

**YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**İĞDE ÇEKİRDEĞİNİN PİROLİZ KİNETİĞİNİN TERMOGRAVİMETRİK  
ANALİZ İLE İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Melike KOÇ**

**Kimya ve Süreç Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Kimya ve Süreç Mühendisliği Programı**

**AĞUSTOS 2019**



**YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**İĞDE ÇEKİRDEĞİNİN PİROLİZ KİNETİĞİNİN TERMOGRAVİMETRİK  
ANALİZ İLE İNCELENMESİ**



**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Melike KOÇ  
(115107011)**

**Kimya ve Süreç Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Kimya ve Süreç Mühendisliği Programı**

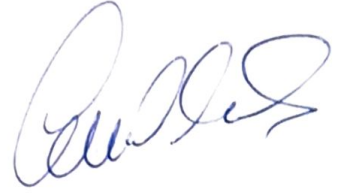
**Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Güzde GÖZKE AÇIKALIN**

**AĞUSTOS 2019**



YALOVA Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 115107011 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Melike KOÇ**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "**İĞDE ÇEKİRDEĞİNİN PİROLİZ KİNETİĞİNİN TERMOGRAVİMETİK ANALİZ İLE İNCELENMESİ**" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı :** Dr. Öğr. Üyesi Gözde GÖZKE AÇIKALIN  
Yalova Üniversitesi



**Jüri Üyeleri:** Dr. Öğr. Üyesi Gözde GÖZKE AÇIKALIN



Dr. Öğr. Üyesi Hikmet OKKAY



Dr. Öğr. Üyesi Seyfullah KEYF



**Teslim Tarihi:** 17 Temmuz 2019

**Savunma Tarihi:** 6 Ağustos 2019



## ÖNSÖZ

Bu çalışmada iğde çekirdeğinin farklı tanecik boyutları ve farklı ısıtma hızlarında piroliz davranışı incelenmiş ve kinetik modellerle yorumlanmıştır.

Tez çalışmam boyunca gerek literatür gerekse laboratuvar çalışmalarım sırasında yardımını, zamanını ve ilgisini esirgemeyen, her türlü sorunun çözümünde yardımcı ve destek olan değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Gözde Gözke Açıklın'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tüm yaşamım boyunca maddi ve manevi desteğini esirgemeyen kıymetli annem Döne Pektaş'a ve gerek teknik konularda gerekse manevi açıdan desteğini ve yardımını esirgemeyen değerli eşim Metin Koç'a teşekkür ederim.

Temmuz 2019

Melike KOÇ





## İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER .....	vii
KISALTMALAR .....	ix
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY .....	xvii
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
1.1 Çalışmanın Önemi.....	1
1.2 Çalışmanın Amacı.....	3
<b>2. GENEL BİLGİLER.....</b>	<b>5</b>
2.1 Biyokütle Enerjisi.....	5
2.2 Biyokütle Türleri.....	8
2.2.1 Karasal biyokütle türleri.....	8
2.2.1.1 Orman biyokütelleri .....	8
2.2.1.2 Çimenler .....	9
2.2.1.3 Enerji bitkileri .....	9
2.2.1.4 Bitki artıkları .....	10
2.2.2 Suda yaşayan bitki türleri.....	11
2.2.2.1 Su yosunları.....	11
2.2.2.2 Algler .....	11
2.2.3 Atıklar .....	12
2.2.3.1 Şehir atıkları .....	12
2.2.3.2 Kanalizasyon atığı.....	12
2.2.3.3 Katı şehir atıkları.....	13
2.2.3.4 Hayvansal atıklar.....	13
2.3 Dünya’da ve Türkiye’de Biyokütle Enerjisinin Durumu.....	13
2.4 Biyokütle Dönüşüm Prosesleri.....	15
2.4.1 Termokimyasal dönüşüm teknikleri.....	16
2.4.1.1 Yakma .....	16
2.4.1.2 Piroliz .....	16
2.4.1.3 Sıvılaştırma .....	18
2.4.1.4 Gazlaştırma .....	19
2.4.2 Biyokimyasal dönüşüm teknikleri .....	19
2.4.2.1 Anaerobik sindirim ile enerji üretimi.....	19
2.4.2.2 Alkolik fermantasyon ile sindirim .....	21
2.5 İğde.....	21
2.5.1 İğdenin özellikleri ve kullanım alanları .....	21
2.5.2 İğdenin kimyasal yapısı .....	23
2.6 Literatür Araştırması .....	24

<b>3. MALZEME VE YÖNTEM</b> .....	<b>29</b>
3.1 Biyokütle Atık Madde .....	29
3.1.1 Numunelerin hazırlanması .....	29
3.2 Numunelerin Karakterizasyonu.....	30
3.2.1 Kısa analizler.....	30
3.2.2 Isıl değer analizi .....	30
3.2.3 Elementel analiz .....	30
3.3 Isıl Bozunma Karakterizasyonu .....	31
3.4 Kinetik Çalışmaların Gerçekleştirilmesi .....	31
3.4.1 Modele bağlı yöntemler .....	33
3.4.1.1 Coats-Redfern yöntemi .....	33
3.4.1.2 Horowitz-Metzger yöntemi .....	34
3.4.2 Modelden bağımsız yöntemler .....	34
3.4.2.1 Flynn-Wall-Ozawa yöntemi .....	35
3.4.2.2 Kissinger-Akahira-Sunose yöntemi .....	35
<b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA</b> .....	<b>37</b>
4.1 Fizikokimyasal karakterizasyon .....	37
4.1.1 Kısa analizler.....	37
4.1.2 Isıl değer analizi .....	37
4.1.3 Elementel analiz .....	38
4.2 Isıl Bozunma Karakterizasyonu .....	38
4.2.1 Çalışılan parametrelerin aktif piroliz bölgelerinin karakteristik özelliklerine etkisi .....	41
4.2.1.3 Isıtma hızının etkisi .....	41
4.2.1.4 Tanecik boyutunun etkisi .....	42
4.3 Kinetik Değişkenlerin Hesaplanması .....	44
4.3.1 Coats-Redfern yöntemi .....	44
4.3.2 Horowitz-Metzger yöntemi .....	50
4.3.3 Flynn-Wall-Ozawa (FWO) yöntemi .....	55
4.3.1 Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) yöntemi.....	59
4.4 Kinetik Parametrelerin Değerlendirilmesi .....	63
<b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER</b> .....	<b>67</b>
<b>KAYNAKLAR</b> .....	<b>71</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	<b>77</b>

## KISALTMALAR

<b>SRWC:</b>	Kısa Rotasyon Ormancılığı Tekniği
<b>IEA:</b>	Uluslararası Enerji Ajansı
<b>OECD:</b>	Ekonomik Kalkınma ve İşbirliği Örgütü
<b>TGA:</b>	Termogravimetrik analiz
<b>DSC:</b>	Diferansiyel tarama kalorimetresi
<b>XCT:</b>	X-ışını bilgisayarlı tomograf
<b>FWO:</b>	Flynn-Wall-Ozawa
<b>KAS:</b>	Kissinger-Akahiro-Sunose
<b>TEP:</b>	Ton Eşdeğer Petrol



## ÇİZELGELER LİSTESİ

### Sayfa

<b>Çizelge 2.1:</b> Karbonizasyon ve piroliz yöntemleri ve şartları.....	18
<b>Çizelge 3.1:</b> Farklı reaksiyon mekanizmaları için integral fonksiyonları .....	35
<b>Çizelge 4.1:</b> İğde çekirdeğinin kısa analiz sonuçları.....	37
<b>Çizelge 4.2:</b> Bazı biyokütle maddelerin ve fosil yakıtların üst ısıl değerleri.....	38
<b>Çizelge 4.3:</b> İğde çekirdeğinin ve diğer bazı biyokütle maddelerin elementel analizi (% ağ.).....	38
<b>Çizelge 4.4:</b> İğde çekirdeği aktif piroliz bölgelerinin karakteristik özellikleri.....	43
<b>Çizelge 4.5:</b> İğde çekirdeği için Coats-Redfern yöntemi ile aktif piroliz bölgelerinde farklı ısıtma hızları ve tanecik boyutları için elde edilen reaksiyon dereceleri.....	46
<b>Çizelge 4.6:</b> İğde çekirdeği için Coats-Redfern yöntemi ile ikinci aktif piroliz bölgesinde hesaplanan aktivasyon enerjileri ve pre-eksponansiyel faktörler.....	48
<b>Çizelge 4.7:</b> İğde çekirdeği için Coats-Redfern yöntemi ile üçüncü aktif piroliz bölgesinde hesaplanan aktivasyon enerjileri ve pre-eksponansiyel faktörler.....	49
<b>Çizelge 4.8:</b> İğde çekirdeği için Horowitz-Metzger yöntemi ile aktif piroliz bölgelerinde farklı ısıtma hızları ve tanecik boyutları için elde edilen reaksiyon dereceleri.....	52
<b>Çizelge 4.9:</b> İğde çekirdeği için Horowitz-Metzger yöntemi ile ikinci aktif piroliz bölgesinde hesaplanan aktivasyon enerjileri ve pre-eksponansiyel faktörler.....	54
<b>Çizelge 4.10:</b> İğde çekirdeği için Horowitz-Metzger yöntemi ile üçüncü aktif piroliz bölgesinde hesaplanan aktivasyon enerjileri ve pre-eksponansiyel faktörler.....	55
<b>Çizelge 4.11:</b> İğde çekirdeğinin 38-75 µm tanecik boyutu için FWO yöntemiyle, farklı dönüşüm derecelerinde, ikinci aktif bölgede hesaplanan aktivasyon enerjileri.....	57
<b>Çizelge 4.12:</b> İğde çekirdeğinin 38-75 µm tanecik boyutu için FWO yöntemiyle, farklı dönüşüm derecelerinde, üçüncü aktif bölgede hesaplanan aktivasyon enerjileri.....	57
<b>Çizelge 4.13:</b> İğde çekirdeğinin 75-150 µm tanecik boyutu için FWO yöntemiyle farklı dönüşüm derecelerinde, ikinci aktif bölgede hesaplanan aktivasyon enerjileri.....	57
<b>Çizelge 4.14:</b> İğde çekirdeğinin 75-150 µm tanecik boyutu için FWO yöntemiyle farklı dönüşüm derecelerinde, üçüncü aktif bölgede hesaplanan aktivasyon enerjileri.....	58
<b>Çizelge 4.15:</b> İğde çekirdeğinin 180-425 µm tanecik boyutu için FWO yöntemiyle farklı dönüşüm derecelerinde, ikinci aktif bölgede hesaplanan aktivasyon enerjileri.....	58
<b>Çizelge 4.16:</b> İğde çekirdeğinin 180-425 µm tanecik boyutu için FWO yöntemiyle farklı dönüşüm derecelerinde, üçüncü aktif bölgede hesaplanan aktivasyon enerjileri.....	58

<b>Çizelge 4.17:</b> İğde çekirdeğinin 38-75 µm tanecik boyutu için KAS yöntemiyle farklı dönüşüm derecelerinde, ikinci aktif bölgede hesaplanan aktivasyon enerjileri. ....	61
<b>Çizelge 4.18:</b> İğde çekirdeğinin 38-75 µm tanecik boyutu için KAS yöntemiyle farklı dönüşüm derecelerinde, üçüncü aktif bölgede hesaplanan aktivasyon enerjileri. ....	61
<b>Çizelge 4.19:</b> İğde çekirdeğinin 75-150 µm tanecik boyutu için KAS yöntemiyle farklı dönüşüm derecelerinde, ikinci aktif bölgede hesaplanan aktivasyon enerjileri. ....	61
<b>Çizelge 4.20 :</b> İğde çekirdeğinin 75-150 µm tanecik boyutu için KAS yöntemiyle farklı dönüşüm derecelerinde, üçüncü aktif bölgede hesaplanan aktivasyon enerjileri. ....	62
<b>Çizelge 4.21 :</b> İğde çekirdeğinin 180-425 µm tanecik boyutu için KAS yöntemiyle farklı dönüşüm derecelerinde, ikinci aktif bölgede hesaplanan aktivasyon enerjileri. ....	62
<b>Çizelge 4.22 :</b> İğde çekirdeğinin 180-425 µm tanecik boyutu için KAS yöntemiyle farklı dönüşüm derecelerinde, üçüncü aktif bölgede hesaplanan aktivasyon enerjileri. ....	62

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

- Şekil 2.1:** Biyokütle enerji teknolojisinin temel özellikleri ..... 6
- Şekil 2.2:** Biyokütle madde kaynaklarının sınıflandırılması ..... 8
- Şekil 2.3 :** Türkiye’de 2015 Yılı Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Dağılımı ..... 15
- Şekil 2.4 :** Organik maddelerin anaerobik solunumu ile biyogaz oluşumu..... 20
- Şekil 4.1:** Çeşitli tanecik boyutundaki iğde çekirdeğinin farklı ısıtma hızlarındaki TG ve DTG eğrileri a) 38-75 µm, b) 75-150 µm ve c) 180-425 µm. .... 40
- Şekil 4.2:** İğde çekirdeği için Coats-Redfern yöntemi ile aktif piroliz bölgelerinde farklı ısıtma hızları ve tanecik boyutlarında elde edilen  $R^2$ -n eğrileri a) 38-75 µm tanecik boyutu, ikinci bölge b) 38-75 µm tanecik boyutu, üçüncü bölge c) 75-150 µm tanecik boyutu, ikinci bölge d) 75-150 µm tanecik boyutu, üçüncü bölge e) 180-425 µm tanecik boyutu, ikinci bölge f) 180-425 µm tanecik boyutu, üçüncü bölge ..... 45
- Şekil 4.3:** İğde çekirdeği için Coats-Redfern yöntemiyle aktif piroliz bölgelerinde farklı ısıtma hızları ve tanecik boyutlarında elde edilen  $\ln g(\alpha)$ ’ya karşı  $1/T$  grafikleri a) 38-75 µm tanecik boyutu, ikinci bölge b) 38-75 µm tanecik boyutu, üçüncü bölge c) 75-150 µm tanecik boyutu, ikinci bölge d) 75-150 µm tanecik boyutu, üçüncü bölge e) 180-425 µm tanecik boyutu, ikinci bölge f) 180-425 µm tanecik boyutu, üçüncü bölge. .... 47
- Şekil 4.4:** İğde çekirdeği için Horowitz-Metzger yöntemi ile aktif piroliz bölgelerinde farklı ısıtma hızları ve tanecik boyutlarında elde edilen  $R^2$ -n eğrileri a) 38-75 µm tanecik boyutu, ikinci bölge b) 38-75 µm tanecik boyutu, üçüncü bölge c) 75-150 µm tanecik boyutu, ikinci bölge d) 75-150 µm tanecik boyutu, üçüncü bölge e) 180-425 µm tanecik boyutu, ikinci bölge f) 180-425 µm tanecik boyutu, üçüncü bölge ..... 51
- Şekil 4.5:** İğde çekirdeği için Horowitz-Metzger yöntemiyle aktif piroliz bölgelerinde farklı ısıtma hızları ve tanecik boyutlarında elde edilen  $\ln g(\alpha)$ ’ya karşı  $\Theta$  grafikleri a) 38-75 µm tanecik boyutu, ikinci bölge b) 38-75 µm tanecik boyutu, üçüncü bölge c) 75-150 µm tanecik boyutu, ikinci bölge d) 75-150 µm tanecik boyutu, üçüncü bölge e) 180-425 µm tanecik boyutu, ikinci bölge f) 180-425 µm tanecik boyutu, üçüncü bölge. .... 53
- Şekil 4.6:** İğde çekirdeği için FWO yöntemiyle aktif piroliz bölgelerinde farklı dönüşüm dereceleri ve tanecik boyutlarında elde edilen  $\ln \beta - 1/T$  doğruları a) 38-75 µm tanecik boyutu, ikinci bölge b) 38-75 µm tanecik boyutu, üçüncü bölge c) 75-150 µm tanecik boyutu, ikinci bölge d) 75-150 µm tanecik boyutu, üçüncü bölge e) 180-425 µm tanecik boyutu, ikinci bölge f) 180-425 µm tanecik boyutu, üçüncü bölge. .... 56
- Şekil 4.7:** İğde çekirdeği için KAS yöntemiyle aktif piroliz bölgelerinde farklı dönüşüm dereceleri ve tanecik boyutlarında elde edilen  $\ln \beta - 1/T$  doğruları a) 38-75 µm tanecik boyutu, ikinci bölge b) 38-75 µm tanecik boyutu, üçüncü bölge c) 75-150 µm tanecik boyutu, ikinci bölge d) 75-150 µm tanecik boyutu, üçüncü bölge e) 180-425 µm tanecik boyutu, ikinci bölge f) 180-425 µm tanecik boyutu, üçüncü bölge. .... 60

**Şekil 4.8:** Coats-Redfern ve Horowitz-Metzger yöntemleriyle iğde çekirdeği için ikinci ve üçüncü aktif bölgede farklı tanecik boyutlarında farklı ısıtma hızlarına göre hesaplanan aktivasyon enerjileri a) 38-75  $\mu\text{m}$  b)75-150  $\mu\text{m}$  c)180-425  $\mu\text{m}$  ..... 64

**Şekil 4.9 :** FWO ve KAS yöntemleriyle iğde çekirdeği için ikinci ve üçüncü aktif bölgede farklı tanecik boyutlarında farklı dönüşüm derecelerine göre hesaplanan aktivasyon enerjileri a) 38-75  $\mu\text{m}$  b)75-150  $\mu\text{m}$  c)180-425  $\mu\text{m}$ ..65





## İĞDE ÇEKİRDEĞİNİN PİROLİZ KİNETİĞİNİN TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ İLE İNCELENMESİ

### ÖZET

Son yüzyıldaki teknolojik değişmelere ve gelişmelere bağlı olarak dünyanın enerji ihtiyacı sürekli artmaktadır. Fosil enerji kaynaklarının sınırlı olması ve hızla tükenmesi alternatif enerji kaynaklarına ihtiyaç duyulmasına sebep olmuştur. Bu arayış çerçevesinde yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilgi artmıştır. Yenilenebilir enerji kaynakları, güneş, rüzgâr, hidrolik, dalga, jeotermal ve biyokütle olarak sınıflandırılabilir. Biyokütle enerjisi bu kaynaklar arasında oldukça büyük bir önem taşımaktadır. 1973 yılında yaşanan petrol krizi sonrası biyokütle enerjisi ile ilgili pek çok araştırma yapılmaya başlanmıştır. Günümüzde de fosil yakıt rezervlerinin azalması ve petrol fiyatlarının yüksek olması sebebiyle biyokütle önemini koruyan bir enerji kaynağı olmaya devam etmektedir. Yapısında temel olarak karbon, hidrojen ve oksijen bulunduran, kısa sürede yenilenebilen tüm bitkisel, hayvansal ve mikrobiyal kökenli maddeler biyokütle olarak tanımlanır. Biyoküteller doğrudan yakılabileceği gibi, çeşitli termokimyasal dönüşüm proseslerinden geçirilerek sıvı, katı ve gaz yakıtlarına dönüştürülerek de kullanılabilir. Bu dönüşüm proseslerinden en çok kullanılanlarından birisi pirolizdir. Biyokütlenin oksijensiz ortamda ısıl bozunma işlemi olarak tanımlanan piroliz işlemi sonucunda karbonca zengin katı ürün, yağmımsı yapıda sıvı ürün ve hidrokarbonca zengin gaz ürün elde edilir.

Bir biyokütle örneği olan iğde ağacı, bozulmuş toprakların kullanılabilir hale getirmesi ve erozyonu önleyici özellikleri sebebiyle önemli bir türdür. İğde, topraktaki yüksek tuzluluk, şiddetli kuraklık ve toprağın alkalinitesine karşı dayanıklılığı nedeniyle aşırı kuru alanlarda yetiştirilerek ekosistem fonksiyonlarının korunmasında önemli bir etkiye sahiptir. Bu özellikleri sebebiyle son yıllarda iğde üretiminin artırılmasına yönelik çalışmalar başlamıştır. Bu amaçla dünyada ve ülkemizde uzun zamandır bilinen ve kullanılan iğdenin ekonomik değerinin artırılması planlanmaktadır. İğde meyvesi gıda, kozmetik, kimya endüstrisinde kullanılmasının yanı sıra tıp alanında da yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu işlemlerin sonucunda ortaya çıkan atık olan iğde çekirdekleri ise bertaraf edilmekte, yakılmakta veya sembolik rakamlarla satılmaktadır.

Bu çalışma ile iğde çekirdeğinin termogravimetrik analiz yöntemiyle piroliz kinetiği çalışılmış ve kinetik parametreleri hesaplanmıştır. İğde çekirdeğinin piroliz kinetiği, üç farklı tanecik boyutunda (38-75 µm; 75-150 µm; ve 180-425 µm), azot atmosferi altında 5, 10, 20 ve 40°C/dakısıtma hızlarında, termogravimetrik analiz ile incelenmiştir. Isıl karakterizasyon işlemleri sonucunda elde edilen veriler, iğde çekirdeği numuneleri için dört ayrı bölgeye ayrılarak yorumlanmıştır. Bu bölgelerden ikisi, aktif piroliz bölgesidir ve termogravimetrik değerlendirmeler bu iki bölge temel alınarak yapılmıştır. Her bölgeye ait karakteristik sıcaklıklar belirlenmiş ve kullanılan yöntemlerde belirlenen sıcaklık aralıkları kullanılmıştır. Kinetik parametrelerin hesaplanmasında, hem modele bağlı hem de modelden bağımsız

yöntemler kullanılarak her yöntemle elde edilen aktivasyon enerjileri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Kullanılan modele bağlı yöntemler, Coats-Redfern ve Horowitz-Metzger yöntemleri; modelden bağımsız yöntemler ise Flynn-Wall-Ozawa ve Kissinger-Akahira-Sunose yöntemleridir.



# **INVESTIGATION OF PYROLYSIS KINETICS OF OLEASTER STONE BY THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS**

## **SUMMARY**

The energy needs of the world have been on the increase within the last century due to technological reforms and advancements. The rapidly depleting state of the world's limited fossil energy sources has given rise to a dependency on, and an interest in, alternative energy sources. Renewable energy sources can be broken down into categories such as solar, wind, hydraulic, wave, geothermal, and biomass. Biomass energy holds a very important place among said categories. In the wake of the 1973 oil crisis, plenty of research on biomass energy went underway and biomass energy continues to be important today, owing to the rapid depletion of fossil fuel reserves and the increase in petrol prices.

Biomass is strategically significant, as it is able to be produced in many different areas and it can be transformed into vehicle fuel or electrical power. It is also harmless to the environment as well as socially and economically beneficial to communities. All vegetational, microbial or animal-sourced matter that is quickly renewable and is primarily comprised of carbon, hydrogen and oxygen can be classified as biomass.

The aim of biomass transformation processes is to eliminate undesired qualities in biomass such as low energy content, low density, high moisture, and expensive transportation; and therefore allow for healthy and convenient production of chemicals and fuel.

Fuel can be produced by applying thermochemical or biochemical processes onto biomass. The thermochemical processes are burning, pyrolysis, liquidization and gasification; whereas the biochemical processes are the production of energy through anaerobic digestion, and digestion via alcoholic fermentation.. Although biomass can be directly burned, it can also be transformed into liquid, solid or gas fuel using various thermochemical processes. Pyrolysis is one of the most commonly used transformation processes. Pyrolysis, defined as the thermal decay of biomass in an oxygenless environment, can yield a carbon-rich solid product, a grease-like liquid product, and a hydrocarbon-rich gas product.

Waste generated in agricultural production and processing industries are very easily accessible, and this waste is transformed into solid waste through various social initiatives. The burning of this waste not only reduces its volume but also allows for energy recovery as well as economic benefits for rural communities. Biomass energy, while it makes use of the conventional infrastructure, acts as a replacement for conventional energy sources, and provides technical and economic benefits.

The oleaster tree, an example to biomass, is ubiquitous and widespread in Europe, Asia and North America. It lives in all altitudes up to 3000 meters, and is typically

very quick to grow and able to develop strong lateral roots. Its roots contain nodules that bind and store free nitrogen from the atmosphere and improve the soil condition.

The oleaster tree is an important species for its usefulness in preventing erosion and rehabilitating spoilt land. Due to its resilience against high soil salinity, alkalinity and intense drought; it can be planted in extremely dry environments and has an important role in protecting the functionality of ecosystems. These useful qualities have led to a number of initiatives to increase oleaster production in the recent years. And thus, the aim is to increase the economic value of oleaster, which has already long been known and used in the world and in Turkey. Oleaster, in its shape, resembles the cornelian cherry, and has a mildly sour taste. It is rich in vitamins and minerals, and can be consumed fresh or in dried form. It is known to be good for intestinal and renal problems, as well as asyhma and coughing. Its leaves are also consumed as tea. Oleaster is also commonly used in medicine, food, cosmetics, and chemical industries. After such processes however, the stones of the oleasters are considered waste and thrown away, burned or sold for symbolically low prices.

The kinetics and burning behavior of biomass wastes must be known for the design of the burning systems. Prior to the use of fuel in energy production, its burning properties can be determined through thermo-analytical techniques such as TG and DTG which cover a wide field of application in research, development and economic evaluations.

In the preparation stage of the specimen for kinetic processes, the oleaster seeds extracted from oleasters were initially dried in an atmospheric environment, and then dried in a drying oven to eliminate moisture. After waiting in the desiccator, it was ground using a mill. After the grinding, it was made into smaller particles using a porcelain mortar and mallet, and then sieved using sieves of different aperture sizes, before being categorized into different fraction intervals based on their resulting sizes. Information on its characteristics were then acquired by conducting short analyses, thermal value analysis and elemental analysis.

In our work, the pyrolysis kinetics of the oleaster stone are studied using the thermogravimetric analysis method, and its kinetic parameters are calculated. The pyrolysis kinetics of the oleaster stone were examined using thermogravimetric analysis in three separate particle sizes (38-75  $\mu\text{m}$ ; 75-150  $\mu\text{m}$ ; and 180-425  $\mu\text{m}$ ), in nitrogenous atmosphere at heating speeds 5°C/min, 10°C/min, 20°C/min and 40°C/min.

The data acquired from thermal characterization of oleaster stone specimens was interpreted in four different zones. Two of which are active pyrolysis zones, and the thermogravimetric evaluations were based primarily on those. Characteristic temperatures for each zone were determined, and the temperature intervals were taken into account accordingly.

In the calculation of kinetic parameters, activation energies acquired through all methods, those that are affiliated with the model and those that are not, are provided comparatively. Methods affiliated with the model are the Coats-Redfern and the Horowitz-Metzger methods; and the model free method are the Flynn-Wall-Ozawa and the Kissinger-Akahira-Sunose methods.

When model-based methods were used, there was no significant difference between the second and third active sites for each method, and no observable difference was

observed when the particle size changed. In model free methods, mean activation energies were observed to decrease in the second active region, while the increase in the third active region was observed with increasing particle size. Since there is not enough literature about the effect of particle size in the study of kinetic models, this kinetic study with oleaster stone is important. For more comparable results, studies can be performed in wider particle size ranges.





## 1. GİRİŞ

Enerji yaşamımızı sürdürmemiz için gerekli olan temel girdilerin başında gelmektedir, aynı zamanda ülkelerin sosyal ve ekonomik kalkınmalarında önemli bir rol oynamaktadır. Dünyadaki nüfus artışı ve teknolojik gelişmeler enerji ihtiyacımızın sürekli artmasına sebep olmakla birlikte enerji ihtiyacındaki bu artışa karşılık fosil enerji kaynaklarının rezervleri hızla tükenmektedir. Fosil enerji kaynaklarının rezervlerinin azalıyor olması, çevre kirliliğine sebep olması ve fiyatlarındaki dalgalanmalar, yeni enerji kaynaklarının aranmasında itici güç olarak rol oynamış ve ülkelerin doğal kaynaklarına, iklim koşullarına, yeryüzü şekillerine, ekonomik ve teknolojik gelişmişlik seviyelerine göre yeni ve yenilenebilir enerji kaynağı arayışına hız katmıştır.

### 1.1 Çalışmanın Önemi

Fosil yakıtlar; kömür, taş kömürü, linyit, doğalgaz, petrol, nükleer enerji ve bor gibi yenilenemez enerji kaynaklarıdır. Yenilenemez enerji kaynaklarının temel özellikleri, yüksek enerji sağlamaları, binlerce yıllık birikimle oluşmuş olmaları ve tüketildiğinde sera etkisine sebep olacak miktarda gaz salınımına sebep olmalarıdır. Fosil yakıtlar binlerce yılda oluşmalarına rağmen günümüzde tüketimi çok hızlıdır ve kaynakları sonlanma tehlikesiyle karşı karşıyadır (Bayraç, 2008).

Endüstriyel devrim sonrasında enerji üretiminde her dönem farklı bir hammadde önem kazanmıştır, kömürün birincil kaynak olarak kullanıldığı dönemi, petrolün egemen olduğu dönem izlemiştir. Nükleer enerji 1973-1974 petrol krizinden sonraki dönemde önem kazanmıştır fakat yüksek tehlikeleri sebebiyle birçok ülkede kullanılmamaktadır. Sonrasında çevre bilincinin artmasıyla kömür ve petrolün yanına doğalgaz da eklenmiştir. Dünyadaki birincil enerji tüketiminde kömür, petrol ve doğalgazın payı %88'dir, bu oran ülkemizde ise %87'dir (Klass, 1998).

İnsanoğlu yılda ortalama 4,3 milyar ton petrol tüketmektedir ve dünyadaki toplam petrol rezervi 239 milyar ton civarındadır. Bu da yaklaşık 51 yıllık tüketim ihtiyacını karşılamaktadır. Dünya doğal gaz rezervi yaklaşık 187 trilyon m<sup>3</sup> olup, 53 yıllık tüketimi karşılamaktadır. Dünya Enerji Konseyi'nin araştırmalarına göre, dünyada kanıtlanmış işletilebilir kömür rezervi 892 milyar tondur, bu rezervin 403 milyar tonu antrasit ve bitümlü kömür, 287 milyar tonu ise linyittir ve bu rezerv 114 yıllık tüketimi karşılamaktadır. En fazla yerel fosil yakıt rezervine sahip ölkeler Amerika, Rusya ve Çin'dir (ETKB, 2017; Brenes, 2006; Bilgiç, 2014;Url-1).

Türkiye, dünyadaki birincil enerji tüketiminde 19. sırada yer almaktadır ve 2015'te 126,9 milyon TEP (Ton Eşdeğer Petrol) enerji tüketmiştir. Birincil enerji tüketiminde en yüksek pay 3014 milyon TEP ile Çin'e aittir ve bu oran dünya tüketiminin %22,9'unu oluşturmaktadır. Türkiye'nin 2016 yılı elektrik üretimi 273,4 GWh, tüketimi ise 278,3 GWh'dur, yıllık enerji tüketim artış hızı ise son 15 yılda %5,4 seviyelerindedir. Enerji üretimimizin 184,9 GWh'u termik santrallerden, 67,3 GWh'u hidroelektrik santrallerinden 21,2 GWh'u ise rüzgar, jeotermal ve biyokütle gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından karşılanmıştır. Yenilenebilir enerji kaynakları ve atık ürünlerden enerji eldesi 2014'de %0,57 iken 2016 yılında %0,8'e yükselmiştir (ETKB, 2017; BP, 2017).

Güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi, jeotermal enerjisi, hidrolik enerjisi, biyokütle enerjisi, dalga enerjisi, yenilenebilir enerji kaynakları arasındadır. Bu kaynaklar arasında biyokütle enerjisinin geniş bir potansiyeli bulunmaktadır. Biyokütle, yaşayan ya da yakın zamanda yaşamış olan canlılardan elde edilen henüz fosilleşmemiş tüm biyolojik malzemenin genel adıdır. Biyokütle enerjisi ise; doğada bulunan fosilleşmemiş canlı kalıntılarından ve organik atıklardan elde edilen enerji türüdür.

Biyokütleden enerji elde edilmesinde kullanılan yöntemler biyokimyasal ve termokimyasal olmak üzere iki ana başlıkta ele alınabilir. Biyokimyasal yöntemler biyometanizasyon ve fermantasyon yöntemlerini içerir, ürün olarak biyogaz ve bioetanol oluşur. Termokimyasal yöntemler ise yakma, piroliz, sıvılaştırma ve gazlaştırma yöntemleridir. Bu yöntemler arasında en çok kullanılanı piroliz yöntemidir. Piroliz biyokütlenin oksijensiz ortamda ısıl bozunması işlemidir ve sonucunda karbonca zengin katı ürün, yağimsı yapıda sıvı ürün ve hidrokarbonca zengin gaz elde edilir (Demirer, 2011).



Türkiye, bir tarım ülkesi olarak bol miktarda biyokütle kaynağına sahiptir. Bu kaynakların etkin ve verimli şekilde değerlendirilmesi, Türkiye'nin enerji sektöründe dışa bağımlılığının azaltılması açısından büyük önem taşımaktadır. İğde meyvesi Türkiye coğrafyasında kolaylıkla yetişen ve bol olarak bulunan bir meyvedir ve atık olarak bulunan iğde çekirdeğinin piroliz prosesinden geçirilerek yakıt olarak değerlendirilmesi, fosil yakıtlara olan eğilime yeni ve alternatif bir yön sunmaktadır.

## **1.2 Çalışmanın Amacı**

Bu çalışmanın amacı, iğde çekirdeklerinin termogravimetrik analiz yöntemiyle piroliz kinetiğinin farklı yöntemler kullanarak çalışılması ve kinetik parametrelerinin hesaplanmasıdır. Kinetik parametrelerin belirlenmesi sayesinde endüstriyel boyutta piroliz işleminin uygulanacağı reaktörün seçimi, reaktör tasarımının optimizasyonu ve piroliz reaksiyon koşullarının belirlenmesi mümkün olabileceğinden; mevcut çalışma ile iğde çekirdeklerinin piroliz prosesi yoluyla değerlendirilmesinin önü açılacak ve sanayi ölçeğinde alternatif, çevre dostu yakıt maddelerin üretiminin tasarlanabilmesine imkan doğacaktır.



## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1 Biyokütle Enerjisi

Bitkisel ve hayvansal kaynaklı temel bileşenleri karbonhidrat içeren her doğal madde biyokütle enerji kaynağıdır. Biyokütlenin kimyasal içeriğinde karbonun yanı sıra hidrojen (H), oksijen (O), azot (N) ve daha küçük oranlarda alkali, alkali toprak ve ağır metaller içeren atomlar vardır. Ana bileşenleri, karbonhidrat bileşikleri olan bitkisel veya hayvansal kökenli tüm doğal maddeler biyokütle enerji kaynağı, bu kaynaklardan elde edilen enerji ise, biyokütle enerjisi olarak tanımlanır. Biyokütle hem yaşayan canlıları hem de ölmüş fakat hala biyolojik özelliği olan canlıları kapsar. Diğer bir ifadeyle, yüzyıllık dönemden daha kısa sürede yenilenebilen, karada ve suda yetişen bitkiler, hayvan artıkları, besin endüstrisi ve orman ürünleri ile kentsel atıkları içeren tüm organik maddeler biyokütle olarak tanımlanabilir (Karaosmanoğlu, 2006).

Petrol, doğalgaz gibi fosil yakıtlar da biyolojik kökenlidir fakat biyokütleyle dahil değildir. Besin zincirinde üreticinin tüketiciden daha fazla olması gerektiği düşünüldüğünde bitkisel biyokütlenin hayvansal biyokütleden fazla olması gerektiği gerçeği açığa çıkar. Dünyadaki en büyük biyokütle örneği yağmur ormanlarıdır.

Biyokütle enerjisinin kaynağı güneştir. Fotosentez yoluyla enerji kaynağı olan organik maddeler sentezlenirken solunum yoluyla hayatımızı sürdürmemizi sağlayan oksijen gazı da atmosfere verilir (McKendry, 2001).

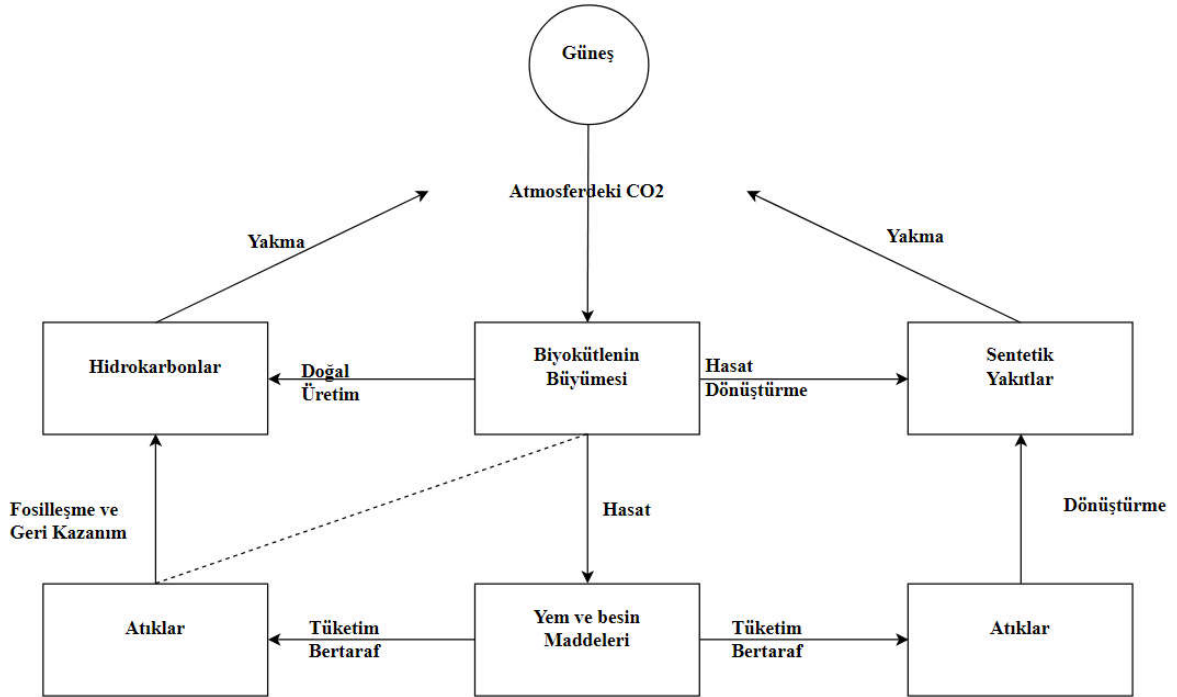
Karbondioksitin fotosentez yoluyla organik bileşiklere dönüştürülmesi sonucunda güneş enerjisi, biyokütlerde sabit karbon olarak depolanmaktadır. Fotosentez denklemi (2.1)'de gösterildiği gibidir.



CH<sub>2</sub>O yapıtaşıyla gösterilen karbonhidratın oluşumunda her bir mol için yaklaşık 470 kJ enerji depolanmaktadır.

Açığa çıkan oksijenin kaynağı çoğunlukla sudur. Fotosentez olayının moleküler mekanizmasıyla ilgili cevaplanamamış pek çok soru bulunmasına rağmen taze biyokütle oluşması için gerekenler bilinmektedir. Bunlar; karbondioksit gazı, elektromanyetik spektrumun görünür bölgesindeki ışık, katalizör olarak klorofil ve canlı bir bitkidir. Güneş ışığının biyokütle tarafından verimli olarak tutulmasının üst limitinin %8-15 arasında değiştiği düşünülmele beraber gerçek hayatta birçok durumda bu değerin %1 ve daha küçük olduğu düşünölmektedir(BEPA, 2019).

Genel olarak biyokütle, hayvanlar için yem, besin, elyaf ve yapı malzemesi olarak kullanılmak için toplanır veya yetiştiiği bölgelerde kalarak doğal olarak bozunmaya uğrar. Biyokütlenin büyümesi, yakıt ve enerji kaynağı olarak kullanılması Şekil 2.1’de temel hatlarıyla gösterilmiştir. Biyokütlerde bulunan en önemli organik bileşenler; polisakkaridler (selülozlar ve hemiselülozlar), ligninler, proteinler ve trigliseridlerdir. Biyokütlerin çoğu kuru ağırlıklarının % 50’si oranında selüloz içermektedir (Brenes, 2006).



**Şekil 2.1:** Biyokütle enerji teknolojisinin temel özellikleri.

Biyokütle enerjisini klasik ve modern olmak üzere iki farklı şekilde sınıflandıracak olursak, klasik biyokütle enerjisi odun ve yakacak olarak kullanılan bitki ve hayvan atıklarıdır diyebiliriz.

Klasik biyokütle enerjisi, ilkelden gelişmişe doğru kullanılabilen doğrudan yakma teknikleriyle oluşturulan enerjidir. Yoğunlukla pişirme ve ısıtma amaçlı kullanılır. Modern biyokütle enerjisinin kaynakları ise enerji ormancılığı, ağaç ve orman endüstrisi atıkları hayvansal ve kentsel atıklardır. Modern biyokütle enerjisi kaynakları pazar işlemleri ile karakterize edilip, sanayi, ulaştırma ve ticaret sektörlerinde kullanılmaktadır (Bilgiç, 2014).

Biyokütle enerjisinin çeşitli avantajları bulunmaktadır:

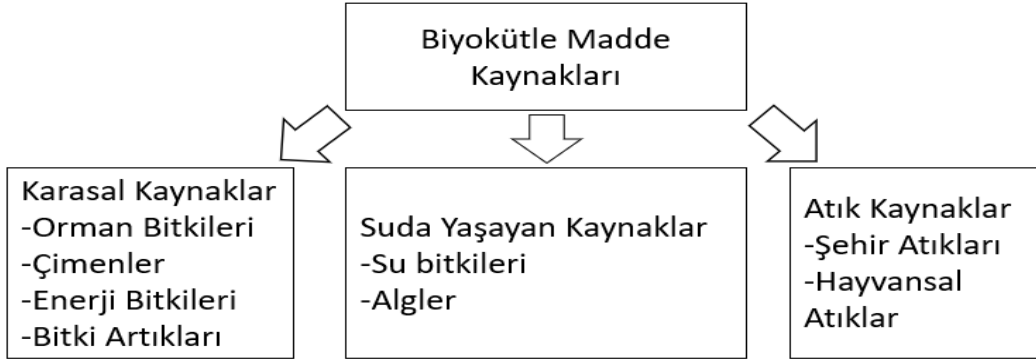
- Biyokütle yenilenebilir enerji kaynakları içinde geniş bir yer kaplar, dünyadaki enerji kaynaklarının %14 'ünü oluşturur,
- Isınma, elektrik ve ulaştırma yakıtı gibi farklı enerji gereksinimlerini karşılamak için doğrudan kullanılabilir,
- Düşük CO<sub>2</sub> salınımı sayesinde sera etkisine sebep olmaz, küresel ısınmaya sebep olmaz,
- Düşük kükürt ve azot içeriği biyokütle enerjisini cazip bir enerji kaynağı yapar,
- Biyokütlenin atıklarında enerji kaynağı olarak kullanılabilir, bu da ucuz bir kaynak olmasını sağlar (Kaplukan, 2014; Klass, 1998).

Biyokütle enerjisinin dezavantajları şunlardır;

- Düşük yoğunluk ve düşük kalorifik değere sahiptir, yüksek nem, yüksek karbon ve oksijen içerir,
- Lifli yapısı nedeniyle öğütülmesi ve ezilmesi zordur,
- Biyokütlenin aşırı kullanımı ormansızlaşmaya sebep olabilir bu da dolaylı olarak küresel ısınmaya katkı sağlar,
- Partikül emisyonuna sebep olur,
- Yoğunluğu düşük olduğundan taşıma maliyetleri yüksektir,
- Yüksek oranda nem içerdiğinden saklama sırasında çürümelere sebep olabilir(Kaplukan, 2014; Wang ve diğ, 2017).

## 2.2 Biyokütle Türleri

Biyokütle türleri yaşamın her noktasında bulunur ve çok fazla çeşitliliğe sahiptir. Başlıca biyokütelleri karasal, suda yaşayan ve atık biyokütle olarak sınıflandırabiliriz. Biyokütle maddelerinin sınıflandırılması Şekil 2.2’de verilmiştir.



Şekil 2.2: Biyokütle madde kaynaklarının sınıflandırılması.

### 2.2.1 Karasal biyokütle türleri

Karasal biyokütle türleri; orman bitkileri, çimenler, enerji bitkileri ve diğer bitki atıkları olarak incelenebilir.

#### 2.2.1.1 Orman biyokütelleri

Dünyadaki karasal alanın yaklaşık üçte biri ormanlardan oluşmaktadır. Ekvatora yakın tropik yağmur ormanlarındaki ağaç çeşidi geniş yapraklı olan ve yapraklarını dökmeyen (broad-leaved evergreen) ağaçlardır. Kuzey yarım kürede, yüksek enlemlerde köknar, karaçam, ladin gibi ağaçlar yetişir. Orta enlemlerde çam ve köknar gibi kozalaklı ağaçlar ve meşe, akçaağaç ve kayın gibi yapraklarını döken ağaçlar bulunmaktadır (Bahadır ve Emet, 2010).

Orman yetiştiriciliğinde beş temel yöntem kullanılmaktadır. Bunlar sömürücü, konvansiyonel extensive, konvansiyonel intensive, naturalistik ve kısa rotasyon yöntemleridir. Sömürücü yöntem gelecek nesilleri düşünmeden ve yerine yeni bir ağaç bırakmadan sürekli kesim yapan yöntemdir. Konvansiyonel extensive eski ağaçların kesilerek doğal rejenarasyonun sağlanmasıdır. Konvansiyonel intensive ise çam ve köknar gibi ağaçların çiftliklerde yetiştirilip ardından kesilmesine dayalıdır. Naturalistik yöntem içinde bulunduğu ekolojik şartlarda yetişen ağaç türlerini de içine alacak şekilde sert odunsu ağaç türlerinin yetiştirilmesidir.

Son olarak, kısa rotasyon ormancılığı tekniği ise SRWC(Short Rotation Woody Crop) olarak anılan yöntemdir. Bu yöntemde; her yirmi yılda veya daha uzun sürede ağaçlar hasat edilmek yerine her yıl hasat yapılır, kızıl ağaç, kavak ve bodur ağaç gibi hızlı büyüyen ağaçlar yaygın olarak ekilir ve boyları 3-6 metreye gövde çapı da birkaç cm'ye ulaştığında 3-6 yıl arası hasat edilir. Ülkemizde ormanlar geniş bir alana yayılmış olduğundan orman biyokütlesi açısından büyük bir potansiyele sahiptir. Gelişmekte olan ülkeler enerji ihtiyacının büyük çoğunluğunu odun ve mangal kömüründen sağlamaktadır (Özçimen, 2007).

### **2.2.1.2 Çimenler**

Biyokütlenin en çok rastlanan çeşidi çimenlerdir. Çimlerin yaklaşık 6000 türü dünyanın her tarafına dağılmış durumdadır, bitkisel biyokütlenin destekleyen tüm kara habitatlarında yetişebilmektedir. Çimler; buğday, pirinç, mısır, şeker kamışı, darı ve arpayı da içeren *Gramineae* (Buğdaygiller) familyasına dahildirler. Buğdaygiller insan ve hayvan beslenmesinde büyük öneme sahiptir. Ülkemizde, buğday ve pirinç yemeklik olarak, çavdar, mısır ve darı hem yemeklik hem de hayvan yemi, arpa ve yulaf ise hayvan yemi olarak kullanılmaktadır.

Çimenler, ekimi bir kez yapıldıktan sonra her yıl kendiliğinden çıktığı için sentetik yakıt yapımı için uygun bir hammadde adayıdır. Yüksek sıcaklıklarda verimi arttığı için ve birden fazla hasada elverişli olduğu için yaz çimenleri kış çimenlerine oranla daha fazla tercih edilmektedir.

Temel gıda maddelerimizden biri olan şekerin üretildiği, şeker kamışı da sığ lifli kök yapısında uzun ömürlü bir tropikal çimen türüdür. Şeker kamışı ilk ekildiğinde yılda 2 ile 4 kere hasat edilir, bazı zamanlarda yıllık hasat sayısı 7'yi bulabilir. Şeker kamışı ekin hasat edildikten sonra yerde kalan anızlardan oluşan tomurcuklarla büyür. Şeker pancarı sadece gıda amaçlı değil etil alkol üretimi için, lif (küspe) üretimi içinde yetiştirilir (Şenol ve diğ, 2017).

### **2.2.1.3 Enerji bitkileri**

Enerji elde etmek amacıyla üretilen bitkilerdir. Örneğin; söğüt, okaliptüs, kavak gibi kısa sürede yetişen bitkiler şeker kamışı, sorgum, ayçiçeği, soya, pamuk gibi yağ oranı yüksek bitkiler enerji elde etmek için kullanıma elverişlidir.

Enerji bitkilerinin yenilenebilirliği, enerji depolama sorununa yol açmamaları, fosil yakıtlara oranla daha az kirliliğe sebep olmaları alternatif yakıt olarak kullanımlarını sağlamaktadır. Gıda amaçlı ekilen ürünlere oranla daha az ilaçlama ve gübre gerektirmeleri, kükürt ve azot oksitli bileşikleri atmosfere yaymamaları, doğal yaşam alanlarının artmasını sağlamaları çevre için olumlu yönleridir. Dünyaya gelen güneş enerjisinin %0,1'i fotosentez yoluyla biyokütle oluşumunu sağlamaktadır. Bazı bitkiler yüzeylerine gelen ışığın %2-3'ünü kullanabilmektedir, bu bitkiler yüksek fotosentez verimine sahiptir ve "C<sub>4</sub>" bitkileri olarak bilinirler. C<sub>4</sub> bitkilerinin tipik örnekleri şeker kamışı, tatlı sorgum, mısır ve miscantus gibi bitkileridir. C<sub>4</sub> bitkilerinin özellikleri aşağıdaki gibidir.

- Yüksek ısı ve ışık kullanırlar, kuraklığa dayanıklıdırlar.
- Yetiştirme coğrafyası geniştir ve verimliliği yüksektir.
- Az su ile yetişirler.
- Kötü yapılı topraklarda yetişebilirler.
- Çabuk yetişebilirler ve biyokütle oranları yüksektir.
- CO<sub>2</sub> gereksinimleri düşüktür.

Enerji bitkisi olarak yetiştirilen, yulaf, arpa, pirinç, buğday, pamuk, yonca, soya fasulyesi, fıstık ve ayçiçeği gibi bitkiler ise "C<sub>3</sub>" bitkileri olarak adlandırılır ve 298°K sıcaklığındaki ortamlarda yetişirler.

Enerji bitkileri yetiştiriciliğinde en büyük sorun gıda amaçlı üretim alanlarını etkilemeden bu ürünleri yetiştirmek için yer bulmaktır (Geren, 2017;Özyurtkan, 2006; İlkılıç ve Deviren, 2011; Türk ve Çelik, 2016).

#### **2.2.1.4 Bitki artıkları**

Tarımsal amaçla üretilen yağlı tohum bitkileri, şeker ve nişasta oranı yüksek olan bitkiler, bu bitkilerin kök, sap ve kabukları biyokütle kaynağı olarak kullanılmaktadır. Tarımdan elde edilen bitki atıklarının çoğunu düşük nem oranına sahip olan saman ve gövde türü atıklar oluşturur. Ayrıca sert kabuklu yemişlerin kabuğu veya çekirdeği de bu grupta incelenir. İğde çekirdeği, fındık kabuğu, Antep fıstığı kabuğu, kayısı çekirdeğinin kabuğu, zeytin çekirdeği bu gruba dahildir.



## 2.2.2 Suda yaşıyan bitki türleri

### 2.2.2.1 Su yosunları

Biyokütle enerjisinin kaynaklarından birisi de suda yetişen bitkilerdir, su bitkilerinin büyüme hızı ve üretkenlikleri fazladır, bu da onları biyokütle enerji kaynağı olarak iyi bir alternatif haline getirmektedir.

Enerji üretimi için en uygun su biyokütlesi “sümbül (*eichhornia*)” dır. Ilıman iklimlerde yetişmesi, suya batmış köklerinin ve su yüzeyinde yapraklarının bulunması nedeniyle bu biyokütlenin üretim hızı yüksektir. Yetiştirme şartları uygun hale getirildiğinde bu sümbülün üretim miktarı yıllık 150 tonu bulabilmektedir. Verimli ortamlarda üretimi sağlandığında bu biyokütle kaynağı sentetik yakıt üretiminde ve kâğıt üretimi gibi farklı alanlarda iyi bir alternatif enerji kaynağı olabilir. *Sportinaalterniflora*, *arundo donax* ve *cattail* de su biyokütlelerine örnek olarak verilebilir (Klass, 1998).

### 2.2.2.2 Algler

Mikroalgler 20.000'e varan çeşidiyle uzun süredir üzerinde çalışılan bir enerji kaynağıdır. Yüksek fotosentez etkinliği sebebiyle verimliliği yüksek olan “*Chlorella* ve *Scenedesmus*” algleri gün ışığında ve aralıksız proseslerle üretilmektedir. *Chlorella*'nın hasadı günde 1 kuru ton gibi yüksek bir hızda yapılabilir. Algler su akışı olan özel olarak tasarlanmış alanlarda, göllerde ve havuzlarda bulamaç halinde üretilirler. Biyokütle üretme alanının hacmi, derinliği birim hacme düşen alg miktarı verimi etkileyen önemli parametrelerdir. Alg üretimi için kullanılacak besinler kentsel biyoyakıtlardan ve atık sulardan temin edilebilir. Tek hücreli alg üretimi tatlı sularda yapılabildiğinden üretim tesisleri küçük ölçekli çiftliklerle sınırlanmıştır (Cheng ve Ngo, 2019).

Deniz otları ve makroskobik çok hücreli alglerde araştırması devam eden biyokütle türlerindedir. *Macrocystis pyrifera* alginin potasyum içeriği yüksektir ve 1. Dünya Savaşı boyunca potasyum kaynağı olarak kullanılmıştır; günümüzde halen, organik yapıştırıcı, kıvamlaştırıcı ve alginik asit türlerinin hammaddesi olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, *Laminaria* algi de alginik asit türevlerinin üretilmesinde kullanılmaktadır (Klass, 1998).

## 2.2.3 Atıklar

### 2.2.3.1 Şehir atıkları

Yerleşim bölgelerinden elde edilen şehir atıkları; sıvı kanalizasyon atığı, katı evsel atıklar ve endüstriyel atıklardır. Birbirinden farklı özellikler gösterdiklerinden işleme, yeniden kullanılma ve yok etme yöntemleri de farklılık gösterir. Evsel ve endüstriyel atıklar kanalizasyon atığına göre daha iyi enerji kaynaklarıdır.

### 2.2.3.2 Kanalizasyon atığı

Kanalizasyon atıkları insan dışkısı, evsel sıvı atıklar ve endüstriyel sıvı atıkların karışımından meydana gelir. Ortalama bir insan günde 100-200g arası kuru atık bırakır. Günde 130g kuru atık bırakan bir kişinin atığında 30g karbon (C), 90g organik katı atık, 10-12g azot (N), 3g potasyum (K), 2g fosfor (P) içermektedir (Polprasert ve Koottatep, 2017).

Kanalizasyon atıklarının işlenmesinde ilk aşama tanklarda tortulaştırma aşamasıdır, bu aşamada tüm katılar dibe çöker, yağlar su yüzeyine çıkar ve yüzeyden alınabilir, atıkların tanklarda tutulma süresi yaklaşık dört saattir. Biriktirilebilen kanalizasyon çökeltisi genelde katı atıkların yarısı kadardır. Bu ilk aşamadan sonra çökeltiler farklı özellikler gösterirler. İkinci aşamada oksitleme yapılır, bu işlem çamuru filtreden damla damla akıtma ve deflektörler yardımıyla dağıtma şeklinde gerçekleşir. Filtrenin yatak kısmı taşlardan veya farklı sert materyallerden oluşur, atık madde buradan akar ve yavaş hareket eden nozul ve deflektörlerden oluşan kollarla dağıtılır. Ortama farklı sıcaklıklarda hava verilir, bu şekilde hareketli mikroorganizmalar içeren balçık, taşlara veya plastik filtreye yapışır. Filtre yatağındaki organizmalar sayesinde atığın kendi bünyesindeki organik maddeler hücre sentezi ve enerji üretiminde kullanılabilir duruma gelir. Filtredeki organizma miktarı sürekli artar ve filtre yatağından çıkan sıvıda çok sayıda organizma bulunur. Sıvı atıklar ikinci tortulaştırma aşaması için dibe çöktürülür, ilk aşamadan sonra ayrılan atıklar toplam atıkların %40-45'i oranındadır. Filtreleme işlemine alternatif olarak oksitleme işleminin ikinci ana tipiye kanalizasyon çökeltisini harekete geçirme şeklindedir. Bu işlemde kanalizasyon atığına hava püskürterek temizleme yapılır. Havalandırma tanklarında durma süresi 4-8 saattir ve tankların derinliği 10-15 cm'dir.

Havalandırma işlemi döner tepler ya da fırçalarla yapılır ve oksijen stoğu için gereklidir (Greco, 1977).

### **2.2.3.3 Katı şehir atıkları**

Evsel atıklar ve çöp atıkları katı şehir atıklarını oluşturur, çoğunlukla yiyecek atıkları, kâğıt, cam, plastik, metal ve seramik içeriklidirler. Atıkların yapısı zamana ve mekâna göre değişiklik gösterir; gelişmiş ülkelerde katı şehir atıkları oranının %75'i organik katı atıklardan oluşur ve yakılabilir niteliktedir ve metan gazı oluştururlar. Fakat bu kentsel atıkların büyük kısmı enerji üretimi için kullanılmamaktadır. Ağırlıklı olarak yeniden kullanılabilir maddeler ayrıştırılır ve ne yazık ki kalan atıklar gömülür veya denize atılır. Bu işlemler ulaşım masraflarına sebep oluyorsa bu atıkların yakılması yoluna gidilir. Yakılma işlemi öncesinde cam ve metal gibi yanıcı olmayan atıkların ayrılması gerekir. Şehir atıklarının en büyük dezavantajı yüksek oranda nem içermesi ve heterojen yapıda olmasıdır. Bu sebeplerden dolayı katı atıkların çok az miktarı enerji üretiminde kullanılmaktadır. Evsel katı atıklardan enerji üretmek için; işlenmiş veya işlenmemiş maddenin doğrudan yakılması, anaerobik çürütme ile biyogaz üretimi, piroliz ile gaz üretimi yöntemleri kullanılır. İşlenmiş veya işlenmemiş atıkların doğrudan yakılmasıyla düşük sıcaklıkta ısı üretimi yapılır. Biyogaz ve piroliz gazı elektrik üretiminde ve işlenerek sıvı yakıt üretiminde kullanılabilir (Özyurtkan, 2006).

### **2.2.3.4 Hayvansal atıklar**

Hayvansal atıklar doğrudan yakılarak, gübre olarak veya biyogaz üretiminde kullanılabilir. Hayvansal atıkların doğrudan yakılarak kullanılması yüksek ısı açığa çıkarmamakta ve yakılan atık tekrar gübre olarak kullanılamamaktadır, bu sebeple atıkların biyogaz üretiminde kullanılması hem enerji verimini artıracak hem de atıkların tekrardan toprağa kazandırılmasına imkan sağlayacaktır. Türkiye'deki yıllık hayvansal atık miktarı 163 milyon tonun üzerindedir, bunun enerji olarak karşılığı 1,1 milyon TEP civarındadır (BEP, 2019).

## **2.3 Dünya'da ve Türkiye'de Biyokütle Enerjisinin Durumu**

Güneş, rüzgâr, hidroelektrik, biyokütle ve jeotermal enerji gibi yenilenebilir enerji kaynakları arasında, biyokütle en büyük hacme sahip ve çok yönlü enerji kaynağıdır.

Biyokütlenin varlığı iklim değişikliğini azaltmada katkı sağlaması, güvenli bir enerji kaynağı olduğundan ve yeni iş sahalarını artırdığından kullanımının gelecekte de devam etmesi beklenmektedir (Bilgiç, 2014).

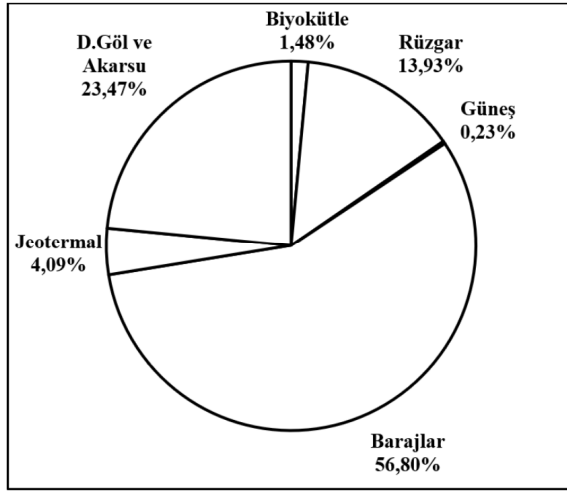
Uluslararası Enerji Ajansının (IEA) yeni politikalar senaryosuna göre 2035 yılına kadar küresel elektrik talebi %70'in üzerinde artış gösterecek ve 32.000 TWS'e (Teravatsaat) kadar ulaşacaktır. Bu artışta en büyük payı Çin ve Hindistan gibi OECD dışı ülkelerin enerji talebi oluşturacak. Kömür küresel elektrik üretiminde büyük pay sahibi olmaya devam edecek fakat toplam bileşim içindeki payı beşte iki oranından üçte bire gerileyecektir. 2035 yılına kadar elektrik üretiminde doğalgaz ve yenilenebilir enerji kaynaklarının payı 2010 yılındaki oranın üç katına çıkacaktır ve toplam enerji kaynakları arasındaki oranı %20'den %31'e kadar ulaşacaktır. Bu oranın %16'sını biyokütle enerjisi oluşturacaktır (IEA, 2012; IEA, 2018).

