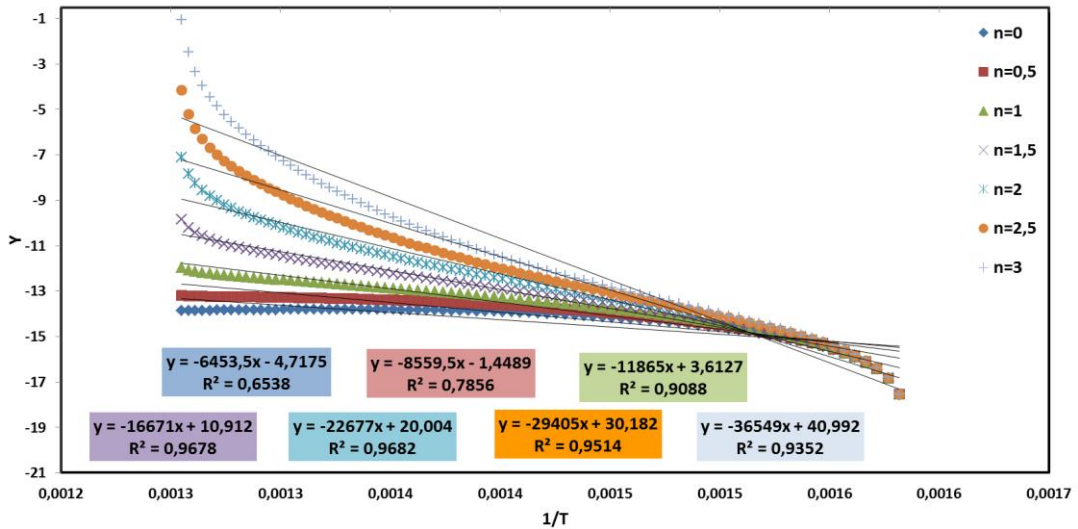
Şekil 12.23. Tütün tarla atığının bozunması sırasında oluşan tepkimeler (5 °C/dk )



Şekil 12.24. Tepkime 1'in farklı n değerleri için 1/T'ye karşılık Y grafiği (5 °C/dk )



Şekil 12.25. Tepkime 2'in farklı n değerleri için 1/T'ye karşılık Y grafiği (5 °C/dk )



Şekil 12.26. Tepkime 3'ün farklı n değerleri için 1/T'ye karşılık Y grafiği (5 °C/dk )

**Çizelge 12.4.** Tütün tarla atığının farklı ısıtma hızlarında hesaplanan kinetik parametreleri (n=1)

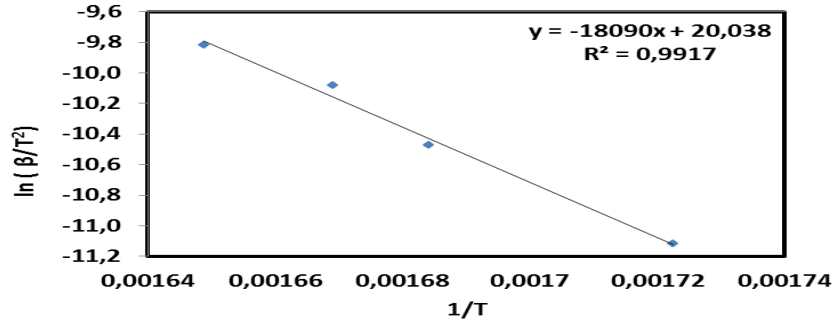
<b>Tepkime</b>	<b>Sıcaklık (°C)</b>	<b>E (kJ/mol)</b>	<b>A (1/dk)</b>
<b>5 °C/dk</b>			
<b>I</b>	165,7-261,3	103,66	$8,30 \cdot 10^9$
<b>II</b>	261,3-355,0	110,35	$1,12 \cdot 10^9$
<b>III</b>	355,0-525,8	91,22	$6,98 \cdot 10^5$
<b>10 °C/dk</b>			
<b>I</b>	180,9-284,3	90,77	$3,23 \cdot 10^8$
<b>II</b>	284,3-365,6	131,21	$9,04 \cdot 10^{10}$
<b>III</b>	365,6-540,9	87,50	$5,67 \cdot 10^5$
<b>15 °C/dk</b>			
<b>I</b>	182,1-284,1	93,67	$9,59 \cdot 10^8$
<b>II</b>	284,1-373,9	119,33	$9,01 \cdot 10^9$
<b>III</b>	373,9-551,1	89,06	$8,81 \cdot 10^5$
<b>20 °C/dk</b>			
<b>I</b>	183,9-285,7	94,95	$1,60 \cdot 10^9$
<b>II</b>	285,7-379,3	123,32	$2,32 \cdot 10^{10}$
<b>III</b>	379,3-570,6	81,33	$2,43 \cdot 10^5$

Çizelge 12.5. Tütün tarla atığının farklı ısıtma hızlarındaki tepkime dereceleri

Tepkime	5 °C/dk	10 °C/dk	15 °C/dk	20 °C/dk
I	1,5	1,5	1,5	1,5
II	2	2	2	2
III	2	1,5	2	2

### b) Kissinger kinetik modeli

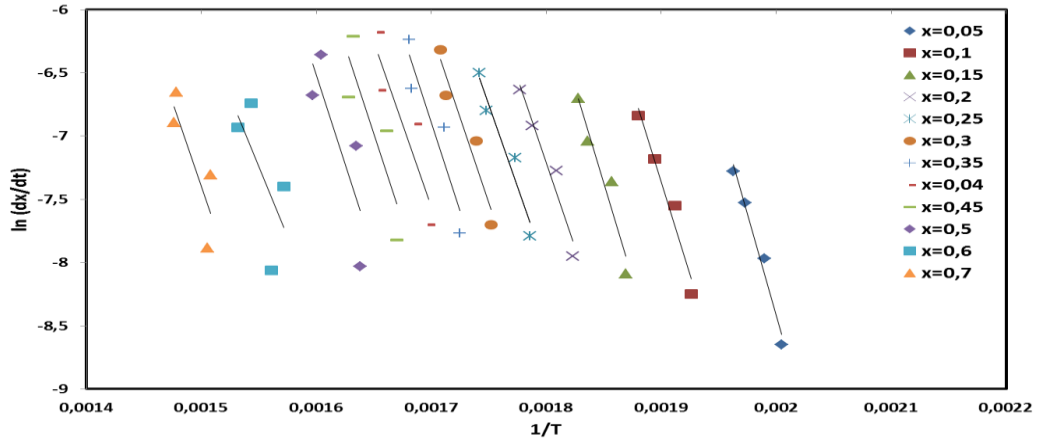
Kissinger modeli ile tütün tarla atığının ısıl olarak bozundurulabilmesi için gerekli olan aktivasyon enerjisi eşitlik (4.17) kullanılarak belirlenmiştir.  $1/T_m$ 'e karşılık  $\ln(\beta/T_m^2)$  değerleri grafiğe geçirilirmiş (Şekil 12.27) ve elde edilen doğrusal grafiği eğiminden yararlanarak aktivasyon enerjisi 150,42 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.



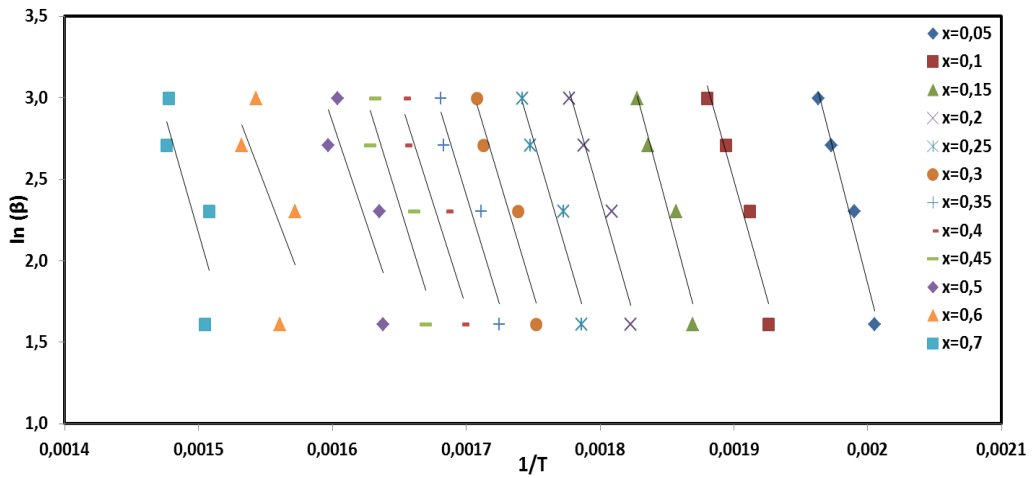
Şekil 12.27. Tütün tarla atığı için Kissinger grafiği

### c) Friedman, FWO ve KAS kinetik modelleri

Şekil 12.28, 12.29 ve 12.30 sırasıyla Friedman, FWO ve KAS kinetik modelleri için aktivasyon enerjisi ile dönüşüm oranları arasındaki ilişkiyi gösteren grafiklerdir. Grafikler incelendiğinde, doğrular 0,1-0,5 dönüşüm aralığında birbirlerine paraleldirler ve bu dönüşüm aralığı için tek bir tepkime mekanizmasının olduğunu göstermektedir. Ancak, tüm dönüşüm aralıkları incelendiğinde, tütün tarla atığının piroliz tepkimesinin birden fazla tepkime mekanizması içerdiği söylenebilir [61]. Şekil 12.28, 12.29 ve 12.30'deki doğrusal grafiklerin eğiminden yararlanarak ortalama aktivasyon enerjileri sırasıyla Friedman, FWO ve KAS kinetik modelleri için 230.76, 216.97 ve 218.56 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

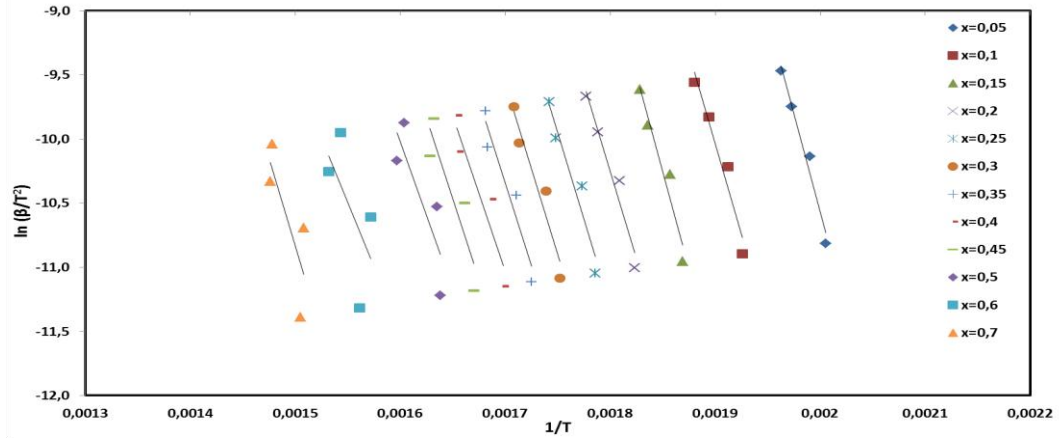


Şekil 12.28. Tütün tarla atığı için Friedman grafiği



Şekil 12.29. Tütün tarla atığı için FWO grafiği



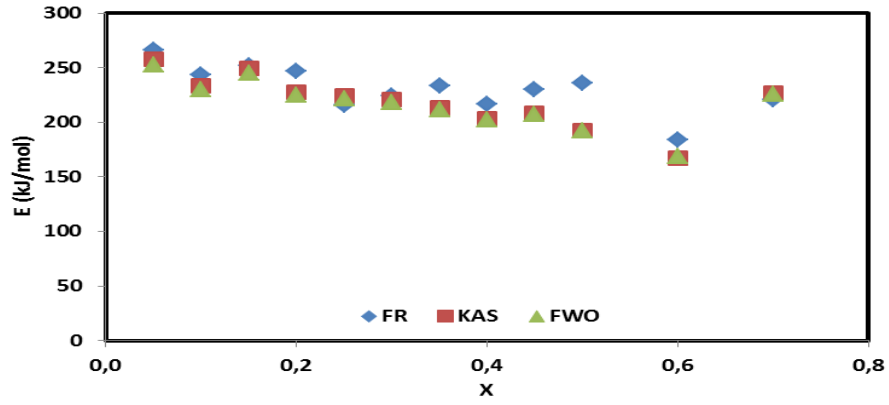


Şekil 12.30. Tütün tarla atığı için KAS grafiği

FR, KAS ve FWO modelleri için dönüşüm kesrine bağlı aktivasyon enerjisi değerleri Çizelge 12.6'da ve Şekil 12.31'de gösterilmiştir.

Çizelge 12.6. Dönüşüm kesrine karşılık E değerleri

	FR	KAS	FWO
x	Aktivasyon enerjisi (kJ/mol)		
0,05	265,87	257,81	253,03
0,1	243,76	233,42	230,18
0,15	251,72	249,26	245,49
0,2	247,23	227,35	224,90
0,25	215,86	223,87	221,77
0,3	224,14	220,44	218,69
0,35	233,32	212,91	211,68
0,4	216,74	203,14	202,55
0,45	230,47	208,11	207,42
0,5	235,71	192,30	192,57
0,6	183,91	167,19	169,12
0,7	220,45	226,88	226,26

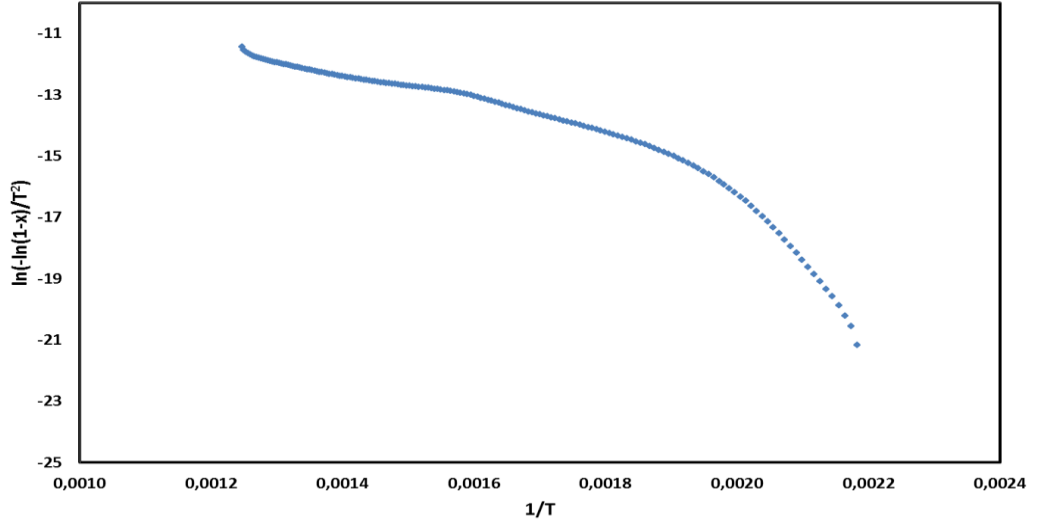


Şekil 12.31. Dönüşüm kesrine karşılık E değerleri

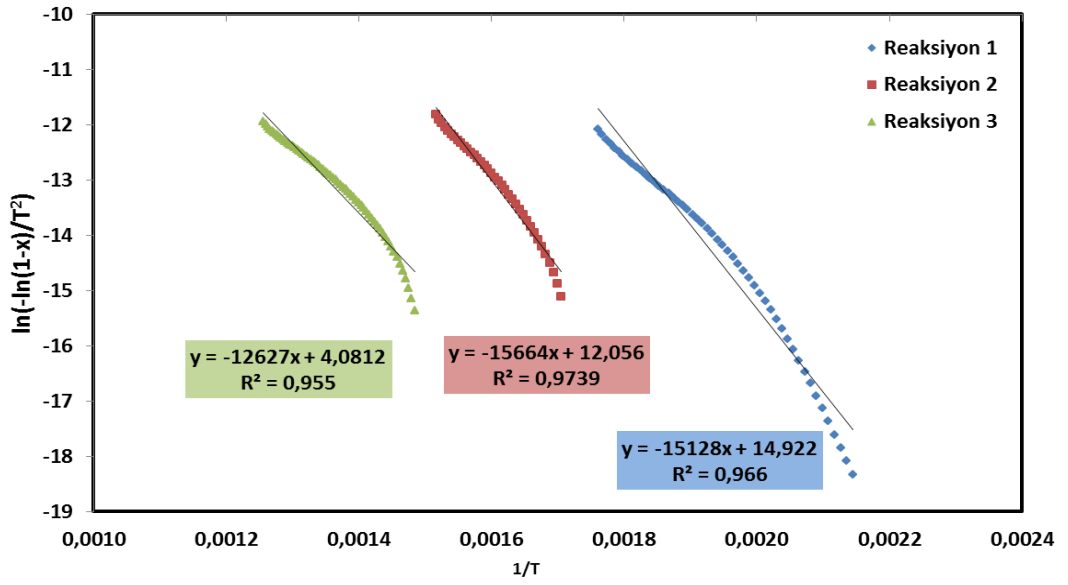
## 12.4.2. Çay atığı

### a) Coats-Redfern kinetik modeli

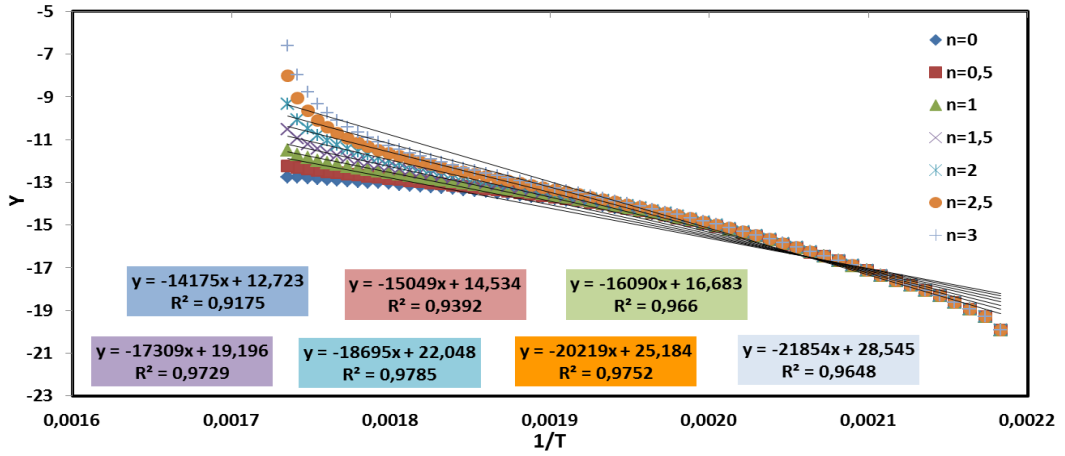
Çay atığı için, tepkime mertebesinin 1 olduğu varsayımı kabulü yapılmış ve denklem (4.14)'deki  $1/T$ 'ye karşılık  $\ln[-\ln(1-x)/T^2]$  değerleri dört farklı ısıtma hızı için grafiğe geçirilmiştir. Bu bölümde, çay atığının  $10\text{ }^\circ\text{C/dk}$  ısıtma hızı için çizilmiş grafikleri verilmiştir. Şekil 12.32 incelendiğinde, çay atığının termal bozunma işleminin tütün tarla atığında olduğu gibi üç tepkimeden oluştuğu görülmektedir. Şekil 12.32'deki eğriden yararlanarak, mertebesi 1. dereceden tepkimeleri gösteren lineer doğrular elde edilmiştir (Şekil 12.33). Aynı durum, 5, 15 ve  $20\text{ }^\circ\text{C/dk}$  ısıtma hızlarında da geçerlidir ve grafikler Ek-2'de verilmiştir. Daha sonra, çay atığının ısıl bozunmasından dolayı oluşan üç tepkimenin mertebesini belirlemek amacıyla farklı n değerleri kullanılmış ve eşitlik (4.13) ve (4.14)'den yararlanılmıştır.  $1/T$ 'ye karşılık  $Y=\ln[(1-(1-x)^{1-n})/(1-n)T^2]$  ( $n \neq 1$ ) ve  $Y=\ln[-\ln(1-x)/T^2]$  ( $n=1$ ) değerleri üç tepkime için de grafiğe geçirilmiştir. En yüksek  $R^2$  değerine karşılık gelen n değeri tepkime mertebesi olarak belirlenmiştir. Şekil 12.34, 12.35 ve 12.36,  $10\text{ }^\circ\text{C/dk}$  ısıtma hızı için sırasıyla, birinci, ikinci ve üçüncü tepkimelerin grafiklerini göstermektedir. Dört farklı ısıtma hızı için bu üç tepkimenin aktivasyon enerjisi, frekans faktörü Çizelge 12.7'de tepkime dereceleri ise Çizelge 12.8'de gösterilmiştir.



