

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEŞİTLİ BİYOATIK MALZEMELERİN GAZLAŞTIRILMASI ve
ELDE EDİLEN ÜRÜNLERİN KARAKTERİZASYONU**

AYLİN BOZTEPE

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

**DANIŞMAN
PROF. DR. ESEN BOLAT**

İSTANBUL, 2011

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEŞİTLİ BİYOATIK MALZEMELERİN GAZLAŞTIRILMASI ve
ELDE EDİLEN ÜRÜNLERİN KARAKTERİZASYONU**

AYLİN BOZTEPE

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

**DANIŞMAN
PROF. DR. ESEN BOLAT**

İSTANBUL, 2011

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEŞİTLİ BİYOATIK MALZEMELERİN GAZLAŞTIRILMASI ve
ELDE EDİLEN ÜRÜNLERİN KARAKTERİZASYONU

Aylin BOZTEPE tarafından hazırlanan tez çalışması tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Esen BOLAT
Yıldız Teknik Üniversitesi

Eş Danışman

Prof. Dr. Sibel ÖZDOĞAN
Marmara Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Esen BOLAT
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Sibel ÖZDOĞAN
Marmara Üniversitesi

Prof. Dr. Serdar YAMAN
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Hanzade AÇMA
İstanbul Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Jale GÜLEN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Bu alışma, TÜBİTAK Marmara Araştırma Enstitüsü liderliğinde gerçekleştirilen, Marmara niversitesi'nin yürütücülüğünü üstlendiği (yürütücü: Prof.Dr. Sibel zdoğan) "Kömür ve Biyoktle Karışımlarından Sıvı Yakıt retimi" başlıklı (proje NO: 108G043) proje ile desteklenmiştir. Çalışma içerisinde yer alan deneysel veriler ilgili yayınlarda kullanılacağı için üç yıl süreyle, tamamen veya kısmen çoğaltılması, ödünç verilmesi, dağıtımı ve yayımı yasaktır.

ÖNSÖZ

Türkiye'nin farklı bölgelerinden toplanmış biyokütle örneklerinin (fındık kabuğu, pirina, ceviz kabuğu ve kızılçam talaşı) farklı çalışma koşullarında gazlaştırılma işleminin ele alındığı bu çalışma beş aşamadan oluşmaktadır. İlk aşama, mevcut atık biyokütle potansiyelinin belirlenmesini kapsamaktadır. İkinci aşama, gazlaştırma uygulanacak biyokütle örneklerinin seçimi ve teminine yöneliktir. Üçüncü aşama, seçilen bu atık biyokütle örneklerinin analize hazırlanmasını, bir sonraki aşama ise gazlaştırma kapsamında termogravimetrik analiz uygulanması ve elde edilen ürünlerin karakterize edilmesini içermektedir. Çalışmanın son aşaması ise elde edilen TG-MS sonuçlarının değerlendirilmesini kapsamaktadır.

Yüksek lisans çalışmalarımda danışmanlığımı üstlenen, tez konusu seçimi ve tezin anlatım dilinin düzeltilmesinde büyük destek ve yardımlarını gördüğüm, ilgi ve zamanını esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Esen BOLAT'a saygı ve sevgiyle teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımda eş danışmanlığımı üstlenen, kendisi ile çalışma fırsatı vererek önümde yeni ufuklar açılmasını sağlayan, gerek Marmara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Termal Analiz Laboratuvarı'nda TÜBİTAK bursiyeri olarak yer aldığım süreçte projeye ilişkin gerçekleştirdiğimiz çalışmaların sonuçlarının irdelenmesi ve raporlanması, gerekse tezimde yer alan çalışmaların yürütülmesi ve bu çalışmaların uygun şekilde ifade edilmesi konularında sahip olduğu engin bilgi ve tecrübeleriyle bana ışık tutan, her konuda yardımını gördüğüm değerli hocam Prof. Dr. Sibel ÖZDOĞAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım boyunca yardımını ve ilgisini eksik etmeyen, özellikle buharlı sistem Termal Analiz deneylerinde katkısını gördüğüm, beraber çalıştığımız süreçte dostluğuyla bana her daim destek olan arkadaşım Makina Mühendisi Mehmet BEYPINAR'a, Deneysel çalışmalarda yararlandığım cihazların kullanımı başta olmak üzere bana birçok konuda katkıda bulunan, verdiği destek ve moralle çalışmalarımı tetikleyen, bilgi ve dostluğunu esirgemeyen Arş. Gör. Uğur ÖZVEREN'e en içten duygularla teşekkür ederim.

TÜBİTAK MAM-108G099 numaralı projeye tezimi destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Kurumuna, bu proje kapsamında bursiyer olarak çalıştığım (yürütücü: Prof. Dr. Sibel ÖZDOĞAN) ve deneylerimin tümünü gerçekleştirdiğim Marmara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makina Mühendisliği Bölümü'ne teşekkürlerimi sunarım.

Tüm hayatım boyunca gösterdikleri sabrı ve desteği çalışmalarım esnasında da sürdürdükleri için sevgili AİLEME en derin sevgilerimle teşekkür ederim.

Bu çalışmayı hayatımın her anında yanımda olan, hiçbir konuda fedakarlıktan kaçınmayan canım annem Şazime BOZTEPE'ye, canım babam Kemal BOZTEPE'ye ve canım abim Aydın BOZTEPE'ye ithaf ediyorum.

Haziran, 2011

Aylin BOZTEPE

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	viii
KISALTIMA LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ	xii
ÖZET	xiii
ABSTRACT.....	xv
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	2
1.3 Hipotez	3
BÖLÜM 2	
BİYOATIK	4
2.1 Dünya'da Biyoatık Enerjisi.....	6
2.2 Türkiye'de Biyoatık Enerjisi	8
2.3 Biyoatık Bileşenleri.....	9
2.3.1 Selüloz	10
2.3.2 Hemiselüloz.....	11
2.3.3 Lignin	11
BÖLÜM 3	
TERMOKİMYASAL DÖNÜŞÜM PROSESLERİ	13
3.1 Yakma.....	13
3.2 Pirroliz.....	14

3.3	Gazlaştırma	145
3.4	Sıvılaştırma.....	17
BÖLÜM 4		
TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ.....		18
4.1	Termogravimetrik Analizi Etkileyen Faktörler	21
4.2	TG-DTG Eğrilerinin Etkileyen Numune ve Deney Ortamı Özellikleri	21
4.2.1	Deney Ortamına Bağlı Parametreler.....	21
4.2.2	Numune Özelliklerine Bağlı Parametreler	22
4.3	Literatürde Yapılan Termogravimetrik Analiz Çalışmaları	23
BÖLÜM 5		
DENEYSEL ÇALIŞMALAR		30
5.1	Biyoatık Numunelerinin Tanıtılması.....	30
5.2	Biyoatık Numunelerine Uygulanan Analizler	31
5.2.1	Kısa Analiz ve Isıl Değer Tayini	31
5.2.2	Elementel Analiz	32
5.2.3	FTIR Analizleri.....	33
5.2.3.1	Hemiselülozun FTIR Analizi	33
5.2.3.2	Selülozun FTIR Analizi.....	35
5.2.3.3	Ligninin FTIR Analizi.....	36
5.2.3.4	Fındık Kabuğunun FTIR Analizi	38
5.2.3.5	Pirinanın FTIR Analizi.....	39
5.2.3.6	Ceviz Kabuğunun FTIR Analizi	41
5.2.3.7	Kızılçam Talaşının FTIR Analizi.....	42
5.3	Termogravimetrik Analiz Sisteminin (TG-MS) Tanıtılması	44
5.4	TG-MS Deneylerinin Çalışma Koşulları.....	45
BÖLÜM 6		
DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA		46
6.1	Biyoatık Madde Bileşenlerinin Bozunması.....	46
6.2	Biyoatık Madde Örneklerinin Gazlaştırılması	48
6.2.1	Fındık Kabuğu.....	48
6.2.1.1	Fındık Kabuğunun Argon Atmosferinde Pirolyzi	48
6.2.1.2	Fındık Kabuğunun Hava Atmosferinde Yakılması	52
6.2.1.3	Fındık Kabuğunun %80Argon+%20 Su Buharı Atmosferinde Gazlaştırılması	55
6.2.2	Pirina	58
6.2.2.1	Pirinanın Argon Atmosferinde Pirolyzi.....	58
6.2.2.2	Pirinanın Hava Atmosferinde Yakılması	61
6.2.2.3	Pirinanın %80Argon+%20 Su Buharı Atmosferinde Gazlaştırılması. 64	
6.2.3	Ceviz Kabuğu	67
6.2.3.1	Ceviz Kabuğunun Argon Atmosferinde Pirolyzi	67
6.2.3.2	Ceviz Kabuğunun Hava Atmosferinde Yakılması.....	70

6.2.3.3	Ceviz Kabuğunun %80Argon+%20 Su Buharı Atmosferinde Gazlaştırılması	73
6.2.4	Kızılçam Talaşı	76
6.2.4.1	Kızılçam Talaşının Argon Atmosferinde Pirolyzi.....	76
6.2.4.2	Kızılçam Talaşının Hava Atmosferinde Yakılması	79
6.2.4.3	Kızılçam Talaşının %80Argon+%20Su Buharı Atmosferinde Gazlaştırılması	82
6.3	Biyoatıkların Karşılaştırmalı Gazlaştırma Genel Değerlendirmesi	85
6.3.1	Örnekler Bazında Değerlendirme	85
6.3.1.1	Fındık Kabuğu	85
6.3.1.2	Pirina	89
6.3.1.3	Ceviz Kabuğu	91
6.3.1.4	Kızılçam Talaşı	93
6.3.2	Biyoatıkların Atmosferler Bazında Değerlendirilmesi.....	96
6.3.2.1	Argon Atmosferi Altında Genel Değerlendirme.....	96
6.3.2.2	Hava Atmosferi Altında Genel Değerlendirme	99
6.3.2.3	Argon + su buharı Atmosferi Altında Genel Değerlendirme.....	104
BÖLÜM 7		
SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....		108
7.1	Sonuçlar	108
7.2	Öneriler	110
KAYNAKLAR.....		111
ÖZGEÇMİŞ.....		117

SİMGE LİSTESİ

CH ₄	Metan
CO	Karbonmonoksit
CO ₂	Karbondioksit
COS	Karbonil sülfür
H ₂	Hidrojen
H ₂ O	Su
H ₂ S	Hidrojen sülfür
SO ₂	Kükürtdioksit

KISALTMA LİSTESİ

ASTM	American Society for Testing and Materials
DTG	Diferansiyel Termogravimetrik Analiz
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
GC	Gaz Kromatografisi
MJ	Mega Joule
MS	Kütle Spektrometresi
MTEP	Milyon Ton Eşdeğer Petrol
MW	Mega Watt
TG	Termogravimetrik Analiz

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1	Biyokütle maddelerinin sınıflandırılması	5
Şekil 2. 2	Odun mikroelyafının yapısal modeli.....	9
Şekil 2. 3	Selülozun kimyasal yapısı	10
Şekil 2. 4	Hemiselülozu oluşturan bileşenler	11
Şekil 2. 5	Lignini oluşturan bileşenler	12
Şekil 2. 6	Ligninin moleküler yapısı	12
Şekil 4. 1	Termogravimetrik analiz sisteminin şematik olarak gösterimi	18
Şekil 4. 2	Termogravimerik eğri türleri	19
Şekil 5. 1	Hemiselülozun FTIR spektrumu.....	34
Şekil 5. 2	Selülozun FTIR spektrumu	35
Şekil 5. 3	Ligninin FTIR spektrumu	37
Şekil 5. 4	Fındık kabuğunun FTIR spektrumu	38
Şekil 5. 5	Pirinanın FTIR spektrumu	40
Şekil 5. 6	Ceviz kabuğunun FTIR spektrumu	41
Şekil 5. 7	Kızılçam talaşının FTIR spektrumu	43
Şekil 5. 8	Deneylerde kullanılan termogravimetrik analiz sistemleri	44
Şekil 6. 1	Biyoatık madde bileşenlerinin argon atmosferindeki TG-DTG eğrileri	47
Şekil 6. 2	Fındık kabuğunun argon atmosferinde pirolizi sonucu elde edilen TG-DTG eğrileri	49
Şekil 6. 3	Fındık kabuğuna ilişkin argon atmosferindeki MS sonuçları.....	51
Şekil 6. 4	Fındık kabuğunun hava atmosferinde yakılması sonucu elde edilen TG-DTG eğrileri	52
Şekil 6. 5	Fındık kabuğuna ilişkin hava atmosferindeki MS sonuçları.....	54
Şekil 6. 6	Fındık kabuğunun %80 argon + %20 su buharı atmosferinde gazlaştırılması sonucu elde edilen TG-DTG eğrileri	55
Şekil 6. 7	Fındık kabuğuna ilişkin 80 argon+20 su buharı atmosferindeki MS sonuçları.....	57
Şekil 6. 8	Prinanın argon atmosferinde pirolizi sonucu elde edilen TG-DTG eğrileri	58
Şekil 6. 9	Pirinaya ilişkin argon atmosferindeki MS sonuçları	60
Şekil 6. 10	Pirinanın hava atmosferinde yakılması sonucu elde edilen TG-DTG eğrileri.....	61
Şekil 6. 11	Pirinaya ilişkin hava atmosferindeki MS sonuçları.....	63
Şekil 6. 12	Pirinanın %80 argon+%20 su buharı atmosferinde gazlaştırılması sonucu elde edilen TG-DTG eğrileri.....	64
Şekil 6. 13	Pirinaya ilişkin 80 argon+20 su buharı atmosferindeki MS sonuçları.....	66

Şekil 6. 14	Ceviz kabuğunun argon atmosferinde pirolizi sonucu elde edilen TG-DTG eğrileri.....	67
Şekil 6. 15	Ceviz kabuğuna ilişkin argon atmosferindeki MS sonuçları.....	69
Şekil 6. 16	Ceviz kabuğunun hava atmosferinde yakılması sonucu elde edilen TG-DTG eğrileri.....	70
Şekil 6. 17	Ceviz kabuğuna ilişkin hava atmosferindeki MS sonuçları.....	72
Şekil 6. 18	Ceviz kabuğunun %80 argon+%20 su buharı atmosferinde gazlaştırılması sonucu elde edilen TG-DTG eğrileri.....	73
Şekil 6. 19	Ceviz kabuğuna ilişkin 80 argon+20 su buharı atmosferindeki MS sonuçları.....	75
Şekil 6. 20	Kızılçam talaşının argon atmosferinde pirolizi sonucu elde edilen TG-DTG eğrileri.....	76
Şekil 6. 21	Kızılçam talaşına ilişkin argon atmosferindeki MS sonuçları.....	78
Şekil 6. 22	Kızılçam talaşının hava atmosferinde yakılması sonucu elde edilen TG-DTG eğrileri.....	79
Şekil 6. 23	Kızılçam talaşına ilişkin hava atmosferindeki MS sonuçları.....	81
Şekil 6. 24	Kızılçam talaşının %80 argon+ %20 su buharı atmosferinde gazlaştırılması sonucu elde edilen TG-DTG eğrileri.....	82
Şekil 6. 25	Kızılçam talaşına ilişkin 80 argon +20 su buharı atmosferindeki MS sonuçları.....	84
Şekil 6. 26	Fındık kabuğunun farklı gaz atmosferlerinde elde edilen TG ve DTG eğrileri.....	86
Şekil 6. 27	Pirinanın farklı gaz atmosferlerinde elde edilen TG ve DTG eğrileri.....	89
Şekil 6. 28	Ceviz kabuğunun farklı gaz atmosferlerinde elde edilen TG ve DTG eğrileri	92
Şekil 6. 29	Kızılçam talaşının farklı gaz atmosferlerinde elde edilen TG ve DTG eğrileri.....	94
Şekil 6. 30	Biyoatık madde örneklerinin argon atmosferi altındaki TG ve DTG eğrileri	97
Şekil 6. 31	Biyoatık maddelerin argon atmosferi altında pirolizi sonucu oluşan ağırlık kayıpları.....	98
Şekil 6. 32	Biyoatık madde örneklerinin hava atmosferi altındaki TG ve DTG eğrileri.....	100
Şekil 6. 33	Biyoatık maddelerin hava atmosferi altında yakılması sonucu oluşan ağırlık kayıpları.....	101
Şekil 6. 34	Biyoatık madde örneklerinin argon+su buharı atmosferi altındaki TG ve DTG eğrileri.....	104
Şekil 6. 35	Biyoatık maddelerin argon+su buharı atmosferi altında gazlaştırılması sonucu oluşan ağırlık kayıpları.....	105

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2. 1	Türkiye’de biyokütle potansiyeli 8
Çizelge 5. 1	Biyoatık maddelerin yıllık miktarları 30
Çizelge 5. 2	Biyoatık maddelerin kısa analiz sonuçları 31
Çizelge 5. 3	Biyoatık maddelerin ısı değeri sonuçları (kuru temelde) 32
Çizelge 5. 4	Biyoatık maddelerin elementel analiz sonuçları 33
Çizelge 6. 1	Fındık kabuğunda atmosferler bazında oluşan toplam ağırlık kayıpları..87
Çizelge 6. 2	Pirinada atmosferler bazında oluşan toplam ağırlık kayıpları.....90
Çizelge 6. 3	Ceviz kabuğunda atmosferler bazında oluşan toplam ağırlık kayıpları...92
Çizelge 6. 4	Kızılçam talaşında atmosferler bazında oluşan toplam ağırlık kayıpları..95

ÇEŞİTLİ BİYOATIK MALZEMELERİN GAZLAŞTIRILMASI ve ELDE EDİLEN ÜRÜNLERİN KARAKTERİZASYONU

Aylin BOZTEPE

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Esen BOLAT
Eş Danışman: Prof. Dr. Sibel ÖZDOĞAN

Bu çalışmada, fındık kabuğu, pirina, ceviz kabuğu ve kızılçam talaşı örnekleri termogravimetrik analiz sistemi kullanılarak farklı gaz atmosferleri altında gazlaştırılmış; elde edilen gaz ürünler (H_2 , CO, CO_2 , CH_4 , H_2S , COS ve SO_2) ve oluşum sıcaklıkları, sistemle eş zamanlı çalıştırılan kütle spektrometresi ile belirlenmiştir. Termogravimetrik analiz sonucu elde edilen TG-DTG eğrilerinden, biyoatık bileşenlerinin (hemiselüloz, selüloz ve lignin) bozunma sıcaklıkları, örneklerde meydana gelen ağırlık kayıpları ve kayıpların maksimum düzeyde olduğu sıcaklıklar saptanmıştır.

TG-DTG eğrileri incelendiğinde, ağırlık kayıplarının tüm atmosferlerde ve örneklerde düşük ve yüksek sıcaklık adımı olmak üzere 2 kısımda meydana geldiği gözlenmiştir. Düşük sıcaklık adımında, uçucuların uzaklaşmasıyla ağırlık kaybı oluşurken, yüksek sıcaklık adımında karbonca zengin kütle (çar) oksidatif ve/veya su buharı atmosferleri ile tepkimesine dayalı kayıplar gerçekleşmiştir. Argon atmosferinde ise bu kısımda bozunma/parçalanma tepkimelerine ilişkin kayıplar meydana gelmiştir. Ağırlık kayıpları atmosferler bazında incelendiğinde, argon atmosferinde oluşan kayıpların, hava ve argon+su buharı atmosferinde gözlenen kayıplara oranla düşük seviyelerde olduğu saptanmıştır. Ayrıca hava ile gazlaştırmanın buhara kıyasla tüm örneklerde yüksek oranlarda kayba neden olduğu tespit edilmiştir.

Gazlaştırma sonucu açığa çıkan ürünler ve bu ürünlerin oluşum sıcaklık aralıkları kullanılan atmosferle farklılık göstermiştir. Biyoatık maddelerin tümünde, su buharı içeren atmosferde H_2 çıkışı hem düşük hem de yüksek sıcaklık adımında oluşmuş ve iki pik vermiştir. Argon ve hava atmosferlerinde ise aksine tek pik halinde gözlenmiş, düşük sıcaklıkta yoğunlaşmıştır. Tüm örneklerde CO çıkışı, argon ortamında düşük sıcaklıkta yüksek emisyon değerine ulaşırken, argon+ su buharı ortamında aksine

yüksek sıcaklıkta yoğunlaşmıştır. Hava atmosferinde ise fındık kabuğu ve ceviz kabuğunda hızı sürekli artarak tek pik halinde, pirinada birbirinden bağımsız iki pik, kızılçam talaşında ise birbirini izleyen iki pik halinde meydana gelmiştir.

Gazlaştırmada önemli yer tutan kükürtlü bileşiklerin oluşumu da atmosferler ve örnekler bazında farklılık göstermiştir. COS bileşiği, argon, hava ve argon+su buharı atmosferleri altında, kullanılan tüm biyoatık maddelerinde belirgin olarak açığa çıkmıştır. Bu gaz ürün, tüm örneklerde oldukça benzer şekilde oluşmuş, düşük sıcaklık adımında dar ve belirgin bir pik halinde gözlenmiştir. H₂S çıkışı, hava ve argon+ su buharı atmosferleri ile gazlaştırmada tüm örneklerde meydana gelmiş, ancak argon atmosferinde yalnızca fındık kabuğu ve pirinada oluşmuştur. Bir diğer kükürtlü bileşik olan SO₂ ise argon+ su buharı ile gazlaştırmada hiçbir örnekte saptanmamış, havada sadece ceviz kabuğunda, argonda ise fındık kabuğu ve pirinada izlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Biyoatık, gazlaştırma, termogravimetrik analiz, kütle spektrometresi

**GASIFICATION of VARIOUS BIOWASTE MATERIALS
AND CHARACTERIZATION of RESULTING PRODUCTS**

Aylin BOZTEPE

Department of Chemical Engineering
MSc. Thesis

Advisor: Prof. Dr. Esen BOLAT
Co-Advisor: Prof. Dr. Sibel ÖZDOĞAN

In this study, hazelnut shell, olive oil pomace (olive oil solid residue), walnut shell and red pine chips were gasified under different gas atmospheres using a thermogravimetric analysis system; the resulting gas products (H_2 , CO, CO_2 , CH_4 and sulfurous compounds H_2S , COS and SO_2) and their formation temperatures were determined by mass spectrometry coupled with the system. The TG-DTG curves obtained were used to determine the decomposition temperatures of biowaste components (hemicellulose-xylan, cellulose and lignin), the weight losses and the temperatures of maximum weight losses of samples.

When TG-DTG curves were examined, it was observed that weight losses occurred in two steps at all samples and atmospheres as low-and high-temperature steps. The low temperature weight loss is associated with the loss of volatiles, and the high temperature weight loss corresponds to the reaction of char (carbon rich material) with oxygen/steam. In argon atmosphere, weight loss is related to decomposition reactions. When weight losses were examined on the basis of the atmospheres, it was found that weight losses under argon atmosphere is low compared to air and argon-steam atmospheres. In addition, gasification with air caused much more weight loss than steam at all samples.

Gases emitted as a result of gasification and the formation temperatures of these products showed differences with the changing atmospheres. H_2 evolution occurs both low and high temperature step with two peaks in steam gasification while it appears as a peak at low temperature step under argon and air atmospheres. CO evolution reaches highest emission at low temperatures under argon atmosphere while CO

formation is shifted to higher temperatures for the steam gasification case. In air gasification CO evolution for hazelnut and walnut shell occurs as a peak with an increasing evolution rate while it is observed as two distinct peaks for pomace and following two peaks for red pine chips.

Sulfurous product formations which are important in gasification differ on the basis of atmospheres and samples. COS is formed significantly under all atmospheres for all samples. This compound occurs in a similar way for all samples, at low temperature step as a narrow and distinct peak. H₂S evolves at all samples under air and argon-steam atmospheres but it only occurs at hazelnut shell and pomace under argon atmosphere. In steam gasification there is no SO₂ evolution at all samples. It is observed at walnut shell under air atmosphere and hazelnut shell and pomace under argon atmosphere.

Key words: Biowaste, gasification, thermogravimetric analysis, mass spectrometry

1.1 Literatür Özeti

Enerji, endüstrinin, üretimin, gelişmenin ve kalkınmanın en temel girdisi olup; gerek Dünyada gerekse ülkemizde tüketimi nüfus artışına, sanayileşmeye ve teknolojik gelişmelere paralel olarak artmaktadır. Buna karşılık, geleneksel enerji kaynakları olan fosil yakıtların rezervleri hızla azalmaktadır. Yapılan istatistiksel değerlendirmelere göre; Dünya enerji ihtiyacının oldukça yüksek oranını (%34) karşılayan petrolün 40,5 yıl, %26,5'lik bir kısmını karşılayan kömürün 147 yıl, %20,9'unu karşılayan doğalgazın ise 63,3 yıllık rezerv kullanım süresine sahip olduğu belirlenmiştir.

Yakın gelecekte tükenecek gözüyle bakılan fosil yakıtların kullanımı çevre kirliliğini de arttırmaktadır. Bu yakıtların yanması sonucu açığa çıkan gazlar atmosferde sera etkisine ve küresel ısınmaya sebep olmakta, bu da iklim değişikliği, yağış rejimlerinin değişmesi, buzulların erimesi, orman ve bitki çeşitliliğinin azalması gibi sonuçlar doğurmaktadır.

Bir yandan fosil yakıt rezervlerinin azalması diğer yandan artan çevre kirliliği ve doğanın tahribi, sürdürülebilir kalkınma için yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmeyi zorunlu kılmaktadır. Yenilenebilir enerji çevresel endişeleri gidermede gelişen bir öneme sahiptir. Bu gün dünyanın birincil enerji üretiminin %13,3'ü yenilenebilir enerji teknolojileri ile sağlanmaktadır. Bunların çoğu, su gücü, biyokütle ve jeotermal gibi uzun süreden beri kullanılan sağlam teknolojilerdir. Ancak, son yıllarda bu alanlarda bir durgunluk yaşanırken, ikinci nesil yenilenebilir enerji teknolojileri olarak adlandırılan rüzgâr, güneş ve ileri biyoenerjide hızlı bir büyüme gözlenmektedir. İleri biyokütle,

yoğunlaştırılmış güneş enerjisi, okyanus enerjisi gibi üçüncü nesil teknolojiler ise halen gelişme aşamasında olmakla birlikte gelecek için büyük ümit vermektedir.

Çevreyi kirletmeyen yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları arasında, özellikle gelişmekte olan ülkeler için uygulama alanı en geniş olanlardan birisi biyokütledir. Karbon, hidrojen ve oksijen içeren ve kısa sürede yenilenebilen tüm bitkisel ve hayvansal kökenli maddeler biyokütle olarak tanımlanır. Biyokütle yalnız yenilenebilir olmasıyla değil, her yerde yetiştirilebilmesi, sosyo ekonomik gelişmeye ve çevre korumasına katkı sağlaması, elektrik, kimyasal madde ve özellikle taşıt vasıtaları için yakıt üretiminde kullanılabilmesi nedeniyle de stratejik bir enerji kaynağı sayılmaktadır. Dünya'da petrol, kömür gibi fosil enerji kaynaklarının kısıtlı olması ve çevre kirliliği problemi dolayısıyla, biyokütle, enerji probleminin çözümünde giderek artan bir önem kazanmaktadır.

Biyokütle kaynakları, enerji üretmek amacıyla doğrudan veya çeşitli dönüşüm süreçleri ile değerlendirilmektedir. Termokimyasal dönüşüm süreçleri uygulanarak biyokütle katı, sıvı ve gaz yakıtlara dönüştürülmekte ve elde edilen ürünler gerek enerji üretiminde gerekse endüstriyel alanlarda etkin olarak kullanılabilir. Termokimyasal dönüşüm süreçleri içerisinde en çok kullanılanlardan biri gazlaştırma. Gazlaştırma prosesi ile biyokütle H₂, CO ve CH₄ gibi gaz ürünlere dönüştürülebilir.

1.2 Tezin Amacı

Ülkemizin enerji kaynakları içinde önemli bir paya sahip olan biyokütlenin değerlendirilmesini öngören bu çalışmada, yenilenebilir biyoatık maddelerden fındık kabuğu, pirina, ceviz kabuğu ve kızılçam talaşına farklı gazlaştırma atmosferlerinde (argon, hava ve argon+su buharı) termogravimetrik analiz uygulanmıştır. TG ile eş zamanlı çalıştırılan kütle spektrometresi (MS) ile belli başlı gazlaştırma ürünleri (H₂, CO, CH₄, CO₂, H₂O, H₂S, COS ve SO₂) karakterize edilmiş, bu ürünlerin oluşum sıcaklık aralıkları saptanmıştır. Biyoatık maddelerin ısıl bozundurma sürecinde davranışlarını tam olarak ortaya koymak için biyokütleyi meydana getiren bileşenler (hemiselüloz, selüloz ve lignin) saf olarak incelenmiş, bu bileşenlerin açığa çıkan gaz ürünlere etkisi

araştırılmıştır. Bu çalışma kapsamında ayrıca biyoatık maddeler ve bileşenlerinin içerdiği fonksiyonel gruplar FTIR kullanılarak belirlenmiştir.

1.3 Hipotez

Biyoatık malzemelerin gazlaştırma yoluyla değerlendirilmesini ve açığa çıkan gaz ürünlerin karakterize edilmesini öngören bu çalışmada; öncelikle farklı biyoatık örneklerin aynı gaz atmosferi altında ısıl davranışlarının incelenmesi, ardından kullanılan gaz atmosferlerinin değiştirilmesinin, bu örneklerin gazlaştırma ürünlerine etkisinin araştırılması amaçlanmıştır.

Termogravimetrik analiz çalışmalarında, yakıt özellikleri farklı biyoatık örneklerin kullanılması gazlaştırma verimlerinin değişmesine neden olmaktadır. Aynı gaz atmosferi altında, analizi gerçekleştirilen örneklerin, kütle kayıpları, kütle kayıp hızları, ağırlık kaybının maksimum olduğu sıcaklık değeri, açığa çıkan gaz ürünler ve oluştukları sıcaklık aralıkları farklılık göstermektedir. Gazlaştırmayı etkileyen bir diğer etmen de kullanılan gaz atmosferidir. Sınırlandırılmış oksijen, hava, buhar veya bunların kombinasyonları kullanılarak gerçekleştirilecek gazlaştırmada, tepkimelerin gerçekleştiği sıcaklık aralıklarının değişmesi, atmosfere bağlı açığa çıkan ürünlerin ve oluşum aralıklarının değişmesi beklenen olası sonuçlar arasında yer almaktadır. Ortama buhar eklenmesine bağlı olarak, özellikle yüksek sıcaklıklarda H₂ ve CO çıkışının yoğunlaşması, hava ile gerçekleştirilen deneylerde CO₂ çıkışının artış göstermesi beklenmektedir. Bu kapsamda buhar ile gazlaştırmaya bağlı olarak H₂ ve CO çıkışında başka bir söylemle sentez gazında beklenen artış büyük önem arz etmektedir. Bunun sebebi söz konusu gazların kazanlarda, motorlarda, türbinlerde, ısı ve güç üretilmek üzere kullanılabilmesidir. Ayrıca bu gazlardan kimyasal madde üretiminde de faydalanılmaktadır.

Gazlaştırmada açığa çıkan kükürtlü bileşiklerin belirlenmesi de hem gazlaştırma prosesi hem de gazlaştırma öncesi ve/veya sonrası uygulanabilecek kükürtlü bileşik giderme prosesleri açısından önem taşımaktadır.

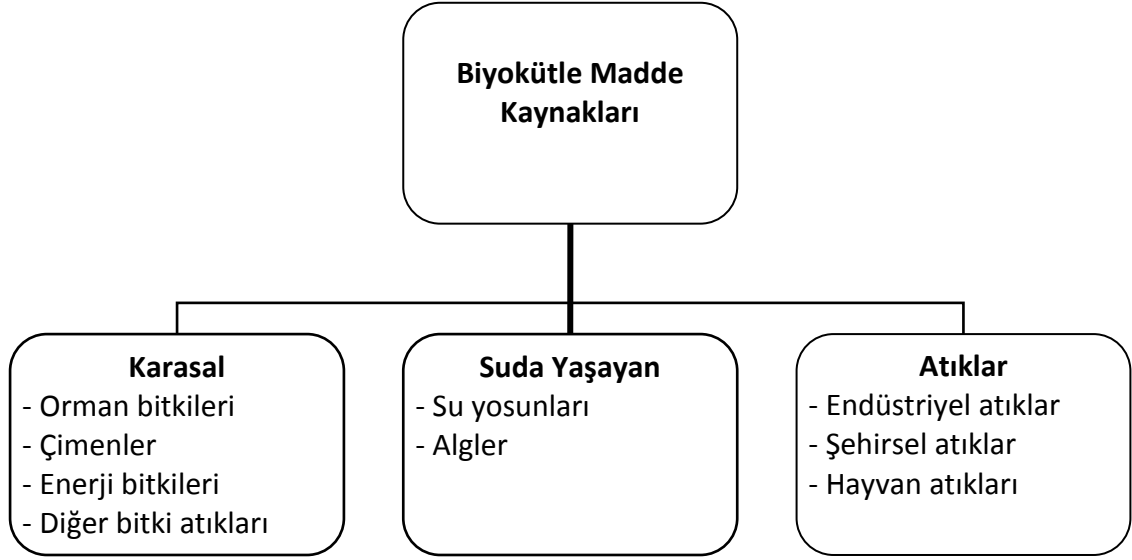
BÖLÜM 2

BİYOATIK

Özellikle gelişmekte olan ülkelerde uygulama alanı en geniş olan yenilenebilir enerji kaynaklarından birisi biyokütledir [1]. Biyokütle; karbon, hidrojen, oksijen ve azot içeren, ana bileşenleri karbonhidrat olan, 100 yıldan daha kısa sürede yenilenebilen, kara ve su bitkileri, hayvan atıkları, besin endüstrisi ve orman ürünleri ve kentsel atıklardan oluşan biyolojik kökenli fosil olmayan organik madde kütesidir. Bu organik maddelerden üretilen enerjiye “biyokütle enerjisi” denir. Biyokütle ayrıca düşük miktarda kükürt içerebilir. Bazı biyokütle atık maddelerin yapısında belirli oranlarda inorganik madde bulunabilir. Bu inorganik maddelerden kaynaklanan külün oranı yumuşak odunlarda %1’den küçüktür, diğer biyoatık maddelerde ise %15’e kadar değişebilmektedir [2], [3], [4].

Bitkilerin fotosentezi sırasında kimyasal olarak özellikle selüloz şeklinde depo edilen ve daha sonra çeşitli şekillerde kullanılabilen bu enerjinin kaynağı güneştir. Güneş enerjisinin biyokütle şeklinde depolanmış enerjiye dönüşümü, insan yaşamı için esastır. Enerji kaynağı olan bu organik maddeler fotosentez yoluyla sentezlenirken, tüm canlıların solunumu için gerekli olan oksijen atmosfere verilir. Üretilen organik maddelerin yakılması sonucu ortaya çıkan karbondioksit ise, daha önce bu maddelerin oluşması sırasında atmosferden alınmış olduğundan, biyokütleden enerji elde edilmesi sırasında çevre, CO₂ salınımı açısından da korunmaktadır. Sonuç olarak, bitkiler yalnız besin kaynağı değil, aynı zamanda çevre dostu olan tükenmez enerji kaynaklarıdır [5]. Biyokütle madde kaynakları çok çeşitli olmakla beraber genelde karasal, su kaynaklı ve

atık olmak üzere sınıflandırılabilir (Şekil 2.1)



Şekil 2.1 Biyokütle maddelerinin sınıflandırılması [6]

Karasal biyokütle madde kaynakları orman bitkileri, çimenler, enerji bitkileri ve bitki atıkları olmak üzere dört grup altında incelenebilir. Orman bitkilerine, hem odun endüstrisinin hem de ormanların direkt olarak işletilmesiyle oluşan atıklar ile odunsu ve otsu bitkiler dahil edilmektedir. Çimenler, biyokütle maddelerinin en yaygın bulunan türüdür, buğday, pirinç, mısır, şeker kamışı, sorgum, darı, arpa ve yulaf gibi ürünleri içerir. Enerji bitkileri, özellikle enerji üretmek için yetiştirilen bitkilerdir. Bunların başlıcaları; okaliptüs, söğüt ve kavak gibi kısa rotasyon ürünleri; süpürge darısı (sorgum) vb. otsu ürünler; mısır, buğday ve arpa gibi nişasta ürünleri; şeker kamışı ve pancar gibi şeker ürünleri; çeşitli otlar ve at yemi gibi yem ürünleri; soya fasülyesi, ayçiçeği, pamuk ve kolza tohumu gibi yağ ürünleridir [7]. Bitki atıkları, başlıca besin eldesi amacıyla tarım yoluyla üretilen bitkilerin hasat sonrası ekim alanlarında ya da işlendikleri tesislerde kalan ve endüstriyel potansiyele sahip, kök, sap, kabuk ve yapraklarını kapsar. Buğday ve pirinç sapsarı, saman, mısır sapsarı ve koçanları bu gruba örnek olarak verilebilir. Ayrıca sert kabuklu yemişlerin kabukları ve meyve çekirdekleri gibi atık potansiyeli yüksek biyokütle maddeler de bu gruba dahil edilebilir [6].

Suda yaşayan biyokütle maddeleri deniz ve göllerde yaşayan makro ve mikro algler, otlar, sazlar ve bazı mikroorganizmalar oluştururlar. Bunların biyokütle kaynağı olarak

kullanımını artıran etkenlerin başında büyüme hızlarının yüksek olması ve yetiştirilme alanlarının çokluğu gelmektedir [7].

Atık maddeler, endüstriyel atıklar, şehir ve hayvan atıkları olmak üzere üç gruba ayrılabilir. Endüstriyel atıklar, besin işleme atıkları ve kağıt endüstrisi gibi çeşitli endüstrilerde oluşan atıkları içerir. Şehirsel atıklar ise evsel ve ticari kullanım sonucu oluşan ve bitki türevli organik maddeler içeren kanalizasyon ve çöp atıklarından oluşur. Hayvansal atıklar, çiftlik ve hayvan işleme tesislerinde ortaya çıkan atıklardır. Nem içeriklerinin yüksek olması, kötü kokulu ve dayanıksız olmaları gibi istenmeyen özellikleri bulunmaktadır [8].

Biyotik yakıtlar, çevre kirliliğine neden olmamaları, bol miktarda bulunmaları, elde edilen enerjinin az masrafta üretilmesi, az miktarda kükürt içermeleri ve buna bağlı olarak SO₂ emisyonuna neden olmamaları, sera etkisi oluşturmamaları, atmosferdeki karbondioksitin kullanılmasıyla oluşan sürekli yenilenebilir kaynaklara dayalı olmaları, kömürün yakılması sonucu elde edilenden daha az miktarlarda elde edilen külün tarımsal amaçlar için toprakta katkı malzemesi olarak kullanılabilmesi ve depolama ile kullanımlarındaki kolaylık nedeniyle son yıllarda önem kazanmıştır [9], [10].

Biyokütlenin yeni ve yenilenebilir enerji kaynağı olarak kullanılmasında olumlu yönlerinin yanı sıra, olumsuz yönleri de bulunmaktadır [11]:

- Düşük çevrim verimine sahip olması,
- Tarım alanları için rekabet oluşturması,
- Düşük yoğunluklu, fazla hacimli olduğundan taşıma, depolama ve yakma sırasında sorunlara neden olması,
- Genellikle homojen olmaması,
- Yanmayı engelleme, yanma sırasında yüksek enerji kaybı ve depolama sırasında çürüme gibi istenmeyen etkilere neden olan yüksek oranda nem içermesi.

2.1 Dünyada Biyotik Enerjisi

Son yıllarda hızlı sanayileşme, nüfus artışı, kentleşme ve yaşam düzeyinin yükselmesi gibi etkiler sonucu Dünyada enerji tüketimi artmış ve bu durum fosil enerji

kaynaklarının hızla azalmasına ve çevre kirliliğinin artmasına yol açmıştır. Dünyada enerji tüketimi 1900'lü yılların başlarında 2×10^{18} J iken, 1998 yılında 17 kat artarak 3.4×10^{20} J değerine ulaşmıştır. Bütün bunların sonucu olarak, gerek bu enerji açığını karşılamak gerekse çevre kirliliğini azaltmak için Dünyada biyokütle çalışmalarına büyük hız verilmiştir.

Güneş enerjisinin depolanmasına olanak sağlayan ve çevreye zarar vermeyen biyokütlenin, son zamanlarda, gelişmekte olan ülkelerin yanı sıra, gelişmiş ülkelerde de büyük oranlarda kullanılmaya başlandığı gözlenmiştir [12]. Özellikle Orta ve Kuzey Avrupa ülkeleri biyoenerji kullanımında lider durumdadır. Finlandiya ülke enerji gereksiniminin % 22'sini, İsveç % 18'ini, Avusturya % 14'ünü biyokütle santrallerinde odun ve bitki atıklarını yakarak/gazlaştırarak karşılayan ilk üç ülke konumunda bulunmaktadır. Uluslararası Enerji Birliği'ne (IEA) üye ülkeler 2050'li yıllarda ülke enerji gereksinimlerinin %25-50'sini biyokütle enerjisi ile karşılamak için projelere başlamışlardır [13].

Günümüzde dünya enerji gereksiniminin yaklaşık %15'i biyokütleden karşılanmaktadır [14]. Bu oranın; % 64' ünü odun ve odun atıkları (orman bakım ve üretim çalışmalarında ortaya çıkan ince çaplı materyaller, orman endüstrisinde oluşan talaş ve yongalar, kullanılmayan (hurda) odunlar); % 24'lük kısmını belediye katı atıkları, % 5'ini tarımsal atıklar (tarımsal bitki ve artıkları, sert meyve kabukları (zeytin çekirdeği ve posası, fındık v.b. kabukları gibi), % 5'lik bölümünü ise deponi gazlar (çöplük gazları) oluşturmaktadır [13].

Biyokütleden elde edilebilecek yıllık enerjinin, 1.120.000MW'ı samandan, 500.000MW'ı hayvan atıklarından, 1.360.000MW'ı orman atıklarından, 2.400.000MW'ı çöplerden ve 17.700.000MW'ı şeker kamışı gibi odunsu bitki enerji tarlalarından olmak üzere, yaklaşık toplam 23.100.000MW'dır. Biyokütleyi elde etmek için harcanan enerji ve %20 dolayında bir çevrim verimi hesaba katılarak yılda net 3000MW enerji elde edileceği bile açıkça düşünülebilir. Bu büyük potansiyelin yanı sıra biyokütlenin ekonomik, bölgesel ve çevre dostu oluşu gibi özellikler nedeniyle biyokütle enerjisi konusuna ilgi giderek artmaktadır [15].

IEA'nın tahminlerine göre biyokütle madde ve atıklar yıllık %1,4'lük büyüme hızı göstererek 2030 yılında 1662 MTEP'lik değere ulaşacak ve dördüncü büyük enerji kaynağı konumunu muhafaza edecektir. Buna karşın, toplam enerji üretiminin yıllık %1,6'lık büyüme hızı göstereceği tahmin edildiğinden, biyokütle ve atık maddelerin 2030 yılı toplam tüketimdeki payının %9,8'e düşeceği öngörülmektedir [16].

2.2 Türkiye'de Biyoatık Enerjisi

Türkiye biyokütle kaynakları bakımından oldukça zengin bir ülkedir. Türkiye'nin yıllık biyokütle potansiyeli 109,4 milyon ton olarak tahmin edilmektedir. Bunun enerji değeri 31,1 milyon ton petrol eşdeğeridir [13]. Türkiye'nin yıllık biyokütle potansiyelinin biyokütle madde çeşitlerine göre dağılımı Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1 Türkiye'de biyokütle potansiyeli [13]

Biyokütle	Senelik Potansiyel [milyon ton]	Enerji [milyon ton petrol eşdeğeri]
Bir Sene Ömürlü Ürünler	54,4	15,5
Uzun Ömürlü (Pereniyal) Ürünler	16,0	4,1
Orman Artıkları	18,0	5,4
Tarım Sanayii Artıkları	10,0	3,0
Odun Sanayii Artıkları	6,0	1,8
Diğer	5,0	1,3
TOPLAM	109,4	31,1

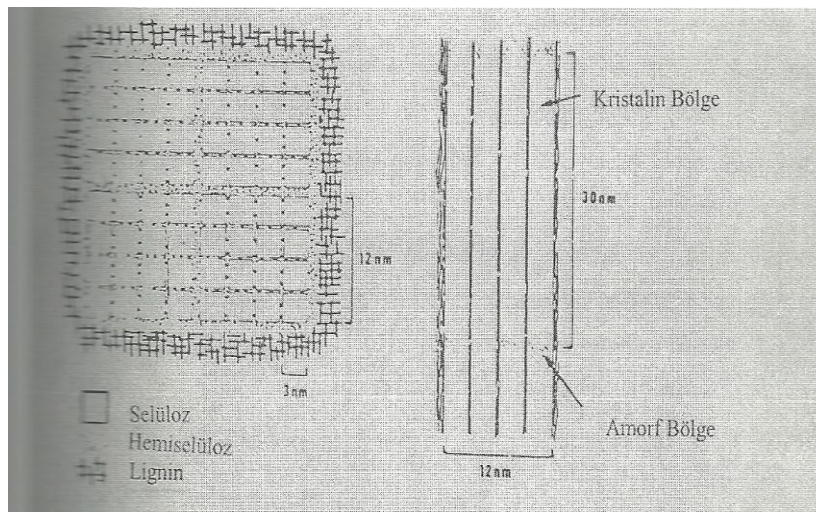
Modern biyokütle enerjisi kullanımına geçilmesi ülke ekonomisi ve çevre kirliliği açısından önem taşımaktadır. Birçok ülke bugün kendi ekolojik koşullarına göre en uygun ve en ekonomik tarımsal ürünlerden alternatif enerji kaynağı sağlamaktadır [15]. Biyokütle madde üretilebilirliği, güneşlenme ve alan kullanılabilirliği, su kaynakları, iklim koşulları gibi özellikleri uygun özelliklere sahip olan bir ülke olarak Türkiye de bu potansiyele ve ekolojik yapıya sahip ülkeler arasında sayılmaktadır. Modern biyokütle üretme teknikleri kapsamında, enerji ormancılığı ve enerji bitkileri tarımından yararlanılması gerekmektedir. Biyokütle enerji eldesi kapsamında ayrıca çöp termik santralleri de yaygınlaştırılmalıdır [17].

Bir tarım ülkesi olan Türkiye’de bol miktarda tarımsal atık ve ürün atık kaynakları bulunmaktadır. OECD ülkeleri arasında Türkiye, ürün atıklarından hesaplanan toplam enerji potansiyeli bakımından 9,5 milyon ton petrol eş değeriyle (Mtoe) baştan dördüncü sırada yer almaktadır. Türkiye’de katı atık miktarı hububat bitkileri için 39,2-52,3 milyon ton, mısır için 3,8-4,8 milyon ton, şeker pancarı için 1,3-1,5 milyon ton ve patates için 522-617 bin ton kadardır. Ayrıca, yağlı tohum bitkileri ve zeytincilik atıkları da önemli biyokütle hammaddeleridir. Bu atıklar çeşitli biçimlerde işlenerek biyokütle yakıt olarak kullanılabilir [17].

2.3 Biyoatık Bileşenleri

Biyokütlenin temel bileşenlerini oluşturan maddeler, holoselüloz (selüloz+hemiselüloz), lignin ve ekstraktif maddelerdir [18], [19], [20], [21]. Bunların oranları biyokütlenin türüne, bitki dokusuna, gelişme aşamasına ve gelişme koşullarına bağlı olarak değişir. Sert odunsular ile yumuşak odunsular arasında önemli farklar bulunmaktadır. Sert odunsular selüloz, hemiselüloz ve ekstraktif maddelerce daha zenginken; yumuşak odunsularda lignin oranı daha yüksektir [22].

Bitkiler mikro elyaflardan oluşurlar. Bitkileri oluşturan her bir mikro elyaf 40 selüloz molekülünden oluşur ve selüloz molekülleri birbirlerine hidrojen bağı ile bağlanırlar. Bitkilerdeki mikro elyaflarda kristal yapılar birbirlerinden amorf yapılar ile ayrılırlar. Şekil 2.2’de mikro elyafların yapısı görülmektedir [22].



Şekil 2.2 Odun mikroelyafının yapısal modeli [22].

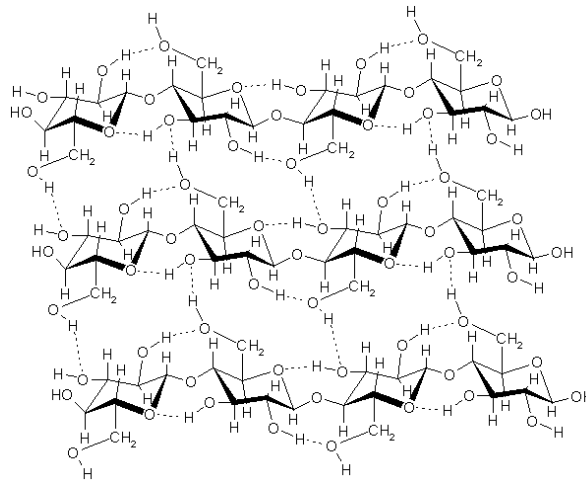
Selüloz mikro elyafları 3,5 nm genişliğinde hemiselüloz ve lignin yapıları ile çevrelenmektedir. Ligninin kalınlığı bitkinin türüne göre farklılık gösterir [22].