Yenilenebilir enerji bileşenlerinin enerji üretimindeki payının, 2040 yılında bugünkü dördte birlik dilimden üçte ikilik dilime yükselmesi beklenmektedir. Biyokütlenin enerji üretimindeki payının artırılabilmesi için biyokütle kaynaklarının çoğaltılmasının yanı sıra bir pişirme yakıtı olarak geleneksel kullanımının azaltılması sağlanmalıdır (IEA, 2018).

Biyokütle birçok ortamda yetiştirilebilen sosyal ve ekonomik gelişmeye katkı sağlayan, çevreye zararsız, taşıt yakıtı formuna getirilerek kullanılabilen, elektrik üretebilen stratejik öneme sahip bir enerji kaynağıdır. Biyokütle doğrudan yakılarak veya bazı süreçlerden geçirilerek yakıt kalitesi artırılıp biyoyakıt olarak enerji ihtiyacını karşılamada kullanılır. Biyokütle üretimiyle yerli kaynaklar değerlendirilerek enerji ithalatı azaltılabilir. Fosil yakıtların giderek azalması ve çevre kirliliğine sebep olması gelişmiş ve gelişmekte olan ülkeleri biyokütle enerjisine yönlendirmiştir. Avusturya, temel enerjisinin %13'ünü odundan sağlayarak on beş yılda biyokütle kullanımını altı kat artırmıştır. Finlandiya'da biyokütlesel enerjinin tüketimde ki payı %19'dur. Çin'de yaklaşık beş milyon çiftçi evinde aydınlanmak ve yemek pişirmek için biyogaz kullanmaktadır (Çukurçayır ve Sağır, 2016).

Türkiye'de biyokütle enerjisi kullanımı, ısınma ve pişirme gibi geleneksel teknikler üzerinde yoğunlaşmıştır. Biyokütle enerji potansiyeli yüksek olmasına rağmen diğer yenilenebilir enerji kaynaklarının gerisinde kalmıştır. Ülkemize ait 2015 yılı

yenilenebilir enerji kaynakları dağılımı Şekil 2.3’de belirtilmiştir (Karagöl ve Kavaz, 2017).



	GWh	Yüzde
Biyokütle *	1.241,1	1,48
Rüzgar	11.625,5	13,93
Güneş	194,1	0,23
Barajlar	47.514,5	56,80
D. Göl ve Akarsu	19.631,5	23,47
Jeotermal	3.424,5	4,09
Toplam	83.657,9	100

	GWh	Yüzde
Yenilenebilir Toplam	83.657,9	31,9
Türkiye Toplam	261.783,3	100

**Şekil 2.3 :** Türkiye’de 2015 Yılı Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Dağılımı.

Ülkemizde yenilenebilir enerji kaynakları arasında biyokütlenin kullanım oranı 2015 verilerine göre endüstriyel atıklar hariç %1,48’dir. Bu oranın 2023 kalkınma planları çerçevesinde artırılması hedeflenmektedir. Ülkemizin özellikle kıyı kesimleri orman bakımından zengindir ve bu ormanlardan elde edilecek atık miktarı yaklaşık 890 bin TEP’dir. Ayrıca ormanlarda kurulacak gazlaştırma tesisi kapasitesi ise yaklaşık 600MW’dır. Sadece orman kaynaklı biyokütlelerin verimli kullanımı bile Türkiye’de ki kurulu biyokütle enerjisi gücünden daha fazla kapasiteye sahiptir. Ülkemizde çok yüksek bir biyokütle potansiyeli mevcuttur fakat biyokütle enerjisi üretim tesislerimiz henüz gelişme aşamasındadır. Biyokütle atıklarından elektrik üreten santral sayımız 128’dir, bu sayının artması ve tesislerdeki verimin artması öngörülmektedir. (Karagöl ve Kavaz, 2017; BEPA, 2019).

#### 2.4 Biyokütle Dönüşüm Prosesleri

Biyokütle dönüşüm proseslerinin amacı, biyokütlenin düşük enerji içeriği, düşük yoğunluğu, yüksek nem içeriği ve yüksek taşıma maliyetlerini ortadan kaldırarak biyokütleden kimyasal madde ve yakıt üretimi sağlamaktır. Biyokütleye termokimyasal veya biyokimyasal dönüşüm teknikleri uygulanarak yakıt elde edilir.

## **2.4.1 Termokimyasal dönüşüm teknikleri**

### **2.4.1.1 Yakma**

Biyokütle enerjisinin buhar çevrimiyle ısı ve elektrik enerjisine dönüşümünü sağlayan temel prosestir. Kullanılan en eski termokimyasal tekniktir. Yakma sonucu üretilen enerjinin kullanım alanları; ısı ve buhar sağlama, yüzeyleri ısıtma, endüstriyel prosesler ve elektrik üretimidir. Doğrudan yakmanın ısı verimi yakılacak biyokütlenin nem oranıyla bağlantılıdır. Kullanılacak malzemenin nem oranının %50'den az olması beklenir, nem oranı fazla olduğunda ısı değer nemi buharlaştırmak için kullanılacaktır (Özay ve diğ, 2014).

Orman biyokütlesinin yakılmasıyla oluşan enerji düşüktür, bu sebeple ağaç kabukları, tarımsal atıklar, kağıt-sanayi atıkları, kömür, kanalizasyon atıkları gibi diğer enerji kaynaklarıyla karıştırılarak yakıldığında daha fazla enerjiye ulaşılabilir. Beraber yakmanın en büyük avantajı fosil yakıt gereksinimini azaltması ve azot, kükürt ve CO<sub>2</sub> salınımını azaltmasıdır. Yanma sonucu meydana gelen kül gibi atıklar erime ve katılaştırma, çimento ile katılaştırma, asit yardımıyla ekstrakte etme işlemleriyle bertaraf edilebilir, bertaraf etmek için başka bir seçenek ise çok yüksek sıcaklıkta eritip tekrar katılaştırmak ve katılaştıran atıkları parke taşı olarak döşemek veya arazi alanlarının ıslahında kullanmaktır (Sakai ve Hiraoka, 2010; Üçgül ve Akgül, 2010).

### **2.4.1.2 Piroliz**

Piroliz (Pyrolysis) kelimesi yunanca ateş anlamına gelen pyro ve ortaya çıkmak anlamına gelen lysis kelimelerinden oluşur. Piroliz organik maddelerin oksijensiz ortamda veya stokiometrik oranın altında oksijen bulunduran ortamlarda ısıtılarak katı, sıvı ve gaz bileşenlerinin ayrı ayrı elde edildiği termokimyasal prosestir. Piroliz işleminde kimyasal bağlar, oksijensiz ortamda termal olarak bozunmaya uğrarlar. En bilindik piroliz işlemi odun kömürü üretimidir, bu işlem yavaş pirolize bir örnektir ve degazifikasyon olarak da adlandırılır. İlk olarak dünyada petrol krizi meydana geldiğinde biyokütlenin sıvılaştırılması ve gazlaştırılması ile piroliz önem kazanmıştır (McKendry, 2001; Chen ve diğ, 2018).

Çoğunlukla piroliz işleminde biyokütle sıvılaştırılarak biyoyağa çevrilir, bu sıvı yağ furfural türevleri, fenol türevleri gibi organik bileşenleri içeren bir karışımdır. Bu sıvı türbin ve motorda doğrudan kullanıma uygun değildir ve petrol naftası gibi proseslerden geçirilerek kullanılır. Biyoyağ gazlaştırma teknikleri kullanılarak atık olarak kül ve cürufan başka madde bırakmayarak hidrojen ve karbon monoksitçe zengin sentez gazına dönüştürülebilir. Sentez gazından etanol, metanol gibi kıymetli gazlar oluşturulabilir (Demirbas, 2009; Dhyanı ve Bhaskar, 2018).

Piroliz sonucu oluşan katı, sıvı ya da gaz ürünlerden hangisinin veriminin en yüksek olacağı proses değişkenlerine ve biyokütle özelliklerine bağlıdır. Proses değişkenleri sıcaklık, ortamın ısıtma hızı, gaz ortamının özellikleri, reaktörde kalma süresi, reaktörün geometrisi, katalizördür. Biyokütle özellikleri ise organik ve inorganik yapısı, nem oranı, biyokütlenin gözenekliliği, kül miktarı, tane boyutu, uçucu bileşenler, selüloz oranı, lignin oranı ve alkali metal içeriğidir (Özay ve diğ, 2014; Bilgiç, 2014; Üçgül ve Akgül, 2010; Demirbas, 2009).

Piroliz sonucunda oluşan katı, sıvı ve gaz ürün oranları ısıtma hızına ve sıcaklığa bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Biyokütlenin yüksek sıcaklıklarda ve uzun sürede pirolize uğratılması gaz ürün verimini artırırken sıvı ve katı ürün verimini düşürmektedir. Uzun sürede düşük ısıtma hızı ve düşük sıcaklıkta gerçekleştirilen piroliz işleminde maksimum katı ürün verimi sağlanır. Yüksek sıcaklıkta ve kısa sürede yapılan piroliz işleminde ise maksimum sıvı ürün sağlanır (Özay ve diğ, 2014; Jarvis ve diğ, 2012; Demiral ve Kul, 2014). Karbonizasyon ve piroliz yöntemleri şartları ve ürünleri Çizelge 2.1’de verilmiştir (Özçimen, 2007).

Yavaş piroliz işlemi biyokütlenin enerji içeriği yüksek ve değerli ürünlere dönüşümünü sağlamak için oksijensiz ortamda ve uzun sürede gerçekleştirilir. Hızlı piroliz işlemiyse yüksek sıcaklıkta kısa sürede gerçekleşir. Hızlı pirolizde biyokütle oksijensiz ortamda hızla ısıtılır, bozunma neticesi oluşan gazlar yoğunlaşır ve kahve rengi bir sıvıya dönüşür, bu sıvıya piroliz sıvısı, piroliz yağı, biyopetrol, biyoyağ, odun sıvısı, odun distilatı, odun yağı gibi isimler verilir. Benzin, yakıt, dizel yakıtı olarak doğrudan kullanılabilen ve geleneksel yakıtlara alternatif olan bir yakıttır. Hızlı pirolizin temel özellikleri ısıtma ve ısı transfer hızının çok yüksek olması, piroliz gazlarının biyoyağ eldesi için hızlı soğutulmasıdır (Wang ve Luo, 2017).

**Çizelge 2.1:** Karbonizasyon ve piroliz yöntemleri ve şartları.

Yöntem	Reaktörde Kalma Süresi	Isıtma Hızı	Sıcaklık (°K)	Ürünler
Karbonizasyon	Saatler	Çok düşük	673	Katı
Basınçlı karbonizasyon	15 dak-.2 saat	Orta	723	Katı
Geleneksel piroliz	5-30 dak.	Düşük	873	Yağ-gaz-katı
Hızlı piroliz	0.5-5 s	Çok Yüksek	923	Yakıt yağı
Flaş-sıvı piroliz	< 1 s	Yüksek	<923	Yakıt yağı
Flaş-gaz piroliz	< 1 s	Yüksek	<923	Kimyasallar, gaz
Ultra piroliz	< 0.5 s	Çok yüksek	1,273	Kimyasallar, gaz
Vakum pirolizi	2-30 s	Orta	673	Yakıt yağı
Hidro-piroliz	< 10 s	Yüksek	< 773	Yakıt yağı
Metano-piroliz	< 10 s	Yüksek	>973	Kimyasallar

#### 2.4.1.3 Sıvılaştırma

Biyokütlenin sıvılaştırılmasındaki amaç, doğrudan kullanımı zor olan, düşük enerjili ve fazla yer kaplayan biyokütlelerin az yer kaplayarak kolay depolanabilmesi, pompalanabilmesi ve doğrudan yanma fırınlarında kullanımına olanak sağlamasıdır. Bu proses sonucunda oluşan ürünlerden en önemlisi sıvı ürün olduğundan sıvılaştırma prosesi olarak adlandırılmıştır (Özay ve diğ, 2014).

Piroliz ve sıvılaştırma birbirine benzer proseslerdir. Biyokütleye uygulanan her iki proseste sıvı ürün elde edilir, sıvılaştırma da asıl amaç büyük moleküllü yapıların uygun katalizör ilave edilerek bozundurulması ve küçük moleküllü yapılara dönüşümü neticesinde sıvı ürün elde etmektir. Sıvılaştırma işleminin sıcaklık aralığı 798-873°K iken piroliz işleminde bu aralık 923-1073°K arasındadır. Sıvılaştırma işleminde basınç 5-20 MPa aralığında iken piroliz işleminde 0,1-0.5 MPa arasında değişmektedir. Sıvılaştırma işleminde biyokütlenin kurutulması gerekmez iken piroliz işleminde biyokütlenin kurutulması gerekmektedir. Sıvılaştırma (Tolay ve diğ, 2008) işleminde katalizör olarak çoğunlukla alkali hidroksitler kullanılmaktadır



ve bu işlem çoğunlukla yüksek basınçlı hidrojen atmosferinde yapılmaktadır (Özçimen ve Ersoy Meriçboyu, 2008).

#### **2.4.1.4 Gazlaştırma**

Gazlaştırma işlemi, 800-900°C sıcaklıkta biyokütlenin kısmi oksidasyonu ile gerçekleştirilir ve sonucunda yakılabilir gaz karışımı elde edilir. Gazlaştırma işlemleri genellikle biyokütleden düşük ve orta enerji içerikli gaz yakıt ve kimyasal eldesinde kullanılan bir termokimyasal dönüşüm işlemidir.

Gazlaştırma işlemlerinde katı yakıtlar içeriğinde bulunan kül hariç farklı bileşimlerdeki gaz ürünlere tamamen dönüşebilirler. Biyoküteller yüksek oranda uçucu madde içerdiğinden katı ve sıvı ürünler neredeyse hiç meydana gelmez. Gazlaştırma teknolojisinde biyokütle tamamen dönüşmekte ve temiz bir gaz elde edilmektedir bu sebeple yakma teknolojilerine göre daha çevrecidir (Tolay ve diğ., 2008). Gazlaştırma sonucu oluşan ürün; ısı, buhar üretimi, birleşik ısı ve güç tesislerinde kullanıma uygundur (Kaltschmitt ve diğ., 2007).

#### **2.4.2 Biyokimyasal dönüşüm teknikleri**

Biyokimyasal dönüşüm teknikleri anaerobik sindirim ve alkolik fermantasyon ile sindirim olmak üzere iki temel başlık altında incelenmektedir.

##### **2.4.2.1 Anaerobik sindirim ile enerji üretimi**

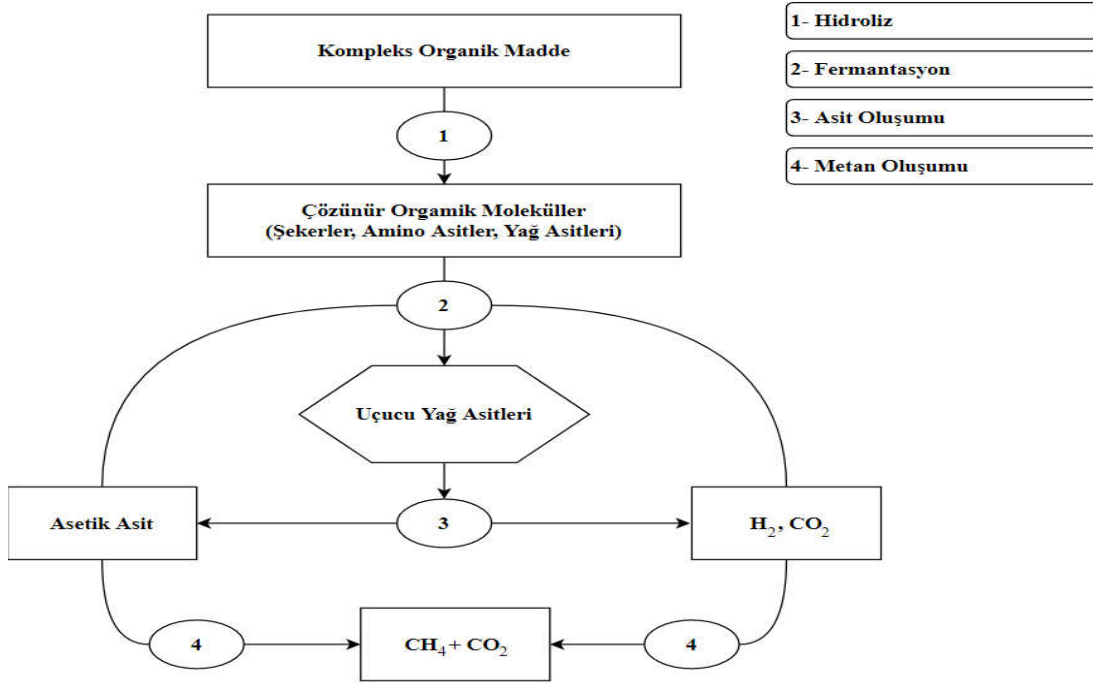
Organik atıkların çürümesi sonucu oluşan metan gazına bakterilerin sebep olduğu 19.yy'dan beri bilinmektedir. 1881 yılında anaerobik arıtmanın evsel atık su arıtma tesislerindeki çamurların çürütülmesinde kullanılabileceği fark edilmiştir. Başlarda yalnızca biyolojik arıtma çamurlarının çürütülmesi amacıyla kullanılan havasız arıtma işleminin, son yıllarda endüstriyel ve evsel atık suların arıtılması işleminde kullanımı artmaya başlamıştır (Türk ve diğ., 2015; İlkılıç ve Deviren, 2011).

Biyogaz farklı anaerobik işlemlerden oluşan ve temel bileşenleri CH<sub>4</sub> ve CO<sub>2</sub> olan bir gaz karışımıdır. Bu iki gazın toplam gaz karışımındaki oranı yaklaşık %98 iken H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> ve metan gazı hariç diğer organik karbonların oranı %2 civarındadır (IEA, 2000). Biyogazın içeriğinde bulunan su buharı, CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>S biyogazın sıvılaştırılmasını ve sıkıştırılmasını engellemektedir. Bu sebeple biyogaz doğalgaz ve diğer gazlar gibi farklı yerlere taşınmamakta ve üretildiği yerlerde kullanılmaktadır.

Biyogaz üretimi için bulunması gereken temel öğeler, organik madde, bakteri, anaerobik ortam ve ısıdır. Organik maddenin en temel kaynağı hayvan çiftlikleri, tarımsal alanlar, çöp artıkları ve arıtma tesisi çamurlarıdır.

Biyogaz üretimi üç temel aşamada gerçekleşir. İlk aşamada uzun zincirli organik moleküller acidogenic bakteriler tarafından fermente edilir ve organik asitlere çevrilir. Organik atıkların büyük kısmı bu aşamada suda çözünür hale gelir. İkinci aşamada organik asitler acetogenic bakteriler tarafından  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , hidrojen ve karbon dioksit'e çevrilir. Bu tepkimenin gerçekleşebilmesi için metan bakterileri ortamdaki hidrojeni kullanır ve acetogenic bakteriler için olumsuz şartları ortadan kaldırır. Üçüncü aşama ise arkebakteri olan metajonik mikroorganizmalar tarafından yürütülür, bu mikroorganizmalar birçok canlının aksine  $70^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde yaşamlarını devam ettirebilmektedir (Demirer, 2011).

Biyogaz oluşumunda gerekli olan ikinci bileşen bakterilerdir. Bakteriler önce organik madde içinde ki protein, karbonhidrat ve yağları asetik ve propiyonik asit gibi basit asitlere dönüştürür sonrasında ise, bu basit asitleri metan gazı ve karbon dioksit gazına dönüştürürler (Işık ve Ökmen, 2012; Li ve diğ, 2019). Organik maddelerden anaerobik solunum ile biyogaz oluşumu Şekil 2.4'de verilmiştir (İlkılıç ve Deviren, 2011).



Şekil 2.4 : Organik maddelerin anaerobik solunumu ile biyogaz oluşumu.

Sıcaklık biyolojik sistemin işleyişini etkileyen önemli bir faktördür. Sistemin metabolik hızında, iyonizasyon denklıklarinde ve besin maddelerinin çözünmesinde sıcaklık önemli bir rol oynar.

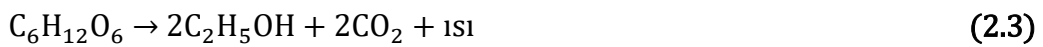
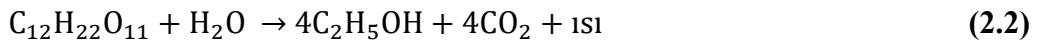
Organik maddenin biyogaz potansiyeli, yapısı, anaerobik sindirim sisteminin dizaynı, bakterilerin cinsi ve yoğunluğu, sistemin pH'ı, yükleme hızı, uçucu yağ asitlerinin varlığı, karıştırma, hidrolik bekletme süresi, karbon azot oranı gibi faktörler biyogaz üretimini etkileyen diğer faktörlerdir (Nagamani ve Ramasamy, 1999).

#### **2.4.2.2 Alkolik fermantasyon ile sindirim**

Alkolik fermantasyon ile biyokütleden enerji elde etme yöntemlerinde organik maddede bulunan şekerli maddeler, nişastalı maddeler ve selülozik maddeler ısı yardımıyla şekere dönüştürülür ve sonrasında mayalanma ile etanol elde edilir (Kohli, 1980).

Fermantasyon yapılan ortamın sıcaklığı, pH'ı, havalandırılması, saf kültür mayalanması süreci etkileyen faktörlerdir. Bakterilerin ve mayanın aktifliğini sürdürebilmesi için fermantasyona özel bir besi ortamı gerekmektedir.

Fermantasyonda kullanılan maya ve bakterilerin aktifliklerini koruyabilmeleri için özel bir besi ortamı gereklidir. Etanol üretimi aşağıdaki tepkimeler; (2.2), (2.3) neticesinde gerçekleşir. Tepkimeler sırasında organik madde fermantasyona uğrar ve tepkime sonucu etanol, karbon dioksit ve ısı açığa çıkar (Meral ve Kanberoğlu, 2012).



Alkolik fermantasyon sonucu oluşan etanol artılıp daha sonra farklı bir fosil yakıtla harmanlanarak Gasohol adı verilen yakıt üretilir, bu yakıt özellikle ABD ve Brezilya'da sıklıkla kullanılmaktadır (Örs ve diğ, 2009; Meral ve Kanberoğlu, 2012).

## **2.5 İğde**

### **2.5.1 İğdenin özellikleri ve kullanım alanları**

Latince adı *Elaeagnus angustifolia L.* olan iğde ülkemizde özellikle İç Anadolu ve Güneydoğu Anadolu bölgelerinde yetişen kuraklığa dayanıklı bir bitki türüdür.

Ülkemizde kültür formu iğde, doğal formu ise kuş iğdesi olarak adlandırılır. Dünyada yetiştiği yerler Akdeniz ülkeleri, Türkiye, İran, Çin, Moğolistan, Hindistan ve Himalayalar'dır.

İğdenin Avrupa, Asya ve Kuzey Amerika'da yaygın olarak bulunan yaklaşık 10 türü mevcuttur. Denizden 3000 metreye kadar olan yüksekliklerde yetişebilen iğde hızlı büyüyen ve yanlara doğru kuvvetli kökler geliştirebilen bir bitkidir. İğde ağacının köklerinde havanın serbest azotunu bağlayarak toprak koşullarının iyileştirilmesini sağlayan nodüller bulunmaktadır bu nodüller sayesinde azotu kökünde depolayabilir ve sığ, kuru, kurak, fakir, kireçli ve tuzlu topraklarda dahi yetişebilir (Şahin ve Altuntaş, 2018). *Elaeagnus* türleri bozulmuş toprakları iyileştirerek kullanılabilir hale getirmeleri ve toprağı koruyucu özellikleri ile erozyon tehlikesi olan araziler için üzerinde önemle durulması gereken türlerdir (Dawson, 1990). İğde, topraktaki yüksek tuzluluk, şiddetli kuraklık ve toprağın alkalinitesine karşı dayanıklılığı nedeniyle aşırı kuru alanlarda yetiştirilerek ekosistem fonksiyonlarının korunmasında önemli bir etkiye sahiptir. Ayrıca bitki türü çeşitliliği ve yaban hayatı açısından da önemli bir bitkidir.

İğde ağacının uzunluğu 10m'ye kadar uzanabilmektedir ve iğde ağacı 5-6 yaşlarında meyve vermeye başlar (Taheri ve diğ, 2010). İğde ağacı ülkemizde tarla sınırlarında çit amaçlı olarak kullanıldığı gibi peyzaj bitkisi olarak da kullanılmaktadır. Hastalık ve böcek zararlarına karşı oldukça dayanıklı olan iğde, Avrupa ve Amerika'da yol kenarlarının ağaçlandırılmasında çokça kullanılmaktadır (USDA, 2008).

İğde meyveleri karbonhidrat, protein, aminoasit ve A, B, C vitaminleri ve magnezyum, potasyum, demir ve manganez mineralleri yönünden zengin bir içeriğine sahiptir. Meyveleri taze veya kurutulmuş olarak kullanılabilir. İğde meyvesi kozmetik, gıda ve kimya endüstrisinde kullanılmasının yanı sıra tıp alanında da kullanılmaktadır (Nagler ve diğ, 2011). Bağırsak rahatsızlıklarına, böbrek rahatsızlıklarına, öksürüğe iyi gelmektedir. Sivilce ve siyah nokta temizliğinde etkilidir. Yaprakları tüylü gümüşü renktedir. Çiçekleri küçük, sarı renkte ve hoş kokuludur (Khadivi, 2018).

Meyvesi kızılıcığa benzemektedir, mayhoş bir tadı vardır ve meyvelerinin içi un gibidir. Meyveleri doğrudan yenilerek veya komposto olarak tüketilir, çiçekleri ise suda haşlanarak çay olarak tüketilebilir (Hamidpour ve diğ, 2016).

Türkiye'deki kayıtlı ığde üretimi ortalama yıllık 4500 tondur (Url-2). ığde genellikle üretildiği bölgelerde yerel halk tarafından tüketilen ve pazarlaması çok fazla yapılmayan bir meyveydi. Fakat son yıllarda ığde ağacı dikimi gerek erozyona karşı kurak ve yarı kurak bölgelerin ağaçlandırılması amacıyla gerekse ekonomik değeri ve gıda maddesi olarak tüketimi sebebiyle teşvik edilmektedir (OSİB, 2014).

ığde yapraklarından çay, hayvan yemi, kağıt hamuru ve tohum posası yapılmakta, çiçekleri parfüm sektöründe kullanılmakta, meyveleri ise reçel ve içki üretiminde kullanılmaktadır. ığde ağacı mobilya sektöründe ve müzik aleti yapımında kullanılmaktadır. ığde tüketildikten sonra ortaya çıkan ığde çekirdekleri çoğunlukla doğrudan yakılarak enerji amaçlı kullanılmaktadır. Bazı yörelerde ığde çekirdeğinden tesbih ve çeşitli süs eşyaları yapılmaktadır.

ığde ekolojik, tıbbi ve ekonomik değere sahip bir bitkidir; eczacılık ve tıp alanlarında kullanılmaktadır. ığde ile yapılan ilk tıbbi deneysel çalışmalara 1950 yılında Rusya'da başlanmıştır. ığde meyveleri amipli dizanteri, osteoartrit, tetanoz hastalıklarını tedavi etmek için kullanılmaktadır. ığde çiçekleri ve meyveleri; ateş, kusma, sarılık, astım hastalıklarının tedavisi için kullanılmaktadır (Wang ve diğ, 2006; Mahboubi, 2018; Gülcü ve diğ, 2010). ığdenin yapısında bulunan anti-enflamatuar, antimikrobiyal ve antioksidan maddeler sayesinde tedavi amaçlı kullanıma uygun bir bitki olduğu kolestrolü düşürdüğu ve yaraların iyileşmesini hızlandırdığı yapılan son çalışmalarda görülmüştür(Hamidpour ve diğ, 2016). ığde özellikle İran halk tıbbında sıklıkla kullanılmaktadır (Ahmadiani, 2000).

### 2.5.2 ığdenin kimyasal yapısı

Biyokütlenin içerdiği başlıca organik bileşenler; polisakkaridler (selüloz ve hemiselüloz) ligninler, proteinler ve trigliseridlerdir. Biyokütlelerin çoğu kuru ağırlıklarının %50'si oranında selüloz içerirler (Özyurtkan, 2006).

Selülozik yapıdaki biyokütle üç ana organik bileşen içerir. Bunlar; selüloz, hemiselüloz ve lignindir. Büyük bitkilerin önemli bir bölümünü selüloz oluşturur. Saf selüloz  $(C_6H_{10}O_5)_n$  formülü ile gösterilir ve n polimerizasyon derecesini gösterir. Selüloz düzgün yapıda anhidrit glikozlardan meydana gelmiştir ve bir anhidrit glikozla bağlanarak selüloz zinciri oluşturmaktadır.

Selüloz zincirlerinin hepsi birincil ve ikincil hidroksil gruplarını içermektedir ve çok sayıda hidroksil grubu ile başka selüloz zincirlerine bağlanarak sıkı bir kristal yapı oluşturmaktadır. Selüloz ağırlıklı olarak kristal yapıdadır ayrıca amorf bölgede içermektedir. Kristal yapıda açıkta hidroksil grubu bulunmadığından yapıya su giremez. Hemiselüloz yapısında ksilanları ve galaktoglukomannanları barındırır. Hemiselüloz; galakturunik asit kalıntısı, glikoz, mannoz, ksiloz, arabinoz, galaktoz, 4-O-metil glukoronik asitten oluşmuş polisakkarit karışımıdır. Hemiselüloz molekül ağırlığı olarak selülozdan daha hafiftir. Hidroliz edildiğinde ksiloz (odun şekeri), arabinoz, asetik asit ve metanol gibi maddeler oluşur. Odun hücre çeperindeki polisakkaritlerin yaklaşık yarısını hemiselüloz oluşturur. Lignin kompleks bağ yapısına sahip, yüksek molekül ağırlıklı bir bileşiktir. Ligninlerin oluştuğu madde, bir seri kondenzasyon reaksiyonuyla türeyebilen ve glukoz ile başlayan C9 bileşikleridir. Lignin yumuşak odunlarda sert odunlara nazaran daha fazla bulunur ve polimerleşme derecesi daha yüksektir. Amorf yapıdadır, içeriğinde; hidroksil, metoksil, karboksil, metilendioksit, vanilin ve doymamış hidrokarbon gruplarını içerir. Yapısında bulunan metoksil grubu (-OCH<sub>3</sub>) ile karakterize edilmiştir. Biyoküttelede selüloz, hemiselüloz ve lignin gibi organik bileşenlerin dışında ekstraktif madde olarak adlandırılan, su ve külü oluşturan inorganik bileşenlerde yer almaktadır (Shafizadeh, 1982).