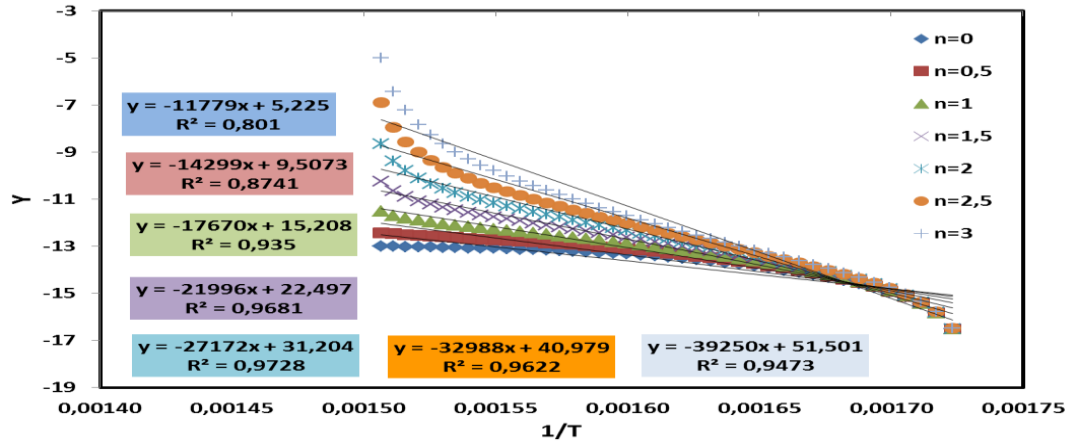
Şekil 12.32. Çay atığı için 10 °C/dk ısıtma hızında  $1/T$ 'ye karşılık  $\ln[-\ln(1-x)/T^2]$  grafiği



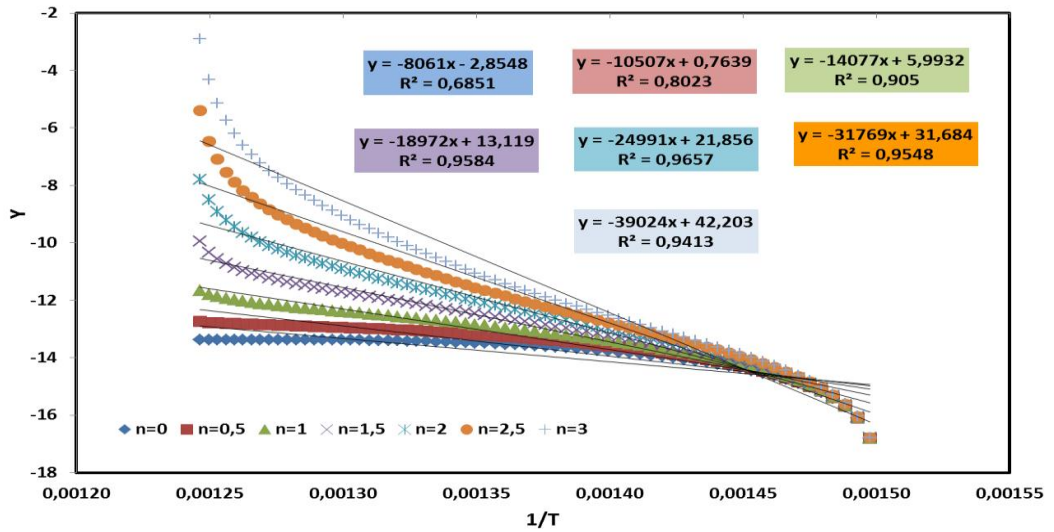
Şekil 12.33. Çay atığının bozunması sırasında oluşan tepkimeler (10 °C/dk )



Şekil 12.34. Tepkime 1'in farklı n değerleri için 1/T'ye karşılık Y grafiği (10 °C/dk)



Şekil 12.35. Tepkime 2'in farklı n değerleri için 1/T'ye karşılık Y grafiği (10 °C/dk)



Şekil 12.36. Tepkime 3'ün farklı n değerleri için 1/T'ye karşılık Y grafiği (10 °C/dk)

Çizelge 12.7. Çay atığı için farklı ısıtma hızlarında hesaplanan kinetik parametreler (n=1)

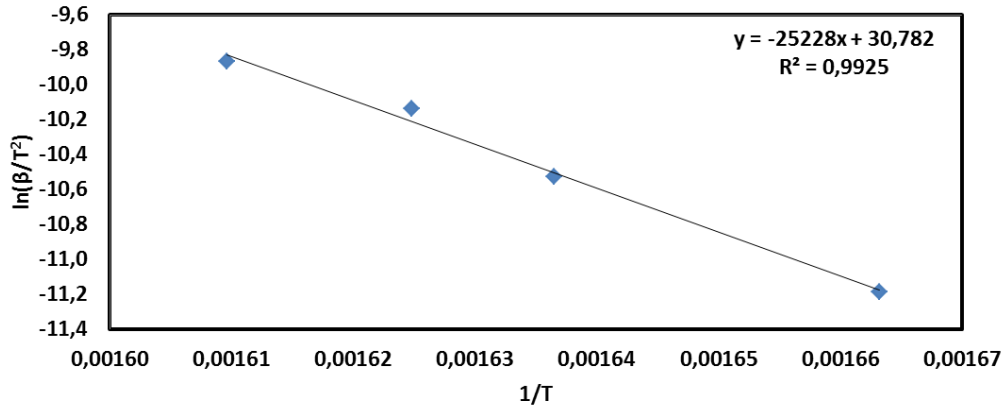
Tepkime	Sıcaklık (°C)	E (kJ/mol)	A (1/dk)
<b>5 °C/dk</b>			
I	175,5-295,5	128,67	$7,72*10^{11}$
II	295,5-385,1	117,32	$1,66*10^9$
III	385,1-525,4	95,35	$1,01*10^6$
<b>10 °C/dk</b>			
I	182,92-305,11	125,77	$4,98*10^{11}$
II	305,11-392,58	130.,23	$2,92*10^{10}$
III	392,58-531,15	104,98	$8,28*10^6$
<b>15 °C/dk</b>			
I	196,5-319,2	118,5	$2,49*10^{10}$
II	319,2-394,7	156,4	$1,86*10^{12}$
III	394,7-545,2	101,1	$1,79*10^6$
<b>20 °C/dk</b>			
I	199,3-329,6	110,43	$1,09*10^{10}$
II	329,6-405,1	150,56	$3,80*10^{11}$
III	405,1-551,3	102,13	$1,72*10^6$

Çizelge 12.8. Çay atığının farklı ısıtma hızlarındaki tepkime dereceleri

Tepkime	5 °C/dk	10 °C/dk	15 °C/dk	20 °C/dk
I	1,5	1,5	1,5	1,5
II	2	2	2	2
III	2	1,5	2	2

### b) Kissinger kinetik modeli

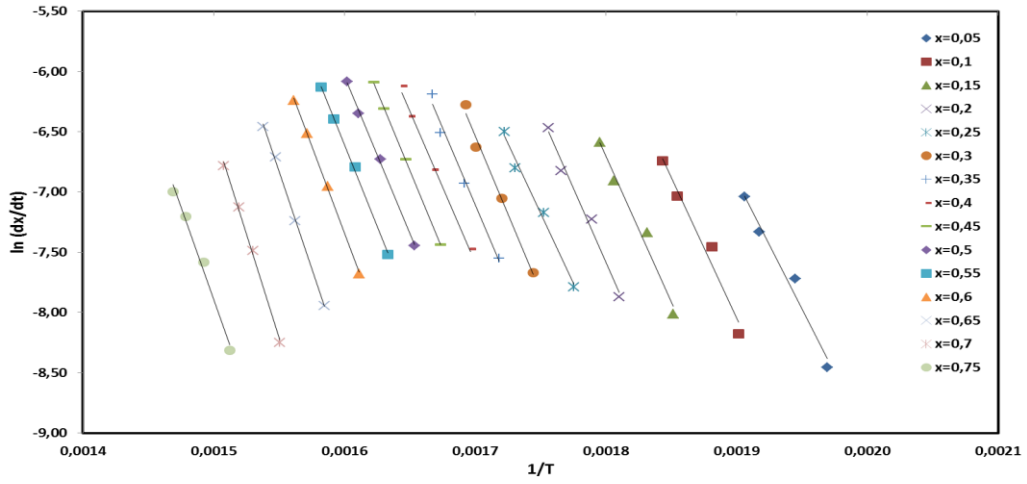
Kissinger modeli için yazılan (4.17) eşitliği kullanılarak  $1/T_m$ 'e karşılık  $\ln(\beta/T_m^2)$  değerleri grafiğe geçirilmiş (Şekil 12.37) ve elde edilen doğrusal grafiğinin eğiminden yararlanarak aktivasyon enerjisi 209,75 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.



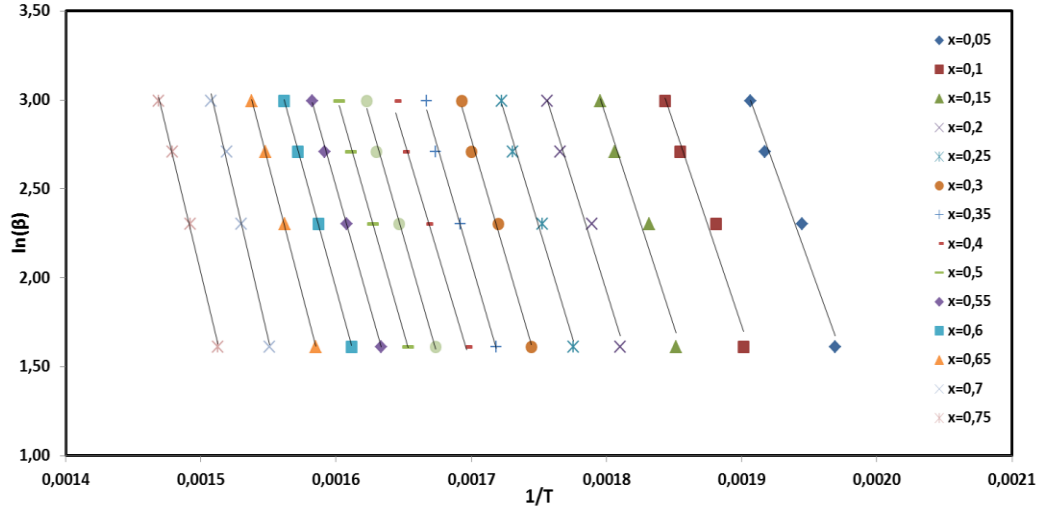
Şekil 12.37.Çay atığı için Kissinger grafiği

### c) Friedman, FWO ve KAS kinetik modelleri

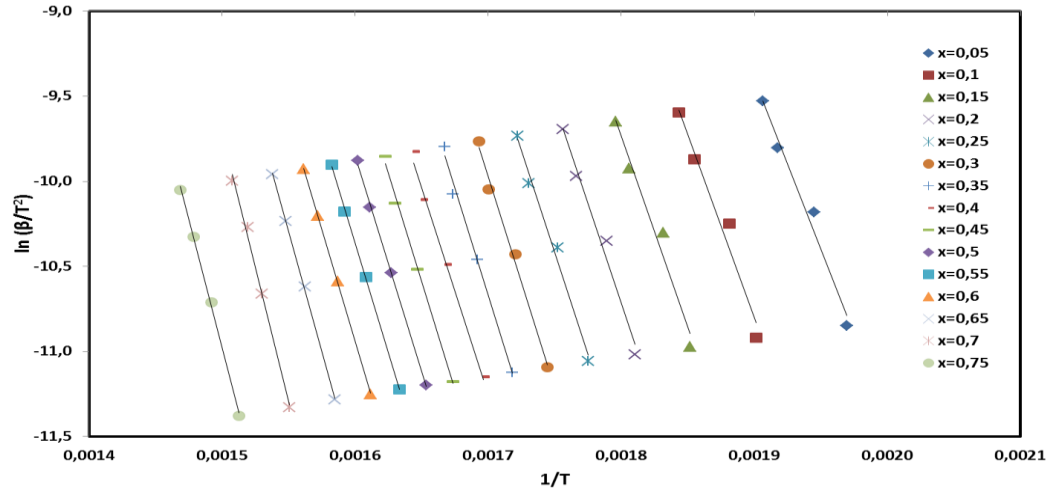
Şekil 12.38, 12.39 ve 12.40 sırasıyla Friedman, FWO ve KAS kinetik modelleri için aktivasyon enerjisi ile dönüşüm oranları arasındaki ilişkiyi gösteren grafiklerdir. Bu grafiklerin eğiminden yararlanarak ortalama aktivasyon enerjileri sırasıyla Friedman, FWO ve KAS kinetik modelleri için 220.93, 208.73 ve 209.67 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.



Şekil 12.38. Çay atığı için Friedman grafiği



Şekil 12.39. Çay atığı için FWO grafiği



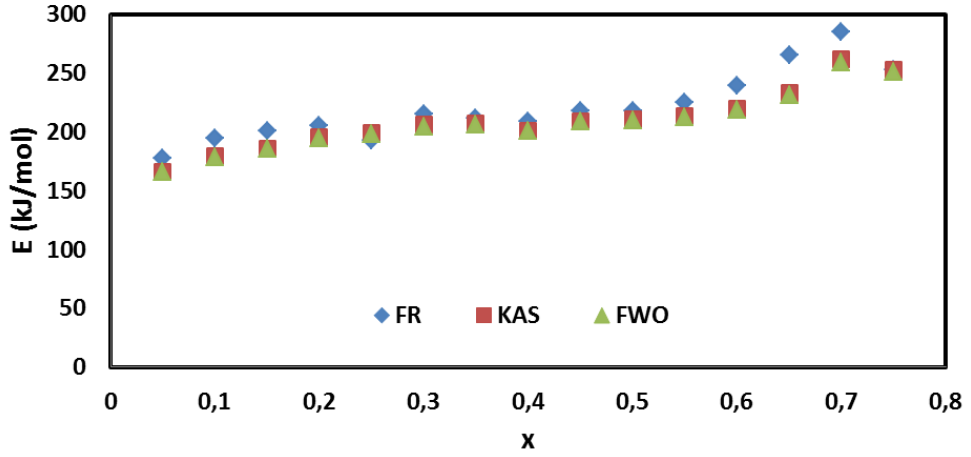
Şekil 12.40. Çay atığı için KAS grafiği

FR, KAS ve FWO modelleri için dönüşüm kesrine bağlı aktivasyon enerjisi değerleri Çizelge 12.9'da ve Şekil 12.41'de gösterilmiştir.

Çizelge 12.9. Dönüşüm kesrine karşılık E değerleri

	FR	KAS	FWO
<b>x</b>	<b>Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)</b>		
<b>0,05</b>	177,95	166,35	166,28
<b>0,1</b>	194,86	179,30	178,88
<b>0,15</b>	200,86	186,11	185,58
<b>0,2</b>	205,46	195,59	194,79
<b>0,25</b>	192,93	199,34	198,53
<b>0,3</b>	215,31	206,23	205,23
<b>0,35</b>	212,07	207,89	206,95
<b>0,4</b>	208,86	201,49	200,99
<b>0,45</b>	217,84	209,64	208,86
<b>0,5</b>	218,04	211,28	210,54
<b>0,55</b>	225,10	213,99	213,25
<b>0,6</b>	240,11	219,66	218,76
<b>0,65</b>	266,09	233,07	231,67
<b>0,7</b>	285,10	261,97	259,35
<b>0,75</b>	253,35	253,17	251,25





Şekil 12.41. Dönüşüm kesrine karşılık E değerleri

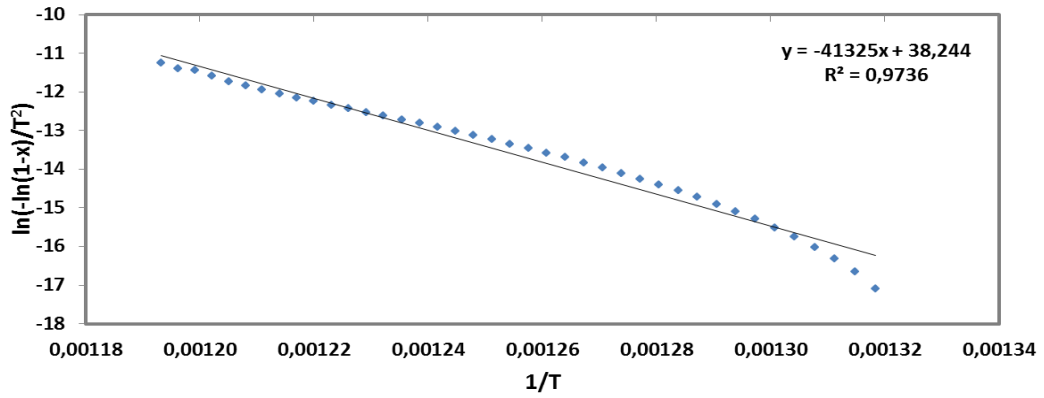
### 12.4.3. Polikarbonat

#### a) Coats-Redfern kinetik modeli

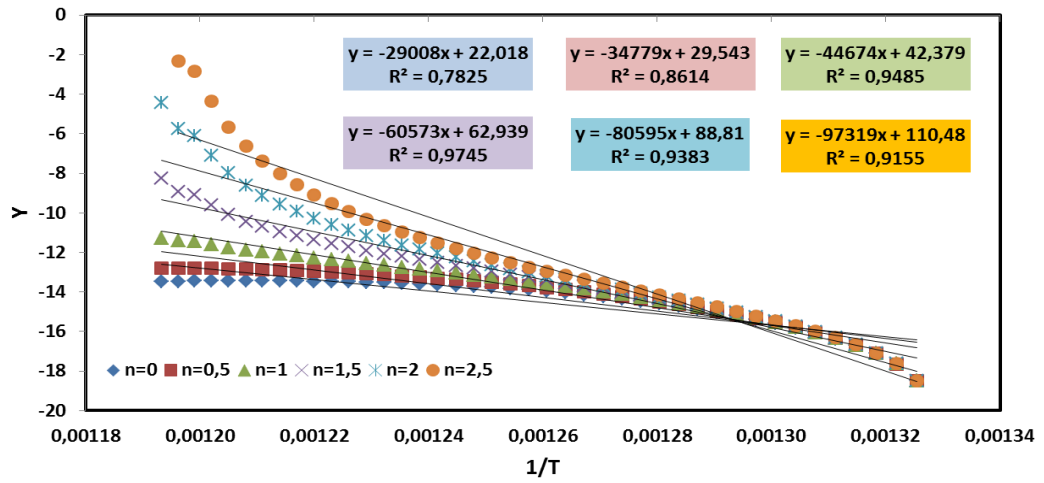
Polikarbonat için, tepkime mertebesinin 1 olduğu varsayımı kabulü yapılmış ve denklem (4.14)'deki  $1/T$ 'ye karşılık  $\ln[-\ln(1-x)/T^2]$  değerleri dört farklı ısıtma hızı için ayrı ayrı grafiğe geçirilmiştir. Bu bölümde, polikarbonatın  $10\text{ }^\circ\text{C/dk}$  ısıtma hızı için çizilmiş grafikleri verilmiştir. Şekil 12.42 incelendiğinde, termal bozunması işleminin biyokütle hammaddelerinden farklı olarak tek tepkimeden oluştuğu görülmektedir. Aynı durum  $5$ ,  $15$  ve  $20\text{ }^\circ\text{C/dk}$  ısıtma hızlarında da geçerlidir ve grafikler Ek-3'de verilmiştir. Dört farklı ısıtma hızı için  $n=1$  durumunda tepkimelerin aktivasyon enerjisi ve frekans faktörü Çizelge 12.10'da gösterilmiştir. Daha sonra, polikarbonatın termal bozunmasından dolayı oluşan tepkimenin mertebesini belirlemek amacıyla farklı  $n$  değerleri kullanılmış ve eşitlik (4.13) ve (4.14)'den yararlanılmıştır. En yüksek  $R^2$  değerine karşılık gelen  $n$  değeri tepkime mertebesi olarak belirlenmiştir. Şekil 12.43  $10\text{ }^\circ\text{C/dk}$  ısıtma hızındaki tepkimenin grafiğini göstermektedir. Ayrıca tepkime mertebeleri dört farklı ısıtma hızı içinde  $n=1,5$  olarak belirlenmiştir.

Çizelge 12.10. Polikarbonat için farklı ısıtma hızlarında hesaplanan kinetik parametreler

Tepkime	Sıcaklık (°C)	E (kJ/mol)	A (1/dk)
<b>5 °C/dk</b>			
I	444,8-542,5	310,15	$2,87 \cdot 10^{20}$
<b>10 °C/dk</b>			
I	479,3-566,9	343,58	$1,75 \cdot 10^{22}$
<b>15 °C/dk</b>			
I	490,8-576,4	328,92	$1,8 \cdot 10^{21}$
<b>20 °C/dk</b>			
I	500,3-585,6	347,19	$1,93 \cdot 10^{22}$



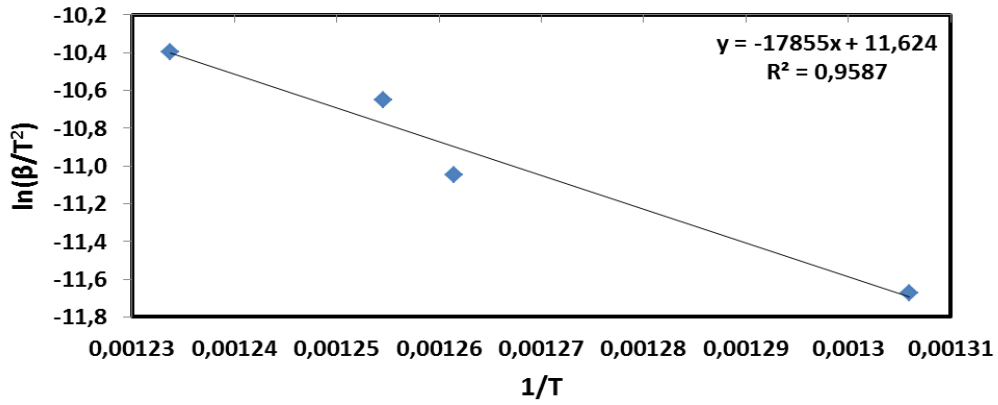
Şekil 12.42. 10 °C/dk ısıtma hızı için  $1/T$ 'ye karşılık  $\ln[-\ln(1-x)/T^2]$  grafiği



Şekil 12.43. Farklı n değerleri için  $1/T$ 'ye karşılık Y grafiği (10 °C/dk)

### b) Kissinger kinetik modeli

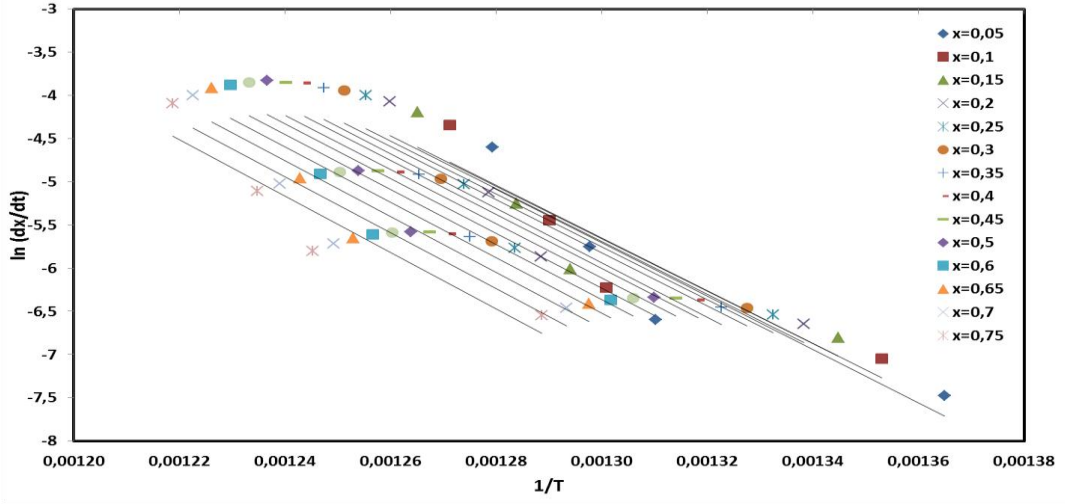
Kissinger modeli için yazılan (4.17) eşitliği kullanılarak  $1/T_m$ 'e karşılık  $\ln(\beta/T_m^2)$  değerleri grafiğe geçirilmiş (Şekil 12.44) ve elde edilen doğrusal grafiğinin eğiminden yararlanarak aktivasyon enerjisi 148,45 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.