2.3.1 Selüloz

Biyokütlenin ana bileşenlerinden olan selüloz, doğada en bol bulunan yenilenebilir organik moleküldür. Selüloz, çözünmez, doğrusal, dallanmamış yapıdaki β -1,4 glikozidik bağlardan oluşan ve biyokütle yapısında en yüksek oranda (kuru temelde %40-60) bulunan glikoz biyopolimeridir (Şekil 2.3). Hemen hemen tüm biyokütle maddelerin iskelet yapısını oluşturan selüloz, hücre duvarının yaklaşık %50'sini oluşturmaktadır. Saf selülozun kapalı formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$ ile gösterilmekte olup, formüldeki "n" polimerizasyon derecesini ifade eder [3], [19], [23].

Doğrusal yapıdaki selüloz zinciri anhidrit glikozların birbirine bağlanmasıyla oluşur. Zincirlerin hepsinde birincil ve ikincil hidroksil grupları vardır. Selüloz zincirleri çok sayıda hidroksil grubu ile diğer selüloz zincirlerine bağlanır ve böylece sıkı bir kristal yapı oluşur. Esas olarak kristal bir yapıya sahip olan selüloz amorf bölgeler de içerir. Kristal yapı içinde açıkta hidroksil grubu bulunmadığı için yapı içerisine su giremez. Ancak, yapıdaki hidroksil gruplarına hidrojen köprüleri ile su bağlanır ve bitişik zincirler arasına girerek onları birbirinden ayırır. Bu nedenle, hidroksil grupları, selülozun higroskopik özellik göstermesini sağlar [7].

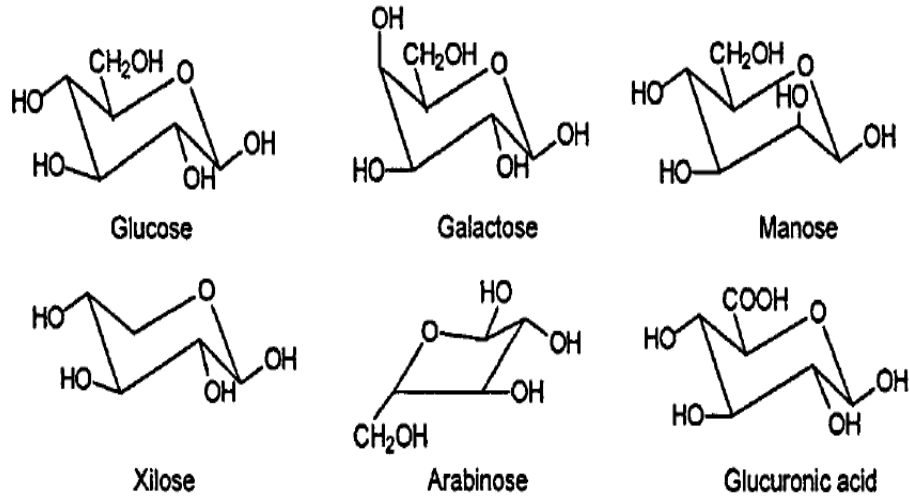
Isıl kararlılığı yüksek olan selülozun bozduğu sıcaklık aralığı 315-400°C'dır [24].



Şekil 2.3 Selülozun kimyasal yapısı [25]

2.3.2 Hemiselüloz

Hemiselüloz, amorf yapıda ve genellikle selülozdan daha düşük molekül ağırlığına (<30 000) sahip olan, seyreltik asit ve alkalide çözünebilen [19], çeşitli pentozlar (C5 şekerleri: D-ksiloz, L-arabinoz gibi), heksozlar (C6 şekerleri: D-galaktoz, D-glukoz ve D-mannoz gibi) ve üronik asitleri içeren bir polisakkarit karışımıdır (Şekil 2.4). Biyokütlenin kuru ağırlığının %20-40'ını oluşturan hemiselülozun genel formülü $(C_5H_8O_4)_n$ olup, formüldeki "n" polimerizasyon derecesini ifade eder [3]. Hemiselüloz, selülozdan farklı olarak kolay hidroliz olur ve hidrolizi sonucu odun şekeri denilen ksiloz ve arabinoz ile asetik asit, metanol gibi maddeler elde edilir [19].

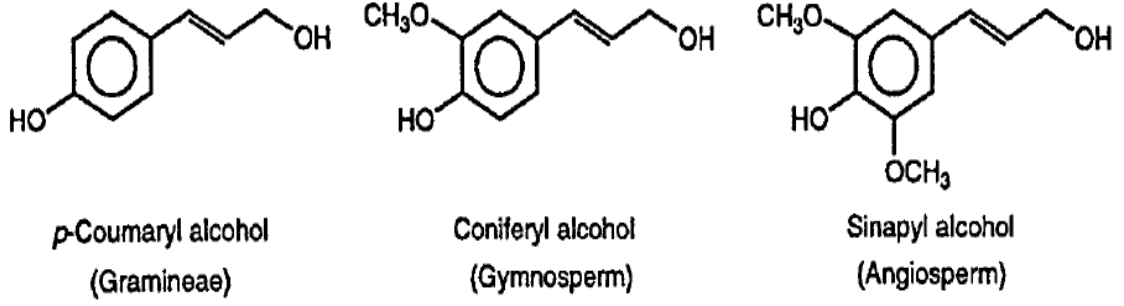


Şekil 2.4 Hemiselülozu oluşturan bileşenler [25]

Isıl kararlılığı düşük olan hemiselüloz, selülozdan daha düşük sıcaklık aralığında (220-315°C) ve daha kolay bozunur [24]. Isıl bozunması sonucunda selüloza göre daha uçucu olduğundan daha az katı ürün ve katran oluşturur [26].

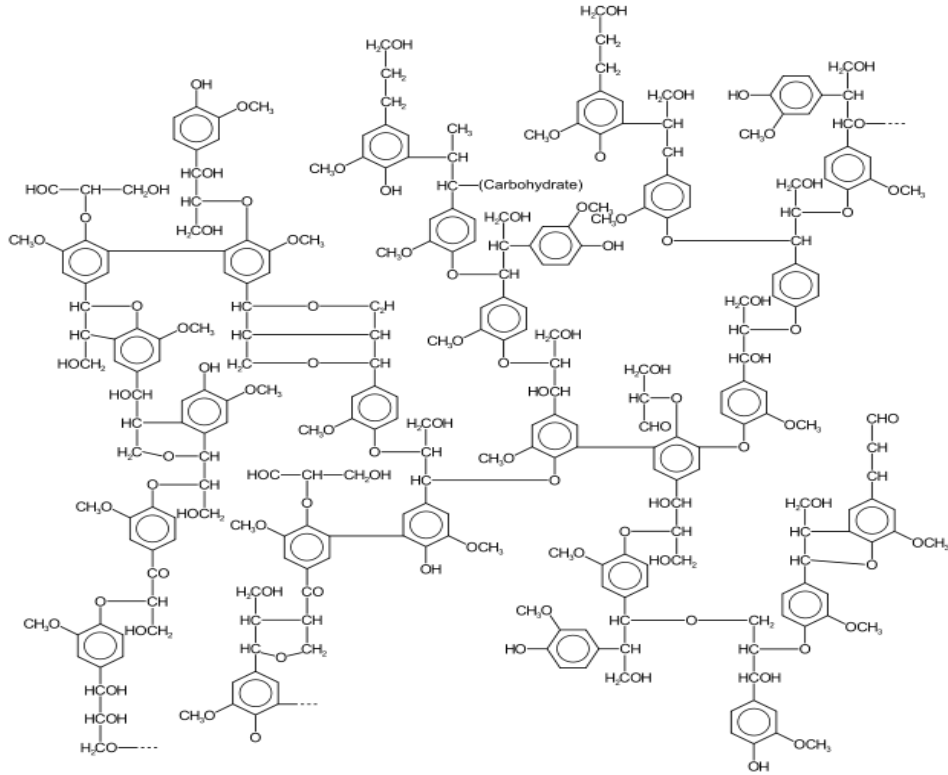
2.3.3 Lignin

Lignin, bitkilerde hücre duvarını kuvvetlendiren ve selülozdan sonra en çok bulunan ikinci bileşendir [27]. $C_9H_{10}(OCH_3)_{0,9-1,7}$ kapalı formülü ile ifade edilir. Bu bileşen amorfur ve yüksek polimerleşme derecesine sahiptir [28]. Karmaşık bir yapıya sahip olan lignin makromolekülü (Şekil 2.6) fenil propan birimlerinden oluşmaktadır. Bu birimler ise 3 adet aromatik alkol olan p-coumaryl, coniferyl ve sinapyl alkolün polimerizasyonu ile meydana gelmektedir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5 Lignini oluşturan bileşenler [29]

Biyokütlenin kuru ağırlığının %10-25'ini oluşturan [23] lignin, hemiselüloz ve selüloza göre ısı kararlılığı en yüksek, reaktivitesi ise en düşük bileşendir [30]. Bu bileşenin ısı bozunması geniş bir sıcaklık aralığı boyunca (160-900°C) devam eder [24]. Ligninin ısı kararlılığının yüksek olması içerdiği aromatik yapılardan kaynaklanmaktadır.



Şekil 2.6 Ligninin moleküler yapısı [31]

TERMOKİMYASAL DÖNÜŞÜM PROSELERİ

Biyokütleyle uygulanan termokimyasal proseslerin amacı, fosil yakıtlara alternatif ve kararlı özelliklere sahip olan, kolay depolanabilir ve taşınabilir yakıtlara ulaşmaktır. Biyokütle dönüşümü için dört ana termokimyasal yöntem vardır: piroliz, sıvılaştırma, gazlaştırma ve yanma. Bu yöntemlerden her biri, farklı ürünler ortaya çıkarmakta, farklı ekipman ile farklı tarzlarda işlemektedir [32].

3.1 Yakma

Enerji üretimi amacıyla biyokütlenin doğrudan yakılması, bilinen en eski yöntem olmasının yanı sıra, son yıllarda verimi yükseltmek için yeni yakma sistemleri geliştirilmiştir. Özellikle biyokütle ile çalışan termik santral yapımında akışkan yataklı sistemler, alışılagelmiş yakma sistemlerinin yerlerini almaktadır. Hemen her türlü biyokütle kaynağını doğrudan yakmak olanaklıdır; ancak, nem oranı yükseldikçe elde edilen ısı değeri azalır [33]. Dolayısıyla, enerji üretimi için kullanılacak biyokütlenin nem içeriğinin %50'yi geçmemesi istenir. Yakma prosesi ayrıca biyokütlenin parçacık boyutu, şekli, yoğunluğu, yapısı, ve kalorifik değeri gibi faktörlere bağlıdır [34].

Yakma sisteminde, hidrokarbon yeterli derecede oksijen içeren hava ile tamamen oksidasyona uğratılır. Açığa çıkan gaz ürün karbondioksit, su buharı ve azot içerir; Sistemden ayrılan yakıtın sağladığı enerji ısıtma amaçlı olarak ve istenilirse elektrik üretiminde kullanılabilir. Yakma prosesiyle, buhar üretimi ve elektrik jeneratörü için ısı sağlanır [35].

3.3 Piroliz

Biyokütleyi çeşitli yakıtlara çevirmek için kullanılan en iyi yöntemlerden biri olarak bilinen piroliz, hiçbir oksitleyicinin olmadığı bir ısı bozunma işlemidir. Bu nedenle önemli miktarda gazlaştırma olmaz. Diğer taraftan kısmi gazlaştırma olarak da tanımlanabilir. Piroliz sonucu, gazlar, katran, organik bileşikler, su ve odun kömürü gibi ürünler elde edilir. Elde edilen gazlar arasında ısı değerleri yüksek metan ve hidrojen yer alırken, oluşan organik maddeler petrol ve türevlerine benzer bir yapı gösterir [36], [37].

Değerlendirilmesi zor olan biyokütlenin daha değerli ürünlere dönüştürülmesinde doğrudan yakmaya göre bazı üstünlükleri nedeniyle, piroliz tercih edilen bir yöntemdir. Pek çok sentezde kullanılabilir katı, sıvı ve gaz ürünlerin üretilmesi, elde edilen ürünlerin taşınma, depolanma ve yakılmalarının kolay olması ve yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmaları pirolizin önemini artırmaktadır [38].

Piroliz işleminden elde edilen ürünler birincil ve ikincil ürünler olarak ikiye ayrılabilir:

• Birincil Ürünler

Termokimyasal dönüşüm ile elde edilen ve gaz, sıvı ve/veya katı ürün şeklinde olabilen birincil ürünlerin miktarları uygulanan dönüşüm teknolojisine bağlı olarak değişir. Bu birincil ürünler doğrudan kullanılabilirdiği gibi daha ileri bir kimyasal işlem ile daha yüksek değerde ve kalitede yakıt veya kimyasal ürünlere dönüştürülebilirler [39].

Sıvı Ürün: Pirolizden elde edilen sıvı ürün oldukça kompleks, su veya suda çözünen düşük molekül ağırlıklı veya yağ olarak adlandırılan suda çözünmeyen yüksek molekül ağırlıklı organik bileşiklerden oluşur. Biyokütlenin yakıt olarak hafif sıvı ürünlere dönüşebilmesi için, içerdiği lignin ve selüloz gibi büyük moleküller oksijensiz ortamda ısı işlemleri ile kırılır.

Sıvı ürün yakıt için elverişli, petrol rafinerisi besleme hammaddesine katılabilir ya da katalizörle iyileştirilerek rafine yakıtlar üretmek için ya da kimyasal besleme hammaddesi olarak potansiyel bir kullanıma sahiptir [34].

Katı Ürün: Piroliz işleminde esas amaç aktif karbon üretimi olduğunda, kuru besleme temeline göre ağırlıkça %30-40'a kadar yüksek verim elde edilebilir. Ürünün ısı değeri

22-28 MJ/kg, kül içeriği ise biyokütleyle bağlı olarak %2-20 arasında değişir. Katı ürün, yavaş piroliz yoluyla saatler ya da günler süren reaksiyonlar ile elde edilmektedir. Sıcaklığın artmasıyla katı ürün verimi azalır. Ürün yüksek miktar uçucular içerdinde kısmi karbonizasyon ile daha yüksek verim elde edilebilir [39].

Katı ürün (char) yüksek bir kalorifik değere sahip olduğundan yakıt olarak, doğrudan biriket olarak, char-oil ya da charwater bulamacı olarak ya da aktive edilmiş karbon hazırlamak için besleme hammaddesi olarak kullanılabilir [40].

Gaz Ürün: Pirolizden elde edilen gaz ürün orta ısıl değerli yakıt gazıdır ve bileşiminde H₂, CO₂, CO, CH₄, H₂O ile doymuş ve doymamış hidrokarbon bileşiklerinin buharları bulunmaktadır. Piroliz gaz ürünü besleme özelliklerine ve proses değerlerine bağlı olarak, kısmi gazlaştırma ile 15-22 MJ/Nm³ orta ısıl değerli yakıt gazı veya 4-8 MJ/Nm³ düşük ısıl değerli yakıt gazı elde edilebilir [39].

• İkincil Ürünler

Birincil ürünlerden ikincil ürünler olarak, hidrokarbon yakıtları, oksijen içeren yakıtlar, hidrojen ve amonyak gibi değerli kimyasal maddeler elde edilebilir [38].

3.3 Gazlaştırma

Termokimyasal bir işlem olarak gazlaştırma, biyokütle ve kömür gibi karbonlu maddelerin yüksek sıcaklıkta kısmi oksidasyon ile gaz ürünlere dönüştürülmesi işlemidir. Gazlaştırma genellikle yoğuşmayan gazların (CO, CO₂, H₂, CH₄ ve çok az C₂H₆) üretiminde kullanılır [41].

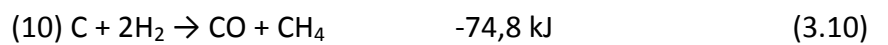
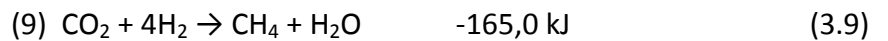
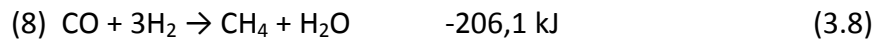
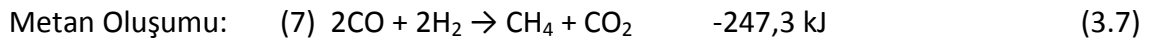
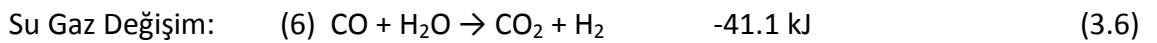
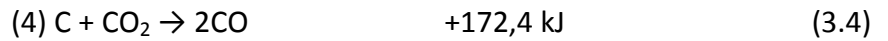
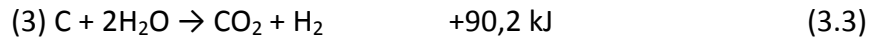
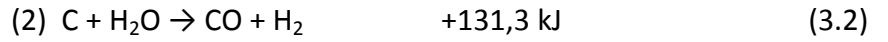
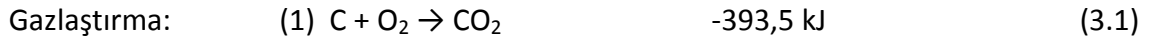
Gazlaştırma işleminde birkaç faktör önemli rol oynar. Gazlaştırma ortamı, (buhar, hava, buhar+oksijen, buhar+seyreltici gazı geri döngüleri, kullanılan hammaddenin türü, yapısı, nemi, parçacık boyutu, gazlaştırma prosesinin basınç ve sıcaklık değerleri, ısıtma hızı, katalizör kullanılıp kullanılmadığı, gazlaştırma sonucunda oluşan ürün dağılım ve verimi üzerinde etkili parametrelerdir [42].

Gazlaştırma prosesleri hava, oksijen ve buhar varlığında gazlaştırma olmak üzere üç sınıfta toplanabilir [43]. Hava ortamında gazlaştırma en sık kullanılan teknolojidir. Oksijen kullanmadan, yüksek verimlilikle tek tip ürün elde edilebilir. Sıcaklığı 900-1100°C arasındadır.

Oksijen varlığında gazlaştırma ile enerji içeriği hava ortamında elde edilene göre daha yüksek enerji içerikli (10-15 MJ/Nm³) ürün elde edilir. Uygulanan sıcaklık 1000-1400°C arasında değişir. Bu yöntem oksijen varlığı sebebiyle daha yüksek maliyetlidir ve ekstra güvenlik önlemi gerektirir. Buhar varlığında gazlaştırma ile biyokütle maddeden gaz ürün (H₂, CO,CO₂, CH₄, hafif hidrokarbonlar), gazı alınmış katı ve sıvı ürün elde edilir. Gazlaştırma sonucu elde edilen gaz ürün ısı, buhar üretiminde ve Birleşik Isı ve Güç tesislerinde (CHP) kullanılabilir; ayrıca, çeşitli proseslerle sıvı ya da ikincil gaz ürünlere (metanol, Fisher-Tropsch-Dizeli, Bio-SNG) dönüştürülerek, taşıma sektöründe kullanılabilir [6].

Biyokütlenin gazlaştırılmasının daha iyi anlaşılabilmesi için, öncelikle kömürün gazlaştırılmasından bahsetmek gerekir. Kömürün gazlaştırılmasının en büyük uygulamaları, piroliz ve kısmi oksitleme prosesleri ile, başlıca yakıt bileşenlerini hidrojenin, karbon monoksitin ve metanın oluşturduğu gaz yakıtın üretilmesi oluşturmaktadır [44].

Kömürün gazlaştırılması sırasında meydana gelmesi olası tepkimeler ve bu tepkimelere ait standart entalpi değişimleri (298K'de) şu şekildedir:



Kömürün gazlaştırma sistemlerinde yukarıda belirtilen tepkimelerin (3.1-3.10) çoğu aynı anda oluşur. Bu prosesi tam olarak kontrol etmek mümkün olmasa bile sıcaklığın,

basıncın, reaktanların ve geri döngü ürünlerinin besleme hızları, tepkime süreleri ve oksijenin su buharına oranının dikkatli şekilde seçilmesiyle istenen ürün eldesi mümkündür.

Biyokütlenin gazlaştırılma kimyası, kömürünki ile benzerlik göstermektedir. Her iki katının da ısıl bozunması sonucunda benzer gaz karışımları oluşur. Fakat biyokütleden elde edilen pirolitik çarlar, kömür çarlarına oranla daha reaktiftir. Bunun sebebi, biyokütlenin organik madde içeriğinin kömüre göre yüksek olmasıdır. Biyokütle ana bileşenlerinden olan yüksek oksijen içerikli selülozlar ve hemiselülozların, kömürdeki oksijence fakir karbonlu maddelere göre daha yüksek reaktiviteye sahip olmaları nedeniyle, biyokütle, kömüre göre daha düşük sıcaklıklarda gazlaşmaktadır [44].

3.4 Sıvılaştırma

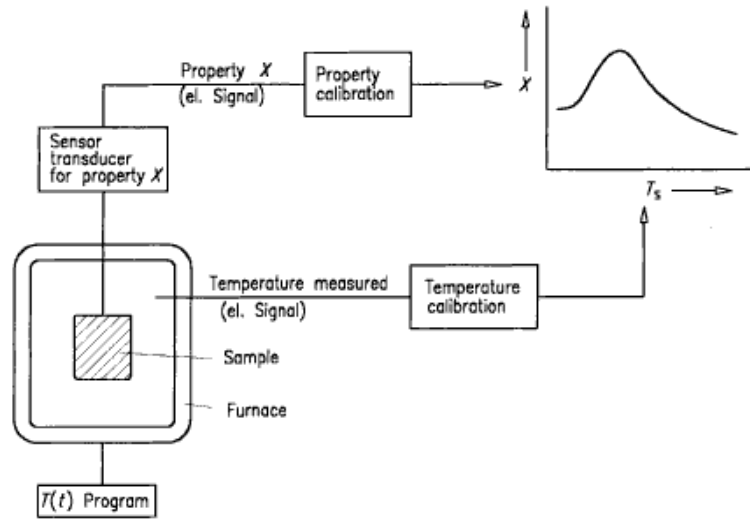
Sıvılaştırma, düşük sıcaklıkta, yüksek basınçta ve katalizör varlığında gerçekleştirilen bir ısıl süreçtir. Bu süreç sonucunda maksimum miktarda sıvı ürün elde edilir. Bu yöntemde hammaddenin kurutulmasına gerek yoktur. Sıvılaştırma işlemi, piroliz işleminin daha yavaş hızda ve kesikli reaktörde yapılan çeşididir. Isıl süreç sonucunda elde edilen ürün, fiziksel ve kimyasal olarak piroliz sıvı ürününden daha kararlıdır. Yöntemin olumlu yönü, kullanılan katalizörlerin hidrojenasyonu artırıcı rol oynamasıdır. Sıvılaştırma işleminin olumsuz yanı, yüksek basınç altında hidrojen ortamında yapılması ve yüksek basıncın maliyeti artırmasıdır. Yöntemin olumsuz yönlerinden birisi de kullanılan çözücü ve katı ürünün sıvı üründen ayrılmasının zorluğudur [45], [46].

Sıvılaştırmada asıl amaç maksimum verim ve sıvı ürünün minimum oksijen içermesi olduğundan reaksiyon mekanizmasının ve reaksiyon hızının kontrolü önemlidir. Bu süreç içerisinde hidrejenerasyon ve hidro-de-oksijenasyon reaksiyonları gerçekleştiği için piroliz sıvılarından daha yüksek kalitede sıvı ürün verir. Sıvılaştırmadaki en önemli sorunlar yüksek reaktör maliyetleri ve besleme hazırlanmasında karşılaşılan güçlüklerdir [47].

TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ

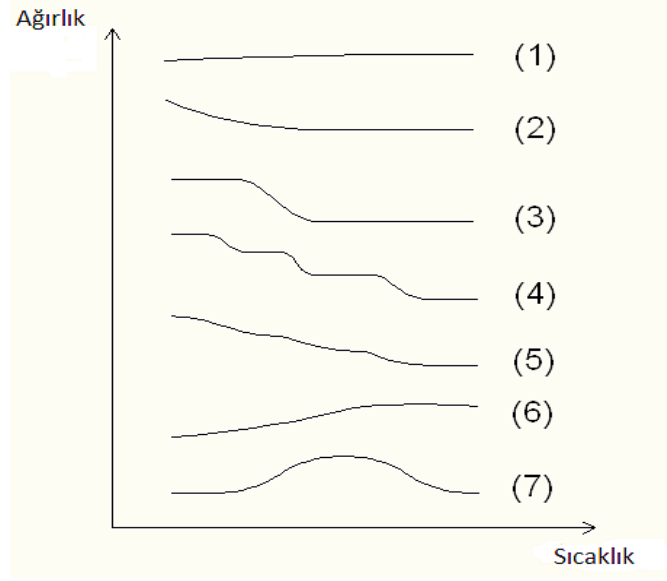
Termogravimetrik analiz genel anlamda maddeye kontrollü sıcaklık programı uygulanarak, maddenin ağırlık değişiminin sıcaklığın ve zamanın fonksiyonu olarak ölçülmesidir.

Numunenin ağırlığında sıcaklığa bağlı gerçekleşen değişikliklerin belirlenmesinde, elektronik mikro terazili bir fırın kullanılır. İlgili sıcaklık programı ile izotermal ya da izotermal olmayan koşullarda çalışılabilir [48]. Termogravimetrik analiz sistemi şematik olarak aşağıda Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1 Termogravimetrik analiz sisteminin şematik olarak gösterimi [48]

Termogravimetrik analiz sonucu elde edilen termogravimetrik eğriler (TG) Şekil 4.2’de görüldüğü üzere çeşitli tiplerde olmaktadır. Olası eğriler şu şekilde yorumlanmaktadır:



Şekil 4.2 Termogravimerik eğri türleri [48]

1.tip eğriler: Numune gösterilen sıcaklık aralığı boyunca parçalanmaya uğramaz. Bu tip eğrilerden fazla bilgi elde edilemeyeceği gibi katı faz geçişleri olması durumunda, erime, polimerizasyon ve uçucu madde içermeyen diğer reaksiyonların meydana gelme olasılığı mevcuttur.

2.tip eğriler: Başlangıçtaki hızlı ağırlık kaybı desorpsiyon ve kurutmanın karakteristiğine bağlı olabilir. Ağırlık kaybının doğruluğunu kontrol etmek için ise numuneye ve özelliklerine geri dönüş önerilmektedir.

3.tip eğriler: Numunenin tek aşamada parçalanmasını göstermektedir. Eğri, basit, bilinen tepkimeler içeren sistemlerde reaksiyon stokiometrisini belirlemede, reaktantın stabil olduğu sınırları belirlemede ve reaksiyon kinetiğinin araştırılması durumunda kullanılabilir.

4.tip eğriler: Oldukça kararlı ara ürünlerle birlikte çok aşamalı parçalanmayı göstermektedir. Reaktantın stabil olduğu sınırların ve ara ürünlerin belirlenmesinde bu eğri kullanılmaktadır.

5.tip eğriler: Bu eğriler de çok aşamalı parçalanmayı temsil etmektedir. Ancak kararlı ara ürün oluşumu gözlenmemekle beraber, bunlarla ilgili sınırlı bilgi elde edilebilmektedir. Bu tip eğrilerde ısıtma hızı etkisinin kontrolü önem taşımaktadır. Düşük ısıtma hızlarında bu eğriler 4. tip eğrilerin gösterdiği davranışa benzer şekilde

davranırken, yüksek ısıtma hızlarında ise 4. ve 5. tip eğriler kompleks parçalanma ortadan kalktığı için 3.tip eğrilere benzer bir profil ortaya koyarlar.

6.tip eğriler: Bu tip eğrilerde numunenin kendisini çevreleyen atmosferle reaksiyonunun sonucu olarak ağırlıkta artış meydana gelmektedir. Metal bir numunenin oksidasyonu, bu eğriler için tipik bir örnek olarak gösterilebilmektedir.

7.tip eğriler: Bu eğrilerle sık karşılaşılmamaktadır. Oksidasyon reaksiyonu ürününün daha yüksek sıcaklıkta tekrar parçalanması durumunda bu eğriler ortaya çıkmaktadır [48].

Gazlaştırma ve piroliz gibi karmaşık termoliz tepkimelerinde genelde 3, 4 ve 5 tipi eğriler oluşmaktadır. Gazlaştırma, piroliz ve yanma içeren heterojen sistemlerde çok sayıda paralel ve seri tepkimeler oluşabilmektedir. Bu nedenle tüm reaksiyonların stokiometrisi termogravimetrik eğrilerden tam olarak belirlenememektedir.

Termogravimetrik eğrinin zamana göre birinci türevinin alınmasıyla elde edilen **derivatif termogravimerik eğri (DTG)** ise ağırlık kayıp hızlarının sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Yöntem, ağırlık değişim miktarlarını ölçtüğünden, eğrinin altında kalan alan, gerçekleşen toplam ağırlık değişimini göstermektedir. DTG eğrileri cihazdan doğrudan alınabileceği gibi TG eğrilerinden yararlanılarak da kolayca elde edilebilmektedirler.

Termogravimetrik analiz cihazının kütle spektrometresi ile bağlantılı olarak çalıştırılmasıyla termoliz işlemleri sonucunda numunelerde meydana gelen ağırlık kayıplarının izlenmesi ve açığa çıkan gaz ürünlerin (uçucu maddeler) oluşturdukları sinyallerin bilgisayar bağlantılı olarak kaydedilmesi mümkündür. TG-MS verileri temelinde, termokimyasal dönüşüm proseslerinde meydana gelen reaksiyonlar tanımlanabilmekte ve karakterizasyon gerçekleştirilmektedir [49]. TG-MS cihazlarının bağlantılı olarak çalıştırılmasıyla elde edilen gaz ürünlerin her biri farklı sıcaklık aralıklarında, farklı yoğunlukta sinyaller vermekte ve kütle numaralarına göre (m/z) belirlenmektedir. Bunun yanı sıra açığa çıkan gaz ürünler kullanılan termokimyasal dönüşüm süreçleri temelinde farklılık göstermektedirler. Gazlaştırmada m/z değerleri 2, 16, 18, 28, 44, 64 olan gaz ürünler belirlenebilirken, tam yanmada m/z değeri 28

olan CO bileşimine ve H₂'ye rastlanmamaktadır. Pirolizde ise tarların sinyallerine rastlanabilmektedir.

4.1 Termogravimetrik Analizi Etkileyen Faktörler

Termogravimetrik analizde, tabii ki kullanılacak örneğin kimyasal yapısı çok önemlidir. Aynı kimyasal yapıdaki örneklerin termogravimetrik karakterizasyonunda ise numunenin fiziksel özelliklerine ve cihazın değiştirilebilir parametrelerine bağlı olarak farklı sonuçlar elde edilebilmektedir. Bu çerçevede kimyasal yapının yanı sıra termogravimetrik analizi etkileyen unsurlar numune kaynaklı ve cihaz kaynaklı olarak 2 başlık altında toplanabilir:

4.2 TG-DTG Eğrilerini Etkileyen Numune ve Deney Ortamı Özellikleri

4.2.1 Deney Ortamına Bağlı Parametreler

Isıtma hızı

Termogravimetrik analizi etkileyen parametrelerden biri ısıtma hızıdır. Isıtma hızının arttırılmasında dikkat edilmesi gereken en önemli hususlardan biri, analiz edilecek numune içindeki bileşenlerin ortam koşullarında oluşturacakları tepkimelerin karakteristikleridir. Yüksek ısıtma hızlarında; numune, bozunmanın gerçekleşeceği sıcaklığa daha kısa bir sürede ulaşacaktır. Bu durumda numune tepkimeye/tepkimelere girmek için yeterli zamana sahip olamaz ise tepkime(ler) tamamlanamayabilir [50]. Bu durum özellikle piroliz ve gazlaştırma gibi karmaşık paralel ve seri tepkimeler dizisi şeklinde oluşan durumlarda ortaya çıkabilir.

Termogravimetrik analizde genelde 5-40°C/dak aralığındaki ısıtma hızları ile çalışılmaktadır. Az sayıda özel yapım sistemde ise 100°C /dak ısıtma hızlarında çalışmalar saptanmıştır [51], [52].

TG veya DTG termogravimetrik analiz eğrileri kullanılarak, ısıtma hızının ağırlık kayıpları üzerindeki etkileri görülebilmektedir [53]. Yüksek ısıtma hızlarında elde edilen DTG pikleri daha belirgin olarak gözlenirken, ısıtma hızının azalmasına bağlı olarak bu piklerin belirlenmesi güçleşmekte ve oluştukları sıcaklık aralığı artmaktadır.

Gazın cinsi (atmosfer) ve akış debisi

Termogravimetrik analizin yapıldığı ortamda kullanılan gazın cinsi de analiz çalışmalarında önem taşımaktadır. Termogravimetrik analiz çalışmaları inert, oksidatif ve reaktif ortamlarda gerçekleştirilebilmektedir. Kullanılacak termokimyasal dönüşüm prosesi (yanma, gazlaştırma veya piroliz) baz alınarak gaz cinsi değiştirilebilmektedir. Amaç piroliz ise genellikle inert gazlar (argon, azot ve helyum gibi) tercih edilmektedir. Yanma veya gazlaştırma proseslerinde ise daha çok reaktif ve oksidatif gazlar (atmosferler) kullanılmaktadır [54].

Kullanılan gazın akış debisi de termogravimerik analizde etkili olmaktadır. Örneğin gazlaştırmada kullanılan oksidatif atmosfer düşük debilerde iken, tam yanmanın sağlanması için yüksek debide oksijen akışına ihtiyaç duyulmaktadır. Ayrıca çok düşük gaz debileri bazı örneklerde difüzyonun sınırlayıcı olmasına yol açabilir.

4.2.2 Numune Özelliklerine Bağlı Parametreler

Parçacık boyutu

Termogravimetrik analiz sırasında kullanılan numuneler belirli bir partikül boyutuna getirilerek toz halinde kullanılırlar. İstenilen boyut aralığına numunenin kırılması, öğütülmesi ve elenmesi işlemleri ile ulaşılmaktadır.

Numune partikül boyutunun çok küçük olması termogravimetrik analizde vakum işlemi esnasında partiküllerin uçuşmasına yol açabilmektedir. Diğer taraftan parçacık boyutu büyük numune kullanımı ise homojenizasyon açısından sorun teşkil etmektedir. Partikül boyutunun istenilen aralıklarda olması ısı transferinin etkin şekilde gerçekleşmesini sağlamaktadır.

Literatürde yapılan termogravimetrik analiz çalışmaları incelendiğinde, kullanılan numunelerin parçacık boyutu aralıklarının 250 µm ve altı olduğu görülmektedir. Ayrıca partikül boyutu küçük numune kullanımının reaktivite artışına etkide bulunduğu ve azalan parçacık boyutunun elde edilen piklerin büyüklüğünü, sayısını ve oluştuğu bölgeyi (sıcaklık aralığı) etkilediği (artış yönünde) de literatürde elde edilen veriler arasında yer almaktadır [55], [56]. Parçacık boyutunun büyümesi ise difüzyon kontrollü mekanizmalara geçilmesine neden olabilir.

Numune miktarı

Termogravimetrik analizi etkileyen unsurlardan birisi de kullanılan numunenin miktarıdır. Çalışmalar esnasında kullanılacak krozelerin kapasitesini aşan şekilde numune kullanımı öncelikle cihaz içinde kirliliğe sebep olmaktadır [48]. Ayrıca numune miktarının fazla olması deney sonuçlarını da olumsuz bir yönde etkilemektedir. Söz konusu proses yanma veya gazlaştırma ise, kullanılan gaz numuneyle tam anlamıyla temas edemeyecek, krozenin alt kısmında kalan numune gazlaştırmadan ziyade pirolize uğramış olacaktır. Az miktarda numune kullanımı da heterojen yakıtı temsil açısından sonuçları olumsuz etkileyebilecektir. Bu nedenle termogravimetrik analiz çalışmalarında aşırı veya az miktarda numune kullanımından kaçınılmalıdır. Literatürde yapılan termogravimetrik analiz çalışmalarına göz atıldığında ise, kullanılan umune miktarının (kömür ve biyokütle için) genellikle 10-25 mg aralığında olduğu görülmektedir [57], [58], [59], [60].

4.3 Literatürde Yapılan Termogravimetrik Analiz Çalışmaları

Biyokütlelerin Termogravimetrik analizi ile ilgili olarak literatürde yapılan çalışmalardan birkaçı aşağıda özetlenmiştir.

Haykırı- Açma ve arkadaşlarının yürüttüğü bir çalışmada, bazı tarımsal ve atık biyokütle örneklerinin öncelikle azot atmosferi altında pirolizi gerçekleştirilmiş ardından elde edilen çarlar (katı ürün) buhar-azottan oluşan bir gaz karışımı ile gazlaştırılmıştır. Termogravimetrik analiz cihazı ile gerçekleştirilen deneylerde; atmosfer basıncı altında, 25-1000°C sıcaklık aralığında, 20K/dak ısıtma hızı ile çalışılmıştır.

Çalışmalar neticesinde, biyokütleden elde edilen çara ait gazlaştırma karakteristiklerinin, sabit karbon ve kül gibi bazı biyokütle özelliklerine bağlı olduğu sonucuna varılmıştır. Çarın gazlaştırma prosesi boyunca gösterdiği ısıl davranış üç sıcaklık aralığında, farklı mekanizmalar şeklinde ortaya çıkmıştır. Bunlar, suyun düşük sıcaklıklarda desorpsiyonu, hidroksit minerallerin oksit minerallere parçalanması ve ara sıcaklıklarda CO oluşumu, yüksek sıcaklıklarda H₂ üretimi şeklinde belirtilmiştir. Biyokütle pirolizinden elde edilen çarın belirli sıcaklıklarda gazlaştırma proseslerinde

hammadde olarak kullanılması durumunda, düşük kül içeriği ve yüksek sabit karbon içeriğine sahip biyokütle örnekleri önerilmiştir [61].

A. I. García ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, ısı değerleri farklı iki biyokütle türüne en uygun termokimyasal süreci (yanma, gazlaştırma, piroliz) belirlemek için, farklı atmosferler altında termogravimetrik analiz cihazı ile kütle spektrometresi eş zamanlı olarak çalıştırılmıştır. Bu süreçlerde önem taşıyan ve molekül kütleleri 2, 15, 28, 30, 44, 46, 64 olan gaz emisyonlarının örneklerdeki çıkış durumları kütle spektrometresi yardımıyla izlenmiştir. Bu çalışmalar sonucunda, m/z değeri 2 olan H₂ gazının en fazla açığa çıktığı proses, inert gaz atmosferinde çalışılan piroliz iken en düşük hidrojen emisyonu gazlaştırmada elde edilmiştir. Oksidatif atmosferde gerçekleştirilen yanma sonucunda ise hidrojen çıkışı gözlenmemiştir. m/z değeri 15 olan metan (CH₄) gazının en yüksek emisyon değerine, hidrojen de olduğu gibi inert gaz atmosferinde yapılan piroliz ile ulaşılmıştır. m/z değeri 28 olan CO gazı en yüksek değerine gazlaştırma prosesinde erişmiştir. Atmosfer olarak %100 O₂ kullanılması durumunda ise bu gaza rastlanmamıştır. m/z değeri 46 olan, insan sağlığını riske atan ve çevreyi kirletici etkisi bulunan NO₂ bileşiğine gazlaştırma prosesinin tutuşma aşamasında rastlanmış, yanma da ise bu bileşik belirlenmemiştir. m/z değeri 44 olan CO₂ bileşiğine tüm atmosferlerin kullanımı ile ulaşılmıştır. Bu gazın en düşük değerini gazlaştırma prosesinde aldığı yapılan çalışmalar neticesinde ortaya konmuştur. Çalışmada rastlanan son gaz emisyonu ise m/z değeri 64 olan SO₂'dir. Kütle spektrometresinden elde edilen sonuçlar doğrultusunda, biyokütle türlerinden ilki için uygun termokimyasal dönüşüm süreci (enerji içeriği yüksek ürün oluşumuna bağlı olarak) gazlaştırma, diğeri için ise (ısı değeri daha yüksek olan biyokütle) yanma olarak belirlenmiştir [62].

Luo ve arkadaşları tarafından yürütülen bir çalışmada, üç farklı biyokütle örneğine (pirinç kamışı, mısır ve mısır koçanı) inert ve oksidatif atmosferde termogravimetrik analiz uygulanmış, çıkan bileşikler, oluşum sıcaklık aralıkları ve miktarları kütle spektrometresi ile saptanmıştır. Atmosfer basıncı altında gerçekleştirilen çalışmalarda, örnekler, oda sıcaklığından 800°C'a kadar 20K/dak ile ısıtılmıştır. N₂ ve N₂-O₂ (94:6; 86:14; 79:21) atmosferlerinin kullanıldığı çalışmada biyokütlenin ısı dönüşüm sürecine oksijen konsantrasyonunun etkisi araştırılmıştır. Ayrıca termogravimetrik analiz sonucu

elde edilen verilerle kinetik hesaplama yapılmış, sonuçlar karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, oksijen konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak H₂ haricindeki gazlar daha dar bir sıcaklık aralığında ortaya çıkmıştır. Isıl dönüşüm prosesi sonucunda, en düşük oranda yoğunlaşmayan gaz ürün, diğer biyokütle örneklerine kıyasla mısır kamışından açığa çıkmıştır. Tar bileşenleri 300-700°C sıcaklık aralığında oluşmuş, kullanılan ortamdaki oksijen içeriğinin artmasına bağlı olarak farklı özellik göstermiştir. Benzen ve fenol hızla azalırken, diğer tar bileşenleri daha kararlı biçimde değişmiştir. Ayrıca çalışmada, kinetik hesaplamalar için Coats-Redfern yöntemi, uygun reaksiyon mekanizmasını belirlemek üzere ise Malek metodu kullanılmıştır. Farklı sıcaklık aralıkları için yapılan hesaplamalarda, tüm örneklerin ilk sıcaklık aralığında hesaplanan aktivasyon enerjisi ve reaksiyon derecelerinin, oksidatif ortamda, inert ortama oranla daha düşük olduğu saptanmıştır [63].

Mansaray ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, dört farklı bölgeden sağlanan pirinç kabuğunun hava atmosferinde, 20K/dak'lık ısıtma hızında, oda sıcaklığından 700°C'a kadar termogravimetrik analizi gerçekleştirilmiş, elde edilen TG-DTG eğrileri ile tepkime bölgeleri belirlenmiş ve lineer regresyon yöntemi kullanılarak bu bölgeler için kinetik parametreler hesaplanmıştır. Tepkime bölgelerinin belirlenmesinde TG eğrilerinin eğiminin değiştiği sıcaklık değerleri baz alınmıştır. Çalışmalar neticesinde, TG eğrileri iki farklı bölgeye ayrılmış, ilk bölgede uçucu maddelerin biyokütle bünyesinden ayrılmasına bağlı olarak, hesaplanan kinetik parametreler (aktivasyon enerjisi, tepkime derecesi ve frekans faktörü değerleri) ikinci bölgeye oranla daha yüksek olarak saptanmıştır. İlk bölgede aktivasyon enerjisi değerlerinin 37-54 kJ/mol, ikinci bölgede 18-21 kJ/mol, tepkime derecelerinin ilk bölge ve ikinci bölge için sırasıyla; 1.2-1.6 ve 0.4-0.5 aralığında, frekans faktörünün ise iki bölge için sırasıyla 4.3×10^4 - 6.5×10^6 ve 4.5×10^2 - 1.5×10^3 aralığında olduğu ortaya konmuştur [64].

Y.F. Huang ve arkadaşlarının yürüttüğü çalışmada, farklı biyokütle örneklerinin helyum atmosferinde 900°C'a kadar pirolizi gerçekleştirilmiş, TG-MS sisteminin eş zamanlı olarak çalıştırıldığı deneyler sonucu elde edilen verilerden yararlanılarak kinetik parametreler hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, biyokütlelerin pirolizi dört aşamaya ayrılmıştır. <150°C sıcaklık bölgesini kapsayan aşamada, tepkime olmadığı, yalnızca nemin (H₂O) biyokütleden uzaklaştığı, 150–250°C sıcaklık aralığında pirolizle

bazı hafif hidrokarbonların (CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6) açığa çıktığı, 250–500°C aralığında biyokütlenin pirolizinin büyük oranda gerçekleştiği ve buna bağlı olarak gaz ürünlerin açığa çıktığı, son aşamada (>500°C) ise biyokütle bileşenlerinden ligninin pirolizinin devam ettiği ve H_2 ve CO_2 çıkışının olduğu ortaya konmuştur. Çalışmada kinetik parametrelerin hesaplanmasında, lineer regresyon yöntemine başvurulmuş, hesaplanan frekans faktörü değerleri 6.33×10^{-2} - 2.30×10^{15} aralığında, aktivasyon enerjisi ise 22.68-210.78 kJ/mol aralığında bulunmuştur. Tepkime hızının en yüksek olduğu aşama, pirolizin büyük oranda gerçekleştiği 250-500°C bölgesi olarak belirlenmiştir [65].

Ajay Kumar ve arkadaşları tarafından, mısır koçanının termokimyasal dönüşümüne bağlı olarak, seçilen bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemek üzere bir çalışma yürütülmüştür. Mısır koçanının farklı ısıtma hızlarında (10, 30 ve 50°C/dak) hava ve azot atmosferinde termogravimetrik analizi gerçekleştirilmiş, kinetik parametreler hesaplanarak farklı biyokütle örnekleriyle kıyaslanmıştır. Azot atmosferinde gerçekleştirilen çalışmalar sonucu elde edilen TG-DTG eğrileri farklı bölgelere ayrılmıştır. 25-125°C aralığını kapsayan ilk bölge nemin biyokütleden uzaklaştığı bölge olarak belirlenmiş, ihmal edilebilecek oranda ağırlık kaybının (<%0,5) olduğu saptanmıştır. 160-250°C sıcaklık aralığı hesaplamalara dahil edilmemiştir. Ağırlık kaybının maksimuma ulaştığı 250-850°C sıcaklık bölgesi ise hesaplamalara temel oluşturmuş, bu bölgeye çoklu lineer regresyon yöntemi uygulanmıştır. R^2 değerinin 0,8 olarak hesaplandığı bu bölgede, tahmini verilerin, deneysel verilerden saptığının belirlenmesi üzerine bu sıcaklık aralığı da farklı iki bölgeye (250-420°C; 420-850°C) ayrılmıştır. Ağırlık kaybının hızlı gerçekleştiği ilk bölge (250-420°C) aktif piroliz bölgesi olarak, bu bölgeyi takiben oluşan bölge (420-850°C) ise ağırlık kaybı yavaş olduğu için pasif piroliz bölgesi olarak adlandırılmıştır. Aktif piroliz bölgesinde, tepkime derecesi 1'e yakın (0,75), R^2 değeri 0,90, aktivasyon enerjisi ise 60 kJ/mol olarak bulunmuştur. Biyokütle bileşenlerinden ligninin termal bozunmasını sonucu oluşan pasif piroliz bölgesinde ise tepkime derecesi 0,07 olarak hesaplanmıştır. Hava atmosferindeki analiz sonuçlarına göre, inert atmosferdekine benzer şekilde 25°C ile 115-140°C'ı kapsayan ilk bölgede nem çıkışına bağlı olarak %5'ten düşük ağırlık kaybının gerçekleştiği saptanmıştır. 130-240°C aralığı hesaplamalara dahil edilmemiş, ağırlık kaybının %70

oranında olduğu 240-(350-400°C) aralığı ikinci bölge olarak, %10'luk bir kayıp saptanan 400-560°C sıcaklık aralığı ise üçüncü bölge olarak belirlenmiştir. Hava atmosferi için yapılan kinetik hesaplamalarda, aktivasyon enerjisi değeri (125-140 kJ/mol), inert atmosfere (58–63 kJ mol) oranla daha yüksek bulunmuştur [66].