Akgül ve Akça (2014) tarafından yapılan bir çalışmaya göre, iğde ağacının alfa selüloz oranı %52 değeriyle, diğer ağaçlara(melez kavak, doğu kayını, ova akça ağacı) oranla yüksek bulunmuştur.

## **2.6 Literatür Araştırması**

Bu bölümde, çeşitli biyokütle kaynaklarının karbonizasyon ve piroliz kinetiğini incelemeye yönelik yapılan bazı çalışmalar ve çalışma sonuçları özetlenmiştir.

Salema ve diğ. (2019), yaptıkları çalışmada palmiye kabuğu, boş palmiye demeti ve talaş karışımının termogravimetrik analizinin azot ortamında dakikada 15°C ısı artışıyla 800°C'ye kadar ısıtarak pirolizi gerçekleştirmişlerdir. Reaksiyon kinetiği Coats-Redfern yöntemine göre incelenmiştir. En düşük aktivasyon enerjisinin 0-200°C arasında olduğu, en yüksek aktivasyon enerjisinin ise 400-600°C arasında olduğu gözlenmiştir.

Kütle kaybının en yüksek olduğu sıcaklık aralığı 200-400°C arasındadır. Harman kütleinin aktivasyon enerjisi bireysel biyokütleninkinden daha düşük gözlenmiştir. Karışımdaki maddelerin ayrı ayrı pirolizi ile karışım halindeki pirolizinin, piroliz başlangıç sıcaklıklarını ve ürün yoğunluğunu etkilediği sonucuna varılmıştır. Farklı tipteki biyokütlelerin harmanlanmasıyla oluşturulan sinerjik etkilerin reaktör tasarımında sermaye ve işletme maliyetini azaltabileceği belirlenmiştir (Salema ve diğ., 2019).

Gerasimo ve diğ. (2019) yaptığı çalışmada, kurumuş lağım çamurunun azot ortamında dakikada 10°C ısıtılarak katı ısı taşıyıcısı ile hızlı pirolizini yapmıştır. Elde ettiği deneysel verileri kullanarak yaptığı çalışmada gaz, yağ, pirojenik su ve pirolitik kömür verimini 490-580°C aralığında ölçümlemiştir. Ortam sıcaklığı 550°C sıcaklıkta yağ verimi %38,5 olarak maksimum verime ulaştığı gözlemlenmiştir. Sonrasında artan sıcaklıkta ise sekonder reaksiyonlar nedeniyle yağ ayrışma verimi düşmüştür. Proses hedefi olarak maksimum yağ verimi belirlendiğinde en uygun sıcaklığın 550°C olduğu sonucuna varılmıştır. Optimum sıcaklıkta oluşan yağ bileşiminin ham yağ analogu olarak kullanıma uygun olduğu sonucuna varılmıştır ve bu veriler ışığında tesisin malzeme ve ısı dengesi hesaplanmıştır.

Burra ve Gupta (2019), çalışmalarında, farklı tiplerdeki lignoselülozik biyokütlelerin pirolizini gerçekleştirmişlerdir. Biyokütle örneği olarak, a-selüloz, karton atıkları, kuru kağıt atıkları, çam ağacı, pirinç kabuğu ve tavuk gübresi kullanılmıştır. Deneyler argon gazı ortamında ısı dakikada 10°K artırılarak 1273°K sıcaklığına kadar yapılmıştır. Çalışmalar TGA-DSC (thermogravimetric analysis-differential scanning calorimetry) sisteminde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon parametreleri Arrhenius denklemine göre belirlenmiştir. Deney sonucunda lignoselülozik maddelerin piroliz verimleri hesaplanmıştır. Piroliz verimleri sırasıyla; kağıt için %93, selüloz için %91,2, karton atık için %87, tavuk gübresi ve pirinç kabuğu için yaklaşık %89 olarak gözlenmiştir. Çalışmada kullanılan tüm biyokütle örneklerinin yüksek verimlilikte olduğu ve piroliz için uygunluğu sonucuna varılmıştır. Numunelerde sabit karbon içeriği ile temsil edilen net kömür verimi, bütün numunelerde hemen hemen aynı olsada, inorganik içeriğin mineral safsızlıklarından değişimi, numuneler arasında farklı miktarlarda kül içeriğine yol açmaktadır. Kül içeriğindeki bu fark, pirolizden sonra kalan kömürde önemli farklılıklar oluşturmuştur.

Kırtasiye atıklarında (kağıt ve karton) kül dahil yaklaşık %20 kömür oluşurken, tarımsal ve endüstriyel atıklarda (pirinç kabuğu ve tavuk gübresi) kül dahil yaklaşık %40 kömür oluşmuştur, saf selüloz içinde kül barındırmamaktadır ve %10 kömür oluşturmuştur. Çam ağacı ise yaklaşık %25 kömür oluşturmuştur. Enerji üretimi için konvansiyonel biyokütle hammaddesi, pirinç kabukları, kırtasiye ürünleri veya gübre gibi biyo-hammadde bazlı atıklara kıyasla kolay elde edilebilirliği ve düşük kül içeriği nedeniyle çam ağacı olmuştur.

Zolghadr ve diğ. (2019) çalışmalarında, biyokütle mikro kürelerinin üretimi için, X-ışını bilgisayarlı tomografi (XCT), gerçek zamanlı optik görüntüleme ve TGA kullanarak dallı darı ve kamışsı yumak bitkilerinin yoğunluk, gözenek yapısı ve boyut etkilerini incelemiştir. Çalışmalar azot ortamında yürütülmüştür ve 50°C'den 1000°C'ye kadar dakikada 10, 20 ve 50°C'lik ısı artışlarıyla yapılmıştır. Çalışma sonucunda biyokütle mikro kürelerinin termal bozunmasının yapıldıkları öğütülmüş maddeyle aynı olduğu bulunmuştur. Biyokütle büzülmesinin sabit sıcaklıkta partikül boyutuna bağlı olmadığı anlaşılmıştır.

Kayısı çekirdeğinden biyoyağ eldesi ve aktif karbon yüzey alanının incelenmesi için yapılan bir çalışmada, farklı piroliz sıcaklıklarının, farklı piroliz sürelerinin ve farklı tanecik boyutlarının biyoyağ elde edilmesindeki verime etkisi incelenmiştir. En düşük piroliz sıcaklığında en düşük biyoyağ verimi sağlandığı görülmüştür. Piroliz sıcaklığıyla biyoyağ veriminin doğru orantılı olduğu gözlenmiştir. Piroliz süresinin verime etkisi incelendiğinde ise; piroliz süresi 30 dakikadan 60 dakikaya çıkartıldığında biyoyağ veriminin arttığı fakat 60 dakikanın üzerindeki piroliz süresinde biyoyağ ve kömürün buharlaştığı verimlerinin düştüğü, gaz halindeki ürünün ise veriminin arttığı gözlenmiştir. Partikül boyutunun biyoyağ verimine olan etkisi incelendiğinde ise partikül boyutu arttıkça biyoyağ veriminin düştüğü gözlenmiştir. Bunun nedeni, daha küçük boyutlu partiküllerin termal çatlama için daha yüksek bir yüzey alanı sunmasıdır ve bu durum biyokütlenin daha hızlı ısınma hızına ve birim zamanda daha hızlı ayrışmasına neden olur. Çalışma sonucunda optimum aktif karbon içeriğine 600°C sıcaklık, 90 dakikalık aktivasyon zamanı ve 60 mesh'lik bir besleme boyutunda ulaşılmıştır. En iyi biyoyağ veriminin 450°C'de, 60 dakika piroliz süresi ve 0,25mm'lik bir beslemeyle olduğu anlaşılmıştır ve çalışma sonucunda kayısı çekirdeğinden biyoyağ üretiminde %43,66'lık verim alınmıştır (Fadhil, 2017).



TGA kullanılarak yapılan bir çalışmada termal bozunma davranışı ve mikroalg *Chlorella vulgaris*, ahşap ve polipropilenin kinetiği incelenmiştir. Deney ortamı dakikada 10,20 ve 40°C ısıtma hızıyla 600°C'ye kadar ısıtılmıştır. Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) ve Flynn-Wall-Ozawa (FWO) kinetik modelleriyle inceleme yapılmıştır. *C. Vulgaris* ve ahşabın bozunmasının üç aşamada gerçekleştiği, polipropilenin ise neredeyse tek aşamada bozunduğu izlenmiştir. Sonuçlar ahşabın mikroalgin pirolizini geciktirebileceğini, mikroalgin ahşabın pirolizini hızlandırabileceğini göstermiştir. Mikroalgin ve ahşabın erken katran oluşturduğu ve bu durumun polipropilenin en yüksek sıcaklık noktasını yükselttiği gözlenmiştir. Çalışma sonucunda birlikte piroliz işleminin aktivasyon enerjisini azalttığı sonucuna varılabilir. Düşük aktivasyon enerjili bir reaksiyonun, daha düşük bir reaksiyon sıcaklığına veya daha kısa bir reaksiyon süresine ihtiyaç duyduğu gözlenmiştir. Her iki kinetik modelinde aktivasyon enerjisi (E) değerlerinin değişkenlik eğilimlerinin benzer olduğu ve FWO tarafından hesaplanan E değerinin KAS tarafından hesaplanandan biraz daha yüksek olduğu görülmüştür (Azizi ve diğ, 2017).

İğde ile ilgili yapılan çalışmalar ağırlıklı olarak tıp alanındadır, literatürde iğde çekirdeğinin pirolizi ile ilgili yapılmış termal bir çalışma yer almamaktadır, bu sebeple yaptığımız bu çalışma konusu ve kullanılan materyal yönünden özgün bir çalışmadır ve iğde çekirdeğinin pirolizi konusunda yapılacak çalışmalara temel teşkil edecek niteliktedir.



### 3. MALZEME VE YÖNTEM

#### 3.1 Biyokütle Atık Madde

Bu deneysel çalışmada, biyokütle atık madde kaynağı olarak iğde çekirdekleri kullanılmıştır. İğde çekirdekleri, İstanbul'da bir yerel marketten alınan Aydın menşeli iğde meyvesinin (*Elaeagnus angustifolia* L.) çekirdeklerinin çıkarılması ile elde edilmiştir.

##### 3.1.1 Numunelerin hazırlanması

İğde meyvesinden çıkarılan iğde çekirdekleri önce atmosferik ortamda kurutulmuş, daha sonra da neminin giderilmesi için etüvde 105°C'de 4 saat kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Desikatörde bekletildikten sonra, iğde çekirdekleri Nükleon marka NB-1000 model değirmen kullanılarak öğütülmüştür. Cihazın öğütücü kapağı ve gövdesi alaşımli çelikten yapılmıştır ve üç gruplu çekiçli rotoru denge balanslıdır. Değirmen kapağında statora dik, öğütücü yükleme bunkerı bulunur. Rotor öğütücünün motoruna doğrudan bağlantılı olarak tasarlanmış ve dışarıdan toz alması engellenmiştir. Öğütücü yükleme bunkerının besleme girişi 20x40mm'dir. Kapak açıkken çalışmaması için emniyet kilidi mevcuttur. Öğütücü odası çapı 160 mm'dir. Değirmen motoru 2,2 kW güce sahip olup, hızı dakikada 3000 devirdir.

Öğütme işleminden sonra, ISOLAB marka porselen havan ve tokmak kullanılarak biyokütle atık madde daha küçük tanecik boyutlarına küçültülerek eleme basamağına hazır hale getirilmiştir. Numuneleri eleme işlemi, PROTEK marka elekler kullanılarak yapılmıştır. Delik çapı 1 ile 1000 mikrometre arasında değişen birbirinden farklı olan 4 elek kullanılmıştır ve elek sarsma işlemi manuel olarak yapılmıştır. Bu işlem sonunda numune, 38-75 µm, 75-150 µm, ve 180-425 µm fraksiyon aralıklarına ayrılmıştır. Fraksiyon aralıklarına ayrılan numuneler 105°C'de 4 saat kurutma işlemine tabi tutulmuş, kurutulan numuneler kahverengi cam numune kaplarında saklanmıştır.

### **3.2 Numunelerin Karakterizasyonu**

Bu aşamada, hazırlanmış olan biyokütle atık maddeler karakterize edilmiştir. Karakterizasyon işlemi, yakıt potansiyeli olan biyokütle atık maddenin tanımlanabilmesi açısından önem taşımaktadır. Böylelikle elde edilen bulguların karakterizasyonu yapılmış biyokütle atık maddelerle ilişkilendirilmesi mümkün olabilmektedir. Numunelerin karakterizasyonu, kısa analizler, ısıl değer analizi ve elementel analizden oluşmaktadır.

#### **3.2.1 Kısa analizler**

Kısa analizler kapsamında yapılacak olan numune analizleri, nem tayini, uçucu madde tayini ve kül tayinidir. Nem yüzdesi ve uçucu madde yüzdesi, iğde çekirdeğinin farklı tanecik büyüklüğü aralıkları için, 10°C/dk ısıtma hızındaki termogravimetrik eğrilerinden ortalaması alınarak bulunmuştur. Kül tayini, Yalova Üniversitesi Kimya ve Süreç Mühendisliği Laboratuvarı'ndaki kül fırınında yapılmıştır. Bu analizlerde ISOLAB marka porselen kroze kullanılmıştır. Kül miktarı ASTM D 1102-84 standartına uygun olarak analiz edilmiştir ve kül yüzdesi, sabit tartıma gelinceye kadar 600°C'de fırında tutulan 2 g biyokütle atık madde numunesinin ağırlığından hesaplanmıştır. Sabit karbon yüzdesi, nem, uçucu madde ve kül yüzdelерinin toplamının 100'den farkı alınarak hesaplanmıştır.

#### **3.2.2 Isıl değer analizi**

Isıl (kalorifik) değer analizi, Yalova Üniversitesi Merkez Laboratuvarı bünyesindeki Yakıt Laboratuvarı'nda, İKA C5000 model bomba kalorimetresi kullanılarak yapılmıştır. Bu analiz ile biyokütle atık maddenin yandığında verdiği enerji miktarı tespit edilmiştir.

#### **3.2.3 Elementel analiz**

Biyokütle atık maddelerin elementel analizi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda LECO marka CHNS-932 model elementel analiz cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Elementel analiz cihazına verilen biyokütle atık maddenin yakılmasıyla karbon, hidrojen, azot ve kükürt elementleri eş zamanlı olarak analiz edilerek biyokütle atık maddenin bileşim yüzdeleri belirlenmiştir.

### 3.3 Isıl Bozunma Karakterizasyonu

Bu çalışmada, ısıl bozunma tepkimelerinin kinetik incelemelerinde yaygınca kullanılan ve numunelerin ağırlıklarında meydana gelen değişimlerin sıcaklığın belirli bir hızda değiştiği bir ortamda ölçüldüğü dinamik termogravimetri yöntemi kullanılmıştır. Termogravimetrik analiz sonucu elde edilen veriler, kinetik parametrelerin hesaplanmasında kullanılmıştır. Biyokütle atık maddelerin ısıl bozunma tepkimelerinin kinetik incelemelerinde kullanılmak üzere üç farklı partikül boyutu (38-75, 75-150 ve 180-425  $\mu\text{m}$ ) için, oda sıcaklığından 800°C'ye kadar, 50 ml/dakika azot gazı varlığında 5, 10, 20, ve 40 °C/dakika ısıtma hızlarındaki termogravimetrik analizleri, Yalova Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarı bünyesindeki Görüntüleme ve Karakterizasyon Laboratuvarı'ndaki EXSTAR S II TG/DTA cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

### 3.4 Kinetik Çalışmaların Gerçekleştirilmesi

Termogravimetrik deneyler sonucu elde edilen veriler kullanılarak, dört farklı kinetik modelle biyokütle atık maddenin piroliz kinetiği çalışılmıştır. Biyokütlenin piroliz prosesi bir bozunma reaksiyonudur ve bu proses boyunca biyokütle, uçucu maddeler ve gazı alınmış katıya dönüşür (Chandrasekaran ve diğ, 2017):

$$\mathbf{Biyokütle = Uçucu maddeler + Gazı alınmış katı} \quad (3.1)$$

Bu ısıl bozunma reaksiyonunun hız eşitliği şu şekilde hesaplanabilir:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (3.2)$$

Burada,  $\alpha$ , dönüşüm derecesi,  $t$ , zaman,  $k$ , reaksiyon sabiti,  $T$ , sıcaklık ve  $f(\alpha)$  da katı hal reaksiyon mekanizmasıyla ilgili reaksiyon modelidir. Dolayısıyla, sabit sıcaklıktaki piroliz reaksiyonu hızı,  $\frac{d\alpha}{dt}$ , reaksiyon hızı sabitine ( $k$ ) ve reaksiyon modeline  $f(\alpha)$  bağlıdır.

Hız sabitinin sıcaklığa bağlı ifadesi  $k(T)$ , Arrhenius denklemi ile tanımlanmıştır:

$$k(T) = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3.3)$$

Burada,  $A$  pre-exponansiyel faktör (frekans çarpanı),  $E_a$  reaksiyonun aktivasyon enerjisi,  $T$  sıcaklık ve  $R$  gaz sabitidir.

Reaksiyonun dönüşüm derecesi,  $\alpha$ , dönüşüme uğramış biyokütle miktarını ifade eder ve şu şekilde ifade edilir:

$$\alpha = \frac{m_i - m_t}{m_i - m_f} \quad (3.4)$$

Burada,  $m_i$ ,  $m_t$ ,  $m_f$  sırasıyla, biyokütlenin başlangıç miktarı,  $t$  zamanındaki biyokütle miktarı ve biyokütlenin son miktarıdır.

(3.2) ve (3.3) numaralı eşitliklerin birleştirilmesiyle, izotermal şartlarda kinetik parametrelerin hesaplanması için genel eşitlik elde edilir:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} f(\alpha) \quad (3.5)$$

Ancak, deneyler sırasında izotermal şartların daha fazla zaman gerektirmesi nedeniyle daha çok izotermal olmayan (sıcaklığın zamanla değiştiği) prosedürler tercih edilir. İzotermal olmayan termogravimetrik deneyler için ısıtma hızı,  $\beta = \frac{dT}{dt}$ , eşitlik (3.5)'de yerine koyulursa eşitlik (3.6)'yı verir ve bu eşitlik diferansiyel yöntemlerde kullanılır (Das ve diğ., 2017):

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} f(\alpha) \quad (3.6)$$

Eşitlik (3.6)'nın integrali, eşitlik (3.7)'yi verir ve bu eşitlik integral yöntemlerde kullanılır:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{-\frac{E_a}{RT}} dT = \frac{AE}{\beta R} \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x^2} dx = \frac{AE}{\beta R} p(x) \quad (3.7)$$

Burada,  $g(\alpha)$ ,  $f(\alpha)$ 'nın integrali,  $x = E_a/RT$  ve  $p(x)$  de sıcaklık integralidir.

Genel eşitlik (3.6), diferansiyel yöntemlerde, ve genel eşitlik (3.7), integral yöntemlerde kullanılır. Burada  $p(x)$ 'in analitik bir çözümü olmadığı için  $p(x)$  için bazı yaklaşımlar türetilmiştir. Bu çalışmada, bu yaklaşımların türetilmesiyle oluşturulan modele bağlı integral yöntemlerden Coats-Redfern ve Horowitz-Metzger yaklaşımları kullanılmıştır. Ayrıca, modelden bağımsız integral yöntemlerden Flynn-Wall-Ozawa (FWO) ve Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) yöntemleri de kullanılarak reaksiyon kinetiği çalışılmıştır.

### 3.4.1 Modele bağılı yöntemler

Modele bağılı yöntemler, reaksiyon kinetiği çalışmalarında kullanılan başlıca yöntemlerdir. Bu yöntemlerde, modeller deneysel verilere uydurulur ve en iyi uygunluğu veren doğru seçilir. Daha sonra, aktivasyon enerjisi ve frekans çarpanları regresyon analizi ile belirlenir.

#### 3.4.1.1 Coats-Redfern yöntemi

Bu yöntemde eşitlik (3.7)'deki  $p(x)$ 'e Coats-Redfern (Coats, ve diğerleri, 1964) yaklaşımı uygulandığında, denklem Taylor serisi açılımı ile şu hale gelir:

$$g(x) = \frac{AE}{\beta R} p(x) \cong \frac{AE}{\beta R} \left[ \frac{e^{-x}}{x^2} \left( 1 - \frac{2!}{x} + \frac{3!}{x^2} + \frac{4!}{x^3} + \dots \right) \right] \cong \frac{AE}{\beta R} \left[ \frac{e^{-x}}{x^2} \left( 1 - \frac{2}{x} \right) \right] =$$
$$\frac{AE}{\beta R} \left[ \frac{e^{-\frac{E}{RT}}}{\left(\frac{E}{RT}\right)^2} \left( 1 - \frac{2}{\frac{E}{RT}} \right) \right] = \frac{ART^2}{\beta E} \left( 1 - \frac{2RT}{E} \right) e^{-\frac{E}{RT}} \quad (3.8)$$

Eşitlik (3.8)'de bazı sadeleştirmeler yapılarak doğal logaritması alındığında kinetik parametrelerin hesaplanmasında kullanılan eşitlik (3.9) elde edilir (Açıklan, 2012):

$$\ln g(\alpha) = -\frac{E}{RT} + \ln \left( \frac{AR}{\beta E} \right) \quad (3.9)$$

$$g(\alpha) = -\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2} \quad n=1 \text{ iken} \quad (3.10)$$

$$g(\alpha) = \frac{1 - (1-\alpha)^{(1-n)}}{(1-n)T^2} \quad n \neq 1 \text{ iken} \quad (3.11)$$

Reaksiyon derecesinin ( $n$ ) bulunması için eşitlik (3.9)'u temel alarak, çeşitli derecelerde tüm aktif piroliz bölgelerine ait, tüm ısıtma hızları ve tüm boyutları için  $\ln g(\alpha)$ 'ya karşı ( $1/T$ ) grafikleri çizilmiştir ve bu doğruların korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) hesaplanmıştır. Bu grafiklerden en yüksek korelasyon katsayısı değerini veren derecenin seçilmesi için belirtilen aktif piroliz bölgelerine ait  $R^2$ -n grafikleri, tüm ısıtma hızları ve tüm tanecik büyüklükleri için oluşturulmuş ve daha sonra seçilmiş derecelere, sonuca götüren  $\ln g(\alpha)$ 'ya karşı ( $1/T$ ) grafikleri çizilmiştir. Oluşan lineer eğrinin  $y=ax+b$  denklemi bulunarak doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi, y eksenini kestiği yerden de pre-eksponansiyel faktör hesaplanmıştır.

### 3.4.1.2 Horowitz-Metzger yöntemi

Bu yöntemde eşitlik (3.7)'deki  $p(x)$ 'e Horowitz ve Metzger yaklaşımı (Horowitz, ve Metzger, 1963), uygulandığında eşitlik (3.12) elde edilir (Janković ve diğ., 2005):

$$\ln g(\alpha) = -\left(\frac{E\theta}{RT_{max}^2}\right) + \ln\left(\frac{ART_{max}^2}{\beta E}\right) - \frac{E}{RT_{max}} \quad (3.12)$$

$$g(\alpha) = -\ln(1 - \alpha) \quad n=1 \text{ iken} \quad (3.13)$$

$$g(\alpha) = \frac{1 - (1 - \alpha)^{(1-n)}}{(1 - n)} \quad n \neq 1 \text{ iken} \quad (3.14)$$

Burada,  $T_{max}$ , maksimum kütle kaybının olduğu sıcaklıktır ve  $\theta$  ise  $T - T_{max}$ 'a eşittir.

Uygun reaksiyon derecesinin ( $n$ ) bulunması için eşitlik (3.12)'yi temel alarak, çeşitli derecelerde tüm aktif piroliz bölgelerine ait, tüm ısıtma hızları ve tüm tanecik büyüklüğü aralıkları için  $\ln g(\alpha)$ 'ya karşı ( $\theta$ ) grafikleri çizilmiştir ve bu doğruların korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) hesaplanmıştır. Bu grafiklerden en yüksek korelasyon katsayısı değerini veren derecenin seçilmesi için belirtilen aktif piroliz bölgelerine ait  $R^2$ -n grafikleri, tüm ısıtma hızları ve tüm tanecik büyüklükleri için oluşturulmuştur. Daha sonra seçilmiş derecelere, sonuca götüren  $\ln g(\alpha)$ 'ya karşı ( $\theta$ ) grafikleri çizilmiştir. Oluşan lineer eğrinin  $y=ax+b$  denklemi bulunarak doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi,  $y$  eksenini kestiği yerden de pre-eksponansiyel faktör hesaplanmıştır.

### 3.4.2 Modelden bağımsız yöntemler

Modelden bağımsız yöntemlerde izokonversiyonel prensip uygulanır. İzokonversiyonel prensipte, belli bir reaksiyon dönüşümündeki reaksiyon hızı, sadece sıcaklığın bir fonksiyonudur. Belli bir dönüşüm derecesi,  $\alpha$ , için, eşitlik (3.6)'nın türevi alındığında, reaksiyon modeli,  $f(\alpha)$  sabit olduğu için türevi sıfır olacaktır. Dolayısıyla, izokonversiyonel yöntemlerde, reaksiyon modelinin ne olduğu ile ilgilenilmez. Bu nedenle, izokonversiyonel prensibin kullanıldığı yöntemlere modelden bağımsız yöntemler adı verilir. Modelden bağımsız yöntemler, temel olarak iki sınıfa ayrılabilir. Bunlar, diferansiyel izokonversiyonel yöntemler ve



integral izokonversiyonel yöntemlerdir. Flynn-Wall-Ozawa ve Kissinger-Akahira-Sunose yöntemleri integral izokonversiyonel yöntemlerdir.

### 3.4.2.1 Flynn-Wall-Ozawa yöntemi

Flynn-Wall-Ozawa (FWO) yöntemi (Flynn and Wall, 1966; Ozawa, 1965) eşitlik (3.7)'den başlar ve  $p(x)$ 'e Doyle yaklaşımını (Doyle, 1962) kullanır. FWO yöntemi, aktivasyon enerjisinin hesaplanması için eşitlik (3.15)'i temel alır:

$$\ln \beta = \ln \frac{AE}{Rg(\alpha)} - 5.331 - 1.052 \frac{E}{RT} \quad (3.15)$$

Bu yöntemde, belirli dönüşüm derecelerinde, farklı ısıtma hızları için çizilen  $\ln \beta$  'ya karşı  $1/T$  grafiğinin eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Literatürde integrali alınmış reaksiyon modeli,  $g(\alpha)$  için farklı integral fonksiyonları bulunmaktadır (Çepelioğullar ve diğ, 2016).

**Çizelge 3.1:**Farklı reaksiyon mekanizmaları için integral fonksiyonları.

Reaction mechanism	$g(\alpha)$
<i>Chemical reaction models</i>	
1st order (Mampel)	$-\ln(1 - \alpha)$
Reaction order ( $n = 0.25, 1.5, 2, 3$ )	$[(1 - \alpha)^{(1-n)} - 1]/(n - 1)$
<i>Diffusion controlled models</i>	
1D transport-plane	$\alpha^2$
2D transport	$\alpha + (1 - \alpha)\ln(1 - \alpha)$
3D transport-spherical (Jander)	$(1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2$
3D transport (Anti-Jander)	$[(1 + \alpha)^{1/3} - 1]^2$
<i>Phase boundary reaction models</i>	
2D, shrinking cylinder	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$
3D, contraction of sphere	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$
<i>Nucleation reaction models</i>	
$n = 1, 1.5, 2, 3$ (Avrami-Erofeev)	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/n}$
Power law	$\alpha$
Power law	$\alpha^{1/2}$
Power law	$\alpha^{1/3}$

### 3.4.2.2 Kissinger-Akahira-Sunose yöntemi

Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) yöntemi (Kissinger, 1956; Akahira and Sunose, 1971) da genel integral eşitlik (3.7)'den başlar ve  $p(x)$ 'e Coats-Redfern yaklaşımını kullanır. Sonrasında, eşitlik (3.16) elde edilir:

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \left( \frac{AR}{Eg(\alpha)} \right) - \frac{E}{RT} \quad (3.16)$$

Bu yöntemde, belirli dönüşüm derecelerinde, farklı ısıtma hızları için çizilen  $\ln \beta / T^2$ 'ye karşı  $1/T$  grafiğinin eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.



## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1 Fizikokimyasal karakterizasyon

#### 4.1.1 Kısa analizler

Kısa analiz sonuçları Çizelge 4.1’de verilmektedir. Uçucu madde, kül ve sabit karbon oranları kuru temel üzerinden verilmiştir.

Çizelge 4.1: İğde çekirdeğinin kısa analiz sonuçları.

Nem	2,90
Uçucu madde [%]	69,80
Kül [%]	1,35
Sabit karbon [%]	25,95

Sabit karbon, nem, uçucu madde ve kül yüzdelerinin 100’den farkının alınmasıyla hesaplanmıştır.

#### 4.1.2 Isıl değer analizi

İğde çekirdeğinin kalorimetre bombası ile yapılan üst ısıl değer analizi sonucu 4304 kcal/kg olarak bulunmuştur. Bu değer, Çizelge 4.2’de verilen selülozik diğer örneklerle yakınlık göstermektedir.

Biyokütle atık maddelerin enerji içeriği fosil yakıtlara göre daha düşüktür. Çünkü biyokütle atık kaynaklı yakıtlar, fosil yakıtlara göre daha düşük karbon ve daha yüksek oksijen içeriğine sahiptir. Karbon-karbon bağlarının enerji içeriğinin, karbon-oksijen ve karbon-hidrojen bağlarının enerji içeriğinden daha yüksek olmasının sonucu olarak da, biyokütle atık kaynaklı yakıtların ısıl değerleri, fosil kaynaklı yakıtlara göre daha düşük olmaktadır (Chandrasekaran ve diğ., 2017).

**Çizelge 4.2:** Bazı biyokütle maddelerin ve fosil yakıtların üst ısıl değerleri.

<b>Madde</b>	<b>Üst ısıl değer [kcal/kg]</b>
Bitkisel besin atıkları	1004
Saf selüloz	4183
Buğday samanı	4207
Çimen	4422
Sentetik olmayan tekstil atıkları	4446
Çam odunu	5067
Bitümlü kömür	8007
Atık lastik	9154
Petrol	10516

#### 4.1.3 Elementel analiz

Elementel analiz sonuçları Çizelge 4.3'te diğer bazı biyokütle maddelerle karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

**Çizelge 4.3:**İğde çekirdeğinin ve diğer bazı biyokütle maddelerin elementel analizi (% ağı.).

	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>	<b>S</b>	<b>O</b>
İğde çekirdeği	46,89	6,54	1,63	-	44,94*
Çam odunu <sup>1</sup>	46,36	5,75	2,26	0,35	45,30
Bambu <sup>1</sup>	45,67	5,32	0,35	0,28	48,38
Mısır sapı <sup>2</sup>	46,91	7,85	2,27	0,30	27,85
Kiraz çekirdeği <sup>3</sup>	52,48	7,58	4,54	0,10	35,30

<sup>1</sup>Hu ve diğ, 2016; <sup>2</sup>He ve diğ, 2018; <sup>3</sup>Duman ve diğ, 2011

\*Farktan hesaplanmıştır.