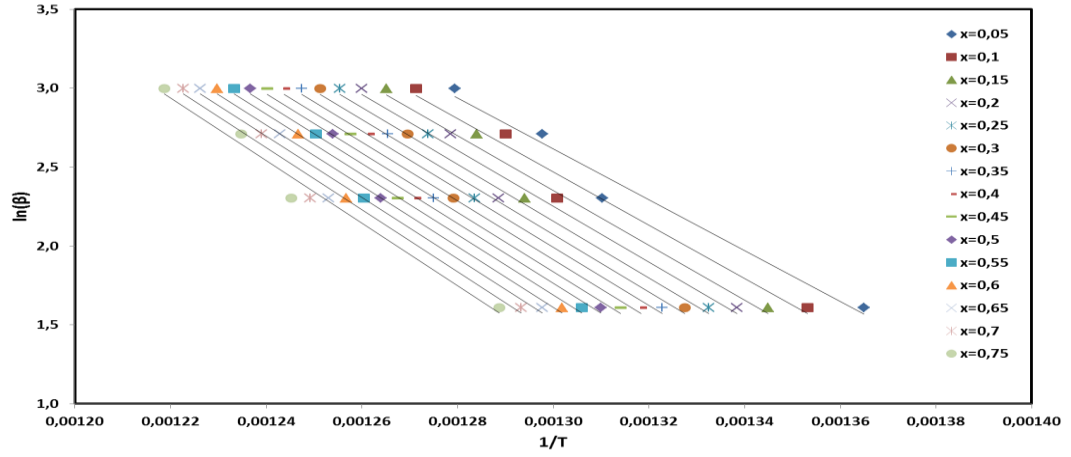
Şekil 12.44. Polikarbonat için Kissinger grafiği

### c) Friedman, FWO ve KAS kinetik modelleri

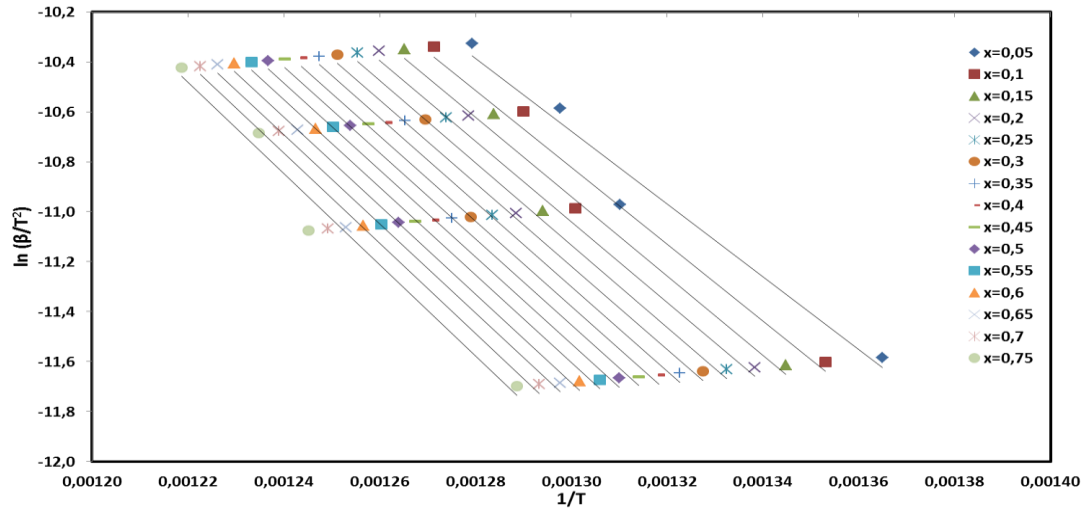
Şekil 12.45, 12.46 ve 12.47 sırasıyla Friedman, FWO ve KAS kinetik modelleri için aktivasyon enerjisi ile dönüşüm oranları arasındaki ilişkiyi gösteren grafiklerdir. Grafikler incelendiğinde, doğrular 0,1-0,75 dönüşüm aralığında birbirlerine paraleldirler ve bu dönüşüm aralığında tek bir tepkime olduğu görülmektedir. Bu grafiklerin eğiminden yararlanarak ortalama aktivasyon enerjileri sırasıyla Friedman, FWO ve KAS kinetik modelleri için 260,93, 145,57 ve 140,20 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.



Şekil 12.45. Polikarbonat için Friedman grafiği



Şekil 12.46. Polikarbonat için FWO grafiği

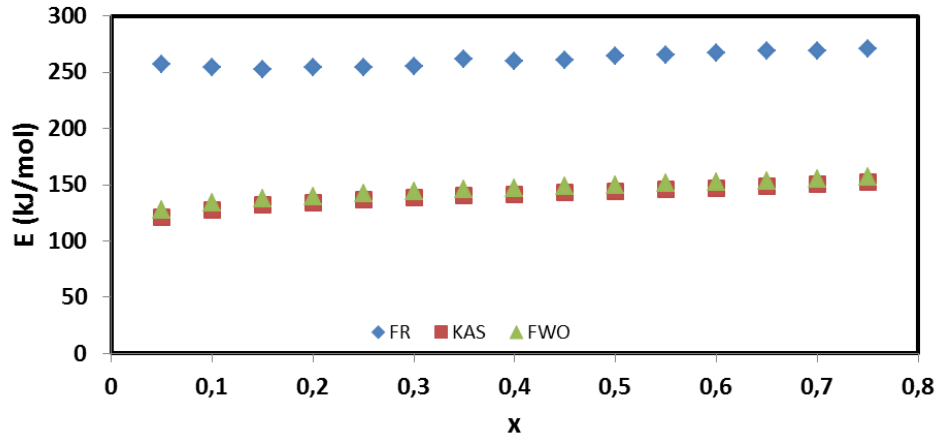


Şekil 12.47. Polikarbonat için KAS grafiği

FR, KAS ve FWO modelleri için dönüşüm kesrine bağlı aktivasyon enerjisi değerleri Çizelge 12.11’de ve Şekil 12.48’de gösterilmiştir.

Çizelge 12.11. Dönüşüm kesrine karşılık E değerleri

Dönüşüm x	FR	KAS	FWO
0,05	177,95	166,35	166
0,1	194,86	179,30	178,88
0,15	200,86	186,11	185,58
0,2	205,46	195,59	194,79
0,25	192,93	199,34	198,53
0,3	215,31	206,23	205,23
0,35	212,07	207,89	206,95
0,4	208,86	201,49	200,99
0,45	217,84	209,64	208,86
0,5	218,04	211,28	210,54
0,55	225,10	213,99	213,25
0,6	240,11	219,66	218,76
0,65	266,09	233,07	231,67
0,7	285,10	261,97	259,35
0,75	253,35	253,17	251,25



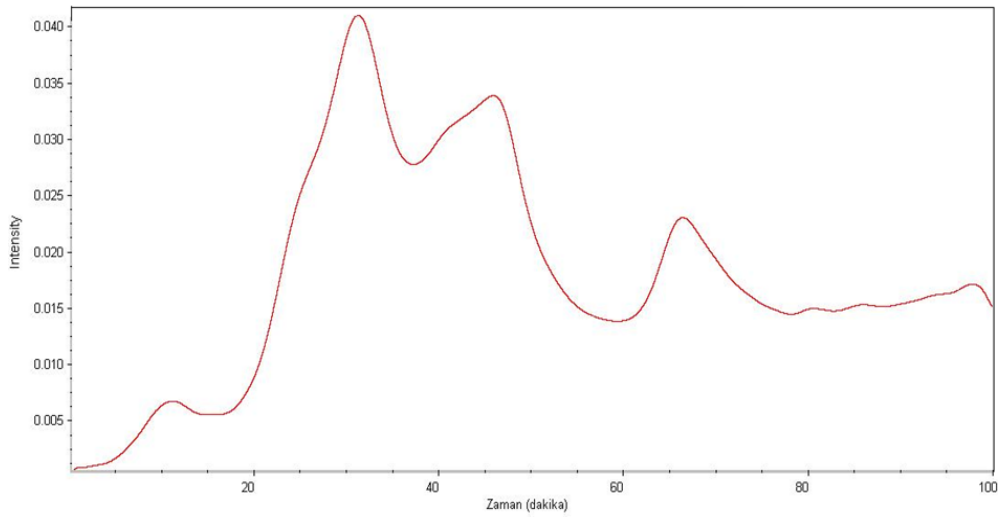
Şekil 12.48. Dönüşüm kesrine karşılık E değerleri

## 12.5. TGA-FTIR-MS Sonuçları

Hammaddelerin ısıl bozundurulması sırasında açığa çıkan gaz ürünler TGA-FTIR-MS yöntemi kullanılarak belirlenmiştir.

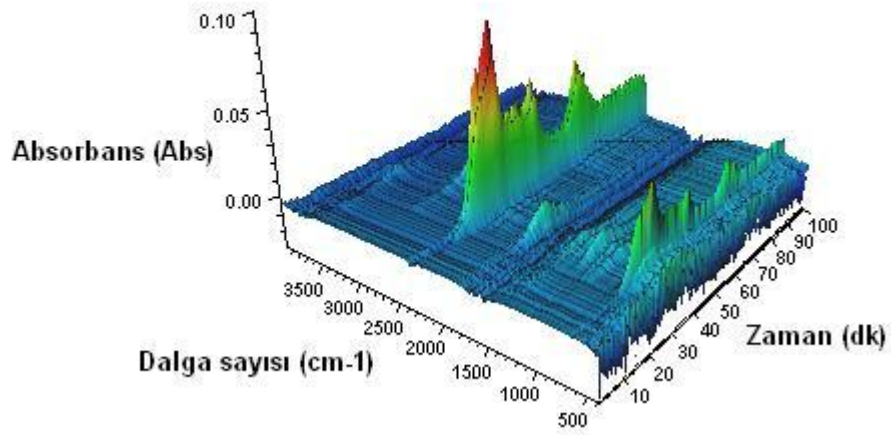
### 12.5.1. Tütün tarla atığı

Şekil 12.49 tütün tarla atığının Gram-Schmidt eğrisini göstermektedir. Bu eğri, tütün tarla atığının ısıl olarak bozundurulması sırasında 4000-700  $\text{cm}^{-1}$  spektral aralığında açığa çıkan tüm gazların FTIR absorptans şiddetini göstermektedir [62]. Şekil 12.49 incelendiğinde, dTG eğrisinde olduğu gibi dört tane belirgin pik görülmektedir. Yaklaşık olarak 31. dakikada ve tam olarak 335,09  $^{\circ}\text{C}$  sıcaklığında maksimum pik görülmektedir. Bu pik dTG eğrisinde görülen pik ve maksimum kütle kaybının olduğu sıcaklıkla bağlantılıdır. Ancak Gram-Schmidt eğrisindeki sıcaklık, dTG eğrisindeki 10  $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$  ısıtma hızındaki maksimum pik sıcaklığından (320,65) daha yüksektir. Bu kayma, TGA fırını ile FTIR dedektörü arasındaki oluşan gecikmenin sonucu olabilir [22].

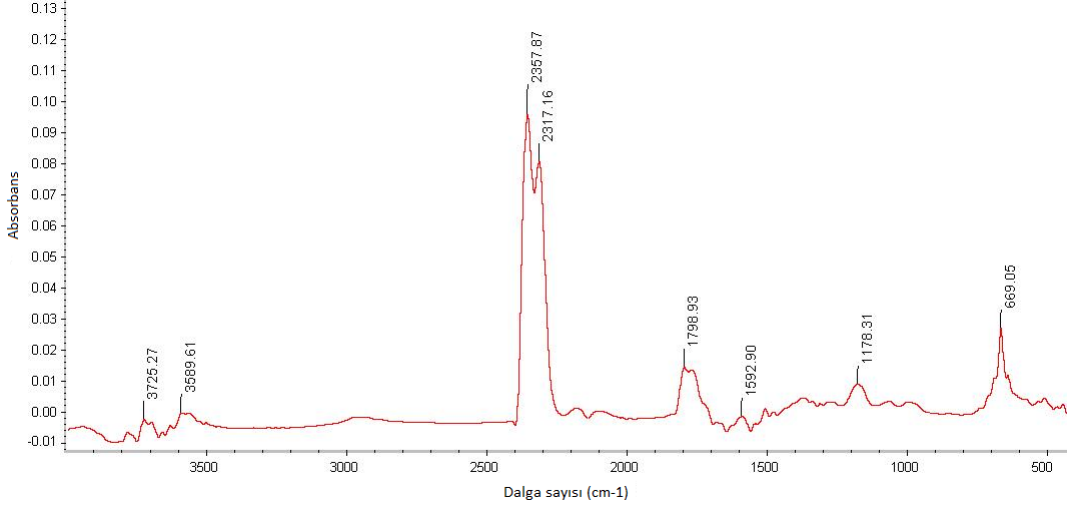


Şekil 12.49. Tütün tarla atığının Gram-Schmidt eğrisi

Tütün tarla atığının termal olarak bozundurulması sırasında açığa çıkan gazların 3 boyutlu spektrumu Şekil 12.50’de verilmiştir. Şekil 12.51 ise maksimum pik sıcaklığında yani 335,09 °C sıcaklıktaki FTIR spektrumunu göstermektedir ve en yoğun görülen absorpsiyon bantları, 3725,27, 3596,61, 3634,44, 2357,87, 2317,16, 1798,93 ve 669,05’dir. 3400-4000  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında bulunan (O-H) gerilim titreşim bandı, tütün tarla atığının yapısında bulunan ve nemden kaynaklanan suyun varlığını göstermektedir. 2260-2400  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında bulunan (C=O) titreşim bandı karbondioksitin varlığına işaret etmektedir ve 2357,87, 2317,16 ve 669,05  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda görülen piklerle desteklenmektedir. 1650-1850  $\text{cm}^{-1}$  civarında görülen esnek (C=O) titreşim bantları, daha çok selüloz ve hemiselüloz pirolizi sırasında oluşan, aldehit ve ketonların varlığından dolayı oluşmaktadır. Ayrıca, Şekil 12.49 incelendiğinde, 2000-2250  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu arasında bulunan (C-O) titreşim bandı karbonmonoksitin varlığına işaret etmektedir. 961  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda görülen pik, tütün tarla atığının yapısında amonyak olduğunu göstermektedir [44,56,64,65].

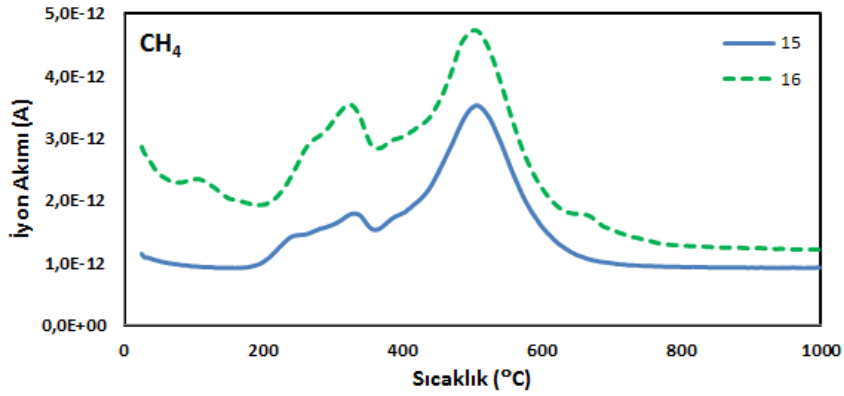


Şekil 12.50. Tütün tarla atığının 3 boyutlu FTIR spektrumu



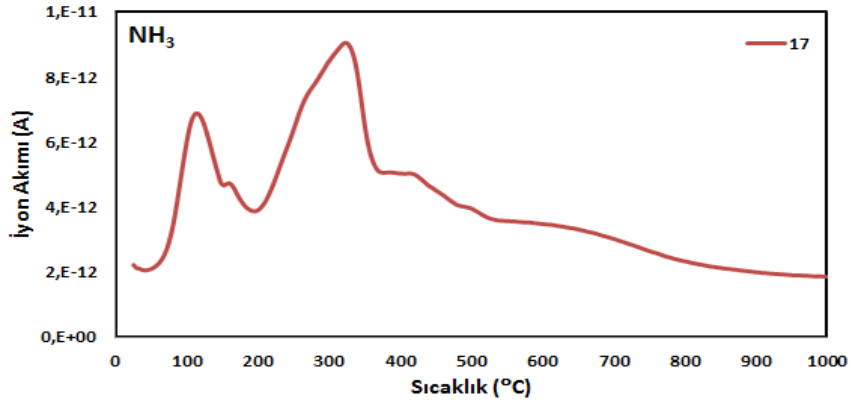
Şekil 12.51. Tütün tarla atığı için maksimum kütle kaybının olduğu sıcaklıktaki FTIR spektrumu

TGA-FTIR cihazıyla gerçekleştirilen piroliz sırasında açığa çıkan gazların analizinde ürünlerin fonksiyonel grupları belirlenmiştir. TGA-MS cihazı sayesinde m/z oranlarına bakılarak termal bozunma sırasında açığa çıkan gazlar saptanmıştır. m/z oranı 16, 17, 18, 27, 30, 44 ve 56 olan maddeler sırasıyla metan, amonyak, su, hidrojen siyanür, formaldehit, karbon dioksit ve propanaldır. Şekil 12.52-58, farklı m/z değerleri için sıcaklığa karşı çizilen iyon akımı değerlerini göstermektedir. Sonuç olarak TGA-FTIR sonuçları TGA-MS sonuçları birbirini desteklemektedir

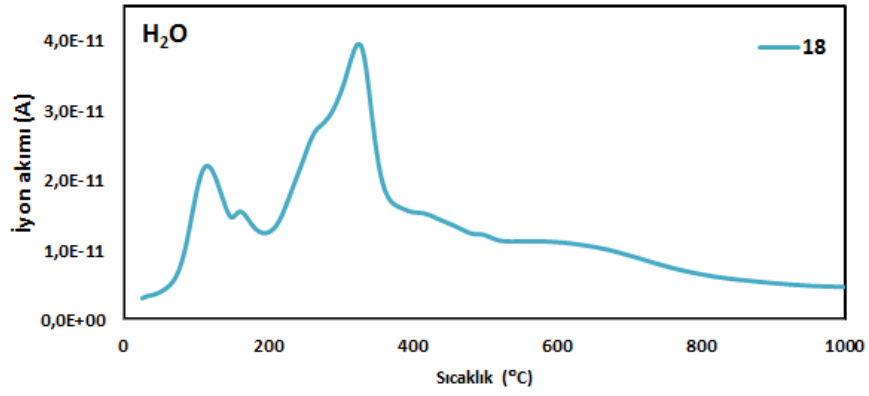


Şekil 12.52. Tütün tarla atığı için m/z=15-16 grafiği

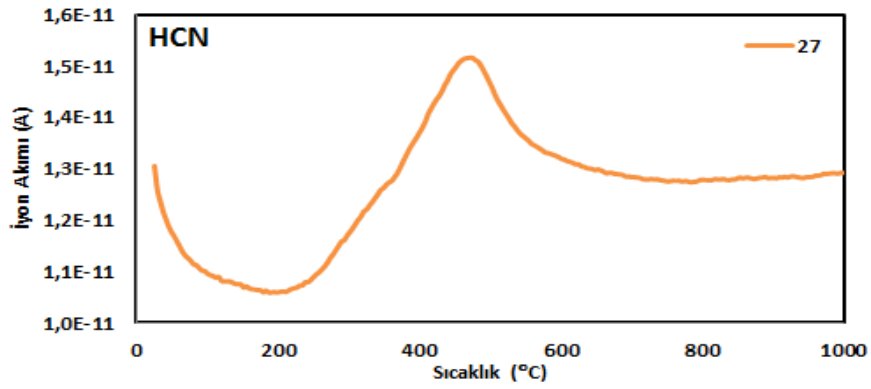




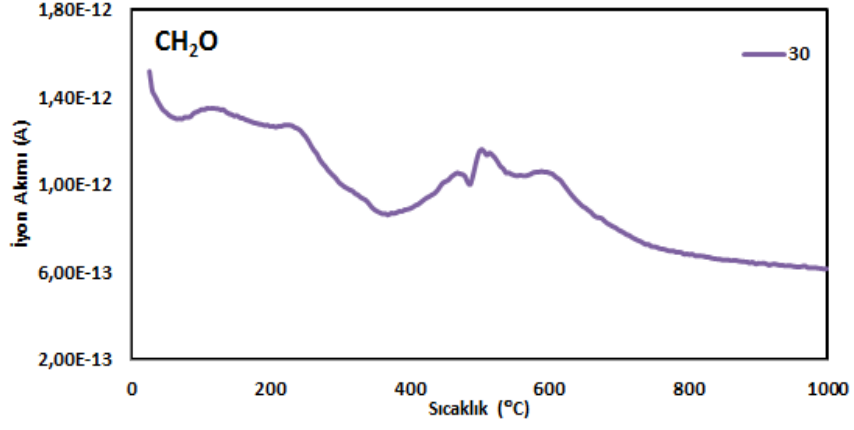
Şekil 12.53. Tütün tarla atığı için  $m/z=17$  grafiği



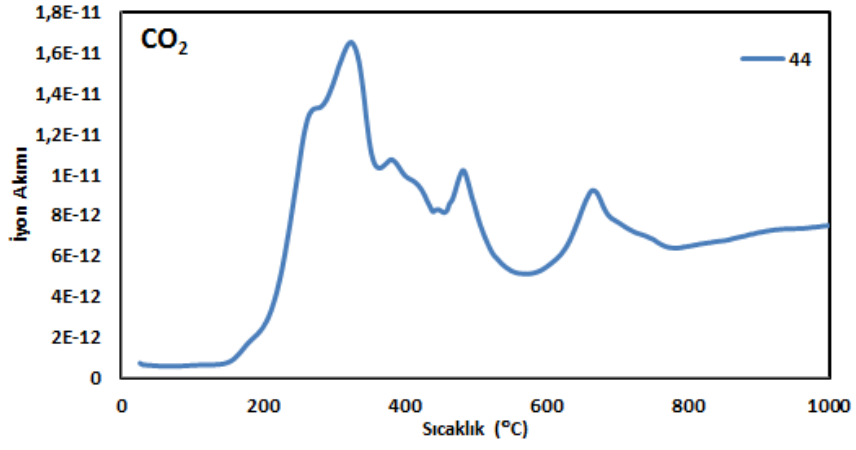
Şekil 12.54. Tütün tarla atığı için  $m/z=18$  grafiği