Jiang ve arkadaşlarının yürüttükleri bir çalışmada, boya atık maddesinin ısıl bozunması FTIR ile uyumlu çalışan Termal Analiz cihazıyla (TG) belirlenmiştir. İnert atmosferde, 30°C/dak'lık ısıtma hızında 950°C'a kadar çıkılan deneyler sonucu elde edilen TG-DTG eğrilerinden yola çıkılarak piroliz dört aşamaya ayrılmıştır. Nemin uzaklaştığı ilk aşama <150°C'yi, hızlı termal bozunmanın gerçekleştiği 200-330°C aralığı ikinci aşamayı, ağırlık kaybının devam ettiği 330-600°C sıcaklık aralığı üçüncü aşamayı, çar tepkimelerinin gerçekleştiği >600°C ise son aşamayı göstermiştir. Termogravimetrik analiz sonucu açığa çıkan gazlar FTIR ile tespit edilmiş, bu gazlar çoğunlukla 257°C'da yoğunlaşmıştır. Kükürt bazlı bileşiklerden SO₂ ve toksik etkisi bulunan HCN, 450°C'dan önce açığa çıkmış, HCl saptanmamıştır. CO₂, CO, metanol (CH₃OH) ve H₂O'da farklı sıcaklıklarda düşük seviyelerde tanımlanan ürünler arasında yer almıştır. Ayrıca 450-500°C aralığında CH₄ te saptanmıştır [67].

Tippayawong ve arkadaşlarının yürüttükleri çalışmada, yenilenebilir enerji kaynağı olarak kullanılmaya elverişli olan mimozanın ısıl davranışı, inert atmosferde, farklı ısıtma hızlarında (10, 30 ve 50°C/dak) termogravimetrik analiz ile araştırılmış, elde edilen veriler kullanılarak aktivasyon enerjisi, frekans faktörü gibi kinetik parametreler hesaplanmıştır. Çalışma neticesinde, biyokütle örneğinde ağırlık kaybının iki büyük adımda gerçekleştiği, ilk adımın selüloz ve hemiselülozun bozunduğu 200-375°C sıcaklık aralığını, diğer adımın ise ligninin bozunduğu 375-700°C aralığını kapsadığı belirlenmiştir. 200-400°C arasında toplam uçucu veriminin %60'a ulaştığı, sonuçta %20 oranında çar olduğu saptanmıştır. Ağırlık kaybı ve ağırlık kayıp hızlarının ısıtma hızındaki artışa bağlı olarak değiştiği, ısıl bozunmaların yüksek sıcaklıklara kaydığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca ısıtma hızının artışına paralel olarak, uçucuların çıkış hızlarının arttığı, aktivasyon enerjisinin ise azaldığı görülmüştür. Aktivasyon enerjisi değerlerinin, dönüşüm oranının %5'ten %40'a değiştiği aşamada artış gösterdiği, %40 ile %70 arasında 370 kJ/mol'de sabitlendiği, %70 ile %80 arasında ise keskin bir artış

gösterdiği belirlenmiş, 500°C üzerinde gerçekleşebilecek ısı veya kütle transfer sınırlamaları bu artışa sebep olarak gösterilmiştir [68].

Farklı gaz atmosferlerinin (helyum, helyum + oksijen, helyum + buhar, helyum + oksijen + buhar) biyokütle örneğinin termogravimetrik analizi üzerindeki etkisini araştırmak amacıyla Nakanishi ve arkadaşları tarafından yürütülen çalışmada, elde edilen ürünlerin karakterizasyonu gaz kromatografisi ve kütle spektrometresi ile sağlanmıştır. Gazlaştırma sonuçlarına göre, ağırlık kayıpları kullanılan atmosfere bağlı olarak farklılık göstermiş, özellikle 450°C'in üzerinde yoğunlaşmıştır. Oksijen içeren atmosferlerde (helyum+oksijen ve oksijen+buhar) bu gazın tepkimelere katılması ile kayıplar artmış, 550°C civarında tepkimeler tamamlanmış, geriye kül kalmıştır. Helyum+buhar atmosferinde, ağırlık kaybı giderek azalmış ve 750°C'da tepkimeler tamamlanmıştır. Bu sonuçtan yola çıkılarak odunsu biyokütlenin oksijenle, buhara oranla daha çok tepkime verdiği belirtilmiştir. Helyumun tek başına kullanıldığı deneylerde ise ağırlık kaybı daha yavaş gerçekleşmiş, 900°C civarında %10'luk bir kütle geriye kalmıştır. TG ile bağlantılı çalışan GC-MS ile 365°C'da açığa çıkan ürünlerin tanımlanması sağlanmıştır. Buna göre, helyumda, buhar ve oksijen içeren atmosferlere oranla farklı bileşikler (Triethylamine, 2-Furanmethanol, Benzoic acid, 2-Cyclohexene-1-ol) açığa çıkmıştır. Buhar ve oksijen eklenmesiyle oluşan bileşikler azalmış veya yok olmuştur. Furan ve bileşikleri, helyum ve helyum+oksijen atmosferlerinde oluşurken, buhar içeren atmosferde, buharın tepkimelere katılması ile farklı gaz ürünlere hidrolize olmuştur [69].

Yaman ve arkadaşlarının yürüttüğü bir çalışmada, beş farklı biyokütle örneğine (ayçiçeği kabuğu, çam kozalağı, pamuk atığı, zeytin posası ve kolza tohumu) azot+buhar atmosferinde, 20K/dak'lık ısıtma hızında termogravimetrik analiz uygulanmış, elde edilen DTG eğrilerine bağlı olarak farklı sıcaklık aralıklarında (473–553K, 553–653K, 653–773K, 773–973K, ve 973–1173K) gazlaştırma verimleri incelenmiştir. Çalışmada ayrıca TG verilerinden yararlanılarak, Coats-Redfern yöntemiyle kinetik hesaplama yapılmıştır.

Elde edilen sonuçlara göre, ilk aşama; karbon oksitlerinin çıkışı, ikinci aşama; hidrokarbon çıkışının başlangıcı, üçüncü aşama; hidrokarbon çıkışı, bir diğer aşama ayrışma ve son aşama ise hidrojen çıkışı ile ilişkilendirilmiştir. DTG profillerine

bakılarak, nem çıkışından sonra düşük sıcaklıkta (<800K) gerçekleşen ağırlık kaybının holoselüloz bozunmasına dayandığı ortaya konmuştur. İlk bozunmaya uğrayan bileşenin ısıl kararlılığı düşük olan hemiselüloz olduğu, bu bileşeni selülozun izlediği belirtilmiştir. Çalışmada ayrıca karbon, hidrojen ve uçucu madde içeriğinin gazlaştırma verimini etkilediği vurgulanmıştır. Hidrokarbonların çıkışının başlangıcı aşamasında, uçucu madde içeriğinin yüksek olmasının gazlaştırma verimini artırdığı, ayrışma aşamasındaki verimi ise azalttığı belirtilmiştir. En yüksek gazlaştırma verimine (%47) sahip örnek, tüm örnekler arasında en düşük kül içeriği, en yüksek sabit karbon içeriği ve maksimum lignin içeriğiyle çam kozalağı olarak belirlenmiştir. En düşük verime sahip örnek ise yüksek kül içeriği ve düşük sabit karbon içeriğine bağlı olarak zeytin posası olarak saptanmıştır.

Karbon bileşiminin DTG eğrisi üzerindeki etkileri de incelenmiştir. En düşük karbon oranına sahip olan zeytin posası 473K ve 653K arasında, karbon oksitleri ve hidrokarbon çıkışının diğer örneklere göre daha yavaş olduğunu gösteren küçük bir pik vermiştir.

Kinetik çalışmalar sonucunda, ayçiçeği, kolza tohumu, çam kozalağı, pamuk atığı ve zeytin posası için aktivasyon enerjileri sırasıyla, 32,5; 31,5; 33,8; 21,6 ve 21,4 kJ/mol olarak bulunmuş, bu değerlerin DTG eğrisindeki ana pikin yüksekliğine bağlı olarak değiştiği ortaya konmuştur. En yüksek aktivasyon enerjisi değeri, yüksek lignin miktarına sahip olan çam kozalağında elde edilmiş, buna sebep olarak ligninin diğer selülozik bileşenlere oranla düşük reaktiviteye sahip olması gösterilmiştir [70].

DENEYSEL ÇALIŞMA**5.1 Biyoatık Numunelerinin Tanıtılması**

Bu deneysel çalışmada, Türkiye'nin farklı bölgelerinden sağlanan atık potansiyeli yüksek (Çizelge 5.1) dört farklı biyoatık madde (fındık kabuğu, pirina, ceviz kabuğu ve kızılçam talaşı) kullanılmıştır. Fındık kabuğu Bolu'dan, pirina Balıkesir'den, ceviz kabuğu Malatya'dan, kızılçam talaşı örneği ise Denizli'den temin edilmiştir. Çalışma kapsamında ayrıca biyoatık maddenin yapısını oluşturan, hemiselüloz (ksilen), selüloz ve lignin de kullanılmıştır.

Çizelge 5.1 Biyoatık maddelerin yıllık miktarları [71], [72]

Biyoatık Çeşidi	Yıllık atık miktarı (ton)		Kullanılabilir atık miktarı, ton/yıl
	Teorik	Gerçek	
Fındık kabuğu	698.499	566.437	453.150
Pirina	673.484	829.816	746.834
Ceviz kabuğu	173.546	75.792	60.633
Kızılçam talaşı	918.970	103.430	82.744

5.2 Biyoatık Numunelerine Uygulanan Analizler

5.2.1 Kısa Analiz ve Isıl Değer Tayini

Deneysel çalışma kapsamında incelenen biyoatık örneklerin kısa analizi, TÜBİTAK MAM EE'de, LECO TGA 701 Termogravimetrik Analiz Cihazı kullanılarak ASTM D 5142-04 standart test metoduna göre gerçekleştirilmiştir.

Biyoatık maddelerin kısa analiz sonuçları incelendiğinde (Çizelge 5.2), kızılçam talaşı örneği dışında kalanların uçucu madde içeriklerinin birbirine yakın olduğu ve %73,5-%74,7 arasında değiştiği göze çarpmaktadır. Kızılçam talaşının ise diğer örneklerin aksine daha yüksek uçucu madde içeriğine (%78,65) sahip olduğu görülmektedir. Biyoatık maddelerin kül içeriklerinin değişim aralığının %1,7-%6,8 olduğu, en düşük kül değerinin fındık kabuğuna, en yüksek kül değerinin ise pirinaya ait olduğu saptanmıştır. Biyoatık örneklerinin sabit karbon değerlerinin %18,95 ile %24,73 arasında değiştiği, en yüksek sabit karbon içeriğine sahip örneğin fındık kabuğu, en düşük sabit karbon içekli örneğin ise pirina olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 5.2 Biyoatık maddelerin kısa analiz sonuçları

Örnek Adı	Orjinal (% ağırlıkça)				Kuru (% ağırlıkça)		
	Nem	Uçucu Madde	Kül	Sabit Karbon	Uçucu Madde	Kül	Sabit Karbon
Fındık kabuğu	11,98	64,73	1,52	21,77	73,54	1,73	24,73
Pirina	19,32	59,91	5,48	15,29	74,26	6,79	18,95
Ceviz kabuğu	12,78	65,16	3,25	18,81	74,71	3,73	21,56
Kızılçam talaşı	17,01	65,27	1,56	16,16	78,65	1,88	19,47

Biyoatık maddelerin üst ısıl değer tayinleri ise TÜBİTAK MAM EE'de, LECO AC350 marka kalorimetre kullanılarak ISO 1928:1995 standart test metoduna göre gerçekleştirilmiş ve ölçüm sonuçları Çizelge 5.3'te toplu olarak verilmiştir. Sonuçlar; fındık kabuğunun hem üst ısıl değer, hem de alt ısıl değer bakımından diğer biyoatık maddelere oranla

daha yüksek değere sahip olduğunu, ceviz kabuğunun ise aksine en düşük ısıl değer sonuçlarına sahip olan örnek olduğunu işaret etmektedir.

Çizelge 5.3 Biyoatık maddelerin ısıl değer sonuçları (kuru temelde)

Örnek Adı	Üst Isıl Değer (kcal/kg)	Alt Isıl Değer (kcal/kg)
Fındık kabuğu	5518	5215
Pirina	4851	4560
Ceviz kabuğu	4738	4455
Kızılçam talaşı	4825	4527

5.2.2 Elementel Analiz

Biyoatık örneklerin elementel analiz çalışmaları TÜBİTAK MAM EE'de, LECO Truspec CHN-S Elementel Analiz Cihazı kullanılarak yapılmıştır. Karbon (C), hidrojen (H) ve azot (N) içerikleri ASTM D 5373-02 standart test metoduna göre, kükürt (S) içeriği ise ASTM D 4239-05 standart test metoduna göre belirlenmiştir. Örneklerin C, H, N, S ve kuru temelde kül içerikleri toplamının 100'den çıkarılması ile elementel oksijen (O) içerikleri hesaplanmıştır.

Biyoatık maddelerin elementel analiz sonuçları Çizelge 5.4'te verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, en yüksek karbon içeriğine sahip örneğin fındık kabuğu (%56,34) olduğu, en düşük karbon içeriğine sahip örneğinse ceviz kabuğu (%53) olduğu göze çarpmaktadır. Elementel hidrojen içeriklerine bakıldığında, kızılçam talaşının %8,9 ile en yüksek değere sahip olduğu, pirinanın ise %5,24 ile en düşük hidrojen içeriğine sahip örnek olduğu görülmektedir. Örnekler oksijen içerikleri bakımından incelendiğinde, ceviz kabuğunun diğerlerine oranla daha yüksek değere sahip olduğu (%37,69), pirinanın ise aksine en düşük değere (%31,97) sahip örnek olduğu saptanmıştır. Elementel azot içerikleri en düşük ve en yüksek biyoatık örnekler sırasıyla kızılçam talaşı (%0,24) ve pirina (%1,14) olarak belirlenmiştir. Biyoatık maddelerin kükürt içeriklerinin ise oldukça düşük olduğu (<%1) ve yok denilebilecek düzeyde bulunduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 5.4 Biyoatık maddelerin elementel analiz sonuçları**

Örnek Adı	%C	%H	%N	%S	%O*
Fındık kabuğu	56,34	5,35	0,51	0,01	36,06
Pirina	54,72	5,24	1,14	0,14	31,97
Ceviz kabuğu	53,00	5,28	0,29	0,01	37,69
Kızılçam talaşı	56,29	8,9	0,24	0	32,72

*Oksijen farktan hesaplanmıştır: [100-(%S+%C+%N+%H+% kuru temelde kül)]

** (kuru temelde, % ağı.)

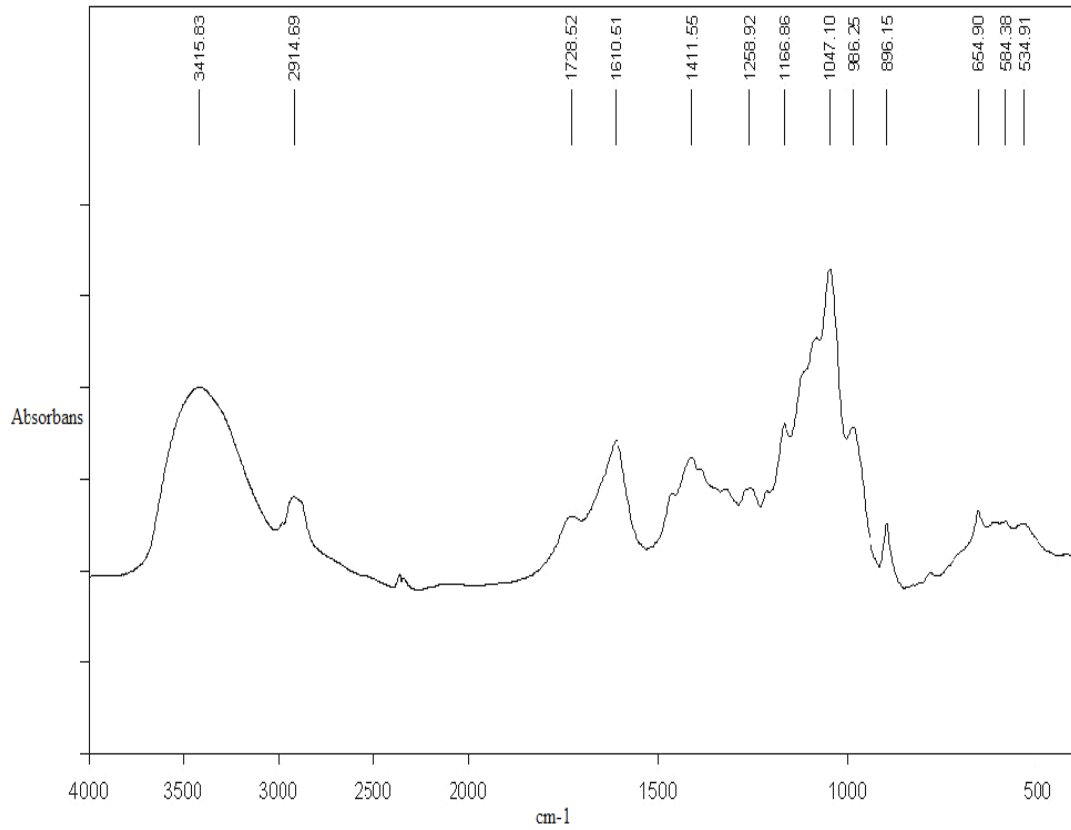
5.2.3 FTIR Analizleri

Biyoatık maddelerin ve saf haldeki bileşenlerinin (hemiselüloz, selüloz ve lignin) yapısında yer alan fonksiyonel grupları belirlemek için FTIR (Fourier Transform Infrared) analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizler sırasında, söz konusu numuneler pellet haline getirilerek kullanılmıştır. Pelletlerin hazırlanması aşamasında, numuneler KBr ile ağırlıkça 3/100 oranında (numune/KBr) karıştırılmış, ardından preslenerek pellet haline getirilmiştir. FTIR ölçümleri, Marmara Üniversitesi Makina Mühendisliği Termal Analiz Laboratuvarında Bruker Tensor 27 model cihaz ile yapılmış, tarama aralığı 400-4000 cm^{-1} dalga boyu arasında tutulmuştur.

5.2.3.1 Hemiselülozun FTIR Analizi

Biyoatık madde bileşenlerinden hemiselüloza (ksilen), ait FTIR spektrumu Şekil 5.1'de gösterildiği gibidir. 3415 cm^{-1} 'de gözlenen yayvan pik hidroksil gruplarındaki O-H gerilimi ile alakalıdır. Bu pikin varlığı nem içeriğine bağlanabileceği gibi, 3600-3200 cm^{-1} 'de kuvvetli pik veren alkol ve asitlere de dayandırılabilir [24]. 2914 cm^{-1} 'de görülen pik C-H titreşim bantını temsil etmekte ve alkil gruplarına bağlı oluşabilmektedir [73]. 1728 cm^{-1} dalga boyunda bulunan pik, karbonil gruplarında yer alan C=O gerilimine bağlı olarak meydana gelmektedir [6]. Hemiselüloz içerisinde yer alan şeker halkalarına bağlı karakteristik absorpsiyon pikleri 1630-613 cm^{-1} dalga boyu arasında gözlenmektedir. 1170-1000 cm^{-1} aralığındaki bölgede ise hemiselülozun (ksilen) tipik absorpsiyon piki açığa çıkmakta ve bu pik hemiselülozun yapısını oluşturan ksilozun ve piranoid halkanın varlığını ortaya koymaktadır. 1166 cm^{-1} 'de C-O-C titreşiminden

kaynaklanabilecek küçük bir pik gözlenmektedir. Bu pik hemiselülozu oluşturan bir diğer bileşen olan arabinoz şekerin yapıda yer almasına dayandırılabilir [73].



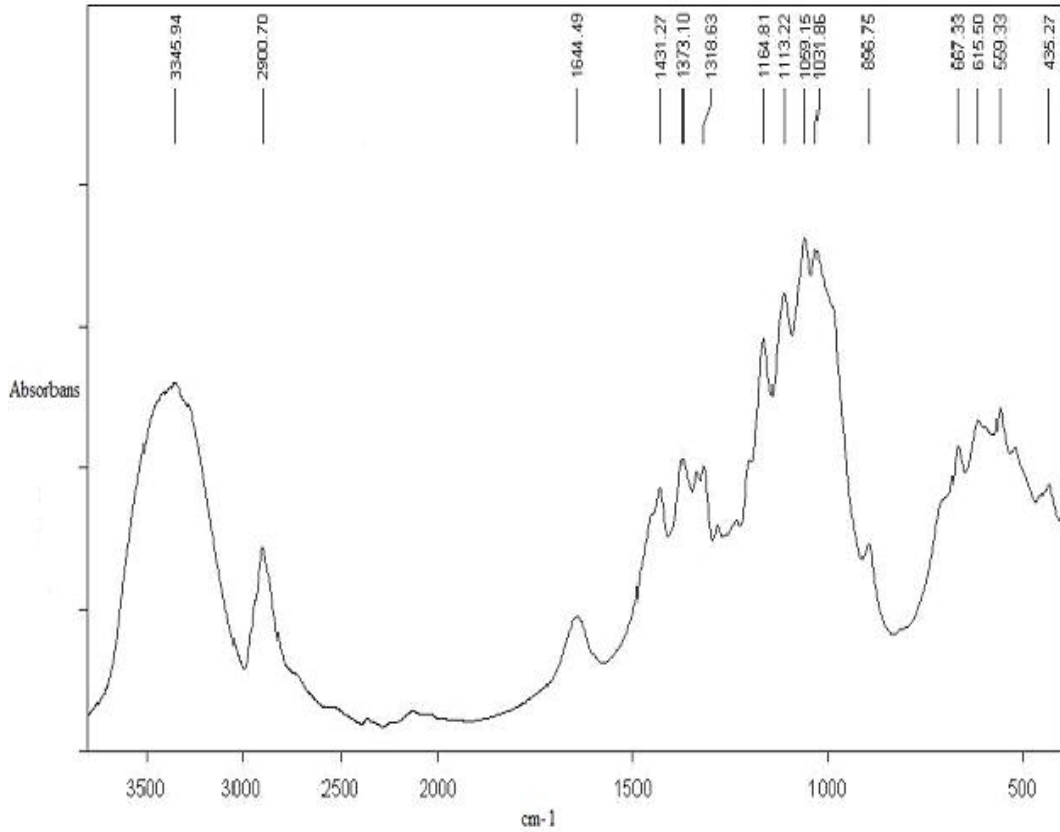
Şekil 5.1 Hemiselülozun FTIR spektrumu

1047 cm^{-1} dalga boyunda gözlenen pik C-O gerilimi ile ilişkili olup, alkol gruplarından ötürü oluşmaktadır [24], [73]. 896 cm^{-1} 'de açığa çıkan keskin bant, düzlem dışı olefinik C-H bükülme titreşim bantlarının varlığını işaret etmekte ve şeker birimleri (ksiloz) arasında yer alan β -glikozidik bağlardan kaynaklanmaktadır [73], [74]. 788-400 cm^{-1} arasında gözlenen pikler ise C-C titreşim bantlarından ötürü açığa çıkmakta ve şeker halkalarının yapıda bulunduğunu işaret etmektedir [73].

FTIR spektrumu genel olarak değerlendirildiğinde, biyotatik madde bileşenlerinden olan hemiselülozun yapısında alkol, asit, karbonil, eter ve fenol gruplarının yer aldığı söylenebilir.

5.2.3.2 Selülozun FTIR Analizi

Biyotik madde yapısının büyük bir kısmını oluşturan selüloza ait FTIR spektrumu Şekil 5.2’de verilmiştir. 3345 cm^{-1} dalga boyunda gözlenen yayvan pik hidroksil gruplarından kaynaklanmaktadır. Alkol ve asit gruplarına bağlı O-H gerilmeleri 3600-3000 cm^{-1} aralığında gözleendiği için, bu pikin (3345 cm^{-1}) selülozun içerdiği nem, alkol ya da asit gruplarından ötürü oluştuğu düşünülebilir [6]. 2900 cm^{-1} ’de C-H titreşimine bağlı bir pik gözlenmekte ve bu pik alkil gruplarının varlığını işaret etmektedir [75]. 1644 cm^{-1} ’de O-H eğilmesine bağlı olarak açığa çıkan pikin varlığı adsorplanan su moleküllerine dayandırılabilir [75].



Şekil 5.2 Selülozun FTIR spektrumu

1431 cm^{-1} dalga boyunda düzlem içi H-C-H ve O-C-H eğilmesinden kaynaklanan titreşime bağlı bir pik bulunmaktadır. Selülozda özellikle 1200-1000 cm^{-1} aralığında düzlem içi C-O-H ve C-O-C gerilmelerine bağlı olarak kuvvetli absorpsiyon pikleri gözlenmektedir [76]. 1373 cm^{-1} ’de oluşan pikin C-H deformasyonuna bağlı titreşimden ötürü açığa çıktığı söylenebilir. 1318 cm^{-1} dalga boyunda meydana gelen pik selülozdaki

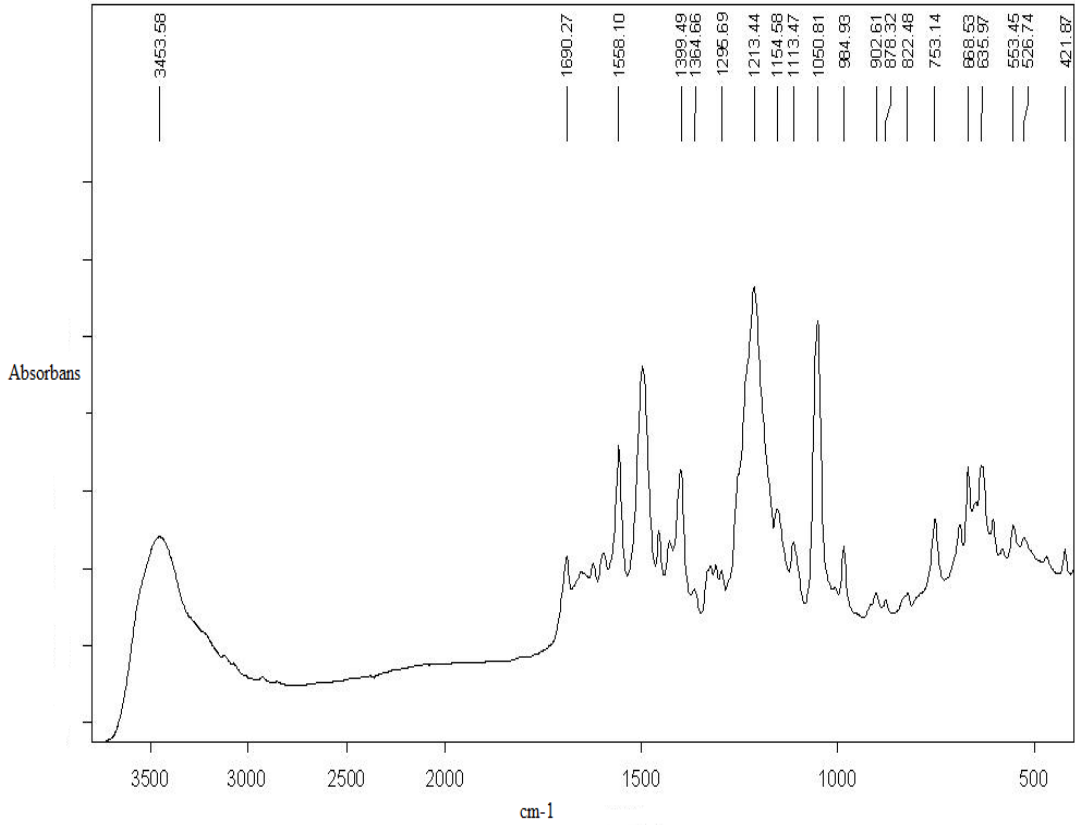
C-H titreşimine ve siringol türevlerindeki C-O titreşimine bağlanabilir [77]. 1164 cm^{-1} dalga boyunda C-O-C titreşiminden kaynaklanabilecek bir pikin mevcut olduğu ve bu pikin piranoz halkasının yapıda yer alması sebebiyle meydana geldiği belirtilir [24]. 1059 cm^{-1} 'de açığa çıkan pik C-O gerilmeleri ve C-O deformasyonu ile ilişkili olup, yapıda alkolün yer alabileceğini işaret edebilir [24]. 896 cm^{-1} 'de açığa çıkan pikin düzlem dışı C-H eğilmesinden kaynaklandığı düşünülebilir [74]. $400\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu arasında gözlenen piklerin (667 cm^{-1} , 615 cm^{-1} , 559 cm^{-1} , 519 cm^{-1} ve 435 cm^{-1}) ise C-C gerilmelerine bağlı olarak oluştuğu söylenebilir [24].

FTIR spektrumu genel olarak değerlendirildiğinde, biyoatık madde bileşenlerinden olan selülozun yapısında alkol, asit, eter, ester ve fenol gruplarının yer aldığı söylenebilir.

5.2.3.3 Ligninin FTIR Analizi

Biyoatık maddenin yapısını oluşturan bileşenlerden lignine ait FTIR spektrumu Şekil 5.3'te gösterilmiştir. Spektrumda yer alan pikler incelendiğinde; 3453 cm^{-1} 'de gözlenen yayvan pikin hidroksil gruplarındaki O-H gerilimi ile bağlantılı olduğu, biyoatık maddenin nem içeriğinden kaynaklanabileceği gibi, $3500\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ aralığında pik veren alkol ve fenol gruplarına bağlı oluşabileceği de söylenebilir [78]. Ligninin FTIR spektrumunda, hemiselüloz ve selülozun aksine 2900 cm^{-1} civarında herhangi bir pik gözlenmemiş, hatta 1700 cm^{-1} 'e değin bu durum devam etmiştir. 1690 cm^{-1} 'de açığa çıkan küçük pikin varlığı aromatik halkada meydana gelen C=O titreşimine bağlanabilir [79]. 1660 cm^{-1} dalga boyunda karbonil gruplarındaki C=O gerilimine bağlı bir pik oluşur ve bu pik keton grubunun yapıda yer aldığını gösterir [78], [79]. 1623 cm^{-1} 'de C=C gruplarına bağlı titreşimden kaynaklanan bir pik gözlenir [24], [78]. $1605\text{-}1595\text{ cm}^{-1}$ ve $1515\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ aralıklarında açığa çıkan piklerin aromatik halkadaki titreşimlerden kaynaklandığı söylenebilir [79]. $1585\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$ aralığında ortaya çıkan zayıf absorpsiyon bantları ise karbonil grubu ile konjuge aromatik halkaların varlığı ile ilişkilendirilebilir [78]. 1450 cm^{-1} 'de aromatik halkada meydana gelen titreşimlere bağlı bir pik oluşumu gözlenir [80]. 1430 cm^{-1} dalga boyunda açığa çıkan pik metoksil gruplarındaki asimetrik C-H deformasyonuna ve aromatik halkada gerçekleşen titreşime dayandırılabilir [81]. 1400 cm^{-1} 'de ortaya çıkan pik hidroksil gruplarındaki O-H gerilimi ile alakalıdır. Bu pik yapıda asit gruplarının varlığını işaret edebilir [24]. 1365

cm^{-1} 'deki pik simetrik metoksil gruplarındaki C-H deformasyonundan kaynaklanabilir [79], [82]. 1340-1330 cm^{-1} aralığındaki bölgede siringol halkalarındaki titreşim ve C-O gerilmeleri ile alakalı pik gözlenir [78]. 1275-1270 cm^{-1} 'de ise guaicyl halkanın kırılmasına bağlı pikler oluşur [79]. 1265 cm^{-1} 'deki pikin metoksil gruplarındaki asimetrik C-O-C titreşimlerinden ötürü olduğu söylenebilir [83]. 1213 cm^{-1} 'de açığa çıkan keskin pik O-H gerilimi ile ilişkili olup, bu pikin fenollerde yer alan O-H grubundan kaynaklandığı şeklinde yorum yapılabilir [78].



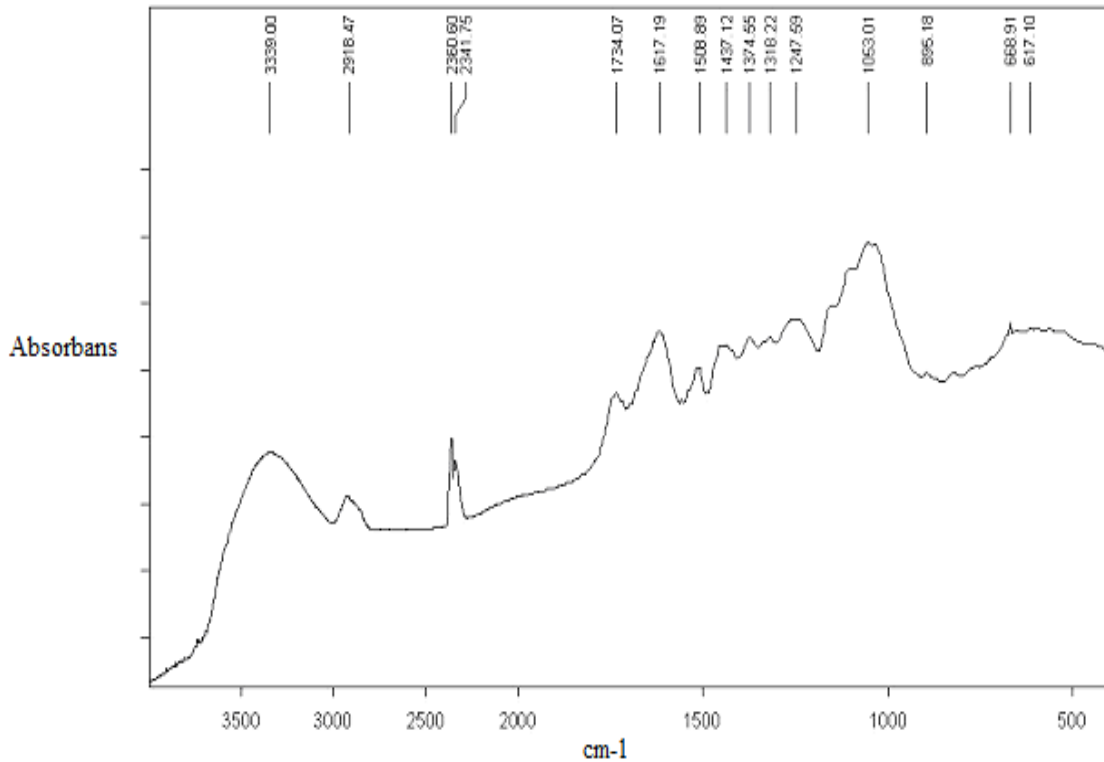
Şekil 5.3 Ligninin FTIR spektrumu

1154 cm^{-1} 'de benzen halkasındaki C-H titreşiminden [80], 1113 cm^{-1} 'de ise siringol türevlerindeki düzlem içi C-H deformasyonundan kaynaklanan oldukça küçük pikler gözlenir [79]. 1050 cm^{-1} dalga boyunda aromatik halkadaki C-H titreşimine ve birincil alkollerdeki C-O deformasyonuna bağlı, absorbansı yüksek bir pik oluşur [78]. 984 cm^{-1} 'de açığa çıkan pikin çiftli bağlardaki C-H titreşimleri ile ilgili olduğu söylenebilir. 900-700 cm^{-1} dalga boyu arasında benzen halkasındaki C-H titreşimine bağlı [78], 700-400 cm^{-1} arasında ise C-C gerilmelerine bağlanabilecek pik oluşumları gözlenir [24].

FTIR spektrumu genel olarak incelendiğinde, biyoatık madde bileşenlerinden olan ligninin yapısında aromatik halkaların yanı sıra alkol, asit, fenol, keton ve metoksil gruplarının da yer aldığı ortaya konulabilir.

5.2.3.4 Fındık Kabuğunun FTIR Analizi

Biyoatık madde örneklerinden fındık kabuğuna ait FTIR spektrumu Şekil 5.4'te verilmiştir. Spektrumda ilk olarak 3339 cm^{-1} dalga boyunda yayvan bir pikin varlığı dikkat çekmektedir. Bu pikin oluşumu daha öncede açıklandığı gibi hidroksil grupları ile ilgilidir. $3500\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu arasında alkol ve fenollere bağlı O-H gerilmeleri gözlemlendiğinden, bu pikin fındık kabuğunun içerdiği nemin yanı sıra alkol veya fenol gruplarından ötürü oluştuğu ortaya konulabilir [78]. Bu piki takiben 2918 cm^{-1} 'de görülen pikin C-H titreşim bantını temsil ettiği ve alkil gruplarına bağlı oluştuğu söylenebilir [73]. 2361 cm^{-1} dalga boyunda oluşan pikin $\text{C}\equiv\text{C}$ geriliminden kaynaklandığı düşünülür. 1734 cm^{-1} 'de hemiselüloz yapısında bulunan C=O titreşimine bağlı bir pik gözlenmekte ve bu pikin varlığı ester, keton ya da alifatik asit gruplarının yapıda yer aldığını işaret etmektedir [6], [77].



Şekil 5.4 Fındık kabuğunun FTIR spektrumu

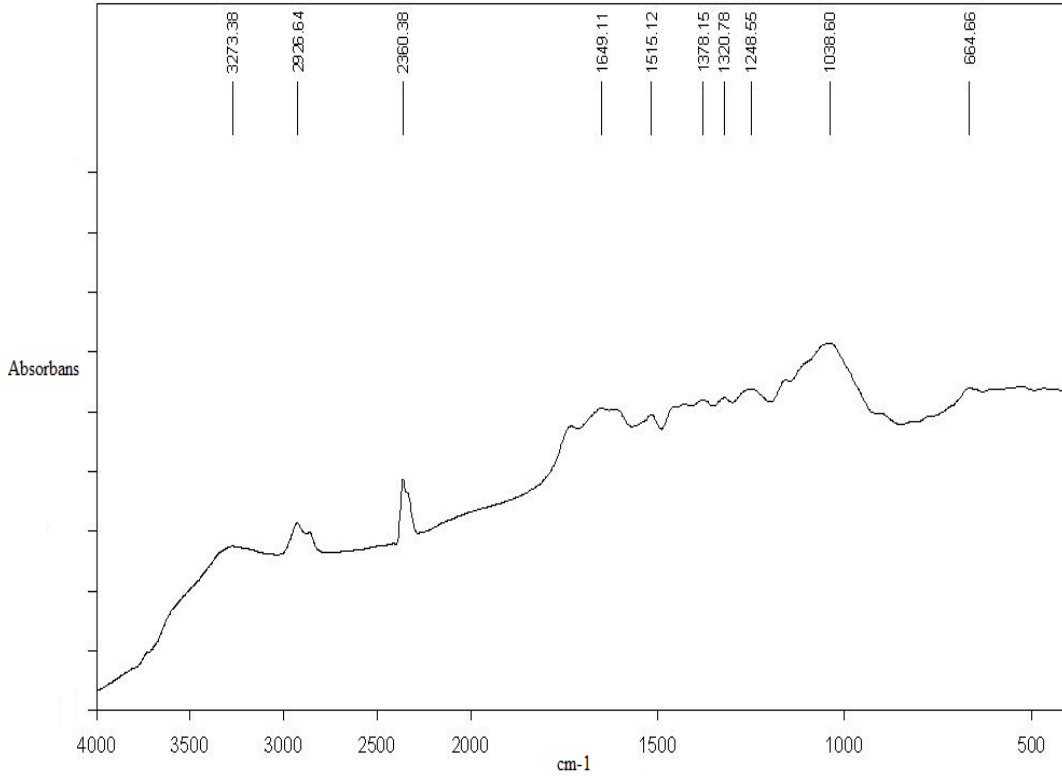
1617 cm^{-1} 'de açığa çıkan pik alken yapısında yer alan C=C titreşimine dayandırılabilir [6]. 1509 cm^{-1} 'de gözlenen pik lignin yapısında yer alan aromatik halka titreşimlerine [79], 1437 cm^{-1} 'de oluşan pik ise aromatik halkada gerçekleşen titreşimin yanı sıra metoksil gruplarındaki asimetrik C-H deformasyonuna da bağlanabilir [81]. 1318 cm^{-1} 'de bulunan pik selüloz yapısındaki C-H ve siringol türevlerindeki C-O titreşimi nedeniyle oluştuğu belirtilir [77]. 1248 cm^{-1} 'de açığa çıkan pik varlığı ester veya fenol gibi gruplara bağlanabileceği gibi, halka yapıları arasındaki eter köprülerine de dayandırılabilir [6]. 1375 cm^{-1} 'de gözlenen pik selüloz ve hemiselüloz yapısındaki C-H deformasyonuna bağlı olduğu, 1155 cm^{-1} 'deki pik ise yine selüloz ve hemiselüloz yapısındaki C-O-C titreşimleri sebebiyle oluştuğu belirtilir [77]. 1053 cm^{-1} dalga boyunda aromatik halkadaki C-H titreşimine ve birincil alkollerdeki C-O deformasyonuna bağlı pik oluşumu gözlenir [78]. 895 cm^{-1} 'de açığa çıkan pik selülozdaki düzlem dışı C-H eğilmesinden kaynaklandığı düşünülebilir [74]. 617 cm^{-1} 'de bulunan pik ise C-C gerilimine bağlanabilir [24].

FTIR spektrumuna genel olarak bakıldığında, fındık kabuğunun içerdiği temel grupların alkol, fenol, eter, ester ve karbonil grupları olduğu söylenebilir.

5.2.3.5 Pirinanın FTIR Analizi

Biyotik madde örneklerinden pirinaya ait FTIR spektrumu Şekil 5.5'te gösterildiği gibidir. Spektrumda ilk pik 3273 cm^{-1} 'de gözlenmekte ve hidroksil gruplarından kaynaklanmaktadır. Bu pik nem içeriğine bağlı oluşabileceği gibi, alkol ve fenollerden kaynaklanan O-H gerilimleri de bu dalga boyunda pik verebileceğinden, pirinanın alkol ve/veya fenol içerdiği şeklinde de bir yorum yapılabilir [6]. Bu pikten sonra açığa çıkan ikinci pik, 2926 cm^{-1} dalga boyunda, metilen gruplarındaki asimetrik C-H gerilimi ile ilgili olarak oluşur [84]. 2360 cm^{-1} 'de gözlenen pik $\text{C}\equiv\text{C}$ gerilimine bağlı olarak oluştuğu düşünülebilir. 1733 cm^{-1} dalga boyunda hemiselülozun (ksilen) yapısında yer alan C=O geriliminden kaynaklı bir pik açığa çıkmakta ve bu pik yapıda keton, ester veya alifatik asit gruplarının yer aldığını işaret etmektedir [6], [77]. 1649 cm^{-1} 'de oluşan pik varlığı, adsorplanan su moleküllerindeki O-H eğilmesine ve karbonil grubu ile konjuge C=O titreşimine dayandırılabilir [77]. 1515 cm^{-1} dalga boyunda açığa çıkan pik, aromatik halkadaki titreşimlerden kaynaklandığı söylenebilir [78]. 1457 cm^{-1} ve 1420 cm^{-1} dalga

boylarında oluşan piklerin lignin yapısında yer alan C-H deformasyonuna bağlı olarak oluştuğu belirtilir [78]. 1378 cm^{-1} 'de ortaya çıkan pik, hidroksil gruplarındaki O-H gerilimi ile alakalı olup, yapıda fenol grubunun yer aldığını ortaya koyar [82].



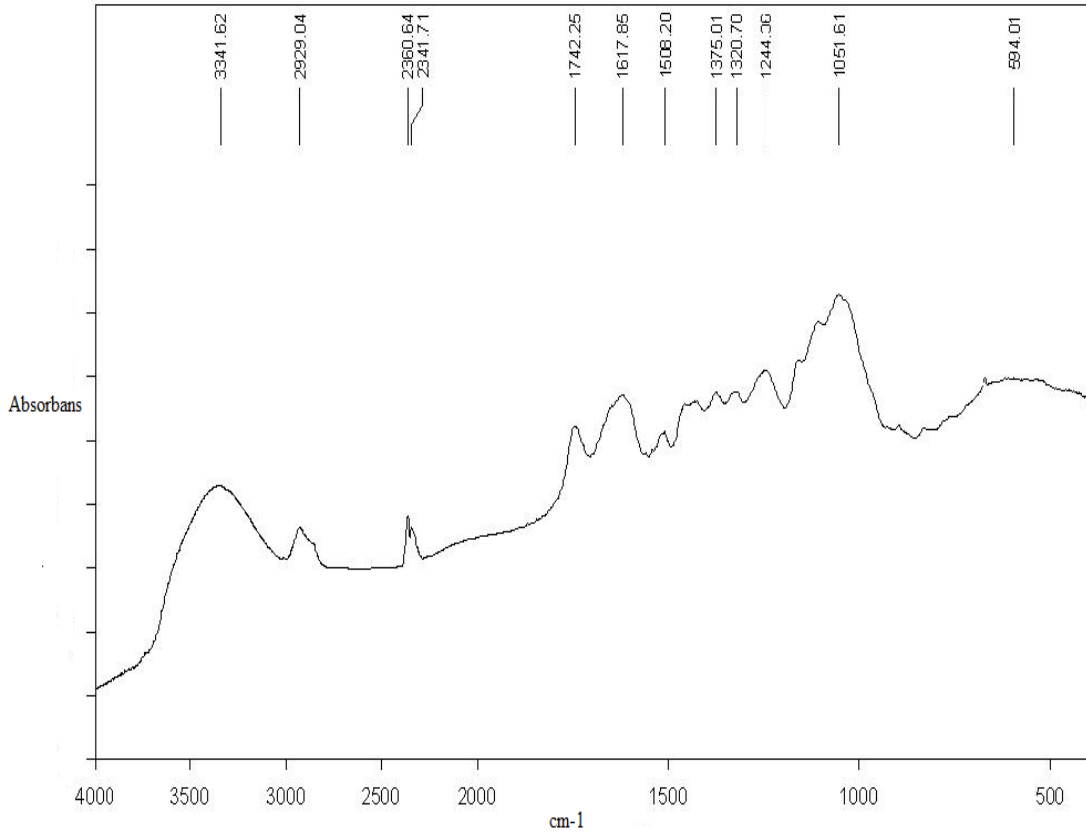
Şekil 5.5 Pirinanin FTIR spektrumu

1320 cm^{-1} dalga boyunda, selüloz yapısındaki C-H ve siringol türevlerindeki C-O titreşimine dayandırılacak bir pik gözlenir [77]. 1248 cm^{-1} 'de açığa çıkan pik, ester veya fenol gruplarından kaynaklanabildiği gibi, halka yapılar arasında eter köprülerinin yer almasına bağlı olarak da oluşabilir [6]. 1160 cm^{-1} 'de gözlenen pik benzen halkasındaki C-H titreşimine dayandırılabilir [80]. 1038 cm^{-1} dalga boyunda aromatik halkadaki C-H titreşimine ve birincil alkollerdeki C-O deformasyonuna bağlı bir pik oluşur [78]. 900 cm^{-1} dalga boyunda benzen halkasındaki C-H titreşiminden kaynaklandığı düşünülen, 664 cm^{-1} 'de ise C-C gerilimine bağlanabilecek pikler gözlenir [24].

Pirinanin FTIR spektrumunun genel olarak değerlendirilmesi sonucunda, içerdiği temel grupların alkol, fenol, eter, ester ve karbonil grupları olduğu söylenebilir.

5.2.3.6 Ceviz Kabuğunun FTIR Analizi

Biyotik madde örneklerinden ceviz kabuğuna ait FTIR spektrumu Şekil 5.6'da verilmiştir. Spektrumdaki pikler incelendiğinde, ilk pikin 3342 cm^{-1} dalga boyunda olduğu ve hidroksil gruplarından kaynaklandığı söylenebilir. Alkol ve fenol gruplarına bağlı O-H gerilmeleri $3500\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlemlendiği için, bu pikin biyotik maddedeki nem içeriğinin yanında alkol ya da asit gruplarından dolayı olduğu da ortaya konulabilir [78]. Bu piki takiben 2929 cm^{-1} 'de gözlenen pikin metil ve metilen gruplarındaki C-H gerilimine ait olduğu belirtilir [79], [84]. 2361 cm^{-1} dalga boyunda oluşan pik, $\text{C}\equiv\text{C}$ gerilmesine bağlanabilir [6]. 1742 cm^{-1} 'de, C=O titreşimine bağlı bir pik oluşmakta ve bu pik yapıda keton, ester ya da alifatik asit gruplarının yer alabileceğini göstermektedir [85].