İğde çekirdeğinin elementel analiz sonuçlarının diğer biyokütle örnekleriyle yakın oranlarda olduğu görülmektedir.

#### 4.2 Isıl Bozunma Karakterizasyonu

TG (termogravimetri) ve DTG (türevsel termogravimetri) eğrileri bir piroliz prosesinin ısıl bozunma karakteristiğinin belirlenmesinde kullanılan temel araçlardır.

Mevcut çalışmanın kapsamı gereğince üç farklı tanecik boyutundaki (38-75, 75-150 ve 180-425 $\mu$ m) iğde çekirdeği için dört farklı ısıtma hızında (5, 10, 20 ve 40°C/dk) yapılan termogravimetrik analizler sonucunda elde edilen TG ve DTG eğrileri Şekil 4.1'de verilmektedir. Çalışılan parametrelerin ortalama değerleri olan 75-150 $\mu$ m tanecik boyutu ve 10°C/dk ısıtma hızında elde edilen TG/DTG eğrileri (Şekil 4.1b) göz önüne alınarak aşağıdaki gözlem ve yorumlarda bulunulabilir:

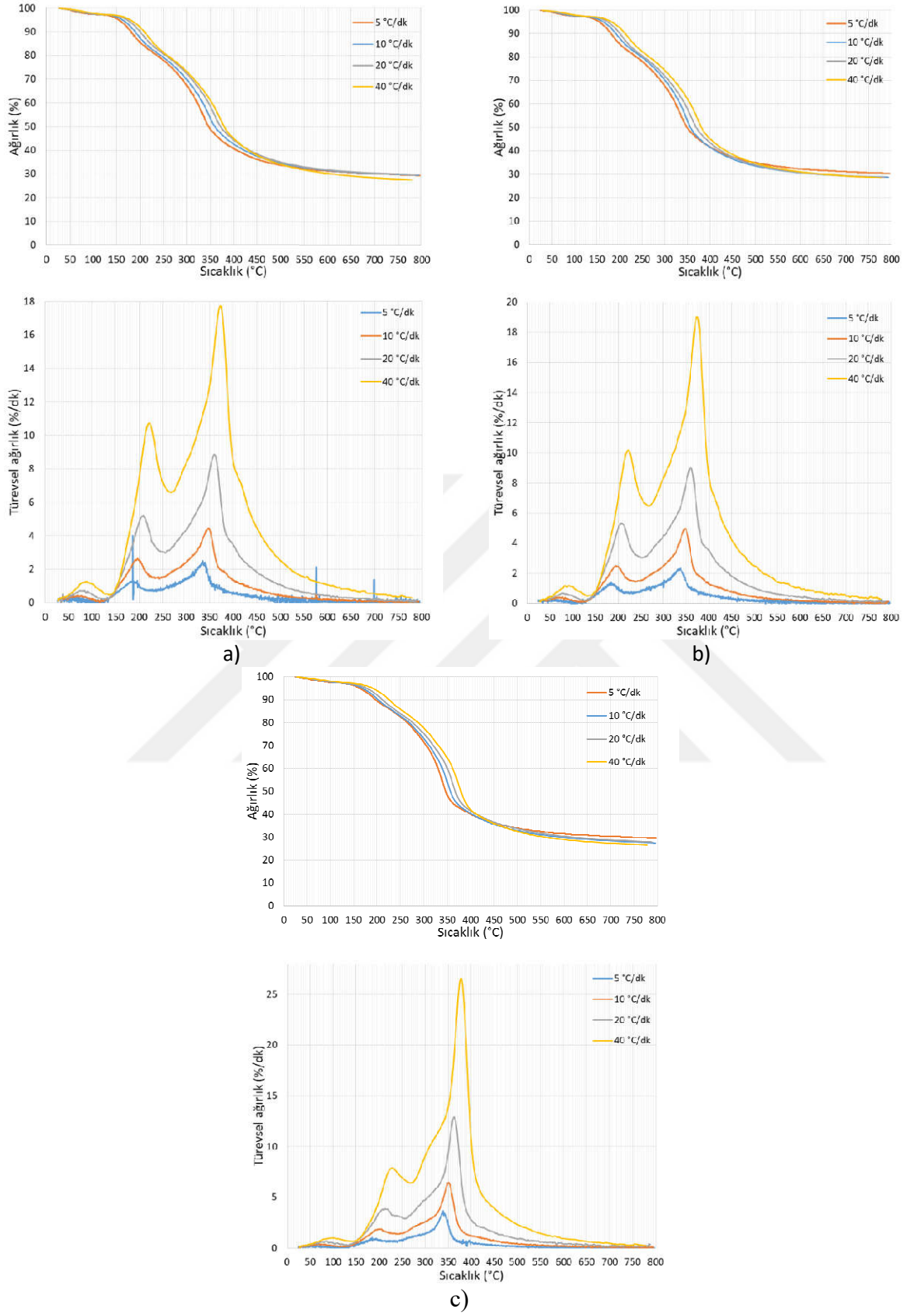
TG eğrisindeki temel eğim değişimlerine ve bu eğim değişimlerine karşılık gelen DTG piklerinin sayısı göz önüne alınarak, iğde çekirdeklerinin piroliz prosesinin dört farklı bölgede meydana geldiği görülmektedir.

DTG eğrisinde en yüksek iki pikle ve TG eğrisinde en yüksek iki eğimle temsil edilen bölge iğde çekirdeklerinin aktif piroliz bölgesidir ve yaklaşık olarak 140-380°C sıcaklık aralığına denk gelmektedir. Aktif piroliz bölgesi literatürde biyokütlenin majör uçucu maddelerinin giderildiği 180-400°C sıcaklık aralığı olarak tanımlandığından (Chandrasekaran ve diğ, 2017), aktif piroliz bölgesi için bulunan sıcaklık aralığının literatürle uyumlu olduğu söylenebilir. Şekil 4.1'deki DTG eğrilerinden de görüldüğü gibi, iğde çekirdeğinin aktif piroliz bölgesi iki ayrı pik ile temsil edilmektedir.

Birinci bölge 30-140°C sıcaklık aralığında gözlenmektedir. Bu bölgedeki ağırlık kaybı yaklaşık olarak %3,2 olarak ölçülmüştür. Bu ağırlık kaybı temel olarak iğde çekirdeğinin nem içeri ile ilgili olmakla birlikte, düşük molekül ağırlığına sahip uçucuların uzaklaştırılmasından da kaynaklanabilir.

İkinci bölge yaklaşık olarak 140-222°C arasındadır ve bu bölgedeki ağırlık kaybı yaklaşık olarak %13,1 civarındadır. Bu bölgedeki maksimum ağırlık kaybı hızı yaklaşık olarak 2,48 %/dk olup 197°C sıcaklıkta gözlenmiştir. İkinci bölge gözlenen yüksek ağırlık kaybı ve hızı nedeniyle aktif piroliz bölgesidir.

Üçüncü bölge ise yaklaşık olarak 269-380°C sıcaklık aralığında yine yaklaşık olarak %32,4 ağırlık kaybı ile gerçekleşmiştir. Bu bölgedeki maksimum ağırlık kaybı hızı 350°C'de gerçekleşmiş ve 4,89 %/dk olarak ölçülmüştür. Üçüncü bölge de, ikinci bölge gibi, gözlenen yüksek ağırlık kaybı ve hızı nedeniyle aktif piroliz bölgesidir. Bu bölgede gözlenen maksimum ağırlık kaybı hızı, DTG eğrilerinden de kolayca görülebileceği üzere, tüm piroliz prosesi için gözlenen en yüksek ağırlık kaybı hızıdır.



**Şekil 4.1:** Çeşitli tanecik boyutundaki iğde çekirdeğinin farklı ısıtma hızlarındaki TG ve DTG eğrileri a) 38-75µm, b) 75-150µm ve c) 180-425µm.

İğde çekirdeği piroliz prosesinin dördüncü ve son basamağı 380-800°C arasında yaklaşık olarak %15,8 ağırlık kaybı ile gerçekleşmiştir. Tüm piroliz süreci sonucunda kalan ağırlık yaklaşık olarak %28,7'dir. Bu bölgedeki ağırlık kaybı hızları, ikinci ve üçüncü bölge ile kıyaslandığında çok düşük olduğundan (Şekil 4.1b DTG eğrisi), bu bölge pasif piroliz bölgesi olarak adlandırılabilir.

İkinci, üçüncü ve dördüncü bölgelerdeki ağırlık kayıpları iğde çekirdeğinin bileşenleri ile ilişkilendirilebilir. İğde çekirdeği, tüm diğer biyokütleler gibi, temel olarak hemiselüloz, selüloz ve lignin bileşenlerinden oluşur. Bu bileşenlerin ısıl bozunma karakteristikleri birçok araştırmacı tarafından çalışılmıştır ve iyi bilinmektedir. Isıl kararlılık açısından en kararlı bileşenin lignin olduğu, lignini selülozun takip ettiği ve en düşük ısıl kararlılığa hemiselülozun sahip olduğu bilinmektedir. Hemiselülozun ısıl bozunma esnasında ilk bozunmaya başlayan bileşen olduğu, selülozun ısıl bozunmaya 300°C civarında başladığı, ligninin ise 120-900°C gibi geniş bir sıcaklık aralığında yavaş bozunmaya uğradığı bilindiğinden (Mansor ve diğ., 2019); ikinci, üçüncü ve dördüncü bölgedeki ağırlık kayıpları temel olarak sırasıyla, hemiselüloz, selüloz ve lignine bağlanabilir.

#### **4.2.1 Çalışılan parametrelerin aktif piroliz bölgelerinin karakteristik özelliklerine etkisi**

İğde çekirdeği aktif piroliz bölgelerinin (ikinci ve üçüncü bölge) karakteristik özellikleri olan başlangıç sıcaklığı ( $T_i$ ), bitiş sıcaklığı ( $T_f$ ), maksimum ağırlık kaybı hızı ( $W_{max}$ ) ve maksimum ağırlık kaybı hızının gözlemlendiği sıcaklık ( $T_{max}$ ), aktif piroliz bölgelerinde kinetik hesaplamalar yapılacağından dört farklı ısıtma hızı (5, 10, 20 ve 40°C/dk) ve üç farklı tanecik boyutu (38-75, 75-150 ve 180-425  $\mu\text{m}$ ) için dikkatlice belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.4'de verilmiştir.

##### **4.2.1.3 Isıtma hızının etkisi**

Isıtma hızı parametresinin aktif piroliz bölgelerinin karakteristik özellikleri üzerinde belirgin bir şekilde etkili olduğu gözlenmiştir. Çizelge 4.4 incelendiğinde aktif piroliz bölgelerine (ikinci ve üçüncü bölge) ait tüm karakteristik sıcaklık değerlerinin ( $T_i$ ,  $T_f$  ve  $T_{max}$ ) çalışılan tüm tanecik boyutlarında (38-75, 75-150 ve 180-425  $\mu\text{m}$ )

artan ısıtma hızı değerleri ile birlikte daha yüksek sıcaklık değerlerine kaydığı gözlenmiştir. Benzer sonuçlar antep fıstığı kabukları (Açıklın, 2012), ceviz kabukları (Açıklın, 2011), ağaç parçaları, talaş tozu (Gogoi ve diğ, 2018), paket karton ve mukavva (Alvarenga ve diğ, 2016) örneklerinin piroliz çalışmalarında da gözlenmiştir. Mevcut çalışmada ısıtma hızının 5°C/dk'dan 40°C/dk'ya artırılması ile birlikte ikinci bölgeye ait karakteristik sıcaklıkların tüm tanecik boyutları göz önüne alındığında 25°C ile 41°C; üçüncü bölgeye ait karakteristik sıcaklıkların ise 30°C ile 50°C arasında artış gösterdiği belirlenmiştir. Bu durum, düşük ısıtma hızlarında biyokütle taneciklerinin daha yavaş ısınması nedeniyle biyokütle tanecikleri boyunca ve biyokütle numunesinin iç kesimlerine doğru daha etkin bir ısı transferinin sağlanması ile açıklanabilir (Açıklın, 2011). Maksimum ağırlık kaybı hızı ( $W_{max}$ ) değerleri de, çalışılan iki aktif piroliz bölgesi ve çalışılan tüm tanecik boyutları için artan ısıtma hızı ile birlikte artış göstermiştir. Isıtma hızı arttırıldığında, birim zaman başına piroliz sistemine aktarılan enerji miktarı arttığından, maksimum kütle kaybı hızındaki artış beklenen bir gelişme olarak değerlendirilmiştir. Çalışılan tüm tanecik boyutları için ısıtma hızı 5°C/dk'dan 40°C/dk'ya çıkarıldığında piroliz prosesi sonucunda kalan kütle miktarının az da olsa (%1,9-%3,2) düşüş gösterdiği belirlenmiştir. Bu durum yüksek ısıtma hızlarında gerçekleştirilecek piroliz proseslerinin daha yüksek oranda gaz ve/veya sıvı ürünler elde edilebileceğine dair önemli bir işarettir.

#### **4.2.1.4 Tanecik boyutunun etkisi**

Tanecik boyutu, iğde çekirdeği aktif piroliz bölgelerinin karakteristik özellikleri üzerinde etkili olan diğer bir parametredir. Çizelge 4.4 incelendiğinde gerek ikinci gerekse üçüncü bölge için çalışılan tüm ısıtma hızlarında tanecik boyutunun arttırılması ile tüm karakteristik sıcaklıklarda artış gözlenmiştir. Benzer bir eğilim, palm yağı eldesinden arta kalan biyokütle atıklarının piroliz çalışmasında da gözlenmiştir (Alias ve diğ, 2014). Bu durum, artan tanecik boyutu sonucunda biyokütle numunenin ve biyokütle taneciklerin iç kısımlarının daha geç ısınması ve dolayısıyla piroliz prosesinin daha yüksek sıcaklıklarda tamamlanması ile açıklanabilir.



Çizelge 4.4: İğde çekirdeği aktif piroliz bölgelerinin karakteristik özellikleri.

Özellik	Isıtma hızı (°C/dk)																							
	5						10						20						40					
	İkinci bölge			Üçüncü bölge			İkinci bölge			Üçüncü bölge			İkinci bölge			Üçüncü bölge			İkinci bölge			Üçüncü bölge		
	38-75 µm	75- 150 µm	180- 425 µm	38-75 µm	75- 150 µm	180- 425 µm	38-75 µm	75- 150 µm	180- 425 µm	38-75 µm	75- 150 µm	180- 425 µm	38-75 µm	75- 150 µm	180- 425 µm	38-75 µm	75- 150 µm	180- 425 µm	38-75 µm	75-150 µm	180- 425 µm	38-75 µm	75-150 µm	180- 425 µm
$T_i$ (°C)	130	131	136	256	260	263	137	140	142	265	269	269	145	147	152	277	278	280	155	162	168	289	292	293
$T_f$ (°C)	210	212	219	362	365	368	220	222	226	379	380	380	230	235	237	395	397	397	249	250	260	412	414	417
$T_{max}$ (°C)	183	188	192	337	338	340	197	197	203	348	350	352	209	211	214	361	362	364	224	225	231	374	375	379
$W_{max}$ (%/dk)	1,27	1,23	0,92	2,24	2,35	3,25	2,64	2,48	1,86	4,44	4,89	6,38	5,21	5,26	3,85	8,84	8,99	12,77	10,63	10,14	7,89	17,67	19,00	26,42

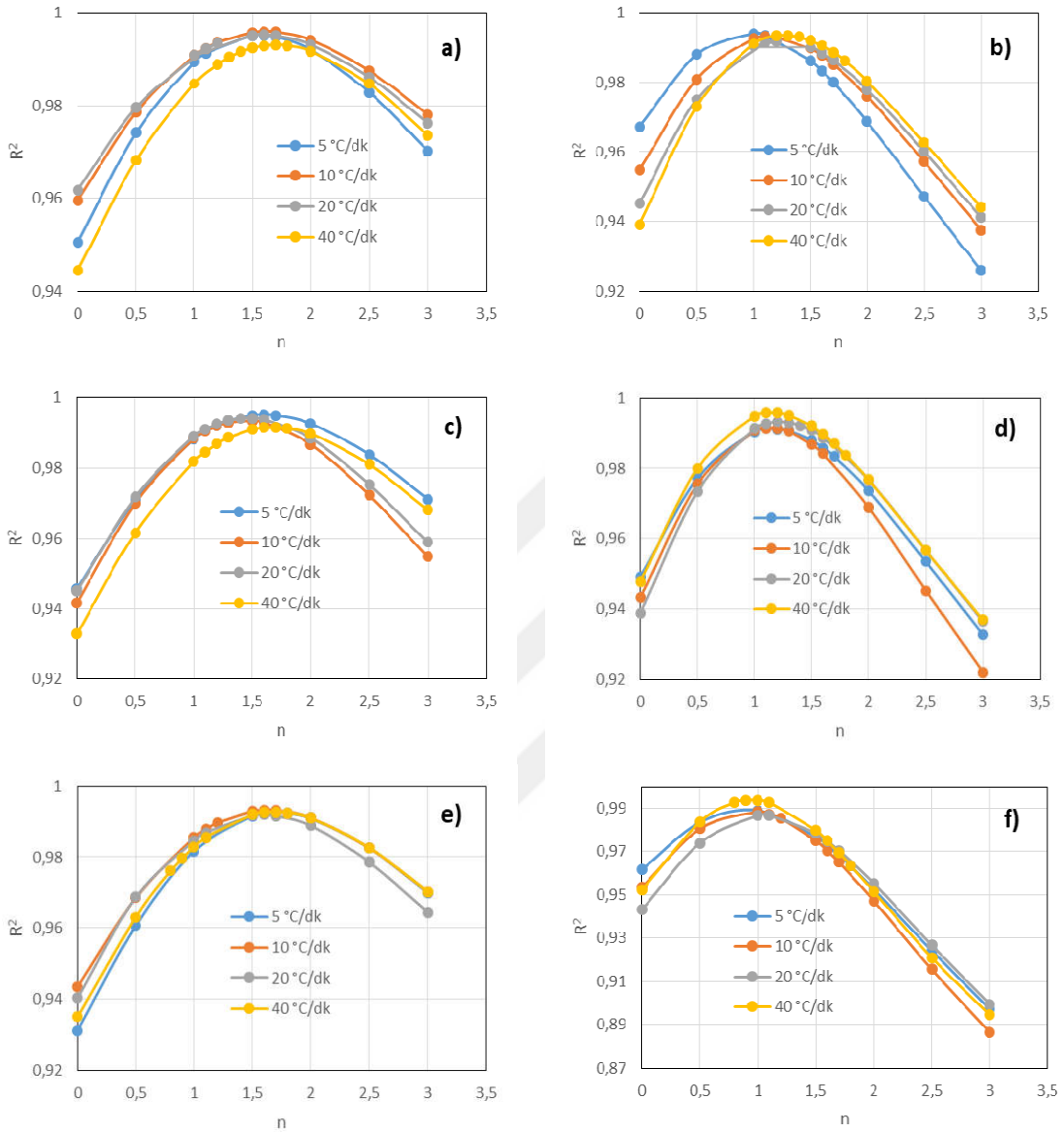
Mevcut çalışmada tanecik boyutunun 38-75 $\mu\text{m}$ 'den 180-425 $\mu\text{m}$ 'ye çıkarılması ile birlikte çalışılan tüm ısıtma hızları göz önüne alındığında ikinci bölgeye ait karakteristik sıcaklıkların 5 $^{\circ}\text{C}$  ile 13 $^{\circ}\text{C}$ ; üçüncü bölgeye ait karakteristik sıcaklıkların ise 1 $^{\circ}\text{C}$  ile 7 $^{\circ}\text{C}$  arasında artış gösterdiği belirlenmiştir. Bu sıcaklık değişimleri ısıtma hızının değişimi ile gözlenen ve önceki bölümde verilen sıcaklık artış değerleriyle kıyaslandığında oldukça düşüktür. Bu nedenle, parametrelerin çalışıldığı aralıklarda ısıtma hızının tanecik boyutuna kıyasla daha etkili bir parametre olduğu sonucuna varılabilir. Tanecik boyutunun değişimi ile  $W_{\text{max}}$  değerlerinde gözlenen değişim ise aktif piroliz bölgesine göre değişim göstermiştir. Örneğin, ikinci bölgede, çalışılan tüm ısıtma hızlarında tanecik boyutunun artması sonucunda maksimum ağırlık kaybı hızı düşüş gösterirken, üçüncü bölgede tanecik boyutunun artması ile maksimum ağırlık kaybı hızı da artış göstermiştir. Artan tanecik boyutu sonucunda iç kısımlara ısı transferi daha zayıf olacağından ortalama tanecik sıcaklığı da düşecek ve dolayısıyla oluşan uçucu verimi de düşecektir. Ayrıca, bu etkinin yanı sıra artan tanecik boyutunun iç kısımlarda oluşan uçucuların yüzeyi terketmesine daha fazla engel oluşturması da muhtemel gözükmemektedir. Bu bilgiler ikinci bölgedeki eğilimi açıklamaktadır. Üçüncü bölgede ise artan tanecik boyutu ile maksimum ağırlık kaybı hızının sürekli artış göstermesi bahsedilen bu limitleyici durumların üçüncü bölge için geçerli olmadığını işaret etmektedir.

### 4.3 Kinetik Değişkenlerin Hesaplanması

#### 4.3.1 Coats-Redfern yöntemi

TG-DTG eğrileri üzerinden daha önce belirlenmiş aktif piroliz bölgelerinde (Çizelge 4.4), çalışılan tüm tanecik boyutu ve ısıtma hızları için Coats-Redfern yöntemiyle çeşitli reaksiyon dereceleri için elde edilen doğruların korelasyon katsayıları bulunmuş ve ardından  $R^2$ -n grafikleri oluşturulmuştur. Bu grafikler, Şekil 4.2'de verilmiştir.  $R^2$ -n grafikleri kullanılarak her bir tanecik boyutu ve her bir ısıtma hızı için her iki aktif bölgede de reaksiyon dereceleri belirlenmiştir. Elde edilen reaksiyon dereceleri Çizelge 4.5'te listelenmiştir. Aktivasyon enerjisi ve pre-eksponansiyel faktörün hesaplanabilmesi için, reaksiyon dereceleri belirlenen her iki aktif bölge, her üç tanecik boyutu ve her dört ısıtma hızı için eşitlik (3.9) kullanılarak sonuca

götüren  $\ln g(\alpha)$ 'ya karşı  $1/T$  doğruları çizilmiştir. Bu grafikler toplu olarak Şekil 4.3'de verilmiştir.



**Şekil 4.2:**İğde çekirdeği için Coats-Redfern yöntemi ile aktif piroliz bölgelerinde farklı ısıtma hızları ve tanecik boyutlarında elde edilen  $R^2$ -n eğrileri a) 38-75 µm tanecik boyutu, ikinci bölge b) 38-75 µm tanecik boyutu, üçüncü bölge c) 75-150 µm tanecik boyutu, ikinci bölge d) 75-150 µm tanecik boyutu, üçüncü bölge e) 180-425 µm tanecik boyutu, ikinci bölge f) 180-425 µm tanecik boyutu, üçüncü bölge

Şekil 4.2'de verilen  $R^2$ -n grafiklerinde, ikinci aktif bölgedeki reaksiyon derecelerinin üçüncü aktif bölgedeki reaksiyon derecelerine göre, her üç tanecik boyutu için de daha yüksek reaksiyon derecelerinde maksimuma ulaştığı görülmektedir.

Belirlenen reaksiyon dereceleri, aktivasyon enerjisi ve pre-eksponansiyel faktörün hesaplanmasında kullanılmıştır. Çizelge 4.5'te verilen değerlerden görüldüğü üzere, her bir tanecik boyutu için reaksiyon dereceleri, kendi aktif bölgesi içinde, birbirine yakın sonuçlar vermektedir.

**Çizelge 4.5:** İğde çekirdeği için Coats-Redfern yöntemi ile aktif piroliz bölgelerinde farklı ısıtma hızları ve tanecik boyutları için elde edilen reaksiyon dereceleri.

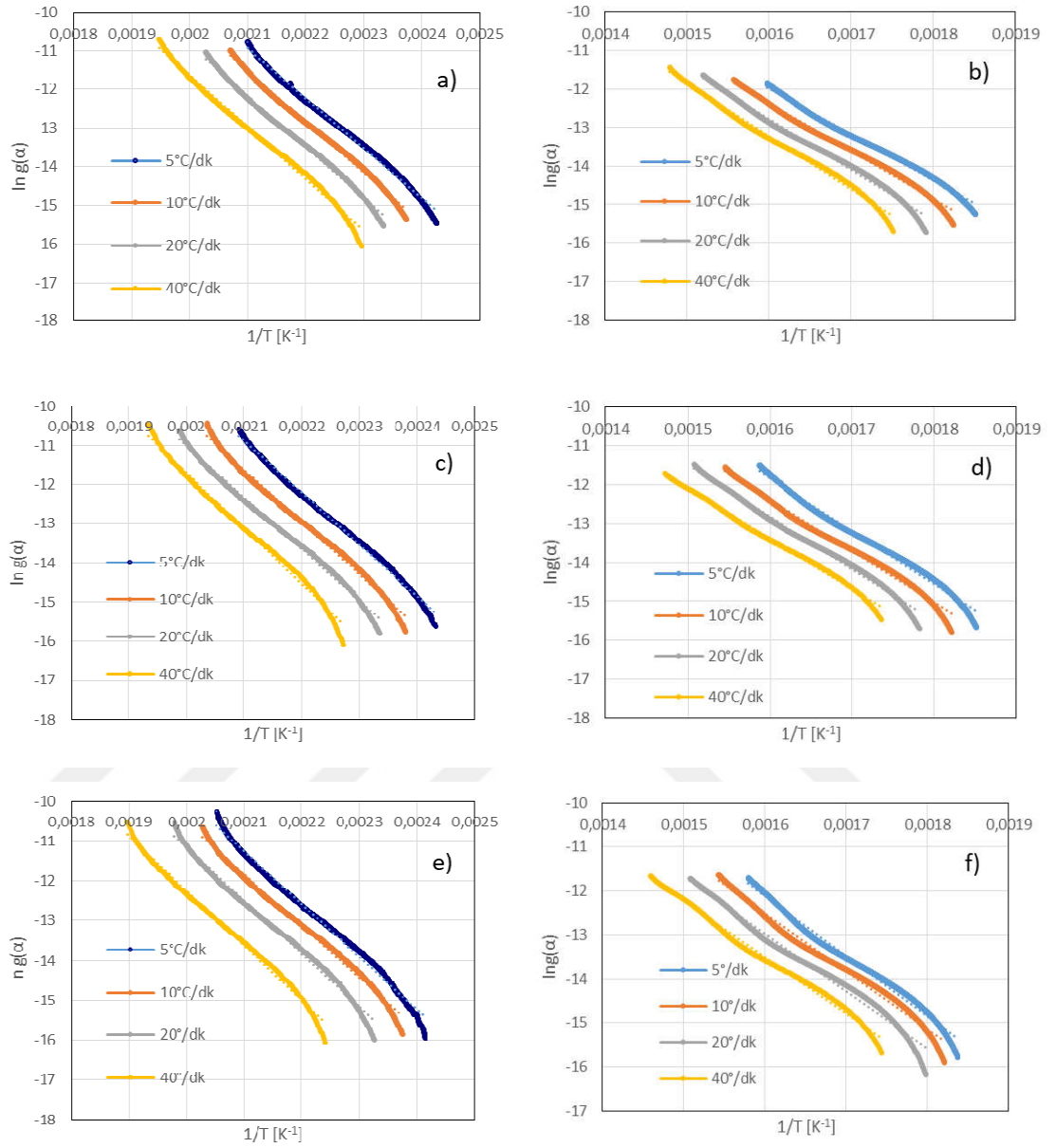
Tanecik boyutu [ $\mu\text{m}$ ]	Isıtma hızı [ $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ]	İkinci bölge reaksiyon derecesi	Üçüncü bölge reaksiyon derecesi
38-75	5	1,5	1,0
	10	1,6	1,1
	20	1,6	1,2
	40	1,7	1,3
75-150	5	1,6	1,2
	10	1,5	1,1
	20	1,5	1,2
	40	1,7	1,1
180-425	5	1,7	1,0
	10	1,6	1,0
	20	1,6	1,0
	40	1,7	1,0

Üçüncü aktif piroliz bölgesinin reaksiyon dereceleri, tüm tanecik boyutlarında, ikinci aktif piroliz bölgesine göre daha düşük reaksiyon dereceleri vermektedir. İkinci aktif bölge için elde edilen reaksiyon dereceleri, 1,5 ile 1,7 arasında değişmekte iken, üçüncü aktif bölge için elde edilen reaksiyon dereceleri 1,0 ile 1,3 arasında değişmektedir. Her iki bölge için de reaksiyon derecelerinin tanecik boyutu değişikliğinden bağımsız olduğu söylenebilir.

Çizelge 4.5'deki veriler, Şekil 4.3'deki eğrilerin çizilmesinde kullanılmıştır. Regresyon analizi sonucubulunan doğrular ve denklemleri ile, korelasyon katsayıları elde edilmiş ve doğruların eğiminden aktivasyon enerjileri, y eksenini kestiği yerden de pre-eksponansiyel faktörler hesaplanmıştır. Çizelge 4.6'da iğde çekirdeğinin çalışılan tüm tanecik boyutları ve ısıtma hızları için ikinci aktif piroliz bölgesinde hesaplanan aktivasyon enerjileri ve pre-eksponansiyel faktörler,  $\ln g(\alpha)$ 'ya karşı  $1/T$  doğrularından elde edilen eşitlikler ve korelasyon katsayıları ile birlikte verilmiştir.

Coats-Redfern yöntemi ile ikinci aktif bölge için hesaplanan aktivasyon enerjileri, 38-75  $\mu\text{m}$  tanecik boyutu için 107,1 ile 111,1 kJ/mol, 75-150  $\mu\text{m}$  tanecik boyutu için

109,0 ile 117,7 kJ/mol, 180-425  $\mu\text{m}$  tanecik boyutu için 107,6 ile 113,6 kJ/mol arasında değişmektedir.