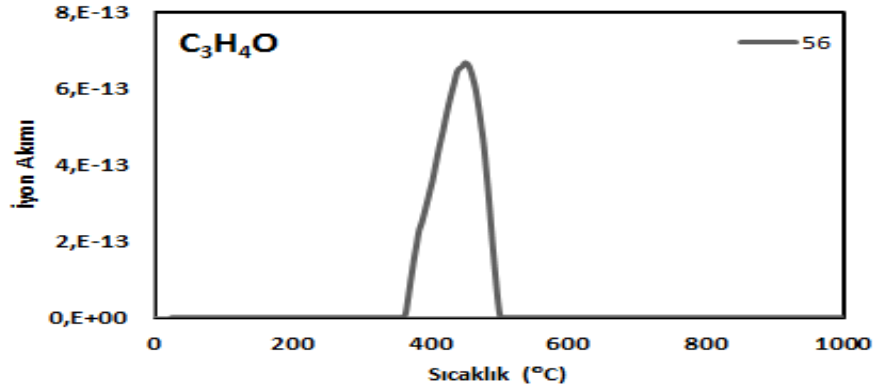
Şekil 12.55. Tütün tarla atığı için  $m/z=27$  grafiği



Şekil 12.56. Tütün tarla atığı için m/z=30 grafiği



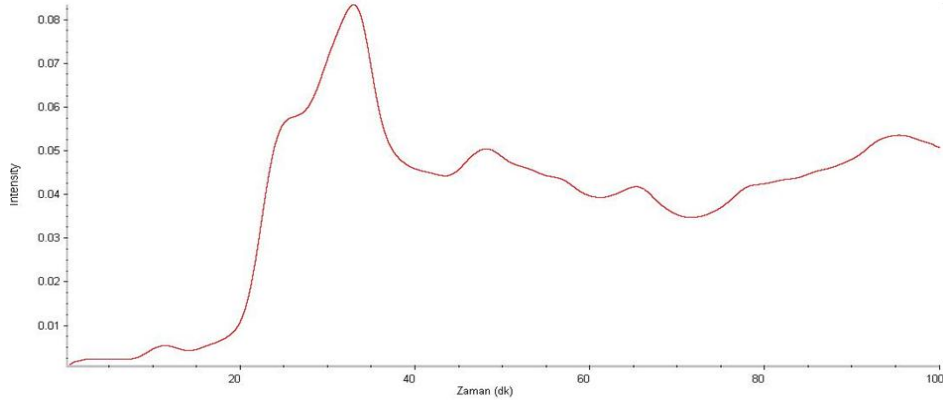
Şekil 12.57. Tütün tarla atığı için m/z=44 grafiği



Şekil 12.58. Tütün tarla atığı için m/z=56 grafiği

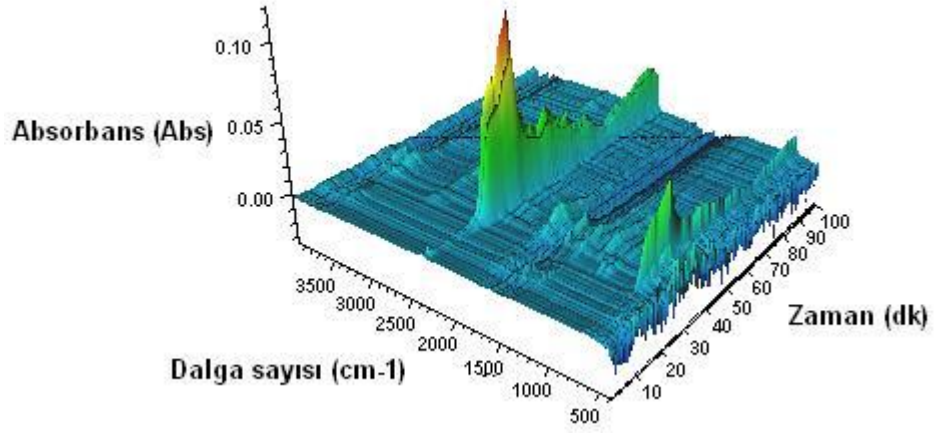
### 12.5.2. Çay atığı

Şekil 12.59 çay atığının Gram-Schmidt eğrisini göstermektedir. Şekil 12.59'da yaklaşık olarak 34. dakikada ve tam olarak 357,66 °C sıcaklığında maksimum pik görülmektedir. Bu pik dTG eğrisinde görülen pik ve maksimum kütle kaybının olduğu sıcaklıkla bağlantılıdır.

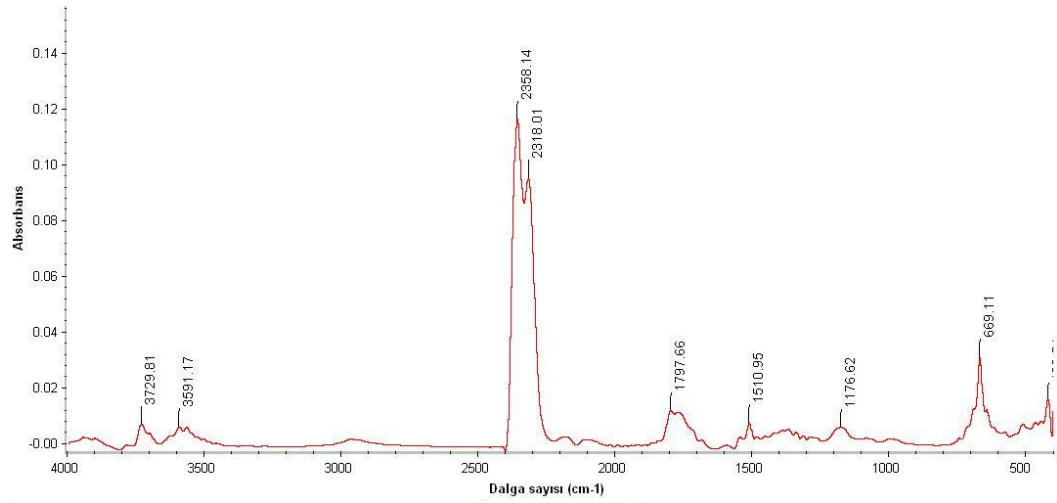


Şekil 12.59. Çay atığının Gram-Schmidt eğrisi

Çay atığının termal bozunması sırasında açığa çıkan gazların 3 boyutlu spektrumu Şekil 12.60'de verilmiştir. Şekil 12.61 ise maksimum pik sıcaklığında açığa çıkan gazların FTIR spektrumunu göstermektedir ve en yoğun görülen absorpsiyon bantları, 3729,81, 3591,17, 2358,14, 2318,01, 1797,66 ve 669,1  $\text{cm}^{-1}$ 'dir. 3732,86 ve 3591,17  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyuna sahip (O-H) gerilim titreşim bantları, çay atığının yapısında bulunan nemden kaynaklanmaktadır. FTIR spektrumunda görülen en şiddetli pikin dalga boyu 2358,14  $\text{cm}^{-1}$ 'dir ve karbon dioksitin varlığını göstermektedir. Ayrıca, 2318,01 ve 669,1 dalga boyuna sahip olan (C=O) titreşim bantları da karbon dioksitin varlığını desteklemektedir. Ayrıca, 1797,66  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyuna sahip titreşim bantı çay atığının yapısında  $\text{CH}_3\text{COOH}$  'den dolayı C-O(H) fonksiyonel grubunun olduğunu gösterir [44,56]. Şekil 12.60 incelendiğinde, 2850-3030  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu aralığındaki pik hidrokarbonların özellikle metanın varlığını göstermektedir.

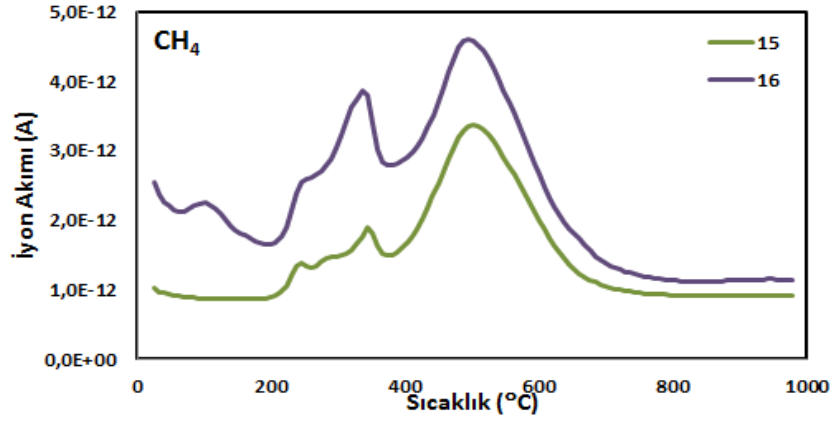


Şekil 12.60. Çay atığının 3 boyutlu FTIR spektrumu

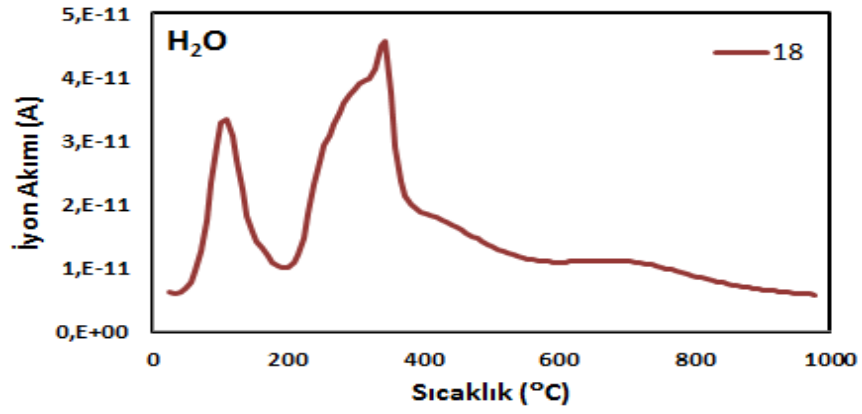


Şekil 12.61. Çay atığı için maksimum kütle kaybının olduğu sıcaklıkta FTIR spektrumu

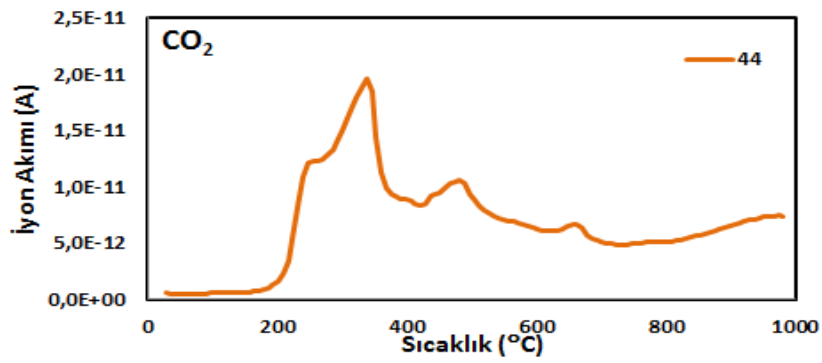
TGA-MS cihazı sayesinde m/z oranlarına bakılarak termal bozunma sırasında açığa çıkan gazları saptanmıştır. m/z oranı 44, 18 ve 15-16 olan maddeler sırasıyla karbon dioksit, su ve metandır. Şekil 12.62-65, farklı m/z değerleri için sıcaklığa karşı çizilen iyon akımı değerlerini göstermektedir. Sonuç olarak TGA-FTIR sonuçları TGA-MS sonuçları birbirini desteklemektedir.



Şekil 12.62. Çay atığının m/z=15-16 grafiği



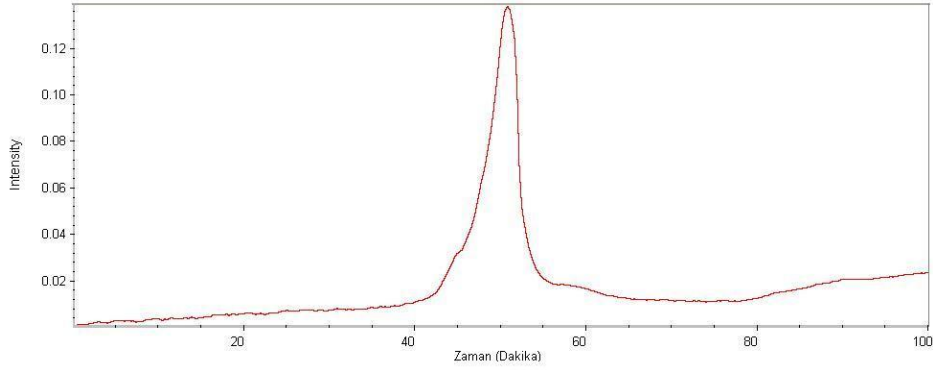
Şekil 12.63. Çay atığının m/z=18 grafiği



Şekil 12.64. Çay atığının m/z=44 grafiği

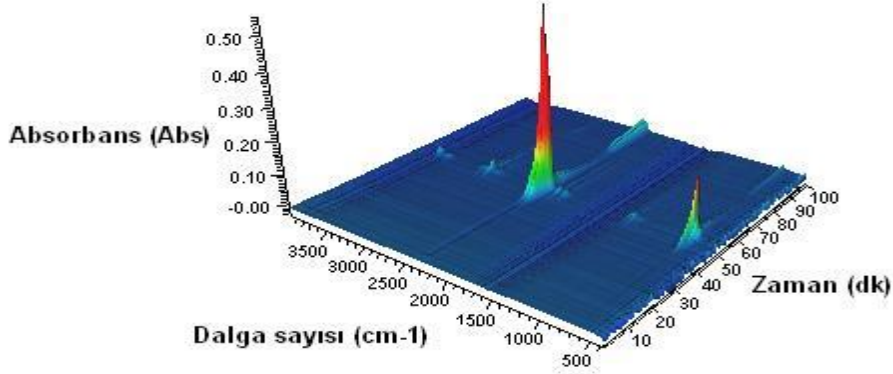
### 12.5.3. Polikarbonat

Şekil 12.65 polikarbonatın Gram-Schmidt eğrisini göstermektedir ve spektrum incelendiğinde, yaklaşık olarak 51. dakikada ve tam olarak 531,36 °C sıcaklığında keskin pik görülmektedir.

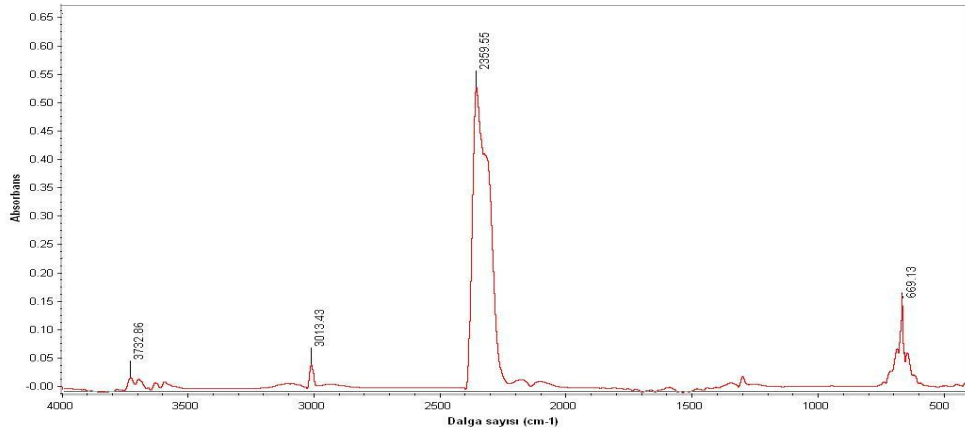


Şekil 12.65. Polikarbonat'ın Gram-Schmidt eğrisi

Polikarbonatın bozunması sırasında açığa çıkan gazların 3 boyutlu spektrumu Şekil 12.66'da gösterilmektedir. Spektrum incelendiğinde, çıkan gazların oluşturduğu absorbands bantları 41 ve 56. dakikalar arasında yani 430-580 °C sıcaklıkları arasında gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar, Gram-Schmidt ve dTG eğrileriyle de uyumludur. Şekil 12.67 maksimum pik sıcaklığında yani 531,36 °C sıcaklıktaki FTIR spektrumunu göstermektedir. Şekil 12.66 incelendiğinde, en yoğun görülen absorpsiyon bantları, 3732,86 3013,43, 2359,55, 669,13'dir. 3732,86  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyuna sahip (O-H) gerilim titreşim bandı, polikarbonatın yapısında bulunan ve nemden kaynaklanan suyun varlığını göstermektedir. Ayrıca bu bant fenol bileşiğine de işaret edebilir. 3013,43  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyuna sahip (C-H) titreşim bandı, hidrokarbonların özellikle metanın varlığını göstermektedir. En yüksek absorbands şiddeti, 2359,55  $\text{cm}^{-1}$  ve 669,13  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyuna sahip olan (C=O) titreşim bandında görülmüş olup karbon dioksitin varlığına işaret etmektedir. Bunların dışında Şekil 12.67 incelendiğinde, 2145-2222 ve 2058-2135 civarında görülen (C-O) titreşim bantları karbon monoksit oluşumunu göstermektedir. 1608  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda görülen C=C bandı aromatik halkanın varlığına ve 3100  $\text{cm}^{-1}$  ise aromatik halkadaki C-H titreşimlerine işaret etmektedir.

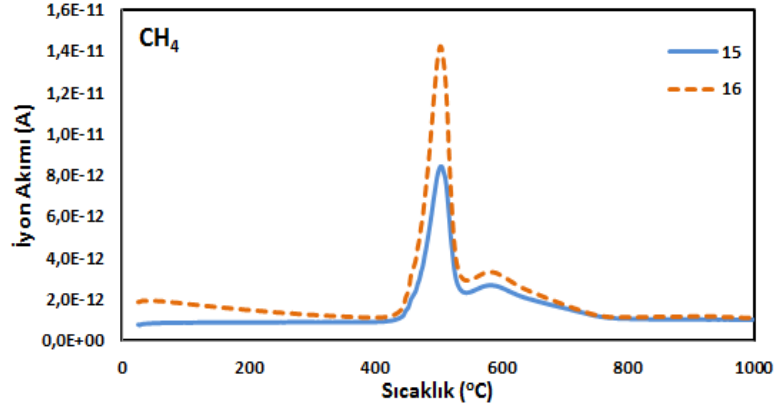


Şekil 12.66. Polikarbonat'ın 3 boyutlu FTIR spektrumu

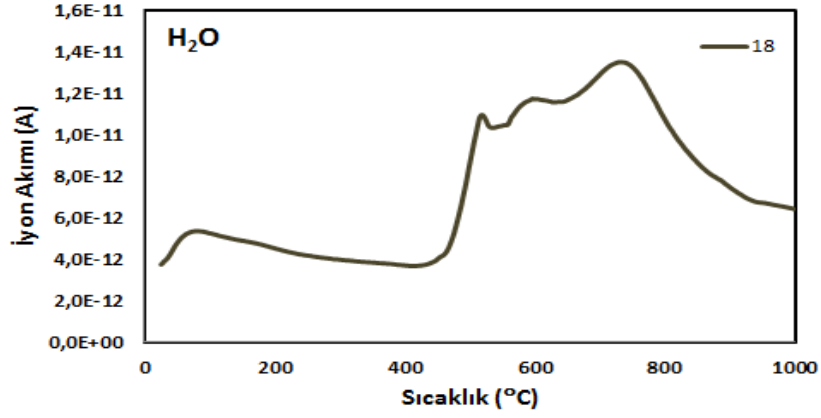


Şekil 12.67. Polikarbonat için maksimum kütle kaybının olduğu sıcaklıktaki FTIR spektrumu

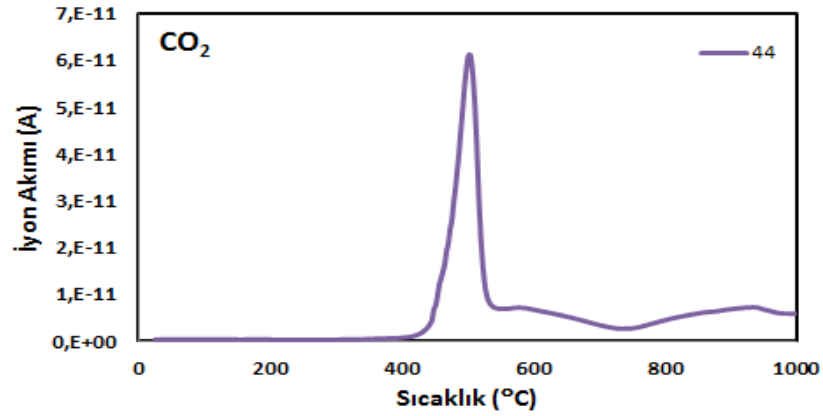
TGA-FTIR cihazıyla gerçekleştirilen piroliz sırasında açığa çıkan gazların analizinde ürünlerin fonksiyonel grupları belirlenmiştir. TGA-MS cihazı sayesinde m/z oranlarına bakılarak termal bozunma sırasında açığa çıkan gazlar saptanmıştır. m/z oranı 44, 18, 15-16, 78, 92 ve 94 olan maddeler sırasıyla karbon dioksit, su, metan, benzen, toluen ve fenoldür. Ayrıca tütün tarla atığı ve çay atığından farklı olarak polikarbonat hammaddesinde benzen ve toluen bulunmaktadır. m/z oranı 51, 65, 77 ve 91 benzen ve toluen varlığını destekleyen değerlerdir. Şekil 12.68-72, farklı m/z değerleri için sıcaklığa karşı çizilen iyon akımı değerlerini göstermektedir. Sonuç olarak TGA-FTIR sonuçları TGA-MS sonuçları birbirini desteklemektedir.