Şekil 5.6 Ceviz kabuğunun FTIR spektrumu

1618 cm^{-1} dalga boyunda alken yapısındaki C=C titreşimine dayandırılacak bir pik mevcuttur [6]. 1508 cm^{-1} ve 1424 cm^{-1} dalga boylarında lignin yapısında bulunan aromatik halka titreşimlerine bağlı pikler bulunmaktadır [79], [81]. 1375 cm^{-1} 'de selüloz

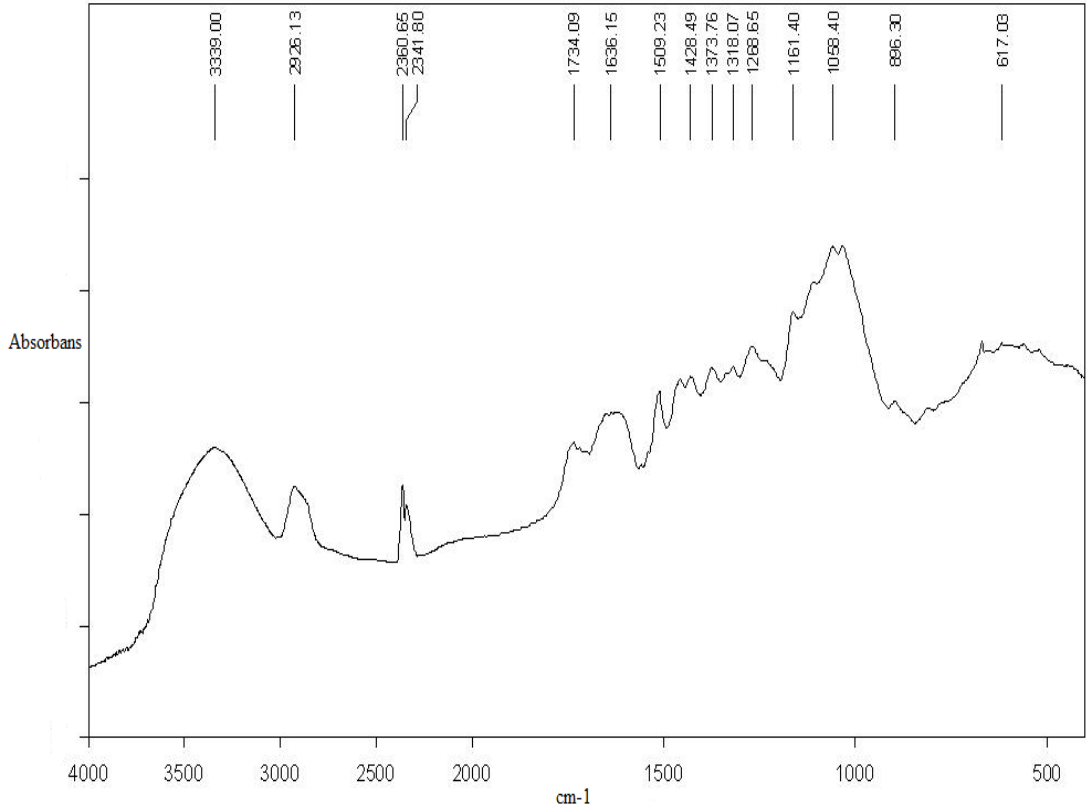
ve hemiselüloz yapısındaki C-H deformasyonu ile alakalı bir pik gözlenmektedir [77]. 1321 cm^{-1} dalga boyundaki pikin, selüloz yapısında yer alan C-H ve siringol türevlerindeki C-O titreşiminden kaynaklandığı söylenebilir [77]. 1244 cm^{-1} 'deki pikin oluşumu ester veya fenol gibi grupların yanında halka yapılar arasındaki eter köprülerine de bağlanabilir [76]. 1052 cm^{-1} dalga boyunda oluşan belirgin pik birincil alkollerdeki C-O deformasyonuna ve aromatik halkadaki C-H titreşimine bağlanabilir [78]. 895 cm^{-1} 'de oluşan pik selülozdaki düzlem dışı C-H eğilmesinden [74], 594 cm^{-1} 'deki pik ise C-O-H bükülmesinden oluşabilir [6].

Ceviz kabuğuna ait FTIR spektrumu tümüyle incelendiğinde, pikler ve oluştukları dalga boylarının fındık kabuğuna oldukça benzer olduğu göze çarpmaktadır. Bu doğrultuda ceviz kabuğunun içerdiği temel grupların da fındık kabuğundaki gibi alkol, fenol, eter, ester ve karbonil grupları olduğu söylenebilir.

5.2.3.7 Kızılçam Talaşının FTIR Analizi

Biyoatık maddelerden kızılçam talaşına ait FTIR spektrumu Şekil 5.7'de verilmiştir. Diğer örneklerle benzer şekilde spektrumda ilk olarak hidroksil gruplarındaki O-H geriliminden kaynaklanan yayvan bir pik gözlenmektedir. Bu pikin varlığı örneğin nem içeriğine bağlanabileceği gibi, 3500-3100 cm^{-1} 'de pik veren alkol ve fenollere de dayandırılabilir [24], [78]. Bu pikin hemen sonrasında 2926 cm^{-1} dalga boyunda metil ve metilen gruplarındaki asimetrik C-H gerilimine bağlı belirgin bir pik açığa çıkmaktadır [79], [84]. 2360 cm^{-1} 'de gözlenen pikin $\text{C}\equiv\text{C}$ gerilmesinden kaynaklandığı düşünülebilir [6]. 1737 cm^{-1} dalga boyunda hemiselülozda bulunan C=O gerilimi ile ilgili bir pik oluşur [77]. 1617 cm^{-1} 'de açığa çıkan pik C=C titreşimlerine bağlanabilir [78]. 1509 cm^{-1} dalga boyunda ligninde yer alan aromatik halkanın titreşiminden kaynaklanan bir pik oluşmaktadır [79]. 1428 cm^{-1} 'de aromatik halkada gerçekleşen titreşimin yanı sıra metoksil gruplarındaki asimetrik C-H deformasyonuna da bağlanabilecek bir pik mevcuttur [81]. 1373 cm^{-1} 'de gözlenen pikin varlığı, selüloz ve hemiselüloz yapısındaki C-H deformasyonuna dayandırılabilir [77]. 1318 cm^{-1} dalga boyunda oluşan pikin selüloz yapısındaki C-H ve siringol türevlerindeki C-O titreşiminden kaynaklandığı söylenebilir [77]. 1268 cm^{-1} 'de lignin yapısındaki guaicyl halkanın kırılmasına bağlı pik oluşumu gözlenir [79].

1159 cm^{-1} dalga boyunda oluşan pikin benzen halkasındaki C-H titreşiminden kaynaklandığı düşünülebilir [80]. 1105 cm^{-1} 'de, asimetrik düzlem içi halka gerilimine bağlı bir pik oluşumu gözlenir [86]. 1058 cm^{-1} dalga boyunda oluşan belirgin pikin varlığı selülozdaki C-O gerilmeleri ve C-O deformasyonu ile ilişkili olup, yapıda alkolün yer alabileceğini işaret etmektedir [24]. 896 cm^{-1} 'de selülozdaki düzlem dışı C-H deformasyonundan kaynaklanan [74], 617 cm^{-1} 'de ise C-C gerilimine bağlı bir mevcuttur [24].



Şekil 5.7 Kızılcım talaşının FTIR spektrumu

FTIR spektrumu tümüyle incelendiğinde, kızılcım talaşının da diğer biyotatik maddelere benzer olarak alkol, fenol, eter, ester ve karbonil grubu gibi temel grupları içerdiği şeklinde bir yorum yapılabilir.

5.3 Termogravimetrik Analiz Sisteminin (TG-MS) Tanıtılması

Deneysel çalışmalarda Marmara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makina Mühendisliği Termal Analiz Laboratuvarında yer alan, buharsız atmosferde ve buhar atmosferi altında çalışabilen iki farklı Termogravimetrik Analiz (TG) sistemi kullanılmıştır. Bu sistemler, Şekil 5.8’de gösterildiği gibi, termogravimetrik analiz cihazı ve ona bağlantılı olarak çalışan kütle spektrometresi (MS) kombinasyonundan meydana gelmektedir.

Buharsız atmosferde çalışabilen Termogravimetrik analiz cihazı (Şekil 5.8.a) NETZSCH firmasının STA409 PC modelidir. Cihaz ile 25°C-1500°C sıcaklık aralığında çalışılabilmekte ve maksimum 40K/dak ısıtma hızı kullanılabilmektedir. Sistemden geçen gazların bağlantıları (terazi için koruyucu gaz ve sürükleyici gaz) kütle akış ölçer kullanılarak sağlanmaktadır. Ayrıca sistem, gaz akışlarının sisteme hassasiyetle yapılabilmesini sağlayan gaz kontrol ünitesi (PTA) ve hem TG ile FTIR arasında yer alan transfer hattının, hem de TG ile MS arasındaki bağlantı adaptörünün sıcaklığının 200°C’da tutulması sağlayan sıcaklık kontrol ünitesi içermektedir.



(a)



(b)

Şekil 5.8 Deneysel olarak kullanılan termogravimetrik analiz sistemleri
(a: Buharsız sistem; b: Buharlı sistem)

Buharlı atmosferde çalışabilen Termal Analiz cihazı (Şekil 5.8.b) NETZSCH firmasının STA F3 Jupiter modelidir. Cihazın çalışma sıcaklık aralığı, oda sıcaklığı ile 1250°C arasında yer almakta ve deneylerde en fazla 20K/dak ısıtma hızı kullanılabilmektedir.

Sistemde kütle akış ölçer ile kontrol edilen su buharı üretici bulunmaktadır. Su buharının fırına girişi ise ısıtılmalı transfer hattı ile sağlanmaktadır.

Termogravimetrik analiz sistemleri inert, oksidatif ve sınırlı kompozisyonlardaki reaktif ortamda çalışmaya uygundur. Her iki cihaz da Pt-Pt/Rh ısı çifti (S tipi) sahip olup, deneyler alümina kruzeler ile gerçekleştirilmektedir. Termogravimetrik analiz sistemleri vakuma alınabilmektedir. Sistem ekipmanlarından olan vakum pompası ile örneğin kütlelerinin ölçülmesinin ardından fırın içerisine ortamdaki geçiş yapan hava boşaltılmakta ve sisteme tekrar gaz beslemesi yapılmaktadır. Aynı işlem buharsız sistemde manuel olarak, buharlı sistemde ise otomatik olarak gerçekleştirilmektedir.

Termogravimetrik analiz sistemi bileşenlerinden olan kuadruple iyonlaştırıcı kütle spektrometrisi ise NETZSCH firmasının QMS 403C modelidir (Şekil 5.8). Cihaz termogravimetrik analiz sistemi ile eş zamanlı çalışabilmekte, en fazla 64 kanal ile 1-300 atomik kütle birimi arasında ölçüm yapabilmektedir.

5.4 TG-MS Deneylerinin Çalışma Koşulları

Deneysel çalışmaların tümünde, parçacık boyutu 250 µm olan biyoatık madde örneklerinden yaklaşık 10 mg kullanılmıştır. Gazlaştırma atmosferi olarak; argon, hava ve argon + su buharı seçilmiş, atmosferler bazında farklı hacimsel akış debileri ile çalışılmıştır. Argon ve argon + su buharı ile yürütülen çalışmalarda 40mL/dak, hava ile gerçekleştirilen deneylerde ise 20mL/dak kullanılmıştır. Buharsız sistemde gerçekleştirilen deneylerde, örnek argon ve hava atmosferi altında, 20K/dak ısıtma hızında, oda sıcaklığından 1000°C'a kadar ısıtılmış, 1000°C'da 20 dakika beklenmiştir. Buharlı sistemde yürütülen deneylerde ise, argon+su buharı ortamında, 20K/dak ısıtma hızında 120°C'dan 160°C'a çıkılmış, bu sıcaklıkta buharın stabil hale gelmesi için 35 dakika beklenmiş, ardından 1000°C'a ısıtılarak bu sıcaklıkta devam eden tepkimelere bağlı ağırlık kaybı olup olmadığını kontrol etmek üzere 20 dakika beklenmiştir. Buharlı sistem deneylerinde beslenen buhar yüzdesi %20'dir.

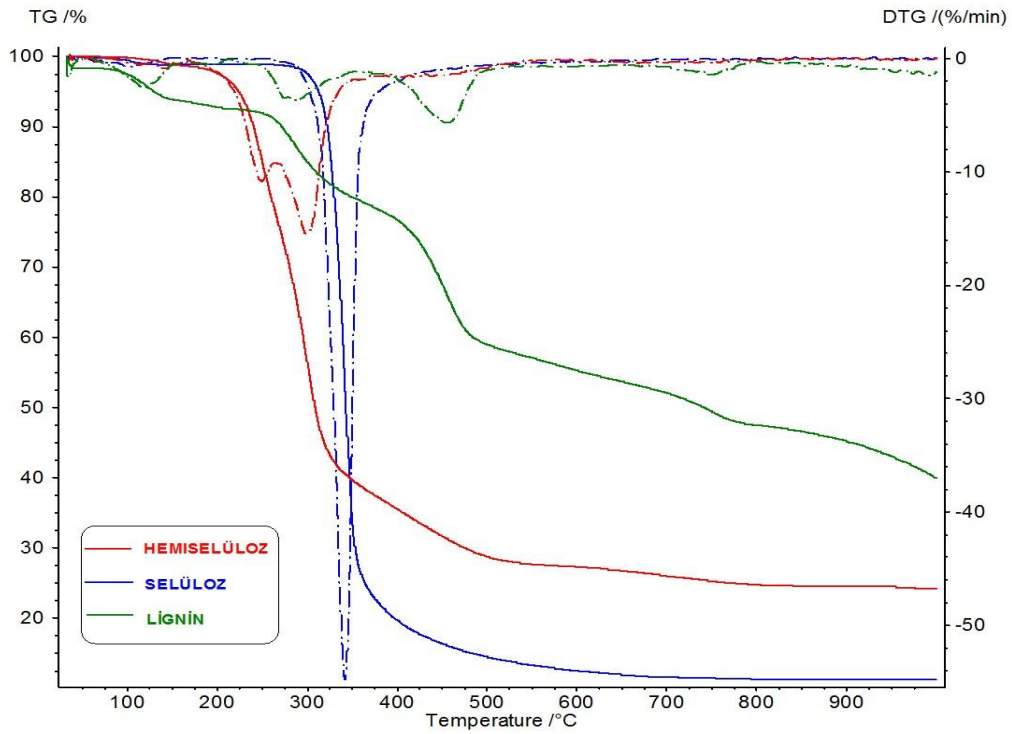
DENEYSEL BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu bölümde, yapılan termogravimetrik analiz deneylerine ait sonuçlar verilmiştir. Öncelikle biyoatık madde bileşenlerinin (hemiselüloz, selüloz ve lignin) argon atmosferinde bozundurulması sonucu elde edilen TG-DTG eğrileri değerlendirilmiş, sonrasında biyoatık madde örneklerinin (fındık kabuğu, pirina, ceviz kabuğu ve kızılçam talaşı) farklı atmosferlerde gazlaştırılması sonucu elde edilen TG-DTG verileri ve MS sonuçları aktarılmıştır. Sıcaklığın ve zamanın fonksiyonu olarak elde edilebilen ağırlık kayıp eğrileri (TG) bu çalışma kapsamında sıcaklığa karşı çizilmiştir. TG eğrileri kullanılarak, ağırlık kaybının zamana karşı birinci türevini ifade eden DTG (Diferansiyel Termogravimetri) eğrileri de hazırlanmıştır. Bölüm sonunda sonuçlar hem uygulanan gaz atmosferleri bazında, hem de örnekler bazında karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

6.1 Biyoatık Madde Bileşenlerinin Bozunması

Biyoatık maddelerin yapısını oluşturan bileşenlerden hemiselüloz (ksilen), selüloz ve ligninin argon atmosferinde bozundurulması sonucu elde edilen TG-DTG eğrileri Şekil 6.1'de verildiği gibidir. TG ve DTG eğrilerinden de görüldüğü üzere, bozunması en kolay olan bileşen hemiselülozdur. Bu bileşenin ısı bozunmasına bağlı ağırlık kayıpları özellikle 200-340°C sıcaklık aralığında yoğunlaşmakta, bu sıcaklıktan sonra oldukça yavaşlayarak 600°C'a değin devam etmektedir. Hemiselülozun bozunmasına bağlı ağırlık kaybı 200-340°C arasında %56,83 olup, bu sıcaklığı takiben 600°C'a kadar olan kayıp ise %13,45'tir. Hemiselülozdan sonra bozunmaya uğrayan bileşen selülozdür. Selülozun parçalanması temel olarak 300-400°C aralığında gerçekleşmiş, bu aralıkta %

77,81 kayıp saptanmıştır. Bu bileşen de, hemiselüloza benzer şekilde 600°C dolayında bozunmasını tamamlamıştır. 400-600°C arasında düşük seviyelerde seyreden kayıp %7,18 olarak belirlenmiştir. Bir diğer bileşen olan ligninde ise bu bileşenlerin aksine bozunma oldukça yavaş meydana gelmiş ve geniş bir sıcaklık aralığı boyunca sürmüştür. Ligninde ilk olarak 100°C civarında nem çıkışına bağlı ağırlık kaybı gözlenmiş, ardından yapısal bozunmasına dayalı kayıplar başlamıştır. Bu kayıplar 210°C'dan başlamak üzere 800°C'a değin devam etmiştir. Bu sıcaklıktan sonrada ligninde parçalanmalar devam etmekte, ancak oldukça düşük oranlarda oluşmaktadır. Ligninde 210-800°C aralığı boyunca gerçekleşen ağırlık kaybı %45,08'dir. Bu sıcaklıktan sonra ise %7,54 dolayındadır.



Şekil 6.1 Biyoatık madde bileşenlerinin argon atmosferindeki TG-DTG eğrileri

Biyoatık bileşenlerinin bozunması sonucu geriye kalan karbonca zengin kalıntının oranı bileşenler bazında farklılık göstermiştir; selülozda bu oran oldukça düşük olup %11,27 olarak tespit edilmiştir. Ligninde ise aksine daha yüksek miktarda çar oluşmuştur (%39,97). Hemiselülozun bozunmasına bağlı saptanan çar miktarı ise iki bileşen arasında bir değer almış, % 24,23 olarak saptanmıştır. DTG eğrileri baz alınarak ağırlık kayıplarının maksimum olduğu sıcaklık değerlerine bakıldığında, hemiselülozda birbirini

izleyen iki pikin oluşum sıcaklığı 249,1°C ve 299,9°C; selülozda oluşan tek pikin sıcaklığı 341,9°C olarak belirlenmiştir. Ligninde gözlenen iki pikin açığa çıktığı sıcaklık değerleri ise sırasıyla 285,9°C ve 455,7°C'dir.

6.2 Biyoatık Madde Örneklerinin Gazlaştırılması

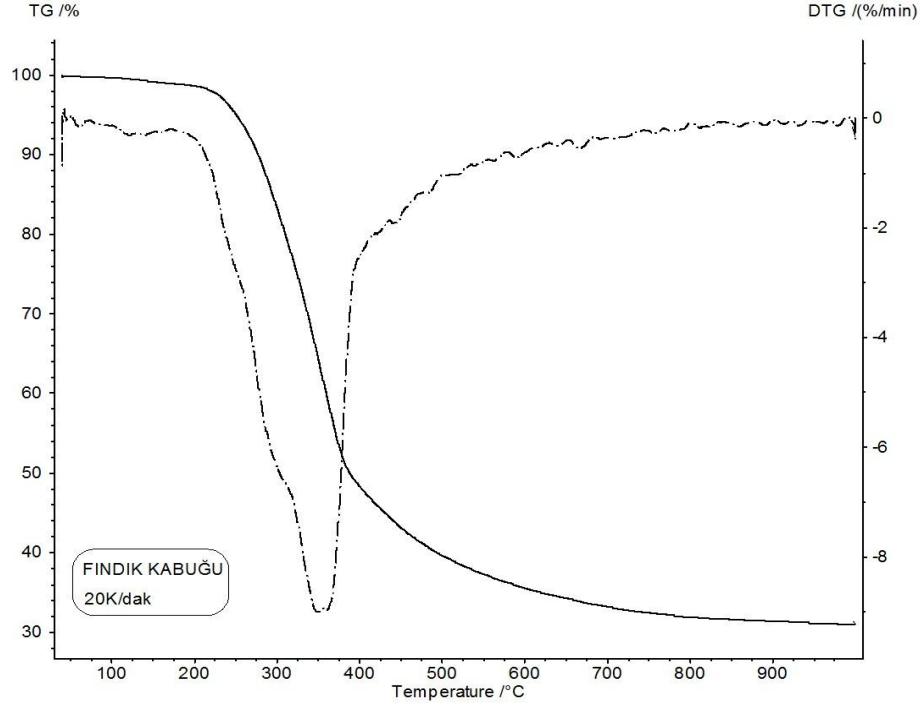
Biyoatık maddelerin gazlaştırma çalışmaları termogravimetrik analiz cihazında, argon, kuru hava ve %80 argon + %20 su buharı atmosferleri altında, 20K/dak'lık ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Kullanılan havanın hacimsel akış debisi 20mL/dak, argon ve buhar içeren atmosferin ise 40mL/dak'dır. Bu bölümde biyoatık maddelerin farklı gaz atmosferleri altında elde edilen TG-DTG eğrileri ve MS çıktıları incelenecektir.

6.2.1 Fındık Kabuğu

6.2.1.1 Fındık Kabuğunun Argon Atmosferinde Pirolyzi

Fındık kabuğunun argon atmosferinde pirolizi sonucu elde edilen TG ve DTG eğrileri Şekil 6.2'de verilmiştir. Bu eğrilerden görüldüğü gibi ilk ağırlık kaybı, 100°C civarında fiziksel bağlı suyun biyoatık madde bünyesinden uzaklaşmasıyla oluşmuştur. Bu kaybın sonrasında geniş bir sıcaklık aralığı boyunca devam eden kayıplar meydana gelmiştir. 200-800°C arasında gözlemlenen bu ağırlık kayıpları büyük oranda biyokütlenin organik matrisinin pirolizine yöneliktir. Bu aralıkta biyokütle bileşenlerinden olan hemiselüloz, selüloz ve ligninin ısıl bozunmaları gerçekleşir. Fındık kabuğu pirolizinde hemiselüloz, selüloz ve ligninin ayrışma sıcaklıkları sırasıyla şu aralıkları kapsamaktadır; 200-345°C, 310-400°C ve 200-800°C [87]. Bu değerlerden de anlaşılacağı gibi bileşenlerden ilk olarak hemiselüloz bozunmakta, bu bileşenin ayrıştığı sürede selülozda da bozunmalar görülmeye başlanmaktadır. Ligninin bozunması, düşük reaktiviteye sahip olmasına bağlı olarak, diğer bileşenlere göre geniş bir sıcaklık aralığında oldukça yavaş oluşmaktadır [88].

Fındık kabuğunda kuru bazda yaklaşık %1,73 kül olup bunun bozunmasının piroliz ürünlerine önemli bir katkısı olacağı düşünülmemektedir.



Şekil 6.2 Fındık kabuğunun 20K/dak'da argon atmosferinde pirolizi sonucu elde edilen TG- DTG eğrileri

Biyokütlenin pirolizi, TG ve DTG eğrilerinden de anlaşılacağı gibi genelde iki büyük adımda (düşük sıcaklık adımı 200-400°C; yüksek sıcaklık adımı 400-800°C) gerçekleşmektedir. 200-400°C sıcaklık aralığında, hidrojen bağlarının koparak düşük molekül ağırlıklı bileşikler oluşturması, düşük molekül ağırlıklı uçucuların buharlaşması gibi birincil piroliz tepkimeleri başlamaktadır. Bu aralıkta biyokütle bileşenlerinden hemiselüloz ve selülozun bozunması ağırlıklı olmak üzere, ligninde de düşük oranlarda bozunma görülür. Buna bağlı olarak bu adımda belirgin bir DTG piki gözlenir. Bu pikin maksimumuna ulaştığı sıcaklık değeri 348°C'dir. Sıcaklığın artışına paralel olarak yüksek sıcaklık adımına (ikincil piroliz aşaması) geçilir. Bu sıcaklık aralığında (400-800°C) bileşiklerin çıkışları yavaşlayarak devam eder ve bu aşamada karbonca zengin kalıntı (çar) oluşur [89]. TG eğrisinde meydana gelen ağırlık kayıplarına bakıldığında; düşük sıcaklık bölgesinde (200-400°C) hemiselüloz, selüloz ve ligninin bozunmasına bağlı olarak %50,29, yüksek sıcaklık bölgesinde (400-800°C) ise ligninin bozunmasına bağlı %16,42'lik kayıp meydana gelmiştir.

Fındık kabuğu 20K/dak ısıtma hızındaki MS sonuçları

Fındık kabuğunun pirolizine bağlı H₂ çıkışı 200°C'in hemen üzerinde başlamakta ve 370,3°C'da maksimum değerine ulaşmaktadır. H₂ çıkışı genelde 600°C'in altında belirgin olup büyük olasılıkla hemiselüloz ve selülozun parçalanmasına dayanmaktadır. Birincil lignin parçalanmalarının da buna bir miktar katkısı olabilir. Genelde ligninin ikincil parçalanması sonucu 500-650°C aralığında ortaya çıkan H₂ ise oldukça düşük seviyelerdedir. H₂ çıkış hızı hızla zayıflayarak sonlanmaktadır (Şekil 6.3.a)

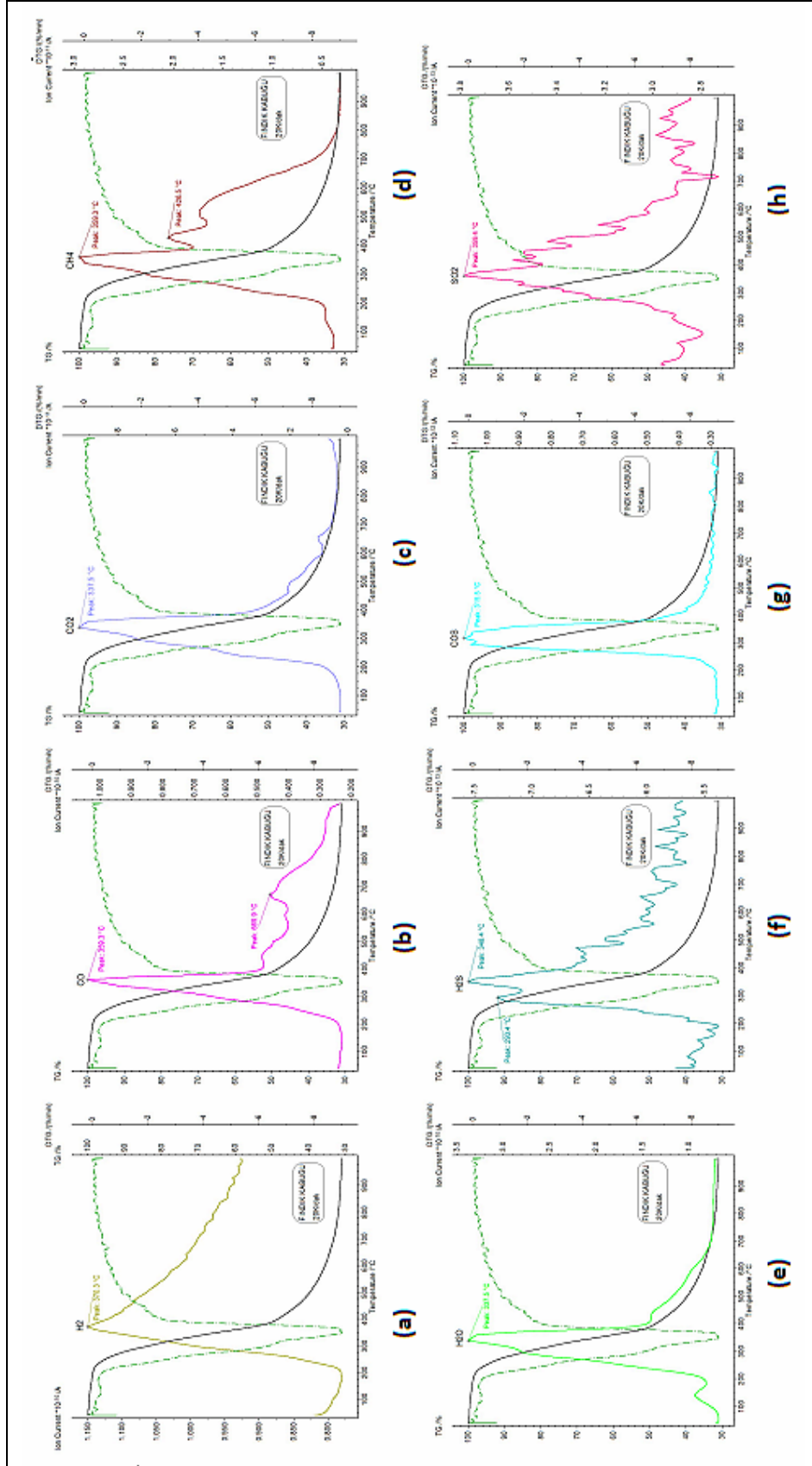
CO çıkışı 200°C'in hemen üstünde başlamakta, 359,3°C'da maksimum değerine ulaşmakta ve 800°C'a değin azalarak devam etmektedir. Bu oluşumda 669,9°C'da ikinci bir küçük pik oluşumu daha gözlenmiştir (Şekil 6.3.b)

Şekil 6.3.c'de görüldüğü gibi CO₂ çıkışı 200°C'in üstünde başlamakta ve düşük sıcaklık adımında (maksimum 337,5°C) açığa çıkan belirgin bir pikten oluşmaktadır. Bu oluşumda 600°C'in biraz üstünde çok küçük bir başka pik gözlenmiştir. CO₂ çıkışı 700°C civarında sona ermiştir.

Metan oluşumu da tıpkı CO gibi 200°C'in üzerinde başlamakta, açığa çıkan pik maksimum değerine 359,3°C'da ulaşmaktadır. Bu piki takiben 400°C ve 550°C dolayında oldukça küçük iki pik daha tespit edilmiştir. CH₄ çıkışı 800°C'a kadar gittikçe azalarak devam etmektedir (Şekil 6.3.d)

Şekil 6.3.e'den de görüldüğü gibi biyokütle bünyesindeki fiziksel su 100°C civarında ayrılmış, kimyasal tepkimeler sonucu ortaya çıkan su ise 337,5°C'da maksimum değerine ulaşmıştır. Bu çıkış 700°C'a değin sürmüştür.

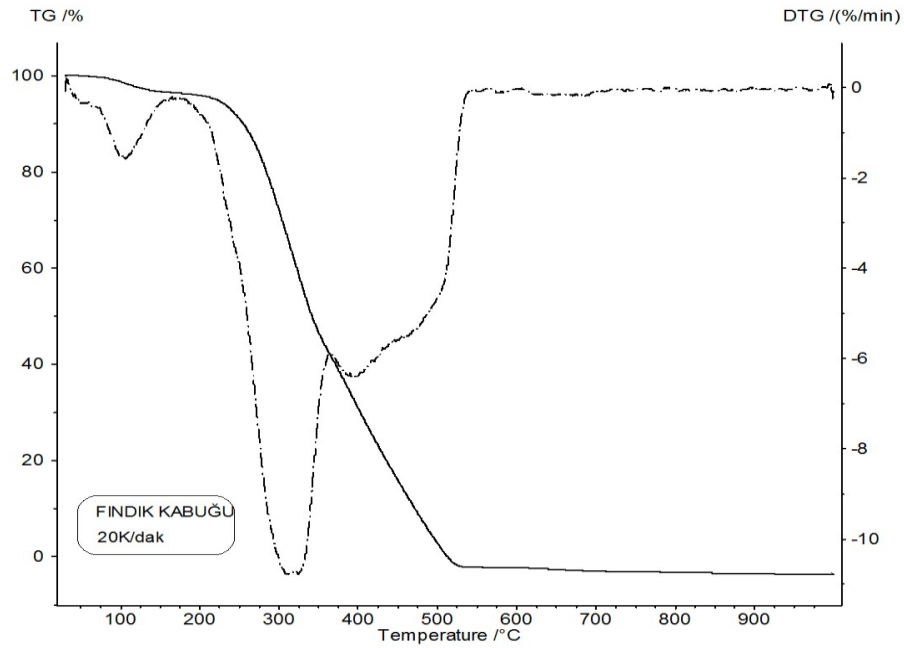
Kütle spektrometresi sonuçlarına bakıldığında, kükürt içeren bileşiklerin (H₂S, COS ve SO₂) fındık kabuğu pirolizinde belirgin olarak oluştuğu görülmektedir. H₂S çıkışı düşük sıcaklık adımında (200-400°C) birbirini izleyen iki pik halinde oluşmuştur. Bu piklerin maksimum sıcaklıkları sırasıyla 293,4°C ve 348,4°C'dir. COS çıkışı, 200-400°C aralığında dar ve belirgin bir pik halinde (maksimum 315,5°C) meydana gelmiştir. Bir diğer kükürtlü bileşik olan SO₂ ise 200-600 arasında açığa çıkmış, 359,4°C'da en yüksek çıkış hızına ulaşmıştır (Şekil 6.3.f, Şekil 6.3.g, Şekil 6.3.h).



Şekil 6.3 Fındık kabuğuna ilişkin 20K/dak ısıtma hızında argon atmosferindeki MS sonuçları

6.2.1.2 Fındık Kabuğunun Hava Atmosferinde Yakılması

Fındık kabuğunun hava ortamında yakılmasıyla elde edilen TG ve DTG eğrileri incelendiğinde, ilk ağırlık kaybının, 100°C civarında fiziksel bağlı suyun biyokütle bünyesinden uzaklaşmasıyla oluştuğu görülmektedir (Şekil 6.4). 200-550°C arasında gözlemlenen ağırlık kaybı ise büyük oranda biyokütlenin organik matrisinin bozunmasından ve/veya oksidasyonundan kaynaklanmaktadır.



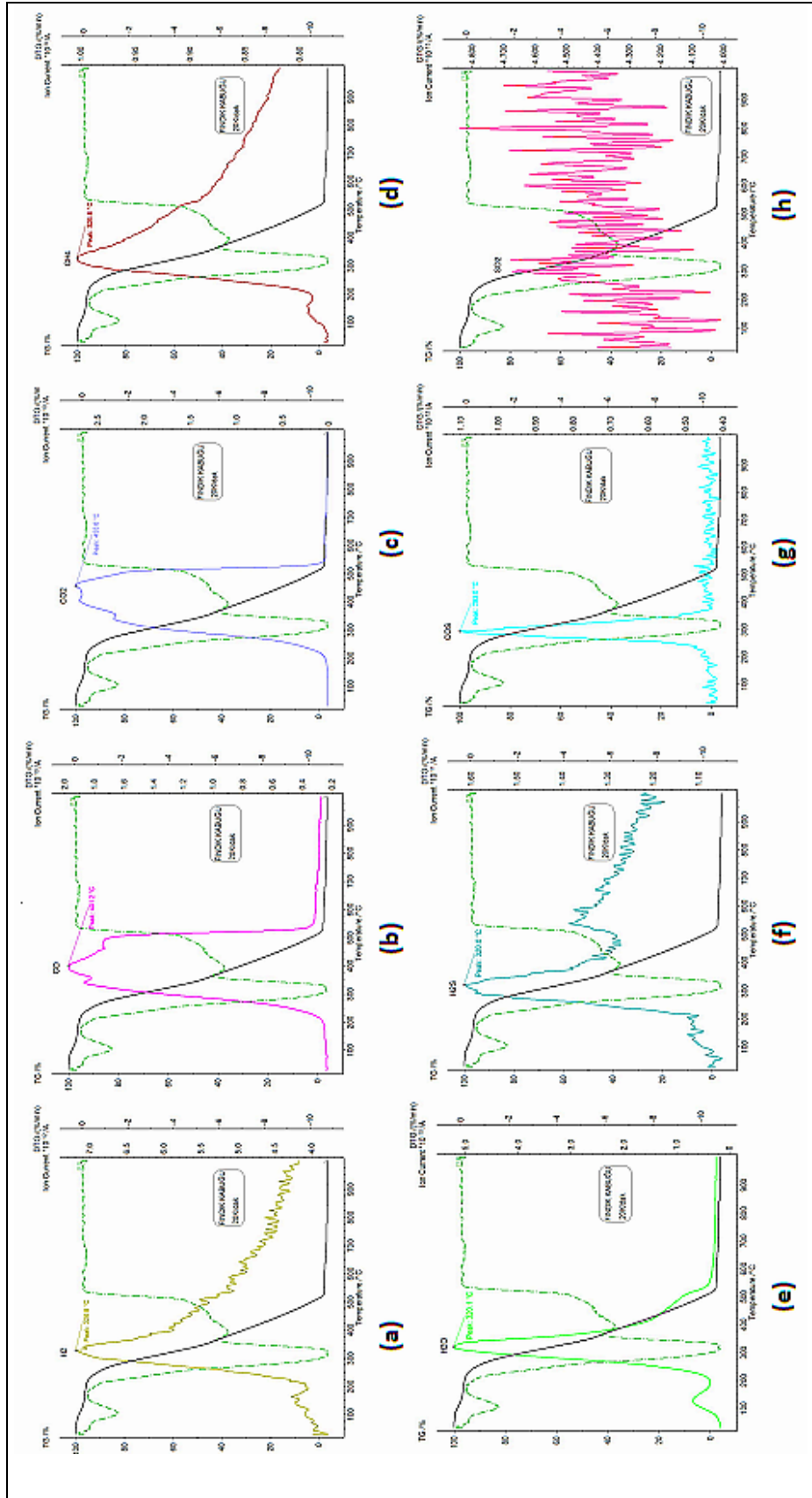
Şekil 6.4 Fındık kabuğunun 20K/dak'da hava atmosferinde yakılması sonucu elde edilen TG-DTG eğrileri

Fındık kabuğu için yanma TG ve DTG eğrilerinden de anlaşılacağı gibi iki büyük adımda (düşük sıcaklık adımı 200-365°C; yüksek sıcaklık adımı 365-550°C) gerçekleşmektedir (Şekil 6.4). Düşük sıcaklık adımında; fındık kabuğunu oluşturan hemiselüloz ve selüloz büyük oranda bozunmakta, ligninde ise oldukça düşük miktarda bozunma gözlenmektedir. Yüksek sıcaklık adımında ise özellikle ligninin ayrışmasına bağlı olarak oluşan çar ile ortamda yer alan O₂'nin tepkimesine dayalı ağırlık kayıpları oluşmaktadır. TG-DTG eğrisi boyunca biyoatık madde bileşenlerinin bozunma sıcaklıklarına bakıldığında, ilk olarak hemiselülozun bozunduğu ve bu bozunmanın 200-310°C aralığında gerçekleştiği, selülozun 265-365°C, ligninin ise 200-550°C arasında parçalandığı görülmektedir [87]. Ağırlık kaybının maksimum olduğu sıcaklık değeri

310°C olup, gözlenen bu DTG piki özellikle selülozun bozunması ile ilişkilendirilebilir [18]. TG eğrisinde meydana gelen ağırlık kayıplarına bakıldığında; düşük sıcaklık bölgesinde (200-365°C) hemiselüloz, selüloz ve ligninin bozunmasına/oksidasyonuna bağlı olarak %54,12, yüksek sıcaklık bölgesinde (365-550°C) ligninin bozunmasına/oksidasyonuna dayalı %44,04'lük kayıp meydana gelmiştir. Yanma sonucu oluşan toplam kayıp ise %98,16'dır.

Fındık kabuğu 20K/dak ısıtma hızında hava atmosferindeki MS sonuçları

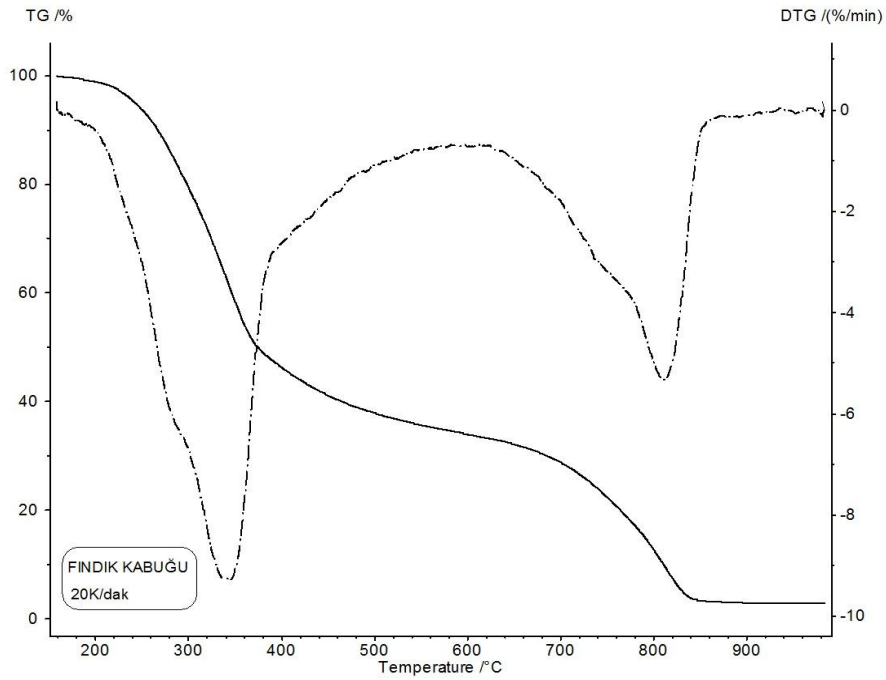
Fındık kabuğunda H₂ çıkışı 200°C'nin hemen üzerinde başlamakta ve maksimum değerine 326,8°C'da ulaşmaktadır. H₂ çıkışı 500°C'in altında belirgin olup, hemiselüloz ve selülozun parçalanmasına dayandırılabilir. Bu çıkış hızla zayıflayarak yüksek sıcaklıklara doğru sona ermektedir (Şekil 6.5.a). CO çıkışı 200°C'in hemen üstünde başlamakta, hem düşük hem de yüksek sıcaklık bölgesini kapsayacak şekilde oluşmaktadır. Bu çıkış 401,2°C'da maksimum değerine ulaşmakta, 550°C civarında keskin bir düşüşle sonlanmaktadır (Şekil 6.5.b). Şekil 6.5.c'de görüldüğü gibi fındık kabuğunda CO₂ çıkışı, oluşum bakımından CO ile oldukça benzer bir profil çizmektedir. Bu çıkış 200°C'in hemen üstünde başlamakta, geniş bir sıcaklık aralığını kapsayacak şekilde hızı artarak çıkmaya devam etmektedir. CO₂ çıkışı 455,6°C'da maksimum hıza ulaşmakta, 550°C civarında keskin bir düşüşle sona ermektedir. Metan oluşumu da 200°C'in üzerinde başlamakta, açığa çıkan pik maksimum değerine 326,8°C'da ulaşmaktadır. Metan çıkışı geniş bir sıcaklık aralığını kapsayacak şekilde gerçekleşmekte, 500°C'in altında belirgin olarak izlenmektedir (Şekil 6.5.d). Şekil 6.5.e'den de görüldüğü üzere biyokütle bünyesindeki fiziksel su 100°C civarında ayrılmış, kimyasal tepkimeler sonucu ortaya çıkan su ise 320,1°C'da maksimum değerine ulaşmıştır. Su çıkışı 550°C'a değin devam etmiştir. Kütle spektrometresi sonuçları doğrultusunda en belirgin kükürtlü bileşiklerin, H₂S ve COS olduğu saptanmıştır. H₂S çıkışının 225°C civarında başladığı, 320°C'da maksimum seviyeye ulaştığı ve 500°C'da sonlandığı gözlenmiştir (Şekil 6.5.f). Düşük sıcaklık aralığını kapsayacak şekilde dar ve belirgin bir pik veren COS çıkışı ise 200°C'da başlamış, 293°C'da maksimum seviyeye ulaşmış ve 375°C civarında keskin bir düşüşle sona ermiştir (Şekil 6.5.g). SO₂ çıkışı ise saptanmamıştır (Şekil 6.5.h).



Şekil 6.5 Fındık kabuğuna ilişkin 20K/dak ısıtma hızında hava atmosferindeki MS sonuçları

6.2.1.3 Fındık Kabuğunun %80 Argon+%20 Su Buharı Atmosferinde Gazlaştırılması

Fındık kabuğunun argon+su buharı ortamında gazlaştırılmasıyla elde edilen TG-DTG eğrileri Şekil 6.6'da verilmiştir. Bu eğrilerden görüldüğü gibi organik matris bozunmasından kaynaklanan ağırlık kayıpları 200-850°C arasında oluşmuştur. Fındık kabuğunun argon+su buharı atmosferinde gerçekleştirilen gazlaştırılması TG ve DTG eğrilerinden de anlaşılacağı gibi iki büyük adımda (düşük sıcaklık adımı 200-650°C; yüksek sıcaklık adımı 650-850°C) gerçekleşmektedir. Düşük sıcaklık adımında birincil ve ikincil piroliz tepkimelerine bağlı kayıplar meydana gelmekte, hemiselüloz ve selüloz ağırlıklı olmak üzere ligninde de bozunmalar gözlenmektedir. Yüksek sıcaklık adımında ise uçucuların biyoatık madde bünyesinden ayrılmasıyla oluşan çarın, buhar ile tepkimesine bağlanabilecek ağırlık kayıpları oluşmaktadır. Fındık kabuğunun gazlaştırılmasına bağlı olarak açığa çıkan DTG pikleri incelendiğinde, düşük sıcaklık adımında oluşan pikin (maksimum 340°C) yüksek sıcaklık adımında oluşan pike (maksimum 813°C) oranla daha belirgin şekilde oluştuğu göze çarpmaktadır.



Şekil 6.6 Fındık kabuğunun %80argon + %20 su buharı atmosferinde gazlaştırılması sonucu elde edilen TG-DTG eğrileri

TG-DTG eğrileri kullanılarak biyoatık bileşenlerin bozunma sıcaklık aralıkları, hemiselüloz için 200-340°C; selüloz için 285-390°C; lignin için ise 200-650°C (Şekil 6.6) olarak belirlenmiştir [87].

TG eğrisinde oluşan ağırlık kayıpları incelendiğinde, düşük sıcaklık bölgesinde (200-650°C) hemiselüloz, selüloz ve ligninin bozunmasına/tepkimesine bağlı olarak meydana gelen ağırlık kaybı %66,77, gazlaştırma tepkimelerine bağlı yüksek sıcaklık bölgesi ağırlık kaybı ise %28,77'dir. TG eğrisi boyunca oluşan toplam kayıp %95,54'tür.

Fındık Kabuğu 20K/dak ısıtma hızındaki MS sonuçları

Fındık kabuğunun argon+su buharı atmosferinde gazlaştırılması sonucu oluşan H₂ çıkışı 200°C civarında başlamakta, düşük (200-650°C) ve yüksek sıcaklık adımında (650-850°C) iki ayrı pik vermektedir. İlk pikin oluşum sıcaklığı 354°C; ikinci pikin oluşum sıcaklığı ise 805°C'dır. H₂ çıkışı 850°C'a kadar devam etmektedir (Şekil 6.7.a).

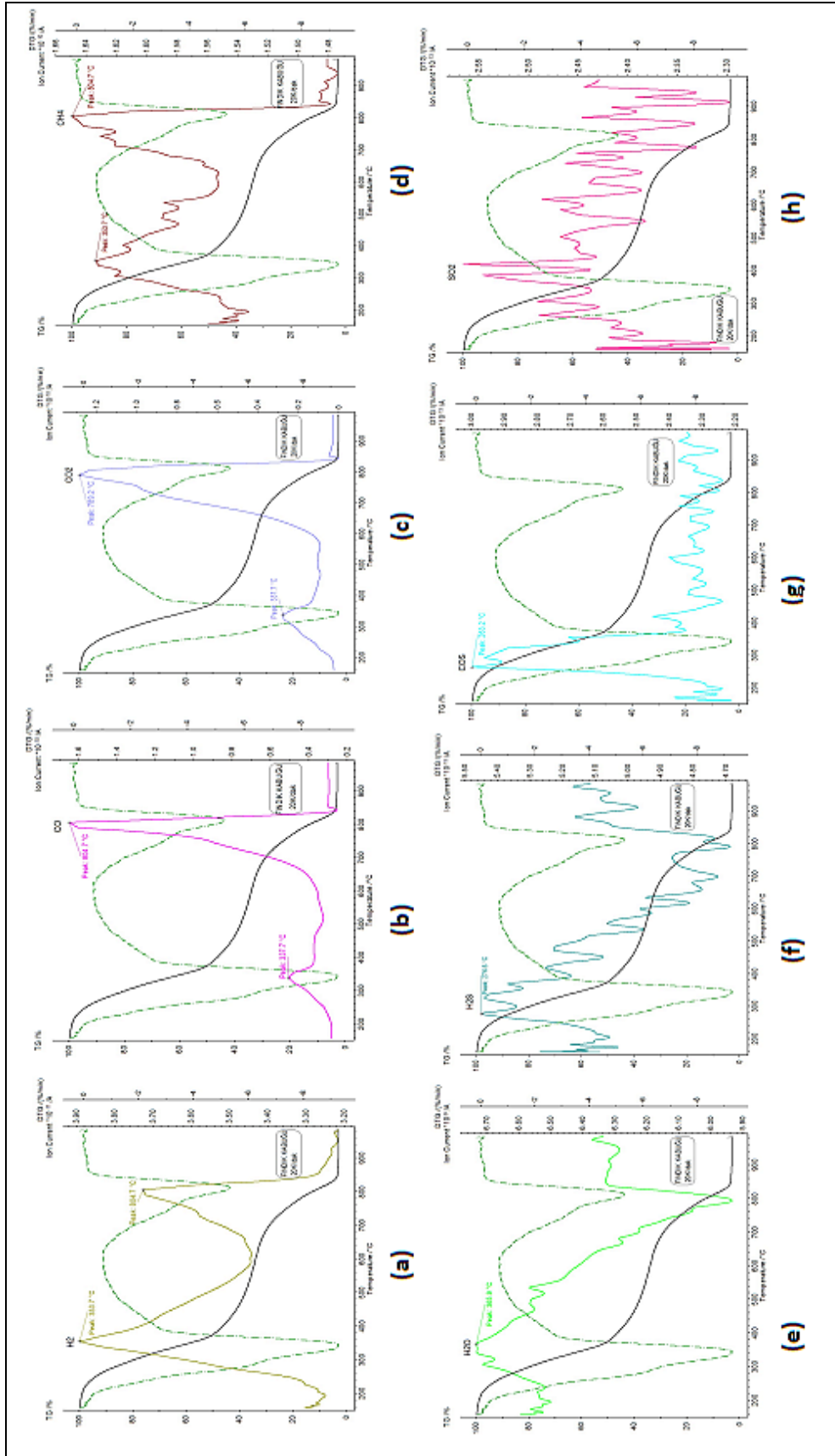
CO çıkışı 200°C civarında başlamış, 700°C üzerinde belirgin olarak açığa çıkmıştır. 337,7°C'da gözlemlenen küçük pikin yanı sıra 804,7°C'da büyük başka bir pik oluşumu daha saptanmıştır. Bu çıkış 850°C civarında sonlanmıştır (Şekil 6.7.b).