**Şekil 4.3:** İğde çekirdeği için Coats-Redfern yöntemiyle aktif piroliz bölgelerinde farklı ısıtma hızları ve tanecik boyutlarında elde edilen  $\ln g(\alpha)$  ya karşı  $1/T$  grafikleri  
a) 38-75  $\mu\text{m}$  tanecik boyutu, ikinci bölge b) 38-75  $\mu\text{m}$  tanecik boyutu, üçüncü bölge  
c) 75-150  $\mu\text{m}$  tanecik boyutu, ikinci bölge d) 75-150  $\mu\text{m}$  tanecik boyutu, üçüncü bölge  
e) 180-425  $\mu\text{m}$  tanecik boyutu, ikinci bölge f) 180-425  $\mu\text{m}$  tanecik boyutu, üçüncü bölge.

Tanecik boyutu 38-75  $\mu\text{m}$  için ikinci aktif bölgede ortalama aktivasyon enerjisi değeri 109,1 kJ/mol ve ortalama pre-eksponansiyel faktör  $1,28\text{E}+12 \text{ dk}^{-1}$ 'dir. Isıtma hızı arttıkça 38-75  $\mu\text{m}$  tanecik boyutunda bu bölgedeki aktivasyon enerjileri az da olmaktadır.

**Çizelge 4.6:**İğde çekirdeği için Coats-Redfern yöntemi ile ikinci aktif piroliz bölgesinde hesaplanan aktivasyon enerjileri ve pre-eksponansiyel faktörler.

Tanecik [µm]	β	Doğru eşitliği	R <sup>2</sup>	E	A
38-75	5	y = -12886x + 16,114	0,9952	107,1	6,42E+11
	10	y = -13061x + 15,903	0,9960	108,6	1,05E+12
	20	y = -13200x + 15,557	0,9953	109,7	1,50E+12
	40	y = -13366x + 15,093	0,9932	111,1	1,92E+12
75-150	5	y = -13218x + 16,868	0,9953	109,9	1,39E+12
	10	y = -13324x + 16,358	0,9935	110,8	1,69E+12
	20	y = -13113x + 15,197	0,9943	109,0	1,04E+12
	40	y = -14162x + 16,626	0,9916	117,7	9,41E+12
180-425	5	y = -13309x + 16,703	0,9926	110,6	1,19E+12
	10	y = -12941x + 15,339	0,9932	107,6	5,94E+11
	20	y = -13387x + 15,621	0,9920	111,3	1,63E+12
	40	y = -13667x + 15,082	0,9927	113,6	1,94E+12

Isıtma hızı, β, [°C/dk]; aktivasyon enerjisi, E, [kJ/mol]; ve pre-eksponansiyel faktör, A, [dk<sup>-1</sup>] cinsindedir.

Ancak, tanecik boyutu daha da arttığında, aktivasyon enerjisi farklı ısıtma hızları için dalgalanma göstermektedir. Bu durum, tanecik boyutu arttıkça homojen ısınmanın zorlaşması ve tanecik boyutu dağılımının değişkenlik göstermesiyle açıklanabilir.

Ortalama aktivasyon enerjisi ikinci aktif bölgede 75-150 µm ve 180-425 µm tanecik aralıkları için sırasıyla 111,8 ve 110,8 kJ/mol'dür. Ortalama pre-eksponansiyel faktör değerleri ise, 75-150 µm ve 180-425 µm tanecik boyutu için yine ikinci bölgede sırasıyla 3,38761E+12 ve 1,33915E+12 dk<sup>1</sup> olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.7'de Coats-Redfern yöntemiyle üçüncü aktif piroliz bölgesinde hesaplanan aktivasyon enerjileri ve pre-eksponansiyel faktörler, doğru eşitlikleri ve korelasyon katsayıları ile birlikte listelenmiştir. Coats-Redfern yöntemi ile üçüncü aktif bölge için hesaplanan aktivasyon enerjileri, 38-75 µm tanecik boyutu için 99,8 ile 114,1 kJ/mol, 75-150µm tanecik boyutu için 107,5 ile 113,2 kJ/mol, 180-425 µm tanecik boyutu için 105,9 ile 113,2 kJ/mol arasında değişmektedir.

Coats-Redfern yöntemi ile üçüncü aktif bölge için hesaplanan aktivasyon enerjileri de en küçük tanecik boyutu (38-75 µm) için ısıtma hızı arttıkça ikinci bölge ile benzer eğilim göstererek az da olsa artmaktadır. Ancak, tanecik boyutu 75-150 µm aralığına geldiğinde, ısıtma hızı artışı ile aktivasyon enerjisi değerlerinde yükselen bir trend gözlenmemektedir.

**Çizelge 4.7:**İğde çekirdeği için Coats-Redfern yöntemi ile üçüncü aktif piroliz bölgesinde hesaplanan aktivasyon enerjileri ve pre-eksponansiyel faktörler

Tanecik [µm]	β	Doğru eşitliği	R <sup>2</sup>	E	A
38-75	5	y = -12002x + 7,2254	0,9941	99,8	8,24E+07
	10	y = -12451x + 7,5527	0,9931	103,5	2,37E+08
	20	y = -13162x + 8,2739	0,9918	109,4	1,03E+09
	40	y = -13723x + 8,7255	0,9935	114,1	3,38E+09
75-150	5	y = -13618x + 9,9634	0,9912	113,2	1,45E+09
	10	y = -13297x + 8,8919	0,9914	110,5	9,67E+08
	20	y = -13466x + 8,7165	0,9932	111,9	1,64E+09
	40	y = -12936x + 7,2994	0,9957	107,5	7,66E+08
180-425	5	y = -13620x + 9,6676	0,9890	113,2	1,08E+09
	10	y = -13064x + 8,3725	0,9884	108,6	5,65E+08
	20	y = -13019x + 7,8471	0,9867	108,2	6,66E+08
	40	y = -12737x + 6,8656	0,9937	105,9	4,88E+08

Isıtma hızı, β, [°C/dk]; aktivasyon enerjisi, E, [kJ/mol]; ve pre-eksponansiyel faktör, A, [dk<sup>-1</sup>] cinsindedir.

Tanecik boyutu 180-425 µm aralığına geldiğinde ısıtma hızı artışı ile aktivasyon enerjileri bu sefer azalma eğilimi göstermektedir. Bu durum, tanecikler arası ısı transferinin tanecik boyutu artışıyla azalmasıyla açıklanabilir. Ancak farklı tanecik boyutları için aktivasyon enerjilerinde görülen bu artış ve azalışlar düşük seviyededir ve değişmediği kabul edilebilir.

Ortalama aktivasyon enerjileri değerleri 38-75 µm, 75-150 µm ve 180-425 µm tanecik büyüklükleri için üçüncü aktif bölgede sırasıyla 106,7; 110,8 ve 108,9 kJ/mol'dür. Ayrıca, ortalama pre-eksponansiyel faktör değerleri 38-75 µm, 75-150 µm ve 180-425 µm tanecik büyüklükleri için sırasıyla 1,18E+09; 1,21E+09 ve 6,99E+08 dk<sup>-1</sup>'dir.

Çizelge 4.7, tanecik boyutu değişikliğinin üçüncü aktif bölgede ortalama aktivasyon enerjilerinde belirgin bir değişiklik oluşturmadığını, ancak kendi tanecik boyutu aralığında ısıtma hızı artışı ile az da olsa değişkenlik gösterebildiğini yansıtmaktadır.

Çizelge 4.6 ve Çizelge 4.7 birlikte incelendiğinde üçüncü bölgedeki ortalama aktivasyon enerjilerinin ikinci bölgede elde edilen değerlerle yakın olduğu görülmektedir.

### 4.3.2 Horowitz-Metzger yöntemi

Çizelge 4.4'te verilen  $T_{max}$  değerleri ve aktif piroliz bölgeleri sıcaklıkları kullanılarak, Horowitz-Metzger yöntemiyle, çalışılan tüm tanecik boyutları ve ısıtma hızları için regresyon analizi yapılmıştır. Çizilen doğrulardan elde edilen korelasyon katsayıları kullanılarak  $R^2$ -n grafikleri oluşturulmuştur. Bu grafikler, Şekil 4.4'de verilmiştir.

$R^2$ -n grafikleri kullanılarak her iki aktif bölgede de en yüksek  $R^2$  değerini veren reaksiyon dereceleri tespit edilmiş ve Çizelge 4.8'de listelenmiştir. Aktivasyon enerjisi ve pre-eksponansiyel faktörlerin hesaplanabilmesi için, eşitlik (3.12) kullanılarak elde edilen reaksiyon dereceleri ile sonucu sağlayan  $\ln(\alpha)$ 'ya karşı  $\Theta$  eğrileri her iki aktif bölge için de çizilmiştir. Her bir eğri için ayrı ayrı lineer doğru eşitlikleri oluşturulmuş ve yine eşitlik (3.12) temel alınarak aktivasyon enerjisi ve pre-eksponansiyel faktör hesaplanmıştır. Şekil 4.5'de sonucu sağlayan  $\ln(\alpha)$ 'ya karşı  $\Theta$  grafikleri, çalışılan tüm tanecik boyutları için farklı ısıtma hızlarında ikinci ve üçüncü aktif bölge için verilmiştir.

Çizelge 4.9 ve Çizelge 4.10'da sırasıyla ikinci ve üçüncü aktif bölge için elde edilen aktivasyon enerjileri ve pre-eksponansiyel faktörler, doğru eşitlikleri ve korelasyon katsayıları ile birlikte verilmiştir.

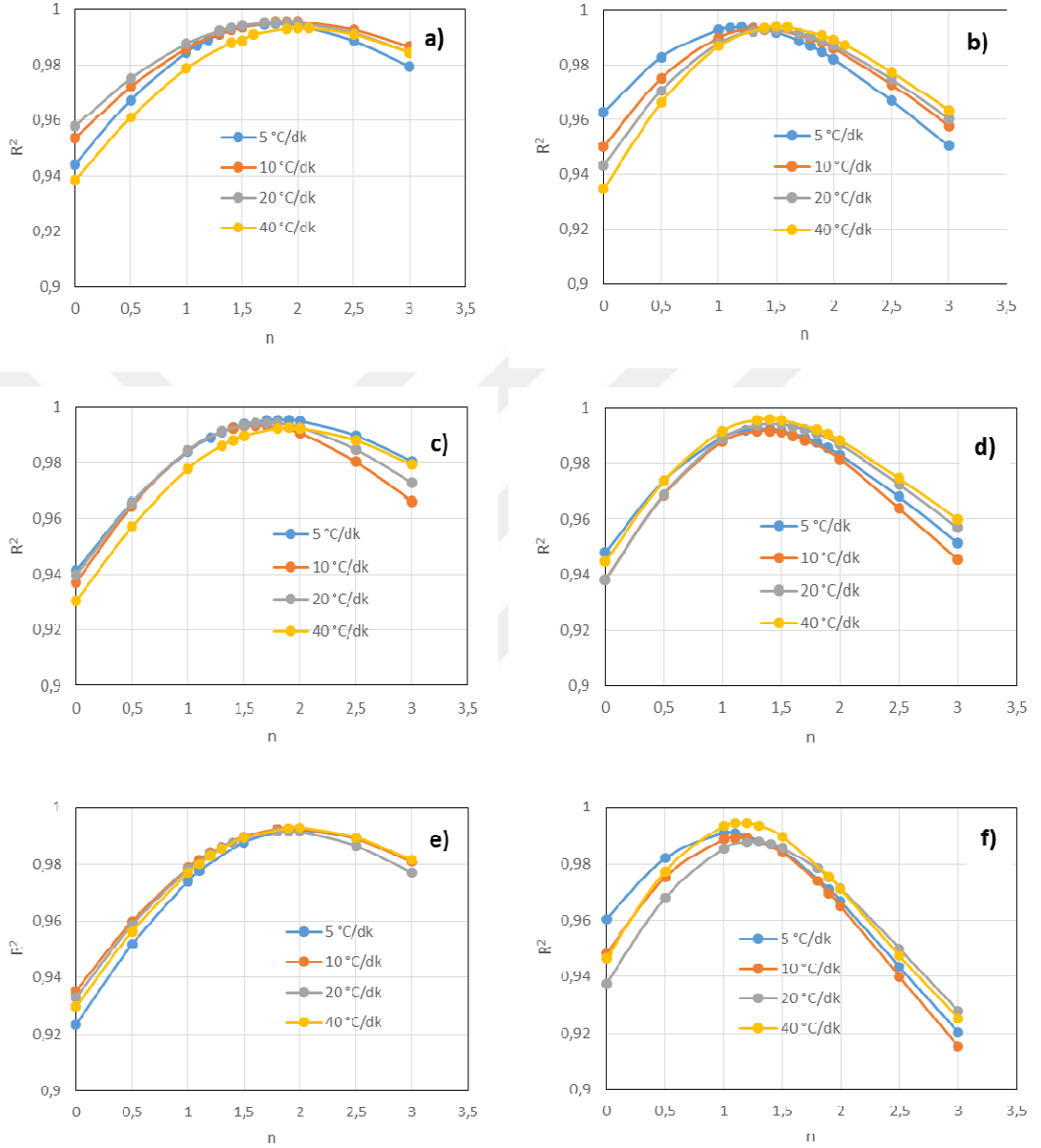
Şekil 4.4'de verilen  $R^2$ -n grafiklerinde, üçüncü aktif bölgedeki reaksiyon derecelerinin ikinci aktif bölgedeki reaksiyon derecelerine göre, Coats-Redfern yönteminde olduğu gibi, her üç tanecik boyutu için de daha düşük değerler verdiği görülmektedir. Çizelge 4.8'de listelenen belirlenmiş reaksiyon dereceleri, aktivasyon enerjisi ve pre-eksponansiyel faktörünün hesaplanması için  $\ln(\alpha)$ 'ya karşı  $\Theta$  grafiklerinin çiziminde kullanılmıştır.

Çizelge 4.8'de verilen reaksiyon derecelerinin çalışılan tanecik boyutlarında, aktif bölge baz alındığında, birbirine yakın sonuçlarda olduğu görülmektedir. Genel olarak, Horowitz-Metzger yöntemiyle elde edilen reaksiyon dereceleri, Coats-Redfern yöntemiyle elde edilen reaksiyon dereceleriyle yakın değerler vermektedir.

Ayrıca, Horowitz-Metzger yöntemiyle ikinci aktif piroliz bölgesinin reaksiyon dereceleri, tüm tanecik boyutlarında, üçüncü aktif piroliz bölgesine göre Coats-Redfern yönteminde olduğu gibi, daha yüksek reaksiyon dereceleri vermektedir.



İkinci aktif bölge için elde edilen reaksiyon dereceleri, 1,6 ile 2,0 arasında değişmekte iken, üçüncü aktif bölge için elde edilen reaksiyon dereceleri 1,1 ile 1,5 arasında değişmektedir. Her iki bölge için de reaksiyon derecelerinin tanecik boyutu değişikliğinden bağımsız olduğu söylenebilir.



**Şekil 4.4:**İğde çekirdeği için Horowitz-Metzger yöntemi ile aktif piroliz bölgelerinde farklı ısıtma hızları ve tanecik boyutlarında elde edilen  $R^2$ -n eğrileri a) 38-75  $\mu\text{m}$  tanecik boyutu, ikinci bölge b) 38-75  $\mu\text{m}$  tanecik boyutu, üçüncü bölge c) 75-150  $\mu\text{m}$  tanecik boyutu, ikinci bölge d) 75-150  $\mu\text{m}$  tanecik boyutu, üçüncü bölge e) 180-425  $\mu\text{m}$  tanecik boyutu, ikinci bölge f) 180-425  $\mu\text{m}$  tanecik boyutu, üçüncü bölge

Şekil 4.5’de farklı tanecik boyutlarında, iki aktif bölge için de çizilen eğrilerin analizi sonucunda doğru denklemleri oluşturulmuş, aktivasyon enerjileri ve pre-eksponansiyel faktörler hesaplanmıştır.

**Çizelge 4.8:**İğde çekirdeği için Horowitz-Metzger yöntemi ile aktif piroliz bölgelerinde farklı ısıtma hızları ve tanecik boyutları için elde edilen reaksiyon dereceleri.

Tanecik boyutu [ $\mu\text{m}$ ]	Isıtma hızı [ $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ]	İkinci bölge reaksiyon derecesi	Üçüncü bölge reaksiyon derecesi
38-75	5	1,8	1,2
	10	1,9	1,4
	20	1,8	1,4
	40	2,0	1,5
75-150	5	1,8	1,3
	10	1,6	1,4
	20	1,7	1,5
	40	1,9	1,4
180-425	5	2,0	1,1
	10	1,9	1,1
	20	1,9	1,3
	40	2,0	1,2

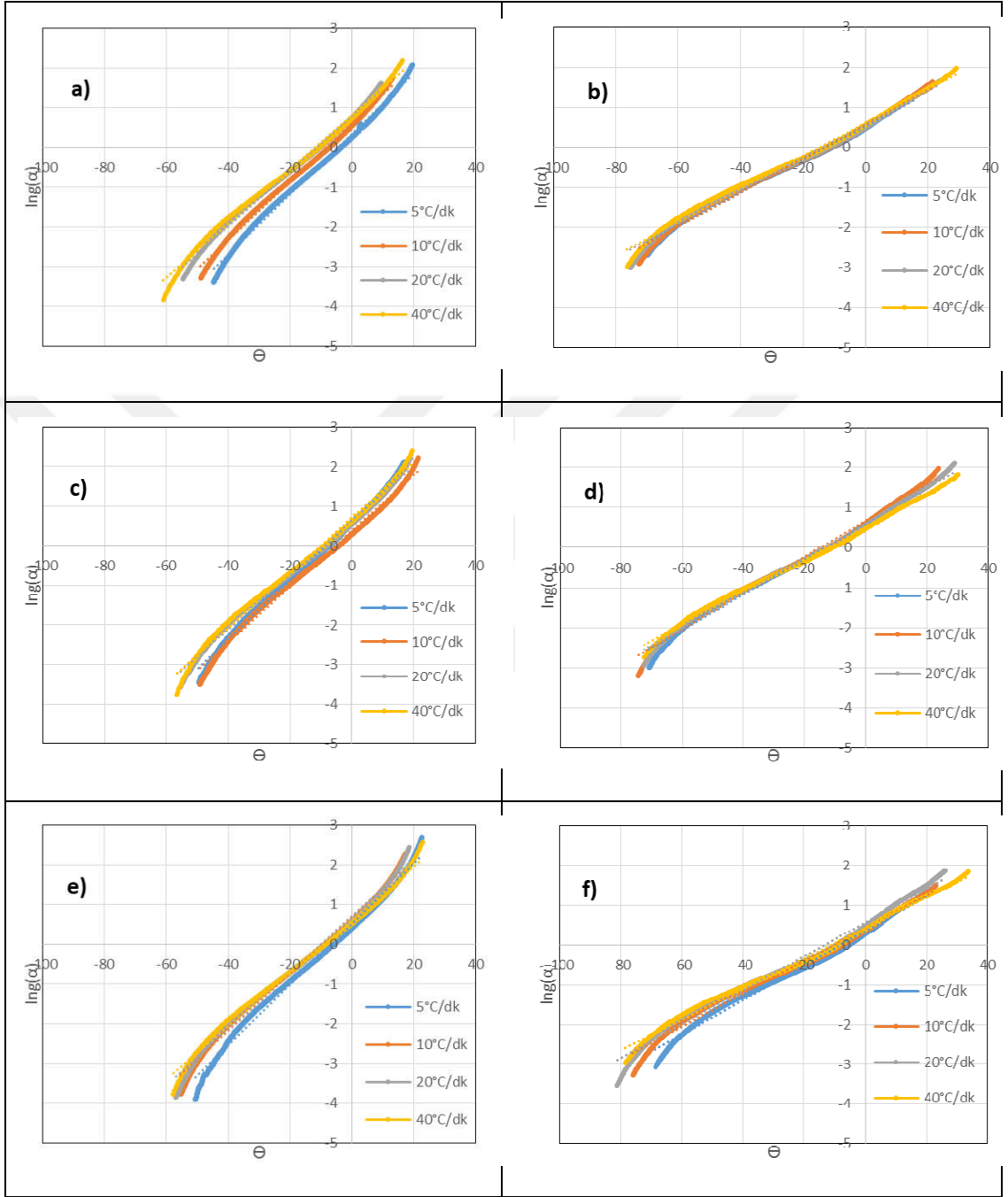
Horowitz-Metzger yöntemi ile ikinci aktif bölge için hesaplanan aktivasyon enerjileri çalşılan en küçük tanecik boyutu (38-75  $\mu\text{m}$ ) için 131,4 kJ/mol ile 139,9 kJ/mol arasında; 75-150 $\mu\text{m}$  tanecik boyutu için, 129,4 ile 142,6 kJ/mol ve 180-425  $\mu\text{m}$  tanecik boyutu için de 135,4 ile 141,4kJ/mol arasındadır.

Tanecik boyutu 38-75  $\mu\text{m}$  iken ısıtma hızı artışı ile aktivasyon enerjisi hafifçe artmaktadır. Bu durum, Coats-Redfern yöntemiyle 38-75  $\mu\text{m}$  tanecik boyutunda izlenen eğilimle benzerlik göstermektedir.

Isıtma hızı artışı ile aktivasyon enerjisi arasındaki değişim, 75-150  $\mu\text{m}$  ve 180-425  $\mu\text{m}$  için gözlenememekle birlikte ortalama aktivasyon enerjilerinin tanecik boyutu ile en fazla %2 değiştii görülmüştür.

İkinci aktif bölgede ortalama aktivasyon enerjileri Horowitz-Metzger yöntemiyle, 38-75  $\mu\text{m}$ ; 75-150  $\mu\text{m}$  ve 180-425  $\mu\text{m}$  tanecik boyutları için sırasıyla, 135,3; 134,5 ve 138,1 kJ/mol’dür. Bu değerler, Coats-Redfern yöntemine kıyasla daha yüksektir. Yapılan başka çalışmalarda da, Horowitz-Metzger yöntemiyle elde edilen verilerin daha yüksek olduğu görülmüştür (Açıkalm, 2010). Ortalama pre-eksponansiyel faktörler ise, 38-75  $\mu\text{m}$ , 75-150  $\mu\text{m}$  ve 180-425  $\mu\text{m}$  için sırasıyla,  $1,72\text{E}+37$ ;  $7,19\text{E}+36$  ve  $1,38\text{E}+37 \text{ dk}^{-1}$ ’dir.

Horowitz-Metzger yöntemi ile üçüncü bölge için hesaplanan aktivasyon enerjileri, 38-75 µm tanecik boyutu için 128,3 ile 144,6 kJ/mol, 75-150 µm için 138,0 ile 146,2 kJ/mol, 180-425 µm için 134,5 ile 144,1 kJ/mol arasında değişmektedir.



**Şekil 4.5:** İğde çekirdeği için Horowitz-Metzger yöntemiyle aktif piroliz bölgelerinde farklı ısıtma hızları ve tanecik boyutlarında elde edilen  $\ln(\alpha)$ 'ya karşı  $\Theta$  grafikleri a) 38-75 µm tanecik boyutu, ikinci bölge b) 38-75 µm tanecik boyutu, üçüncü bölge c) 75-150 µm tanecik boyutu, ikinci bölge d) 75-150 µm tanecik boyutu, üçüncü bölge e) 180-425 µm tanecik boyutu, ikinci bölge f) 180-425 µm tanecik boyutu, üçüncü bölge.

**Çizelge 4.9:** İğde çekirdeği için Horowitz-Metzger yöntemi ile ikinci aktif piroliz bölgesinde hesaplanan aktivasyon enerjileri ve pre-eksponansiyel faktörler.

Tanecik [µm]	β	Doğru eşitliği	R <sup>2</sup>	E	A
38-75	5	$y = 0,0756x + 0,3498$	0,9950	131,4	6,41E+37
	10	$y = 0,0734x + 0,6192$	0,9957	134,8	4,56E+36
	20	$y = 0,0694x + 0,7986$	0,9955	135,1	5,00E+34
	40	$y = 0,0682x + 0,8199$	0,9934	139,9	1,48E+34
75-150	5	$y = 0,0750x + 0,6299$	0,9955	132,8	2,86E+37
	10	$y = 0,0704x + 0,3695$	0,9935	129,4	1,17E+35
	20	$y = 0,0683x + 0,6260$	0,9944	133,2	1,19E+34
	40	$y = 0,0693x + 0,7120$	0,9926	142,6	4,43E+34
180-425	5	$y = 0,0759x + 0,5132$	0,9921	136,2	5,43E+37
	10	$y = 0,0718x + 0,7032$	0,9927	135,3	5,32E+35
	20	$y = 0,0709x + 0,7058$	0,9916	139,7	2,12E+35
	40	$y = 0,0668x + 0,6253$	0,9929	141,3	1,96E+33

Isıtma hızı, β, [°C/dk]; aktivasyon enerjisi, E, [kJ/mol]; ve pre-eksponansiyel faktör, A, [dk<sup>-1</sup>] cinsindedir.

Horowitz-Metzger yöntemi ile üçüncü aktif bölge için hesaplanan aktivasyon enerjisi ve pre-eksponansiyel faktörler de en küçük tanecik boyutu (38-75 µm) için ısıtma hızı arttıkça ikinci bölge ile benzer eğilim göstererek az da olsa artmaktadır.

Böylelikle, Coats-Redfern yöntemiyle hesaplanan ikinci ve üçüncü aktif bölge aktivasyon enerjisi değerlerinin artış yöneliminin Horowitz-Metzger yöntemiyle hesaplanan değerlerin artış yönelimiyle, 38-75 µm tanecik boyutu için benzer olduğu söylenebilir. Bir başka ifadeyle, ısıtma hızı artışı ile aktivasyon enerjisi, 38-75 µm tanecik boyutunda hem ikinci bölgede hem de üçüncü bölgede uygulanan her iki modele bağlı integral yöntemde de artış göstermektedir. İki yöntemin de benzer sonuç vermesi, düşük tanecik boyutlarının tanecikler arası ve tanecik içine doğru ısı transferinin sağlanmasındaki önemini vurgulamaktadır. Tanecik boyutu 75-150 µm ve 180-425 µm aralığına geldiğinde, ısıtma hızı artışı ile aktivasyon enerjisi değerlerinde belirgin bir yönelim gözlenmemektedir.

Üçüncü aktif bölgede ortalama aktivasyon enerjileri, 38-75 µm; 75-150 µm ve 180-425 µm tanecik boyutları için Horowitz-Metzger yöntemiyle sırasıyla 137,0; 142,9 ve 137,7 kJ/mol'dür. Bu değerler, Coats-Redfern yöntemine kıyasla nispeten daha yüksektir. Ortalama pre-eksponansiyel faktörler ise, 38-75 µm, 75-150 µm ve 180-425 µm için sırasıyla, 7,09E+20; 6,81E+21 ve 8,31E+20 dk<sup>-1</sup>'dir.

**Çizelge 4.10:**İğde çekirdeği için Horowitz-Metzger yöntemi ile üçüncü aktif piroliz bölgesinde hesaplanan aktivasyon enerjileri ve pre-eksponansiyel faktörler.

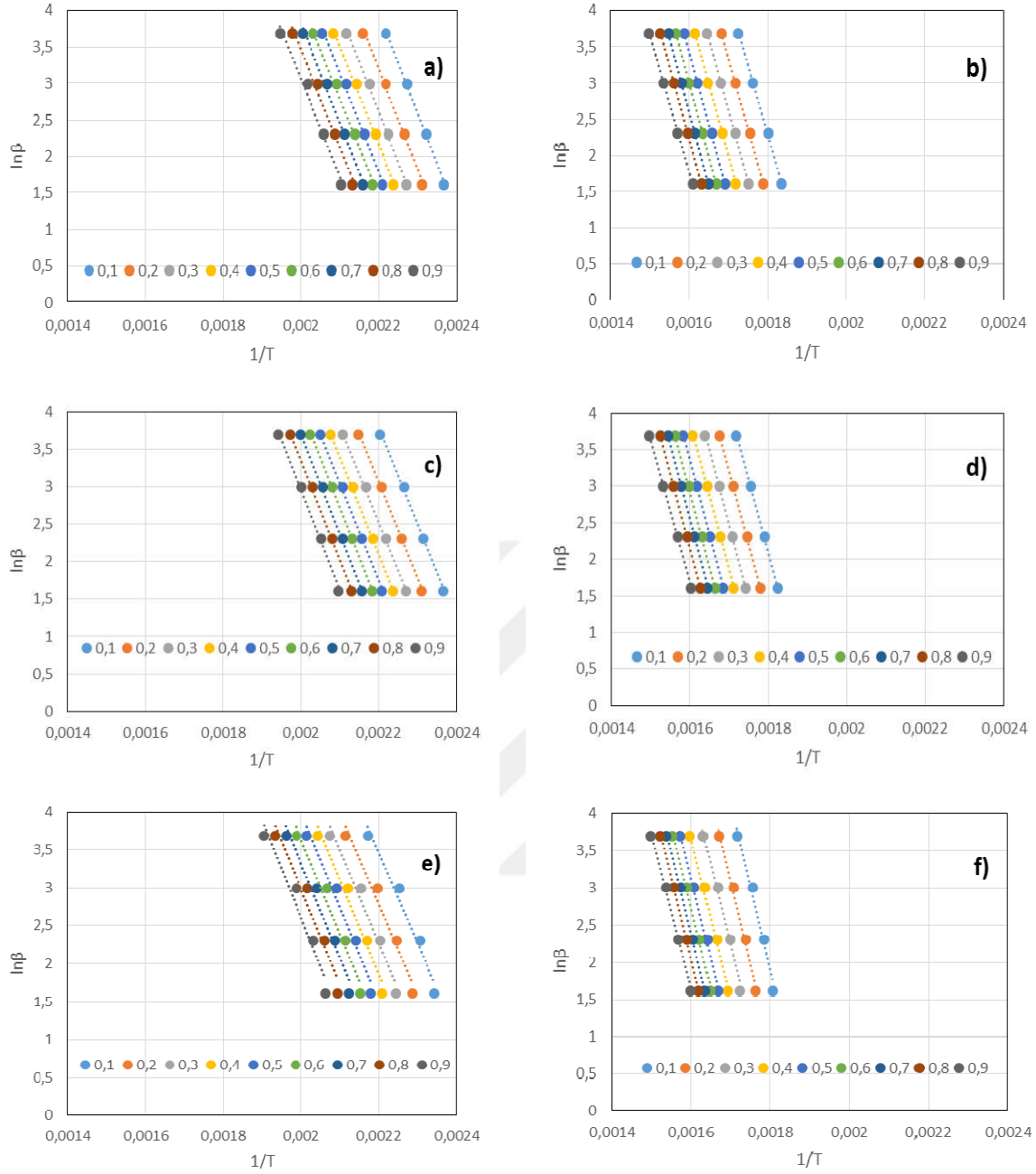
Tanecik [µm]	β	Doğru eşitliği	R <sup>2</sup>	E	A
38-75	5	y = 0,0415x + 0,5271	0,9938	128,3	9,33E+19
	10	y = 0,0426x + 0,5786	0,9933	136,4	7,81E+20
	20	y = 0,0415x + 0,5713	0,9928	138,7	5,42E+20
	40	y = 0,0415x + 0,6233	0,994	144,6	1,42E+21
75-150	5	y = 0,0444x + 0,6029	0,9922	138,0	2,71E+21
	10	y = 0,0452x + 0,6823	0,9917	146,0	1,71E+22
	20	y = 0,0437x + 0,6229	0,9941	146,2	7,00E+21
	40	y = 0,0405x + 0,5154	0,996	141,5	4,12E+20
180-425	5	y = 0,0436x + 0,3509	0,9909	136,1	8,68E+20
	10	y = 0,0414x + 0,4245	0,9892	134,5	1,83E+20
	20	y = 0,0427x + 0,5716	0,9878	144,1	2,23E+21
	40	y = 0,0386x + 0,4381	0,9944	136,4	4,57E+19

Çizelge 4.9 ve Çizelge 4.10 birlikte incelendiğinde üçüncü bölgedeki ortalama aktivasyon enerjilerinin ikinci bölgede elde edilen değerlerle yakın olduğu görülmektedir.