Şekil 12.68. Polikarbonat için  $m/z=15,16$  grafiği

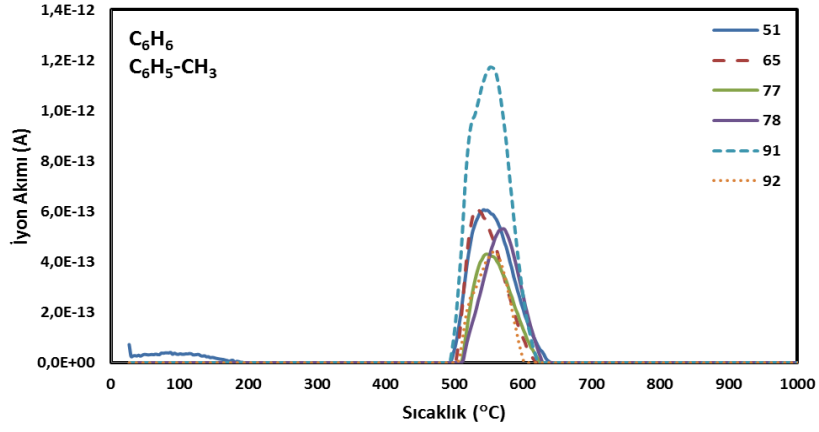


Şekil 12.69. Polikarbonat için  $m/z=18$  grafiği

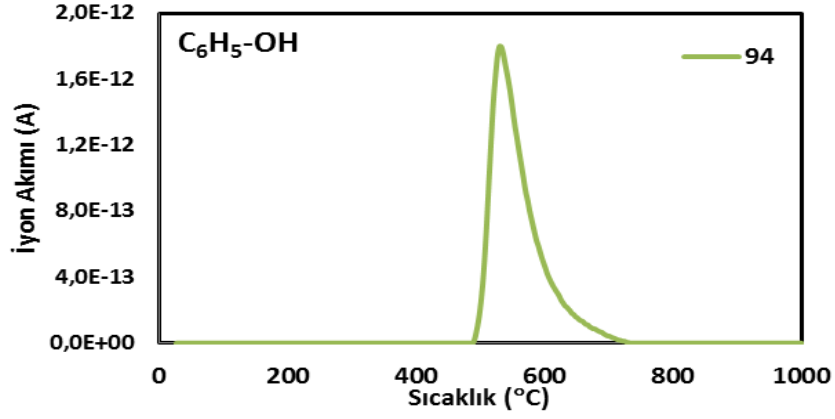


Şekil 12.70. Polikarbonat için  $m/z=44$  grafiği





Şekil 12.71. Polikarbonat için  $m/z=51,65,77,91$  ve  $92$  grafiği



Şekil 12.72. Polikarbonat için  $m/z=94$  grafiği

### 13. SONUÇLAR

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıda sıralanmıştır:

- Tütün tarla atığına uygulanan kısa analizler sonucunda ağırlıkça % 7,12 nem, % 71,36 uçucu madde, % 10,22 kül ve % 11,3 sabit karbon içeriğine ve uygulanan bileşen analizi sonucunda ağırlıkça % 51,08 hemiselüloz, %14,40 ekstraktif, %4,48 selüloz ve %19,82 lignin içeriğine sahip olduğu saptanmıştır. Ayrıca, elementel analiz ile tütünün karbon (% 40,43), hidrojen (% 5,78), azot (% 1,94), oksijen (% 51,44) ve kükürt (%0,41) içerikleri bulunmuştur. Dulong formülü ile de hammaddenin ısı değeri 12,77 MJ/kg olarak hesaplanmıştır.
- Çay atığına uygulanan kısa analizler sonucunda ağırlıkça % 8,38 nem, % 70,15 uçucu madde, % 3,05 kül ve % 18,42 sabit karbon içeriğine ve uygulanan bileşen analizi sonucunda ağırlıkça % 42,26 hemiselüloz, %3,7 ekstraktif, %11,08 selüloz ve %39,91 lignin içeriğine sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, elementel analiz ile tütünün karbon (% 47,87), hidrojen (% 6,48), azot (% 3,26), oksijen (% 42,38) ve kükürt (%0,01) içerikleri bulunmuştur. Dulong formülü ile de hammaddenin ısı değeri 17,86 MJ/kg olarak hesaplanmıştır.
- Atık polikarbonat hammaddesine kısa ve bileşen analizi yapılmamış sadece elementel analiz ile tütünün karbon (% 75,07), hidrojen (% 5,58), azot (% 0,07), oksijen ve (% 19,28) içerikleri bulunmuştur. Dulong formülü ile de hammaddenin ısı değeri 29,96 MJ/kg olarak hesaplanmıştır.
- Tütün tarla atığı, çay atığı ve atık polikarbonat hammaddelerinin dört farklı ısıtma hızında TGA'da piroliz işlemi gerçekleştirilmiş ve bunun sonucunda TG ve dTG eğrileri çizilmiştir. Bu eğriler göz önüne alındığında, termal bozunma süreci tütün tarla atığı ve çay atığı için üç aşamadan incelenmiştir. Bunlar, nemin uzaklaşması, aktif piroliz ve pasif piroliz bölgeleridir.
- Tütün tarla atığı için dTG eğrisi dört, çay atığı için ise üç pikten oluşmaktadır. Her iki örnek için de, birinci pik hammaddenin yapısında

bulunan nemin uzaklaşmasından, ikinci pik hemiselüloz ve selülozun bozunmasından, üçüncü pik lignin ve hammaddelerin yapılarında bulunan yüksek molekül ağırlıklı karmaşık yapıların bozunmasından kaynaklanmaktadır. Tütünün yapısında bulunan ve genellikle biyokütle örneklerinde sık olarak rastlanmayan dördüncü pik, örneğin yapısında bulunan oksalat, karbonat, potasyum, magnezyum ve özellikle kalsiyum tuzlarının bozunmasından kaynaklanmaktadır. Polikarbonat hammaddesinin dTG eğrileri incelendiğinde örneğin, tütün tarla atığı ve çay atığından farklı olarak tek aşamada bozunduğu gözlemlenmiştir.

- Her üç hammadde için de termal olarak bozundurma işlemi 5, 10, 15 ve 20 °C/dk ısıtma hızlarında gerçekleştirilmiştir. Isıtma hızının artmasıyla birlikte hem TG eğrileri hem de maksimum pik sıcaklıkları ( $T_m$ ) daha yüksek sıcaklıklara doğru kaymıştır. Bunun nedeninin ısıtma hızının artmasıyla birlikte bozunma sıcaklığına daha kısa sürede ulaşılması ve termal bozunma sürecindeki gecikmedir.
- TG ve dTG eğrilerinden faydalanarak üç hammadde için de kinetik parametreler aktif piroliz bölgesindeki dönüşüm sıcaklıkları göz önüne alınarak hesaplanmıştır. Coats-Redfern kinetik modeli kullanılarak aktif piroliz bölgesinde, tütün tarla atığı ve çay atığı için dört farklı ısıtma hızında da üç ayrı tepkimenin olduğu belirlenmiştir. Ancak, polikarbonat aktif piroliz bölgesinde beklediği üzere tek bir adımda bozunmuştur. Bu sonuçlar, aynı zamanda Friedman, FWO ve KAS modelleri tarafından da desteklenmektedir. Bu üç model için çizilen grafikler incelendiğinde, tütün tarla atığı ve çay atığı için tüm dönüşüm aralığı incelendiğinde doğruların birbirine paralel olmaması piroliz sürecinin birden fazla tepkimeden oluştuğunu göstermektedir. Polikarbonat için ise, dönüşüm aralığında doğruların birbirlerine paralel olması bir tane tepkime mekanizmasının olduğunu göstermektedir.
- Friedman, FWO ve KAS modellerine dayanarak yapılan hesaplamalar sonucunda, aktivasyon enerjileri tütün tarla atığı, çay atığı ve polikarbonat için sırasıyla 230,76, 216,97 ve 218,56 kJ/mol; 220,93, 208,73 ve 209,63 kJ/mol; 260,93, 145,57 ve 140,20 kJ/mol'dür.

- Hammaddelerin ısı bozundurulması sırasında açığa çıkan gaz ürünler TGA-FTIR-MS yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Tütün tarla atığının pirolizi sırasında açığa çıkan başlıca ürünler, metan, amonyak, su, hidrojen siyanür, formaldehit, karbon dioksit ve propanal; çay atığı için ise karbon dioksit, su ve metandır. Ayrıca, polikarbonat hammaddesinin termal bozunması sırasında açığa çıkan gaz ürünler karbon dioksit, su, metan, benzen, toluen ve fenol olarak belirlenmiştir.
- Yapılan çalışma sonucunda, hem biyokütle temelli atıklar, hem de plastik atıklar doğrudan yakılarak bertaraf edilmek ve çevreye zarar vermek yerine, bazı termokimyasal dönüşüm süreçlerinden geçirilerek yakıt kaynağı ve değerli kimyasallara dönüştürülebileceği görülmüştür.
- Bu çalışmada kullanılan, tütün tarla atığı, çay atığı ve polikarbonat hammaddelerinin daha önce çalışılmamış olması, farklı kinetik modeller kullanılarak piroliz kinetik parametrelerinin hesaplanmaması çalışmanın özgün bir kısmıdır. Biyokütleden değerli kimyasallar ve yüksek kalitede yakıt elde edilmesinde kullanılan ve oldukça karmaşık bir yöntem olan piroliz işleminin, bozunma kinetiğinin daha iyi anlaşılması bu konu üzerine çalışan araştırmacılar açısından faydalı olacak ve elde edilen piroliz kinetiği bilgisi gazlaştırıcı ve piroliz reaktörleri gibi termokimyasal dönüşüm ünitelerinin tasarımında, işletilmesinde ve kontrolünde kullanılabilir. Aynı zamanda, literatürde üç hammadde için de hem piroliz kinetik verilerinin hesaplandığı hem de TGA-FTIR-MS kullanılarak piroliz sırasında açığa çıkan gazların tespitini içeren çalışmalar bulunmamaktadır. Ayrıca, TGA-FTIR-MS üçlü sistemi ülkemizde üniversitemiz dışında bu amaçla kullanılmamaktadır. Bu nedenle, bu çalışma daha sonra çalışacak araştırmacılar ve literatür için yeni tecrübe ve uzmanlıklar kazandıracaktır.

## KAYNAKLAR

- [1] Ertaş, M., *Bazı artık biyokütlelerin yavaş pirolizi ve piroliz ürünlerinin karakterizasyonu*, Doktora Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş, 2010.
- [2] Karakoç, T.H., Karakoç, N., Erbay, B., Aras, H., *Enerji analizi*, 2012.  
<http://ds.anadolu.edu.tr/eKitap/EID203U.pdf>
- [3] Çukurçayır, M.A., Sağır, H., *Enerji sorunu, çevre ve alternatif enerji kaynakları*, 2008.  
[http://www.sosyalbil.selcuk.edu.tr/sos\\_mak/articles/2008/20/ACUKURCAYIR-HSAGIR.PDF](http://www.sosyalbil.selcuk.edu.tr/sos_mak/articles/2008/20/ACUKURCAYIR-HSAGIR.PDF)
- [4] Anonim, *Yenilenebilir enerji kaynakları*, 2011.  
[http://www.megep.meb.gov.tr/mte\\_program\\_modul/moduller\\_pdf/Yenilenebilir%20Enerji%20Kaynaklar%C4%B1%20i.pdf](http://www.megep.meb.gov.tr/mte_program_modul/moduller_pdf/Yenilenebilir%20Enerji%20Kaynaklar%C4%B1%20i.pdf)
- [5] Anonim, *Alternatif enerji kaynakları*, 2007.  
[http://www.kimyamuhendisi.com/dokumanlar/doc\\_download/21-alternatif-enerji-kaynaklar.html](http://www.kimyamuhendisi.com/dokumanlar/doc_download/21-alternatif-enerji-kaynaklar.html)
- [6] Keleş, S., *Hızlı piroliz yöntemi ile fındık kupulasının katalitik pirolizi ve sıvı ürünlerin karakterizasyonu*, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2009.
- [7] Turan, A.Z., *Linyit biyokütle karışımlarının oksijen ortamında yakılması*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2009.
- [8] Akalın, M.K., *Tütün artığının katalitik pirolizi*, Yüksek Lisans Tezi, Karabük Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Karabük, 2011.
- [9] Bay, B., *Çeşitli biyokütle kaynaklarının termal davranımının incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2006.

- [10] Apaydın-Varol, E., *Farklı biyokütlelere değişik ısıl işlemler uygulanması ve elde edilen ürün özelliklerinin belirlenmesi*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2007.
- [11] Uzun, B.B., *Pirinanın iki kademeli pirolizi ve ürünlerin karakterizasyonu*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2005.
- [12] Kalıncı, Y., *Biyokütle esaslı hidrojen üretim sistemlerinin egsergoekonomik analizi ve yaşam döngüsü değerlendirilmesi*, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 2011.
- [13] Üçgül, İ., Akgül, G., *Biyokütle teknolojisi*, 2010.  
<http://edergi.sdu.edu.tr/index.php/yekarum/article/viewFile/1955/1871>
- [14] Anonim, *Piroliz*, 2010.  
<http://www.iukmk.org/dokumanlar/piroliz-dokuman>
- [15] Akkuş, H.B., *Bazı katıların pirolizi ve ortak pirolizinden elde edilen katı ürünlerin karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2009.
- [16] Ceylan, M.S., *Linyit-düşük yoğunluklu polietilen (DYPE) karışımlarının pirolizle değerli kimyasallara dönüştürülmesi ve sonuçlara deney koşullarının etkisi*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2006.
- [17] Khawam, A., *Application of solid-state kinetics of desolvation*, Doktora Tezi, University of Iowa, ABD, 2011.
- [18] Açıkalın, K., “Thermogravimetric analysis of walnut shell as pyrolysis feedstock,” *Journal Thermal Analysis and Calorimetry*, 145-150, 2011.
- [19] Slopiecka, K., Fantozzi, F., “Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis,” *Applied Energy*, **97**, 491-497, 2012.

- [20] Yang, Y., Li, T., Jin, S., Lin, Y., Yang, H., “Catalytic pyrolysis of tobacco: Kinetic study and fuel gas produced,” *Bioresource Technology*, **102**, 11027-11033, 2011.
- [21] Jiang, Z., Liu, Z., Fei, B., Cai, Z., Yu, Y., Liu, X., “The pyrolysis characteristics of moso bamboo,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **94**, 48-52, 2012.
- [22] Corres, M.A., Zubitur, M., Cortazar M., Mugica, A., “Thermal and thermo-oxidative degradation of poly(hydroxyl ether of bisphenol-A) studied by TGA/FTIR and TGA/MS,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **92**, 407-416, 2011.
- [23] White, J.E., Catallo, W.J., Legendre, B.L., “Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **91**, 1-33, 2011.
- [24] Gao, W., Chen, K., Xiang, Z., Yang, F., Zeng, J., Li, J., Yang, R., Rao, G., Tao, H., “Kinetic study on pyrolysis of tobacco residues from the cigarette industry,” *R. Industrial Crops and Products*, **44**, 152-157, 2013.
- [25] Zhou, L., Luo, T., Huang, Q., “Co-pyrolysis characteristics and kinetics of coal and plastic blends,” *Energy Conversion and Managements*, **50**, 705-710, 2009.
- [26] Sait, H.H., Hussain, A., Salema, A.A., Ani, F.N., “Pyrolysis and combustion kinetics of date palm biomass using thermogravimetric analysis,” *Bioresource Technology*, **118**, 382-389, 2012.
- [27] Ounas, A., Aboulkas, A., Bacaoui, A., Yaacoubi, A., “Pyrolysis of olive residue and sugar cane bagasse: Non-isothermal thermogravimetric kinetic analysis,” *Bioresource Technology*, **102**, 11234-11238, 2011.
- [28] Jankovic, B., Smiciklas, I., “The non-isothermal combustion process of hydrogen peroxide treated animal bones Kinetic analysis,” *Thermochimica*, **521**, 130-138, 2011.

- [29] Yorulmaz, E., *Schiff bazlarının termal yöntemlerle incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2005.
- [30] Yalçinkaya, S., *Poli(pirol-ko-o-toluidin)'in elektrokimyasal sentezi karakterizasyonu ve demirli malzemeler üzerinde korozyon performansının belirlenmesi*, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2008.
- [31] Ünlü, F., *Geçiş metali-fosfin komplekslerinin termal özelliklerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2008.
- [32] Utku, B., *Bazı Türk linyitlerinin ve polivinil klorür (pvc) ile karışımlarının; azot ve hava varlığında termal parçalanma kinetiklerinin termogravimetrik analiz cihazı kullanılarak incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2010.
- [33] Anandhan, S., *Thermal analysis*.  
<http://www.nitk.ac.in/static/assets/files/MetMat/Dr.AS/TGA.pdf>
- [34] Özdemir, B., *Aktif karbon üretim sürecinin termogravimetrik analiz ile incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Enstitüsü, İstanbul, 2009.
- [35] Büker, G., *Bazı Türk linyitlerinin ve polistirenle karışımlarının; termal parçalanma ve yanma kinetiklerinin termogravimetrik analiz cihazı kullanılarak incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2006.
- [36] Anonim, *Kütle spektrometresi*.  
[http://www.bayar.edu.tr/besergil/kutle\\_1.pdf](http://www.bayar.edu.tr/besergil/kutle_1.pdf)
- [37] Anonim, *Kütle spektrometresi*, 2011.  
<http://forum.gidagundemi.com/kutle-spektrometresi-t23585.html>



- [38] Anonim, *Fourier transform infrared spektroskopisi*, 2011.  
<http://biyokure.org/fourier-transform-infrared-kizilotesi-spektroskopisi-ftir/>
- [39] Huang, Y.F., Kuan, W.H., Chiueh, P.T., Lo, S.L., “Pyrolysis of biomass by thermal analysis-mass spectrometry (TA-MS),” *Bioresource Technology*, **102**, 3527-3524, 2011.
- [40] Bassilakis, R., Carangelo, R.M., Wojtowicz, M.A., “TG-FTIR analysis of biomass pyrolysis,” *Fuel*, **80**, 1765-1786, 2001.
- [41] Lee, S.B. ve Fasina O., “TG-FTIR analysis of switchgrass pyrolysis,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **86**, 39-43, 2009.
- [42] Tudorachi, N. ve Chiriac, A.P., “TGA/FTIR/MS study on thermal decomposition of poly (succinimide) and sodium poly (aspartate),” *Polymer Testing*, **30**, 397-407, 2011.
- [43] Fu, P., Hu, S., Jun, X., Li, P., Huang, D., Jiang, L., Zhang, A., Zhang, J., “FTIR study of pyrolysis products evolving from typical agricultural residue,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **88**, 117-123, 2010.
- [44] Tao, L., Zhao, G.B., Qian, J., Qin, Y., “TG-FTIR characterization of pyrolysis of waste mixtures of paint and tar slag,” *Journal of Hazardous Materials*, **175**, 754–761, 2010.
- [45] Fang, M.X., Shen, D.K., Li, Y.X., Yu, C.J., Z.Y. Luo, Cen, K.F., “Kinetic study on pyrolysis and combustion of wood under different oxygen concentrations by using TG-FTIR analysis,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **77**, 22–27, 2006.
- [46] Nola, G.D., Jong, W., Spliethoff H., “TG-FTIR characterization of coal and biomass single fuels and blends under slow heating rate conditions: Partitioning of the fuel-bound nitrogen,” *Fuel Processing Technology*, **91**, 103–115, 2010.

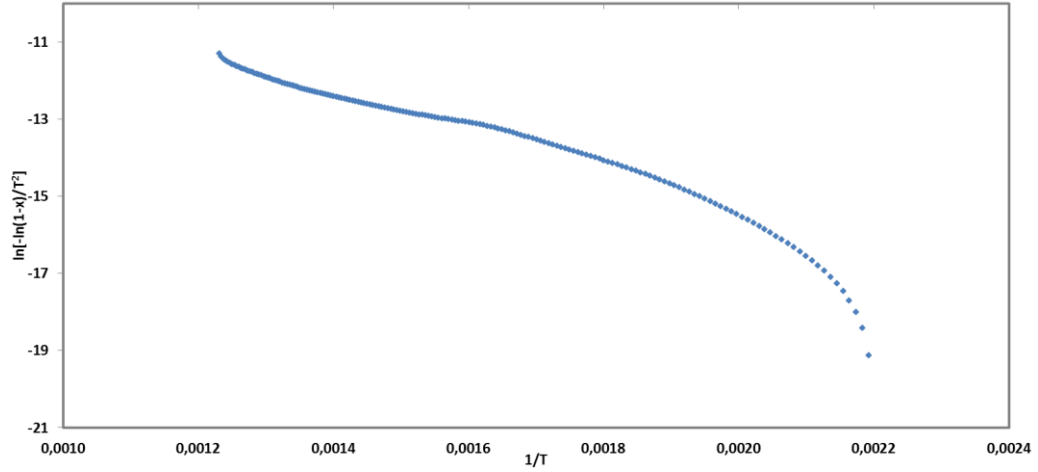
- [47] Barneto,A.G., Carmona, J.A., Alfonso, J.E.M, Ferrer, J.A., “Use of Thermogravimetry/Mass Spectrometry Analysis to Explain the Origin of Volatiles Produced during Biomass Pyrolysis,” *Industrial&Engineering Chemistry Research*, **48**, 7430–7436, 2009.
- [48] Cordoso, C.R., Miranda, M.R., Santos, K.G., Ataide, C.H., “Determination of kinetic parameters and analytical pyrolysis of tobacco waste and sorghum bagasse,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **92**, 392-400, 2011.
- [49] Anonim, *Tütün*, 2013  
<http://tr.wikipedia.org/wiki/tütün>
- [50] Anonim, *Adıyaman tütün raporu*, 2013.  
[http://www.ika.org.tr/ContentDownload/JD9N16JXtutun\\_raporu-10.pdf](http://www.ika.org.tr/ContentDownload/JD9N16JXtutun_raporu-10.pdf)
- [51] Önal, E., Pütün, A.E., “Tütün tarla atıklarının pirolizi,” *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, **10-2**, 557-564, 2009.
- [52] Anonim, *Çay (bitki)*, 2013.  
[http://tr.wikipedia.org/wiki/%C3%87ay\\_\(bitki\)](http://tr.wikipedia.org/wiki/%C3%87ay_(bitki))
- [53] Anonim, *Türkiye siyah çay sektör raporu*, 2009.  
<http://www.ulusalçaykonseyi.org.tr>
- [54] Anonim, *Polikarbonat*, 2013.  
<http://tr.wikipedia.org/wiki/Polikarbonat>
- [55] Hanoğlu, C., Sağlam, M., Yüksel, M., Ballice, L., “Plastik atıkların geri kazanılması,” *Ekoloji Çevre Dergisi*, **15**, 1995.
- [56] Singh, S., Wu, C., Williams, P.T., “Pyrolysis of waste materials using TGA-MS and TGA-FTIR as complementary characterisation techniques,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **94**, 99-107, 2012.