CO₂ oluşumu da CO'ya benzer şekilde 200°C civarında başlamış, 700°C üzerinde belirgin olarak gözlenmiştir. 338°C'da küçük bir pik, 789°C'da ise daha büyük ikinci bir pik açığa çıkmıştır. Bu çıkış ta 850°C civarında sonlanmıştır (Şekil 6.7.c).

CH₄ çıkışı 225°C civarında başlamakta, düşük (maksimum 354°C) ve yüksek sıcaklık adımını (maksimum 805°C) kapsayan iki ayrı pik oluşturmaktadır. Metan oluşumu 850°C civarında sonlanmıştır (Şekil 6.7.d).

Su çıkışı 370°C'da en yüksek çıkış hızına ulaşmıştır. 800°C civarında su çıkışında ani bir düşüş gözlenmiştir (Şekil 6.7.e).

Kükürt içeren bileşiklere bakıldığında en belirgin olanın COS olduğu gözlenmiştir. COS çıkışı 200°C civarında başlamış, 375°C'ın altında belirgin olarak gözlenmiştir. Bu çıkışın maksimum seviyeye ulaştığı sıcaklık değeri 263°C'tır (Şekil 6.7.g). H₂S çıkışı da 300-400°C arasında çok az düzeyde gözlenmiştir (Şekil 6.7.f). SO₂ çıkışı ise saptanmamıştır (Şekil 6.7.h).

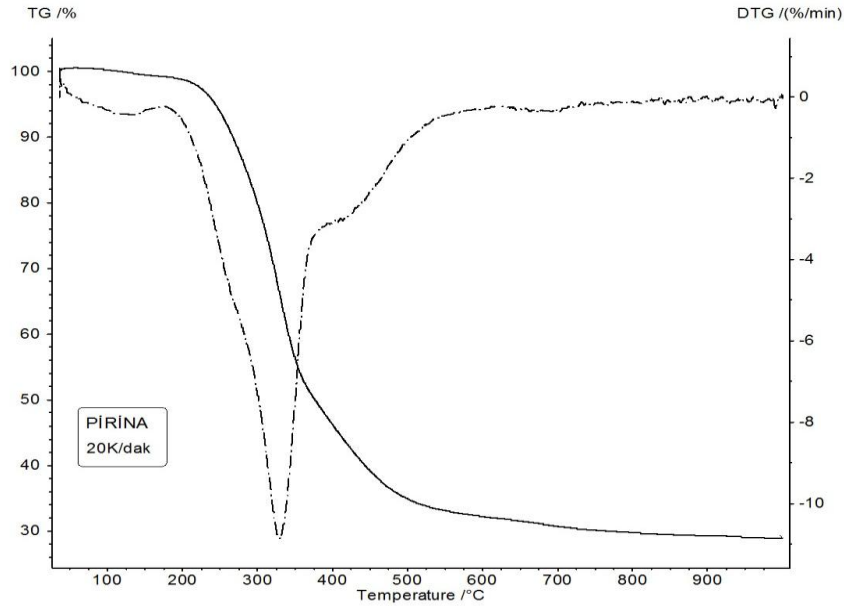


Şekil 6.7 Fındık kabuğuna ilişkin 20K/dak ısıtma hızında 80argon+20 su buharı atmosferindeki MS sonuçları

6.2.2 Pirina

6.2.2.1 Pirinanın Argon Atmosferinde Pirolyzi

Pirinanın argon atmosferinde pirolizi sonucu elde edilen TG ve DTG eğrileri Şekil 6.8’de gösterildiği gibidir. Bu eğriler incelendiğinde, ilk ağırlık kaybının 100°C civarında fiziksel bağlı suyun biyokütle bünyesinden uzaklaşmasıyla oluştuğu gözlenmektedir. 200-750°C arasında oluşan ağırlık kayıpları büyük oranda biyokütlenin organik matrisinin pirolizine yönelik olup, bu aralıkta biyoatik madde yapısını oluşturan hemiselüloz, selüloz ve ligninin ısıl bozunmaları gerçekleşir. Bu bileşenlerin bozunma sıcaklıkları sırasıyla; 200-330°C, 270-380°C ve 200-750°C’dir [87].



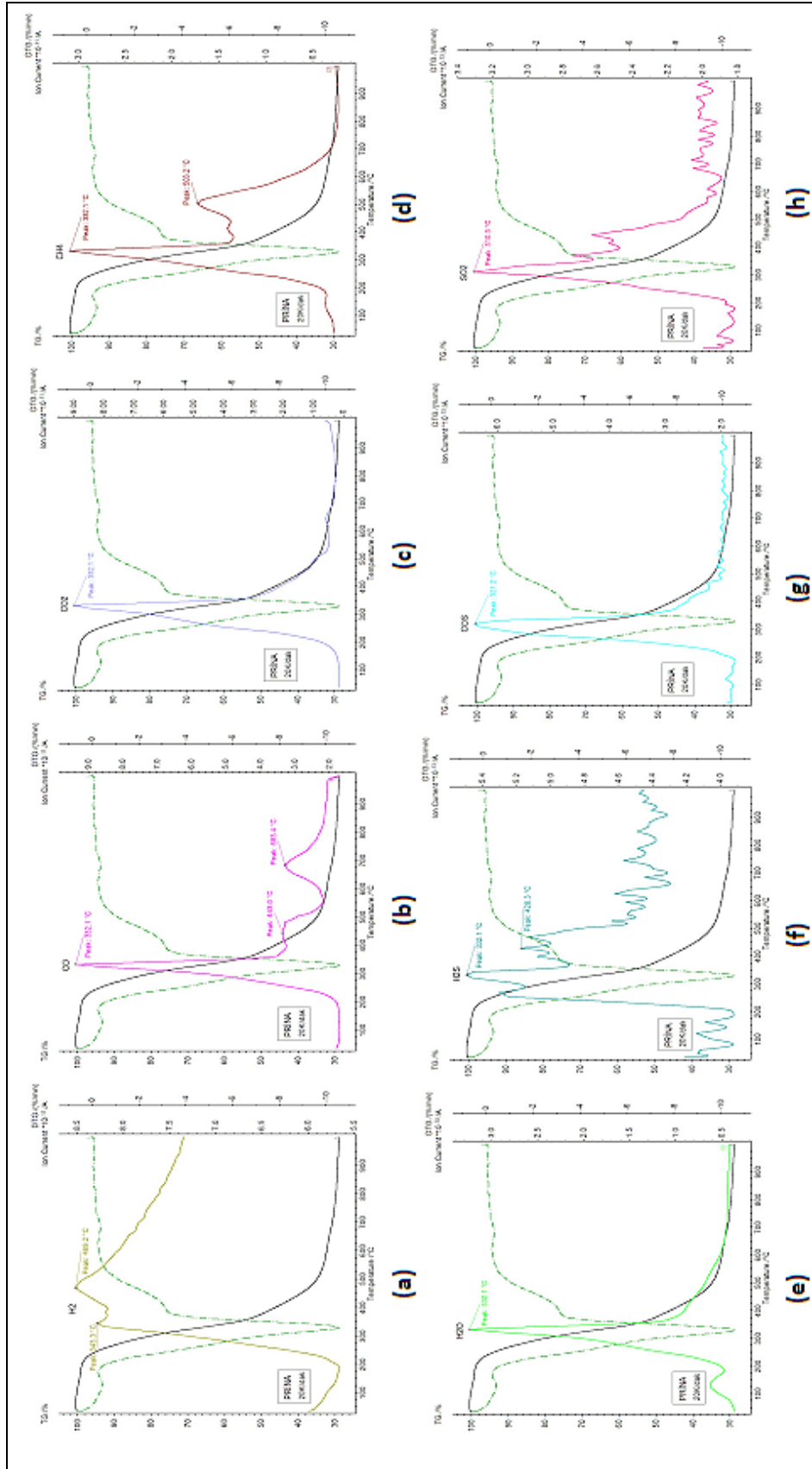
Şekil 6.8 Pirinanın argon atmosferinde pirolizi sonucu elde edilen TG-DTG eğrileri

Pirinanın pirolizi de fındık kabuğuna benzer şekilde, iki büyük adımda (düşük sıcaklık adımı 200-380°C; yüksek sıcaklık adımı 380-750°C) gerçekleşmektedir (Şekil 6.8). İlk adımda hemiselüloz ve selülozda gerçekleşen yüksek orandaki bozunmanın aksine, ligninde düşük seviyelerde bozunma meydana gelmektedir. Yüksek sıcaklık adımına geçildiğinde ise ligninin ayrışmasına bağlı kayıplar devam etmektedir. DTG eğrisinde gözlenen pik omzu hemiselülozun, pik ise selülozun bozunması ile ilişkilendirilebilir [18]. Bu eğri kullanılarak ağırlık kaybının maksimum seviyede gerçekleştiği sıcaklık değerinin 329,2°C olduğu belirlenmiştir.

TG eğrisinde meydana gelen ağırlık kayıplarına bakıldığında; düşük sıcaklık bölgesinde (200-380°C) hemiselüloz, selüloz ve ligninin bozunmasına bağlı olarak %49,39 yüksek sıcaklık bölgesinde (380-750°C) ise ligninin bozunmasına bağlı %19,27'lik kayıp meydana gelmiş olup, toplam kayıp %68,08 olarak saptanmıştır.

Pirina 20K/dak ısıtma hızındaki MS sonuçları

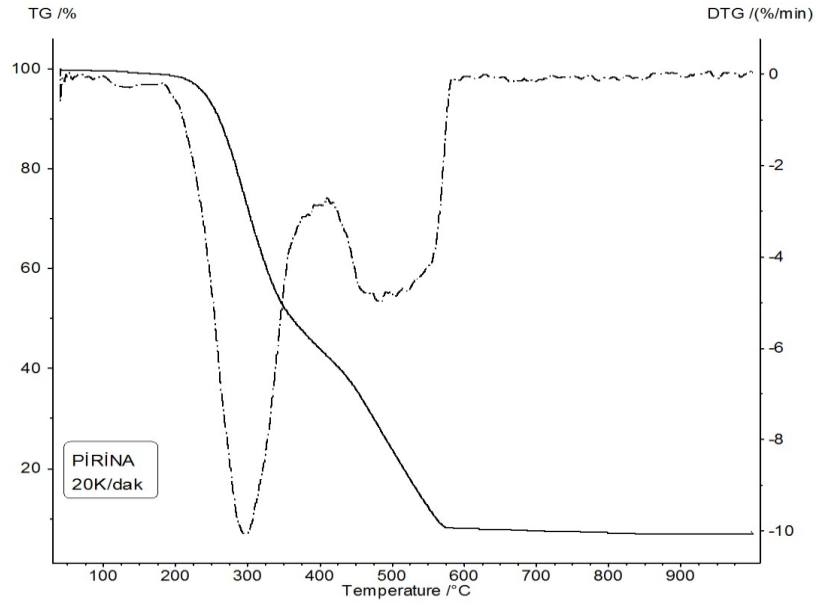
Pirinanın argon atmosferinde pirolizi sonucu elde edilen H₂ çıkışı 200°C'ın hemen üzerinde başlamakta, geniş bir alana yayılmış şekilde yüksek sıcaklıklara değin devam etmektedir. H₂ oluşumunda 343,3°C ve 469,2°C'da iki maksimum gözlenmektedir (Şekil 6.9.a). Pirinada yüksek sıcaklık H₂ çıkışı, yeterli piroliz sıcaklığında birim miktar ligninden birim miktar hemiselüloz ve selüloza göre çok daha fazla H₂ oluşmasına ve pirinanın kuru külsüz bazda fındık kabuğuna göre daha fazla lignin içermesine bağlanabilir. Pirina pirolizinde CO diğer bileşiklere benzer olarak 200°C'da çıkmaya başlamıştır. Düşük sıcaklık bölgesinde oluşan (200-380°C) ve 332,1°C'da maksimum değerine ulaşan dar bir pik görülmektedir. Ayrıca 443°C ve 683,4°C'da (yüksek sıcaklık bölgesi; 380-750°C) da ilk pike oranla oldukça küçük iki pik oluşumu daha gözlenmektedir. Yüksek sıcaklıklardaki CO çıkışı Bouduard tepkimesine dayandırılabilir (Şekil 6.9.b). Şekil 6.9.c'de de görüldüğü gibi CO₂ çıkışı 200°C'da başlamakta ve 332,1°C'da maksimum seviyeye ulaşan tek pik şeklinde ortaya çıkmaktadır. Bu çıkış 700°C civarında sona ermektedir. Metan oluşumu 200°C'ın üzerinde başlamakta, düşük sıcaklık bölgesinde maksimum değerine 332,1°C'da ulaşan bir pik görülmektedir. Yüksek sıcaklık bölgesinde ise nispeten daha küçük bir diğer pik (maksimum 503,2°C) açığa çıkmaktadır. Bu oluşumda yüksek sıcaklık çıkışının ağırlıklı olarak lignin bozunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Şekil 6.9.d). Şekil 6.9.e'den de görüldüğü gibi pirinada kimyasal tepkimeler sonucu ortaya çıkan su 332,1°C'de maksimum değerine ulaşmıştır. Kütle spektrometresi sonuçları tüm kükürtlü bileşiklerin oluşumunun 200°C'ın üzerinde başladığını işaret etmektedir. H₂S çıkışı, ilki 332,1°C, ikincisi 428,3°C'da maksimum hıza ulaşan iki pik halinde oluşmakta ve 500°C'a değin sürmektedir (Şekil 6.9.f). COS çıkışı 200-380°C aralığında dar bir pik şeklinde açığa çıkmakta, 321,2°C'da maksimum değerine ulaşmaktadır (Şekil 6.9.e). SO₂ çıkışı ise düşük sıcaklık bölgesinde (200-380°C), 310,3°C'da maksimum değerine ulaşmaktadır. 450°C civarında da düşük seviyelerde SO₂ çıkışı gözlenmektedir (Şekil 6.9.h).



Şekil 6.9 Pirinaya ilişkin 20K/dak ısıtma hızında argon atmosferindeki MS sonuçları

6.2.2.2 Pirinanın Hava Atmosferinde Yakılması

Pirinanın hava atmosferinde yakılmasına bağlı olarak elde edilen TG-DTG eğrileri Şekil 6.10'da verilmiştir. Bu eğrilere bakıldığında, pirinada ilk ağırlık kaybının 100°C civarında nem çıkışına bağlı olarak meydana geldiği gözlenmektedir. Bu kaybın sonrasında, 200-580°C sıcaklık aralığında, pirinanın organik matrisinin bozunmasına ve/veya oksidasyonuna bağlı kayıplar meydana gelmektedir.



Şekil 6.10 Pirinanın hava atmosferinde yakılması sonucu elde edilen TG-DTG eğrileri

Pirinada yanma, fındık kabuğuna benzer şekilde iki adımda (düşük sıcaklık adımı 200-400°C; yüksek sıcaklık adımı 400-580°C) gerçekleşmektedir. TG ve DTG eğrilerinden de anlaşılacağı gibi düşük sıcaklık adımında dar ve belirgin pik oluşumu (maksimum 290°C) gözlenmiş, yüksek sıcaklık adımında ise gittikçe yayvanlaşan bir pik (maksimum 469,8°C) saptanmıştır (Şekil 6.5). Düşük sıcaklık adımında açığa çıkan pik omzu hemiselülozun, pik ise selülozun bozunmasına dayandırılabilir. Bu adımda bir diğer biyoatık madde bileşeni olan ligninde de düşük oranda ayrışma gözlenmektedir. Bunun sebebi ligninin reaktivitesinin, hemiselüloz ve selüloza kıyasla düşük olması ve ayrışmasının oldukça yavaş gerçekleşmesidir. Yüksek sıcaklık adımında ise özellikle ligninin ayrışmasına bağlı olarak oluşan çarın, atmosferde yer alan oksijen ile tepkimesine bağlı kayıplar oluşmaktadır. Biyoatık bileşenleri; hemiselüloz, selüloz ve

ligninin bozunma sıcaklık aralıkları sırasıyla, 200-290°C, 245-400°C ve 200-580°C'dir [87]. TG eğrisinde düşük sıcaklık adımında hemiselüloz, selüloz ve ligninin bozunmasına/oksidasyonuna bağlı olarak meydana gelen ağırlık kaybı %58,59, yüksek sıcaklık adımında oksidasyon tepkimelerinden kaynaklanan kayıp ise %35,81'tir. Pirinanın hava atmosferinde gazlaştırılmasıyla oluşan toplam kayıp %94,40'tır.

Pirina 20K/dak ısıtma hızında hava atmosferindeki MS sonuçları

Pirinadaki H₂ çıkışı 200°C'ın hemen üzerinde başlamakta, maksimum değerine 307°C'da ulaşmaktadır. Bu çıkış özellikle 400°C'ın altında belirgin olarak izlenmektedir (Şekil 6.11.a).

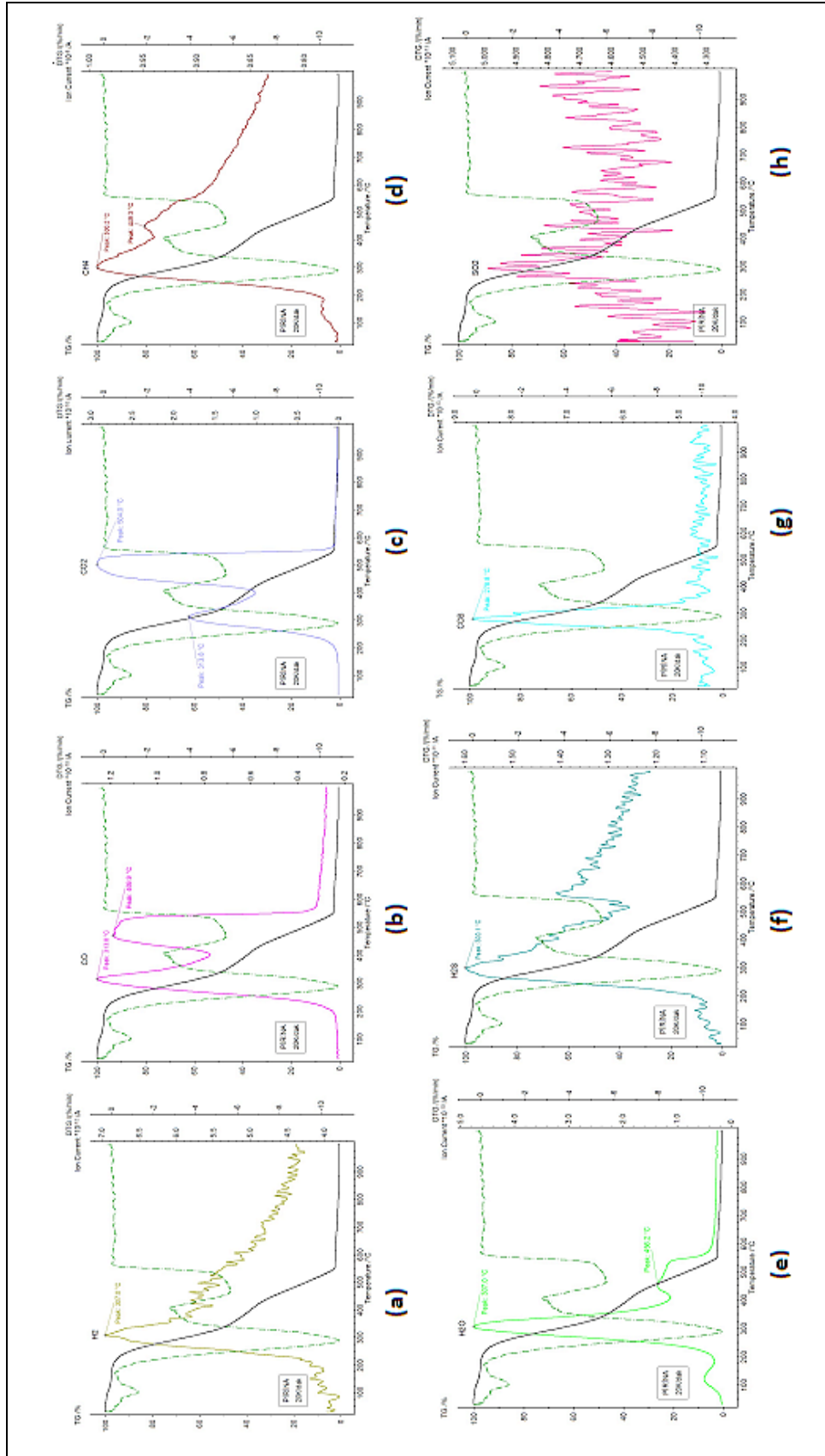
Şekil 6.11.b'de görüldüğü gibi pirinadaki CO çıkışı 200°C'ın üstünde başlamış, ilki dar, ikincisi ise nispeten geniş bir sıcaklık aralığını kapsayan iki pik şeklinde ortaya çıkmıştır. CO'nin maksimum değerine ulaştığı sıcaklık, ilk pik için 313,8°C, ikinci pik için ise 469,9°C'tır. Bu çıkış 580°C civarında keskin bir düşüşle sona ermiştir.

CO₂ çıkışı 200°C'ın hemen üstünde başlamakta, ilki düşük sıcaklık adımında (maksimum 313,8°C), ikincisi ise yüksek sıcaklık adımında (maksimum 504°C) gözlenen iki pik halinde meydana gelmektedir. Bu çıkış ta CO'ya benzer şekilde 580'a değin devam etmektedir (Şekil 6.11.c).

Pirinadaki CH₄ çıkışı 200°C'ın hemen üzerinde başlamakta, geniş bir sıcaklık aralığını kapsayacak şekilde oluşmakta ve iki ayrı noktada maksimum çıkış hızına erişmektedir. Bu piklerin oluşum sıcaklıkları sırasıyla; 300,2°C ve 449,3°C'tır (Şekil 6.11.d).

Pirinada kimyasal tepkimeler sonucu ortaya çıkan su, 200°C'tan başlamak üzere 600°C'a değin devam etmektedir. Bu çıkış 307°C'da maksimum değerine ulaşmıştır. 456,2°C'da da ilkine oranla oldukça küçük bir pik daha ortaya çıkmıştır (Şekil 6.11.e).

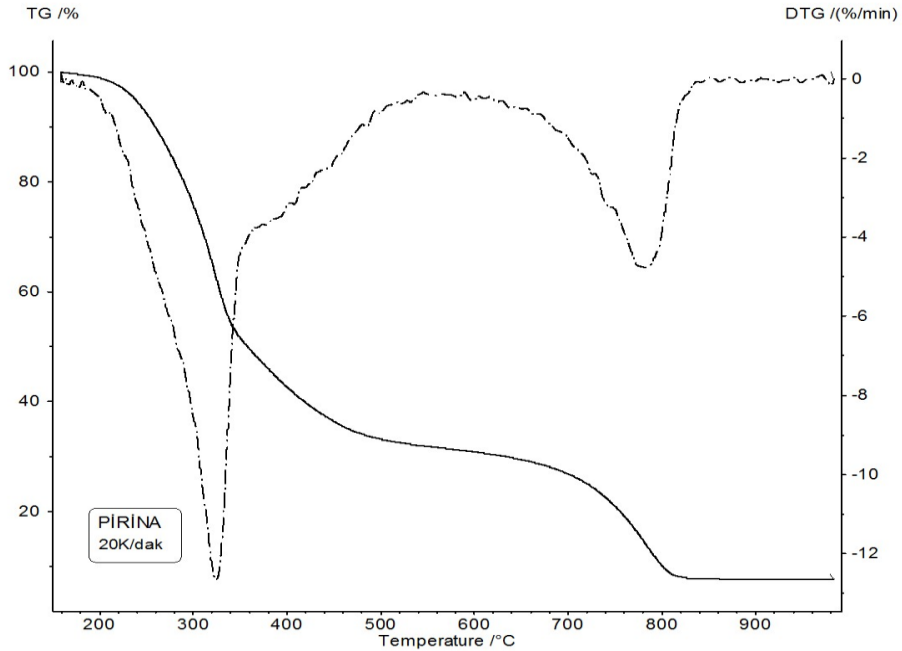
Pirinanın hava ile gazlaştırılmasında, kütle spektrometresi sonuçlarına göre H₂S ve COS gözlenmiştir. H₂S çıkışı 200°C'dan başlamak üzere, 500°C'a kadar sürmüştür. Bu oluşum 300,1°C'da en yüksek emisyon değerine ulaşmıştır (Şekil 6.11.f). Düşük sıcaklık bölgesinde dar ve belirgin bir pik veren COS ise 200°C'da çıkmaya başlamış, 278,8°C'da maksimum seviyeye ulaşmıştır. Bu çıkış 375°C civarında sonlanmıştır (Şekil 6.11.g). SO₂ çıkışı ise saptanmamıştır (Şekil 6.11.h).



Şekil 6.11 Pirinaya ilişkin 20K/dak ısıtma hızında hava atmosferindeki MS sonuçları

6.2.2.3 Pirinanın %80Argon+%20 Su Buharı Atmosferinde Gazlaştırılması

Pirinanın buhar içeren atmosferde gazlaştırılması sonucu elde edilen TG ve DTG eğrileri Şekil 6.12’de gösterilmiştir. Bu eğrilerden de görüldüğü üzere, 200-850°C arasında pirinanın organik matrisinin bozunmasından/tepkimeye girmesinden kaynaklanan ağırlık kayıpları meydana gelmektedir. Pirinanın argon+ su buharı atmosferinde gerçekleştirilen gazlaştırılması da fındık kabuğuna benzer şekilde iki büyük adımda (düşük sıcaklık adımı 200-650°C; yüksek sıcaklık adımı 650-850°C) gerçekleşmektedir (Şekil 6.12). Düşük sıcaklık adımında, biyoatık madde bileşenlerinden hemiselüloz ve selülozda yüksek oranda ayrışma gözlenmekte ve bu ayrışmaya dayalı yoğun ağırlık kaybı 360°C’a değin devam etmektedir. Bu sıcaklıktan sonra özellikle ligninin bozunmasından kaynaklanan kayıplar meydana gelmekte ve bu kayıplar oldukça yavaş olarak 650°C’a değin sürmektedir. Yüksek sıcaklık adımında ise düşük sıcaklık adımında piroliz tepkimelerine bağlı olarak oluşan çarın, buhar ile tepkimesine dayanan kayıplar meydana gelmektedir. Bu adımda gözlenen kayıplarda inorganik matris bozunmasının belirgin bir etkisinin bulunmadığı düşünülmektedir.



Şekil 6.12 Pirinanın %80 argon+%20 su buharı atmosferinde gazlaştırılması sonucu elde edilen TG-DTG eğrileri

DTG eğrisine bakıldığında, düşük sıcaklık adımındaki pikin, yüksek sıcaklık adımındaki pike oranla daha belirgin olarak açığa çıktığı gözlenmektedir. Bu piklerin oluşum sıcaklıkları sırasıyla 324,1°C ve 781,9°C'tir. DTG eğrisi kullanılarak biyoatık madde bileşenlerinin bozunma sıcaklık aralıkları belirlenecek olursa, söz konusu değerler hemiselüloz için 200-324°C; selüloz için 275-360°C; lignin için ise 200-650°C'tir [87]. TG eğrisinde meydana gelen ağırlık kayıpları, düşük sıcaklık bölgesinde; hemiselüloz, selüloz ve ligninin ısıl bozunmasına/tepkimesine bağlı olarak %69,46, yüksek sıcaklık bölgesinde ise gazlaştırma tepkimelerine (çar ile buhar arasında) dayalı olarak %21,66 olarak saptanmıştır.

Pirina 20K/dak ısıtma hızındaki MS sonuçları

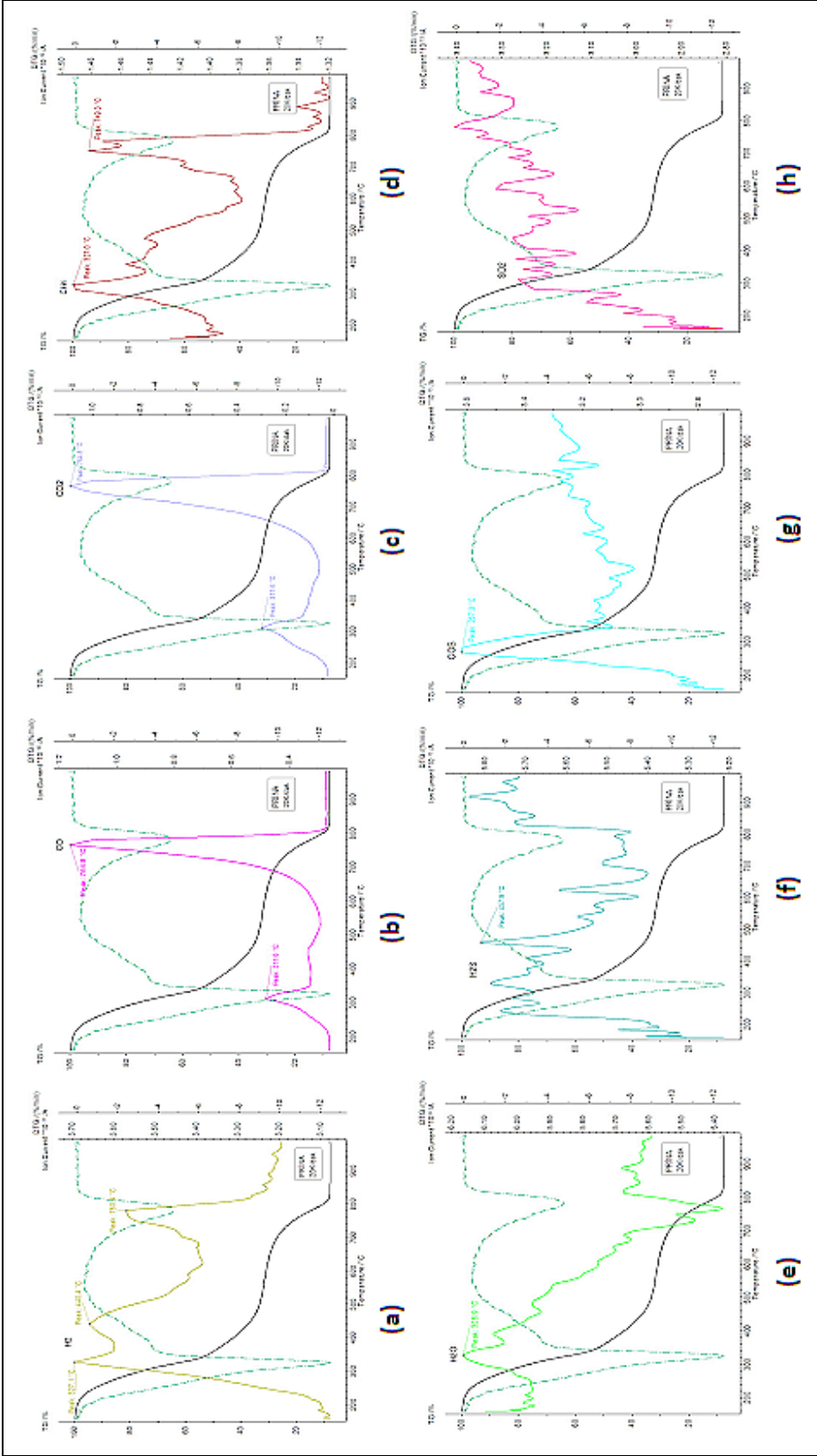
Pirinanın buhar bazlı atmosferde gazlaştırılması ile oluşan H₂ çıkışı 200°C civarında başlamakta, düşük sıcaklık adımındaki birbirini izleyen iki pik, yüksek sıcaklık adımındaki ise tek pik halinde oluşmaktadır. Bu piklerin oluşum sıcaklıkları sırasıyla 327,1°C; 440,4°C ve 780,4°C'tir. H₂ çıkışı 825°C civarında sonlanmaktadır (Şekil 6.13.a).

CO çıkışı 200°C civarında başlamış, ilki küçük (maksimum 311,6°C), ikincisi ise oldukça belirgin olan (maksimum 764,8°C) iki pik vermiştir. Bu çıkış 800°C'a değin devam etmiştir (Şekil 6.13.b). CO₂ çıkışı da CO ile oldukça benzer şekilde oluşmuş, 200°C civarında başlamış ve 700°C üzerinde belirgin olarak gözlenmiştir. 311,6°C'da küçük, 764,8°C'da ise daha büyük ikinci bir pik açığa çıkmıştır. Bu çıkış ta 800°C civarında sonlanmıştır (Şekil 6.13.c).

Şekil 6.8.d'den de anlaşılacağı üzere CH₄ çıkışı 225°C civarında başlamakta, düşük (maksimum 327°C) ve yüksek sıcaklık adımı (maksimum 749°C) kapsayan iki ayrı pik vermektedir. Metan oluşumu 825°C'a değin sürmektedir.

Su çıkışının maksimum çıkış hızına ulaştığı sıcaklık değeri 325,9°C'tir. 800°C civarında su çıkışında ani bir düşüş gözlenmiştir (Şekil 6.13.e).

Kükürt içeren bileşiklerin çıkışlarına bakıldığında en belirgin olanın COS olduğu göze çarpmaktadır. COS çıkışı 200°C civarında başlamış, 350°C'ın altında belirgin olarak açığa çıkmıştır (Şekil 6.13.g). Bu çıkışın maksimum seviyeye ulaştığı sıcaklık değeri 267,3°C'tir. H₂S çıkışı düşük sıcaklık adımındaki belirgin olmayan bir halde oluşmuş, SO₂ çıkışı ise saptanmamıştır (Şekil 6.13.f ve Şekil 6.13.h).

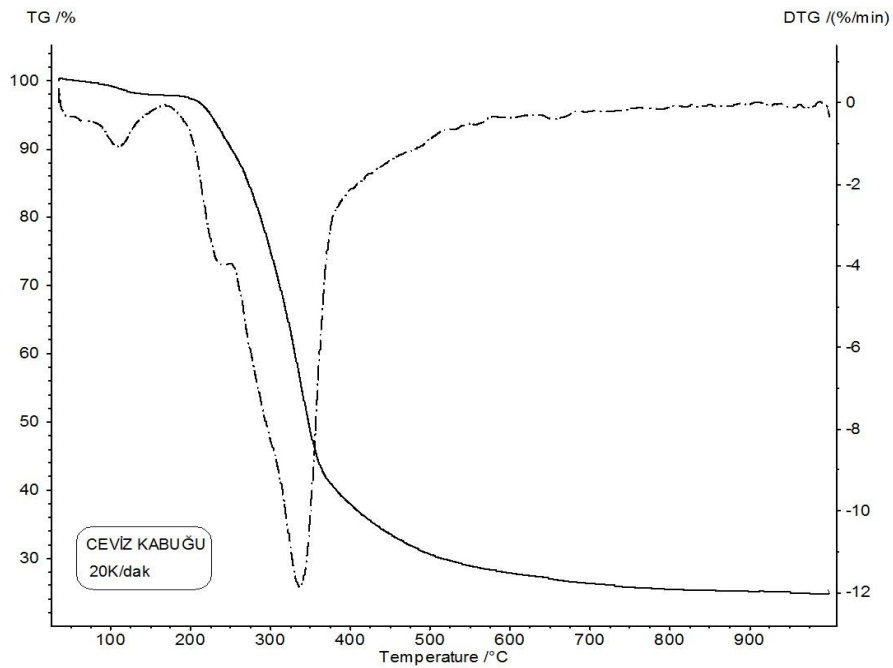


Şekil 6.13 Pirinaya ilişkin 20K/dak ısıtma hızında 80 argon +20 su buharı atmosferindeki MS sonuçları

6.2.3 Ceviz Kabuğu

6.2.3.1 Ceviz Kabuğunun Argon Atmosferinde Pirolyz

Ceviz kabuğunun argon ortamında pirolizi ile oluşturulan TG ve DTG eğrileri Şekil 6.14'te verilmiştir. Bu eğrilere bakıldığında, 100°C civarında biyoatik maddeden nemin ayrılmasına bağlı olarak ağırlık kaybının gerçekleştiği gözlenmektedir. Bu kaybı takiben, 200-750°C aralığında ise biyoatik maddede gerçekleşen bozunma/parçalanma tepkimelerine ilişkin ağırlık kayıpları meydana gelmektedir.



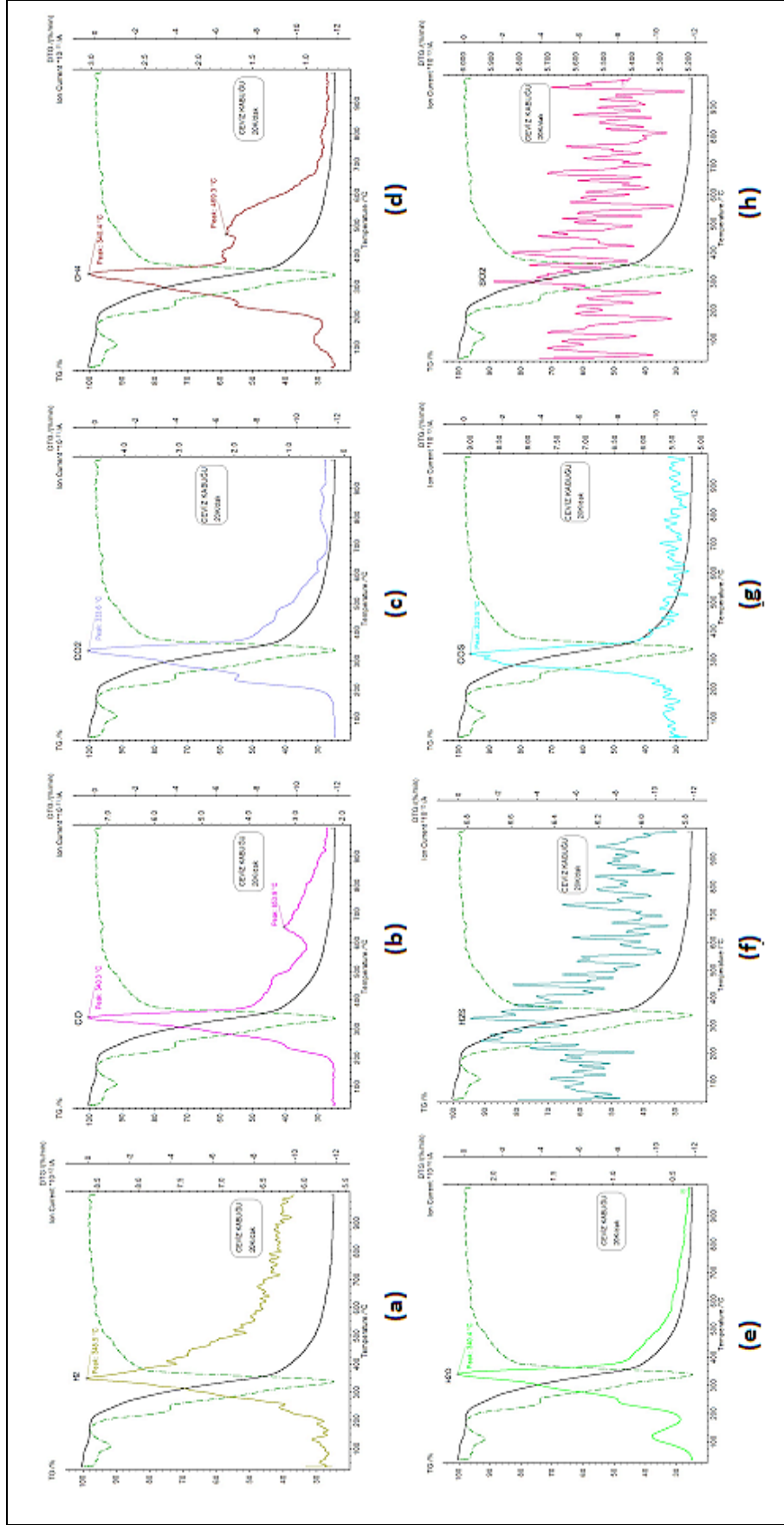
Şekil 6.14 Ceviz kabuğunun argon atmosferinde pirolizi sonucu elde edilen TG-DTG eğrileri

Ceviz kabuğunun pirolizi de diğer biyoatik madde örneklerine benzer olarak 2 aşamada gerçekleşir. Dşuk sıcaklık adımı olarak adlandırılan ilk aşama 200-375°C arasını, yüksek sıcaklık adımı olarak nitelendirilen ikinci aşama ise 375-750°C sıcaklık aralığını kapsamaktadır. Dşuk sıcaklık adımıında biyoatik madde bileşenlerinden hemiselüloz ve selüloz büyük oranda ayrışmakta, bir diğer bileşen olan ligninde de dşuk seviyelerde bozunmalar meydana gelmektedir. DTG eğrisinde açığa çıkan belirgin pikten de görüldüğü gibi ağırlık kayıp hızı bu sıcaklık adımıında (336,9°C) maksimum seviyeye ulaşmaktadır. Yüksek sıcaklık adımıında ise oldukça yavaş gerçekleşen ve ligninin

ayrışmasıyla ilişkilendirilebilecek kayıplar oluşmaktadır. TG ve DTG eğrisi kullanılarak biyoatık madde bileşenlerinin ayrışma sıcaklık aralıkları belirlenecek olursa; hemiselülozun 200-335°C, selülozun 245-375°C, ligninin ise 200-750°C arasında bozunduğu söylenebilir [87]. TG eğrisinde meydana gelen ağırlık kayıpları incelendiğinde; 200-375°C arasında birincil piroliz tepkimelerine bağlı olarak %56,37, 375-750°C'da aralığında ise ikincil piroliz tepkimelerine ilişkin %15,22'lik kayıp gözlenmektedir. TG eğrisi boyunca oluşan toplam kayıp ise %71,59'dur.

Ceviz kabuğu 20K/dak ısıtma hızında argon atmosferindeki MS sonuçları

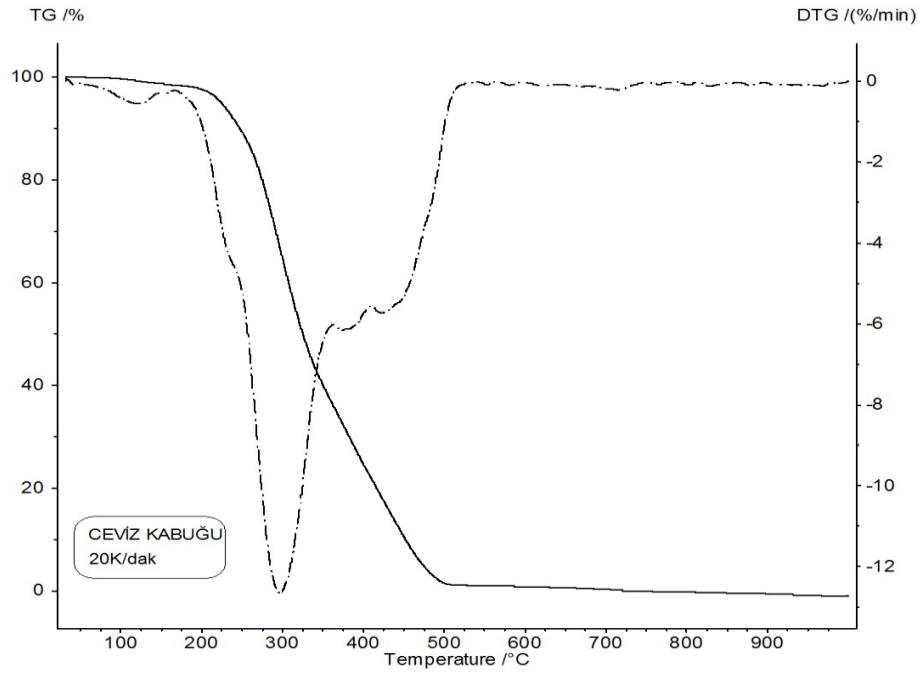
Ceviz kabuğunun pirolizi sonucu oluşan H₂ çıkışı, 200°C'ın hemen üzerinde başlamakta ve 348,5°C'da maksimum değerine ulaşmaktadır. Düşük sıcaklık adımında yoğunlaşan bu çıkış, hemiselüloz ve selülozun bozunmasına dayandırılabilir. Birincil lignin parçalanmalarının da buna düşük oranda katkısı olabilir (Şekil 6.15.a). CO çıkışı 200°C'ın hemen üstünde başlamakta, 200-600°C arasında dar ve belirgin, 600-750°C arasında ise oldukça küçük iki pik vermektedir. Bu piklerin oluşum sıcaklıkları sırasıyla 340,3°C ve 653,9°C'dır. Düşük sıcaklıktaki pik biyoatık madde bileşenlerinin bozunmasına, yüksek sıcaklıktaki pik ise inorganik yapıda yer alan karbonatların ayrışması sonucu oluşan CO₂'nin, çar ile tepkimesine (Boudard tepkimesi) bağlanabilir (Şekil 6.15.b). Şekil 6.15.c'de görüldüğü gibi CO₂ çıkışı 200°C'ın üstünde başlamakta ve 333,6°C'da maksimum seviyeye ulaşan tek pikten oluşmaktadır. Bu çıkış 400°C'ın altında belirgin olarak izlenmiş, bu sıcaklıktan sonra gittikçe zayıflayarak sona ermiştir. CH₄ oluşumu da diğer bileşiklere benzer olarak 200°C dolayında başlamakta, bir pik ve bu piki takiben oluşan bir pik omzundan meydana gelmektedir. 200-400°C arasında görülen pikin maksimum sıcaklığı 340,4°C, 400-700°C arasında gözlenen pik omzunun maksimum sıcaklığı ise 469,3°C'dır (Şekil 6.15.d). Şekil 17.e'den de görüldüğü gibi su çıkışına ilişkin ilk pik nem çıkışına bağlı olarak 100°C civarında, tepkimelere dayalı su çıkışı ise 200-600°C arasında oluşmaktadır. Bu çıkışın maksimum seviyede gözlemlendiği sıcaklık değeri 340,4°C'dır. Kütle spektrometresi sonuçları en belirgin kükürtlü bileşiğin COS olduğunu işaret etmektedir. Bu çıkış 230°C'dan başlamak üzere dar bir sıcaklık aralığını kapsayacak şekilde meydana gelmiştir. Tek pik halinde gözlenen bu çıkışın maksimum hıza ulaştığı sıcaklık değeri 320,5°C'dır. COS çıkışı 400°C'a değin devam etmiştir (Şekil 6.15.g). H₂S ve SO₂ çıkışı ise saptanmamıştır (Şekil 6.15.f ve Şekil 6.15.h).



Şekil 6.15 Ceviz kabuğuna ilişkin 20K/dak ısıtma hızında argon atmosferindeki MS sonuçları

6.2.3.2 Ceviz Kabuğunun Hava Atmosferinde Yakılması

Ceviz kabuğunun hava atmosferinde yakılması ile oluşturulan TG-DTG eğrileri Şekil 6.16'da gösterildiği gibidir. Eğriler incelendiğinde, ilk ağırlık kaybının 100°C civarında nem çıkışına bağlı olarak gerçekleştiği göze çarpmaktadır. Bu kaybın sonrasında 200-520°C aralığını kapsayan ve ceviz kabuğunun organik matrisinin bozunmasından ve/veya oksidasyonundan kaynaklanan kayıplar gözlenmektedir.