#### 4.3.3 Flynn-Wall-Ozawa (FWO) yöntemi

Bu yöntemde Eşitlik (3.15) ve Çizelge 4.4 kullanılarak, belirli dönüşüm derecelerinde  $\ln\beta$ 'ya karşı  $1/T$  grafiğinin regresyon analizi sonucu bulunan doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

Şekil 4.6'da FWO yöntemiyle sırasıyla, 38-75 µm, 75-150 µm ve 180-425 µm tanecik boyutu için elde edilen  $\ln\beta-1/T$  doğruları 0,1'den 0,9'a kadar olan dönüşüm derecelerine göre ikinci ve üçüncü aktif bölge için verilmiştir. Bu doğrulardan hesaplanan aktivasyon enerjileri ise, 38-75 µm tanecik boyutu için ikinci ve üçüncü bölgede sırasıyla, Çizelge 4.11'de ve Çizelge 4.12'de; 75-150 µm tanecik boyutu için, Çizelge 4.13'de ve Çizelge 4.14'de; ve 180-425 µm tanecik boyutu için Çizelge 4.15'de ve Çizelge 4.16'da verilmiştir. FWO yöntemiyle elde edilen ortalama aktivasyon enerjileri 38-75 µm, 75-150 µm ve 180-425 µm tanecik boyutu için sırasıyla, ikinci aktif bölgede 107,3; 103,8; ve 97,5 kJ/mol iken, üçüncü aktif bölgede 155,4; 158,9 ve 171,4 kJ/mol'dür. Buna göre, ikinci bölgedeki ortalama aktivasyon enerjileri, üçüncü bölgedeki ortalama aktivasyon enerjilerinden daha düşüktür.



**Şekil 4.6:** İğde çekirdeği için FWO yöntemiyle aktif piroliz bölgelerinde farklı dönüşüm dereceleri ve tanecik boyutlarında elde edilen  $\ln\beta-1/T$  doğruları a) 38-75  $\mu\text{m}$  tanecik boyutu, ikinci bölge b) 38-75  $\mu\text{m}$  tanecik boyutu, üçüncü bölge c) 75-150  $\mu\text{m}$  tanecik boyutu, ikinci bölge d) 75-150  $\mu\text{m}$  tanecik boyutu, üçüncü bölge e) 180-425  $\mu\text{m}$  tanecik boyutu, ikinci bölge f) 180-425  $\mu\text{m}$  tanecik boyutu, üçüncü bölge.

Bu durum üçüncü bölgede bozunan selülozun ısıl bozunma karakteristiğinin daha yüksek olması ile açıklanabilir. Dolayısıyla, selülozun bozunması için daha fazla enerji gerekeceğinden aktivasyon enerjisi de ikinci bölgeye göre daha yüksek olmaktadır.

**Çizelge 4.11:** İğde çekirdeğinin 38-75 µm tanecik boyutu için FWO yöntemiyle, farklı dönüşüm derecelerinde, ikinci aktif bölgede hesaplanan aktivasyon enerjileri.

Dönüşüm, $\alpha$	Doğru eşitliği	R <sup>2</sup>	E [kJ/mol]
0,1	$y = -14071x + 34,949$	0,9978	111,2
0,2	$y = -13654x + 33,224$	0,9959	107,9
0,3	$y = -13522x + 32,370$	0,9961	106,8
0,4	$y = -13447x + 31,755$	0,9949	106,3
0,5	$y = -13552x + 31,602$	0,9951	107,1
0,6	$y = -13567x + 31,296$	0,9938	107,2
0,7	$y = -13603x + 31,034$	0,9918	107,5
0,8	$y = -13440x + 30,351$	0,9875	106,2
0,9	$y = -13333x + 29,744$	0,9821	105,3
Ortalama		0,9821	107,3

**Çizelge 4.12:** İğde çekirdeğinin 38-75 µm tanecik boyutu için FWO yöntemiyle, farklı dönüşüm derecelerinde, üçüncü aktif bölgede hesaplanan aktivasyon enerjileri.

Dönüşüm, $\alpha$	Doğru eşitliği	R <sup>2</sup>	E [kJ/mol]
0,1	$y = -18841x + 36,200$	0,9980	148,9
0,2	$y = -19438x + 36,391$	0,9992	153,6
0,3	$y = -19724x + 36,148$	0,9995	155,8
0,4	$y = -19898x + 35,809$	0,9997	157,2
0,5	$y = -19969x + 35,386$	0,9998	157,8
0,6	$y = -20280x + 35,449$	0,9999	16,2
0,7	$y = -20318x + 35,117$	0,9999	160,5
0,8	$y = -19824x + 33,947$	0,9999	156,6
0,9	$y = -18651x + 31,615$	0,9997	147,4
Ortalama		0,9995	155,4

**Çizelge 4.13:** İğde çekirdeğinin 75-150 µm tanecik boyutu için FWO yöntemiyle farklı dönüşüm derecelerinde, ikinci aktif bölgede hesaplanan aktivasyon enerjileri.

Dönüşüm, $\alpha$	Doğru eşitliği	R <sup>2</sup>	E [kJ/mol]
0,1	$y = -12963x + 32,297$	0,9971	102,4
0,2	$y = -12884x + 31,398$	0,9982	101,8
0,3	$y = -12922x + 30,958$	0,9986	102,1
0,4	$y = -13115x + 30,956$	0,9988	103,6
0,5	$y = -13201x + 30,776$	0,9989	104,3
0,6	$y = -13235x + 30,515$	0,9985	104,6
0,7	$y = -13276x + 30,270$	0,9982	104,9
0,8	$y = -13250x + 29,861$	0,9976	104,7
0,9	$y = -13434x + 29,833$	0,9970	106,1
Ortalama		0,9981	103,8

**Çizelge 4.14:** İğde çekirdeğinin 75-150 µm tanecik boyutu için FWO yöntemiyle farklı dönüşüm derecelerinde, üçüncü aktif bölgede hesaplanan aktivasyon enerjileri.

Dönüşüm, $\alpha$	Doğru eşitliği	R <sup>2</sup>	E [kJ/mol]
0,1	$y = -19718x + 37,577$	0,9993	155,8
0,2	$y = -19933x + 37,089$	0,9992	157,5
0,3	$y = -20175x + 36,767$	0,9988	159,4
0,4	$y = -20093x + 36,006$	0,9994	158,8
0,5	$y = -20261x + 35,761$	0,9997	160,1
0,6	$y = -20474x + 35,675$	0,9997	161,8
0,7	$y = -20665x + 35,603$	0,9999	163,3
0,8	$y = -20340x + 34,703$	0,9995	160,7
0,9	$y = -19318x + 32,59$	0,9991	152,6
Ortalama		0,9994	158,9

**Çizelge 4.15:** İğde çekirdeğinin 180-425 µm tanecik boyutu için FWO yöntemiyle farklı dönüşüm derecelerinde, ikinci aktif bölgede hesaplanan aktivasyon enerjileri.

Dönüşüm, $\alpha$	Doğru eşitliği	R <sup>2</sup>	E [kJ/mol]
0,1	$y = -11918x + 29,676$	0,9709	94,2
0,2	$y = -11983x + 29,137$	0,9711	94,7
0,3	$y = -12245x + 29,211$	0,9727	96,7
0,4	$y = -12430x + 29,199$	0,9731	98,2
0,5	$y = -12474x + 28,937$	0,9722	98,6
0,6	$y = -12459x + 28,567$	0,9679	98,4
0,7	$y = -12450x + 28,222$	0,9628	98,4
0,8	$y = -12503x + 27,985$	0,9562	98,8
0,9	$y = -12635x + 27,882$	0,9503	99,8
Ortalama		0,9663	97,5

**Çizelge 4.16:** İğde çekirdeğinin 180-425 µm tanecik boyutu için FWO yöntemiyle farklı dönüşüm derecelerinde, üçüncü aktif bölgede hesaplanan aktivasyon enerjileri.

Dönüşüm, $\alpha$	Doğru eşitliği	R <sup>2</sup>	E [kJ/mol]
0,1	$y = -22216x + 41,901$	0,9823	175,6
0,2	$y = -22191x + 40,813$	0,9872	175,4
0,3	$y = -21889x + 39,428$	0,9881	172,9
0,4	$y = -21743x + 38,473$	0,9919	171,8
0,5	$y = -21714x + 37,874$	0,9945	171,6
0,6	$y = -21735x + 37,498$	0,9955	171,7
0,7	$y = -21740x + 37,172$	0,9972	171,8
0,8	$y = -21490x + 36,441$	0,9971	169,8
0,9	$y = -20469x + 34,398$	0,9969	161,7
Ortalama		0,9923	171,4



Aynı eğilim modele bağlı yöntemlerde gözlenenememiştir. Ayrıca ortalama aktivasyon enerjileri, tanecik boyutu artışıyla ikinci bölgede azalırken, üçüncü bölgede artmıştır.

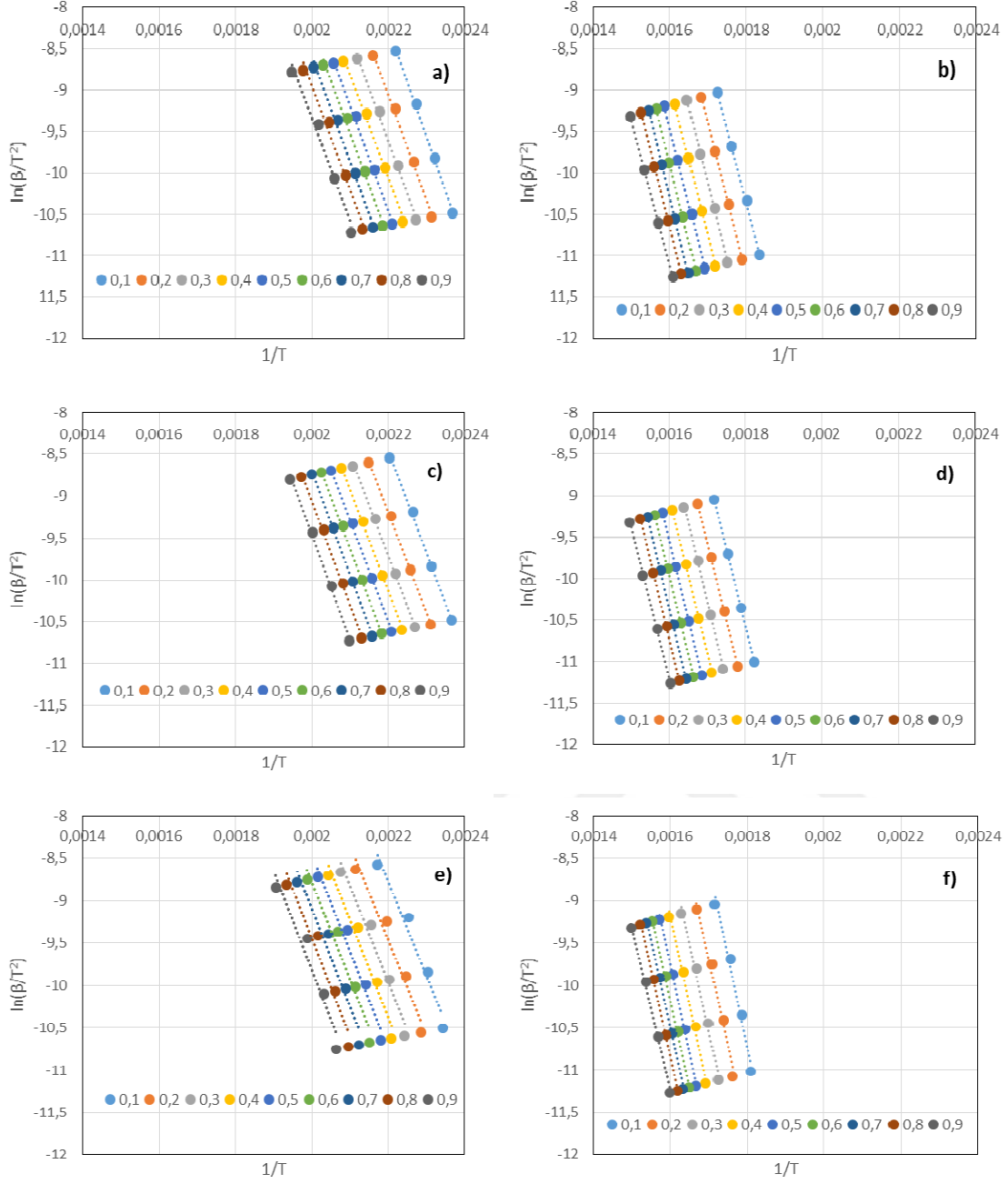
Çizelge 4.11, Çizelge 4.12, Çizelge 4.13, Çizelge 4.14, Çizelge 4.15 ve Çizelge 4.16 aktivasyon enerjilerinin dönüşüm derecesinin bir fonksiyonu olduğunu ancak, biyokütlenin bozunma prosesinin karmaşık yapısının genel bir mekanizmadan bahsedebilmek için engel teşkil ettiğini göstermektedir.

### 4.3.1 Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) yöntemi

Bu yöntemde, Eşitlik (3.16) ve Çizelge 4.4'teki aktif sıcaklık bölgeleri kullanılarak, belirli dönüşüm derecelerinde  $\ln\beta/T^2$ 'ya karşı  $1/T$  grafiğinin regresyon analizi sonucu bulunan doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Şekil 4.7'de KAS yöntemiyle sırasıyla, 38-75  $\mu\text{m}$ , 75-150  $\mu\text{m}$  ve 180-425  $\mu\text{m}$  tanecik boyutu için elde edilen  $\ln\beta/T^2-1/T$  doğruları 0,1'den 0,9'a kadar olan dönüşüm derecelerine göre ikinci ve üçüncü bölge için verilmiştir. Bu doğrulardan hesaplanan aktivasyon enerjileri ise, 38-75  $\mu\text{m}$  tanecik boyutu için ikinci ve üçüncü bölgede sırasıyla, Çizelge 4.17'de ve Çizelge 4.18'de; 75-150  $\mu\text{m}$  tanecik boyutu için, Çizelge 4.19'da ve Çizelge 4.20'de; ve 180-425  $\mu\text{m}$  tanecik boyutu için Çizelge 4.21'de ve Çizelge 4.22'de verilmiştir.

KAS yöntemiyle sırasıyla, 38-75  $\mu\text{m}$ , 75-150  $\mu\text{m}$  ve 180-425  $\mu\text{m}$  tanecik boyutu için elde edilen ortalama aktivasyon enerjileri ikinci aktif bölgede 105,0; 101,5; ve 94,7 kJ/mol iken, üçüncü aktif bölgede 153,4; 157,0 ve 170,1 kJ/mol'dür. Buna göre, üçüncü aktif bölgedeki ortalama aktivasyon enerjileri, ikinci bölgeden daha yüksektir. Bu durum yine FWO yönteminde olduğu gibi üçüncü bölgede bozulan selülozun ısı bozunma karakteristiğinin daha yüksek olması ile açıklanabilir. Ayrıca, ikinci bölgede ortalama aktivasyon enerjileri tanecik boyutu artışıyla azalırken, üçüncü aktif bölgede artmaktadır.

KAS yöntemiyle elde edilen sonuçlar, FWO yöntemiyle elde edilen sonuçlarla uyum içindedir. Farklı biyokütle atık maddeler için yapılan çalışmalara bakıldığında (Özsin ve Pütün, 2017; White ve diğ, 2011), iğde çekirdeğinin aktivasyon enerjilerinin piroliz prosesi için uygun olduğu görülmektedir. Ayrıca, FWO ve KAS yöntemlerinin literatür verileri de birçok çalışmada birbirine yakın sonuçlar vermektedir (Das ve diğ, 2017; Chandrasekaran ve diğ, 2017; Özsin ve Pütün, 2017).



**Şekil 4.7:** İğde çekirdeği için KAS yöntemiyle aktif piroliz bölgelerinde farklı dönüşüm dereceleri ve tanecik boyutlarında elde edilen  $\ln\beta-1/T$  doğruları a) 38-75  $\mu\text{m}$  tanecik boyutu, ikinci bölge b) 38-75  $\mu\text{m}$  tanecik boyutu, üçüncü bölge c) 75-150  $\mu\text{m}$  tanecik boyutu, ikinci bölge d) 75-150  $\mu\text{m}$  tanecik boyutu, üçüncü bölge e) 180-425  $\mu\text{m}$  tanecik boyutu, ikinci bölge f) 180-425  $\mu\text{m}$  tanecik boyutu, üçüncü bölge.

**Çizelge 4.17:** İğde çekirdeğinin 38-75 µm tanecik boyutu için KAS yöntemiyle farklı dönüşüm derecelerinde, ikinci aktif bölgede hesaplanan aktivasyon enerjileri.

Dönüşüm, $\alpha$	Doğru eşitliği	R <sup>2</sup>	E [kJ/mol]
0,1	$y = -13199x + 20,791$	0,9975	109,7
0,2	$y = -12759x + 19,015$	0,9952	106,0
0,3	$y = -12610x + 18,124$	0,9955	104,8
0,4	$y = -12521x + 17,478$	0,9940	104,0
0,5	$y = -12614x + 17,299$	0,9942	104,8
0,6	$y = -12617x + 16,968$	0,9927	104,9
0,7	$y = -12642x + 16,683$	0,9903	105,1
0,8	$y = -12465x + 15,973$	0,9853	103,6
0,9	$y = -12344x + 15,336$	0,9789	102,6
Ortalama		0,9915	105,0

**Çizelge 4.18:** İğde çekirdeğinin 38-75 µm tanecik boyutu için KAS yöntemiyle farklı dönüşüm derecelerinde, üçüncü aktif bölgede hesaplanan aktivasyon enerjileri.

Dönüşüm, $\alpha$	Doğru eşitliği	R <sup>2</sup>	E [kJ/mol]
0,1	$y = -17717x + 21,536$	0,9977	147,3
0,2	$y = -18285x + 21,676$	0,9991	152,0
0,3	$y = -18546x + 21,390$	0,9994	154,2
0,4	$y = -18698x + 21,014$	0,9997	155,4
0,5	$y = -18749x + 20,558$	0,9998	155,8
0,6	$y = -19043x + 20,594$	0,9999	158,3
0,7	$y = -19066x + 20,238$	0,9999	158,5
0,8	$y = -18557x + 19,044$	0,9999	154,3
0,9	$y = -17363x + 16,679$	0,9997	144,3
Ortalama		0,9944	153,3

**Çizelge 4.19:** İğde çekirdeğinin 75-150 µm tanecik boyutu için KAS yöntemiyle farklı dönüşüm derecelerinde, ikinci aktif bölgede hesaplanan aktivasyon enerjileri.

Dönüşüm, $\alpha$	Doğru eşitliği	R <sup>2</sup>	E [kJ/mol]
0,1	$y = -12087x + 18,132$	0,9966	100,5
0,2	$y = -11986x + 17,184$	0,9978	99,6
0,3	$y = -12008x + 16,707$	0,9983	99,8
0,4	$y = -12187x + 16,676$	0,9986	101,3
0,5	$y = -12261x + 16,470$	0,9986	101,9
0,6	$y = -12284x + 16,184$	0,9981	102,1
0,7	$y = -12313x + 15,915$	0,9978	102,3
0,8	$y = -12274x + 15,480$	0,9971	102,0
0,9	$y = -12443x + 15,422$	0,9964	103,4
Ortalama		0,9997	101,5

**Çizelge 4.20 :** İğde çekirdeğinin 75-150 µm tanecik boyutu için KAS yöntemiyle farklı dönüşüm derecelerinde, üçüncü aktif bölgede hesaplanan aktivasyon enerjileri.

Dönüşüm, $\alpha$	Doğru eşitliği	R <sup>2</sup>	E [kJ/mol]
0,1	$y = -18588x + 22,903$	0,9991	154,5
0,2	$y = -18774x + 22,365$	0,9990	156,1
0,3	$y = -18991x + 21,999$	0,9986	157,9
0,4	$y = -18887x + 21,202$	0,9993	157,0
0,5	$y = -19036x + 20,926$	0,9997	158,3
0,6	$y = -19234x + 20,814$	0,9997	159,9
0,7	$y = -19410x + 20,719$	0,9999	163,4
0,8	$y = -19069x + 19,795$	0,9994	158,5
0,9	$y = -18027x + 17,649$	0,9999	149,8
Ortalama		0,9993	157,0

**Çizelge 4.21 :** İğde çekirdeğinin 180-425 µm tanecik boyutu için KAS yöntemiyle farklı dönüşüm derecelerinde, ikinci aktif bölgede hesaplanan aktivasyon enerjileri.

Dönüşüm, $\alpha$	Doğru eşitliği	R <sup>2</sup>	E [kJ/mol]
0,1	$y = -11031x + 15,484$	0,9659	91,7
0,2	$y = -11073x + 14,894$	0,9660	92,0
0,3	$y = -11318x + 14,931$	0,9679	94,1
0,4	$y = -11488x + 14,888$	0,9684	95,5
0,5	$y = -11519x + 14,599$	0,9672	95,7
0,6	$y = -11491x + 14,202$	0,9622	95,5
0,7	$y = -11469x + 13,830$	0,9561	95,3
0,8	$y = -11508x + 13,564$	0,9483	95,7
0,9	$y = -11625x + 13,432$	0,9414	96,6
Ortalama		0,9604	94,7

**Çizelge 4.22 :** İğde çekirdeğinin 180-425 µm tanecik boyutu için KAS yöntemiyle farklı dönüşüm derecelerinde, üçüncü aktif bölgede hesaplanan aktivasyon enerjileri.

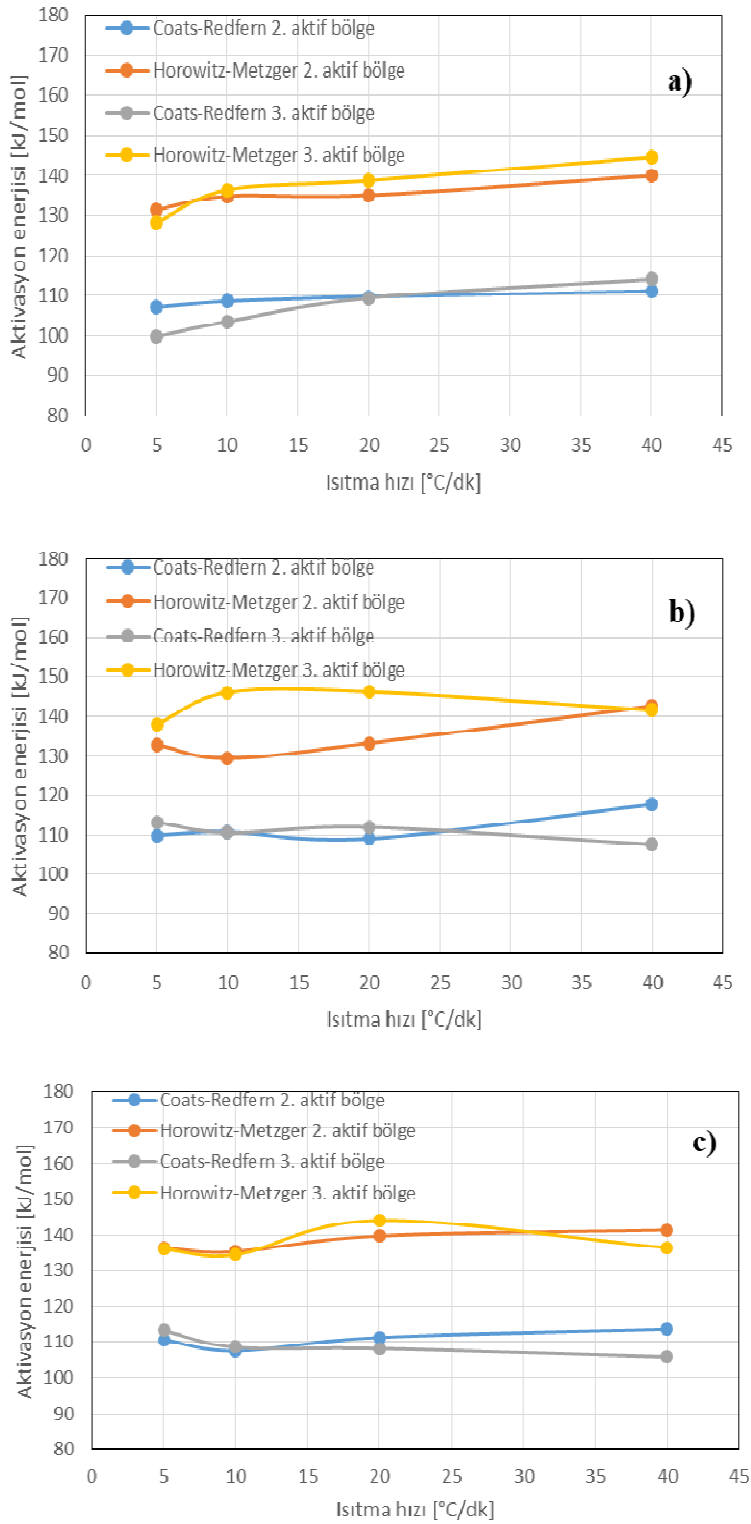
Dönüşüm, $\alpha$	Doğru eşitliği	R <sup>2</sup>	E [kJ/mol]
0,1	$y = -21080x + 27,216$	0,9803	175,2
0,2	$y = -21025x + 26,075$	0,9856	174,8
0,3	$y = -20695x + 24,644$	0,9866	172,0
0,4	$y = -20526x + 23,651$	0,9908	170,6
0,5	$y = -20478x + 23,021$	0,9937	170,2
0,6	$y = -20485x + 22,623$	0,9948	170,3
0,7	$y = -20478x + 22,277$	0,9968	170,2
0,8	$y = -20216x + 21,526$	0,9967	168,0
0,9	$y = -19177x + 19,456$	0,9964	159,4
Ortalama		0,9913	170,1

#### 4.4 Kinetik Parametrelerin Değerlendirilmesi

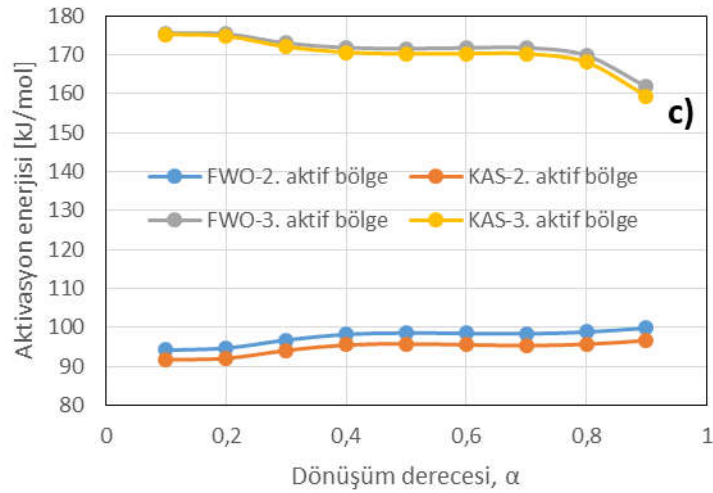
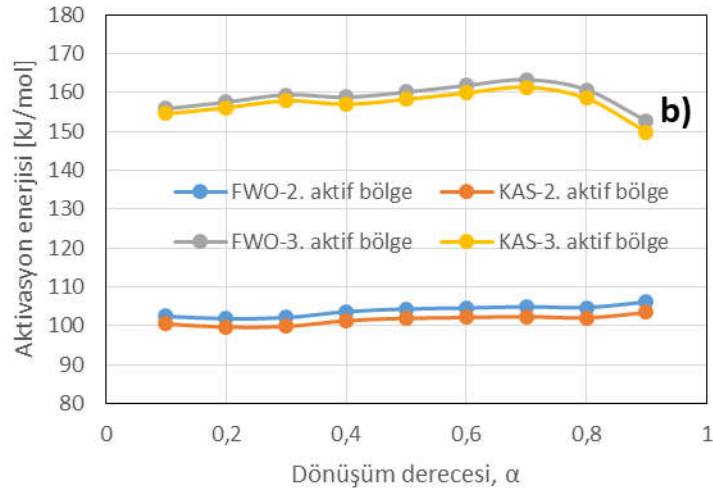
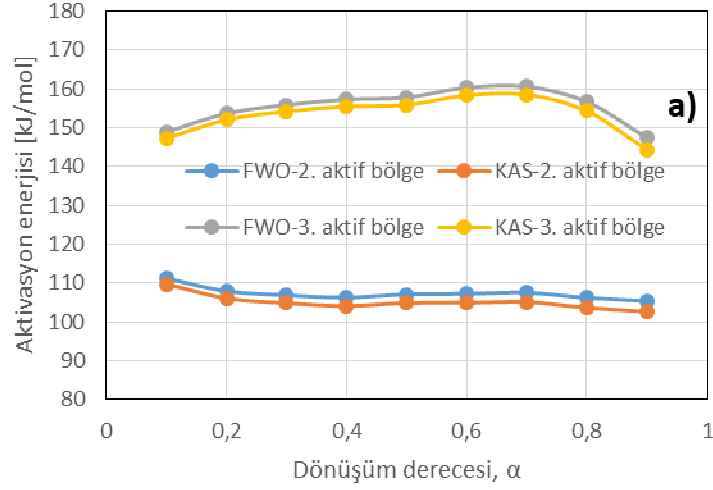
Şekil 4.8’de çalışılan tanecik boyutları için ikinci ve üçüncü aktif bölgelerde hesaplanan aktivasyon enerjileri ısıtma hızı değişimine bağlı olarak Coats-Redfern ve Horowitz-Metzger yöntemleriyle karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Buna göre, Horowitz-Metzger yöntemiyle hesaplanan değerler, Coats-Redfern yöntemiyle hesaplanan değerlerden tüm tanecik boyutlarında daha yüksek değerler vermektedir. Aynı zamanda bu grafikten ikinci ve üçüncü bölgedeki aktivasyon enerjilerinin her iki yöntemde de birbirine oldukça yakın olduğu görülmektedir.