- [57] Taşar, S., Erşen, T., Durunay, N., Yılgin, M., “Farklı odun türlerinin izotermal olmayan şartlarda piroliz kinetiğinin incelenmesi, 6 th *International Advanced Technologies Symposium*, Elazığ, 2011.
- [58] Zhang, K., Zhang, K., Cao, Y., Pan, W., “Co-combustion characteristics and blending optimization of tobacco stem and high sulfur bituminous coal based on thermogravimetric and mass spectrometry analyses,” *Bioresource Technology*, **131**, 325-332, 2013.
- [59] Li, X.G., Lv, Y., Ma, B.G., Jian, S.W., Tan, H.B., “Thermogravimetric investigation on co-combustion characteristics of tobacco residue and high-ash anthracite coal,” *Bioresource Technology*, **102**, 9783-9787, 2011.
- [60] Damartzis, Th., Vamvuka, D., Sfakiotakis, S., Zabaniotou, A., “Thermal degradation studies and kinetic modeling of cardoon (*Cynara cardunculus*) pyrolysis using thermogravimetric analysis (TGA),” *Bioresource Technology*, **102**, 6230- 6238, 2011.
- [61] Liu, X., Yu, L., Xie, F., Li, M., Chen, L., Li, X., “Kinetics and mechanism of thermal decomposition of cornstarches with different amylose/amylopectin ratios,” *Starch*, **62**, 139-146, 2010.
- [62] Feng, J., Hao, J., Du, J., Yang, R., “Using TGA/FTIR TGA/MS and cone calorimetry to understand thermal degradation and flame retardancy mechanism of polycarbonate filled with solid bisphenol A bis(diphenyl phosphate) and montmorillonite,” *Polymer Degradation and Stability*, **97**, 605-614, 2012.
- [63] Singh, S., Wu, C., Williams, P.T., “Pyrolysis of waste materials using TGA-MS and TGA-FTIR as complementary characterization techniques”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **94**, 99-107, 2012.
- [64] Cervantes, J.M., Espinosa, J.I.M., Cauich-Rodriguez, J.V., Ortega, A.A., Vazquez-Torres, Marcos-Fernandez, San Roman, J., “ TGA/FTIR of segmented aliphatic polyurethanes and their nanocomposites prepared with

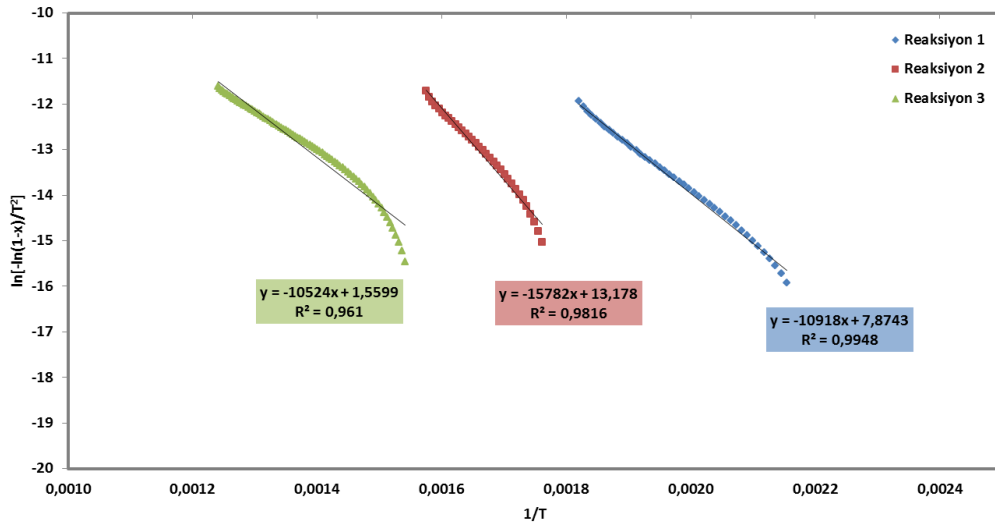
commercial montmorillonites, *Polymer Degradation and Stability*, **94**, 1666-1677, 2009.

- [65] Varhegyi, G., Czegenya, Z., Jakaba, E., McAdamb, K., Liub, C., “Tobacco pyrolysis. Kinetic evaluation of thermogravimetric–mass spectrometric experiments”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **86**, 310-322, 2009.

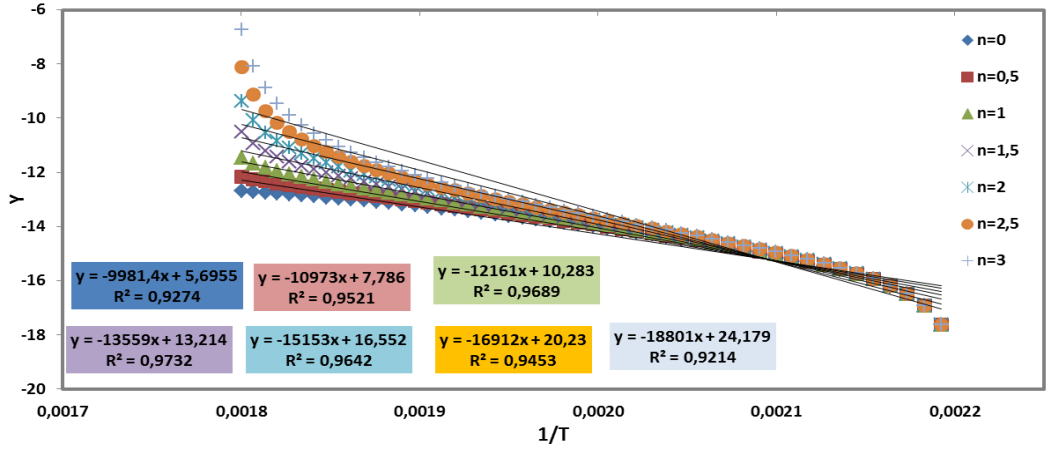
**EK-1 Tütün tarla atığı için n=1 ve n≠1 olmayan durumlarda Coats-Redfern kinetik modeli kullanılarak farklı ısıtma hızlarında çizilen grafikler**



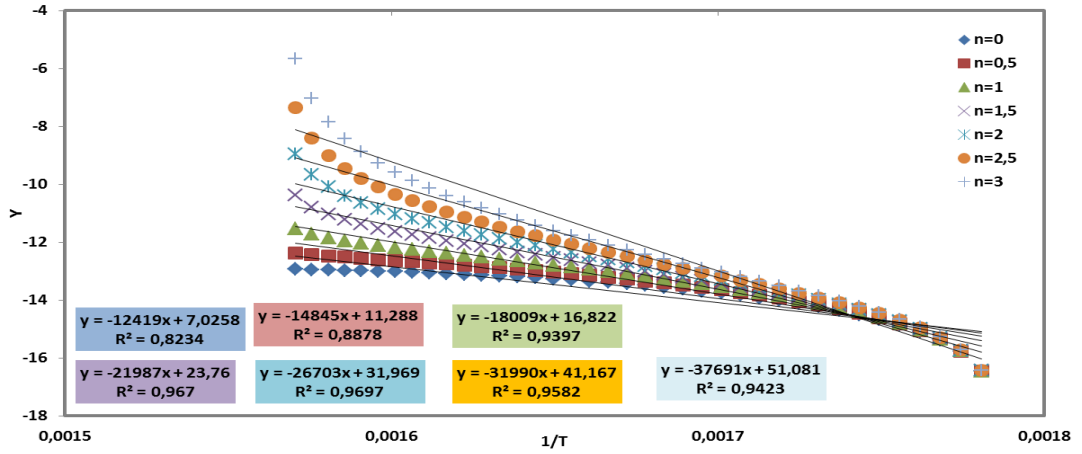
**Şekil 1.** 10 °C/dk ısıtma hızı için  $1/T$ 'ye karşılık  $\ln[-\ln(1-x)/T^2]$  grafiği



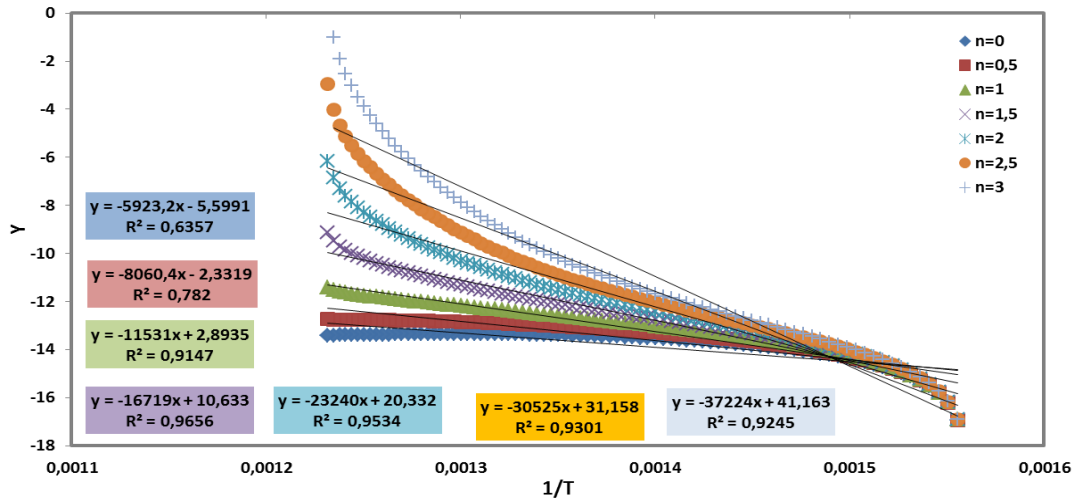
**Şekil 2.** Tütün tarla atığının bozunması sırasında oluşan tepkimeler (10 °C/dk )



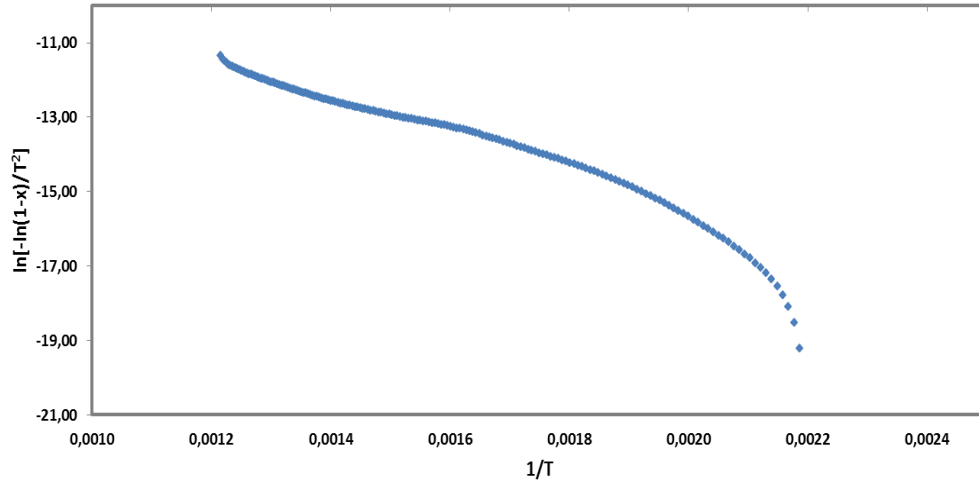
Şekil 3. Tepkime 1'in farklı n değerleri için 1/T'ye karşılık Y grafiği (10 °C/dk )



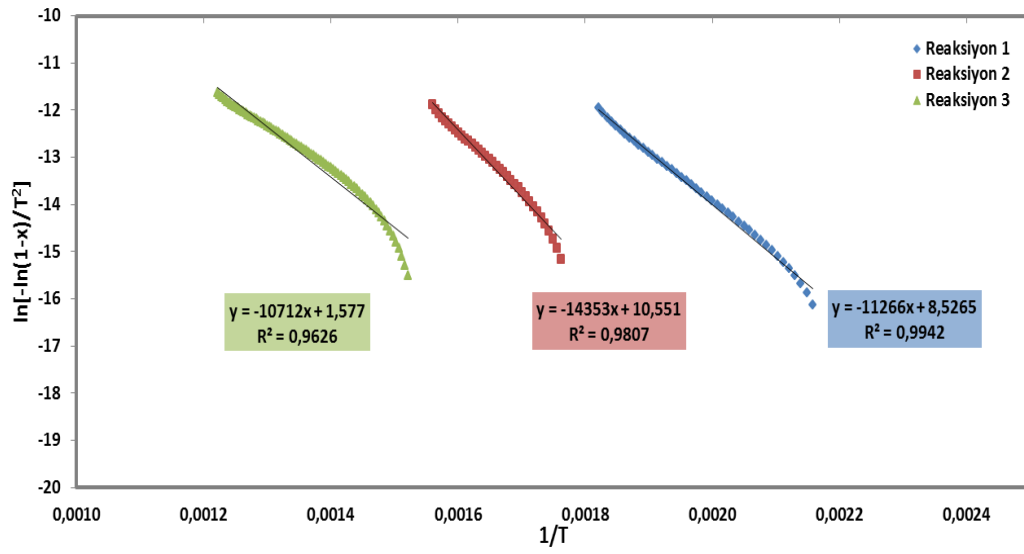
Şekil 4. Tepkime 2'nin farklı n değerleri için 1/T'ye karşılık Y grafiği (10 °C/dk )



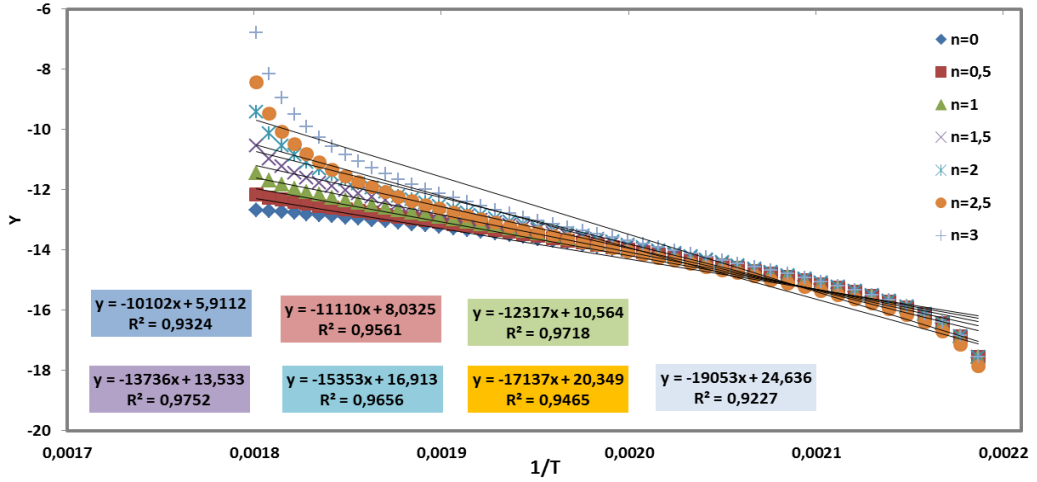
Şekil 5. Tepkime 3'ün farklı n değerleri için 1/T'ye karşılık Y grafiği (10 °C/dk )



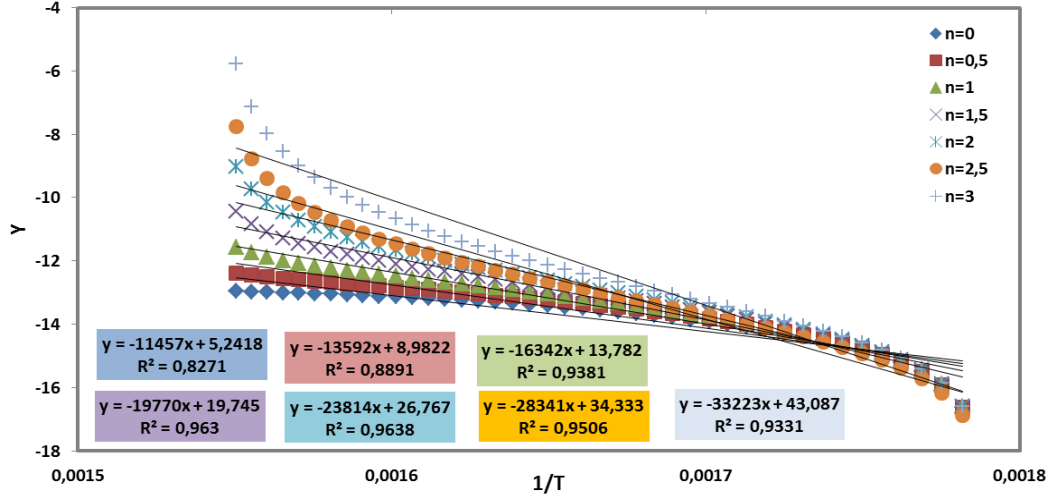
Şekil 6. 15 °C/dk ısıtma hızı için  $1/T$ 'ye karşılık  $\ln[-\ln(1-x)/T^2]$  grafiği



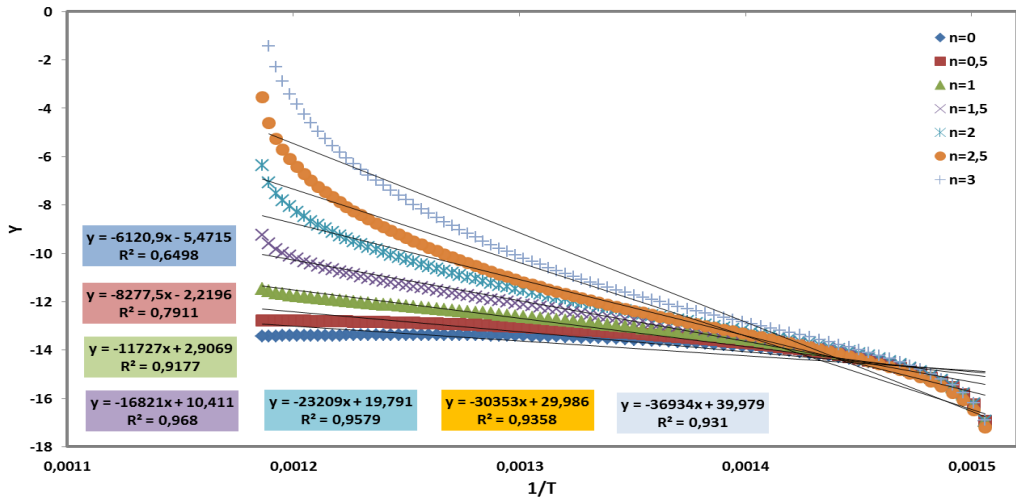
Şekil 7. Tütün tarla atığının bozunması sırasında oluşan tepkimeler (15 °C/dk )



Şekil 8. Tepkime 1'in farklı n değerleri için 1/T'ye karşılık Y grafiği (15 °C/dk )

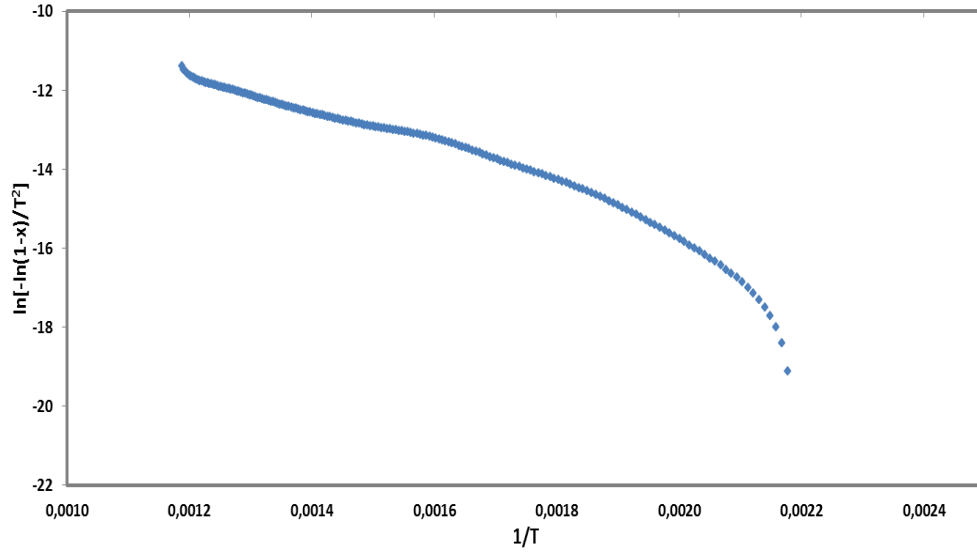


Şekil 9. Tepkime 2'nin farklı n değerleri için 1/T'ye karşılık Y grafiği (15 °C/dk )

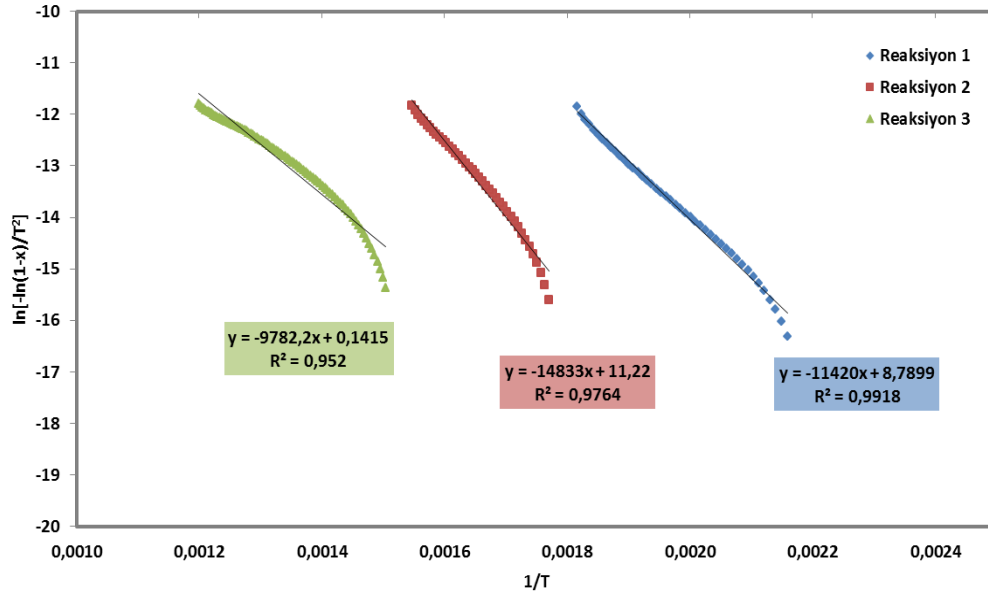


Şekil 10. Tepkime 3'ün farklı n değerleri için 1/T'ye karşılık Y grafiği (15 °C/dk )