Şekil 6.16 Ceviz kabuğunun hava atmosferinde yakılması sonucu elde edilen TG-DTG eğrileri

Ceviz kabuğunda yanma, iki adımda (düşük sıcaklık adımı 200-360°C; yüksek sıcaklık adımı 360-520°C) gerçekleşmektedir. 200-360°C arasında, hemiselüloz ve selülozun bozunması büyük oranda tamamlanırken, ligninde düşük seviyelerde bir bozunma meydana gelir. 360-520°C arasında ise özellikle ligninin ayrışmasına bağlı olarak oluşan çarın, ortamda bulunan oksijen ile tepkimesine dayalı ağırlık kayıpları oluşmaktadır. TG-DTG eğrileri baz alınarak bu bileşenlerin bozunma sıcaklıkları belirlendiğinde, hemiselülozun 200-296°C, selülozun 245-360°C ve ligninin 200-520°C arasında bozunduğu gözlenmektedir [87]. DTG eğrisinden de görüldüğü gibi, düşük sıcaklık adımında dar ve belirgin bir pik açığa çıkmış, bu piki takiben yüksek sıcaklık adımında ise bir pik omzu tespit edilmiştir (Şekil 6.5). Düşük sıcaklık adımında gözlenen bu pikin

oluşum sıcaklığı 296,2°C'dır. TG eğrisi boyunca meydana gelen ağırlık kayıpları incelendiğinde, düşük sıcaklık adımında %60,72, yüksek sıcaklık adımında ise %35,83'lük kaybın gerçekleştiği belirlenmiştir. Yanmada oluşan toplam ağırlık kaybı da %96,55'tir.

Ceviz kabuğu 20K/dak ısıtma hızında hava atmosferindeki MS sonuçları

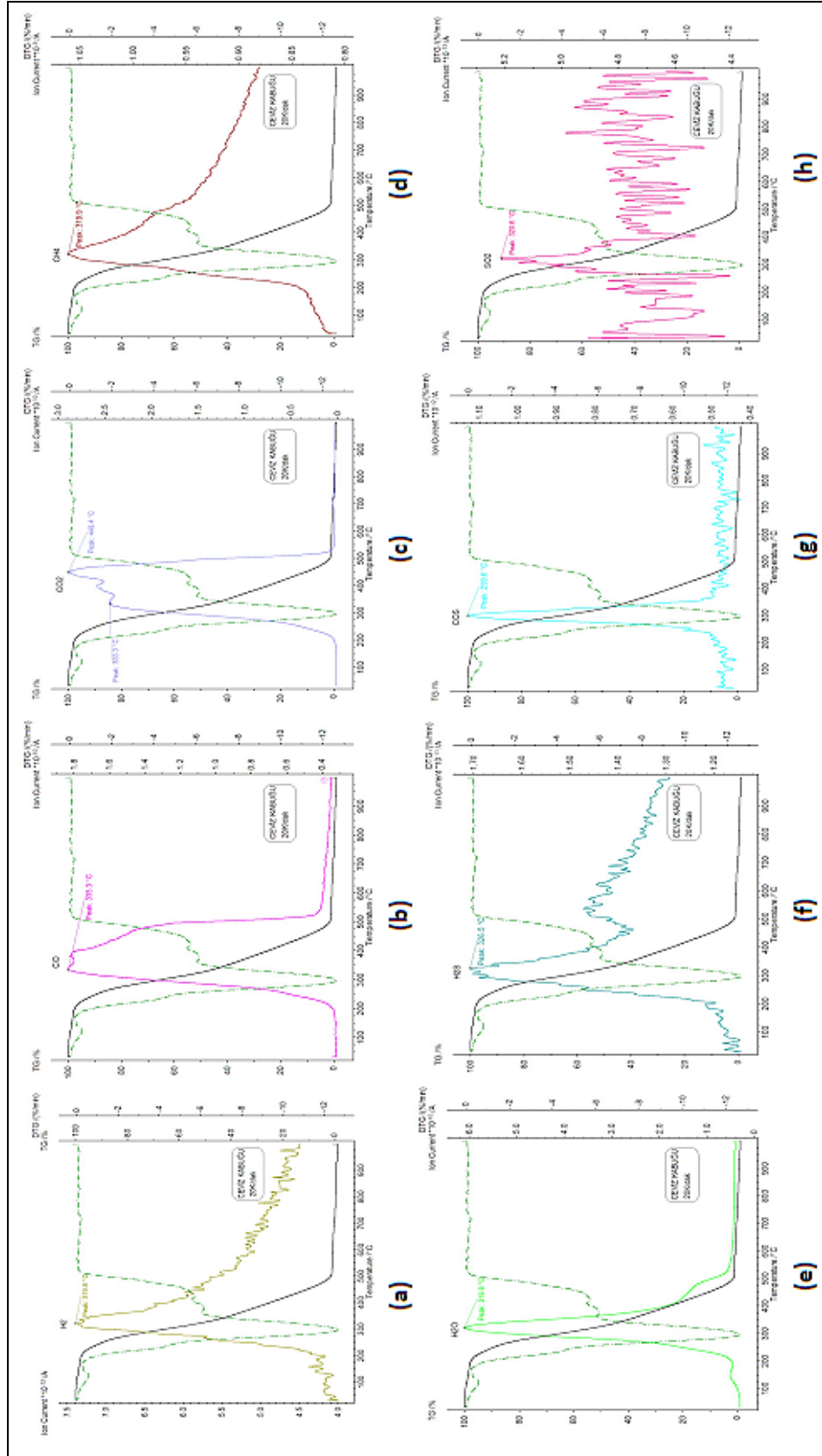
Ceviz kabuğunun hava atmosferinde gazlaştırılmasına bağlı olarak meydana gelen H₂ çıkışı, 200°C civarında başlamış, tek pik halinde açığa çıkmıştır. Bu çıkış 319,8°C'da maksimum çıkış hızına ulaşmış, 450°C'in altında belirgin olarak gözlenmiştir. H₂ çıkışı bu sıcaklıktan sonra zayıflayarak sona ermiştir (Şekil 6.17.a).

CO çıkışı 200°C'in hemen üstünde başlamakta, hızı artarak oluşmaya devam etmektedir. Bu oluşum hem düşük hem de yüksek sıcaklık adımını kapsayacak şekilde, tek pik halinde meydana gelmiştir. Bu pikin oluşum sıcaklığı 333,3°C'dır. CO çıkışı 520°C'a değin sürmüştür (Şekil 6.17.b). CO₂ çıkışı, CO ile benzer bir oluşum profili sergilemiştir. Ancak tek fark, CO₂'de birbiri içine geçmiş üç ayrı pikin bulunmasıdır. Bu piklerin oluşum sıcaklıkları sırasıyla, 333,3°C; 400,8°C ve 448,4°C'dır. CO₂ çıkışı 520°C'da sonlanmıştır (Şekil 6.17.c).

Metan çıkışı da Şekil 6.17.d'de görüldüğü gibi, 200°C'in üzerinde başlamakta, geniş bir sıcaklık aralığı boyunca oluşmaya devam etmektedir. Bu çıkış 319,9°C'da maksimuma ulaşmaktadır.

Şekil 6.17.e'den de görüldüğü üzere biyokütle bünyesindeki nem 100°C civarında ayrılmış, kimyasal tepkimelere bağlı olarak oluşan su ise 200-520°C arasında açığa çıkmıştır. Bu oluşumun en yüksek seviyede izlendiği sıcaklık değeri 319,8°C'dır.

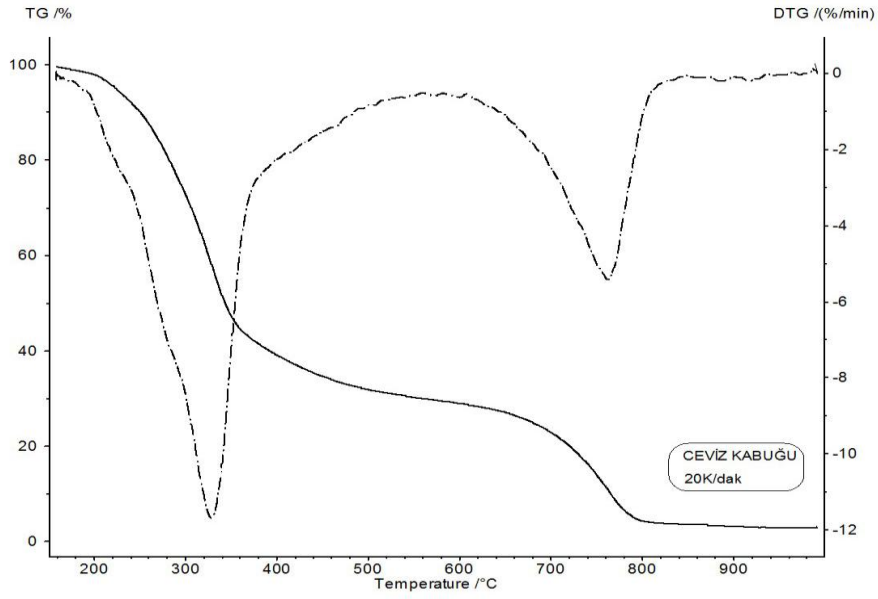
Kütle spektrometresi sonuçlarına göre ceviz kabuğunun hava ile gazlaştırılması sonucu H₂S, COS ve SO₂ gözlenmektedir. H₂S çıkışı, diğer bileşiklere benzer olarak 200°C civarında başlamakta, 450°C'a kadar devam etmektedir. Bu çıkış 326,5°C'da maksimum hıza ulaşmaktadır (Şekil 6.17.f). COS çıkışı, 230°C'dan başlamak üzere 375°C'a kadar sürmektedir. Dar bir pik şeklinde açığa çıkan bu oluşum, 299,6°C'da maksimum çıkış hızına erişmektedir (Şekil 6.17.g). SO₂ çıkışı ise 250-400°C arasında düşük seviyelerde, belirgin olmayan bir pik (maksimum 320,6°C) şeklinde açığa çıkmıştır (Şekil 6.17.h).



Şekil 6.17 Ceviz kabuğuna ilişkin 20K/dak ısıtma hızında hava atmosferindeki MS sonuçları

6.2.3.3 Ceviz Kabuğunun %80 Argon+%20 Su Buharı Atmosferinde Gazlaştırılması

Ceviz kabuğunun buhar bazlı atmosferde gazlaştırılması sonucu elde edilen TG-DTG eğrileri Şekil 6.18’de verilmiştir. Bu eğrilerden de görüldüğü üzere, organik matrisin bozunmasından kaynaklanan ağırlık kayıpları 200-820°C arasında gerçekleşmektedir. Kül içeriği oldukça düşük olan (%3,73 kb) ceviz kabuğunda, inorganik matrise dayalı kayıpların olması beklenmemektedir.



Şekil 6.18 Ceviz kabuğunun %80 argon+%20 su buharı atmosferinde gazlaştırılması sonucu elde edilen TG-DTG eğrileri

Ceviz kabuğunun argon+su buharı atmosferi altında gazlaştırılması da diğer örneklere benzer şekilde 2 kademe gerçekleşmiştir. Düşük sıcaklık adımı olarak adlandırılan ilk kademe (200-650°C), birincil ve ikincil uçucuların biyoatık madde bünyesinden uzaklaşmasını, yüksek sıcaklık adımı olarak adlandırılan ikinci kademe (650-820°C) ise gazlaştırma tepkimelerinin oluşumunu kapsamaktadır. 200-650°C arasında, hemiselüloz ve selülozda yüksek oranda ayrışma, ligninde ise aksine düşük oranda ayrışma meydana gelir. 650-820°C arasında ise büyük çoğunluğu ligninden kaynaklanan çar ile atmosferde yer alan buharın tepkimesi ve bazı gazlaştırma tepkimeleri gerçekleşir. DTG piklerine bakıldığında, düşük sıcaklık adımında, yüksek sıcaklık adımındakine oranla oldukça belirgin bir pik meydana geldiği gözlenmektedir. Bu piklerin oluşum sıcaklıkları sırasıyla, 328,3°C ve 762,2°C'dir. DTG eğrisi kullanılarak

biyoatık bileşenlerinin ayrışma sıcaklıkları belirlenirse, hemiselülozun 200-328°C, selülozun 290-375°C, ligninin ise 200-650°C arasında bozunduğu söylenebilir [87].

TG eğrisi boyunca gerçekleşen ağırlık kayıpları, düşük sıcaklık adımında %70,86, yüksek sıcaklık adımında ise %23,22'dir.

Ceviz Kabuğu 20K/dak ısıtma hızındaki MS sonuçları

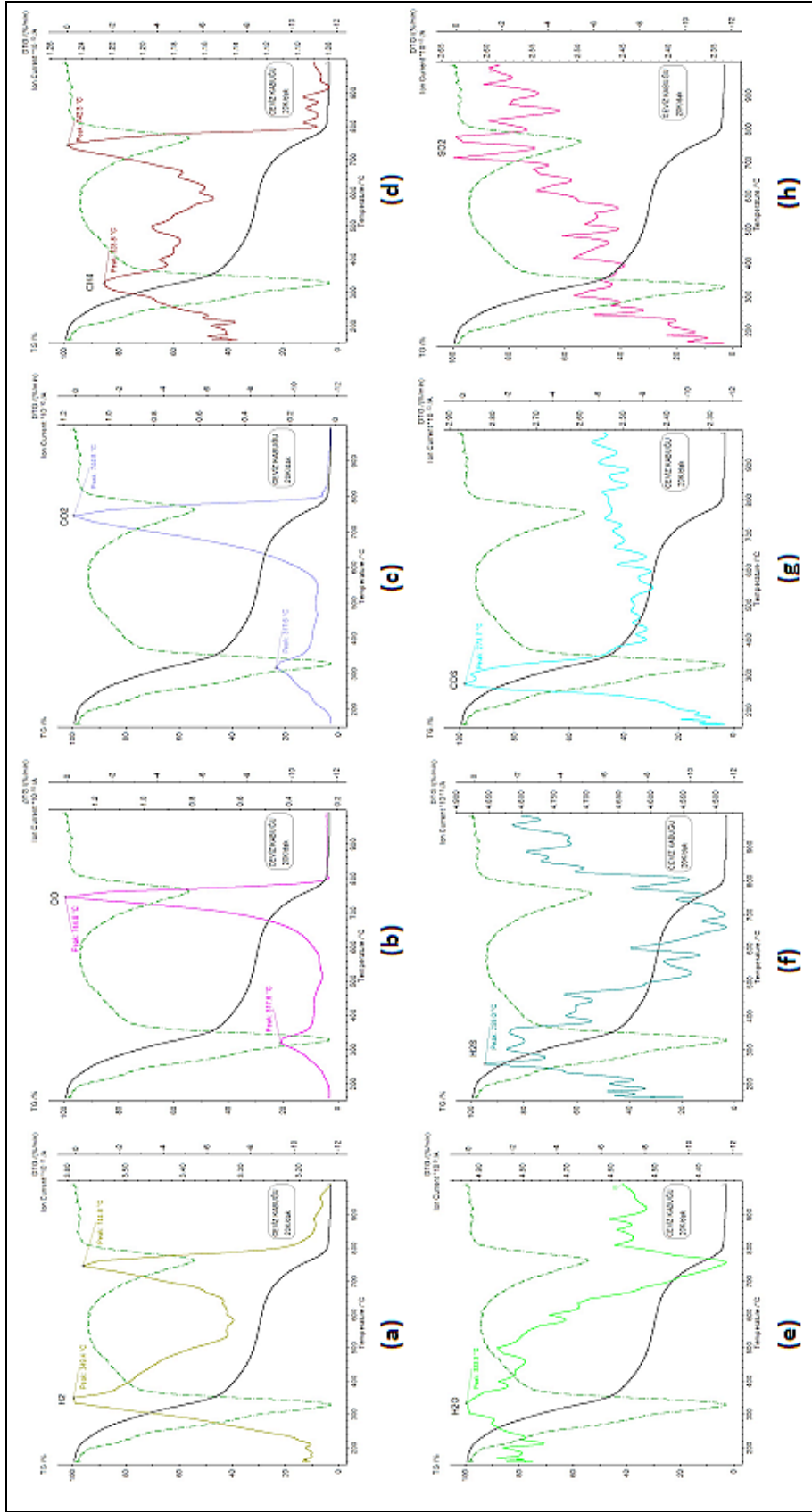
Ceviz kabuğunun argon+ su buharı atmosferi altında gazlaştırılması sonucu oluşan H₂ çıkışı 220°C civarında başlamakta, iki pik şeklinde açığa çıkmaktadır. 200-650°C arasında geniş bir pik (maksimum 349,4°C), 650-820°C arasında ise nispeten daha dar bir pik (maksimum 744,8°C) gözlenmektedir. Bu çıkış 820°C'a değin devam etmektedir (Şekil 6.19.a).

CO çıkışı 200°C civarında başlamış, düşük sıcaklık adımında küçük, yüksek sıcaklık adımında ise aksine belirgin bir pik halinde meydana gelmiştir. Bu piklerin oluşum sıcaklıkları sırasıyla, 317,6°C ve 744,8°C'dır. CO çıkışı 800°C civarında sonlanmıştır (Şekil 6.19.b). CO₂ çıkışı, hem olduğu bölgeler, hem de maksimum hıza ulaştığı sıcaklıklar açısından CO ile oldukça benzer bir profil çizmiştir. Düşük sıcaklık piki 317,6°C'da, yüksek sıcaklık piki ise 744,8°C'da oluşmuştur. Bu çıkış 800°C civarında keskin bir düşüşle sona ermiştir (Şekil 6.19.c).

Şekil 6.19.d'den de görüldüğü gibi CH₄ çıkışı 220°C civarında başlamakta, 800°C'a kadar sürmektedir. Bu oluşumda ilki geniş bir sıcaklık aralığına yayılan, diğeri ise daha dar bir aralıkta meydana gelen iki pik mevcuttur. Bu piklerin oluşum sıcaklıkları sırasıyla 328,8°C ve 742,3°C'dır.

Su çıkışı 333,3°C'da maksimum çıkış hızına ulaşmakta, 750°C civarında kimyasal tepkimelerde kullanılmasına bağlı olarak ani bir düşüş göstermektedir (Şekil 6.19.e).

Kütle spektrometresi çıkışları, kükürt içeren bileşiklerin belirgin olanlarının H₂S ve COS olduğunu işaret etmektedir. H₂S çıkışı 220°C'dan başlamak üzere, 500°C'a kadar devam etmiştir. Bu çıkışın en yüksek seviyede izlendiği sıcaklık değeri 259°C'dır. COS çıkışı dar bir sıcaklık aralığında (200-400°C), belirgin bir pik şeklinde gözlenmiştir. Bu pikin oluşum sıcaklığı 273,7°C'dır. SO₂ çıkışı ise saptanmamıştır (Şekil 6.19.f ve Şekil 6.19.h).



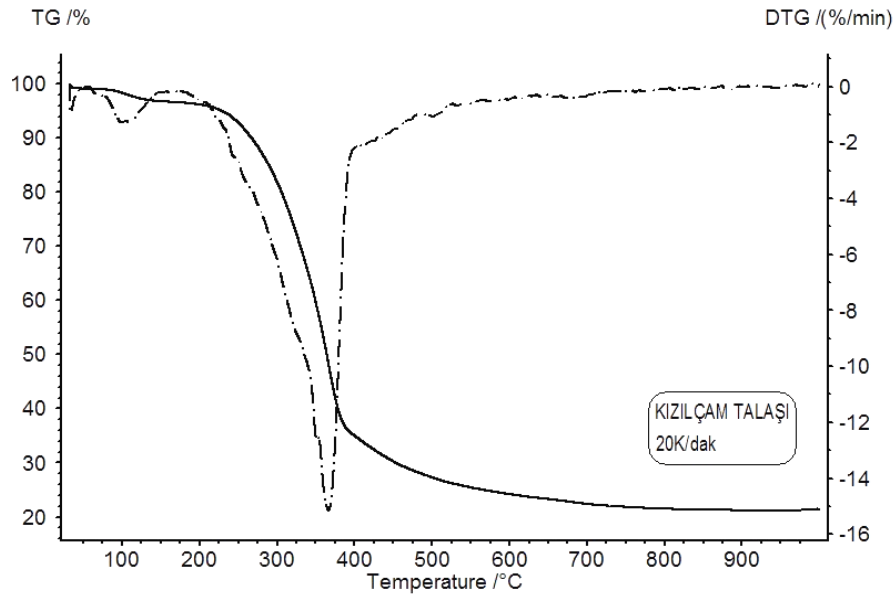
Şekil 6.19 Ceviz kabuğuna ilişkin 20K/dak ısıtma hızında 80 argon+20 su buharı atmosferindeki MS sonuçları

6.2.4 Kızılçam Talaşı

6.2.4.1 Kızılçam Talaşının Argon Atmosferinde Pirolyzi

Kızılçam talaşının argon ortamında piroliz edilmesi sonucu oluşan TG ve DTG eğrileri Şekil 6.20'de verilmiştir. Bu eğrilerden görüldüğü gibi ilk ağırlık kaybı 100°C civarında, örneğin içerdiği nemin uzaklaşmasıyla oluşmuştur.

200-900°C arasında gözlemlenen ağırlık kayıpları büyük oranda biyokütlenin pirolizi sonucu gerçekleşmiştir. 700°C'ın üzerindeki kayıplar TG ve DTG eğrisinden belirgin olarak görülmez de MS çıkışları bu aralıkta da kayıplara bağlı gaz ürünlerin açığa çıktığını doğrulamaktadır. Biyoatık madde bileşenlerinin ısıl bozunmaları söz konusu sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir. Hemiselüloz, selüloz ve ligninin ayrışma sıcaklık aralıkları TG ve DTG eğrisi kullanılarak sırasıyla, 200-365°C, 330-400°C ve 200-900°C olarak belirlenmiştir [87].



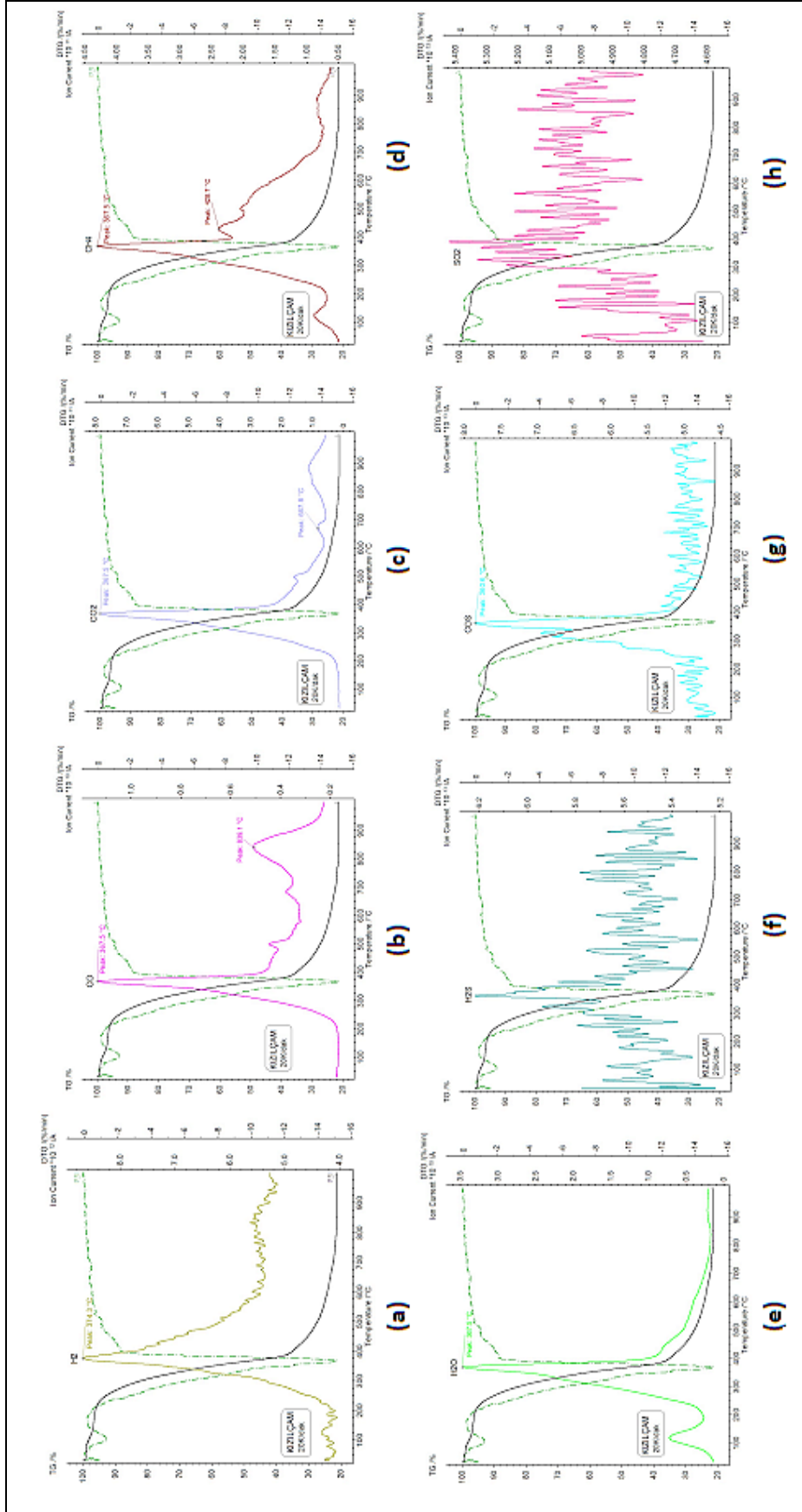
Şekil 6.20 Kızılçam talaşının argon atmosferinde pirolizi sonucu elde edilen TG-DTG eğrileri

Kızılçam talaşı örneğinde de piroliz iki sıcaklık aralığında incelenebilir. İlk aralık birincil piroliz tepkimelerinin gerçekleştiği, hemiselüloz ve selülozun büyük oranda ayrıştığı düşük sıcaklık aralığıdır. Bu adım 200-400°C arasını kapsamaktadır. Ağırlık kayıpları bu adımda yoğun olarak gerçekleşmektedir. DTG eğrisinde de bu kayıpları işaret eden belirgin bir pik bulunmaktadır. Bu pikin oluşum sıcaklığı 366,6°C'dır. İkinci aralık, ikincil

piroliz tepkimelerine bağlı olarak meydana gelmektedir. Yüksek sıcaklık adımı olarak adlandırılan bu adım, 400-900°C aralığını kapsamakta, özellikle lignin bozunmasına bağlı olarak oluşmaktadır. Bu adımda kayıplar oldukça yavaşlayarak devam etmektedir. Yüksek sıcaklık adımı kayıplarında, inorganik yapı bozunmasının da bir miktar etkisi olabilir. TG eğrisi kullanılarak kayıplar incelenecek olursa, düşük sıcaklık adımında %61,21'lik, yüksek sıcaklık adımında ise %13,77'lik kayıp oluştuğu saptanmıştır. Toplam piroliz ağırlık kaybı ise %74,98'dir.

Kızılçam talaşı 20K/dak ısıtma hızında argon atmosferindeki MS sonuçları

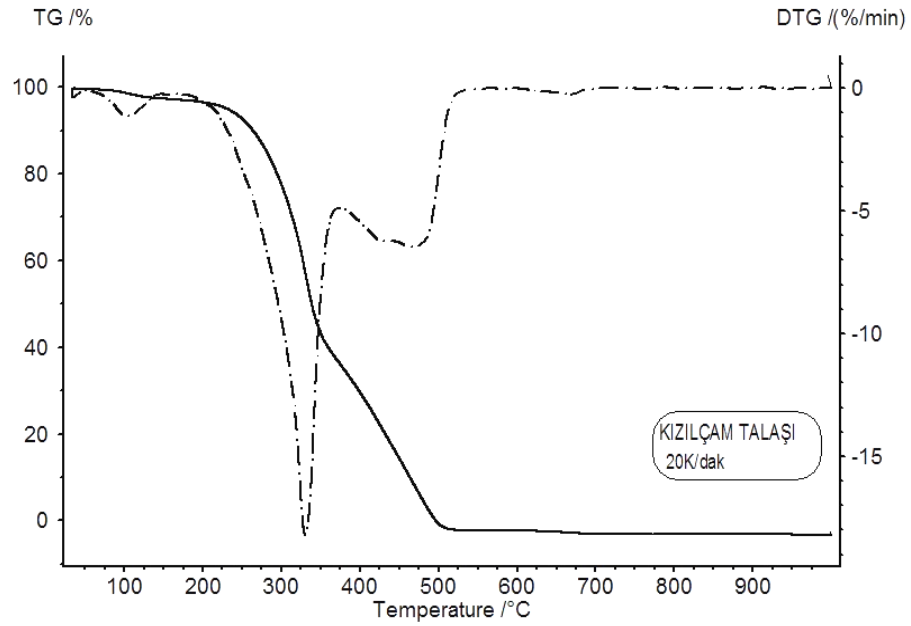
Kızılçam talaşının pirolizi sonucu oluşan H₂ ıkışı, 200°C'in hemen üzerinde başlamakta, 600°C'in altında belirgin olarak gözlenmektedir. Bu çıkışın maksimum çıkış hızına ulaştığı sıcaklık değerı 374,3°C'dir. 700-900°C arasında çok düşük seviyelerde bir H₂ ıkışı daha mevcuttur (şekil 6.21.a). CO ıkışı 200°C civarında başlamakta, düşük sıcaklık adımında (200-400°C) dar ve belirgin bir pik, yüksek sıcaklık adımında (400-900°C) ise nispeten küçük, iki pik halinde açığa çıkmaktadır. Bu piklerin maksimum sıcaklıkları sırasıyla 367,5°C ve 839,1°C'dir. Düşük sıcaklık piki biyoatik madde bileşenlerinin ayrışması ile, yüksek sıcaklık piki ise inorganik matriste bulunan karbonatların parçalanmasıyla oluşan CO₂'nin, ar ile verdiği tepkimeyle açıklanabilir (şekil 6.21.b). CO₂ ıkışı 200°C'nin üstünde başlamakta, 367,5°C'da maksimuma ulaşan bir pikten oluşmaktadır. Bu ıkış 600°C'in altında belirgin olarak izlenmiştir. Bu sıcaklığın üzerinde de çok düşük seviyelerde CO₂ ıkışı tespit edilmiştir (şekil 6.21.c). CH₄ oluşumu da diğer bileşiklere benzer olarak 200°C dolayında başlamakta, 700°C'a değin devam etmektedir. Bu oluşumda ilk olarak 367,5°C'da maksimuma erişen bir pik gözlenmiş, bu piki takiben 428,7°C'da çok daha küçük ikinci bir pik daha saptanmıştır (şekil 6.21.d). şekil 6.21.e'den de görüldüğü gibi, su çıkışına ait ilk pik nem çıkışına bağlı olarak 100°C civarında, ikinci pik ise tepkimelere dayalı olarak 200-500°C arasında oluşmaktadır. Bu çıkışın maksimum seviyede gözlendiği sıcaklık değerı 367,5°C'dir. Kütle spektrometresi sonuçları en belirgin kükürtlü bileşiğin COS olduğunu göstermektedir. Bu ıkış 250-400°C arasında belirgin bir pik halinde gözlenmiştir. Bu oluşumun maksimum çıkış hızına ulaştığı sıcaklık değerı 360,6°C'dir (şekil 6.21.g). H₂S ve SO₂ ıkışı ise saptanmamıştır (şekil 6.21.f ve şekil 6.21.h).



Şekil 6.21 Kızılçam talasına ilişkin 20K/dak ısıtma hızında argon atmosferindeki MS sonuçları

6.2.4.2 Kızılçam Talaşının Hava Atmosferinde Yakılması

Kızılçam talaşının hava atmosferinde yakılmasına bağlı olarak elde edilen TG-DTG eğrileri Şekil 6.22'de gösterilmiştir. Bu eğrilere bakıldığında, diğer örneklerle benzer şekilde ilk ağırlık kaybının 100°C civarında nem çıkışına bağlı olarak meydana geldiği gözlenmektedir. Bu kaybı takiben, 200-550°C sıcaklık aralığında, örneğin organik matrisinin bozunmasından ve/veya oksidasyondan kaynaklanan kayıplar meydana gelmektedir.



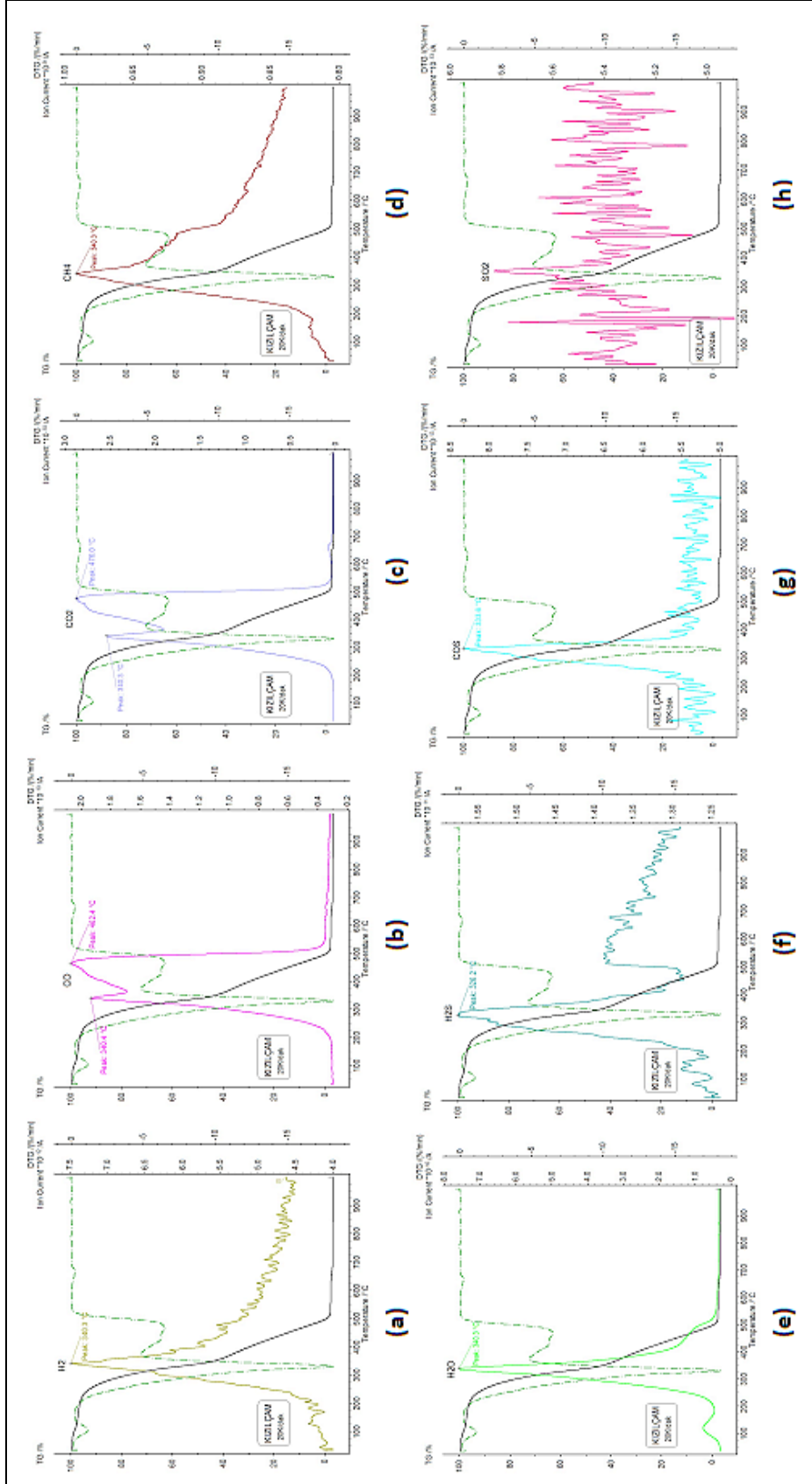
Şekil 6.22 Kızılçam talaşının hava atmosferinde yakılması sonucu elde edilen TG-DTG eğrileri

Kızılçam talaşında da yanma, diğer biyoatık maddelerdeki gibi iki aşamada (düşük sıcaklık adımı 200-375°C; yüksek sıcaklık adımı 375-550°C) gerçekleşmektedir. Düşük sıcaklık aşamasında, biyoatık madde bileşenlerinin bozunmasına dayalı ağırlık kayıpları meydana gelmekte, bu kayıplar özellikle hemiselüloz ve selülozdan kaynaklanmaktadır. Bu aşamada izlenen kayıplarda lignin bozunmasının etkisi çok azdır. Bunun sebebi, daha önce de belirtildiği gibi, ligninin geniş bir sıcaklık aralığını kapsayacak şekilde, oldukça yavaş olarak ayrışmasıdır. Düşük sıcaklık adımında gözlenen yoğun kayıplar, belirgin şekilde oluşan DTG pikinden de (maksimum 330,6°C) görülmektedir. Yüksek sıcaklık aşamasına gelindiğinde, özellikle ligninin bozunmasından oluşan çarın, ortamda yer alan O₂ ile tepkimesine bağlı ağırlık kayıpları meydana gelmektedir. Bu sıcaklık

aralığında, DTG eğrisinde yayvanlaşan bir oluşum (maksimum 464,8°C) göze çarpmaktadır. Biyoatık bileşenlerinin bozunma sıcaklık aralıkları incelendiğinde, hemiselüloz, selüloz ve lignin için bu değerlerin sırasıyla; 200-330°C, 300-375°C ve 200-550°C olduğu belirlenmiştir [87]. TG eğrisinde oluşan ağırlık kayıplarına bakıldığında, düşük sıcaklık adımında meydana gelen kayıp %60,48, yüksek sıcaklık adımında ise oluşan kayıp %38,3 olarak saptanmıştır; toplam kayıp ise %98,78'dir.

Kızılçam talaşı 20K/dak ısıtma hızında hava atmosferindeki MS sonuçları

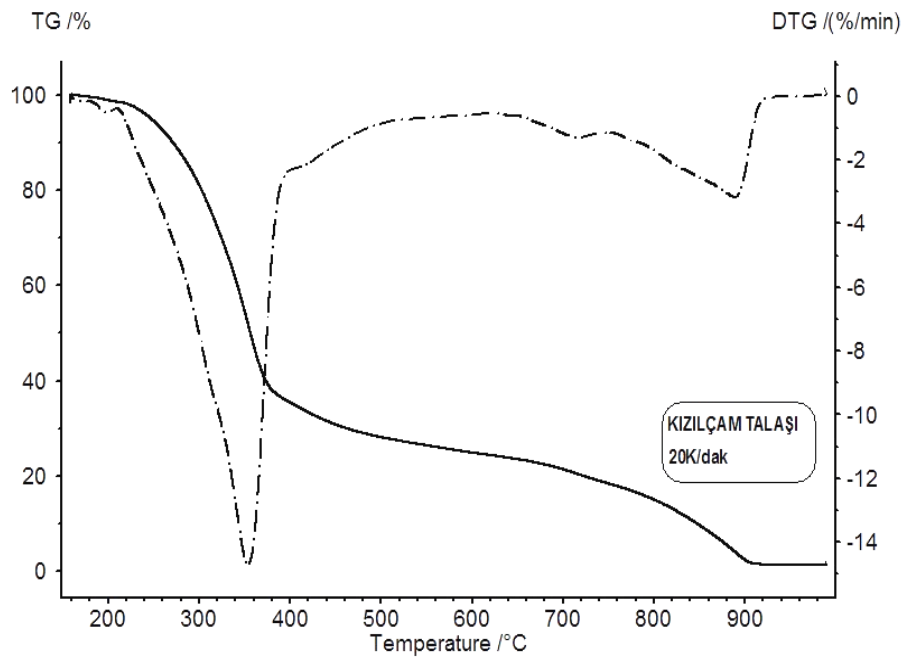
Kızılçam talaşı örneğinin hava atmosferinde yakılması sonucu oluşan H₂ çıkışı, 200°C'nin hemen üzerinde başlamakta ve tek pik halinde açığa çıkmaktadır. Bu pikin oluşum sıcaklığı 340,3°C'dir. H₂ çıkışı 450°C'in altında belirgin olup büyük olasılıkla hemiselüloz ve selülozun parçalanmasına dayanmaktadır (Şekil 6.23.a). CO çıkışı 200°C'in hemen üstünde başlamakta, düşük sıcaklık adımında dar bir pik (maksimum 340,4°C), yüksek sıcaklık adımında ise daha geniş bir pik (462,4°C) şeklinde oluşmaktadır. Bu çıkış 525°C civarında keskin bir düşüşle sonlanmaktadır (Şekil 6.23.b). Şekil 6.23.c'de görüldüğü gibi CO₂ çıkışı, CO ile oldukça benzer bir oluşum profili sergilemiştir. Bu çıkış 200°C'in hemen üstünde başlamış, geniş bir sıcaklık aralığını kapsayacak şekilde hızı artarak çıkmaya devam etmiştir. İki ayrı pik şeklinde gözlenen CO₂ çıkışı (maksimum: 340,3°C ve 476°C), 525°C civarında keskin bir düşüşle sona ermiştir. Metan oluşumu da 200°C'in üzerinde başlamakta, 340,3°C'da maksimum çıkış hızına ulaşmaktadır. 500°C'in altında belirgin olarak izlenen bu çıkış, geniş bir sıcaklık aralığını kapsayacak şekilde gerçekleşmektedir (Şekil 6.23.d). Şekil 6.23.e'den de görüldüğü üzere biyokütle bünyesindeki nem 100°C civarında ayrılmış, kimyasal tepkimelere bağlı olarak oluşan su ise 340,3°C'da maksimum değerine ulaşmıştır. Su çıkışı 550°C'a değin devam etmiştir. Kütle spektrometresi sonuçları doğrultusunda en belirgin kükürtlü bileşiklerin, H₂S ve COS olduğu gözlenmektedir. H₂S çıkışı, 200°C civarında başlamakta, 450°C'a kadar devam etmektedir. Bu çıkışın en yüksek seviyede gözlendiği sıcaklık değeri 326,2°C'dir (Şekil 6.23.f). COS çıkışı, 250-375°C aralığında dar ve belirgin bir pik (maksimum 333,6°C) şeklinde açığa çıkmıştır (Şekil 6.23.g). SO₂ çıkışı ise saptanmamıştır (Şekil 6.23.h)



Şekil 6.23 Kızılçam talaşına ilişkin 20K/dak ısıtma hızında hava atmosferindeki MS sonuçları

6.2.4.3 Kızılçam Talaşının %80 Argon+%20 Su Buharı Atmosferinde Gazlaştırılması

Kızılçam talaşının argon+su buharı ortamında gazlaştırılması sonucu elde edilen TG-DTG eğrileri Şekil 6.24'te gösterilmiştir. Bu eğriler incelendiğinde, çoğunlukla organik matrise bağlı ağırlık kayıplarının 200-925°C arasında gerçekleştiği gözlenmektedir. Bu sıcaklık aralığında, biyotatik madde bileşenleri bozunmakta/tepkimeye girmektedir. TG-DTG eğrileri gazlaştırmanın iki safhada gerçekleştiğini göstermektedir. İlk safha, birincil ve ikincil piroliz tepkimelerinin gerçekleştiği düşük sıcaklık adımı, ikinci safha ise gazlaştırma tepkimelerinin meydana geldiği yüksek sıcaklık adımıdır. 200-750°C aralığını kapsayan düşük sıcaklık adımında, hemiselüloz ve selülozun ısıl bozunmasının yanında ligninde de düşük oranlarda seyreden bir bozunma söz konusudur. Bu bileşenlerin bozunma sıcaklıklarına bakıldığında, hemiselülozun 200-355°C, selülozun 305-400°C, ligninin ise 200-750°C aralığında bozunduğu söylenebilir [87].



Şekil 6.24 Kızılçam talaşının %80 argon+ %20 su buharı atmosferinde gazlaştırılması sonucu elde edilen TG-DTG eğrileri

750-925°C aralığını kapsayan yüksek adımında ise uçucuların biyotatik madde bünyesinden ayrılmasıyla geriye kalan karbonca zengin kalıntının, buhar ile tepkimesine bağlanabilecek ağırlık kayıpları oluşmaktadır. DTG eğrisine bakıldığında, düşük sıcaklıkta oldukça belirgin bir pikin olduğu, yüksek sıcaklıkta ise bu pikin aksine

oldukça küçük bir pikin açığa çıktığı gözlenmektedir. Bu piklerin oluşum sıcaklıkları sırasıyla, 354°C ve 889°C'dir. TG eğrisinde oluşan ağırlık kayıpları incelendiğinde, düşük sıcaklık bölgesinde (200-750°C) hemiselüloz, selüloz ve ligninin bozunmasına/tepkimesine bağlı olarak meydana gelen kayıp %80,39, gazlaştırma tepkimelerine bağlı yüksek sıcaklık bölgesi ağırlık kaybı ise %16,93'dir. TG eğrisi boyunca oluşan toplam kayıp %97,32'dir.

Kızılçam talaşı 20K/dak ısıtma hızındaki MS sonuçları

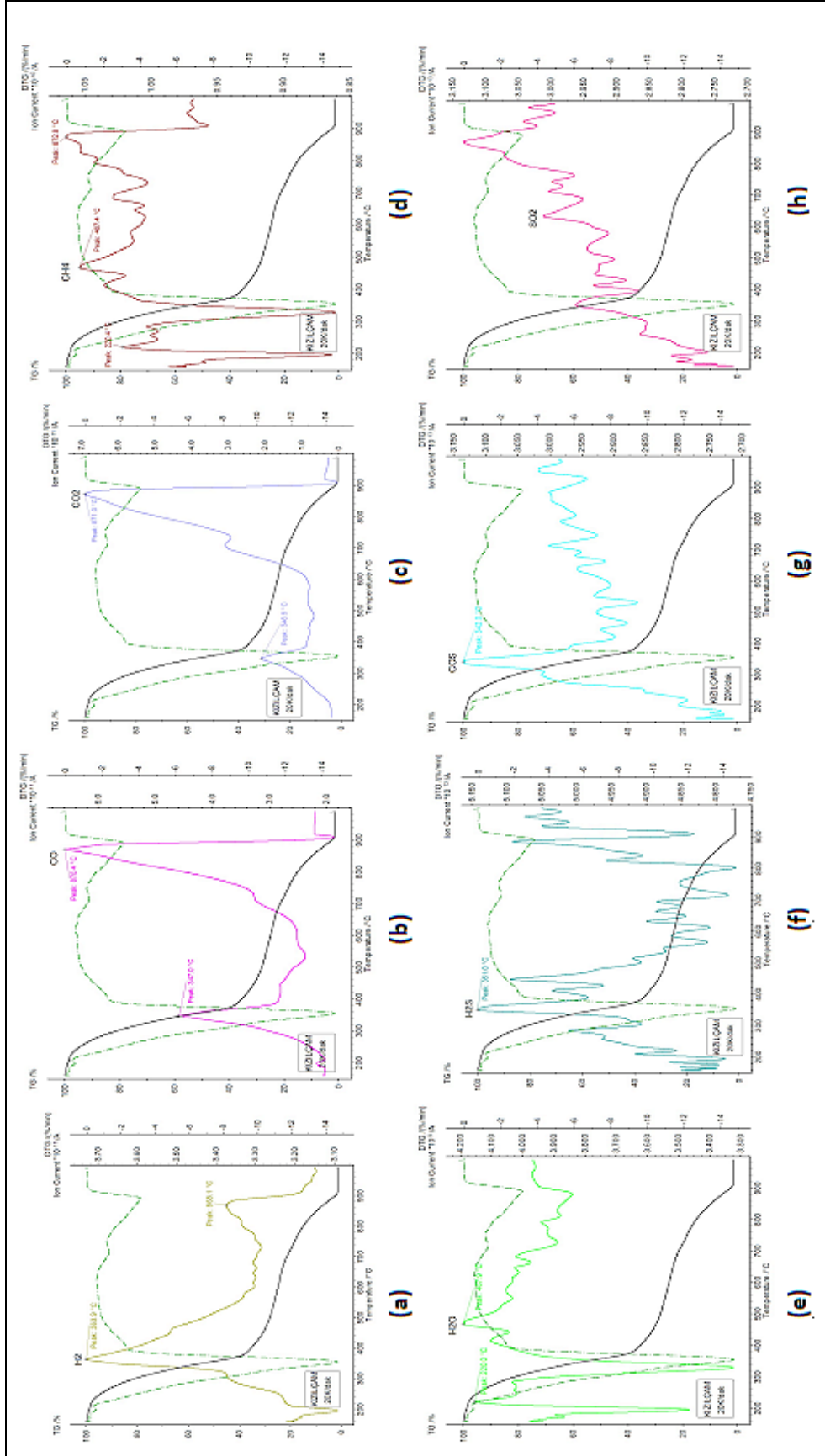
Kızılçam talaşının argon+su buharı atmosferinde gazlaştırılmasına bağlı olarak oluşan H₂ çıkışı 200°C civarında başlamakta, düşük (200-750°C) sıcaklık adımında oldukça büyük bir pik, yüksek sıcaklık adımında (750-925°C) ise aksine küçük bir pik şeklinde açığa çıkmaktadır. Bu piklerin oluşum sıcaklıkları sırasıyla, 363,9°C ve 868,1°C'dir. Bu çıkış 900°C'a değin sürmektedir (Şekil 6.25.a).

CO çıkışı 225°C civarında başlamış, hem düşük hem de yüksek sıcaklık adımında oluşmuştur. İlk pik 347°C'da, ikinci pik ise 870,4°C'da meydana gelmiştir. 700°C üzerinde daha belirgin olarak izlenen bu çıkış 900°C civarında sonlanmıştır (Şekil 6.25.b).