Şekil 4.9’da çalışılan tanecik boyutları için ikinci ve üçüncü aktif bölgelerde hesaplanan aktivasyon enerjileri dönüşüm derecesi değişimine bağlı olarak Flynn-Wall-Ozawa ve Kissinger-Akahira-Sunose yöntemleriyle karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Buna göre, FWO ve KAS yöntemleri tüm tanecik boyutlarında birbiriyle çok uyumlu sonuçlar vermektedir. Literatür verileri de bu konuda örtüşmektedir (Chandrasekaran ve diğ, 2017; Özsin ve Pütün, 2017). Bunun yanı sıra, üçüncü aktif bölgede elde edilen aktivasyon enerjilerinin, ikinci aktif bölgede elde edilen aktivasyon enerjilerinden tüm tanecik boyutlarında daha yüksek olduğu görülmektedir. Dolayısıyla modele bağlı yöntemler olan Coats-Redfern ve Horowitz-Metzger yöntemlerinde olduğu gibi ikinci ve üçüncü aktif bölgelerde görülen birbirine yakın değerlerde aktivasyon enerjilerinin, modelden bağımsız yöntemler olan Flynn-Wall-Ozawa ve Kissinger-Akahira-Sunose yöntemleri için de geçerli olduğu söylenemez. Bu durum, modele bağlı ve modelden bağımsız yöntemlerle elde edilen sonuçların farklılığını göstermek açısından önem taşımaktadır. Diğer taraftan modele bağlı yöntemler kendi aralarında, modelden bağımsız yöntemler de kendi aralarında uyum içindedir. Tanecik boyutunun etkisi açısından incelendiğinde, FWO ve KAS yöntemlerinin ikisi için de ikinci aktif bölgede tanecik boyutu arttıkça ortalama aktivasyon enerjisi azalırken, üçüncü aktif bölgede arttığı görülmektedir. Tanecik boyutunun etkisini, Coats-Redfern ve Horowitz-Metzger yöntemleri için söylemek mümkün olmamaktadır. Modele bağlı yöntemlerde, reaksiyon modelinin aktivasyon enerjilerinin hesabına dahil olması sonuçların modelden bağımsız yöntemlerle elde edilen ortalama aktivasyon enerjileriyle farklılık oluşturmasına neden olmaktadır. Bu durum, biyokütle atık maddelerin reaksiyon mekanizmasının

karmaşık olması nedeniyle reaksiyon modelinden bağımsız hesaplar yapıldığında sonuçların değişkenlik göstereceğini işaret etmektedir.



**Şekil 4.8:** Coats-Redfern ve Horowitz-Metzger yöntemleriyle iğde çekirdeği için ikinci ve üçüncü aktif bölgede farklı tanecik boyutlarında farklı ısıtma hızlarına göre hesaplanan aktivasyon enerjileri a) 38-75 µm b) 75-150 µm c) 180-425 µm



**Şekil 4.9 :**FWO ve KAS yöntemleriyle iğde çekirdeği için ikinci ve üçüncü aktif bölgede farklı tanecik boyutlarında farklı dönüşüm derecelerine göre hesaplanan aktivasyon enerjileri a) 38-75  $\mu\text{m}$  b) 75-150  $\mu\text{m}$  c) 180-425  $\mu\text{m}$





## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, Türkiye’de sıklıkla yetişen iğde ağacından elde edilen bir biyokütle atık madde örneği olan iğde çekirdeğinin piroliz kinetiği termogravimetrik analiz yöntemiyle incelenmiştir. Kinetik çalışması, hem modele bağlı yöntemler olan Coats-Redfern ve Horowitz-Metzger yöntemlerini, hem de modelden bağımsız yöntemler olan Flynn-Wall-Ozawa ve Kissinger-Akahira-Sunose yöntemlerini kullanarak gerçekleştirilmiştir. Üç farklı tanecik boyutunda (38-75 µm, 75-150 µm ve 180-425 µm), dört farklı ısıtma hızının (5, 10, 20 ve 40°C/dk) etkisi araştırılarak tümü integral yöntemler olan dört farklı yöntemle iğde çekirdeğinin bozunma kinetiği incelenmiştir.

Çalışmanın ilk aşamasında, TG/DTG eğrileri kullanılarak iğde çekirdeğinin ısıl bozunma karakterizasyonu yapılmış, karakteristik sıcaklıklar belirlenmiştir. Yapılan analiz sonucunda, iğde çekirdeğinin iki aktif bozunma bölgesi içerdiği saptanmıştır. Bu durum, her aktif bölgenin ayrı ayrı incelenmesini gerekli kılmıştır. TG/DTG eğrileri dört ayrı bölgede incelenmiş ve sıcaklık aralıkları belirlenmiştir. Buna göre, birinci bölge, 30-140°C sıcaklık aralığında gözlenmektedir ve bu bölgede, yaklaşık olarak %3,2 ağırlık kaybı mevcuttur. Ağırlık kaybı, iğde çekirdeğinin nem kaybı ve düşük molekül ağırlığına sahip uçucuların uzaklaştırılması nedeniyle söz konusudur. İkinci bölge yaklaşık olarak 140-222°C arasında gözlenmektedir ve bu bölgede yaklaşık olarak %13,1 ağırlık kaybı mevcuttur. Bu bölgedeki maksimum ağırlık kaybı hızı yaklaşık olarak 2,48 %/dk olup 197°C sıcaklıkta gözlenmiştir. Yüksek ağırlık kaybı ve hızı nedeniyle ikinci bölge aktif piroliz bölgesidir.

Üçüncü bölge ise yaklaşık olarak 269-380°C sıcaklık aralığında gözlenmektedir ve bu bölgede yine yaklaşık olarak %32,4 ağırlık kaybı mevcuttur. Bu bölgedeki maksimum ağırlık kaybı hızı 4,89 %/dk olup 350°C’de gerçekleşmiştir. Gözlenen yüksek ağırlık kaybı ve hızı nedeniyle üçüncü bölge de, ikinci bölge gibi, aktif piroliz bölgesidir. Bu bölgede gözlenen maksimum ağırlık kaybı hızı, tüm piroliz prosesi için gözlenen en yüksek ağırlık kaybı hızıdır.

Dördüncü ve son bölge 380-800°C arasında ve yaklaşık olarak %15,8 ağırlık kaybı ile gerçekleşmiştir. Bu bölgedeki ağırlık kaybı hızları, ikinci ve üçüncü bölge ile kıyaslandığında çok düşük olduğundan bu bölgenin pasif piroliz bölgesi olduğu söylenebilir.

Çalışmanın ikinci aşamasında, dört farklı kinetik model kullanılarak kinetik parametreler hesaplanmıştır. İncelenen modele bağlı yöntemlerden ilki olan Coats-Redfern yöntemine göre, 38-75 µm, 75-150 µm ve 180-425 µm tanecik boyutu için ikinci aktif bölgede hesaplanan ortalama aktivasyon enerjileri sırasıyla, 109,1; 118,1 ve 110,7 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bu bölgede, aynı tanecik boyutları için, ikinci aktif bölgede ortalama pre-eksponansiyel faktörler ise sırasıyla,  $1,28E+12$ ;  $3,39E+12$  ve  $1,34E+12 \text{ dk}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Coats-Redfern yöntemine göre, 38-75 µm, 75-150 µm ve 180-425 µm tanecik boyutu için üçüncü aktif bölgede hesaplanan ortalama aktivasyon enerjileri sırasıyla, 106,7; 110,8 ve 108,9 kJ/mol olarak bulunmuştur. Üçüncü aktif bölgede, aynı tanecik boyutları için ortalama pre-eksponansiyel faktörler ise sırasıyla,  $1,18E+09$ ;  $1,21E+09$ ; ve  $6,99E+08 \text{ dk}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. İncelenen ikinci modele bağlı yöntem olan Horowitz-Metzger yöntemine göre, 38-75 µm, 75-150 µm ve 180-425 µm tanecik boyutu için ikinci aktif bölgede hesaplanan ortalama aktivasyon enerjileri sırasıyla, 135,3; 134,5 ve 138,1 kJ/mol olarak bulunmuştur. İkinci aktif bölgede, aynı tanecik boyutları için ortalama pre-eksponansiyel faktörler ise sırasıyla,  $1,72E+37$ ;  $7,19E+36$ ; ve  $1,38E+37 \text{ dk}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Horowitz-Metzger yöntemine göre, 38-75 µm, 75-150 µm ve 180-425 µm tanecik boyutu için üçüncü aktif bölgede hesaplanan ortalama aktivasyon enerjileri sırasıyla, 137,0; 142,9 ve 137,7 kJ/mol olarak bulunmuştur. Üçüncü aktif bölgede, aynı tanecik boyutları için ortalama pre-eksponansiyel faktörler ise sırasıyla,  $7,09E+20$ ;  $6,81E+21$  ve  $8,31E+20 \text{ dk}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara piroliz aktif bölgelerinde, Horowitz-Metzger yöntemi ile edilen sonuçlar, Coats-Redfern yöntemi ile elde edilen sonuçlara göre daha yüksek değerler vermektedir. Bu durum, daha önce başka biyokütle atıkları kullanarak bu iki yöntemin kullanıldığı çalışmalarla da Horowitz-Metzger yöntemiyle elde edilen sonuçların daha yüksek değerler vermesi yönüyle uyumaktadır. Modele bağlı yöntemler kullanıldığında her yöntem için ikinci ve üçüncü aktif bölgeler arasında büyük bir fark bulunmadığı gibi tanecik boyutu değiştiğinde de gözlemlenebilir bir fark görülmemiştir.

İncelenen modelden bağımsız yöntemlerden ilki olan Flynn-Wall-Ozawa yöntemine göre, ikinci aktif bölgede, 0,1'den 0,9'a kadar olan dönüşüm derecelerindeki aktivasyon enerjilerinin ortalaması, 38-75  $\mu\text{m}$ , 75-150  $\mu\text{m}$  ve 180-425  $\mu\text{m}$  tanecik boyutu için sırasıyla, 107,3; 103,8 ve 97,5 kJ/mol olarak bulunmuştur. Üçüncü aktif bölgede ise, 0,1'den 0,9'a kadar olan dönüşüm derecelerindeki aktivasyon enerjilerinin ortalaması ise, aynı tanecik boyutları için sırasıyla, 155,4; 158,9 ve 171,4 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. İncelenen ikinci modelden bağımsız yöntem olan Kissinger-Akahira-Sunose yöntemine göre, ikinci aktif bölgede, 0,1'den 0,9'a kadar olan dönüşüm derecelerindeki aktivasyon enerjilerinin ortalaması, 38-75  $\mu\text{m}$ , 75-150  $\mu\text{m}$  ve 180-425  $\mu\text{m}$  tanecik boyutu için sırasıyla, 105,0; 101,5 ve 94,7 kJ/mol olarak bulunmuştur. Üçüncü aktif bölgede ise, 0,1'den 0,9'a kadar olan dönüşüm derecelerindeki aktivasyon enerjilerinin ortalaması ise, aynı tanecik boyutları için sırasıyla, 153,4; 157,0 ve 170,1 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Buna göre, piroliz aktif bölgelerinde, Flynn-Wall-Ozawa yöntemi ile Kissinger-Akahira-Sunose yöntemi birbiriyle uyumlu sonuçlar vermektedir. Üçüncü aktif bölgede elde edilen ortalama aktivasyon enerjileri ikinci aktif bölgede elde edilen ortalama aktivasyon enerjilerine göre her iki modelden bağımsız yöntem için de daha yüksek değerler vermektedir. Bu sonuç, selülozun bozunma karakteristik sıcaklığının daha yüksek olması, dolayısıyla daha yüksek aktivasyon enerjilerine gereksinim duyulması ile açıklanabilir. Ancak aynı sonuç, modele bağlı yöntemler için gözlenmemektedir. Bu durum, reaksiyon modelinin esas alındığı yöntemlerin etkisini göstermesi açısından önem taşımaktadır. Modelden bağımsız yöntemlerde, tanecik boyutu artışı ile, ortalama aktivasyon enerjilerinde ikinci aktif bölgede düşüş gözlemlenirken, üçüncü aktif bölgede artış gözlemlenmiştir.

Kinetik modellerin çalışılmasında tanecik boyutunun etkisi hakkında literatürde yeterli çalışma bulunmadığından, iğde çekirdeği ile yapılan bu kinetik çalışması önem taşımaktadır. Daha karşılaştırılabilir sonuçlar için daha geniş tanecik boyu aralıklarında çalışmalar yapılabilir.



## KAYNAKLAR

- Açıkalm, K.**, 2012: Pyrolytic characteristics and kinetics of pistachio shell by thermogravimetric analysis, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 109, 227-235.
- Açıkalm, K.**, 2010: Çeşitli biyokütle atık maddelerin pirolizi ve elde edilen ürünlerin analizi. Doktora tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Açıkalm, K.**, 2011: Thermogravimetric analysis of walnut shell as pyrolysis feedstock, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 105,145-150.
- Ahmadiani, A.**, 2000: Antinociceptive and anti-inflammatory effects of *Elaeagnus angustifolia* fruit extract, *Journal of Ethnopharmacology*, 72 (2), 287-292.
- Akahira, T. ve Sunose, T.**, 1971: Joint convention of four electrical institutes, *Science Technology*, 16, 22-31.
- Akgül, M. ve Akça M.**,2014:İğde Ağacı Odunu (*Elaeagnus angustifolia* L.) ve Kabuğunun Kimyasal Analizi, II. Ulusal Akdeniz Orman ve Çevre Sempozyumu, Isparta, 22-24 Ekim.
- Alias, N.B., Ibrahim, N. ve Hamid, M.K.A.**, 2014:Pyrolysis of empty fruit bunch by thermogravimetric analysis, *Energy Procedia*, 61, 2532-2536.
- Alvarenga, L.M.,Xavier, T.P., Barrozo, M.A.S., Bancelos, M.S. ve Lira, T.S.**, 2016: Determination of activationenergy of pyrolysis of carton packaging wastes and its pure components using thermogravimetry, *Waste Management*,53, 68-75.
- Azizi, K., Moraveji, M.K. ve Najafabadi, H.A.**, 2017: Characteristics and kinetics study of simultaneous pyrolysis of microalgae *Chlorella vulgaris*, wood and polypropylene through TGA, *Bioresource Technology*, 243, 481-491.
- Bahadır, M. ve Emet, K.**, 2010: Türkiye'de Ana İklim Tiplerini Karakterize Eden Belli Başlı Ağaç Türlerinin CBS ile Analizi, *Tübav Bilim Dergisi*, 3 (1), 94-105.
- Bayraç, H.**, 2008: Küresel enerji politikaları ve Türkiye: Petrol ve dolğalgaz kaynakları açısından bir karşılaştırma, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi*, 10 (1), 115-142.
- BEPA**, 2019: BEPA Türkiye Biyokütle Enerjisi Potansiyeli Atlası, T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı- Yenilenebilir Enerji Genel Müdürlüğü raporu, Ankara.
- Bilgiç, E.**, 2014: The Comparison of Effects of Torrefaction and Carbonization Treatments on Biomass,Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- BP**, 2017: 2017 BP Enerji İstatistikleri Raporu, Ankara, Türkiye.
- Brenes, M. D.**, 2006:Biomass and Bioenergy: New Research. New York: Nova Science Publishers.

- Burra, K.R.G. ve Gupta, A.K.**, 2019: Modeling of biomass pyrolysis kinetics using sequential multi-step reaction model, *Fuel*, 237, 1057-1067.
- Chandrasekaran, A., Ramachandran, S. ve Subbiah, A.**, 2017: Determination of kinetic parameters in the pyrolysis operation and thermal behavior of *Prosopis juliflora* using thermogravimetric analysis, *Bioresource Technology*, 233, 413-422.
- Chen, Z., Wang, M., Jiang, E., Wang, D., Zhang, K., Ren, Y. ve Jiang, Y.**, 2018: Pyrolysis of Torrefied Biomass Trends in *Biotechnology*, 36 (12), 1287- 1298.
- Cheng, D.L. ve Ngo, H.H.**, 1964: Microalgae biomass from swine wastewater and its conversion to bioenergy, *Bioresource Technology*, 275, 109-122.
- Coats, A.W. ve Redfern, J.P.**, 1964: Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data, *Nature*, 201, 68-69.
- Çepeliogullar, Ö., Haykırı-Açma, H. ve Yaman, S.**, 2016: Kinetic modelling of RDF pyrolysis: Model fitting and model-free approaches, *Waste Management*, 48, 275-284.
- Çukurçayır, M.A. ve Sağır, H.**, 2016: Enerji Sorunu, çevre ve alternatif enerji kaynakları, *Selçuk Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi*, 20, 257-278.
- Das, P., Mondal, D. ve Maiti, S.**, 2017: Thermochemical conversion pathways of *Kappaphycus alvarezii* granules through study of kinetic models. *Bioresource Technology*, 234, 233-242.
- Dawson, J.O.**, 1990: Interactions among actinorhizal and associated species., (Ed.) Schwintzer, C.R. ve Tjepkema, J.D., *The Biology of Frankia and Actinorhizal Plants içinde*, 228-316. New York: Academic Press.
- Demiral, İ. ve Kul, Ş.Ç.**, 2014: Pyrolysis of apricot kernel shell in a fixed-bed reactor: Characterization of bio-oil and char, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 107, 17-24.
- Demirbas, A.**, 2009: Pyrolysis Mechanisms of Biomass Materials, *Energy Sources, Part A*, 31, 1186-1193.
- Demirer, G.N.**, 2011: Anaerobik Biyoteknoloji ile Atıklardan Biyoenerji ve Biyoürün Eldesi: Şeker Pancarı İşleme Endüstrisinde Bir Örnek, 9. Biyoteknoloji Günleri, Ankara, 17-18 Ekim.
- Dhyani, V. ve Bhaskar, T.**, 2018: A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass, *Renewable Energy*, 129, 695-716.
- Doyle, C. D.**, 1962: Estimating isothermal life from thermogravimetric data, *Journal of Applied Polymer Science*, 6, 639-642.
- Duman, G., Okutucu C., Ucar, S., Stahl, R. Ve Yanik, J.**, 2011: The slow and fast pyrolysis of cherry seed, *Bioresource Technology*, 102, 1869-1878.
- ETKB**, 2017: Dünya ve Türkiye Enerji ve Tabii Kaynaklar Görünümü, Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı- Strateji Geliştirme Başkanlığı. Ankara.
- Fadhil, A.B.**, 2017: Evaluation of apricot (*Prunus armeniaca* L.) seed kernel as a potential feedstock for the production of liquid bio-fuels and activated carbons, *Energy Conversion and Management*, 133, 307-317.
- Flynn, J.H. ve Wall L.A.**, 1966: A Quick Method for the Determination of Activation Energy from Thermogravimetric Data, *Journal of Polymer Science Part B, Polymer Letters*, 4 (5), 323-328.
- Gerasimo, G., Khaskhachik, V., Potapov, O., Dvoskin, G., Kornileva, V. ve Dudkina L.**, 2019: Pyrolysis of sewage sludge by solid heat carrier, *Waste Management*, 87, 218-227.

- Geren, H.**, 2017: Türkiye'de Enerji Bitkileri Tarımı, İzmir Bölgesi Enerji Forumu. İzmir, 7-8 Nisan.
- Gogoi, M., Konwar, K., Bhuyan, N., Borah, R.C., Kalita, A.C., Nath, H.P. ve Saikia, N.**, 2018: Assessments of pyrolysis kinetics and mechanisms of biomass residues using thermogravimetry, *Bioresource Technology Reports*, 4, 40-49.
- Greco, J.R.**, 1977: Energy recovery from municipal wastes, *Fuels and Energy from Renewable Resources*, New York: Academic Press.
- Gülcü, S. ve Çelik Uysal, S.**, 2010: Kuş İğdesinde (*Elaeagnus angustifolia* L.) Yetiştirme Sıklığının Fidan Morfolojik Özelliklerine Etkisi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 2, 74-81.
- Hamidpour, R., Hamidpour, S., Hamidpour, M., Shahlari, M., Sohraby, M., Shahlari, N. ve Hamidpour, R.**, 2016: Russian olive (*Elaeagnus angustifolia* L.): From a variety of traditional medicinal applications to its novel roles as active antioxidant, anti-inflammatory, anti-mutagenic and analgesic agent, *Journal of Traditional and Complementary Medicine*, 7(1), 24-29.
- He, Y., Chang, C., Li, P., Han, X., Li, H. ve Fang, S.**, 2018: Thermal decomposition and kinetics of coal and fermented cornstalk using thermogravimetric analysis, *Bioresource Technology*, 259, 294-303.
- Horowitz, H. H. ve Metzger, G.**, 1963: A New Analysis of Thermogravimetric Traces, *Analytical Chemistry*, 35 (10), 1464-1468.
- Hu, M., Chen, Z., Wang, S., Guo, D., Ma, C., Zhou, Y., Chen, J., Laghari, M., Fazal, S., Xiao, B., Zhang, B. ve Ma, S.**, 2016: Thermogravimetric kinetics of lignocellulosic biomass slow pyrolysis using distributed activation energy model, Fraser–Suzuki deconvolution, and iso-conversional method, *Energy Conversion and Management*, 118, 1-11.
- IEA**, 2000: World Energy Outlook. Paris: International Energy Agency International Energy Agency (IEA) Report, Energy From Biological Conversion of Municipal Solid Waste.
- IEA**, 2012: World Energy Outlook. Paris: International Energy Agency.
- IEA**, 2018: World Energy Outlook. Paris: International Energy Agency.
- Işık, D. ve Ökmen, G.**, 2012: Metan Üreten Mikroorganizmalar, *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 2, 79-85.
- İlkılıç, C. ve Deviren, H.**, 2011: Biyogazın Üretimi ve Üretimi Etkileyen Faktörler, 6th International Advanced Technologies Symposium, Elazığ, 16-18 Mayıs.
- Janković, B., Adnadević, B. ve Jovanović, J.**, 2005: Non-isothermal kinetics of dehydration of equilibrium swollen poly(acrylic acid) hydrogel, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 82, 7-13.
- Jarvis, J.M., McKenna, A.M., Hilten R.N., Das, K.C., Rodgers, R.P. ve Marshall A.G.**, 2012: Characterization of Pine Pellet and Peanut Hull Pyrolysis Bio-oils by Negative-Ion Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry, *Energy Fuels*, 26 (6), 3810-3815.
- Kaltschmitt, M., Streicher, W. ve Wiese, A.**, 2007: Renewable Energy Technology, Economics and Environment, New York: Springer Berlin Heidelberg.

- Kapluhan, E.**, 2014: Enerji Coğrafyası Açısından Bir İnceleme: Biyokütle Enerjisinin Dünya'daki ve Türkiye'deki Kullanım Durumu, Marmara Coğrafya Dergisi, 97-125.
- Karagöl, E.T. ve Kavaz, İ.**, 2017: Dünya'da ve Türkiye'de Yenilenebilir Enerji, no. 197, SETA Analiz raporu.
- Karaosmanoğlu, F.**, 2006: Biyoyakıt teknolojisi ve İTÜ araştırmaları, İTÜ Enerji Çalıştayı ve Sergisi, İstanbul, 22-23 Haziran.
- Khadivi, A.**, 2018: Phenotypic characterization of *Elaeagnus angustifolia* using multivariate analysis, Industrial Crops & Products, 120, 155-161.
- Kissinger, H.**, 1956: Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis, Journal of Research of the National Bureau of Standards, 57, 217-221.
- Klass, D.L.**, 1998: Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals, London: Academic Press.
- Kohli, H.S.**, 1980: Renewable Energy: Alcohol from Biomass: The economics of producing ethanol and its use as a source of energy, Finance and Development, 17 (4), 18-22.
- Li, Y., Chen, Y. ve Wu, J.**, 2019: Enhancement of methane production in anaerobic digestion process: A review, Applied Energy, 240, 120-137.
- Mahboubi, M.**, 2018: *Elaeagnus angustifolia* and its therapeutic applications in osteoarthritis, Industrial Crops & Products, 121, 36-45.
- Mansor, A.M., Lim, J.S., Ani, F.N., Hashim, H. ve Ho, W.S.**, 2019: Characteristics of cellulose, hemicellulose and lignin of MD2 pineapple biomass, Chemical Engineering Transactions, 72, 79-84.
- McKendry, P.**, 2001: Energy production from biomass (part 1): overview of biomass, Bioresource Technology, 83 (1), 37-46.
- McKendry, P.**, 2001: Energy production from biomass (part 2): conversion technologies, Bioresource Technology, 83 (1), 47-54.
- Meral, R. ve Kanberoğlu, G.S.**, 2012: Tahıllardan Etanol Üretimi, Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 2 (3), 61-68.
- Nagamani, B. ve Ramasamy, K.**, 1999: Biogas production technology: An Indian perspective, Current Science, 77 (1), 44-55.
- Nagler, P.L., Glenn, E.P., Jarnevich, C.S. ve Shafroth, P.B.**, 2011: Distribution and Abundance of Saltcedar and Russian Olive in the Western United States, Critical Reviews in Plant Sciences, 30, 508-523.
- OSİB**, 2014: Burdur Çevresi Ağaçlandırma ve Erozyon Kontrolü Çalışmalarının Değerlendirmesi, Çölleşme ve Erozyonla Mücadele Genel Müdürlüğü, Orman ve Su İşleri Bakanlığı, Çalışma raporu, Ankara.
- Ozawa, T.**, 1965: A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 11 (38), 1881-1886.
- Örs, İ., Tarakçıoğlu, N. ve Ciniviz, M.**, 2009: Yakıt Olarak Benzin – Etanol Karışımlarının Taşıt Performansı ve Egzoz Emisyonlarına Etkisi, Politeknik Dergisi, 12 (1), 13-19.
- Özay, Y., Ateş, H. ve Taner, F.**, 2014: Biyokütle Dönüşüm Süreçleri, II. Uluslararası Çevre ve Ahlak Sempozyumu, Adıyaman, 24-26 Ekim.
- Özçimen, D. ve Ersoy Meriçboyu, A.**, 2008: A Study on Carbonization of Grape Seed and Chestnut Shell, Fuel Processing Technology, 89 (11), 1041-1046.



- Özçimen, D.**, 2007: Çeşitli Bitkisel Atıkların Karbonizasyon Yoluyla Değerlendirilmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Özsin, G. ve Pütün, A.E.**, 2017: Kinetics and evolved gas analysis for pyrolysis of food processing wastes using TGA/MS/FT-IR, *Waste Management*, 64, 315-326.
- Özyurtkan, M.H.**, 2006: Melez Kavağın Karbonizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Polprasert, C. ve Koottatep, T.**, 2017: *Organic Waste Recycling: Technology, Management and Sustainability*, London: IWA Publishing.
- Sakai, S. ve Hiraoka, M.**, 2010: Municipal solid waste incinerator residue recycling by thermal processes, *Waste Management*, 20 (3), 249-258.
- Salema, A.A., Ting, R.M.W. ve Shang, Y.K.**, 2019: Pyrolysis of blend (oil palm biomass and sawdust) biomass using TG-MS, *Bioresource Technology*, 274, 439-446.
- Shafizadeh, F.**, 1982: Introduction to Pyrolysis of Biomass, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 3, 283-305.
- Şahin, G. ve Altuntaş, E.**, 2018: Kuş İğdesi Meyvesinin Fiziko-mekanik, Renk ve Kimyasal Özellikleri., *Gaziosmanpaşa Bilimsel Araştırma Dergisi*, 7, 1-11.
- Şenol, H., Elibol, E.A., Açikel, Ü. ve Şenol, M.**, 2017: Türkiye’de Biyogaz Üretimi İçin Başlıca Biyokütle Kaynakları, *Bülent Ecevit Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 6 (2), 81-92.
- Taheri, J.B., Anbari, F., Maleki, Z., Boostani, S., Zarghi, A. ve Pournalibaba, F.**, 2010: Efficacy of *Elaeagnus angustifolia* Topical Gel in the Treatment of Symptomatic Oral Lichen Planus, *Journal of Dental Research, Dental Clinics, Dental Prospects*, 4 (1), 29-32.
- Tolay, M., Yamankaradeniz, H., Daradimos, G., Hirschfelder, H. ve Vostan, P.**, 2008: Temiz Enerji Üretimi için Gazlaştırma Teknolojisi, VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, İstanbul, 17-19 Aralık.
- Türk, H., Nacar Koçer, N. ve Kaya Hanay, Ö.**, 2015: Elazığ İli’nde Faaliyet Gösteren Tavuk Çiftliklerindeki Atıklardan Elde Edilebilecek Enerji Potansiyelinin Değerlendirilmesi, *Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 27 (1), 1-7.
- Türk, M. ve Çelik, N.**, 2016: CO<sub>2</sub> Özümlemesinde C-3 ve C-4 Tipi Bitkilerde Fotosentez-Solunum Denge Noktalarının Belirlenmesi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 10 (1), 48-51.
- Url-1**<<http://www.enerji.gov.tr/>> alındığı tarih: 11.02.2019.
- Url-2**<<https://www.tarimorman.gov.tr/>> alındığı tarih: 14.03.2019.
- USDA**, 2008: *Woody Plant Seed Manual*, United States Department of Agriculture Forest Service, USA.
- Üçgül, İ. ve Akgül, G.**, 2010: Biyokütle Teknolojisi, *Yekarum Dergi*, 1 (1), 3-11.
- Wang, Q., Ruan, X., Huang, J.H., Xu, N.Y. ve Yan, Q.C.**, 2006: Intra-specific genetic relationship analyses of *Elaeagnus angustifolia* based on RP-HPLC biochemical markers, *Journal of Zhejiang University Science B*, 7 (4), 272-278.
- Wang, S. ve Luo, Z.**, 2017: *Pyrolysis of Biomass*, Hangzhou: Science Press Beijing.

**White, J.E., Catallo, W.J. ve Legendre, B.L., 2011:** Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 91, 1-33.

**Zolghadr, A., Kelley, M.D., Sokhansefat, G., Moradian, M., Sullins, B., Ley, T. ve Biernacki, J., 2019:** Biomass microspheres – A new method for characterization of biomass pyrolysis and shrinkage, *Bioresource Technology*, 273,16-24.



## ÖZGEÇMİŞ

**Ad Soyad:** Melike KOÇ

**Doğum Yeri ve Tarihi:** Ankara/1989

**E-Posta:** melpek.brs@gmail.com

**Lisans:** Sakarya Üniversitesi-Endüstri Mühendisliği

## TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

**Koç, M., Gözke G.,2019:** İğde çekirdeğinin piroliz kinetiğinin termogravimetrik analiz ile modelden bağımsız yöntemler kullanılarak incelenmesi, 31.Ulusal Kimya Kongresi, 10-13 Eylül 2019, İstanbul.