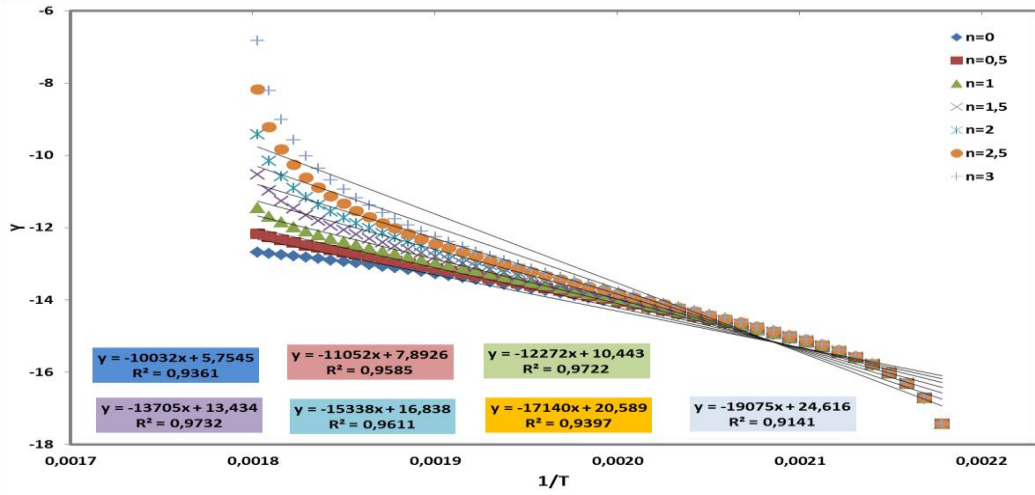




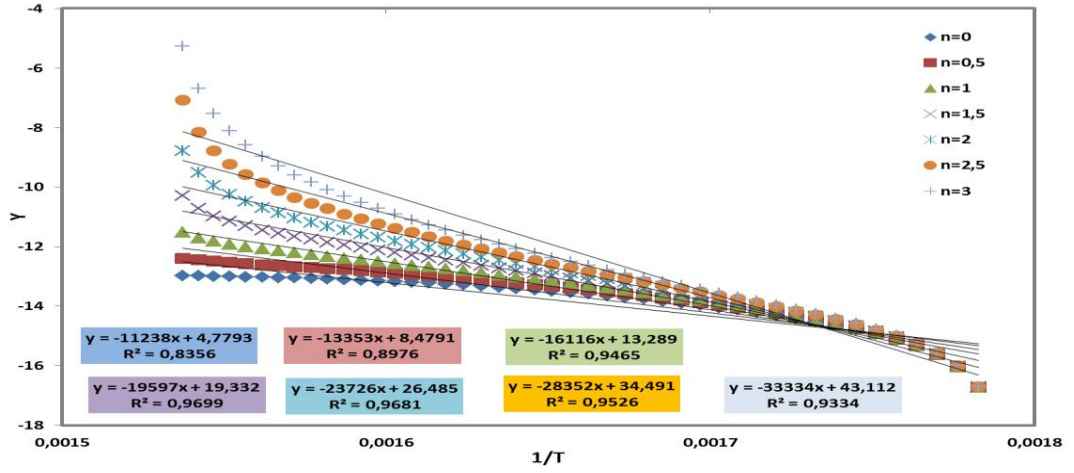
Şekil 11. 20 °C/dk ısıtma hızı için 1/T'ye karşılık  $\ln[-\ln(1-x)/T^2]$  grafiği



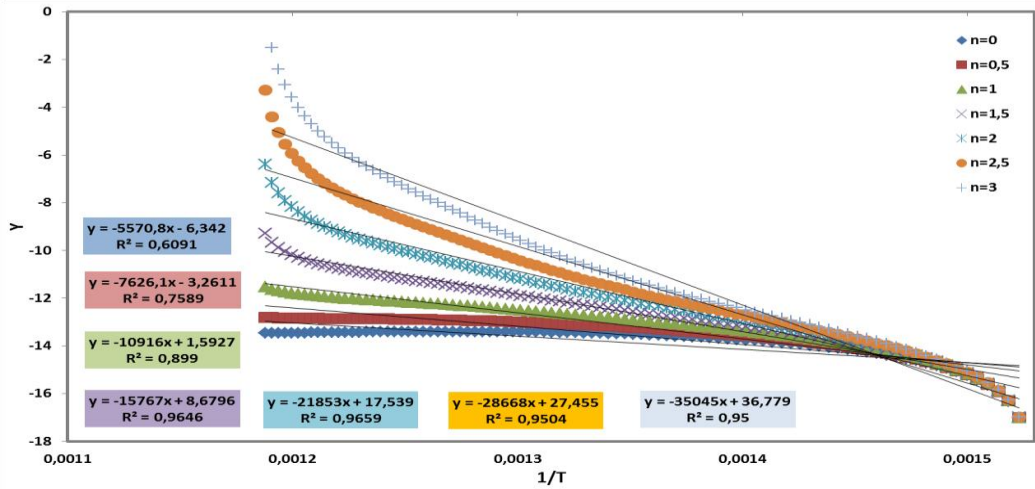
Şekil 12. Tütün tarla atığının bozunması sırasında oluşan tepkimeler (20 °C/dk )



Şekil 13. Tepkime 1'in farklı n değerleri için 1/T'ye karşılık Y grafiği (20 °C/dk )

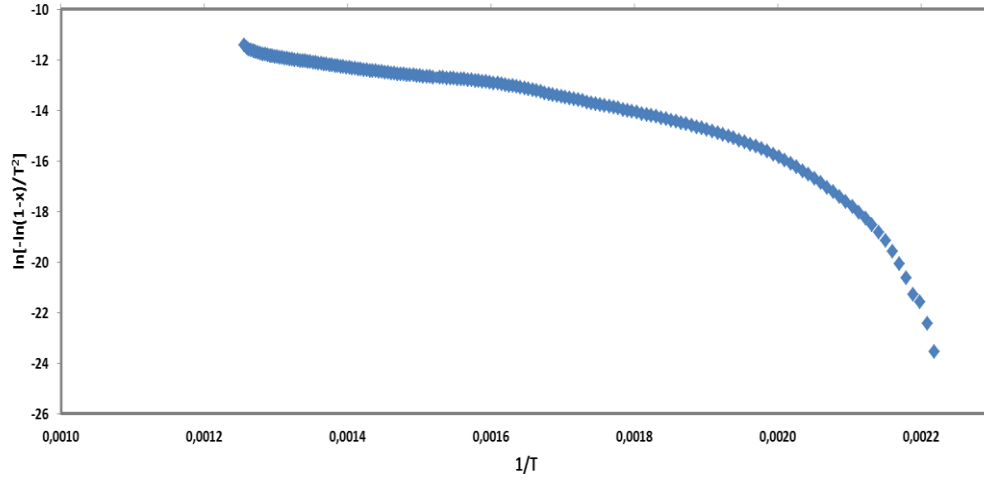


Şekil 14. Tepkime 2'nin farklı n değerleri için 1/T'ye karşılık Y grafiği (20 °C/dk )

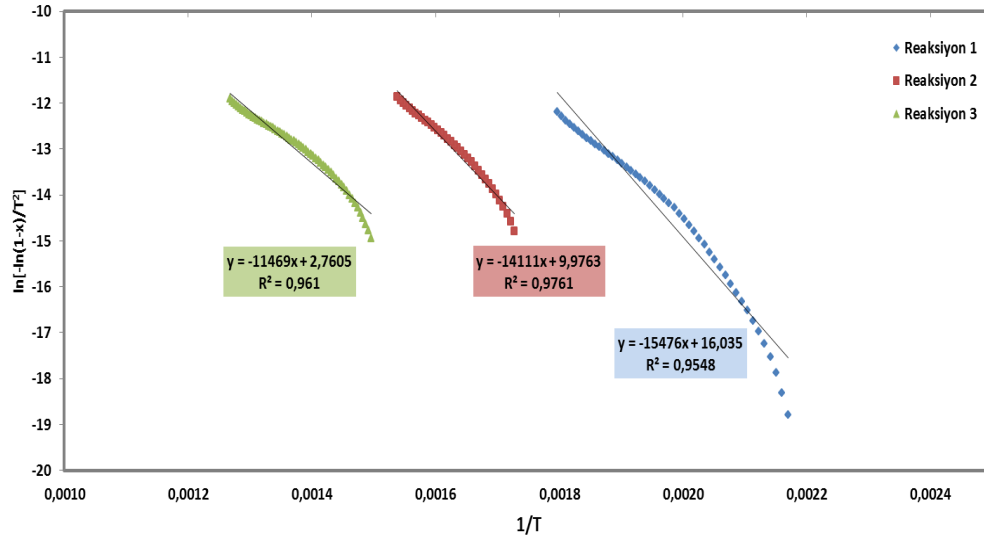


Şekil 15. Tepkime 3'ün farklı n değerleri için 1/T'ye karşılık Y grafiği (20 °C/dk )

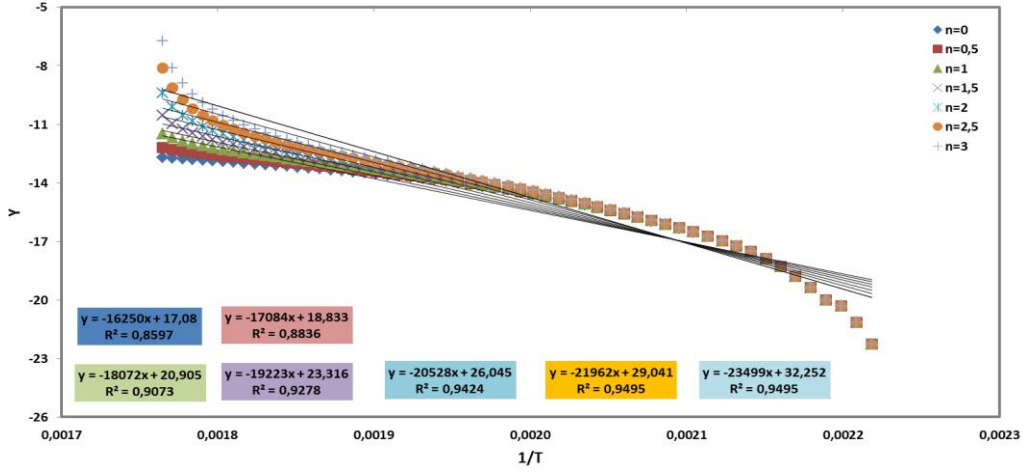
**EK-2 Çay atığı için n=1 ve n≠1 olmayan durumlarda Coats-Redfern kinetik modeli kullanılarak farklı ısıtma hızlarında çizilen grafikler**



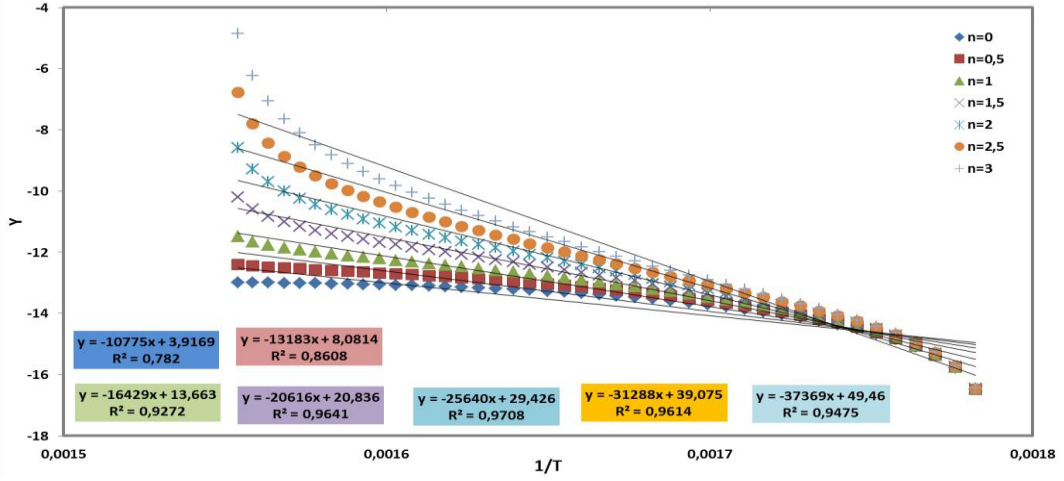
**Şekil 1.** 5 °C/dk ısıtma hızı için  $1/T$ 'ye karşılık  $\ln[-\ln(1-x)/T^2]$  grafiği



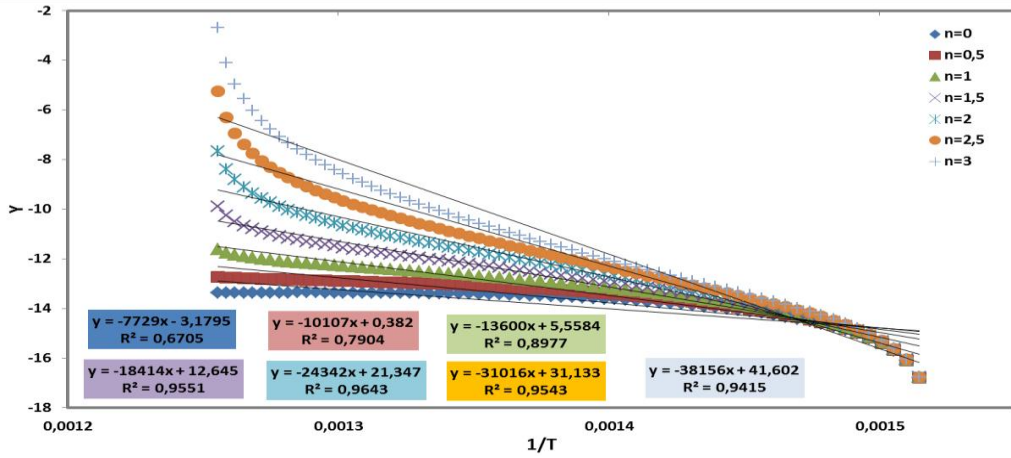
**Şekil 2.** Çay atığının bozunması sırasında oluşan tepkimeler (5 °C/dk )



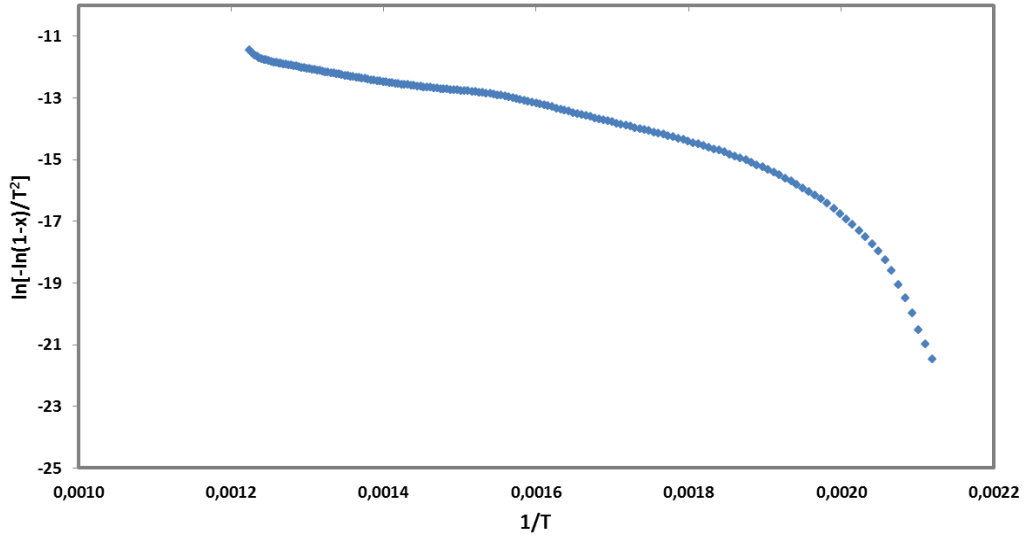
Şekil 3. Tepkime 1'in farklı n değerleri için 1/T'ye karşılık Y grafiği (5 °C/dk)



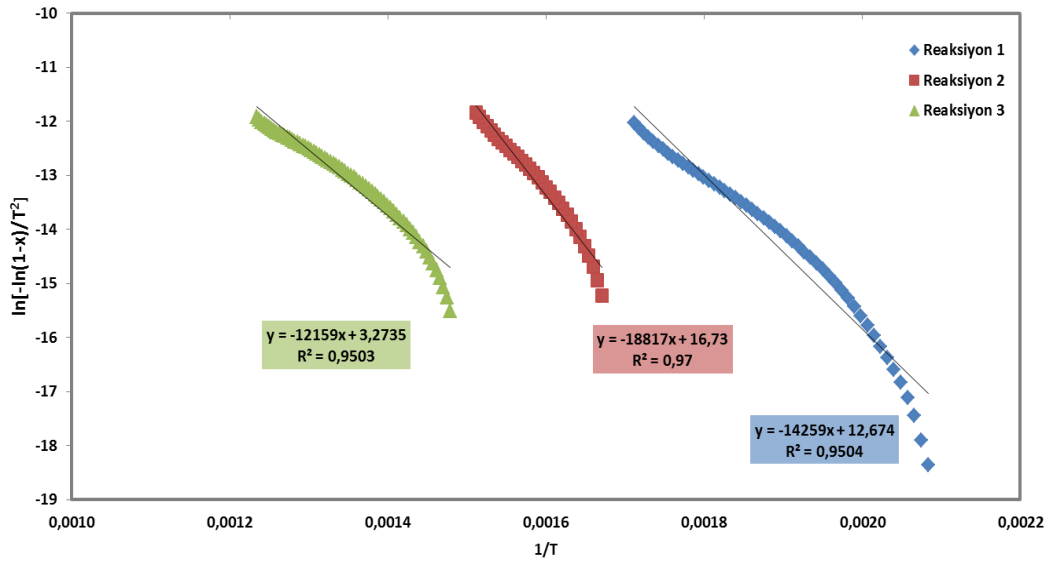
Şekil 4. Tepkime 2'nin farklı n değerleri için 1/T'ye karşılık Y grafiği (5 °C/dk)



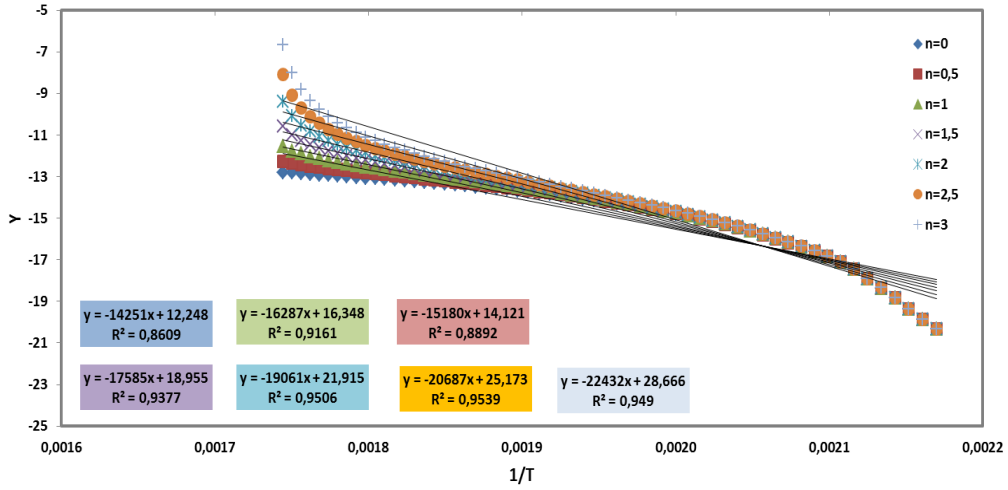
Şekil 5. Tepkime 3'ün farklı n değerleri için 1/T'ye karşılık Y grafiği (5 °C/dk)



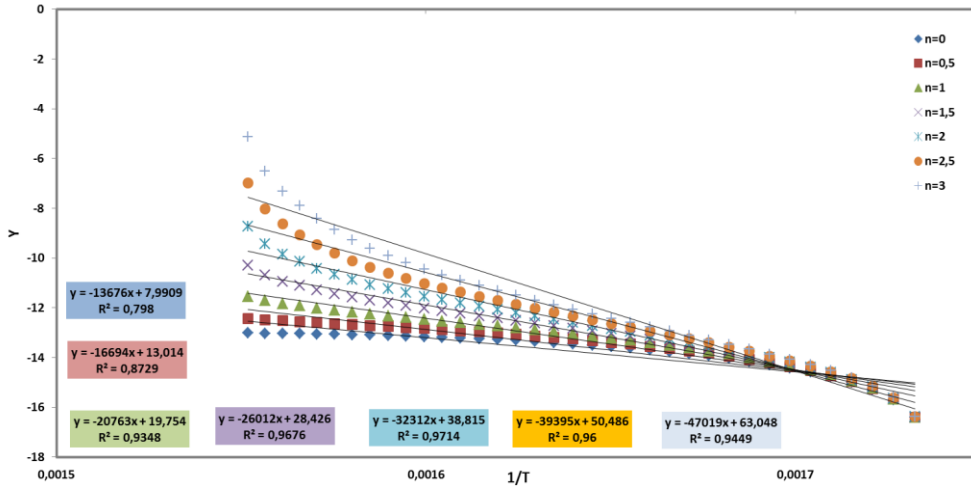
Şekil 6. 15 °C/dk ısıtma hızı için 1/T'ye karşılık  $\ln[-\ln(1-x)/T^2]$  grafiği