CO₂ oluşumu da CO'ya benzer şekilde 200°C civarında başlamış, 900°C'a kadar sürmüştür. Bu oluşum iki sıcaklık değerinde maksimum çıkış hızına ulaşmıştır. Düşük sıcaklık adımına dahil edilebilecek ilk sıcaklık değeri 346,6°C, yüksek sıcaklık adımındaki ikinci sıcaklık değeri ise 871°C'dır (Şekil 6.25.d).

Su çıkışı iki ayrı pik vermiştir. Bu piklerin oluşum sıcaklıkları sırasıyla 220°C ve 467,9°C'dır (Şekil 6.25.e).

Kükürt içeren bileşiklere bakıldığında en belirgin olanın COS olduğu gözlenmiştir. COS çıkışı 225°C'dan başlamak üzere, 400°C'a kadar sürmüştür. Bu çıkışın maksimum seviyeye ulaştığı sıcaklık değeri 342°C'dır (Şekil 6.25.g). H₂S çıkışı da düşük sıcaklık adımında düşük seviyelerde gözlenmiştir (Şekil 6.25.f). SO₂ çıkışı ise saptanmamıştır (Şekil 6.25.h).



Şekil 6.25 Kızılcık talasına ilişkin 20K/dak ısıtma hızında 80 argon+20 su buharı atmosferindeki MS sonuçları

6.3 Biyoatıkların Karşılaştırmalı Gazlaştırma Genel Değerlendirmesi

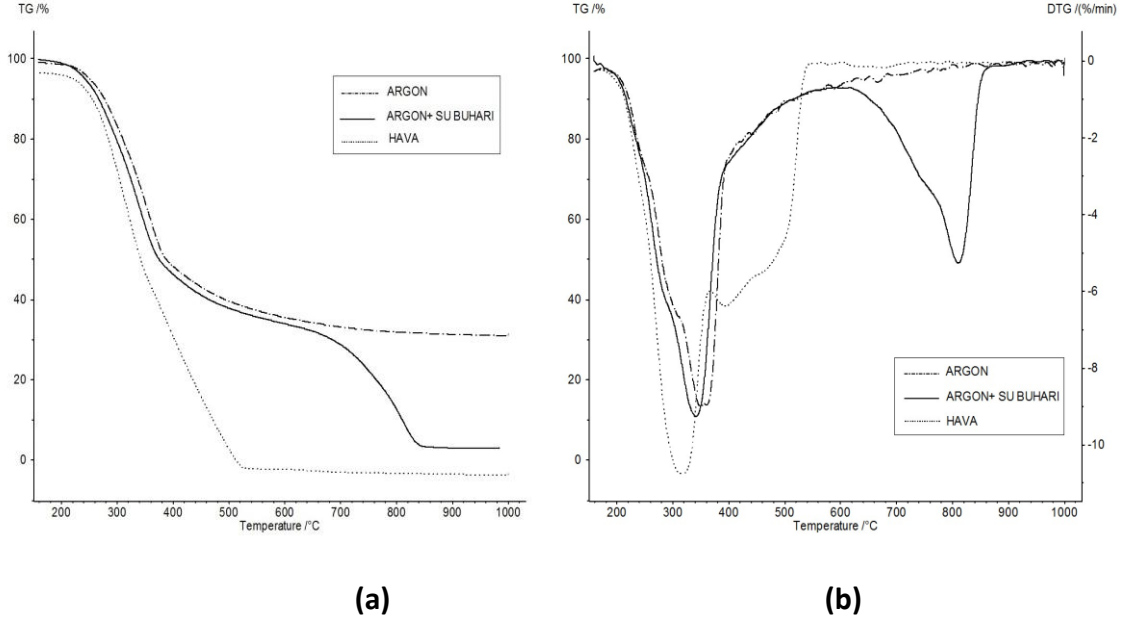
6.3.1 Örnekler Bazında Değerlendirme

Bu bölümde farklı gaz atmosferleri kullanılarak TG-MS analizleri gerçekleştirilmiş dört biyoatık madde örneğinin (fındık kabuğu, pirina, ceviz kabuğu ve kızılçam talaşı) uygulanan gaz atmosferleri bazında değerlendirilmesi ayrı ayrı yapılacaktır. Kullanılan atmosferlerin ağırlık kayıpları ve ağırlık kayıp hızları üzerindeki etkileri, tepkimelerin başlama ve sonlanma sıcaklıkları, gazlaştırma sonucu düşük ve yüksek sıcaklık adımımda meydana gelen ürünler ve oluşum sıcaklık aralıkları kapsamlı olarak değerlendirilecektir. Amaç örnekler bazında istenen ve istenmeyen gaz ürünlere bağlı olarak gazlaştırma atmosferlerinin etkilerini ve uygun proses koşullarını belirlemektir.

6.3.1.1 Fındık Kabuğu

Biyokütle örneklerinden fındık kabuğunun farklı gaz atmosferlerinde gazlaştırılması sonucu elde edilen TG-DTG eğrileri Şekil 6.26.a ve 6.26.b'de gösterildiği gibidir. Bu eğrilerden de görüldüğü gibi kullanılan atmosferin inert, oksidatif yada buharlı olması TG-DTG sonuçlarını etkilemektedir. Bunun nedeni ortam atmosferine bağlı olarak tepkimelerin değişmesidir. Bu değişim özellikle buhar atmosferinin yer aldığı termal analiz sonuçlarında gözlenmiştir. TG-DTG eğrilerinin ilk kısmında uçucuların uzaklaşmasıyla ağırlık kaybı oluşurken, ikinci kısımda ise karbonca zengin kütle (çar) ile oksidatif ve/veya buhar atmosferlerinin tepkimesine dayalı kayıplar gözlenmektedir [90]. Argon atmosferinde ise ortamda reaktif gaz bulunmamasına bağlı olarak yalnızca bozunma/parçalanma tepkimeleri gerçekleşmektedir.

Düşük sıcaklık adımımda oluşan DTG pikleri incelendiğinde; tüm atmosferlerde oldukça belirgin piklerin açığa çıktığı göze çarpmaktadır. Bu pikler yüksek sıcaklık adımımda gözlenen piklere oranla, dar bir sıcaklık aralığında meydana gelmiştir. Bu adımda uçucu madde içeriği bakımından zengin biyokütle örneğinde ağırlık kaybının yüksek oranlarda gerçekleştiği söylenebilir.



Şekil 6.26 Fındık kabuğunun farklı gaz atmosferlerinde elde edilen TG (a) ve DTG (b) eğrileri

Argon ve argon+ su buharı atmosferi altında elde edilen düşük sıcaklık pikleri birbirine oldukça benzer olarak oluşmuş, havada oluşan pikte ise belirgin bir farklılık gözlemiştir. Yüksek sıcaklık adımına gelindiğinde, buhar bazlı atmosferde belirgin DTG piki gözlenmiş, havada yayvan bir pik omzu saptanmış, argonda ise bu aşamada pike rastlanmamıştır.

Fındık kabuğunda farklı gazlaştırma atmosferlerinin kullanılması, tepkimelerin oluştuğu sıcaklık değerlerini de değiştirmiştir. Bunun sebebi, ortamda yer alan oksijen ve buharın biyotik madde bileşenlerinin tepkimelerine katılmasıdır. TG-DTG eğrileri ve MS çıkışları göz önüne alınarak belirlenen tepkime sıcaklık aralıkları, argon için 200-800°C, hava için 200-550°C, argon+su buharı için ise 200-850°C'dir. Bu sonuçlardan da görüldüğü üzere, oksijen nispeten düşük sıcaklıklarda (>400°C), buhar ise yüksek sıcaklıklarda (>650°C) etkindir.

Fındık kabuğunda farklı atmosferlerde gerçekleşen ağırlık kayıpları Çizelge 6.1'de görüldüğü gibi düşük ve yüksek sıcaklık adımı ayrımı yapılmaksızın toplam kayıp olarak incelenmiştir. Bunun sebebi argon+su buharı ile gazlaştırmada ikincil piroliz tepkimelerinin de düşük sıcaklık adımına dahil edilmiş olmasıdır. Ağırlık kayıplarına bakıldığında en düşük oranda kaybın (%66,71) argon atmosferi altında olduğu

görülmektedir. Hava atmosferi altında gerçekleştirilen yanmada tam tersine yüksek oranda kayıp (%98,16) meydana gelmiştir. Buhar bazlı atmosferde ise kayıp %95,54 olarak saptanmıştır. Bu sonuçlardan da görüldüğü üzere, ortamda O₂ bulunması ağırlık kaybını artırıcı bir etki yaratmıştır. Buharda da benzer bir etki görülmüş, ancak inert bir gaz olan argonda bu sonuca ulaşamamıştır.

Çizelge 6.1 Fındık kabuğunda atmosferler bazında oluşan toplam ağırlık kayıpları

Atmosfer	Toplam ağırlık kaybı (%)
Argon	66,71
Hava	98,16
Argon+ su buharı	95,54

Fındık kabuğunun MS çıkışları atmosferler bazında incelenecek olursa:

H₂ çıkışı: H₂ oluşumu atmosferler bazında farklılık göstermiştir. Argon ve havada tek pik halinde, buhar bazlı atmosferde ise yoğun olarak iki pik halinde gözlenmiştir. Bu çıkışta gözlenen diğer bir fark da, havada diğer atmosferlere oranla daha dar sıcaklık aralığında oluşmasıdır. Bunun sebebi, oluşan H₂'nin ortamda yer alan oksijenle tepkimeye girerek H₂O'ya dönüşmesidir [63].

Bu oluşum argon ve havada biyokütle bileşenlerinin bozunmasına dayandırılabilir [63]. Argon+su buharında ise düşük sıcaklıkta yine bu bozunmaya, yüksek sıcaklıkta ise gazlaştırma tepkimesine (C+H₂O→CO+H₂) dayandırılabilir.

CO çıkışı: Gazlaştırma atmosferlerinde CO çıkışı farklı bir oluşum profili izlemiştir. Argonda ilki büyük ve belirgin, diğeri oldukça küçük iki pik halinde açığa çıkmıştır. Argon+su buharı ortamında ise argonun aksine düşük sıcaklık adımında (200-650°C), yüksek sıcaklık adımındakine (650-850°C) oranla daha düşük seviyelerde gerçekleşen bir çıkış gözlenmiştir. Hava atmosferinde CO çıkışı ise geniş bir sıcaklık aralığı boyunca oluşan tek pikten meydana gelmiştir.

Fındık kabuğunun gazlaştırılması ile oluşan CO çıkışı; nispeten düşük sıcaklıklarda (<600°C) selüloz, hemiselüloz ve ligninin organik matrisinin bozunmasıyla, karbon içeren çeşitli moleküllerin ortamdaki oksijenle tepkimesiyle, daha yüksek sıcaklıklarda

ise Bouduard tepkimesiyle ($C+CO_2 \rightarrow 2CO$) açıklanabilir [91]. Buhar içeren atmosferde ise buharın çar ile tepkimesine bağlı olarak yüksek sıcaklıkta ($>650^\circ C$) da gözlenir.

CO₂ çıkışı: Bu oluşum hava ile gazlaştırmada oldukça geniş bir sıcaklık aralığında hızı sürekli artarak çıkmaya devam etmiştir. Argon atmosferinde ise daha dar sıcaklık aralığında tek pik halinde gözlenmiştir. Argon+su buharı atmosferinde de bu atmosferlerin aksine iki ayrı pik halinde meydana gelmiş, yüksek sıcaklık adımında, düşük sıcaklık adımına oranla daha yoğun izlenmiştir.

Tüm atmosferlerde düşük sıcaklıkta ($<600^\circ C$) CO_2 oluşumu, selüloz ve hemiselülozun içerdiği karboksil gruplarının bozunmasıyla, daha yüksek sıcaklıklarda CO_2 çıkışı ($>600^\circ C$) karbon içeren çeşitli moleküllerin ortamdaki oksijenle tepkimesiyle, organik kalıntıların bozunması ve karbonatların ayrışmasıyla ilişkilendirilebilir [91]. Buhar atmosferinde diğer atmosferlerden farklı olarak $650-850^\circ C$ arasında gözlemlenen çıkış ise çar ile buharın tepkimesinden kaynaklanmaktadır.

CH₄ çıkışı: Bu çıkış atmosferlere göre değişiklik göstermiştir. Hava atmosferi ile gazlaştırmada tek pik, argonda ilki büyük diğeri oldukça küçük iki pik, argon+su buharı ile gazlaştırmada ise hem düşük hem de yüksek sıcaklık bölgesini kapsayan iki ayrı pik halinde oluşmuştur. CH_4 oluşumu ligninin metoksil gruplarının ayrışmasından kaynaklanmaktadır. Gazlaştırma ortamında karbonun farklı gruplarla tepkimesinden de CH_4 oluşabilir [63].

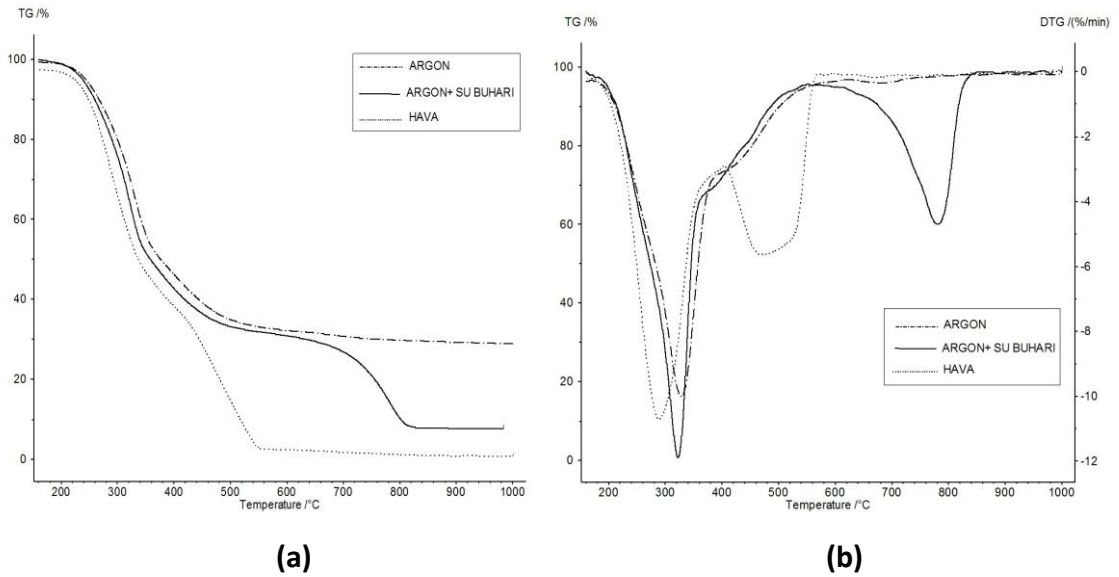
H₂S çıkışı: Gazlaştırma atmosferlerin tümünde düşük sıcaklık H_2S çıkışı gözlenmiştir. Ancak bu çıkış, buhar içeren atmosferde, diğerlerine nazaran düşük seviyelerde açığa çıkmıştır. Bu çıkışın organik kükürt bazlı olduğu söylenebilir.

COS çıkışı: Bu çıkış tüm atmosferlerde düşük sıcaklık adımında, dar ve belirgin bir pik halinde gözlenmiştir. Bu oluşumunda inorganik matristen ziyade organik matrise bağlı olarak açığa çıktığı düşünülmektedir.

SO₂ çıkışı: Ortamda oksijen bulunmamasına karşın bu çıkış, yalnızca argon atmosferi altında elde edilmiştir.

6.3.1.2 Pirina

Biyokütle örneklerinden pirinanın farklı gaz atmosferlerinde gazlaştırılması ile elde edilen TG ve DTG eğrileri Şekil 6.27.a ve 6.27.b’de gösterilmiştir. Fındık kabuğuna benzer şekilde, gazlaştırma atmosferlerinin değişmesine bağlı olarak TG ve DTG eğrilerinde farklılıklar gözlenmiştir. Ağırlık kayıp hızlarını belirten DTG eğrileri incelendiğinde, düşük sıcaklıkta tüm atmosferlerde biyoatık madde bileşenlerinin bozunmasına bağlı oldukça belirgin bir pikin oluştuğu saptanmıştır. Yüksek sıcaklıkta, argon+buhar ortamında gazlaştırma tepkimelerine bağlı olarak, ilkin oranla küçük ancak belirgin bir DTG piki, havada oksidasyon tepkimeleri sonucu oluşan yayvan bir pik gözlenmiştir. Argonda ise bu aşamada pik oluşumu saptanmamıştır.



Şekil 6.27 Pirinanın farklı gaz atmosferlerinde elde edilen TG (a) ve DTG (b) eğrileri

Pirinada TG-DTG eğrileri ve MS çıkışları göz önünde bulundurularak tepkime sıcaklık aralıkları belirlenmiştir. Buna göre tüm gazlaştırma atmosferlerinde tepkimeler 200°C’den itibaren başlamış, farklı sıcaklık değerlerinde son bulmuştur. Havadaki oksidasyon tepkimeleri oldukça hızlı gerçekleşmiş, 580°C’da sonlanmıştır. Argon ve argon+su buharında ise tepkimelerin tamamlanma sıcaklıkları sırasıyla, 750°C ve 850°C olarak tespit edilmiştir.

Pirinada farklı atmosferler kullanılmasına bağlı olarak meydana gelen toplam ağırlık kayıpları Çizelge 6.2’de gösterildiği gibidir. Buna göre, en yüksek kayıp %94,4 ile hava atmosferinde saptanmıştır. Bunu takiben buhar içeren atmosferde %91,12’lik bir kayıp gerçekleşmiştir. Argon ile gerçekleştirilen çalışmada ise kayıp düşük seviyede oluşmuş, %68,66 olarak belirlenmiştir. Bunun sebebi daha önce de belirtildiği gibi ortamda reaktif gaz bulunmaması ve yalnızca bozunmaya bağlı kayıpların gözlenmesidir.

Çizelge 6.2 Pirinada atmosferler bazında oluşan toplam ağırlık kayıpları

Atmosfer	Toplam ağırlık kaybı (%)
Argon	68,66
Hava	94,4
Argon+ su buharı	91,12

Pirinanın MS çıkışları atmosferler bazında incelenecek olursa:

H₂ çıkışı: H₂ oluşumu her üç atmosferde de farklı olarak gözlenmiştir. Argonda biyokütle bileşenlerinin bozunması sonucu birbirini izleyen iki pik halinde açığa çıkmıştır. Argon+su buharında, düşük sıcaklıkta argondaki çıkışa benzer olarak birbiri ardına gelen iki pik, yüksek sıcaklıkta ise bir başka pikten meydana gelmiştir. Argon+su buharında, argondan farklı olarak gözlenen bu yüksek sıcaklık çıkışı (>650°C) buhar etkisiyle oluşan gazlaştırma tepkimesinin sonucudur. Havada ise bu atmosferlere oranla daha dar bir sıcaklık aralığında tek pik olarak gözlenmiştir. Bunun sebebi, yüksek sıcaklıkta (>500°C) oluşan H₂’nin atmosferde bulunan oksijenle tepkimeye girerek H₂O’ya dönüşmesidir [63].

CO çıkışı: Bu çıkış tüm atmosferlerde farklı olarak gözlenmiştir. Argonda ilk olarak dar ve belirgin bir pik, ardından bir pik omzu, yüksek sıcaklıkta da bir başka küçük pik gözlenmiştir. Havada hem düşük hem de yüksek sıcaklık adımıyla belirgin ve oluşum bakımından birbirine oldukça benzeyen iki ayrı pikten oluşmuştur. Argon+su buharı ortamında ise argonun aksine düşük sıcaklıkta, yüksek sıcaklıktakine oranla daha düşük seviyelerde gerçekleşen bir çıkış saptanmıştır [91].

CO₂ çıkışı: Bu oluşum argon atmosferi altında dar bir sıcaklık aralığını kapsayacak şekilde, tek pik halinde izlenmiştir. Havada iki ayrı sıcaklıkta maksimuma ulaşmış,

oksidasyon tepkimelerinin oluştuğu yüksek sıcaklık adımımda daha yoğun olarak açığa çıkmıştır. Argon+ su buharı atmosferinde ise, dűřuk sıcaklıkta bozunma tepkimelerine bağlı olarak dűřuk seviyelerde oluşmuş, yüksek sıcaklıkta da gazlaştırma tepkimelerine dayalı olarak daha yoğun olarak meydana gelmiştir.

CH₄ ıkıřı: Bu ıkıř tűm atmosferlerde iki pik halinde gűzlenmiř, ancak yüksek sıcaklık piklerinde farklılık saptanmıřtır. Havada ikinci pik oldukça kűuk, argon ve argon+su buharında ise nispeten bűyűktűr.

H₂S ıkıřı: Gazlařtırma atmosferlerin tűműnde gűzlenen H₂S ıkıřı, argon ve havada buhar içeren atmosfere oranla daha belirgin olarak meydana gelmiřtir.

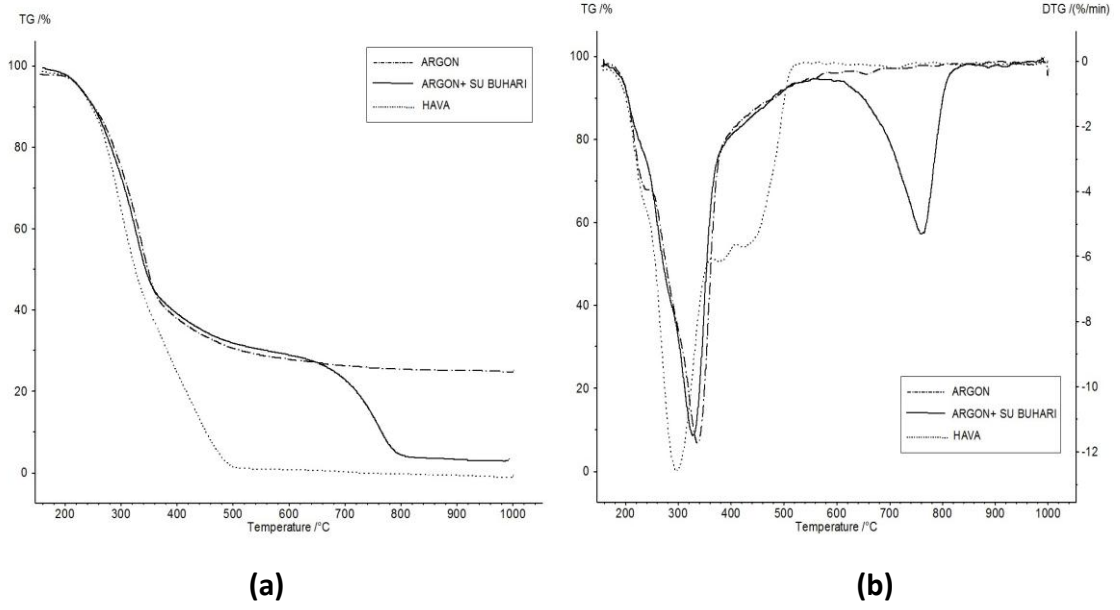
COS ıkıřı: Bu ıkıř her ű atmosferde de dűřuk sıcaklık adımımda, dar ve belirgin bir pik halinde gűzlenmiřtir.

SO₂ ıkışı: Ortamda oksijen bulunmamasına karşın bu çıkış, yalnızca Argon atmosferi altında elde edilmiştir.

6.3.1.3 Ceviz Kabuğu

Biyokűtle örneklerinden ceviz kabuğuunun farklı gaz atmosferlerinde gazlaştırılması ile elde edilen TG ve DTG eğrileri şekil 6.28.a ve 6.28.b'de verilmiştir. Gazlaştırma ortamının değişmesine paralel olarak TG ve DTG eğrilerinde farklılıklar tespit edilmiştir. Dűřuk sıcaklıkta, her ű atmosferde de belirgin DTG piki oluşmuş, yüksek sıcaklıkta ise farklı oluşumlar tespit edilmiştir. Argonda oldukça yavaş devam eden bozunmalara bağlı olarak pik oluşumu saptanmamıştır. Hava atmosferinde oksijenin tepkimelere katılmasıyla bir pik omzu, argon+ su buharında ise buharın katıldığı gazlaştırma tepkimelerinin sonucu olarak, ilkine oranla kűuk ancak belirgin bir pik daha belirlenmiştir.

Ceviz kabuđuunun TG-DTG eđrileri ve MS ıkıřları incelenerek tepkime sıcaklık aralıkları belirlenmiřtir. Buna gűre kimyasal tepkimeler argonda 200-750°C, havada 200-520°C, argon+su buharında ise 200-820°C aralıđında oluřmaktadır. Bu sonuçlardan da gűrűldűđu űzere ortama buhar eklenmesi tepkimelerin yüksek sıcaklıklara ötelenmesini sađlamıřtır.



Şekil 6.28 Ceviz kabuğunun farklı gaz atmosferlerinde elde edilen TG (a) ve DTG (b) eğrileri

Ceviz kabuğunun argon, hava ve argon+ su buharı atmosferleri altında termogravimetrik analizi sonucu elde edilen toplam ağırlık kayıpları Çizelge 6.3'te verilmiştir. Bu sonuçlar en yüksek kaybın hava atmosferinde (%96,55), en düşük kaybın ise argon atmosferinde (%71,59) gerçekleştiğini işaret etmektedir. Buna sebep olarak, havada bulunan oksijenin oksidasyon tepkimelerine katılması gösterilebilir. Buhar bazlı atmosferde de kayıplar yüksek oranda oluşmuş, %94,08 olarak saptanmıştır.

Çizelge 6.3 Ceviz kabuğunda atmosferler bazında oluşan toplam ağırlık kayıpları

Atmosfer	Toplam ağırlık kaybı (%)
Argon	71,59
Hava	96,55
Argon+ su buharı	94,08

Ceviz kabuğunun MS çıkışları atmosferler bazında incelenecek olursa:

H₂ çıkışı: Argon ve havada gözlenen H₂ çıkışı birbirine oldukça benzer olarak oluşmuş, yalnızca düşük sıcaklık adımında maksimum çıkış hızına ulaşmıştır. Argon+su buharında ise bu atmosferlerin aksine biri düşük sıcaklıkta, diğeri yüksek sıcaklıkta olmak üzere iki

sıcaklıkta maksimuma erişmiştir. Bu ise daha önce belirtildiği gibi buharın katıldığı gazlaştırma tepkimelerinin sonucudur.

CO çıkışı: CO oluşumu argon ve argon+su buharı atmosferinde iki pik halinde açığa çıkmıştır. Argonda düşük sıcaklıkta yoğunlaşan bu çıkış, argon+buhar atmosferinde ise tam tersine yüksek sıcaklıkta daha yüksek emisyon değerine ulaşmıştır. Havada bu atmosferlerden farklı olarak, geniş bir sıcaklık aralığında hızı sürekli artarak oluşmuş, tek pik vermiştir.

CO₂ çıkışı: Bu oluşum argon atmosferinde diğer atmosferlere kıyasla daha dar bir sıcaklık aralığını kapsayacak şekilde, havada ise geniş bir aralıkta tek pik halinde meydana gelmiştir. Argon+ su buharı atmosferinde ise, düşük sıcaklıkta bozunma tepkimelerine bağlı olarak düşük seviyelerde oluşmuş, yüksek sıcaklıkta da gazlaştırma tepkimelerine bağlı olarak daha yoğun olarak meydana gelmiştir.

CH₄ çıkışı: Bu çıkışın yoğun olarak gözleendiği atmosfer argon+su buharı atmosferidir. CH₄ çıkışı bu ortamda, diğerlerinden farklı olarak iki pik halinde gözlenmiştir. Havada tek pik halinde oluşan CH₄ çıkışı, argonda bir pik, bir de bu piki takiben oluşan pik omzundan meydana gelmiştir.

H₂S çıkışı: Argonda rastlanmayan bu çıkış, havada ve argon+su buharı atmosferleri ile gazlaştırmada düşük sıcaklıkta gözlenmiştir. Bu oluşumda gözlenen fark, havada çıkışın daha belirgin oluşu ve yüksek sinyal vermesidir.

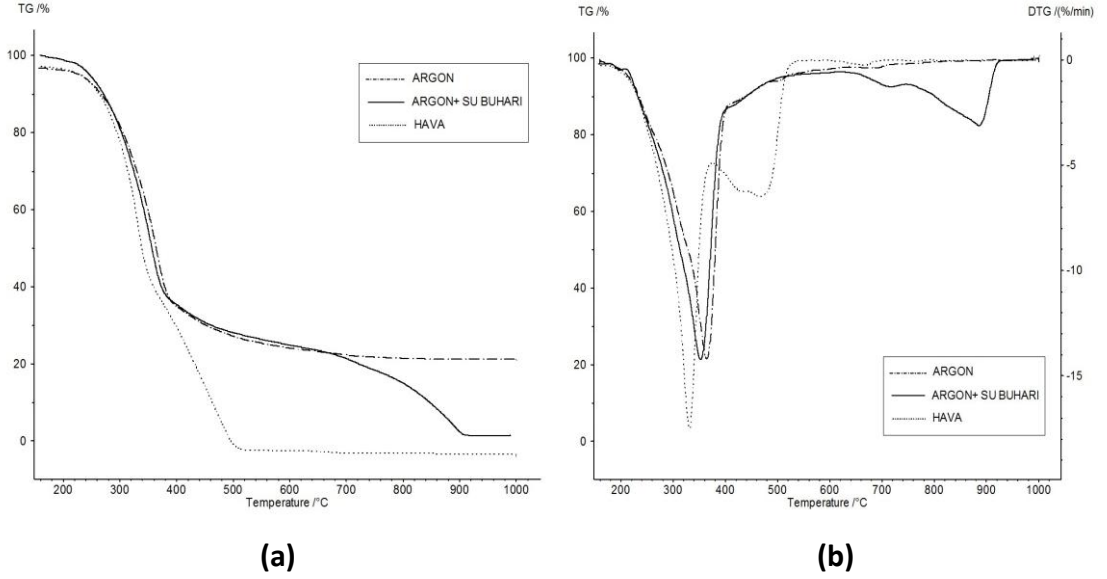
COS çıkışı: Bu çıkış her üç atmosferde de düşük sıcaklık adımıında, dar ve belirgin bir pik halinde açığa çıkmıştır.

SO₂ çıkışı: Bu çıkışın gözleendiği tek atmosfer hava atmosferi, olup düşük sıcaklıkta düşük seviyelerde oluşan bir çıkış tespit edilmiştir.

6.3.1.4 Kızılçam Talaşı

Kızılçam talaşı örneğinin farklı gaz atmosferlerinde gazlaştırılması ile elde edilen TG ve DTG eğrileri Şekil 6.29.a ve 6.29.b'de verildiği gibidir. TG ve DTG eğrilerinden de görüldüğü gibi, atmosferin değişmesi, diğer biyoatık maddelere benzer şekilde ağırlık kayıplarını ve ağırlık kayıp hızlarını büyük ölçüde etkilemektedir.

Argonda bozunma tepkimelerinin sonucu olarak bir DTG piki meydana gelmekte, sonrasında kayıplar yavaşlayarak sürmektedir. Havada gerçekleşen bozunma ve/veya oksidasyon tepkimelerine bağlı olarak ilki belirgin, diğeri yayvan iki pik gözlenmektedir. Argon+su buharı ile gazlaştırmada ise bozunma ve/veya gazlaştırma tepkimelerine (çar ile buhar arasında) dayanan ilki belirgin olan bir düşük sıcaklık piki, diğeri nispeten küçük bir yüksek sıcaklık piki oluşmaktadır.



Şekil 6.29 Kızılçam talaşının farklı gaz atmosferlerinde elde edilen TG (a) ve DTG (b) eğrileri

TG-DTG eğrileri ve MS çıkışlarına bakılarak kimyasal tepkimelerin oluşum sıcaklık aralıkları saptanacak olursa, argonda 200-900°C, havada 200-550°C, argon+su buharında ise 200-925°C aralığını kapsayan bozunmaların/tepkimelerin gerçekleştiği söylenebilir.

TG eğrisinde meydana gelen toplam ağırlık kayıpları incelendiğinde (Çizelge 6.4), argon, hava ve argon+ su buharı atmosferleri altında sırasıyla; %74,98, %98,78 ve %97,32'lik kayıpların oluştuğu gözlenmektedir. Bu sonuçlardan da görüldüğü gibi, ortamda reaktif gaz bulunması (O_2 ve buhar) kayıpları arttırmaktadır. İnert atmosferde ise aksine düşük oranda seyreden kayıplar meydana gelmekte, büyük oranda bir kısım tepkimeye girmeden artmaktadır.

Çizelge 6.4 Kızılçam talaşında atmosferler bazında oluşan toplam ağırlık kayıpları

Atmosfer	Toplam ağırlık kaybı (%)
Argon	74,98
Hava	98,78
Argon+ su buharı	97,32

Kızılçam talaşı örneğinin MS çıkışları atmosferler bazında incelenecek olursa:

H₂ çıkışı: H₂ oluşumu argon ve havada tek pik halinde gözlenmiş, argonda havaya kıyasla daha geniş bir sıcaklık aralığına yayılmış olarak açığa çıkmıştır. Bunun sebebi, diğer biyoatık maddelerde de belirtildiği gibi ortamda yer alan oksijenin H₂ ile tepkimeye girerek H₂O'ya dönüşmesidir. Bu çıkışın yoğun olarak gözlendiği atmosfer, buhar bazlı atmosfer olup, söz konusu atmosferde düşük sıcaklıkta biyoatık bileşenlerinin bozunmasına, yüksek sıcaklıkta da gazlaştırma tepkimelerine bağlı olarak iki ayrı pik gözlenmektedir.

CO çıkışı: Gazlaştırma atmosferlerinde CO çıkışı farklı bir oluşum profili göstermiştir. Argonda düşük sıcaklıkta organik matristen kaynaklandığı düşünülen dar ve belirgin bir pik, yüksek sıcaklıkta ise inorganik matrise bağlı olarak çıktığı düşünülen bir başka küçük pik gözlenmiştir. Havada birbiri ardına gelen iki pikten oluşan CO çıkışı, hızı sürekli artarak çıkmış, belli bir sıcaklıkta keskin bir düşüşle sonlanmıştır. Argon+su buharı ortamında ise argonun aksine, yüksek sıcaklıkta düşük sıcaklıktakine oranla daha yüksek emisyon değerine ulaşan bir çıkış saptanmıştır.

CO₂ çıkışı: Bu oluşum argon atmosferi altında dar bir sıcaklık aralığını kapsayacak şekilde, tek pik halinde izlenmiştir. Havada birbirini izleyen iki pik halinde ve argona oranla geniş bir sıcaklık aralığında açığa çıkmıştır. Argon+ su buharı atmosferinde ise, düşük sıcaklıkta bozunma tepkimelerine bağlı olarak düşük seviyelerde oluşmuş, yüksek sıcaklıkta da gazlaştırma tepkimelerine dayalı olarak daha yoğun olarak meydana gelmiştir.

CH₄ çıkışı: Bu çıkış havada tek pik halinde oluşmakta, diğer atmosferlere nazaran daha düşük sıcaklıkta sona ermektedir. Argonda ilki büyük, diğeri oldukça küçük iki pik

vermektedir. Buhar içeren atmosferde ise oldukça yoğun olarak üç ayrı bölgede gözlenmektedir.

H₂S çıkışı: Bu çıkışın en belirgin gözlendiği atmosfer, havadır. Bu atmosferde düşük sıcaklıkta söz konusu oluşuma rastlanmıştır.

COS çıkışı: Bu çıkış kullanılan atmosferlerin tümünde düşük sıcaklık adımında, dar ve belirgin bir pik halinde açığa çıkmıştır.

SO₂ çıkışı: Bu oluşum hiç bir atmosferde saptanmamıştır.

6.3.2 Biyoatıkların Atmosferler Bazında Değerlendirilmesi

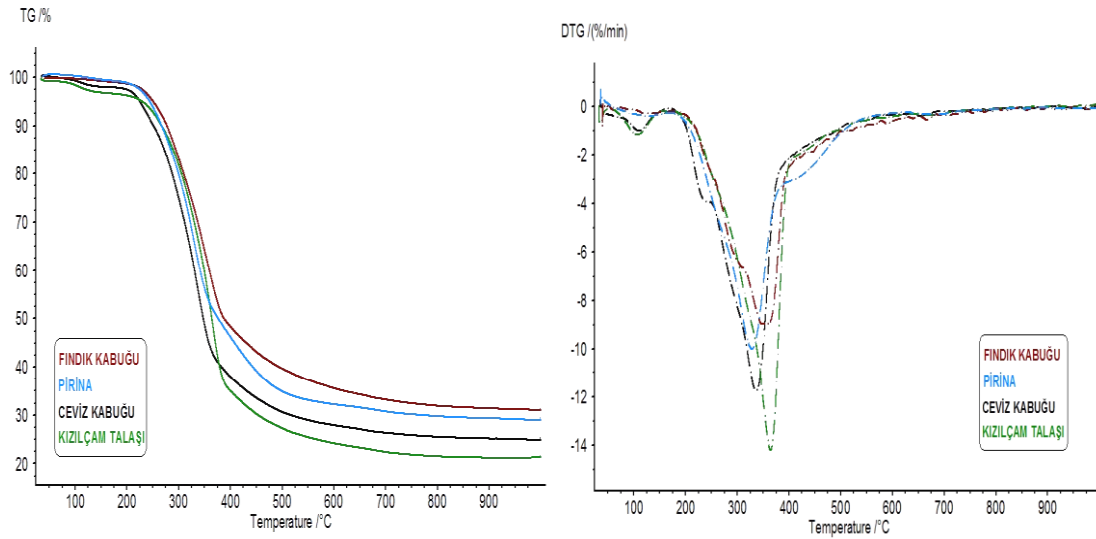
Bu bölümde TG-MS analizleri gerçekleştirilmiş dört biyoatık madde örneğinin (fındık kabuğu, pirina, ceviz kabuğu ve kızılçam talaşı), aynı gaz atmosferi altında gösterdikleri ısı davranışlar ele alınacaktır.

6.3.2.1 Argon Atmosferi Altında Genel Değerlendirme

Biyoatık örneklerinin argon atmosferi altında 20K/dak'da pirolizi sonucu elde edilen TG-DTG eğrileri Şekil 6.30.a ve 6.30.b'de gösterildiği gibidir. Bu eğrilerden de görüldüğü üzere, tüm örneklerde ilk ağırlık kaybı 100°C dolayında, biyoatık madde bünyesindeki nemin ayrılmasına bağlı olarak gerçekleşmektedir. Bu kaybın sonrasında organik matristeki bozunmayı kapsayan kayıplar oluşmakta, düşük sıcaklık adımında belirgin DTG pikleri açığa çıkmaktadır. Bu pikler, hemiselüloz ve selülozun ısı bozunmasına dayandırılabilir [18]. Sıcaklığın yükselmesine paralel olarak kayıplar oldukça yavaşlamakta, belli bir sıcaklıkta sabit hale gelmektedir. Yüksek sıcaklık adımı kayıplarında ise aromatik yapıların parçalanmasının ve çok az da olsa inorganik matris bozunmasının etkisi olabilir.

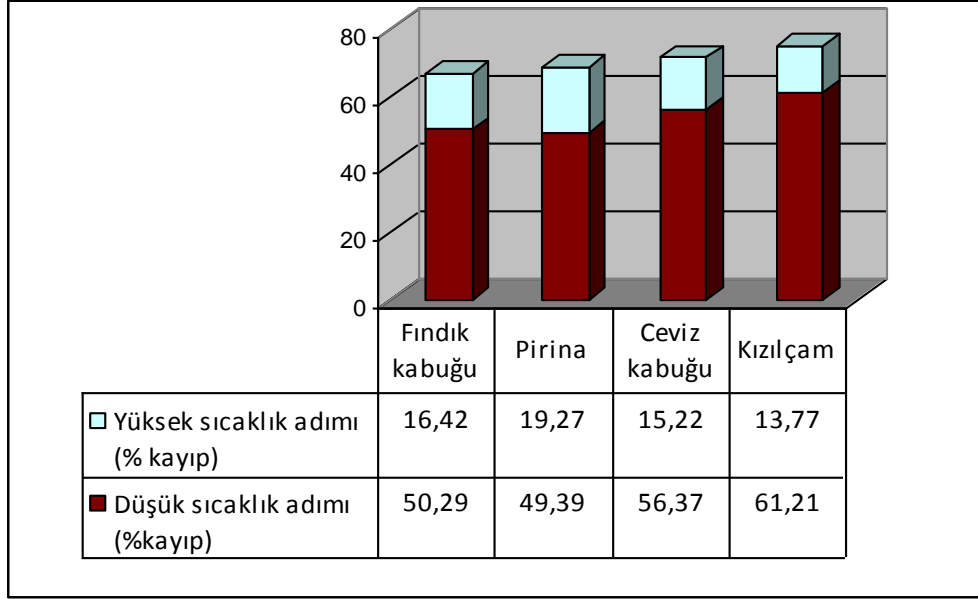
TG, DTG eğrileri ve MS çıkışları göz önünde bulundurularak biyoatık maddelerin tepkime sıcaklık aralıkları incelendiğinde, tümünde tepkimelerin 200°C'dan itibaren başladığı, ancak farklı sıcaklıklarda sona erdiği belirlenmiştir. Pirina ve ceviz kabuğunda 750°C'da sonlanan kimyasal tepkimelerin, fındık kabuğunda 800°C, talaşında ise 900°C'da tamamlandığı saptanmıştır. DTG eğrileri kullanılarak ağırlık kayıp hızlarının maksimum olduğu sıcaklık değerleri incelendiğinde, bu değerlerin biyoatık

örneklerinde farklılık gösterdiği saptanmıştır. Fındık kabuğu, pirina, ceviz kabuğu ve kızılçam talaşı için bu değerlerin sırasıyla; 348°C (9 %/dk); 329,2°C (10,01 %/dk); 336,9°C (11,72 %/dk) ve 366,9°C (14,19 %/dk) olduğu belirlenmiştir.



Şekil 6.30 Biyoatık madde örneklerinin argon atmosferi altındaki TG ve DTG eğrileri

Biyoatık maddelerin kuru ve küllü bazdaki, düşük ve yüksek sıcaklık adımı kayıpları Şekil 6.31’de verilmiştir. Düşük sıcaklık adımı kayıplarına bakıldığında; uçucu madde içeriği bakımından diğer örneklerle nazaran daha zengin olan kızılçam talaşı örneğinin bu aşamada oldukça yüksek bir kayba (%61,21) uğradığı gözlenmektedir. Pirinada ise bu örneğin aksine düşük seviyelerde kayıp oluşmuş, bu oran %49,39 olarak saptanmıştır. Fındık kabuğu ve ceviz kabuğunda meydana gelen ağırlık kayıpları ise sırasıyla; %50,29 ve %56,37’dir. Ağırlık kayıplarının yavaşlayarak devam ettiği yüksek sıcaklık adımına gelindiğinde, düşük sıcaklık adımının tersi bir durum ortaya çıkmıştır. Pirinada, kızılçam talaşı (%13,77) ve diğer biyoatık madde örneklerine oranla daha yüksek miktarda kayıp (%19,27) saptanmıştır. Biyoatık maddelerin pirolizi sonucu tepkimelere katılmadan kalan kısımlar, fındık kabuğu, pirina, ceviz kabuğu ve kızılçam talaşı için sırasıyla; %33,29, %31,34, %28,41 ve %25,02’dir. Karbonca zengin kalıntıyı (çar) temsil eden bu kısmın, sabit karbon içeriği diğer biyoatık maddelere oranla daha yüksek olan (%24,73) fındık kabuğunda fazla olduğu saptanmıştır.



Şekil 6.31 Biyoatık maddelerin argon atmosferi altında pirolizi sonucu oluşan ağırlık kayıpları

Biyoatık maddelerin MS çıkışlarının argon atmosferi altındaki değerlendirilmesi yapıldığında;

H₂ çıkışı: Biyoatık maddelerin pirolizi sonucu oluşan H₂ çıkışı, tüm örneklerde 200°C'dan itibaren başlamış ve düşük sıcaklık adımında yoğunlaşmıştır. Ceviz kabuğu ve kızılçam talaşında birbirine oldukça benzeyen bu çıkış, özellikle pirinada farklılık göstermiştir. Pirinada H₂ çıkışı, diğer örneklerin aksine birbirini izleyen iki pikten meydana gelmiştir. Bu çıkış biyoatık madde bileşenlerinden hemiselüloz ve/veya selülozun ısıl bozunması ile ilişkilendirilebilir [63]. Birincil lignin bozunmasının da bu oluşuma etkisi olabilir.

CO çıkışı: Tüm örneklerde 200°C dolayında başlayıp, yüksek sıcaklıklara değin devam eden bu çıkış, düşük sıcaklıkta dar ve belirgin, yüksek sıcaklıkta ise nispeten küçük iki pik halinde gözlenmektedir. Düşük sıcaklık CO çıkışı hemiselüloz ve/veya selülozun parçalanmasıyla, yüksek sıcaklık çıkışı ise Boudouard tepkimesiyle ($C+CO_2 \rightarrow 2CO$) açıklanabilir.

CO₂ çıkışı: Biyoatık maddelerin tümünde CO₂ çıkışı 200°C civarında başlamış, düşük sıcaklık adımında yoğun olarak izlenmiştir. Kızılçam talaşında diğer örneklerden farklı olarak, 800-900°C arasında da düşük seviyelerde gözlenen CO₂ çıkışı mevcuttur. Bu çıkış

düşük sıcaklık adımında, selüloz ve hemiselülozun içerdiği karboksil gruplarının bozunmasına, daha yüksek sıcaklıklarda (>600°C) ise organik kalıntıların bozunmasına ve karbonatların ayrışmasına dayandırılabilir.

CH₄ çıkışı: Tüm biyoatık madde örneklerinde CH₄ çıkışı 200-700°C arasında gözlenmiştir. Bu çıkışta ilk olarak 200-400°C arasında belirgin bir pik , bu piki takiben yüksek sıcaklıkta ise daha küçük pikler saptanmıştır. Yüksek sıcaklık pikinin en belirgin gözlendiği örnek pirinadır. CH₄ çıkışının maksimum çıkış hızına ulaştığı sıcaklık değerleri örnekler bazında farklılık göstermiştir. Bu oluşum biyoatık madde bileşenlerinden ligninin metoksil gruplarının ayrışmasından kaynaklanmaktadır [91].

H₂O çıkışı: 100°C civarında biyoatık maddelerdeki nem içeriği uzaklaşmıştır. Tepkimelere bağlı oluşan H₂O çıkışı ise 200°C'dan başlamak üzere 400°C'a kadar yoğun olarak devam etmiştir. Bu çıkış biyokütlenin içerdiği OH- gruplarının polikondenzasyonuna bağlı olarak oluşmaktadır [63].

H₂S çıkışı: Organik kükürt içeriği en yüksek biyoatık madde olan pirinada ve fındık kabuğunda H₂S çıkışı gözlenirken, ceviz kabuğu ve kızılçam talaşında bu çıkışa rastlanmamıştır.

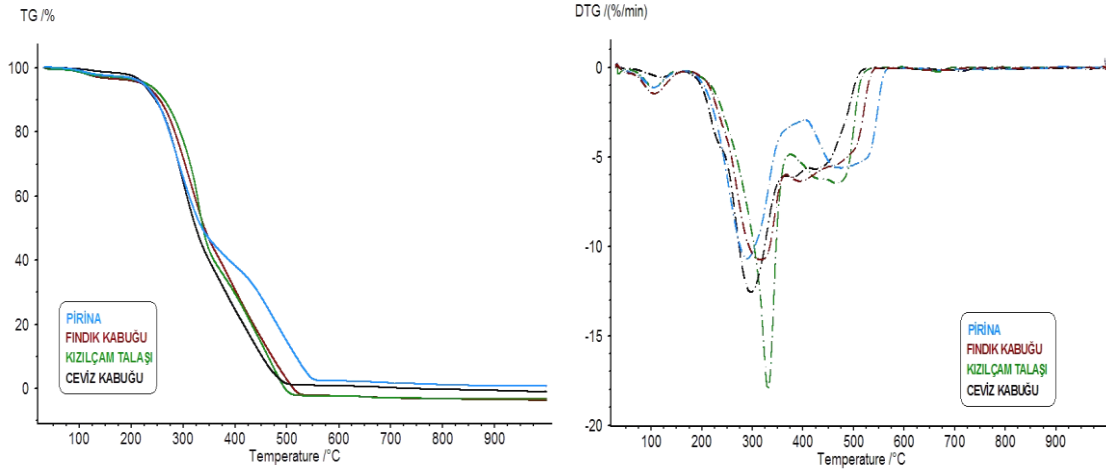
COS çıkışı: Bu çıkış tüm biyoatık örneklerinde gözlenmiş, düşük sıcaklık adımında dar ve belirgin bir pik halinde açığa çıkmıştır. Fındık kabuğu ve pirinada 200°C civarında başlayan COS çıkışı, diğer örneklerde 20-30°C ötelenmiştir.

SO₂ çıkışı: Ceviz kabuğu ve kızılçam talaşı örneklerinde bu çıkış gözlenmemiştir. Fındık kabuğu ve pirinada 200°C'dan başlayan SO₂ çıkışı, pirinada 600°C, fındık kabuğunda ise 700°C'a değin devam etmektedir.

6.3.2.2 Hava Atmosferi Altında Genel Değerlendirme

Biyotik maddelerin hava atmosferi altında 20K/dak'da yakılmaları sonucu elde edilen TG-DTG eğrileri Şekil 6.32.a ve 6.32.b'de verilmiştir. Bu eğriler incelendiğinde, tüm örneklerde nem çıkışının ardından, ilk olarak belirgin bir DTG pikinin gözlendiği, bu piki takiben gittikçe yayvanlaşan bir oluşumun daha ortaya çıktığı saptanmıştır. Yüksek sıcaklıkta gözlenen bu pik özellikle pirinada belirgin olarak açığa çıkmıştır. Biyoatık bileşenleri (hemiselüloz, selüloz ve lignin) söz konusu pikler üzerinde farklı sıcaklık

aralıklarında ayrılmış/tepkimeye girmiştir. TG-DTG eğrilerinin ilk kısmında uçucuların uzaklaşmasıyla ağırlık kaybı oluşurken, ikinci kısımda ise karbonca zengin kütle (çar) ile oksidatif atmosferin tepkimesine dayalı kayıplar gözlenmektedir.



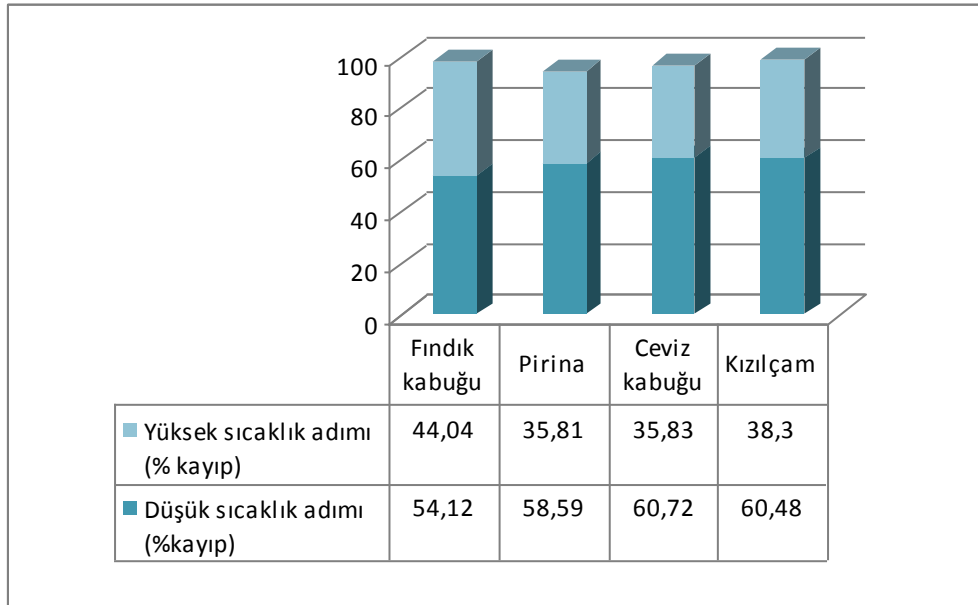
Şekil 6.32 Biyoatık madde örneklerinin hava atmosferi altındaki TG ve DTG eğrileri

TG, DTG eğrileri ve MS çıkışları incelenerek biyoatık madde örneklerinin tepkime sıcaklık aralıkları belirlenebilir. Buna göre tüm örneklerde kimyasal tepkimeler 200°C dolayında başlamış, farklı sıcaklık değerlerinde son bulmuştur. Fındık kabuğu ve kızılçam talaşı örneğinde 550°C'da, ceviz kabuğu ve pirinada ise sırasıyla 520°C ve 580°C'da tamamlanmıştır. DTG eğrileri kullanılarak ağırlık kayıp hızlarının maksimum olduğu sıcaklık değerleri incelendiğinde, bu değerlerin biyoatık maddeler bazında değişiklik gösterdiği belirlenmiştir. Ağırlık kayıp hızı ilk olarak pirinada (288,8°C; 10,70 %/dk), en son ise kızılçam talaşında (330,6°C; 17,97 %/dk) maksimuma ulaşmıştır. Fındık kabuğu ve ceviz kabuğu için bu sıcaklık değerleri sırasıyla 316,3°C (10,75 %/dk) ve 296,9°C (12,57 %/dk)'dır.

Biyoatık maddelerin düşük ve yüksek sıcaklık adımı kayıpları Şekil 6.33'te gösterildiği gibidir. Bu kayıplara bakılarak, tüm örneklerde kayıpların düşük sıcaklık adımında yoğunlaştığı sonucuna varılabilir. Bunun sebebi söz konusu sıcaklık adımında, biyoatık madde yapısını oluşturan bileşenlerin büyük oranda bozunması ve/veya tepkimeye girmesidir.

Düşük sıcaklık adımımda meydana gelen ağırlık kayıpları incelendiğinde, ceviz kabuğu ve kızılçam talaşında diğer örneklere kıyasla yüksek oranda kayıpların oluştuğu (%60,4-60,7) gözlenmektedir.

Bu sonuç, kızılçam talaşı ve ceviz kabuğunun diğer biyoatık madde örneklerine oranla daha yüksek uçucu madde içeriğine sahip olması ile ilişkilendirilebilir. Aynı sıcaklık adımımda pirinada organik matrisin %58,59'u, fındık kabuğunda ise %54,12'si gaz faza geçmiştir. Oksidasyon tepkimelerinin ağırlıklı olarak oluştuğu yüksek sıcaklık adımımda gelindiğinde, en yüksek kaybın fındık kabuğunda (%44,04) gerçekleştiği saptanmıştır. Bu örneği %38,3'lük kayıp ile kızılçam talaşı izlemektedir. Pirina ve ceviz kabuğunda ise bu örneklere göre düşük seviyelerde kalan ancak birbirine oldukça benzer oranda kayıp (%35,8) meydana gelmiştir. TG eğrisi boyunca oluşan toplam gazlaştırma kayıplarına bakıldığında, kızılçam talaşında organik matrisin %98,78'inin, fındık kabuğunda ise %98,16'sının gaz faza geçtiği gözlenmektedir. Pirina ve ceviz kabuğunda kayıplar bu örneklere göre daha düşük oranda gerçekleşmiş, sırasıyla %94,4 ve %96,55 olarak belirlenmiştir.



Şekil 6.33 Biyoatık maddelerin hava atmosferi altında yakılması sonucu oluşan ağırlık kayıpları

Biyoatık maddelerin MS çıkışlarının hava atmosferi altındaki değerlendirilmesi yapıldığında;

H₂ çıkışı: Biyoatık maddelerin gazlaştırılması sonucu oluşan H₂ çıkışı, tüm örneklerde benzer bir oluşum profili çizmiştir. Düşük sıcaklık adımında yoğunlaşan bu çıkış, 200°C dolayında başlamış, tek pik halinde açığa çıkmıştır. Bu piklerin oluşum sıcaklıkları örneklerde farklılık göstermiştir. Fındık kabuğu, pirina, ceviz kabuğu ve kızılçam talaşı için bu sıcaklık değerleri sırasıyla; 326,8°C, 307°C, 319,8°C ve 340,3°C'dir. H₂ çıkışı biyoatık madde bileşenlerinden hemiselüloz ve/veya selülozun ısıl bozunmasına dayandırılabilir [63]. Birincil lignin bozunmasının da bu oluşuma etkisi olabilir.

CO çıkışı: Biyoatık madde örneklerinde CO çıkışı, 200°C'dan itibaren oluşmaya başlamış, hem düşük hem de yüksek sıcaklık adımını kapsayacak şekilde açığa çıkmıştır. Fındık kabuğu ve ceviz kabuğunda hızı sürekli artarak çıkmaya devam etmiş, tek pik halinde oluşmuştur. Pirinada birbirinden bağımsız iki pik, kızılçam talaşında ise birbirini izleyen iki pik halinde meydana gelmiştir. Bu çıkışın sonlandığı sıcaklık değerleri fındık kabuğu, pirina, ceviz kabuğu ve kızılçam talaşı için sırasıyla; 550°C, 580°C, 520°C ve 525°C'dir.

CO çıkışı, nispeten düşük sıcaklıklarda selüloz, hemiselüloz ve ligninin organik matrisinin bozunmasıyla, karbon içeren çeşitli moleküllerin ortamdaki oksijenle tepkimesiyle, daha yüksek sıcaklıklarda ise Bouduard tepkimesiyle ($C+CO_2 \rightarrow 2CO$) ortaya çıkabilir.

CO₂ çıkışı: Biyoatık maddelerin tümünde CO₂ çıkışı 200°C civarında başlamış, CO çıkışına benzer şekilde düşük ve yüksek sıcaklık adımı boyunca izlenmiştir. Fındık kabuğu ve ceviz kabuğunda tek pik, pirina ve kızılçam talaşında ise iki pik halinde açığa çıkan bu oluşum, tüm biyoatık maddelerde keskin bir düşüşle sona ermiştir. CO₂ çıkışı, ceviz kabuğunda 520°C, kızılçam talaşında 525°C'da sonlanırken, fındık kabuğunda 550°C'a, pirinada ise 580°C'a değin sürmektedir.

Düşük sıcaklıkta (200-500°C) CO₂ oluşumu, selüloz ve hemiselülozun içerdiği karboksil gruplarının bozunmasıyla ilgilidir. Daha yüksek sıcaklıklarda CO₂ çıkışı (>600°C) ise karbon içeren çeşitli moleküllerin ortamdaki oksijenle tepkimesine, organik kalıntıların bozunmasına ve karbonatların ayrışmasına dayandırılabilir [63].

CH₄ çıkışı: Biyoatık madde örneklerinde CH₄ çıkışı 200°C dolayında başlamıştır. Fındık kabuğu ve ceviz kabuğunda oldukça benzer olan ve tek pik halinde gözlenen bu çıkış, özellikle pirinada farklı olarak oluşmuştur. Pirinada ilk olarak oldukça büyük bir pik, bu pikin ardından yüksek sıcaklıkta çok küçük ikinci bir pik açığa çıkmıştır. Bu çıkış pirina dışındaki örneklerde 500°C'ın altında, pirinada ise 550°C'ın altında belirgin olarak oluşmuştur. CH₄, biyoatık madde bileşenlerinden ligninin metoksil gruplarının ayrışmasından kaynaklanabildiği gibi, gazlaştırma ortamında karbonun farklı gruplarla tepkimesi sonucu da gözlenebilir.

H₂O çıkışı: 100°C civarında biyoatık maddelerdeki nem içeriği uzaklaşmıştır. Kimyasal tepkimeler sonucu ortaya çıkan H₂O ise tüm örneklerde 200°C'dan itibaren başlamıştır. Bu çıkış pirina dışındaki örneklerde benzer şekilde oluşmuş, düşük sıcaklık adımıyla maksimum çıkış hızına ulaşan tek pik halinde gözlenmiştir. Pirinada ise bu pikin yanı sıra yüksek sıcaklıkta oldukça küçük bir pik daha saptanmıştır. Bu oluşumun sonlandığı sıcaklık değeri pirinada 575°C, diğer örneklerde ise 525°C'dır. H₂O çıkışı biyoatık maddenin içerdiği OH- gruplarının polikondenzasyonuna dayandırılabilir.

H₂S çıkışı: Biyoatık maddelerin tümünde H₂S çıkışı saptanmıştır. Ceviz kabuğu ve kızılçam talaşında 200-450°C aralığında gözlenen bu oluşum 326°C'da en yüksek seviyeye ulaşmıştır. Fındık kabuğunda 225-500°C, pirinada ise 200-500°C arasında açığa çıkmıştır. Bu çıkışların maksimum hıza ulaştığı sıcaklık değerleri ise fındık kabuğu ve pirina için sırasıyla, 320°C ve 300°C'dır.

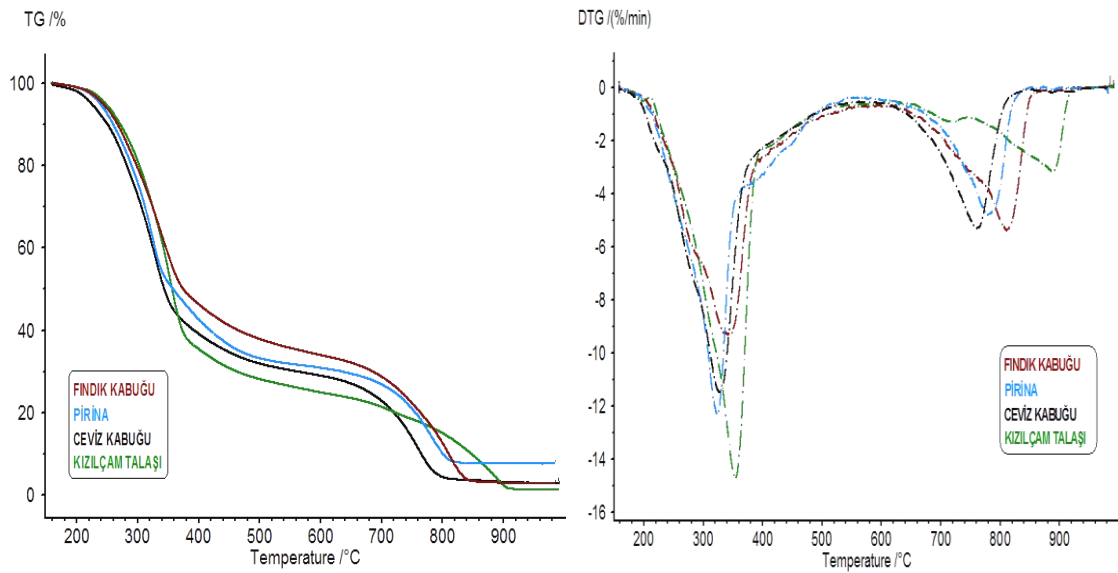
COS çıkışı: Bu çıkış tüm biyoatık madde örneklerinde benzer bir oluşum profili göstermiştir. Dar bir sıcaklık aralığında belirgin bir pik halinde gözlenen COS çıkışı, pirina ve fındık kabuğunda 200°C'dan, ceviz kabuğunda 230°C, kızılçam talaşında ise 250°C'dan itibaren meydana gelmeye başlamıştır. Bu çıkışın sonlandığı sıcaklık değeri tüm örneklerde aynıdır (375°C).

SO₂ çıkışı: Ceviz kabuğu dışındaki örneklerde bu oluşuma rastlanmamıştır. Ceviz kabuğunda, düşük sıcaklıkta, sinyali de oldukça düşük seviyelerde olan SO₂ çıkışı gözlenmiştir. Bu oluşumun organik kükürt içeriğinden kaynaklandığı söylenebilir.

6.3.2.3 Argon + su buharı Atmosferi Altında Genel Değerlendirme

Biyotik örneklerinin argon+su buharı atmosferi altında 20K/dak'da gazlaştırılması ile elde edilen TG-DTG eğrileri Şekil 6.34.a ve 6.34.b'de gösterildiği gibidir. Bu eğriler incelendiğinde, tüm örneklerde ağırlık kaybının iki aşamada yoğun olarak gerçekleştiği belirlenmiştir. Bu aşamadaki kayıplar açığa çıkan DTG piklerinden de açıkça görülmektedir. Düşük sıcaklıkta gözlenen ilk pik, biyotik madde bileşenlerinin ısıl bozunmasına, yüksek sıcaklıkta açığa çıkan ikinci pik ise büyük çoğunluğu lignin bozunması sonucu oluşan çarın, buhar ile verdiği gazlaştırma tepkimelerine dayandırılabilir. Düşük sıcaklık piklerinin oluşum sıcaklığı, fındık kabuğu, pirina, ceviz kabuğu ve kızılçam talaşı için sırasıyla, 340°C; 324,14°C; 328,3°C ve 363,9°C'dır. Yüksek sıcaklık pikleri için ise bu değerler, 813°C; 781,9°C; 762,2°C ve 868,1°C'dır.

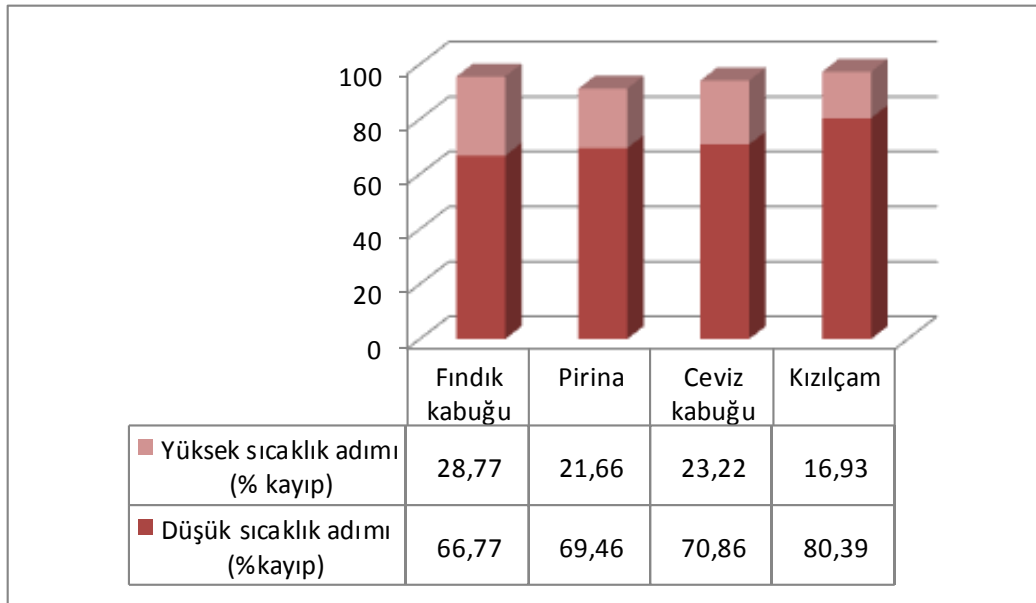
Biyotik maddelerin tepkime sıcaklık aralıkları incelendiğinde, tümünde 200°C'dan itibaren bozunmaların başladığı görülmektedir. Kimyasal tepkimelerin sonlandığı sıcaklık değerleri ise örnekler bazında farklılık göstermiştir. Ceviz kabuğunda 820°C, fındık kabuğu ve pirinada 850°C'da tamamlanan tepkiler, kızılçam talaşında 925°C'a değin devam etmiştir.



Şekil 6.34 Biyotik madde örneklerinin argon+su buharı atmosferi altındaki TG ve DTG eğrileri

Biyotik maddelerin düşük ve yüksek sıcaklık adımı kayıpları Şekil 6.35'te gösterildiği gibidir. Düşük sıcaklık adımı kayıplarına bakıldığında; uçucu madde içeriği diğer

örneklerden yüksek olan kızılçam talaşında oldukça yüksek oranda bir kaybın meydana geldiği (%80,39) gözlenmektedir. Bu aşamada en az kayıp (%66,77) uçucu madde içeriği diğer örneklerden düşük olan fındık kabuğunda saptanmıştır. Buhar etkisiyle oluşan tepkimelerin meydana geldiği yüksek sıcaklık adımında, sabit karbon içeriği açısından diğer örneklere oranla zengin olan fındık kabuğunda en yüksek ağırlık kaybı (%28,77) belirlenmiştir. Bu adımdaki en düşük kayıp (%16,93) ise kızılçam talaşında meydana gelmiştir. Ceviz kabuğu ve pirinada bu aşamada gözlenen kayıplar ise sırasıyla, %23,22 ve %21,66'dır. Toplam gazlaştırma kayıpları incelendiğinde, argon+ su buharı altında en reaktif örneğin kızılçam talaşı olduğu görülmektedir. Bu örneğin %97,32'lik bir kısmı gaz faza geçmiştir. Bu örneğin ardından %95,54'lük kayıp ile fındık kabuğu gelmektedir. Bu ortamda reaktivitesi en düşük örnek, %91,12 oranında kayba uğrayan pirinadır. Ceviz kabuğunda ise organik matrisin %94,08'lik bir kısmı gazlaşmaktadır.



Şekil 6.35 Biyoatık maddelerin argon+su buharı atmosferi altında gazlaştırılması sonucu oluşan ağırlık kayıpları

Biyoatık maddelerin MS çıkışlarının argon+su buharı atmosferi altındaki değerlendirilmesi yapıldığında;

H₂ çıkışı: Biyoatık maddelerin gazlaştırılması sonucu oluşan H₂ çıkışı, tüm örneklerde hem düşük hem de yüksek sıcaklık adımında gözlenmiştir. Düşük sıcaklık piki daha geniş bir sıcaklık aralığında oluşurken, yüksek sıcaklık piki dar bir sıcaklık aralığında açığa çıkmıştır. Tüm biyokütlelerde 200°C dolayında başlayan bu çıkış, fındık

kabuğunda 850°C, pirinada 825°C, ceviz kabuğunda 820°C'da sonlanırken, kızılçam talaşında 900°C'a değin sürmüştür. Biyoatık maddelerden pirinada diğerlerine oranla farklı bir düşük sıcaklık oluşumu görülmüş, bu aşamada birbiri ardına gelen iki pik izlenmiştir. Buhar bazlı atmosferde düşük sıcaklık çıkışları, buharsız atmosferlerdeki gibi biyokütle bileşenlerinin bozunmasıyla, yüksek sıcaklık çıkışları ise gazlaştırma tepkimesiyle ($C+H_2O \rightarrow CO+H_2$) ilişkilendirilebilir.

CO çıkışı: Tüm örneklerde 200°C dolayında başlayıp, yüksek sıcaklıklara kadar süren bu çıkış, düşük sıcaklıkta küçük, yüksek sıcaklıkta ise dar ve belirgin, iki pik halinde gözlenmektedir. Bu çıkış kızılçam talaşı dışındaki örneklerde 800°C'da sona ererken, kızılçam talaşında 900°C'a değin devam etmiştir. Düşük sıcaklık CO çıkışı hemiselüloz ve/veya selülozun parçalanmasıyla, yüksek sıcaklık çıkışı ise buharın çar ile tepkimesiyle açıklanabilir.

CO₂ çıkışı: Biyoatık maddelerin tümünde CO₂ çıkışı, CO çıkışına benzer şekilde, düşük sıcaklık adımının aksine yüksek sıcaklık adımında yoğunlaşmıştır. Bu oluşum 200°C civarında başlamış, kızılçam talaşında 900°C'da, diğer örneklerde ise 800°C civarında sonlanmıştır.

Bu çıkış düşük sıcaklık adımında, selüloz ve hemiselülozun içerdiği karboksil gruplarının bozunmasına, daha yüksek sıcaklıklarda (>600°C) ise su-gaz dönüşüm tepkimesine ($CO+H_2O \rightarrow CO_2+H_2$), organik kalıntıların bozunmasına ve karbonatların ayrışmasına bağlanabilir.

CH₄ çıkışı: Tüm biyoatık madde örneklerinde CH₄ çıkışı 200°C dolayında başlamış, düşük ve yüksek sıcaklık adımlarında gözlenmiştir. Kızılçam talaşında diğer örneklerden farklı olarak iki CH₄ piki yerine, üç ayrı pik meydana gelmiştir. Bu örnekte, CH₄'ün sonlandığı sıcaklık değeri, diğer biyoatık maddelere oranla 100°C ötelenmiş, 900°C'a değin sürmüştür. Bu oluşum biyoatık madde bileşenlerinden ligninin metoksil gruplarının ayrışmasından kaynaklanmaktadır. Gazlaştırma ortamında karbonun farklı gruplarla tepkimesinden de CH₄ oluşumu gözlenebilir.

H₂S çıkışı: Biyoatık örneklerin tamamında H₂S çıkışı saptanmıştır. Bu çıkış, düşük sıcaklık admında, düşük seviyelerde izlenmiştir.

COS çıkışı: Bu çıkış tüm biyoatık örneklerinde, dar bir sıcaklık aralığında açığa çıkmıştır. Kızılçam talaşında 225°C'dan itibaren oluşan bu bileşik, diğer örneklerde 200°C'ın hemen üzerinde açığa çıkmaya başlamıştır. COS'un sonlandığı sıcaklıklar, ceviz kabuğu ve kızılçam talaşı için 400°C, fındık kabuğunda 375°C, pirinada ise 350°C'dır.

SO₂ çıkışı: Argon+buhar ortamında gerçekleştirilen gazlaştırmada SO₂ çıkışı hiçbir örnekte saptanmamıştır.

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

7.1 Sonuçlar

Fındık kabuğu, pirina, ceviz kabuğu ve kızılçam talaşı gibi atık potansiyeli yüksek biyokütle kaynaklarının argon, hava ve argon+su buharı atmosferlerinde gazlaştırılması ve elde edilen gazlaştırma ürünlerinin karakterizasyonuna yönelik gerçekleştirilen bu çalışmanın genel sonuçları aşağıda özetlenmiştir.

- Biyoatık madde bileşenlerinin (hemiselüloz, selüloz ve lignin) bozunduğu/tepkimeye girdiği sıcaklık aralıkları kullanılan gazlaştırma atmosferi ve biyoatık maddeler bazında farklılık göstermiştir.
- Farklı gazlaştırma atmosferlerinin, toplam ağırlık kayıplarını (TG) etkilediği gözlenmiştir. Buna göre, argon atmosferinde oluşan kayıplar, hava ve argon+su buharı atmosferinde gözlenen kayıplara oranla düşük seviyelerde gerçekleşmiştir.
- Gazlaştırma atmosferlerinin tümünde gerçekleşen düşük sıcaklık bölgesi ağırlık kayıplarının, yüksek sıcaklık bölgesi kayıplarına nazaran daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Buna bağlı olarak düşük sıcaklık adımında biyoatık madde bileşenlerinin bozunmasını temsil eden belirgin bir DTG piki saptanmıştır.
- Farklı gazlaştırma atmosferlerinin kullanılması ağırlık kayıp hızlarını (DTG) da etkilemiştir. Atmosferlerin tümünde düşük sıcaklıkta belirgin bir pik oluşurken, yüksek sıcaklıkta farklı oluşumlar tespit edilmiştir. Argonda belirgin piki takiben düşük seviyelerde gerçekleşen bozunmalara bağlı olarak başka pik saptanmamıştır. Hava

atmosferinde oksidasyon tepkimelerinden kaynaklanan yayvan bir pik, argon+ su buharında ise buhar etkisiyle oluşan gazlaştırma tepkimelerine bağılı olarak bir başka belirgin pik daha saptanmıştır.

- Kimyasal tepkimelerin sonlandığı sıcaklık değerleri atmosferler bazında değişiklik göstermiştir. Biyoatık maddelerin tümünde, havada gerçekleşen oksidasyon tepkimeleri, argondaki bozunma/parçalanma ve argon+su buharındaki gazlaştırma tepkimelerine göre daha düşük sıcaklıkta sona ermektedir.

- Argon ile gerçekleştirilen çalışmalarda, tepkimelere katılmadan kalan kısım, fındık kabuğu, pirina, ceviz kabuğu ve kızılçam talaşı için sırasıyla, %33,29, %31,34, %28,41 ve %25,02'dir. Karbonca zengin kalıntı (çar) oranını temsil eden bu kısmın, sabit karbon içeriği en yüksek örnek olan fındık kabuğunda diğerlerine kıyasla daha yüksek olduğu saptanmıştır.

- Biyoatık madde örneklerinin, aynı atmosfer altında farklı gazlaştırma verimlerine sahip oldukları belirlenmiştir. Hava ile gazlaştırmada, uçucu madde oranı en yüksek örnek olan kızılçam talaşında organik matrisin %98,78'i gaz faza geçmiş, fındık kabuğu, pirina ve ceviz kabuğundaki kayıplar ise sırasıyla %98,16, %94,4 ve %96,55 olarak belirlenmiştir. Argon+su buharı ile gazlaştırmada da benzer sonuçlar saptanmış, yine en reaktif örnek %97,32'lik kayıp ile kızılçam talaşı olarak saptanmıştır. Bu atmosferde gazlaştırma verimi en düşük örnek organik matrisinin %91,12'si gazlaşan pirinadır. Fındık kabuğu ve ceviz kabuğunda ise sırasıyla %95,54 ve %94,08'lik kayıp oluşmuştur.

- Gazlaştırma sonucu açığa çıkan ürünler ve bu ürünlerin oluşum sıcaklık aralıkları kullanılan atmosferle farklılık göstermiştir.

- Biyoatık maddelerin tümünde H₂ çıkışının, argon +su buharı ile gazlaştırmada hem düşük hem de yüksek sıcaklık adımıyla oluştuğu ve iki pik verdiği, argon ve hava atmosferlerinde ise aksine tek pik verdiği ve düşük sıcaklıkta yoğunlaştığı tespit edilmiştir.

- Tüm örneklerde CO çıkışı, argon ortamında düşük sıcaklıkta yüksek emisyon değerine ulaşırken, argon+buhar ortamında aksine yüksek sıcaklıkta yoğunlaşmıştır. Hava atmosferinde ise fındık kabuğu ve ceviz kabuğunda hızı sürekli artarak tek pik halinde,

pirinada birbirinden bağımsız iki pik, kızılçam talaşında ise birbirini izleyen iki pik halinde meydana gelmiştir.

- Gazlaştırmada önemli yer tutan kükürtlü bileşiklerin oluşumu atmosferler ve örnekler bazında farklılık göstermiştir. COS bileşiği, argon, hava ve argon+su buharı atmosferleri altında, kullanılan tüm biyoatık maddelerinde benzer olarak belirgin olarak açığa çıkmıştır. Bu gaz ürün, tüm örneklerde oldukça benzer şekilde oluşmuş, düşük sıcaklık adımında dar ve belirgin bir pik halinde gözlenmiştir. H₂S çıkışı, hava ve argon+buhar atmosferleri ile gazlaştırmada tüm örneklerde meydana gelmiş, argon atmosferinde yalnızca fındık kabuğu ve pirinada oluşmuştur. Bir diğer kükürtlü bileşik olan SO₂ ise argon+buhar ile gazlaştırmada hiçbir örnekte saptanmamış, havada sadece ceviz kabuğunda, argonda ise fındık kabuğu ve pirinada izlenmiştir.

7.2 Öneriler

- Çalışmalarda farklı biyoatık maddelerin gazlaştırılmaları gerçekleştirilerek, numune özelliklerinin gazlaştırma sonuçları üzerindeki etkileri incelenebilir.
- Gazlaştırma sonucu elde edilen ürünlerin karakterizasyonunda kütle spektrometresinin yanı sıra gaz kromatografisi (GC) kullanımı da fayda sağlayabilir. Bu şekilde ürünlerin niceliksel analizleri de gerçekleştirilebilir.
- Termogravimetrik analiz çalışmalarında farklı ısıtma hızları kullanılarak, bu parametrenin TG-DTG eğrileri ve MS çıkışları üzerindeki etkileri incelenebilir.
- Gazlaştırma sonucu elde edilen TG-DTG eğrilerinden faydalanılarak, farklı matematiksel yöntemlerle kinetik analiz yapılabilir.
- Biyoatık maddenin katalizör varlığında gazlaştırılması elde edilen ürün verimlerini etkileyebilir.
- Biyoatık madde örneklerine ait uçucu madde içeriği inert atmosferde uzaklaştırılabilir ve buna bağlı olarak elde edilen karbonca zengin kısım, farklı gazlaştırma atmosferleri altında gazlaştırılabilir. Çarın gazlaştırılmasına bağlı oluşan TG-DTG eğrileri ve MS çıkışları, biyoatık maddelere ait olan sonuçlarla karşılaştırılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Haykiri-Acma, H. ve Yaman, S., (2008). "Thermal reactivity of rapeseed (*Brassica napus* L.) under different gas atmospheres", *Bioresource Technology*, 99: 237–242.
- [2] Kumar, A., Wang, L., Dzenis, Y.A., Jones, D.D. ve Hanna, M.A., (2008). "Thermogravimetric characterization of corn stover as gasification and pyrolysis feedstock", *Biomass and Bioenergy*, 32: 460 – 467.
- [3] Yaman, S., (2004). "Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks", *Energy Conversion and Management*, 45: 651–671.
- [4] White, L.P. ve Plasket, L.G., (1981). *Biomass as Fuel*, Academic Press, London.
- [5] Türe, S., (2001). *Biyokütle Enerjisi*, TÜBİTAK Matbaası, Ankara.
- [6] Açıkalın, K., (2010). *Çeşitli Biyokütle Atık Maddelerinin Pirolyzi ve Elde Edilen Ürünlerin Analizi*, Doktora Tezi, YÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [7] Özçimen, D., (2007). *Çeşitli Bitkisel Atıkların Karbonizasyon Yoluyla Değerlendirilmesi*, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [8] Sims, R.E.H., (2002). *The Brilliance of Bioenergy in Business and in Practice*, James&James (Science Publishers) Ltd., London.
- [9] Demirbaş, A., (2001). "Biomass Resource Facilities and Biomass Conversion Processing for Fuels and Chemicals", *Energy Conversion and Management*, 42: 1357-1378.
- [10] Songfeng, T., Weiguang, L., Youyin, J. ve Hailiang, X., "Experimental Research on the Pyrolysis of Cornstalk of a Thermoelectric Station", *The Eighth International Conference on Electronic Measurement and Instruments*.
- [11] Lapuerta, M., Hernandez, J.J, ve Rodriguez, J., (2004). "Kinetics of Devolatilization of Forestry Wastes From Thermogravimetric Analysis", *Biomass and Energy*, 27: 385-391.
- [12] Silveria, S., (2005). *Bioenergy-Realizing the Potential*, Elsevier, Great Britain.
- [13] OGM, (2010). *Orman Biyokütlesi ve Biyoenerji Çalıştayı*, Ankara.

- [14] Başçetinçelik, A., Öztürk, H.H., Kaya, D., Kaçıra, M., Ekinci, K. ve Karaca, C., (2006). "Türkiye'de Jeotermal Enerji Kullanımını Geliştirme Olanakları", VI. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu Bildiri Kitabı: 846-857, 2006, Isparta.
- [15] Kar, Y. ve Tekeli, Y., (2008). "The Potential of Biomass Residues in Turkey and Their Importance as Energy Resources", *Energy Sources, Part A*, 30: 483-493.
- [16] IEA, (2008), *World Energy Outlook*, OECD/IEA, Paris.
- [17] Topal, M. ve Arslan, I., (2008). "Biyokütle Enerjisi ve Türkiye", VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, Aralık 2008, İstanbul.
- [18] Muller-Hagedorn, M., Bockhorn, H., Krebs, L ve Muller, U., (2003). "A Comparative Kinetic Study on the Pyrolysis of Three Different Wood Species", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 68-69: 231-249.
- [19] Mc Kendry, P., (2002). "Energy Production from Biomass (part 1): Overview of Biomass", *Bioresource Technology*, 83: 37-46.
- [20] Balcı, S ve Yücel, H., (1993). "Pyrolysis Kinetics of Lignocellulosic Materials", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32: 2573-2579.
- [21] Guo, J.ve Lua, A.C., (2001). "Kinetic Study on Pyrolytic Process of Oil-palm Solid Waste Using Two-step Consecutive Reaction Model", *Biomass and Bioenergy*, 20: 223-233.
- [22] Rosillo-Calle, F., Bajay, V.S. ve Rothman H., (2000). *Industrial Uses of Biomass*, Taylor&Francis Inc., New York.
- [23] Yang, H., Yan, R., Chen, H., Zheng, C., Lee, D.H. ve Liang, D.T., (2006). "In-Depth Investigation of Biomass Pyrolysis Based on Three Major Components: Hemicellulose, Cellulose and Lignin", *Energy & Fuels*, 20: 388-393.
- [24] Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H. ve Zheng, C., (2007). "Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis", *Fuel*, 86: 1781-1788.
- [25] Mohan, D., Pittman, C.U. ve Steele, P.H., (2006). "Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-Oil: A Critical Review", *Energy and Fuels*, 20: 848-889.
- [26] Sarioğlu, N., (2007). Mısır Saplarının Hızlı ve Katalitik Pirolyzi ve Ürünlerin Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Kimya Müh. Anabilim Dalı, Eskişehir.
- [27] Glasser, W.G., (1985). *Fundamentals of Thermochemicals Biomass Conversion*, Elsevier Applied Science Publishers, 3, 61-76.
- [28] Smook, G.A., (1982). *Handbook for pulp and paper technologists*, ed. M. J. Kocurek, TAPPI ve CPPA, Montreal, Quebec, Canada.
- [29] Kubacki, M.,L., (2007). Co-Pyrolysis and Co- Combustion of Coal and Biomass, Yüksek Lisans Tezi, University of Leeds, Energy and Resources Research Institute.
- [30] Peters, B. ve Bruch, C., (2003). "Drying and Pyrolysis of Wood Particles: Experiments and Simulation", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 70: 233-250.

- [31] Wikipedia, Lignin, en.wikipedia.org/wiki/Lignin, 30 Mayıs 2011.
- [32] Wereko-Brobby, C.Y. ve Hagan, E. B., (1996). Biomass Conversion and Technology, John Wiley and Sons, Sussex, 203.
- [33] Türkiye’de Tarımsal Atıkların Değerlendirilmesi Raporu, (2005).
- [34] Gerçel, H.F., (2004). Biyokütle Pirolyzi ile Elde Edilen Sıvı Ürünlerin Özelliklerinin Belirlenmesi, Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi, 020807, Eskişehir.
- [35] Probst, R.F. ve Hicks, E.R., (1982). Synthetic fuels, Mc Graw Hill Book Company, New York.
- [36] Yılgin, M., D.D., Neslihan ve Pehlivan, D., Odunun Flash Pirolyzi, http://www.emo.org.tr/ekler/81b41df0cd50ace_ek.pdf, 26 Nisan 2011.
- [37] Demirbaş, A., (2009). “Pyrolysis Mechanisms of Biomass Materials”, Energy Sources, 31: 1186-1193.
- [38] Koyucu, F., (2003). Euphorbia Mocaroclada’nın Yenilenebilir Enerji Kaynağı Olarak İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Eskişehir.
- [39] Bridgewater, A.V. ve Bridge, S.A., (1991). “A Review of Pyrolysis and Pyrolysis Technologies”, Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading And Utilisation, 11-92.
- [40] Garcia, F., Martinez -Alonso, A. ve Tascon J., (2002). “Pyrolysis of Apple Pulp: Effect of Operation Conditions and Chemical Additives”, Journal Analytical Applied Pyrolysis, 62: 93-109.
- [41] Diebold, J.P., Bridgewater, A.W, (1997). “Overview of Fast Pyrolysis of Biomass for the Production of Liquid Fuels”, In Development in Thermochemical Biomass Conversion, London.
- [42] Bridgewater, A.V., (1999). “Principles and Practice of Biomass Fast Pyrolysis Processes for Liquids”, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 51: 3-22.
- [43] Pandey, A., (2009). Handbook of Plant Based Biofuels, CRC Press, Florida.
- [44] Klass, D.L., (1998). Biomass for Energy, Heat and Chemicals, Academic Press, California.
- [45] Meier, D. ve Rupp, M., (1991). Direct Catalytic Liquefaction Technology of Biomass: Status and Review, Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilisation, A.V. Bridgewater and G. Grassi (eds.), Elsevier Applied Science, London.
- [46] Bridgewater, A.V., (2003). “Renewable Fuels and Chemicals by Thermal Processing of Biomass”, Chemical Engineering Journal, 91: 87-102.
- [47] Şimşek, Y.E., (2006). C3 Enerji Bitkisi Olan Enginar (Cynara Cardunculus L.) Saplarının Pirolyzi Ve Biyoyakıt Üretiminin İncelenmesi, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Eskişehir.
- [48] Brown, M., (1988). Introduction to Thermal Analysis Techniques and Applications, London.

- [49] Bedyk, T., Nowicki, L. ve Stolarek, P., (2008). "Application of the TG-MS system in Studying Sewage Sludge Pyrolysis and Gasification", *Polish Journal of Chemical Technology*, 10: 1-5.
- [50] Warne, S.St.J. ve Dubrawski, J.V. J., (1989). *Thermal Anal.*
- [51] Teng, H., (1997). "Thermogravimetric Analysis on Global Mass Loss Kinetics of Rice Hull Pyrolysis", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36: 3974-3977.
- [52] Puigjaner, L., (1998). "Kinetic Study of the Pyrolysis of Waste Wood", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37: 4290-4295.
- [53] Yaman, S. (2007). "Influence of Heating Rate on the Burning Profiles of Hazelnut Shell", *Energy Sources*, 29: 483–490.
- [54] Kirubakaran, V., Sivaramakrishnan, V., Nalini, R., Sekar, T., Premalatha, M. ve Subramanian, P., (2009). "A Review on Gasification of Biomass", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13: 179–186.
- [55] Morgan, P.A. Robertson, S.D. Unsworth J.F., (1986). *Fuel*, 65.
- [56] Morgan P.A., Robertson, S.D. Unsworth, J.F. , (1987). *Fuel*, 66.
- [56] Idris, S.S., Abd Rahman, N., Ismail, K. ve Aris, M. J., (2010). "Investigation on Thermochemical Behaviour of Low Rank Malaysian Coal, Oil Palm Biomass and Their Blends During Pyrolysis via Thermogravimetric Analysis (TGA)", *Bioresource Technology*, 101: 4584–4592.
- [57] Yang, Q., Wu, S., Lou, R ve Lv, G. (2010). "Analysis of wheat straw lignin by thermogravimetry and pyrolysis–gas chromatography/mass spectrometry", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 87: 65–69.
- [58] Sharma, A. ve Rao, T.R., (1999). "Kinetics of Pyrolysis of Rice Husk", *Bioresource Technology*, 67: 53-59.
- [59] Luangkiattikhun, P., Tangsathitkulchai, C. ve Tangsathitkulchai, M., (2008). "Non-isothermal Thermogravimetric Analysis of Oil-palm Solid Wastes", *Bioresource Technology*, 99: 986–997.
- [60] Wang, G., Li, W., Li, B. ve Chen, H., (2008). "TG Study on Pyrolysis of Biomass and Its Three Components under Syngas", *Fuel*, 87: 552–558.
- [61] Haykiri-Acma, H., Yaman, S. ve Küçükbayrak, S., (2006). "Gasification of Biomass Chars in Steam–nitrogen Mixture", *Energy Conversion and Management*, 47: 1004– 1013.
- [62] García, A. I., Calvo L.F. ve Sánchez M. E, (2004). "TG-MS As A Technique For A Better Monitoring Of The Pyrolysis, Gasification And Combustion Of Two Kinds Of Sewage Sludge", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 78: 587–598.
- [63] Chen, Y., Duan, J. ve Luo, Y., (2008). "Investigation of Agricultural Residues Pyrolysis Behavior under Inert and Oxidative Conditions", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 83: 165–174.

- [64] Mansaray, K.G. ve Ghaly A.E., (1999). "Determination of Reaction Kinetics of Rice Husks in Air Using Thermogravimetric Analysis", *Biomass and Bioenergy*, 17: 19-31.
- [65] Huang, Y.F., Kuan, W.H, Chiueh, P.T. ve Lo, S.L., (2010). "Pyrolysis of Biomass by Thermal Analysis-mass Spectrometry (TA-MS)", *Bioresource Technology* (baskıda).
- [66] Kumar, A., Wang, L., Dzenis, Y.A., Jones, D.D. ve Hanna, M.A., (2008). "Thermogravimetric Characterization of Corn Stover as Gasification and Pyrolysis Feedstock", *Biomass and Bioenergy*, 32: 460 – 467.
- [67] Jiang, X., Li, C., Wang, T., Liu, B. Chi, Y. ve Yan, J., (2009). "TG-FTIR Study of Pyrolysis Products Evolving from Dyestuff Production Waste", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 84: 103–107.
- [68] Wongsiriamnuay, T. ve Tippayawong N., (2010). "Non-isothermal Pyrolysis Characteristics of Giant Sensitive Plants Using Thermogravimetric Analysis", *Bioresource Technology*, 101: 5638–5644.
- [69] Nakanishi, M. Ogi, T. ve Fukuda, Y., (2009). "Thermogravimetric Analysis in Steam and Oxygen with Gas Chromatograph Mass Spectrometry for Basic Study of Biomass Gasification", *J Therm Anal Calorimetry*.
- [70] Haykiri-Acma, H. ve Yaman, S., (2007). "Interpretation of Biomass Gasification Yields Regarding Temperature Intervals under Nitrogen–steam Atmosphere", *Fuel Processing Technology*, 88: 417–425.
- [71] Acaroglu, M., (2003). *Alternative Energy Resources*, Ankara.
- [72] Şölener, M., (2004). "Kızılçam Biyokütlesinde Isıl Değer Belirlenmesi", *Osmangazi Üniversitesi Müh.Mim.Fak.Dergisi*, XVII.
- [73] Peng, Y. ve Wu, S., (2010). "The Structural and Thermal Characteristics of Wheat Straw Hemicellulose", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 88: 134–139.
- [74] Yang, T. ve A.C., (2003). "Characteristics of Activated Carbons Prepared from Pistachio-nut Shells by Physical Activation", *Journal of Colloid and Interface Science*, 267: 408-417.
- [75] Oh, S.Y., Yoo, D., Shin, Y. ve Seo, G., (2005). "FTIR Analysis of Cellulose Treated with Sodium Hydroxide and Carbon dioxide", *Carbohydrate Research*, 340: 417–428.
- [76] Serp, P. ve Figueiredo, J., (2009). *Carbon Materials for Catalysis*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey.
- [77] Kües, U., (2007). *Wood Productions, Wood Technology and Biotechnological Impacts*, Universitätsverlag Göttingen, Germany.
- [78] Bykov, I., (2008). *Characterisation of Natural and Technical Lignins Using FTIR Spectroscopy*, Yüksek Lisans Tezi, Lulea University of Technology, Department of Chemical Engineering and Geosciences, Lulea.

- [79] Kumar, V. (2009). Pyrolysis And Gasification Of Lignin And Effect Of Alkali Addition, Doktora Tezi, Georgia Institute of Technology.
- [80] Sarkanen, K.V., Chang, H.-M. ve Ericsson, B., (1967). Tappi, 50: 572.
- [81] Skurihin, I.M., (1967). Natural Compounds Chemistry, 3: 208.
- [82] Sarkanen, K.V., Chang, H.-M. ve Ericsson, B., (1965). Tappi, 47: 385.
- [83] Hergert, H.L., (1960). J. Org. Chem., 25: 405.
- [84] Gülbayır, D.D., (2008). Şeftali Çekirdeği ve Polimer Esaslı Aktif Karbon ile Sulu Çözeltilerden Krom (VI) Giderimi, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [85] Apaydın- Varol, E., Pütün, E. ve Pütün, A.E., (2007). "Slow Pyrolysis of Pistachio Shell", Fuel, 86: 1892-1899.
- [86] Abidi, N., Hequet, E. ve Cabrales, L., "Applications of Fourier Transform Infrared Spectroscopy to Study Cotton Fibers", Texas Tech University, USA
- [87] Di Blasi, (2008). "Modeling Chemical and Physical Processes of Wood and Biomass Pyrolysis", Progress in Energy and Combustion Science, 34: 47–90.
- [88] Brebu, M. ve Vasile, C., (2010). "Thermal Degradation Of Lignin – A Review", Cellulose Chem. Technol., 44 (9): 353-363.
- [89] Fisher, T., Hajaligol, M., Waymack, B. ve Kellogg, D., (2002). "Pyrolysis Behavior and Kinetics of Biomass Derived Materials", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 62: 331–349.
- [90] Franco, C., Pinto, F. ve Gulyurtlu, İ., (2003). "The Study of Reactions Influencing The Biomass Steam Gasification Process", Fuel, 82: 835–842.
- [91] Go´mez, C.J., Mesza´ros, E., Jakab, E.,Velo, E. ve Puigjaner, L., (2007). "Thermogravimetry/mass Spectrometry Study of Woody Residues and An Herbaceous Biomass Crop Using PCA Techniques", J. Anal. Appl. Pyrolysis, 80: 416–426.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Aylin BOZTEPE
Doğum Tarihi ve Yeri : 21.12.1983 / İstanbul
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : aylinboztepe@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Kimya Mühendisliği	Anadolu Üniversitesi	2007
Lise	Fen Bilimleri	Osman Ülkümen Lisesi (Y.D.A.)	2001

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2009-2011	Marmara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi (Makine Mühendisliği-Termal Analiz Lab.)	TRİJEN TARAL Projesi Araştırmacı Bursiyer

YAYINLARI (Bildiriler)

1. Investigation Of The Pyrolysis And Gasification Of A Turkish Coal Using Thermal Analysis Coupled With Mass Spectrometry (11 – 14 Ekim 2010 International Pittsburgh Coal Conference)
2. Steam Gasification of Olive Oil Pomace Investigated with Thermal Analysis Coupled with Mass Spectrometry (19th European Biomass Conference and Exhibition)
3. Investigation of Steam Gasification by Using Thermal Analysis Coupled with Mass Spectrometry International Conference on Coal Science &Technology (ICSS&T)