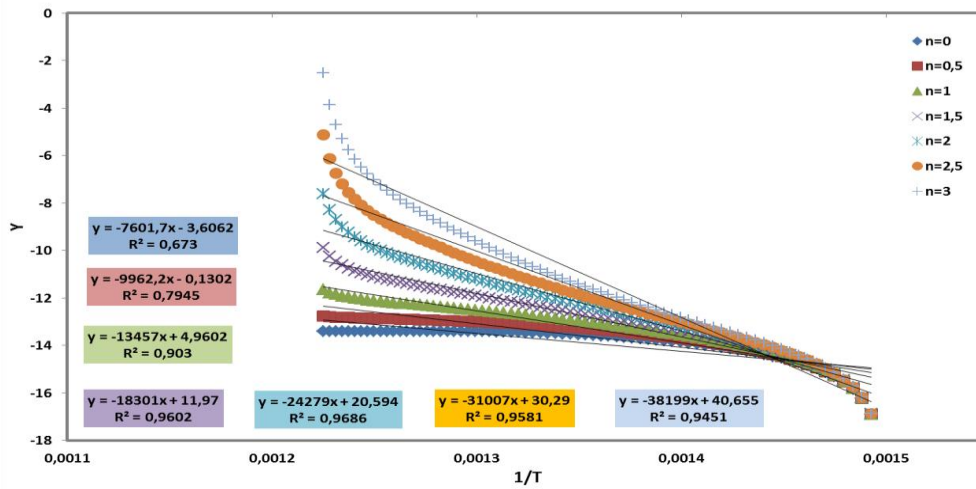
Şekil 7. Çay atığının bozunması sırasında oluşan tepkimeler (15 °C/dk )



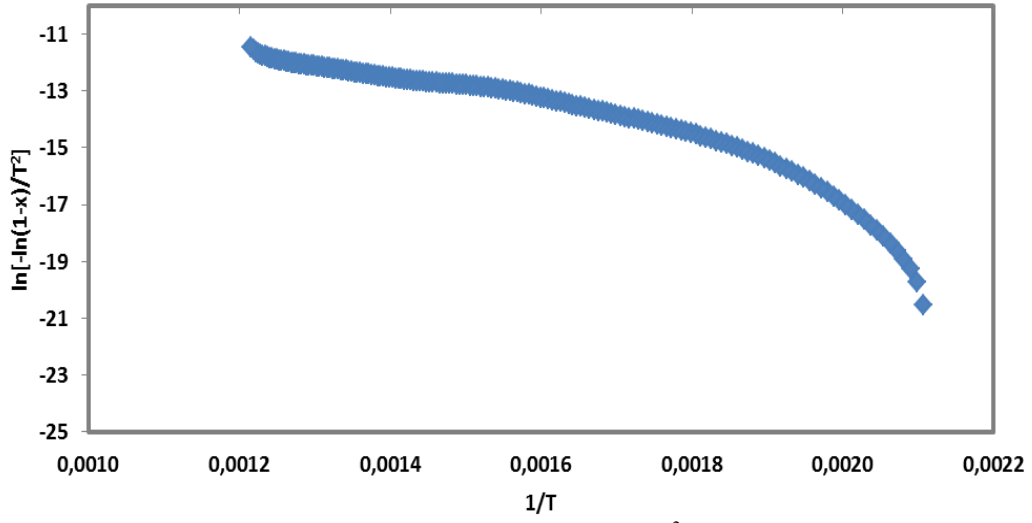
Şekil 8. Tepkime 1'in farklı n değerleri için 1/T'ye karşılık Y grafiği (15 °C/dk )



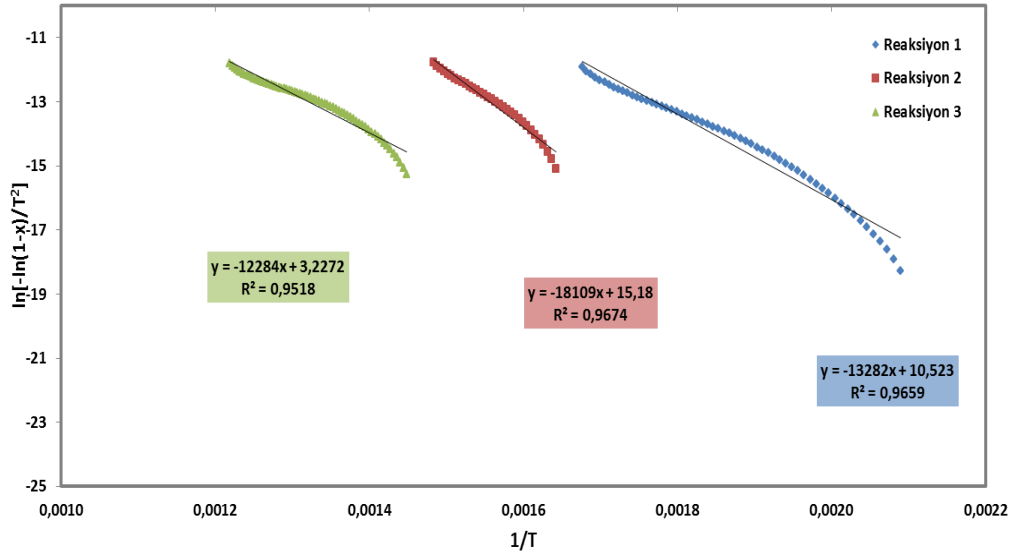
Şekil 9. Tepkime 2'nin farklı n değerleri için 1/T'ye karşılık Y grafiği (15 °C/dk )



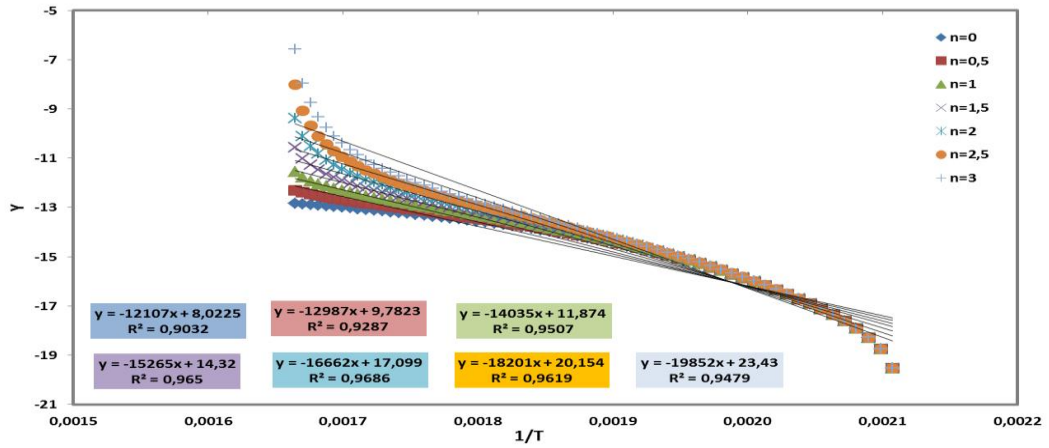
Şekil 10. Tepkime 3'ün farklı n değerleri için 1/T'ye karşılık Y grafiği (15 °C/dk )



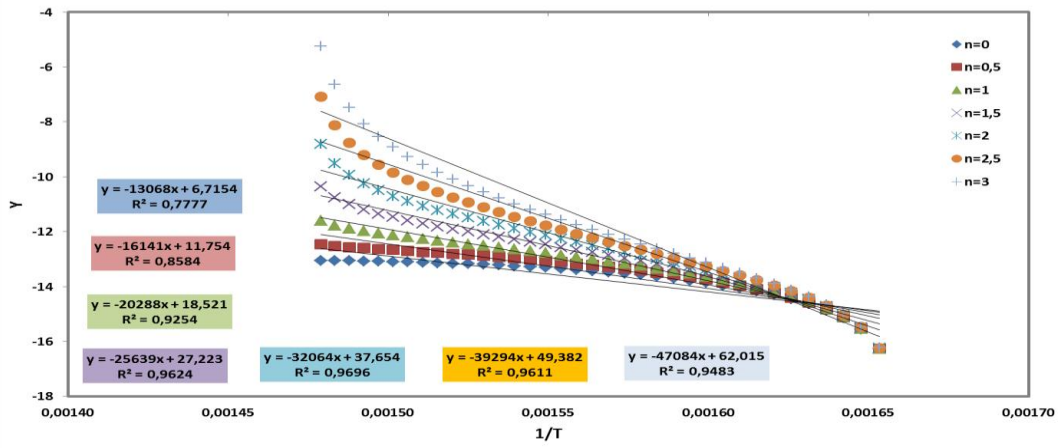
Şekil 11. 20 °C/dk ısıtma hızı için  $1/T$ 'ye karşılık  $\ln[-\ln(1-x)/T^2]$  grafiği



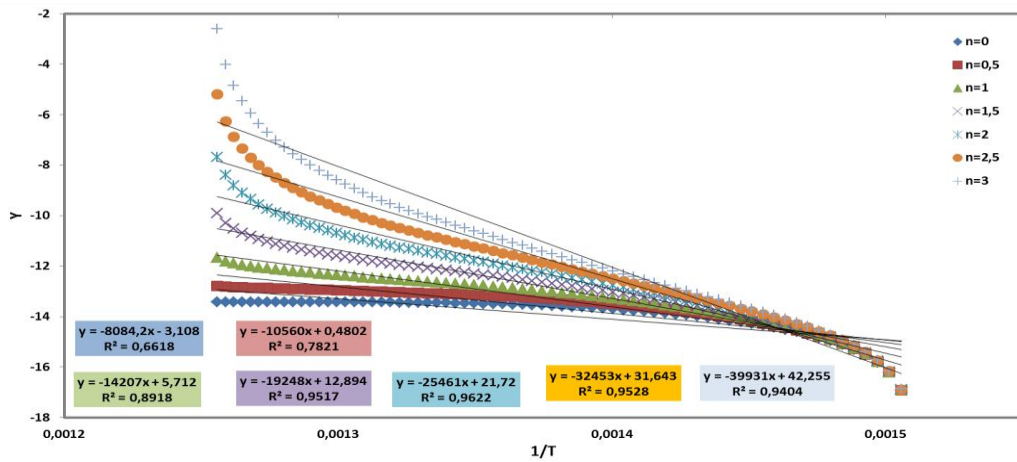
Şekil 12. Çay atığının bozunması sırasında oluşan tepkimeler (20 °C/dk)



Şekil 13. Tepkime 1'in farklı n değerleri için 1/T'ye karşılık Y grafiği (20 °C/dk )



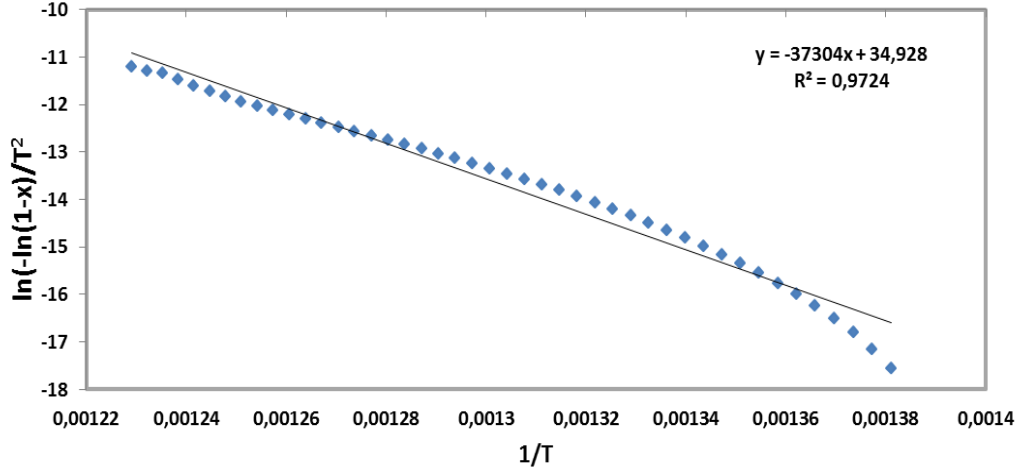
Şekil 14. Tepkime 2'nin farklı n değerleri için 1/T'ye karşılık Y grafiği (20 °C/dk )



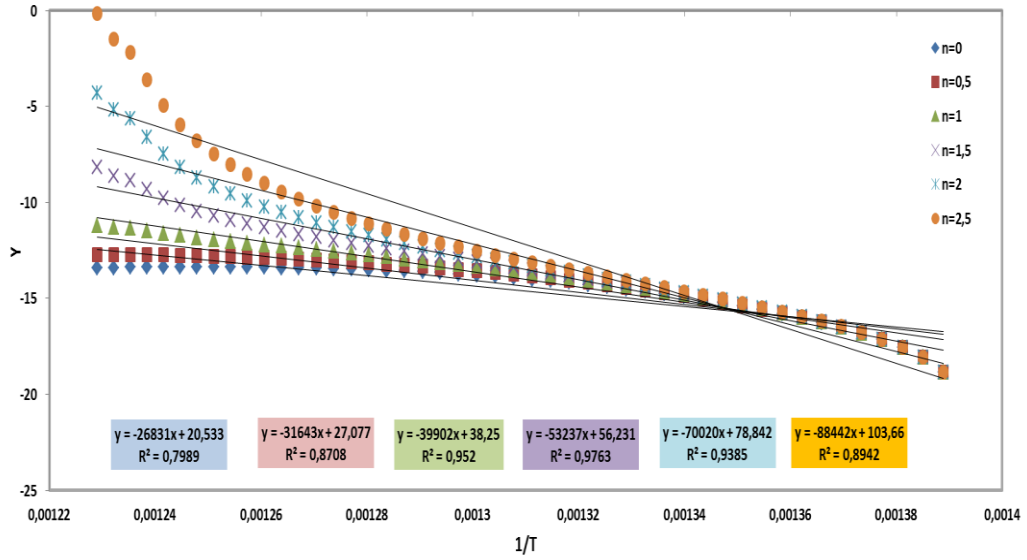
Şekil 15. Tepkime 3'ün farklı n değerleri için 1/T'ye karşılık Y grafiği (20 °C/dk )



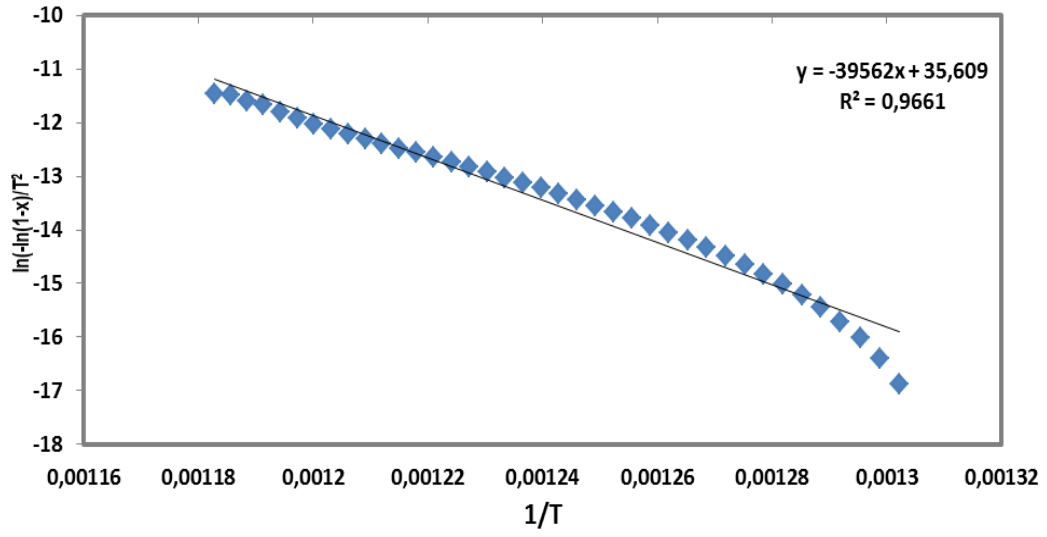
**EK-3 Polikarbonat için  $n=1$  ve  $n \neq 1$  olmayan durumlarda Coats-Redfern kinetik modeli kullanılarak farklı ısıtma hızlarında çizilen grafikler**



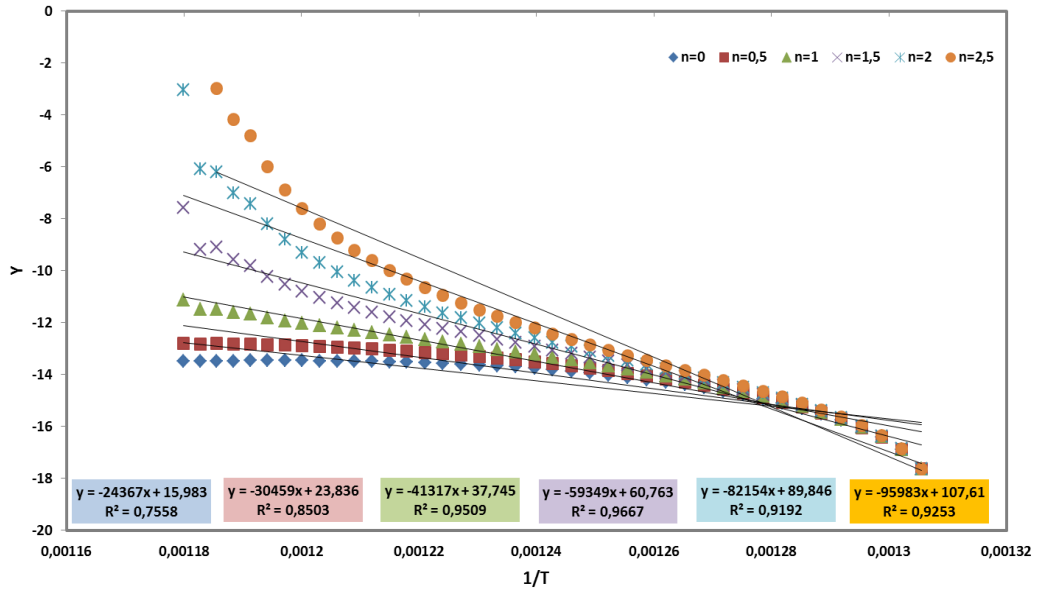
**Şekil 1.** 5 °C/dk ısıtma hızı için  $1/T^2$ 'ye karşılık  $\ln[-\ln(1-x)/T^2]$  grafiği ve polikarbonatın bozunması sırasında oluşan tepkime



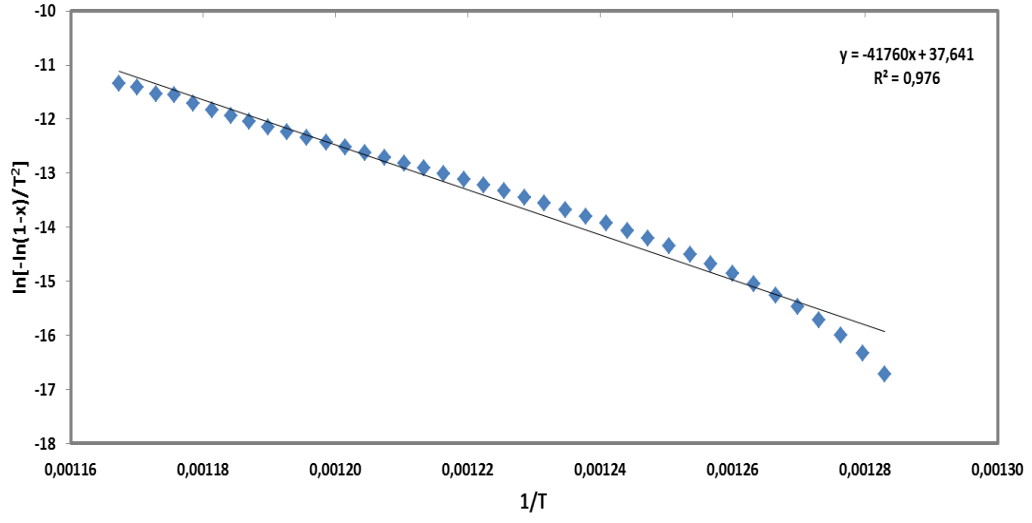
**Şekil 2.** Farklı  $n$  değerleri için  $1/T^2$ 'ye karşılık  $Y$  grafiği (5 °C/dk)



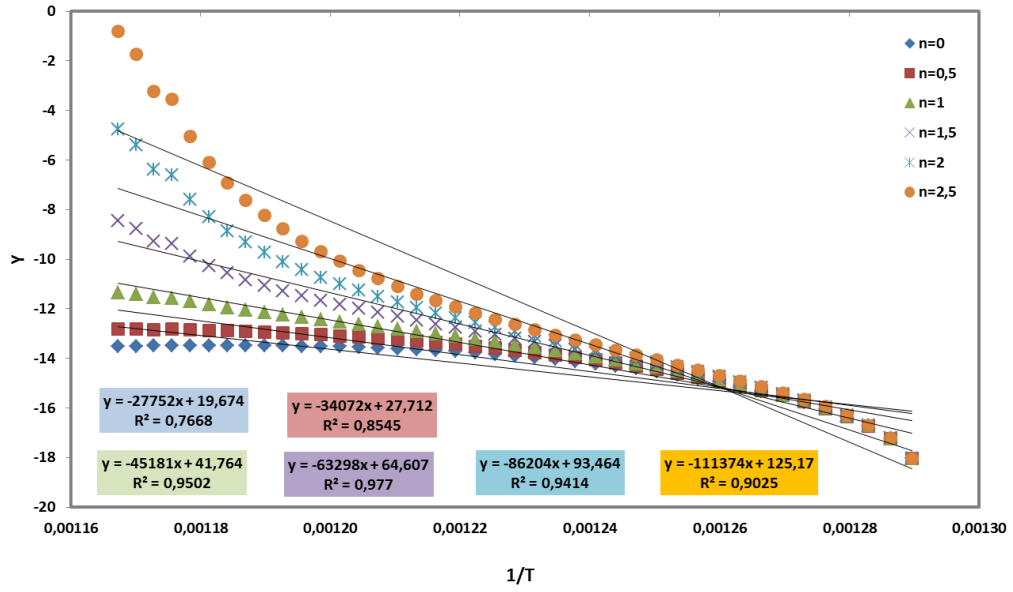
Şekil 3.  $15\text{ }^\circ\text{C/dk}$  ısıtma hızı için  $1/T$ 'ye karşılık  $\ln[-\ln(1-x)/T^2]$  grafiği ve polikarbonatın bozunması sırasında oluşan tepkime



Şekil 4. Farklı  $n$  değerleri için  $1/T$ 'ye karşılık  $Y$  grafiği ( $15\text{ }^\circ\text{C/dk}$ )



Şekil 5. 20 °C/dk ısıtma hızı için  $1/T$ 'ye karşılık  $\ln[-\ln(1-x)/T^2]$  grafiği ve polikarbonatın bozunması sırasında oluşan tepkime



Şekil 6. Farklı  $n$  değerleri için  $1/T$ 'ye karşılık  $Y$  grafiği (20 °C/dk )